

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP  
Instituto de Física “Gleb Wataghin” - IFGW

*Tese de Doutorado*

***Transições de Fase  
em Ligas Substitucionais e Líquidos Polimórficos  
através de Simulações Atomísticas***

Mateus Fontana Michelin

Orientador: Prof. Dr. Alex Antonelli

Departamento de Física da Matéria Condensada, IFGW

Este exemplar corresponde à redação final da tese de doutorado defendida pelo aluno Mateus Fontana Michelin e aprovada pela comissão julgadora (05/10/2009).



Campinas, outubro de 2009

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

Michelon, Mateus Fontana  
M582t Transições de fase em ligas substitucionais e líquidos polimórficos através de simulações atomísticas / Mateus Fontana Michelon. – Campinas, SP : [s.n.], 2009.

Orientador: Alex Antonelli.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1 1. Simulação de Monte Carlo. 2. Dinâmica molecular.  
2 3. Cálculos de primeiros princípios. 4. Ordem-desordem em  
3 ligas. 5. Transição líquido-líquido. I. Antonelli, Alex.  
4 II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física  
5 "Gleb Wataghin". III. Título.

6 (vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Phase transitions in substitutional alloys and polymorphic liquids through atomistic simulations
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Monte Carlo simulation
  2. Molecular dynamics
  3. First-principles calculations
  4. Order-disorder in alloys
  5. Liquid-liquid transition
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca examinadora:**

Prof. Alex Antonelli  
Prof. Maurice de Koning  
Prof. Munir Salomão Skaf  
Prof. Jose Pedro Rino  
Prof. Antonio José Roque da Silva
- **Data da Defesa:** 05/10/2009
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE  
**MATEUS FONTANA MICHELON - RA 041218**, APRESENTADA E  
APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 05 DE OUTUBRO DE 2009

**COMISSÃO JULGADORA:**

Prof. Dr. Alex Antonelli – DFMC/IFGW/UNICAMP  
(Orientador do Candidato)

Prof. Dr. Maurice de Koning – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Munir Salomão Skaf - DFQ/IQ/UNICAMP

Prof. Dr. Jose Pedro Rino – DF/CCET/UFSCar

Prof. Dr. Antonio José Roque da Silva – IF/USP

Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Física Gleb Wataghin – Secretaria da Pós-Graduação  
CP 6165 – CEP 13083-970 - Campinas - SP –  
Fone: +55 19 3521-5305 / 3521-5279 / 3521-5280  
e-mail: [secpos@ifi.unicamp.br](mailto:secpos@ifi.unicamp.br)



“[...] vi a circulação de meu sangue escuro, vi a engrenagem do amor e a transformação da morte, vi o Aleph, de todos os pontos, vi no Aleph a Terra, e na Terra outra vez o Aleph e no Aleph a Terra, vi meu rosto e minhas vísceras, vi teu rosto, e senti vertigem e chorei, porque meus olhos tinham visto aquele objeto secreto e conjectural cujo nome os homens usurpam mas que nenhum homem contemplou: o inconcebível universo.”

Jorge Luis Borges

“Muitos anos depois, diante do pelotão de fuzilamento, o Coronel Aureliano Buendía havia de recordar aquela tarde remota em que seu pai o levou para conhecer o gelo.”

Gabriel García Márquez



À minha esposa



# Agradecimentos

À minha esposa, aos meus pais, aos meus segundos pais e à minha grande família por estarem sempre presentes e fazerem minha vida feliz.

Ao meu orientador Alex pela presença constante, pelo esforço e dedicação à pesquisa e pelo rigor nos resultados, que contribuíram muito para minha independência e amadurecimento científicos. E sobretudo pelas orientações e amizade ao longo desses quatro anos e meio.

Ao Maurice pela orientação e disponibilidade no trabalho sobre o gálio e ao Sandro pela acolhida e orientação no trabalho sobre o dióxido de carbono no Centro Internacional de Física Teórica ICTP-Itália. O impacto destas interações na minha formação foi inestimável. Aprendi e amadureci muito com vocês.

Aos amigos que ficaram no Rio Grande e aos que conheci em Campinas desde minha vinda em 2005 e que estiveram presentes nesta jornada. Aos amigos e colegas de grupo: Bernardo, Adolfo, Karl e Diego, pela amizade, discussões e trabalho em equipe. À Mal-Soon pela ajuda e discussões durante meu estágio e ao Javier pelas discussões no *skype*. Ao Dishant, ao Arnab e ao Gabriel pelos momentos agradáveis em nossas longas conversas regadas a cappuccino, erva-mate ou chá. Aos amigos Arnab Das, Prasenjit, Parthas, Naveen, Tapan, Fábio, Gabriella, Ivan, Jheeta, Oksana, Jamieson e Thanh pela convivência fascinante. Aos amigos e colegas do Instituto de Física da UFRGS Daniel Stariolo, Lucas Nicolao e Ana Carolina Teixeira. E em especial aos amigos da sala de estudos do DFMC-IFGW: Davi, Adriana, André, Fernando, Alberto, Diego, Beth, Frank, Marcelo, Eric, Sabrina, Alexandre, Mari, João Paulo, Fábio, Everton, Tiago, Giovana, Adriano, Márcia,..., pela amizade e o prazer da convivência.

À Cris, à Maria del Carmen, à Emília, à Helena e à Cássia da secretaria do DFMC, à Sandra da Biblioteca, à Dorotea do programa STEP e à equipe do Centro de Computação pelo suporte e eficiência exemplares.

À Unicamp, ao CNPq - pela bolsa e taxa de bancada -, ao ICTP-IAEA - pela bolsa do programa STEP - e aos Centros de Computação da Unicamp, CENAPAD-SP e CINECA-IT, onde a maior parte dos cálculos foram feitos.



“In the early days of metallurgy, when it was all art and no science, metallurgists and craftsmen, proceeding by sheer empiricism, experimented with hundreds of different proportions of simple binary and ternary systems, and successfully optimized for their purposes the compositions of various alloys whose properties (unknown to them) were dependent on the presence of intermetallics.”

Em: “Historical Sketch of Intermetallics” (1967).<sup>1</sup>

“Presently (1995), it can be said that the general processes by which the order  $\rightarrow$  disorder and disorder  $\rightarrow$  order transitions take place are rather satisfactorily described and reasonably understood. In some cases, they begin to be quantified. (...) Significant progress may be expected from a close coupling between experimental studies, on the one hand, and theoretical treatments or *numerical modeling*, on the other, taking advantage of the current increase in computer power and speed.”

O. Dimitrov (1995)<sup>2</sup>

“We view atomistic models as representing *model materials* in the same sense that experimentalists generate model materials for the purposes of scientific study and understanding.”

S.M. Valone, M.I. Baskes e R.L. Martin (2006)<sup>3</sup>

---

<sup>1</sup> Intermetallic Compounds. Westbrook, J. H.(ed.). New York: J. Wiley, 663p.

<sup>2</sup> Ordering and Disordering Processes. In: Westbrook, J. H.; Fleischer, R. L. (eds.). Vol.1 Principles. **Intermetallic compounds: principles and practice.** Chichester: J. Wiley, pp. 495-517.

<sup>3</sup> Atomistic model of helium bubbles in gallium-stabilized plutonium alloys. *Phys. Rev. B*, v. 73, p. 214209-214219.



# Resumo

Um dos objetivos da simulação atomística na ciência dos materiais é calcular as propriedades de um material *virtual* e propor rotas para sua fabricação em laboratório. Uma das principais propriedades que o material deve apresentar antes de ser sintetizado é a estabilidade termodinâmica. Como a estabilidade é determinada pela energia livre, o cálculo preciso desta quantidade é de fundamental importância na construção de um laboratório virtual. Neste contexto, desenvolvemos uma metodologia alternativa para a determinação da energia livre de ligas substitucionais, que leva em conta os graus de liberdade vibracionais e configuracionais com precisão controlada. A metodologia utiliza o método de Monte Carlo para simular a dinâmica de trocas e vibrações atômicas e determina a energia livre através dos métodos de ligação adiabática e escalamento reversível. Além disso, a metodologia é capaz de avaliar a influência de mecanismos associados à entropia vibracional, através da relaxação sucessiva de vínculos na dinâmica. Especificamente, permite quantificar os mecanismos de a) proporção de ligações entre átomos distintos, b) discrepância entre volumes atômicos e c) relaxação volumétrica, e identificar a origem da diferença de entropia vibracional na transição ordem-desordem. Testamos e aplicamos a metodologia para estudar um modelo semiempírico da liga  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Observamos um aumento da entropia vibracional na transição ordem-desordem comparável com o aumento da entropia configuracional e explicado pelo aumento de volume na transição. Outra característica de um laboratório virtual é possuir modelos que descrevam satisfatoriamente os sistemas de interesse. Investigamos um potencial do tipo *tight-binding* e descobrimos que não é transferível para descrever fenômenos de ordem-desordem em diversas ligas. Além de investigar o fenômeno ordem-desordem em ligas, estudamos transições de fase líquido-líquido em substâncias puras. Apresentamos uma evidência teórica de transição líquido-líquido de primeira ordem em um modelo semiempírico do gálio, fornecendo suporte a uma recente evidência experimental de transição líquido-líquido no regime super-resfriado deste elemento. Além disso, as simulações atomísticas sugerem um mecanismo microscópico para esta transição. Outras características de um laboratório virtual são a possibilidade de estudar sistemas em condições experimentais inacessíveis e a capacidade de propor novos experimentos. Neste contexto, apresentamos uma evidência teórica de transição líquido-líquido em um modelo ab initio para o dióxido de carbono. A transição ocorre entre um líquido molecular e um líquido polimérico em uma região do diagrama de fases atualmente inacessível experimentalmente. Em um futuro próximo, esperamos que seja possível testar esta previsão teórica e sintetizar fases poliméricas por meios físicos.

# Abstract

One of the goals of atomistic simulation in materials science is to calculate properties of a *virtual* material and suggest routes for its fabrication in laboratory. One of the main properties that the material must have before being synthesized is the thermodynamical stability. As the thermodynamical stability is determined by the free energy, its accurate calculation is of fundamental importance for the construction of a virtual laboratory. In this context, we developed an alternative methodology to determine the free energy of substitutional alloys, which takes into account both the vibrational and configurational degrees of freedom with controlled accuracy. The methodology uses the Monte Carlo method to simulate both the vibrational and exchange dynamics and uses the adiabatic switching and reversible scaling methods to calculate the free energy efficiently. In addition, the methodology is able to evaluate the effect of three mechanisms in the vibrational entropy, through successive relaxations of constraints associated with the dynamics. Specifically, it allows to quantify the mechanisms of a) bond proportion, b) atomic size mismatch and c) bulk volume, and thus identify the origin of the vibrational entropy difference at the order-disorder transition. We tested and applied the methodology to study a semiempirical model of the Ni<sub>3</sub>Al alloy. We observed an increasing of the vibrational entropy at the order-disorder transition comparable to the configurational entropy increasing and explained by an increasing of the bulk volume. Another expected feature of a virtual laboratory is to offer models that describe satisfactorily the systems of interest. We investigated a tight-binding potential and found out that it is not transferable to describe the order-disorder phenomena in several alloys. In addition to the study of the order-disorder phenomena in alloys, we investigated phase transitions between two liquids of a pure substance. We present a theoretical evidence of a first-order liquid-liquid phase transition in a semiempirical model of gallium, which lend support to the recent experimental evidence of a first-order liquid-liquid transition in the supercooled regime of this element. Moreover, the atomistic simulations suggest a microscopic mechanism for this phase transition. Another expected features of a virtual laboratory are the possibility to investigate systems in unreachable experimental conditions and the capacity to suggest new experiments. In this context, we present an ab initio theoretical evidence of a liquid-liquid phase transition in carbon dioxide. We predict a transition between a molecular liquid and a polymeric liquid at a temperature and pressure which are presently unreachable experimentally. We hope that in the near future it will be possible to test this theoretical prediction and synthesize polymeric phases through physical means.

# Sumário

Introdução . . . . .	1
<b>1. Metodologia Computacional para Determinação das Contribuições Configuracionais e Vibracionais na Termodinâmica de Ligas Substitucionais: Aplicação à Liga Ni<sub>3</sub>Al . . . . .</b>	<b>7</b>
1.1 Introdução . . . . .	8
1.2 Metodologia . . . . .	11
1.2.1 Dinâmica e mecanismos vibracionais . . . . .	11
1.2.2 Energia livre . . . . .	14
1.3 A liga Ni <sub>3</sub> Al . . . . .	16
1.3.1 Escolha do potencial modelo . . . . .	16
1.3.2 Parâmetros de ordem . . . . .	17
1.3.3 Detalhes de implementação . . . . .	19
1.4 Resultados e discussão . . . . .	20
1.4.1 Caso configuracional . . . . .	20
1.4.2 Casos não relaxado, parcialmente relaxado e totalmente relaxado . . . . .	24
1.5 Conclusões . . . . .	30
<b>2. Propriedades Não Físicas de Ligas L1<sub>2</sub> Descritas por Potenciais Semiempíricos <i>Tight-Binding</i> . . . . .</b>	<b>33</b>
2.1 Introdução . . . . .	33
2.2 Geometria e detalhes computacionais . . . . .	35
2.3 Resultados e discussão . . . . .	38
2.4 Conclusões . . . . .	45
<b>3. Evidência Teórica de Transição Líquido-Líquido em Gálio Super-Resfriado</b>	<b>45</b>
3.1 Introdução . . . . .	45
3.2 Metodologia e detalhes computacionais . . . . .	49
3.3 Resultados e discussão . . . . .	50
3.4 Conclusões . . . . .	61

---

<b>4. Evidência Teórica de Transição Líquido-Líquido em CO<sub>2</sub> Comprimido</b>	63
4.1 Introdução	63
4.2 Metodologia e detalhes de simulação	67
4.3 Resultados e discussão	70
4.4 Conclusões	78
<b>Conclusões Gerais</b>	81
<b>A - Fenomenologia de Transições de Fase</b>	85
A.1 Equilíbrio de fases e equação de Clausius-Clapeyron	85
A.2 Isoterma líquido-gás	87
A.3 Isobárica sólido-líquido	88
<b>B - Sistemas de Referência e Fusão Termodinâmica</b>	91
B.1 Sistemas de referência	91
B.1.1 Sistema de referência da fase sólida: cristal de Einstein	91
B.1.2 Sistema de referência da fase líquida: fluido $r^{-12}$	93
B.2 Fusão termodinâmica	94
<b>C - Potenciais-Modelo</b>	97
C.1 Potenciais <i>tight-binding</i> e <i>embedded atom method</i>	97
C.1.1 Potencial Gupta: parametrização Cleri-Rosato para Ni <sub>3</sub> Al	98
C.1.2 Potencial Finnis-Sinclair: parametrização Vitek et al. para Ni <sub>3</sub> Al	98
C.1.3 Potencial MEAM: parametrização Baskes et al. para Ga	100
C.2 Origem física da forma funcional dos potenciais <i>tight-binding</i>	102
<b>D - Estabilidade Estrutural das Fases Cristalinas do Ga-MEAM</b>	105
D.1 Definição e construção das fases cristalinas	105
D.2 Energia de coesão das fases cristalinas	108
<b>E - Teoria do Funcional da Densidade e Método de Car-Parrinello</b>	111
E.1 Teoria do funcional da densidade	111
E.2 Teorema de Hellmann-Feynman	115
E.3 Método de Car-Parrinello	116
E.4 Método de Parrinello-Rahman	118
<b>Lista de Publicações</b>	121
<b>Referências</b>	123

## *Introdução*

A simulação atomística é uma ferramenta importante para se entender a natureza. Os primeiros estudos sistemáticos do comportamento da matéria através de simulações computacionais surgiram a partir da década de 1950 com a introdução e aplicação dos métodos de Monte Carlo [1] e dinâmica molecular [2, 3, 4, 5]. Devido ao aumento da capacidade de processamento, memória e paralelismo dos computadores e ao desenvolvimento de algoritmos eficientes, as simulações evoluíram de um meio para se analisar *toy models* em mecânica estatística, para uma ferramenta poderosa na investigação de sistemas reais. Suas aplicações se estendem desde física da matéria condensada, química e ciência de materiais até áreas como geofísica e biomateriais [6]. São importantes pela capacidade de interpretação de fenômenos físicos, pela possibilidade de estudar sistemas em condições experimentais inacessíveis e pela capacidade de propor novos experimentos. Talvez uma medida de seu sucesso seja a realização de um antigo sonho: a síntese de um material em laboratório a partir de um material virtual, com propriedades definidas a priori [7].

Na ciência de materiais tradicional, a síntese de um novo material com propriedades desejadas, em geral, é feita em duas etapas [8]. Primeiro, cria-se uma liga combinando-se várias substâncias de maneira basicamente empírica. Segundo, faz-se um refinamento das propriedades resultantes, introduzindo-se impurezas e criando-se defeitos através de processos de aquecimento e resfriamento. Nesta segunda etapa, o conhecimento tanto de processos microscópicos de formação de defeitos como de caminhos dinâmicos e termodinâmicos que resultam nas propriedades macroscópicas é de fundamental importância. Até pouco tempo, as únicas fontes deste conhecimento eram basicamente as técnicas experimentais de caracterização de materiais. No entanto, as simulações atomísticas surgiram como uma ferramenta *complementar* na caracterização destes processos, com as vantagens de ter resolução atômica e controle exato das condições experimentais. A partir das posições atômicas e da energia do sistema é possível calcular a maioria de suas propriedades. Quando essas propriedades são compatíveis com as propriedades desejadas, é possível propor rotas para a síntese do novo material, reduzindo o número de experimentos e economizando tempo e recursos.

Em física fundamental, a simulação atomística é importante porque permite o cálculo de propriedades de maneira essencialmente exata - sem aproximações no modelo -, em contraste com a maioria das abordagens analíticas. Para testar a validade do modelo, comparam-se estas propriedades com medidas experimentais disponíveis ou extrapolações de dados experimentais. Se o modelo passar no teste, torna-se uma fonte poderosa para a interpretação do fenômeno. Nos casos extremos de condições experimentais inacessíveis,

como nas altas pressões e temperaturas do interior da Terra, as simulações atomísticas são uma ferramenta inestimável.

Um aspecto importante das simulações atomísticas é sua complementaridade com os experimentos: em geral muitas propriedades difíceis de serem medidas em experimentos são facilmente calculadas em simulações. É satisfatório que a grande maioria das quantidades fundamentais, como a densidade eletrônica e a energia livre, possam ser calculadas dentro das escalas espacial e temporal acessíveis computacionalmente. O cálculo destas quantidades também é útil para a obtenção de parâmetros usados em outras teorias e modelos. Por exemplo, a densidade interfacial de energia - ingrediente fundamental na teoria clássica de nucleação - pode ser calculada sem maiores dificuldades através de simulações atomísticas, enquanto sua medição em geral é bastante difícil [9].

Outros aspectos importantes são a escolha do modelo e o custo computacional. Nas fases condensadas, por exemplo, as propriedades eletrônicas são determinadas essencialmente pelos elétrons de valência, porque as funções de onda dos elétrons de mais baixa energia estão muito próximas do núcleo e praticamente não se superpõem. Uma modelagem típica deste sistema é dividi-lo em elétrons de caroço, aproximados por um termo médio, e elétrons de valência. Esta simplificação mantém a essência da física e permite uma simulação a um tempo computacional acessível. Em uma abordagem *ab initio*, o efeito dos elétrons de caroço pode ser aproximado por um *pseudopotencial* nas equações de Kohn-Sham e, em uma abordagem semiempírica, o efeito dos elétrons de caroço - e valência - é incorporado no potencial. As aproximações são um fato na física teórica, assim como as barras de erro são um fato na física experimental, e a validade da aproximação é determinada em última instância pelo experimento. Na escolha do modelo, existe um compromisso entre o nível de detalhamento e o custo computacional: quanto mais detalhes contiver o modelo, *em geral*, melhor será sua descrição, mas maior será o custo computacional.

Uma questão fundamental na escolha do modelo é o conhecimento de suas propriedades de transferibilidade. Como um modelo é, em geral, criado para descrever um conjunto de propriedades, não existe garantia de que seja apropriado para descrever outras. Portanto, antes de interpretar uma propriedade a partir do modelo, *deve-se* analisar sua capacidade de ser transferível para descrever esta propriedade. Como regra geral, o modelo deve, no mínimo, ser capaz de descrever qualitativamente propriedades associadas ao fenômeno de interesse e obviamente não deve reproduzir quantidades não físicas.

Nesta tese, simulamos sistemas físicos através das técnicas de Monte Carlo e dinâmica molecular. Na técnica de Monte Carlo, a seqüência de estados físicos é amostrada de acordo com a distribuição de equilíbrio de Boltzmann; a evolução do sistema é determinada pela diferença de energia entre os estados; as velocidades não são levadas em conta na *dinâmica* e o cálculo das forças não é necessário. Na técnica de dinâmica molecular, os estados

microscópicos propagam-se no espaço de fase de acordo com a integração de um conjunto de equações clássicas de movimento, compatíveis com o *ensemble* estatístico. Nesta técnica, é necessário calcular as velocidades e as forças em cada passo de integração. Além disso, a determinação de propriedades dinâmicas é feita *naturalmente*, em contraste com o método de Monte Carlo, em que o tempo não tem significado físico. Nas simulações de dinâmica molecular desta tese, calculamos as forças pelo gradiente de um potencial semiempírico, no caso do gálio, e pelo gradiente de um potencial ab initio - aplicando o teorema de Hellmann-Feynman - no caso do dióxido de carbono. Nas simulações de Monte Carlo desta tese, calculamos a energia através de um potencial semiempírico.

Um material só pode ser sintetizado em laboratório se for termodinamicamente estável ou metaestável. Como a energia livre determina a estabilidade de fases, o cálculo desta quantidade é fundamental para testar a viabilidade de fabricação de um material antes de sintetizá-lo em laboratório. Nesta tese desenvolvemos uma metodologia para a determinação da energia livre de ligas em que levamos em consideração tanto a contribuição configuracional como a vibracional. A contribuição configuracional está relacionada à maneira pela qual os átomos de espécies químicas diferentes são distribuídos na rede cristalina subjacente, enquanto a contribuição vibracional está associada à região visitada no espaço de fase em torno dos pontos que representam as configurações da rede. A temperatura de transição ordem-desordem, fundamental no diagrama de fases de ligas, é definida como a temperatura na qual a probabilidade de ocupação de qualquer sítio da rede por um átomo de uma dada espécie química é igual à fração estequiométrica da espécie química. Até a última década, a maioria dos diagramas de fases era determinada levando-se em conta apenas os graus de liberdade configuracionais. No entanto, em alguns casos havia uma discrepância de até 30% entre as temperaturas de transição ordem-desordem teórica e experimental [10]. No começo da década de 1990, a origem desta discrepância ficou clara em experimentos em que se mediu uma diferença de entropia vibracional da ordem de 50% da diferença de entropia configuracional, entre ligas totalmente desordenadas e ordenadas [11], confirmando a importância das vibrações na determinação de diagramas de fase precisos.

A metodologia desenvolvida determina a energia livre em função da temperatura, com precisão controlada, através dos métodos de ligação adiabática (*adiabatic switching*) [12] e escalamento reversível (*reversible scaling*) [13]. As dinâmicas vibracional e configuracional são feitas através da técnica de Monte Carlo, que permite a simulação das relaxações atômicas e trocas interatômicas. Um diferencial da metodologia é levar em consideração os efeitos anarmônicos das vibrações, em contraste com outras técnicas. Como uma pequena diferença entre as energias livres de duas fases pode levar a uma diferença de mais de 100 K na temperatura de transição, a metodologia é particularmente útil na determinação de diagramas de fases precisos. Além disso, como a transição ordem-desordem delimita duas

regiões com propriedades elétricas, magnéticas e mecânicas distintas [14], o conhecimento preciso da temperatura de transição ordem-desordem é importante na definição de rotas para a síntese de ligas. Uma característica interessante da metodologia é a possibilidade de se avaliar a influência de mecanismos microscópicos na entropia vibracional macroscópica. Através da técnica de Monte Carlo é possível relaxar sucessivamente vínculos associados à dinâmica e avaliar o efeito da proporção de ligações entre átomos distintos, o efeito da discrepância entre volumes atômicos e o efeito da relaxação de volume na entropia vibracional.

Além de estudarmos transições de fase ordem-desordem entre duas fases sólidas de ligas, estudamos transições de fase entre duas fases líquidas metaestáveis de substâncias puras. A coexistência de duas fases distintas de um líquido de mesma composição química é uma das questões fundamentais da física de líquidos e tem sido objeto de considerável atenção pela comunidade de líquidos. A fase líquida é conhecida pela sua fluidez, pela capacidade de se ajustar à forma do recipiente e por formar gotas coesas quando suspensas no vácuo. À primeira vista, a coexistência de duas fases líquidas é contraintuitiva, porque a difusão nos líquidos parece gerar uma única estrutura local aperiódica mediada no tempo. No entanto, a existência de flutuações temporais e espaciais na densidade dos líquidos, em contraste com sua ausência nos sólidos, pode em princípio induzir a formação de fases com estruturas locais, volume e entropia distintos. Em particular, estas flutuações teriam uma influência crescente na região super-resfriada, onde a viscosidade aumenta com a diminuição da temperatura e aumento da pressão. Nos últimos 40 anos, a existência de uma transição líquido-líquido tem sido sugerida para um grande número de substâncias puras, como os líquidos elementares Si, Ge e Cs e os líquidos que formam estruturas estendidas  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $SiO_2$  e  $GeO_2$ . No entanto, evidências experimentais conclusivas de transição líquido-líquido surgiram apenas recentemente, para a substância pura P e para o composto  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ . No caso do fósforo, Katayama et al. [15] detectaram uma transição líquido-líquido na região estável do diagrama de fases através de difração de raios-X. No caso do  $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$ , Greaves et al. [16] detectaram uma transição líquido-líquido na região super-resfriada do diagrama de fases através de espalhamento de raios-X.

Nesta tese apresentamos uma evidência teórica de transição líquido-líquido induzida por temperatura em um modelo para o gálio, consistente com uma recente evidência experimental de transição líquido-líquido deste elemento no regime super-resfriado. Como a evidência experimental não é conclusiva, nossos resultados dão suporte a esta evidência e, além disso, sugerem um mecanismo de formação da fase líquida de menor densidade. Além do gálio, reportamos uma transformação líquido-líquido induzida por pressão no dióxido de carbono usando dinâmica molecular e um modelo ab initio. Identificamos a transição em condições de pressão e temperatura similares às encontradas no manto terrestre, em uma região do diagrama de fases ainda inacessível experimentalmente.

Em linhas gerais a tese é organizada da seguinte forma. O corpo da tese é formado por quatro capítulos independentes. Os dois primeiros versam sobre o fenômeno ordem-desordem em ligas e os dois últimos sobre transições de fase em líquidos. Na seqüência apresentamos as conclusões gerais, baseadas nas conclusões parciais de cada capítulo. Os apêndices contêm informações complementares sobre a fenomenologia (A), as técnicas (B, E) e os modelos (C, D) utilizados. Apesar de os apêndices B e C apresentarem resultados novos, todos os apêndices podem ser lidos de maneira independente, por exemplo, em uma segunda leitura.

Especificamente, no capítulo 1 apresentamos a metodologia para estudar a termodinâmica das transições de fase ordem-desordem de ligas substitucionais em que os graus de liberdade configuracionais e vibracionais são tratados simultaneamente e sem aproximações. Mostramos que, pelo estabelecimento de vínculos apropriados na dinâmica, é possível quantificar as contribuições na entropia vibracional devido a vários mecanismos microscópicos. Aplicamos a metodologia para calcular a entropia configuracional e vibracional, como função da temperatura, para a liga  $\text{Ni}_3\text{Al}$  modelada por um potencial semiempírico. No capítulo 2 apresentamos exemplos de modelos de ligas, extraídos da literatura, que descrevem fases não físicas e não são transferíveis para se estudar fenômenos ordem-desordem em diversas ligas. No capítulo 3 apresentamos uma evidência teórica de transição de fase entre dois líquidos em um modelo semiempírico de gálio super-resfriado. Identificamos uma transição de primeira ordem no *bulk* entre um líquido mais denso e um líquido menos denso através da liberação de calor latente de transformação. Também observamos a mesma transição em aglomerados líquidos com tamanhos a partir de 300 átomos. No capítulo 4 apresentamos outra evidência teórica de transição de fase entre dois líquidos, neste caso o  $\text{CO}_2$  descrito por um modelo *ab initio*. A transição ocorre entre uma fase menos densa, de líquido molecular, e uma fase mais densa, formada por estruturas poliméricas estendidas. Caracterizamos a transição e descrevemos seus mecanismos microscópicos.

No apêndice A introduzimos os conceitos básicos e a fenomenologia de transições de fase. No apêndice B mostramos os detalhes dos sistemas de referência escolhidos para o cálculo da energia livre e os detalhes do cálculo da temperatura de fusão termodinâmica. No apêndice C apresentamos a forma funcional e as parametrizações dos potenciais semiempíricos utilizados e explicamos a origem física do termo raiz quadrada presente nos potenciais *tight-binding*. No apêndice D analisamos a estabilidade relativa de fases e discutimos as propriedades de transferibilidade do modelo escolhido para descrever o gálio. No apêndice E apresentamos as idéias principais da teoria do funcional da densidade e dos métodos de Car-Parrinello e Parrinello-Rahman aplicados para estudar o dióxido de carbono.



# Capítulo 1

## *Metodologia Computacional para Determinação das Contribuições Configuracionais e Vibracionais na Termodinâmica de Ligas Substitucionais:*

### *Aplicação à Liga Ni<sub>3</sub>Al*

“In the statistical theory of the order-disorder transition in alloys, the fundamental problem is to calculate the equilibrium values of both long and short-range order parameter as a function of the temperature (...).”

T. Muto e Y. Takagi (1955) <sup>4</sup>

“Understanding the magnitude of the vibrational entropy variations between different states of order remains a central problem in first-principles alloy theory.”

A. van de Walle, G. Ceder e U.V. Waghmare (1998) <sup>5</sup>

---

<sup>4</sup> The theory of order-disorder transitions in alloys. *Solid State Phys.*, v. 1, p. 193-282.

<sup>5</sup> First-principles computation of the vibrational entropy of ordered and disordered *Ni<sub>3</sub>Al*. *Phys. Rev. Lett.*, v. 80, p. 4911-4914.

Neste capítulo desenvolvemos uma metodologia para estudar a termodinâmica das transformações ordem-desordem de ligas substitucionais em que os graus de liberdade configuracionais e vibracionais são tratados simultaneamente e sem aproximações. A metodologia resulta da combinação do método de escalamento reversível, ou *reversible scaling* (RS) [13], que é um método eficiente para calcular energias livres, e do método de Monte Carlo, que é apropriado para simular trocas interatômicas. Pelo estabelecimento de vínculos apropriados na dinâmica, é possível quantificar as contribuições na entropia vibracional devido a fatores tais como a proporção de ligações atômicas, a discrepância entre tamanhos atômicos e o efeito de relaxação de volume. Aplicamos a metodologia para calcular a entropia configuracional e as referidas contribuições para a entropia vibracional, como função da temperatura, para a liga Ni<sub>3</sub>Al modelada por um potencial do tipo *tight-binding*. Observamos que o efeito de proporção de ligações atômicas reduz a entropia vibracional na transição ordem-desordem, enquanto o efeito de discrepância de tamanho atômico, combinado com o efeito de proporção de ligações atômicas, praticamente não altera a entropia vibracional na transição. Quando permitimos o volume relaxar observamos um aumento de volume de 1,2%, acompanhado de um aumento de entropia vibracional de 0,08 k<sub>B</sub>/átomo. Este valor é significativo quando comparado com um aumento de 0,27 k<sub>B</sub>/átomo na entropia configuracional e indica que a relaxação de volume é o fator responsável pelo aumento de entropia vibracional. A importância dos graus de liberdade vibracionais é claramente vista quando consideramos vibrações na dinâmica, o que reduz em 30% a temperatura ordem-desordem em relação a temperatura calculada considerando-se apenas os graus de liberdade configuracionais.

## 1.1 Introdução

Um dos objetivos da ciência dos materiais e da metalurgia é prever e entender a estabilidade relativa de fases com diferentes desordens. A desordem em uma liga substitucional<sup>6</sup> tem contribuições configuracionais e vibracionais (graus de liberdade configuracional e vibracional). A desordem configuracional, também referida como desordem química, está relacionada à maneira pela qual os átomos são distribuídos na rede cristalina subjacente. Já a desordem vibracional está associada à região visitada no espaço de fase em torno dos pontos que representam as configurações da rede. Apesar da desordem ter contribuições configuracionais e vibracionais, até o começo da década de 1990 a grande maioria dos cálculos de temperatura ordem-desordem em diagramas de fase eram feitos considerando-se apenas graus de liberdade configuracionais (e.g. [17, 18, 19, 20, 21]). Esta simplificação não possui

---

<sup>6</sup> Ligas substitucionais são formadas pela substituição de uma fração de átomos majoritários por átomos minoritários, em contraste com ligas intersticiais formadas pela ocupação de átomos minoritários nos interstícios da estrutura cristalina dos átomos majoritários.

justificativa formal [10] e pode levar a erros de previsão da ordem de 30% entre a temperatura ordem-desordem calculada com e sem vibrações. Para as ligas em que os efeitos vibracionais são significativos frente aos efeitos configuracionais (e.g. aquelas estudadas nas referências [22, 10, 23, 24, 25, 11, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38]), é fundamental levar em consideração os efeitos vibracionais para a determinação de diagramas de fase precisos. Em particular, nos últimos 15 anos, tem havido um crescente interesse experimental [11, 26, 27, 28, 29, 30, 31] e teórico [22, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39] em verificar e entender o efeito das vibrações em diversas ligas.

Em relação aos esforços teóricos, o problema tem sido abordado por várias técnicas, nas quais os graus de liberdade vibracional e/ou configuracional são incluídos de acordo com várias aproximações. Em geral os graus de liberdade vibracionais são tratados através da aproximação harmônica ou quase harmônica [22, 34, 36], enquanto os graus de liberdade configuracionais são tratados de maneira exata, considerando-se os extremos de configurações totalmente ordenadas ou totalmente desordenadas; ou tratados de maneira aproximada através das técnicas *cluster variation method* CVM [39, 40] e Monte Carlo (MCX) [41, 42, 43], em que graus intermediários de desordem são considerados. A técnica MCX permite trocas e deslocamentos atômicos e foi proposta para tratar simultaneamente os graus de liberdade configuracionais e vibracionais. Uma extensão da técnica CVM, chamada *coarse graining* da função de partição [10], permite o cálculo da energia livre configuracional e vibracional para qualquer grau de desordem e usando métodos *ab initio* [10]. Porém, os graus de liberdade vibracionais são considerados dentro da aproximação quase harmônica e os graus de liberdade configuracionais são aproximados por expansões, que podem convergir lentamente e tornar os cálculos inviáveis [10]. Além disso, uma descrição sem aproximações dos graus de liberdade vibracionais é desejável, porque as anarmonicidades desempenham papel central na termodinâmica de ligas [10, 44]. Neste contexto, desenvolvemos uma metodologia alternativa para a determinação da energia livre, que leva em conta os graus de liberdade vibracionais e configuracionais com precisão controlada e sem aproximações (dentro do modelo). A metodologia utiliza o método de Monte Carlo (MCX) para simular a dinâmica de trocas e vibrações atômicas e determina a energia livre de forma eficiente através dos métodos de ligação adiabática (*adiabatic switching* AS) [12] e escalamento reversível (*reversible scaling* RS)[13].

Uma das vantagens da metodologia é a possibilidade de quantificar a influência de certos fatores, ou mecanismos, na entropia vibracional total. Em experimentos reais é impossível, ou muito complexo, isolar os fatores que contribuem para a entropia vibracional, como a proporção de ligações atômicas, as discrepâncias de tamanho atômico e o efeito de relaxação de volume. Por outro lado isto pode ser feito em simulações computacionais, particularmente através do método de Monte Carlo, em que é possível isolar os vínculos associados a

cada mecanismo. Por exemplo, a contribuição configuracional na entropia pode ser calculada ao se permitir apenas trocas interatômicas; o efeito de proporção de ligações atômicas na entropia vibracional pode ser calculado ao se permitir vibrações apenas em torno da estrutura cristalina ideal e simultaneamente permitir trocas interatômicas; o efeito de discrepância entre tamanhos atômicos na entropia vibracional pode ser calculado ao se permitir vibrações em torno das posições de equilíbrio relaxadas, mantendo-se o volume fixo e permitindo as trocas; e, finalmente, o efeito de relaxação do volume pode ser calculado ao se aplicar pressão constante à supercélula e simultaneamente permitir a dinâmica vibracional e configuracional. Resumindo, a metodologia também permite avaliar a contribuição de um dado mecanismo na entropia vibracional pela relaxação sucessiva de vínculos na dinâmica.

Aplicamos a metodologia para calcular a diferença de entropia vibracional na transição ordem-desordem (OD) da liga binária  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .<sup>7</sup> Em relação à importância tecnológica, os *aluminídeos de níquel* [45], são materiais que possuem densidade relativamente baixa, altos pontos de fusão e propriedades mecânicas incomuns em altas temperaturas. Possíveis aplicações incluem ferramentas de alta temperatura e lâminas de turbinas [45, 46]. Escolhemos esta liga porque supostamente possui uma das maiores diferenças de entropia vibracional na transição OD [10, 11, 29, 33, 34, 35, 36]. A diferença de entropia vibracional na transição OD deve ser grande o suficiente para ser detectada, porque em geral é uma fração da diferença de entropia configuracional, que por sua vez é relativamente baixa. Escolhemos a liga  $\text{Ni}_3\text{Al}$  também porque é particularmente apropriada para se estimar o efeito de discrepância de tamanhos atômicos, já que a discrepância de volumes entre os átomos Al e Ni é bastante grande [38]:  $(V_{\text{Al}} - V_{\text{Ni}})/(V_{\text{Al}} + V_{\text{Ni}})/2 = 0,41$ . Para esta liga, a maioria dos resultados, tanto teóricos, usando potenciais semiempíricos do tipo *tight-binding* [33, 47, 48] e *embedded atom method* [34, 35, 36], como experimentais [11, 29], concluíram que a diferença de entropia vibracional entre as fases totalmente desordenada (metaestável) e totalmente ordenada é significativa. Contudo, van de Walle et al. [22], através de métodos *ab initio*, concluiu que as fases totalmente desordenada e ordenada possuem a mesma entropia vibracional. No entanto, este resultado deve ser tomado com cuidado, porque os autores simulam a desordem em uma supercélula de apenas 8 átomos (através da técnica *SQS structure* [22]).

A presente metodologia permite a simulação do fenômeno ordem-desordem termodinâmico, indo além do cálculo da diferença de entropia vibracional entre duas fases de ordens

---

<sup>7</sup> Escolha do termo *liga* para o  $\text{Ni}_3\text{Al}$ : de acordo com a ref. [45], o termo “liga ordenada” (*ordered alloy*) em geral designa ligas que formam estruturas de longo alcance em baixas temperaturas ( $T < 10^3\text{K}$ ) e são desordenadas em altas temperaturas. O termo “composto intermetálico ordenado” (*ordered intermetallic compound*), em geral se refere a materiais com estruturas de longo alcance e composição específica. Embora este último termo seja o mais apropriado para designar o  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , usaremos somente o primeiro porque é amplamente usado na literatura.

extremas. Calculamos a diferença de entropia na transição OD, entre a fase menos ordenada, acima da transição, e a fase mais ordenada, abaixo da transição. Embora a diferença de entropia configuracional e vibracional diminua nesta situação, em comparação com o caso de duas ordens extremas, a metodologia é capaz de calcular estas diferenças com precisão. Por exemplo, na transição OD, observamos um aumento de  $0,08 \pm 0,02$   $k_B$ /átomo na entropia vibracional, o qual é significativo quando comparado com o aumento de  $0,27 \pm 0,01$   $k_B$ /átomo na entropia configuracional.

Descobrimos que o efeito de proporção de ligações atômicas diminui a entropia vibracional, e o efeito de discrepância entre tamanhos atômicos - acoplado com o efeito de proporção de ligações atômicas - essencialmente não muda a entropia vibracional na transição OD. Estes resultados são consistentes com os cálculos de entropia local de Morgan et al. [37, 38]. Em relação à influência da relaxação de volume, tanto estudos teóricos [33, 34, 35, 36, 47, 48], como experimentais [49, 50, 51], indicam que o aumento de volume é responsável pela diferença positiva entre a entropia da fase totalmente desordenada e totalmente ordenada. Da mesma forma, observamos um aumento de volume na transição e concluímos que este é o mecanismo responsável pelo aumento de entropia vibracional na transição OD. Estes resultados, além de serem relevantes para o caso particular da liga  $Ni_3Al$ , mostram que a metodologia é consistente com os resultados disponíveis na literatura. Para finalizar, a presente metodologia também permite calcular a entropia configuracional e vibracional em função da temperatura. Desse modo é possível correlacionar o aumento de desordem configuracional com o aumento de entropia vibracional à medida que a temperatura aumenta.

Na seção 1.2 apresentamos os aspectos gerais da metodologia. Na seção 1.3 descrevemos o potencial interatômico e definimos os parâmetros de ordem. Na seção 1.4 aplicamos a metodologia para calcular as entropias configuracionais e vibracionais e as contribuições de cada mecanismo vibracional e, por último, apresentamos as principais conclusões.

## 1.2 Metodologia

### 1.2.1 Dinâmica e mecanismos vibracionais

Em sistemas reais, o processo de desordem química ocorre principalmente através da migração de vacâncias [52, 53]. Um dos problemas de se estudar a desordem através deste mecanismo é a baixa concentração de vacâncias (no máximo  $10^{-5}$  para o  $Ni_3Al$  a temperaturas altas [54]), exigindo um número de átomos proibitivo. Em vista disso, simulamos o processo de desordem química através da dinâmica de troca entre dois átomos distintos. Isto é feito através da técnica de Monte Carlo.<sup>8</sup> Nesta abordagem, os graus de liberdade

---

<sup>8</sup> Lembremos que a *dinâmica* de Monte Carlo não representa a dinâmica do sistema físico real e o tempo

configuracionais são explorados ao se selecionar dois átomos randomicamente e com identidades químicas diferentes. A diferença de energia entre o sistema antes e depois da troca é calculada, e o novo estado é aceito ou rejeitado de acordo com o algoritmo de Metropolis [55].<sup>9</sup> Nesta dinâmica a seqüência de estados constitui uma cadeia de Markov. A dinâmica é ergódica e satisfaz o princípio do balanço detalhado. Além disso, esta dinâmica é mais eficiente que, e.g., a dinâmica de Kawasaki [55, 56]. Chamaremos esta dinâmica de *caso configuracional*. Neste caso, um passo de Monte Carlo (MCS) é definido como  $N$  tentativas de trocas interatômicas, onde  $N$  é o número total de átomos (número total de sítios).

A fim de investigar as várias contribuições para a entropia vibracional definimos três dinâmicas, cada uma associada a um mecanismo vibracional. A primeira dinâmica está associada ao mecanismo de proporção de ligações atômicas. Simulamos este mecanismo estabelecendo o vínculo de que os átomos só podem vibrar em torno da estrutura cristalina ideal, além de permitir as trocas interatômicas. Nos referimos a esta dinâmica como *caso não relaxado*.<sup>10</sup> A dinâmica vibracional neste caso é simulada escolhendo-se um átomo randomicamente e gerando-se o candidato a novo estado como

$$x_i^{novo} = x_i^{id} + \Delta_{max}(2\xi_i - 1), \quad i = 1..3, \quad (1.1)$$

onde  $x_i^{id}$  é a coordenada da posição da estrutura cristalina ideal associada ao átomo escolhido,  $\xi_i$  é um número aleatório entre zero e um e  $\Delta_{max}$  é o deslocamento máximo permitido, o qual é ajustado automaticamente de maneira que 50% das tentativas são aceitas [57]. Neste caso, um MCS é considerado como  $N$  tentativas de deslocamentos atômicos seguidas de  $N'$  tentativas de trocas interatômicas. Escolhemos  $N' = N/10$ , porque verificamos que é o número mínimo de trocas interatômicas necessárias para que a energia e os parâmetros de ordem relaxem para valores médios, após  $N$  relaxações atômicas. Atribui-se à proporção de ligações atômicas um papel relevante nas mudanças de entropia vibracional [10, 37, 38], porque a proporção de ligações entre átomos distintos diminui com a desordem. Este efeito pode em princípio ser tratado, do ponto de vista teórico [10, 37, 38], modelando-se a ligação como uma mola de constante elástica menos rígida entre átomos similares e mais rígida entre átomos distintos.<sup>11</sup>

A segunda dinâmica está associada ao mecanismo de discrepância de tamanhos atômicos. Simulamos este mecanismo estabelecendo o vínculo de que os átomos podem vibrar em torno

---

de Monte Carlo não tem significado físico.

<sup>9</sup> Para o algoritmo ser eficiente deve-se manter duas listas de átomos de cada uma das espécies e escolher randomicamente um átomo de cada lista para formar o par a ser trocado. Isto é facilmente feito, já que o número de átomos de cada espécie é mantido fixo.

<sup>10</sup> Nomenclatura escolhida em contraste com os casos posteriores: parcialmente relaxado e totalmente relaxado.

<sup>11</sup> Contudo, esta relação entre a identidade química e a rigidez falha no caso da liga Ni<sub>3</sub>Al [10, 37, 38].

das posições de equilíbrio relaxadas, mantendo o volume da supercélula fixo. Esta dinâmica é simulada escolhendo-se um átomo randomicamente e gerando-se o candidato a novo estado como

$$x_i^{novo} = x_i^{velho} + \Delta_{max}(2\xi_i - 1), \quad i = 1..3, \quad (1.2)$$

onde a nova coordenada é gerada a partir da anterior. Este tipo de dinâmica permite que os átomos vibrem em torno das posições de equilíbrio local, levando-se em conta naturalmente a *acomodação* atômica devido à discrepância de tamanho das espécies químicas. Acredita-se que este mecanismo também influencie a entropia vibracional devido ao seguinte raciocínio [10]. Quando átomos grandes são forçados a compartilhar um espaço pequeno podem experimentar *stress* de compressão, aumentando a rigidez da ligação, e reduzindo a região de vibração. Por outro lado, quando átomos pequenos são forçados a compartilhar o mesmo espaço podem experimentar *stress* de tensão, diminuindo a rigidez da ligação, e aumentando a região de vibração. O balanço total entre os *stresses* de compressão e tensão determina o efeito vibracional final. Chamamos esta relaxação dos vínculos posicionais e configuracionais de *caso parcialmente relaxado*. O passo de Monte Carlo neste caso é definido como no caso *não relaxado*.

A fim de comparar a relaxação atômica dos casos *não relaxado* e *parcialmente relaxado* mostramos na figura 1.1(a), a magnitude de  $\Delta_{max}$  e a evolução típica de uma coordenada em torno do sítio correspondente da rede cristalina ideal. A temperatura escolhida está abaixo da temperatura OD. O valor maior de  $\Delta_{max}$  para o caso não relaxado pode ser entendido pela competição entre a tendência dos átomos a relaxar em torno das posições de equilíbrio local e a imposição (vínculo) de que os átomos vibrem em torno das posições da rede cristalina ideal. No painel (b) notamos como o vínculo imposto na dinâmica controla a relaxação local.

Por último, a terceira dinâmica está associada à relaxação do volume. Simulamos este mecanismo pela relaxação do vínculo de volume fixo aplicando uma pressão constante na supercélula. O efeito de volume na entropia vibracional é explicado [10] pelo raciocínio de que à medida que as distâncias interatômicas aumentam, as ligações se tornam menos rígidas e os átomos ganham mais espaço para vibrar, aumentando a entropia vibracional. Chamamos este caso, em que há relaxação dos vínculos configuracionais, posicionais e volumétricos, de *caso totalmente relaxado*. Através desta dinâmica simulamos o efeito de relaxação do volume, combinado com o efeito de proporção de ligações atômicas e discrepância de tamanhos atômicos. A dinâmica posicional é feita de acordo com a equação 1.2 e a dinâmica de relaxação volumétrica é feita através do reescalamento das posições de acordo com as dimensões variáveis da supercélula

$$L^{novo} = L^{velho} + \Delta_{max}^L(2\xi - 1), \quad (1.3)$$

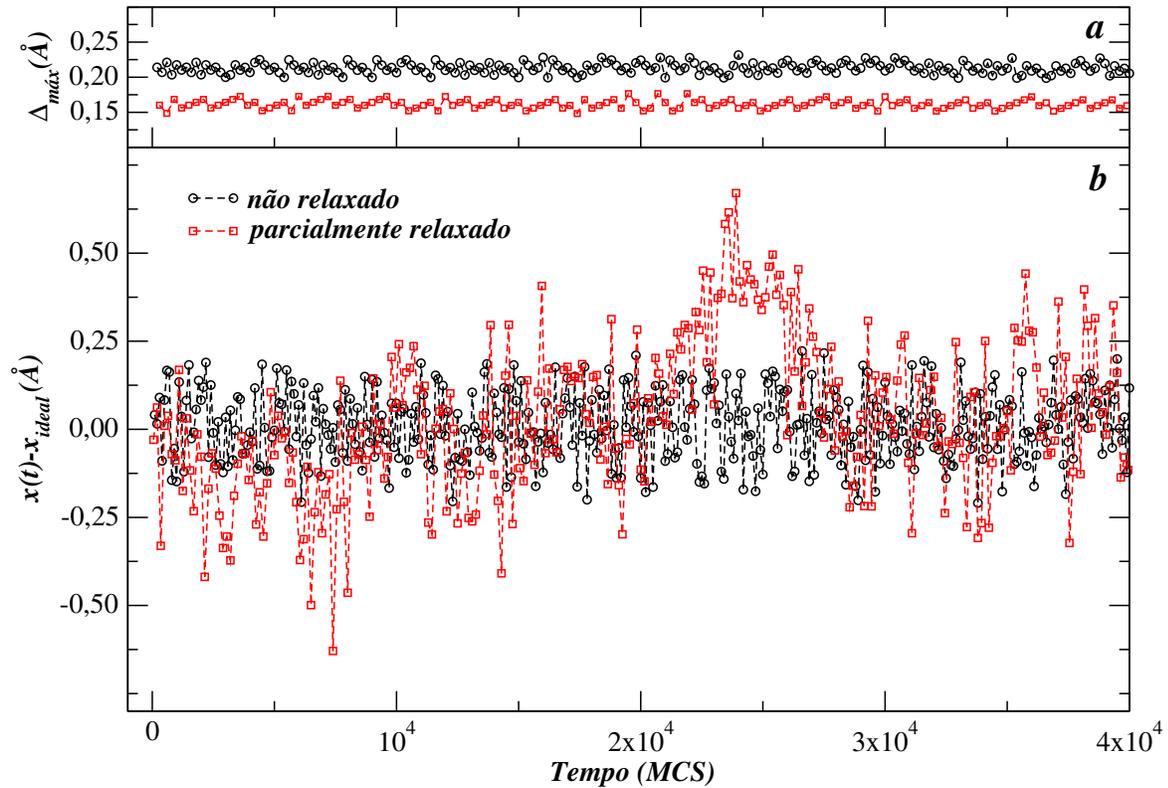


Figura 1.1. (a) Alcance máximo e (b) uma realização típica de uma coordenada atômica em torno da rede ideal para os casos não relaxado e parcialmente relaxado. A temperatura é 1300 K e a distância média aos primeiros vizinhos é de 2,55 A.

onde  $L$  é o comprimento da supercélula e  $\Delta_{max}^L$  é a máxima variação permitida, cuja magnitude é ajustada a cada 10 MCS. No caso *totalmente relaxado*, um MCS é definido como  $N$  tentativas de relaxação posicional seguidas de  $N' = N/10$  tentativas de trocas interatômicas e 1 tentativa de relaxação volumétrica [57].

## 1.2.2 Energia livre

A quantidade termodinâmica fundamental neste trabalho é a energia livre, calculada através dos métodos AS [12] e RS [13]. O método AS permite calcular a energia livre através do trabalho feito ao se transformar completamente a hamiltoniana do sistema de referência na hamiltoniana do sistema de interesse em um processo quase-estático. Neste método, a energia livre é calculada em uma única temperatura. Já no método RS, a energia livre é calculada em um intervalo de temperatura, através do trabalho feito ao se transformar o sistema desde uma temperatura de referência até uma temperatura de interesse. Esses

métodos são muito eficientes já que calculam a energia livre a partir de uma única simulação, cuja duração é determinada pela precisão requerida. Em contraste com outros métodos como o harmônico [58] e o quase harmônico [22, 34, 36], os métodos AS e RS levam em conta naturalmente todos os efeitos anarmônicos, os quais são cruciais para o cálculo da entropia vibracional em altas temperaturas. O método AS [12] é baseado no método de integração termodinâmica [59]. Neste método se define a hamiltoniana híbrida  $H(\lambda) = \lambda H_{int} + (1 - \lambda)H_{ref}$ , onde  $H_{int}$  é a hamiltoniana do sistema de interesse e  $H_{ref}$  é a hamiltoniana do sistema de referência (do qual sabemos a energia livre) e  $\lambda$  é um parâmetro adimensional. Ao variarmos  $\lambda$  de 0 a 1 desligamos um sistema e ligamos o outro. A diferença de energia livre entre os dois sistemas é determinada pelo trabalho realizado nesta transformação

$$F_{int} - F_{ref} = \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda}, \quad (1.4)$$

onde os *brackets* indicam uma média termodinâmica. O método AS [12] consiste em definir  $\lambda$  como função do tempo e variar continuamente seu valor de 0 a 1 durante o tempo de simulação  $t_s$ . A diferença de energia livre entre os dois sistemas é dada pela equação

$$F - F_{ref} = \int_0^{t_s} dt \frac{d\lambda}{dt} (U_{int} - U_{ref}) = W_{irr} = W_{rev} + E_{diss}, \quad (1.5)$$

onde  $U_{int}$  é a energia potencial do sistema de interesse,  $U_{ref}$  é a energia potencial do sistema de referência,  $W_{irr}$  e  $W_{rev}$  são os trabalhos irreversíveis e reversíveis e  $E_{diss}$  é a energia dissipada. A diferença de energia potencial entre os sistemas de referência e de interesse aparecem na equação (1.5), ao invés da diferença entre as hamiltonianas, porque supomos que os graus de liberdade cinéticos estão em equilíbrio termodinâmico e cancelam-se. A dissipação de energia é uma fonte de erro, característica de processos dinâmicos fora de equilíbrio, e pode ser estimada [60] ao simularmos os processos direto e inverso entre os dois sistemas:

$$E_{diss} = \frac{W_{irr}^{ref \rightarrow int} + W_{irr}^{int \rightarrow ref}}{2}. \quad (1.6)$$

Nas simulações AS e RS adotamos este critério para quantificar o erro na energia livre, o qual pode ser reduzido aumentando-se o tempo de simulação. A outra fonte de erro são as flutuações estatísticas das quantidades no integrando da equação (1.5) [60], que podem ser tratadas simulando-se outras trajetórias e calculando-se a média.

É importante destacarmos alguns cuidados que devemos ter no método AS. Quantidades termodinâmicas, como a temperatura, e os parâmetros do sistema de referência, devem ser escolhidos de maneira que o sistema híbrido não sofra transição de fase ao longo do caminho de transformação. Por exemplo, escolhamos a temperatura de referência cuidadosamente

antes da temperatura de fusão mecânica para os casos totalmente relaxado, parcialmente relaxado e não relaxado.

Agora discutiremos brevemente o método RS e sua aplicação [13]. Em contraste com o método AS, o método RS permite o cálculo da energia livre em um intervalo de temperatura. Isto pode ser feito pela relação entre a energia livre do sistema escalonado em  $T_0$ , cuja energia potencial é dada por  $U_{esc} = \lambda U_{sis}$ , e a energia livre do sistema na temperatura  $T = T_0/\lambda$  [13, 60]. A energia livre do sistema escalonado em um dado valor de  $\lambda$  pode ser obtida calculando-se o trabalho feito para mudar  $\lambda$  de 1 a  $\lambda = T_0/T$ , desde que se saiba a energia em  $\lambda = 1$ .

Na referência [13] é mostrado que a energia livre do sistema em uma temperatura  $T$  pode ser estimada através do trabalho irreversível  $W_{irr}(t)$  feito para transformar o sistema desde  $T_0$  a  $T(t)$

$$\frac{F(T(t))}{T(t)} = \frac{F(T_0)}{T_0} + \frac{W_{irr}(t)}{T_0} - \frac{3}{2}k_B N \ln \frac{T(t)}{T_0}, \quad (1.7)$$

onde  $T(t) = T_0/\lambda(t)$  e  $F(T_0)$  é a energia livre de referência. O termo logarítmico corresponde à contribuição dos graus de liberdade cinéticos e deve ser omitido no caso em que apenas os graus de liberdade configuracionais são ativados. A estimativa da energia dissipada até a temperatura  $T$  pode ser calculada usando-se a equação (1.6) como no método AS. No caso totalmente relaxado, em que aplicamos pressão nula, a energia livre de Gibbs se reduz exatamente à equação (1.7).

## 1.3 A liga Ni<sub>3</sub>Al

### 1.3.1 Escolha do potencial modelo

No capítulo 2 e na referência [61] verificamos que dois potenciais [62, 63] freqüentemente utilizados para modelar a liga Ni<sub>3</sub>Al não são apropriados para descrever a desordem química na aproximação puramente configuracional. Isto ocorre porque estes potenciais, com suas respectivas parametrizações [62, 63], não reproduzem a fase L1<sub>2</sub> (definida na próxima seção) como a fase estável a baixas temperaturas [61]. A fim de modelar apropriadamente a liga Ni<sub>3</sub>Al procuramos na literatura um potencial que não somente reproduzisse o estado fundamental correto, mas descrevesse, ao menos qualitativamente, a termodinâmica do fenômeno ordem-desordem. Encontramos o potencial do tipo *tight-binding*, cuja forma funcional foi obtida por Finnis e Sinclair [64] e cuja parametrização foi obtida por Vitek et al. [65] (apêndice C). Entre as características deste potencial citamos o coeficiente de expansão linear a 1050 K de  $21,7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  (exp.  $19 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  [66]); o parâmetro de rede de equilíbrio a  $10^3$  K de  $a_0 = 3,6096 \text{ \AA}$  (exp.  $a_0 = 3,6120 \text{ \AA}$  [66]) e a diferença de entropia

vibracional entre as fases totalmente desordenada e ordenada de  $0,27 \text{ k}_B/\text{átomo}$  [33] (exp.  $0,30 \text{ k}_B/\text{átomo}$  [11] e  $0,20 \text{ k}_B/\text{átomo}$  [29] em altas temperaturas).

Determinamos a temperatura de fusão termodinâmica deste modelo como  $T_m = 1328 \pm 6 \text{ K}$  (apêndice B). A temperatura de fusão termodinâmica de uma substância é obtida no ponto em que as fases sólida e líquida têm a mesma energia livre. É importante ressaltarmos que a temperatura de fusão termodinâmica que obtivemos para este modelo é aproximadamente 20% menor que a dos valores experimentais de  $1636 \text{ K}$  [67] ou de  $1658 \text{ K}$  [68]. Esta discrepância na temperatura de fusão não é surpreendente porque os parâmetros do potencial são ajustados a partir de uma base de dados que não inclui a fase líquida. Retornaremos a este ponto depois de apresentar os resultados da transição OD. Contudo, é importante adiantar que, apesar das discrepâncias numéricas, os resultados de nossas simulações para a temperatura de transição OD e a temperatura de fusão são qualitativamente consistentes com os experimentos. Em suma, as propriedades reproduzidas pelo potencial indicam que o modelo é transferível para descrever os efeitos vibracionais e o fenômeno ordem-desordem da liga  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .

### 1.3.2 Parâmetros de ordem

Na figura 1.2 mostramos a fase homogênea  $\text{L1}_2$  mais estável a baixa temperatura da liga  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .<sup>12</sup> A célula unitária da estrutura cristalina cúbica de face centrada (fcc), com ordem química do tipo  $\text{L1}_2$ , é formada por três átomos majoritários  $\alpha$ , localizados nas faces do cubo, e um átomo minoritário  $\beta$ , localizado no vértice. Suas posições são:  $\mathbf{a}_1 = 0,5a_0(1, 1, 0)$ ;  $\mathbf{a}_2 = 0,5a_0(1, 0, 1)$ ;  $\mathbf{a}_3 = 0,5a_0(0, 1, 1)$  e  $\mathbf{a}_4 = (0, 0, 0)$ , respectivamente, onde  $a_0$  é o parâmetro de rede [69]. Como cada um dos quatro átomos define uma sub-rede cúbica podemos imaginar a fase  $\text{L1}_2$  como sendo formada por quatro sub-redes, sendo que três são degeneradas (possuem átomos da mesma espécie).

Medimos as correlações atômicas a distâncias curtas e longas através de dois parâmetros de ordem. O parâmetro de ordem de longo alcance é definido a partir da fase  $\text{L1}_2$  rotulando-se a sub-rede associada ao átomo de Al como uma sub-rede  $\beta$  e rotulando-se as 3 sub-redes associadas aos átomos de Ni como sub-redes  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ . Na fase  $\text{L1}_2$  todos os sítios da sub-rede  $\beta$  são ocupados por átomos de Al. Na fase totalmente desordenada, a probabilidade de ocupação de qualquer sub-rede por átomos de Al corresponde à fração estequiométrica de átomos de Al, i.e., 25%. Como a ordem de uma dada configuração química deve estar entre estas duas fases extremas, podemos definir a ordem de longo alcance pela fórmula, introduzida por Bragg e Williams (1934) [17],

<sup>12</sup> Experimentalmente o sistema  $\text{Ni}_{3+x}\text{Al}_{1-x}$  apresenta esta fase para uma porcentagem de Ni entre 73,5 e 76 %.

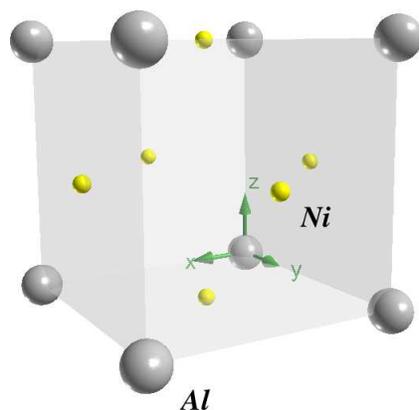


Figura 1.2. Estrutura fcc e fase  $L1_2$  da liga  $Ni_3Al$ .

$$\eta_i = \frac{p_i - 0,25}{1 - 0,25}, \quad (1.8)$$

onde  $p_i$  significa a fração de átomos de Al presente na sub-rede  $i$  ( $i = \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  e  $\beta$ ). Na fase  $L1_2$ ,  $p_\beta = 1$  e  $\eta_\beta = 1$ . Na fase totalmente desordenada,  $p_i = 0,25$  e  $\eta_i = 0$ . Apesar deste parâmetro ser apropriado para quantificar a ordem de longo alcance, devemos ter cuidado ao interpretá-lo. Primeiro, quando realizamos experimentos de resfriamento a taxas lentas, o sistema sempre fica preso na fase  $L1_2$ . Contudo, nem sempre os átomos de Al são encontrados na sub-rede  $\beta$ , a qual é definida arbitrariamente. Portanto, neste tipo de experimento devemos medir o parâmetro de ordem nas quatro sub-redes. Segundo, quando o sistema está em uma configuração com presença de defeitos planares do tipo fronteira de domínios em oposição de fase (capítulo 2), uma fração de átomos pode estar em um bloco totalmente ordenado, resultando em valores baixos e mesmo negativos para  $\eta_i$ . Portanto somente  $\eta_i = 0$  não distingue entre uma configuração totalmente desordenada e uma configuração particular com defeitos planares. Resumindo, devemos calcular o parâmetro de ordem de longo alcance nas quatro sub-redes e monitorar as configurações a fim de interpretar corretamente a ordem de longo alcance.

Medimos a ordem de curto alcance através de um parâmetro de ordem que leva em conta a desordem química das ligações entre os primeiros vizinhos e é construído da seguinte maneira. No extremo da fase ordenada, o número de ligações Ni-Al por Al é máximo, i.e., igual ao número de primeiros vizinhos 12. Isto ocorre porque a energia potencial entre átomos diferentes é menor que a energia potencial entre átomos iguais. (Se fosse o contrário os átomos se segregariam.) Já no extremo da fase desordenada o número de ligações entre

átomos distintos é mínimo e proporcional à fração estequiométrica dos primeiros vizinhos 9. Portanto podemos medir a desordem local através da proporção de ligações entre átomos distintos, pela fórmula,<sup>13</sup> introduzida por Bethe e Wills (1935) [70],

$$\sigma = \frac{p_{Al-Ni} - 9}{12 - 9}, \quad (1.9)$$

onde  $p_{Al-Ni}$  é a média de ligações Al-Ni por Al. Ressaltemos que  $\sigma$  nulo implica em  $\eta_i$  também nulo. Mas  $\eta_i$  nulo pode implicar em um  $\sigma$  finito, e.g., no caso de um defeito planar do tipo fronteira de domínio em oposição de fase [61]. Em relação ao caráter da transição OD, as ligas do tipo  $L1_2 A_3B$ , como a liga  $Ni_3Al$ , sofrem transição de primeira ordem,<sup>14</sup> a qual é caracterizada tanto teórica [71, 72, 73, 74] como experimentalmente [71, 75, 76]. Como veremos na próxima seção, a transição OD do modelo para descrever o  $Ni_3Al$  é caracterizada por uma variação abrupta dos parâmetros  $\eta_\beta$  e  $\sigma$  na temperatura ordem-desordem.

### 1.3.3 Detalhes de implementação

O código computacional desenvolvido foi testado extensivamente. Entre os testes mais refinados citamos o cálculo da temperatura de fusão termodinâmica da substância Ni descrita pelo potencial de Cleri e Rosato [62], em que obtivemos o mesmo valor reportado na referência [77]. Além disso, todos os cálculos de defeitos planares, usando-se o potencial de Vitek et al. [65], concordam exatamente com os valores da literatura (capítulo 2). O sistema de referência escolhido para o cálculo da energia livre das fases sólidas foi o cristal de Einstein [59, 78, 79], enquanto para a fase líquida foi o potencial fluido repulsivo  $r^{-12}$  [80, 81] (apêndice B). Nos cálculos AS e RS escolhemos tempos de simulação tais que a energia dissipada era menor que  $10^{-4}$  eV/átomo, o que implica em tempos da ordem de  $2 \times 10^5$  MCS para o método AS e desde  $1,5 \times 10^4$  até  $2,5 \times 10^5$  MCS para o método RS, dependendo do intervalo de temperatura simulado. A forma funcional de  $\lambda(t)$  foi escolhida como uma função linear entre 1 e  $T_0/T$ . Para contornar efeitos de superfície aplicamos condições periódicas de contorno [57]. A vizinhança de cada átomo foi escolhida de acordo com a convenção da imagem mínima [57]. Os erros estatísticos na energia livre foram tratados tomando-se médias sobre tipicamente 10 amostras. As barras de erro na entropia foram

---

<sup>13</sup> Devemos ressaltar que a definição dos parâmetros de ordem, obviamente, não é única. Existem parâmetros de ordem que medem a ordem local até camadas mais afastadas de vizinhos [18, 53].

<sup>14</sup> Uma possível explicação para a transição ser de primeira ordem em estruturas compactas, como a liga fcc  $Ni_3Al$ , em contraste com a transição de segunda ordem de ligas bcc, como a liga  $NiAl$ , é a seguinte [71]: nas estruturas bcc, os primeiros vizinhos de um átomo não são primeiros vizinhos entre si, enquanto nas estruturas fcc alguns dos primeiros vizinhos de um átomo são também primeiros vizinhos entre si. Logo, atribui-se à alta ou à baixa interconectividade, a origem das transições de primeira e segunda ordem, respectivamente, nas ligas fcc e bcc.

obtidas a partir da flutuação dos dados antes e depois da transição. Aplicamos suavização (*smoothing*) do tipo *running average* [82] nos dados obtidos por derivação numérica. Este procedimento consiste em substituir um conjunto de dados pertencente a um intervalo de temperatura pela sua média. Todos os cálculos foram realizados para 500 átomos em uma supercélula cúbica. Como a transição OD é de primeira ordem e o tamanho do sistema é finito, a barreira de energia livre que separa as duas fases na transição é finita e cresce com  $L^2$  (supondo que  $L$  seja muito maior que o comprimento de correlação [83]). Veremos na seção 1.4 que, no caso configuracional e para 500 átomos e  $2,5 \times 10^5$  MCS, o sistema visita as duas fases em torno da transição em um dado intervalo de temperatura que depende de  $L$ . A fim de estimar o efeito de tamanho, simulamos uma supercélula com 1372 átomos e verificamos que: a) o referido intervalo de temperatura praticamente desaparece e b) a diferença de entropia praticamente não varia na transição. Portanto os efeitos de tamanho finito não são significativos para nossas conclusões.

## 1.4 Resultados e discussão

### 1.4.1 Caso configuracional

Primeiro apresentaremos os experimentos numéricos de equilíbrio para o caso configuracional. Partimos da fase  $L1_2$  em um volume fixo correspondente ao volume de equilíbrio à pressão zero e  $T_0 = 10^3$  K. Acionamos a dinâmica de troca, realizamos uma série de simulações de equilíbrio a intervalos curtos de temperatura e medimos várias quantidades termodinâmicas como mostra a figura 1.3. As mudanças abruptas da energia potencial, calor específico<sup>15</sup> e parâmetros de ordem indicam uma transição OD em torno de  $T_{od}^{conf} = 1925$  K. Notamos uma mudança bastante abrupta no parâmetro de ordem de longo alcance ( $\eta_\beta$ ) e uma mudança finita no parâmetro de ordem de curto alcance  $\sigma$ . A fim de estimar os efeitos do volume fixo realizamos cálculos análogos em um volume de equilíbrio a 0 K, o qual é 25% menor em relação ao volume a  $T_0 = 10^3$  K. Verificamos que a temperatura de transição OD é 5% maior que a anterior, indicando que o valor escolhido para o volume não é relevante para nossas conclusões.

Agora discutiremos os cálculos de energia livre. Consideramos a energia livre de referência, no caso configuracional, como a energia livre à temperatura infinita. Neste limite a entropia por átomo possui a expressão analítica

$$S_{conf}(\infty) = \frac{1}{N} k_B \ln \frac{N!}{N_{Al}! N_{Ni}!}, \quad (1.10)$$

---

<sup>15</sup> Calculado pelas flutuações da energia.

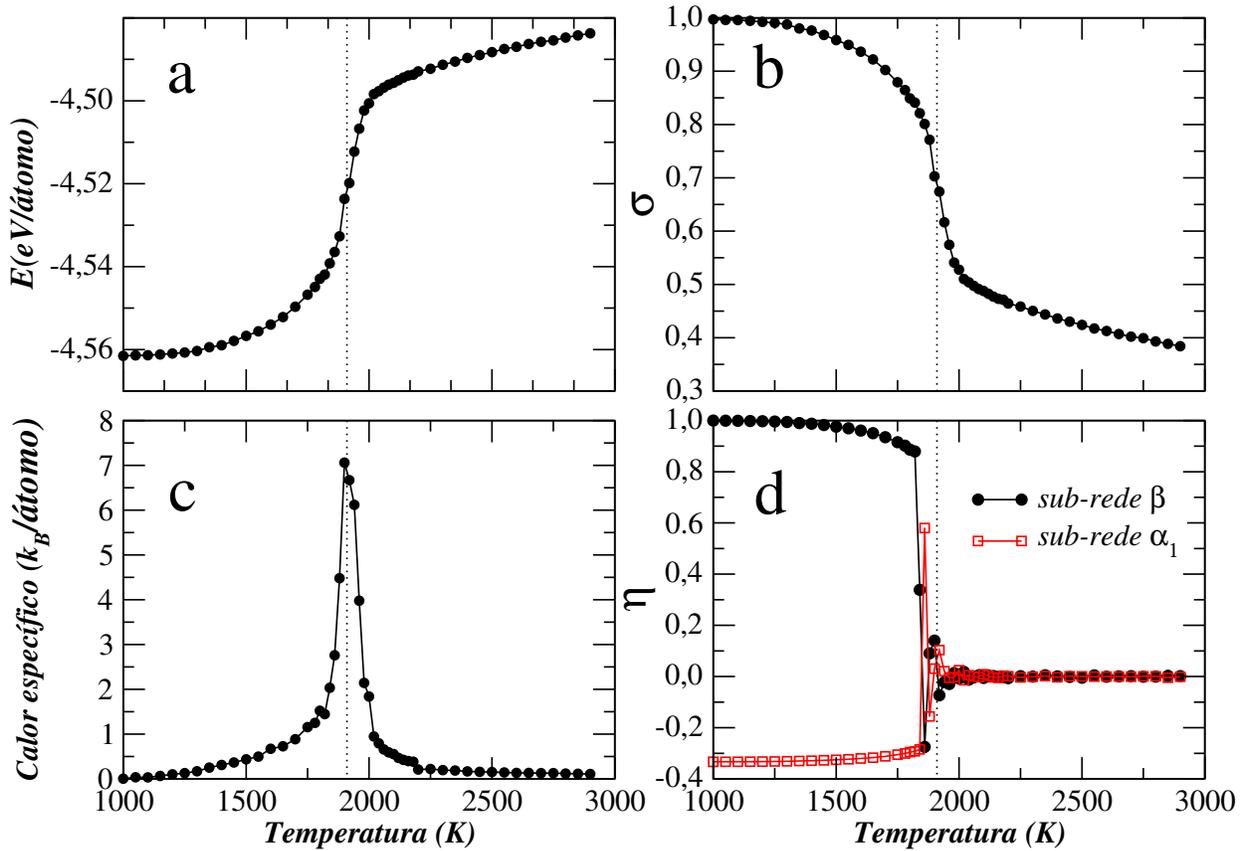


Figura 1.3. Quantidades de equilíbrio para o caso configuracional. As linhas pontilhadas indicam a transição ordem-desordem calculada posteriormente a partir da energia livre (figura 1.4). O parâmetro de ordem  $\eta$  é mostrado para duas das quatro sub-redes da fase  $L_{12}$ . Os outros dois parâmetros não exibidos são idênticos ao da sub-rede  $\alpha_1$ .

onde  $N$  é o número total de átomos. Esta quantidade mede o número de configurações distintas obtidas ao distribuímos  $N_{Al}$  átomos de Al e  $N_{Ni}$  átomos de Ni na rede. A entropia configuracional para 500 átomos é aproximadamente  $S_{conf}(\infty) = 0,556 \text{ k}_B/\text{átomo}$ . Uma das vantagens de se usar o método RS neste caso é poder mapear um intervalo infinito de temperatura em um intervalo finito do parâmetro de escalamento  $\lambda$ . Determinamos o trabalho feito para se levar o sistema de  $T_0 = 10^3 \text{ K}$  ( $\lambda = 1$ ) para a temperatura virtualmente infinita ( $\lambda = 0$ ).<sup>16</sup> Combinando este trabalho com a entropia da equação (1.10), somos capazes de calcular a energia livre em  $T_0$  através da equação (1.7), lembrando que no caso configuracional o termo logarítmico deve ser omitido porque os átomos não vibram. A partir

<sup>16</sup> Na prática esta temperatura deve ser maior que a temperatura na qual os parâmetros de ordem são zero. Veremos que em nosso caso  $T_\infty > 10^5 \text{ K}$ .

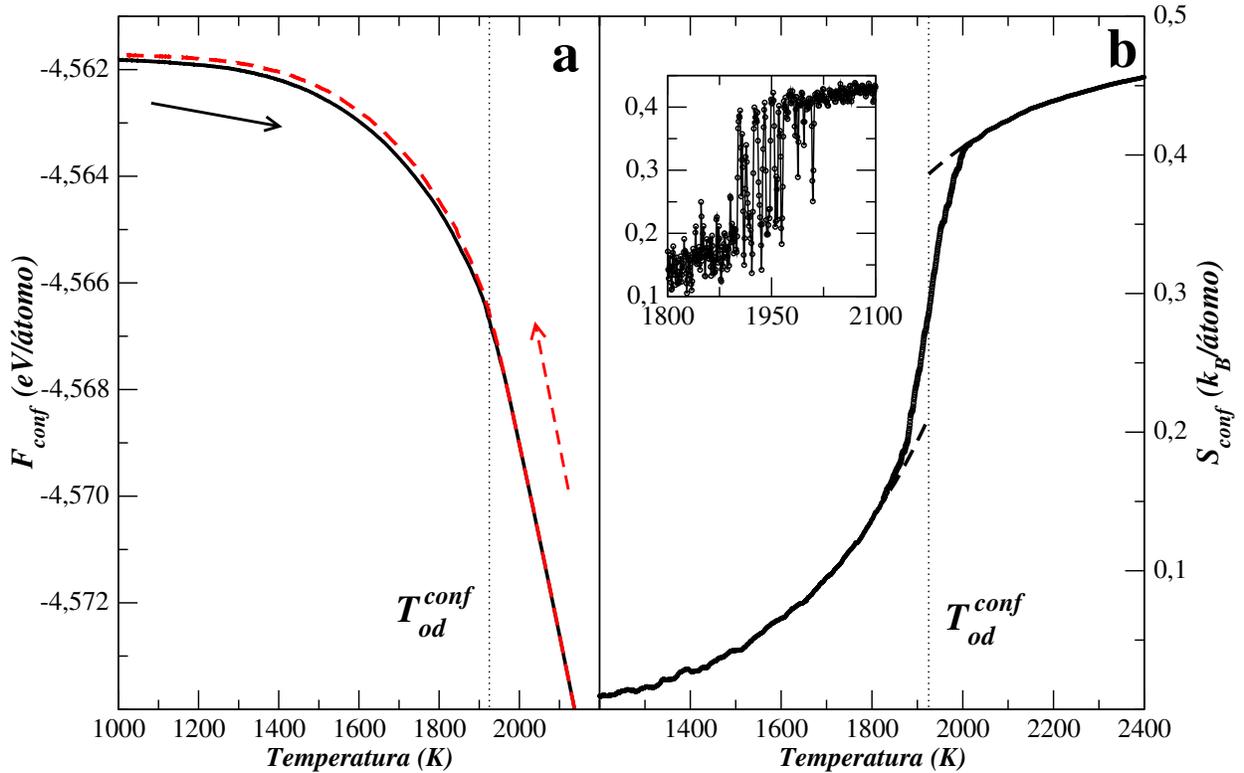


Figura 1.4. Energia livre e entropia versus temperatura para o caso configuracional. Em (a) a linha sólida (preta) e a linha tracejada (vermelha) correspondem aos processos de aquecimento e resfriamento para uma realização apenas. Em (b) a entropia é obtida por uma suavização do tipo *running average* sobre os dados  $-\Delta\langle F_{conf}\rangle/\Delta T$ . A temperatura OD é estimada em  $T_{od}^{conf} = 1925 \pm 30$ K. As curvas tracejadas são extrapolações de uma curva de ajuste obtida fora do intervalo de temperatura em que o sistema visita as duas fases. O *inset* mostra uma única realização na qual o intervalo de temperatura em que o sistema visita as duas fases fica evidente.

da energia livre de referência em  $T_0$  e pelo trabalho feito para levar o sistema desde  $\lambda = 1$  para qualquer  $\lambda < 1$ , podemos calcular  $F$  como função de  $T$  como mostra a figura 1.4.

A fim de estimar a energia dissipada calculamos o trabalho realizado para trazer o sistema desde uma temperatura infinita até  $10^3$  K. Como podemos ver na figura 1.4(a), a energia dissipada nos processos direto e inverso é menor que  $10^{-4}$  eV/átomo. A temperatura OD é estimada pelo centro da região em que o sistema visita as duas fases<sup>17</sup> como

<sup>17</sup> Como o sistema é finito, a barreira de energia livre que separa as duas fases é menor que aquela correspondente ao *bulk* [83]. Em nosso caso o tamanho da barreira e os tempos de simulação são tais que o sistema visita as duas fases em torno da transição.

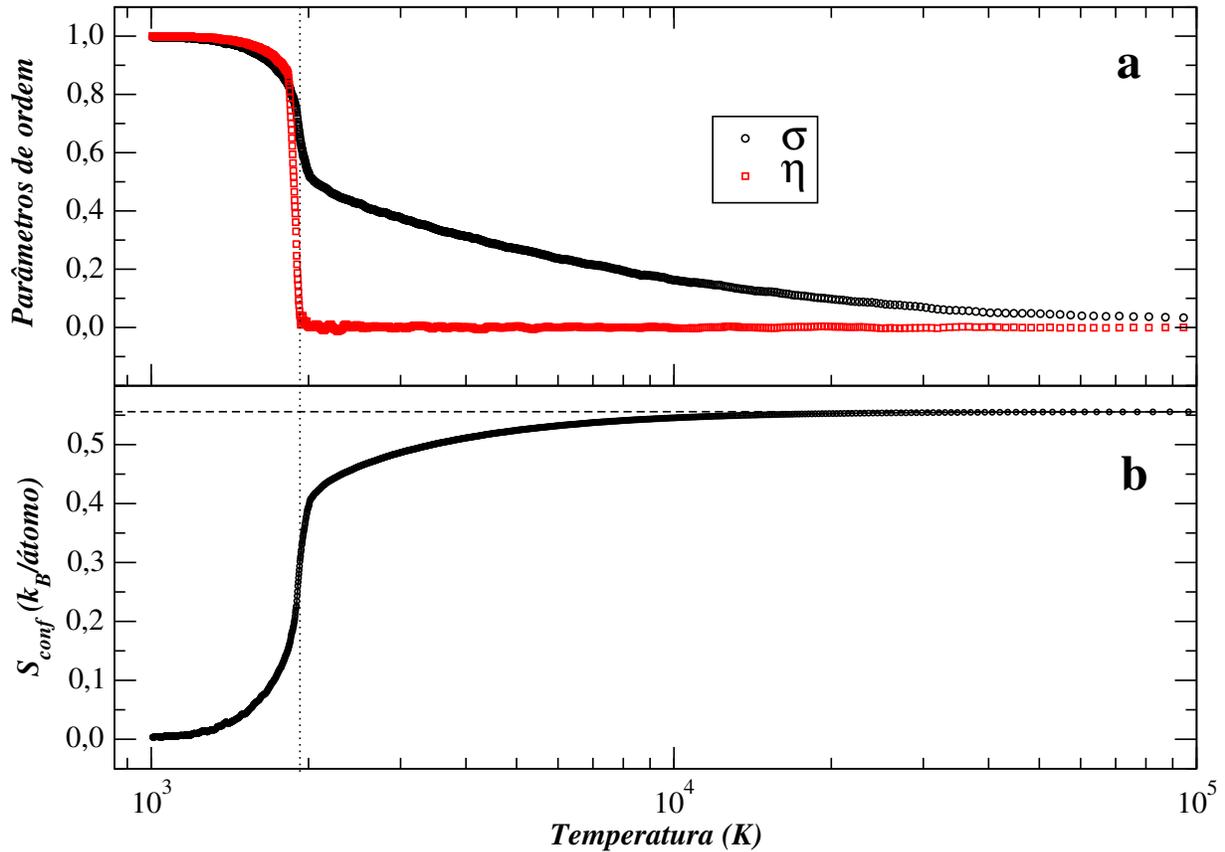


Figura 1.5. Parâmetros de ordem e entropia como função da temperatura em uma escala logarítmica para o caso configuracional. Os comportamentos da entropia e do  $\sigma$  como função da temperatura nos permitem estabelecer o mapeamento  $S_{conf}(\sigma)$ . A linha horizontal tracejada em (b) indica o limite de máxima entropia configuracional e a linha vertical indica a transição OD.

$T_{od}^{conf} = 1925 \pm 30$  K. (Neste caso a barra de erro é uma estimativa do intervalo de temperatura em que o sistema visita as duas fases). Notemos que a temperatura OD é consistente com o comportamento de equilíbrio das quantidades termodinâmicas da figura 1.3. A entropia configuracional, mostrada na figura 1.4(b), é obtida calculando-se numericamente  $-\Delta\langle F_{conf} \rangle / \Delta T$ , onde os *brackets* denotam uma média sobre amostras descorrelacionadas. Este procedimento é feito para reduzir o erro estatístico e as flutuações da derivada numérica. A fim de suavizar estes dados aplicamos o algoritmo *running average* [82]. As curvas tracejadas são extrapolações da entropia na região de metaestabilidade. As extrapolações são feitas a fim de evitar a mistura das entropias das duas fases, resultante da média sobre amostras, e assim obter um valor finito para a diferença de entropia configuracional na transição. A

diferença de entropia na transição OD é  $\Delta S_{conf}^{conf} = 0,18 \pm 0,01 \text{ k}_B/\text{átomo}$ . A barra de erro é uma estimativa do erro da curva de extrapolação. Na figura 1.5(a) mostramos o comportamento dos parâmetros de ordem para o mesmo experimento da figura 1.4. Vemos que o parâmetro de ordem de longo alcance cai a zero na transição, enquanto o parâmetro de ordem de curto alcance cai a um valor finito depois da transição e se aproxima de zero somente a temperaturas maiores que  $10^5 \text{ K}$ . Devido à persistência da ordem de curto alcance, a entropia atinge seu máximo somente neste limite de temperatura. Os comportamentos da entropia configuracional e do parâmetro de ordem de curto alcance, com a temperatura, nos permitem estabelecer uma relação entre estas duas quantidades. Esta relação será usada no cálculo das energias livres de referência para os outros casos que iremos estudar. Este resultado pode ser especialmente útil a pressões muito maiores, em que a temperatura OD é muito mais baixa que a do ponto de fusão [84].

### 1.4.2 Casos não relaxado, parcialmente relaxado e totalmente relaxado

Agora nos concentraremos nos casos em que os vínculos vibracionais são gradualmente relaxados. Quando vibrações são permitidas, o limite de temperatura infinita não é mais apropriado para ser tomado como referência para a energia livre, já que o sistema não permanece mais um sólido. A fim de localizar este limite e escolher temperaturas de referência apropriadas, realizamos uma série de experimentos de aquecimento e resfriamento como mostram as figuras 1.6 e 1.7. Na figura 1.6 mostramos o limite de estabilidade do sólido para o caso totalmente relaxado. O limite em que o sistema se torna líquido (fusão mecânica) é definido através da função delta de Lindemann [85, 86]  $\delta = \frac{1}{r_{nn}} \sqrt{\frac{2}{N(N-1)} \sum_{i<j} [\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2]}$ , onde  $r_{ij}$  é a distância entre os átomos  $i$  e  $j$  e  $r_{nn}$  é a distância média entre primeiros vizinhos. A temperatura na qual a função cresce abruptamente nos fornece o limite de estabilidade do sólido e um limite máximo para a temperatura de referência acima da transição. Na figura 1.7 mostramos os parâmetros de ordem de curto alcance em torno da transição OD para os três casos estudados. As temperaturas de referência acima e abaixo da transição foram escolhidas nos extremos destas curvas.

A energia livre total na temperatura de referência  $T_{ref}$  para os casos não relaxado, parcialmente relaxado e totalmente relaxado é calculada adicionando-se a contribuição vibracional e configuracional dos graus de liberdade como

$$F(T_{ref}) = F_{vib}(T_{ref}) - T_{ref} S_{conf}(\sigma(T_{ref})), \quad (1.11)$$

onde  $F_{vib}(T_{ref})$  é a energia livre calculada através do método AS usando-se um sistema de referência que não leva em consideração a entropia configuracional (cristal de Einstein) e

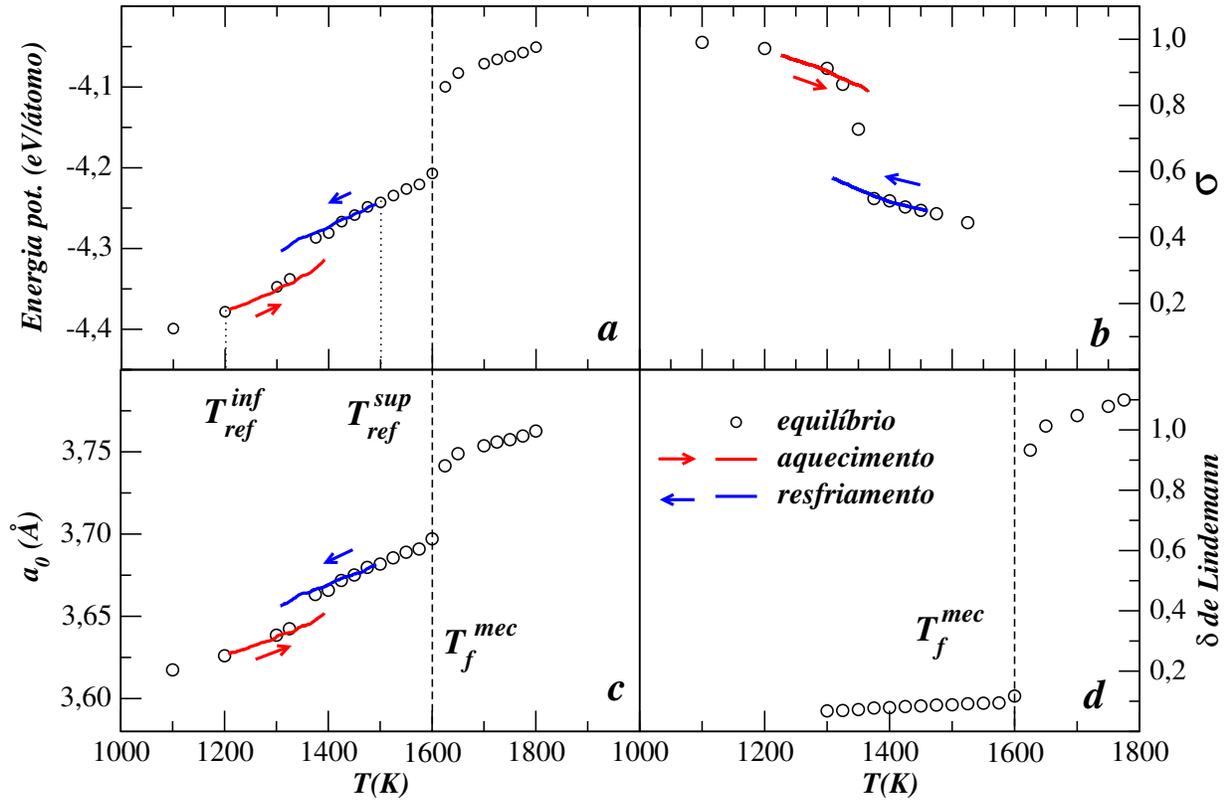


Figura 1.6. Quantidades termodinâmicas e estruturais em função da temperatura para o caso totalmente relaxado. Os círculos são experimentos de equilíbrio e as linhas são experimentos de aquecimento e resfriamento a uma taxa de 0,1 K/MCS.  $T_{ref}^{inf}$  e  $T_{ref}^{sup}$  são as temperaturas de referência escolhidas abaixo e acima da provável temperatura ordem-desordem.  $T_f^{mec}$  é a temperatura de fusão mecânica definida em  $\delta = 0,12$ . As barras de erro são menores que os círculos.

$S_{conf}$  é a entropia configuracional correspondente ao parâmetro de ordem de curto alcance em  $T_{ref}$ . O mapeamento entre  $S_{conf}$  e  $\sigma$  é obtido a partir da dependência de ambas quantidades com a temperatura usando-se os dados da figura 1.5. As energias livres de referência, obtidas pela equação 1.11, serão posteriormente usadas no método RS para calcular as energias livres em função da temperatura. Começando pela temperatura de referência mais baixa (alta), o método RS gera uma curva de energia livre para temperaturas maiores (menores). O cruzamento das duas curvas define a temperatura de transição OD. Estas temperaturas de transição são indicadas pelas linhas pontilhadas na figura 1.7. As barras de erro das temperaturas de transição são obtidas a partir das barras de erro da energia livre de referência da seguinte maneira [87]. O RS é realizado novamente a partir dos

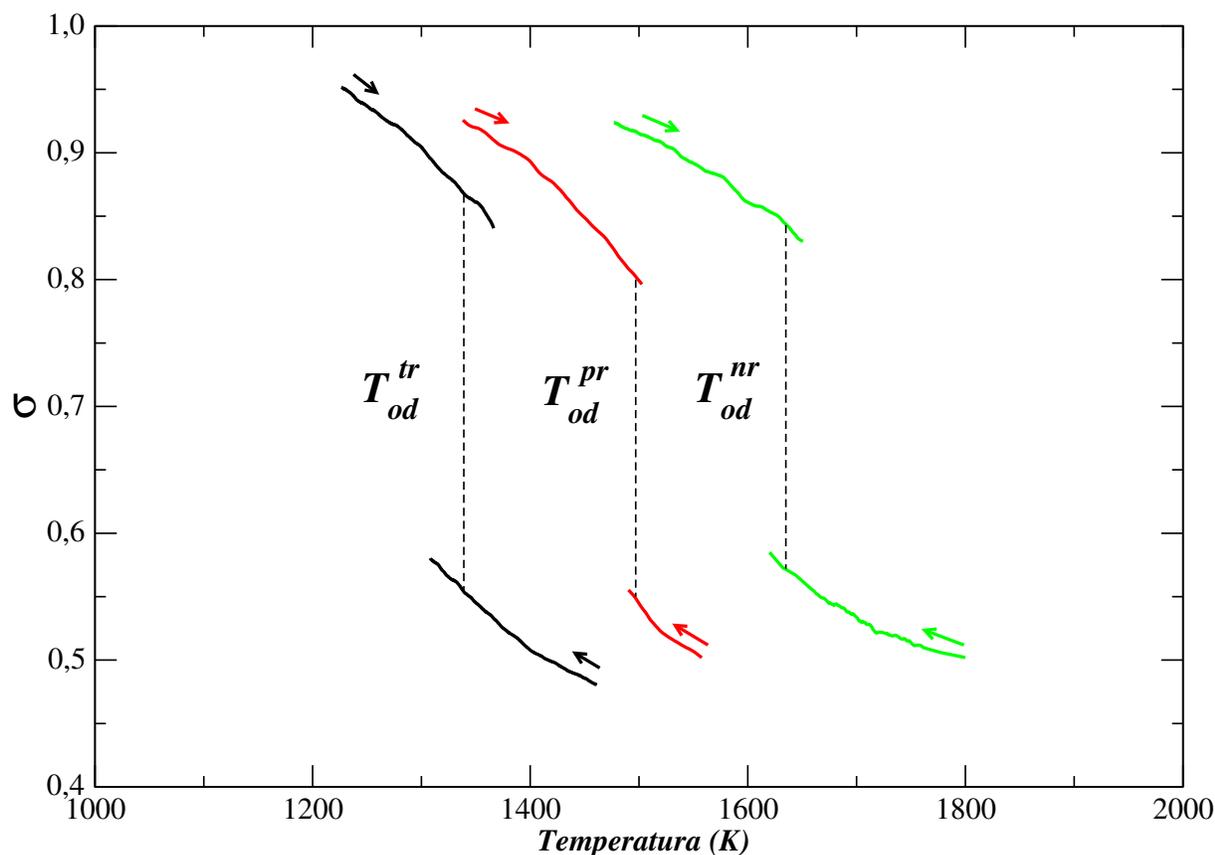


Figura 1.7.  $\sigma$  em função da temperatura em experimentos de aquecimento e resfriamento a uma taxa de 0,02 K/MCS. Da esquerda para a direita, as curvas representam os casos totalmente, parcialmente e não relaxado. As linhas tracejadas representam as temperaturas de transição ordem-desordem obtidas posteriormente pelo cruzamento das energias livres:  $T_{od}^{tr} = 1339 \pm 20$  K,  $T_{od}^{pr} = 1497 \pm 40$  K e  $T_{od}^{nr} = 1635 \pm 60$  K, respectivamente. Os dados foram suavizados pelo procedimento *running average*.

extremos das barras de erro da energia livre de referência dados pelo AS. A barra de erro da temperatura é obtida pelos dois pontos de intersecção mais afastados, entre os quatro pontos de intersecção das quatro curvas em torno da transição. Na seqüência discutiremos os detalhes dos cálculos e outros resultados.

A fim de calcular a contribuição do mecanismo de proporção de ligações na entropia vibracional calculamos a energia livre do sistema no caso não relaxado. Na figura 1.8 mostramos a entropia abaixo e acima da transição OD. A entropia é calculada numericamente como no caso configuracional. A temperatura OD obtida pelo cruzamento das duas curvas é  $T_{od}^{nr} = 1635 \pm 60$  K. Uma vez que a temperatura de transição é obtida, podemos determinar

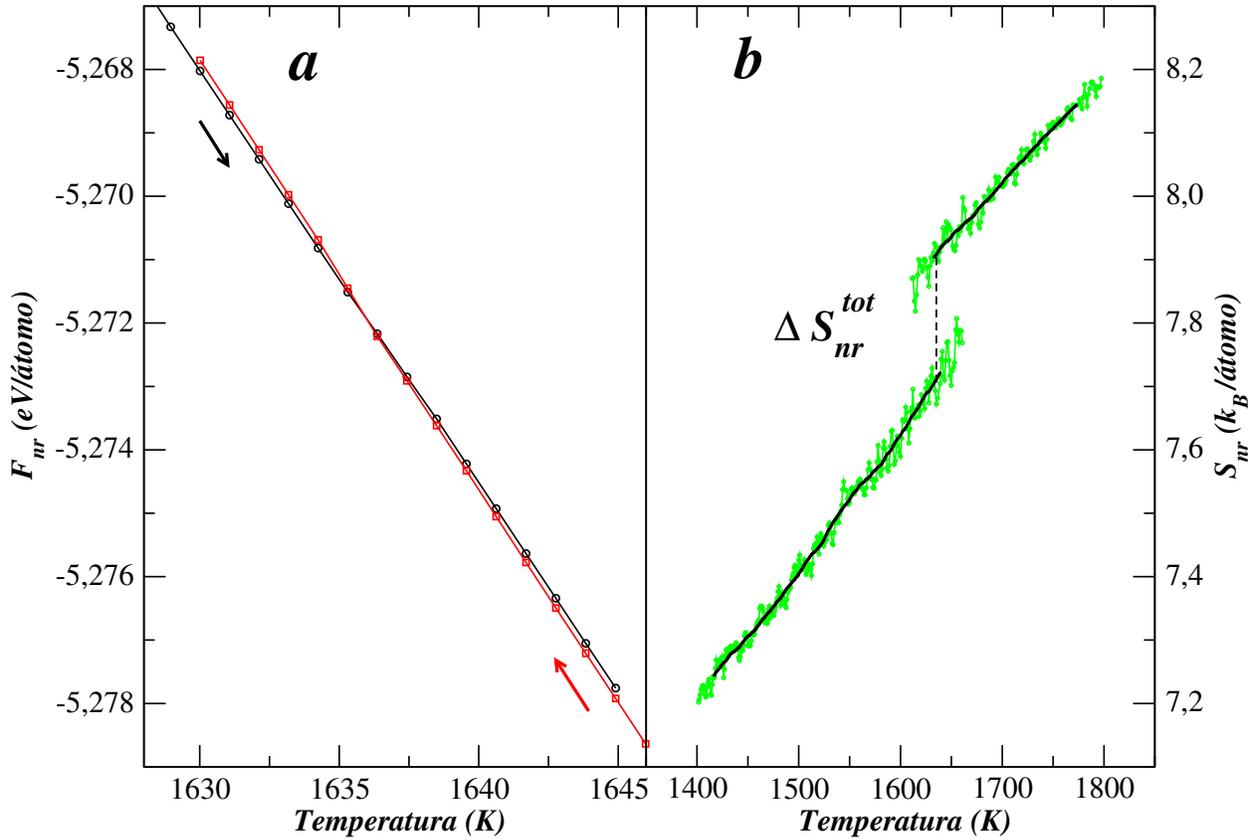


Figura 1.8. Energia livre e entropia como função da temperatura para o caso não relaxado. Em (a) o cruzamento das curvas de energia livre determina a temperatura de transição ordem-desordem. Em (b) a curva verde (com flutuações) é a entropia obtida por  $-\Delta\langle F_{nr}\rangle/\Delta T$ , enquanto a curva preta é o resultado da aplicação da suavização *running average*.

os parâmetros de ordem antes e depois da transição, através dos dados da figura 1.7, e calcular a diferença de entropia configuracional na transição. A diferença de entropia total e a diferença de entropia configuracional na transição são  $\Delta S_{nr}^{tot} = 0,20 \pm 0,02 k_B/\text{átomo}$  e  $\Delta S_{nr}^{conf} = 0,27 \pm 0,01 k_B/\text{átomo}$ . Portanto a diferença de entropia devido apenas às vibrações

$$\Delta S_{nr}^{vib} = \Delta S_{nr}^{tot} - \Delta S_{nr}^{conf}, \quad (1.12)$$

é  $-0,07 \pm 0,02 k_B/\text{átomo}$ . Esse valor negativo é consistente com os cálculos de entropia local dos autores Morgan et al. [37, 38], que concluíram que o aumento no número de átomos de Al como primeiros vizinhos de átomos de Ni ou Al, diminui a entropia vibracional.

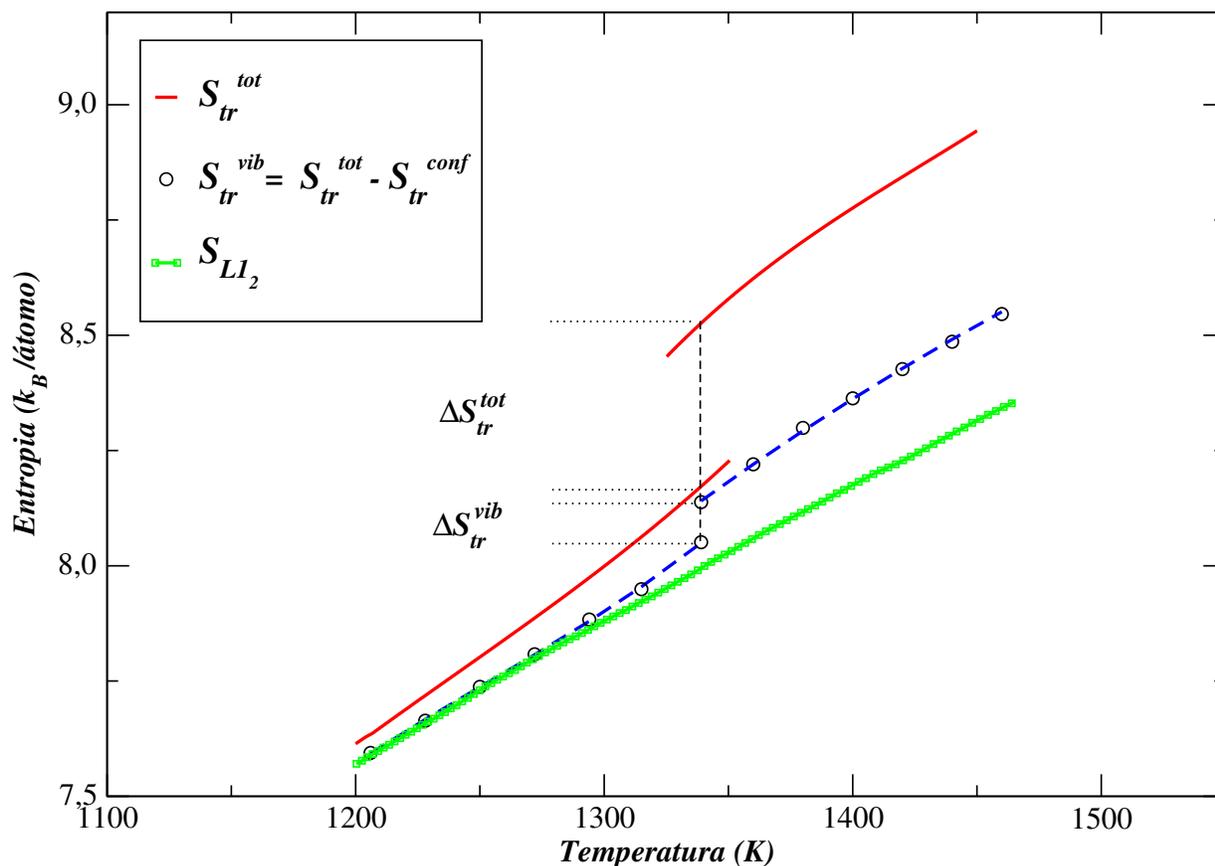


Figura 1.9. A curva vermelha (contínua) representa a entropia total no caso totalmente relaxado. A curva azul tracejada (curva de ajuste sobre os círculos pretos) representa a entropia vibracional no caso totalmente relaxado. A curva verde (quadrados) representa a entropia total da liga perfeitamente ordenada. A linha vertical tracejada representa a transição ordem-desordem.

O efeito combinado dos mecanismos de discrepância de tamanho atômico e proporção de ligações é estudado no caso parcialmente relaxado. A temperatura OD obtida pelo cruzamento das curvas de energia livre é  $T_{od}^{pr} = 1497 \pm 40$  K. A diferença de entropia total e a diferença de entropia configuracional na transição são  $\Delta S_{pr}^{tot} = 0,23 \pm 0,02$   $k_B/\text{átomo}$  e  $\Delta S_{pr}^{conf} = 0,22 \pm 0,01$   $k_B/\text{átomo}$ . Portanto a diferença de entropia vibracional, devido apenas à relaxação dos átomos a volume fixo, é  $0,01 \pm 0,02$   $k_B/\text{átomo}$ . Este resultado também é consistente com os autores Morgan et al. [37, 38], que observaram - em um experimento computacional em que se permitia relaxação local - que a entropia vibracional

“seems very flat, or even slightly increasing”<sup>18</sup> à medida que o número de átomos de Al, como primeiros vizinhos de átomos de Al ou Ni, aumenta.

Por último, o efeito de relaxação volumétrica, combinado com os efeitos de proporção de ligações e discrepância de tamanhos atômicos, é estudado através do caso totalmente relaxado. Na figura 1.9 mostramos a entropia total e a entropia vibracional para o caso totalmente relaxado e a entropia total vibracional para a fase totalmente ordenada L1<sub>2</sub>. A entropia vibracional no caso totalmente relaxado é obtida subtraindo-se a entropia configuracional da entropia total. Uma comparação da entropia vibracional da fase desordenada com a entropia vibracional da fase ordenada nos mostra como a entropia vibracional aumenta com a desordem: a diferença entre estas duas curvas é devido às vibrações do sistema desordenado. Na temperatura de transição, os saltos nas entropias total e configuracional correspondem aos seguintes valores  $\Delta S_{tr}^{tot} = 0,35 \pm 0,02$  k<sub>B</sub>/átomo e  $\Delta S_{tr}^{conf} = 0,27 \pm 0,01$  k<sub>B</sub>/átomo. Portanto a diferença de entropia vibracional na transição é  $\Delta S_{tr}^{vib} = 0,08 \pm 0,02$  k<sub>B</sub>/átomo.

Este resultado mostra que quando permitimos a relaxação volumétrica, a diferença de entropia vibracional corresponde a 25% da diferença de entropia total. Além disso, o aumento de entropia vibracional é acompanhado por um aumento no volume de 1,2%. Este resultado, em conjunto com o aumento relativamente pequeno da entropia no caso parcialmente relaxado, indica que o mecanismo de relaxação volumétrica é o mecanismo responsável pelo aumento de entropia vibracional neste modelo da liga Ni<sub>3</sub>Al. O aumento repentino do volume com a desordem é consistente com os experimentos [49, 50, 51] e os trabalhos teóricos [22, 35, 36, 47, 48]. O resultado de que a diferença de entropia vibracional é finita e positiva na transição OD é consistente com todos os experimentos [11, 29] e com a maioria dos trabalhos teóricos [33, 34, 35, 36], os quais observam uma diferença de entropia vibracional positiva entre as fases totalmente desordenada (metaestável) e totalmente ordenada (L1<sub>2</sub>).

A temperatura OD no caso totalmente relaxado é aproximadamente 30% menor que a temperatura OD calculada quando apenas os graus de liberdade configuracionais são considerados. Os autores Ozoliņš, Wolverton e Zunger [23] propuseram uma relação entre a temperatura OD calculada considerando-se apenas os graus de liberdade configuracionais e a temperatura OD determinada ao se incluir vibrações,

$$T_{od}^{conf+vib} \approx T_{od}^{conf} \left( 1 + \frac{\Delta S_{tr}^{vib}}{\Delta S_{conf}} \right)^{-1}. \quad (1.13)$$

Aplicando os resultados de nossos cálculos na equação (1.13), a saber,  $T_{od}^{conf} = 1925$  K,  $\Delta S_{conf}^{conf} = 0,18$  k<sub>B</sub>/átomo e  $\Delta S_{tr}^{vib} = 0,08$  k<sub>B</sub>/átomo, encontramos  $T_{od}^{conf+vib} = 1333$  K. Este resultado difere da temperatura OD obtida pelo cruzamento das energias livres em menos de 1%. Apesar da equação 1.13 ser sensível às incertezas de  $\Delta S$ , a concordância é notável.

<sup>18</sup> “parece constante, ou mesmo aumentar levemente”.

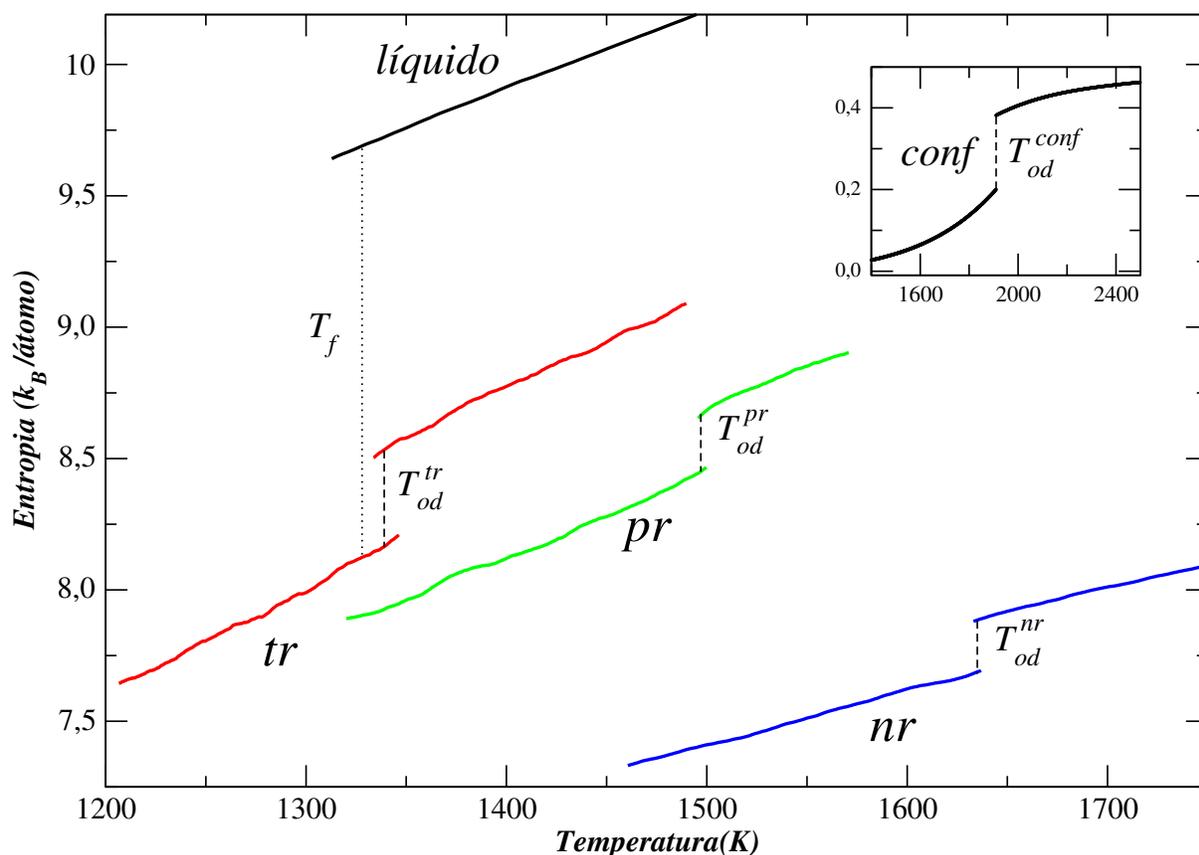


Figura 1.10. Entropia em função da temperatura para a fase líquida e para os casos totalmente relaxado (*tr*), parcialmente relaxado (*pr*), não relaxado (*nr*) e configuracional (*conf*). A linha pontilhada representa a temperatura de fusão termodinâmica  $T_f$  e as linhas tracejadas representam as temperaturas de transição ordem-desordem  $T_{od}$ .

Finalmente, a fim de comparar as mudanças de entropia e temperatura ordem-desordem para todos os casos estudados (e também para a fase líquida) mostramos, na figura 1.10, a entropia como função da temperatura.

## 1.5 Conclusões

Neste capítulo exploramos extensivamente os métodos ligação adiabática, escalamento reversível e Monte Carlo, desenvolvendo uma metodologia para calcular energias livres vibracionais e configuracionais em função da temperatura para ligas substitucionais. A metodologia também é usada para quantificar as contribuições de três mecanismos na entropia vibracional através da imposição de vínculos na dinâmica. Através da relaxação sucessiva dos vínculos configuracionais e estruturais, quantificamos tanto a entropia configuracional como a entropia vibracional associada aos mecanismos de proporção de ligações, discrepância de tamanhos atômicos e relaxação volumétrica. Aplicamos a metodologia para calcular a diferença de entropia vibracional na transição ordem-desordem de um modelo *tight-binding* para a liga  $\text{Ni}_3\text{Al}$  obtendo os seguintes resultados. Quando permitimos que os átomos troquem de posição e vibrem em torno da rede cristalina ideal, a diferença de entropia vibracional é  $-0,07k_B/\text{átomo}$ . Isto indica que o mecanismo de proporção de ligações diminui as vibrações atômicas totais na transição. Quando permitimos que os átomos troquem de posição e vibrem em torno de suas posições de equilíbrio, a entropia vibracional na transição OD essencialmente não varia. Isto indica que o efeito de discrepância de tamanhos atômicos, acoplado com o efeito de proporção de ligações, essencialmente não altera a entropia vibracional na transição. No entanto, quando os vínculos de trocas interatômicas, relaxação das posições e volume da supercélula são relaxados, a diferença de entropia vibracional na transição ordem-desordem é  $+0,08k_B/\text{átomo}$ . Este valor é substancial quando comparado com a diferença de entropia configuracional de  $+0,27k_B/\text{átomo}$  e indica que a relaxação volumétrica é o mecanismo responsável pelo aumento na entropia vibracional na transição OD. Um resultado particularmente relevante é que a temperatura de transição OD, calculada quando todos os vínculos são relaxados, é 30% menor que a temperatura OD calculada somente quando os graus de liberdade configuracionais são ativados. Este resultado corrobora a importância dos graus de liberdade vibracionais na determinação de diagramas de fase precisos. Em uma perspectiva ampla, como a metodologia não se limita a uma estrutura cristalina e estequiometria particulares, pode ser aplicada a qualquer liga substitucional de n-componentes. Por ser essencialmente exata, a metodologia é especialmente útil para a determinação de diagramas de fases precisos.



## Capítulo 2

### *Propriedades Não Físicas de Ligas L1<sub>2</sub> Descritas por Potenciais Semiempíricos Tight-Binding*

Neste capítulo calculamos energias de defeitos planares do tipo fronteiras de domínios em oposição de fase (*antiphase boundaries* APB) e falhas de empilhamento (*stacking faults* SF) para os compostos Ni<sub>3</sub>Al, Cu<sub>3</sub>Au e Au<sub>3</sub>Cu. Os cálculos foram realizados através de potenciais semiempíricos amplamente utilizados, obtidos através de uma aproximação de segundos momentos de um modelo *tight-binding*, e adotando-se diversas parametrizações destes potenciais encontradas na literatura. Nossos cálculos mostram que as energias dos defeitos do tipo APB no plano (001) são menores que as energias do estado fundamental para todas as ligas estudadas. Além disso, realizamos simulações de Monte Carlo permitindo trocas interatômicas e observamos que o sistema escolhe configurações do tipo APB com energias abaixo da energia do estado fundamental. Estes resultados indicam que a fase termodinamicamente estável, obtida através desses potenciais, não corresponde à fase L1<sub>2</sub> verificada experimentalmente a baixas temperaturas.

### 2.1 Introdução

Muitas propriedades de compostos ordenados na fase L1<sub>2</sub> são determinadas por energias de defeitos planares do tipo APB e SF [65, 88, 89, 90]. Por exemplo, a energia de falha de empilhamento instável (*unstable stacking fault*) é muito importante na determinação do comportamento dúctil ou rígido de um material, através do critério de Rice [91], e a energia APB determina o plano de deslizamento preferido, sendo importante na descrição de deformações plásticas e fratura de materiais [45, 92, 93, 94]. Estes defeitos desempenham papel central na nanociência porque são responsáveis pela estabilidade e coesão de materiais, assim como suas propriedades óticas e de transporte [95, 96, 97]. Além disso, a energia de defeitos planares é muito importante na dinâmica de nanoestruturas tais como nanoaglomerados (*nanoclusters*) [98], nanopartículas [99] e nanofios [100]. É importante notar que

estes trabalhos [98, 99, 100] utilizam o mesmo potencial analisado neste estudo.

Simular defeitos planares através de métodos ab initio [6, 101] seria desejável devido à sua presumida maior precisão, mas como este tipo de simulação envolve um número de átomos da ordem de milhares, devido à natureza estendida dos defeitos, a abordagem ab initio se torna proibitiva (2009). Logo, a descrição de defeitos planares através de potenciais semiempíricos é virtualmente obrigatória. Uma vez escolhido o potencial-modelo, é condição essencial que ele deva ao menos reproduzir a energia dos defeitos planares, se estivermos interessados em descrever e interpretar corretamente os processos de ordem-desordem associados a estes defeitos. Este trabalho reporta falhas notáveis de potenciais semiempíricos *tight-binding* [39, 62, 63, 102] no cálculo de energias de defeitos planares em ligas do tipo  $A_3B$  estruturadas na fase  $L1_2$ .

Na simulação de defeitos estendidos, as condições que um potencial semiempírico deve satisfazer depende dos objetivos do cálculo [65]. Portanto, se estivermos interessados no estudo de APB e SF devemos incluir na base de dados, usada para parametrizar o potencial, a energia de várias estruturas APB e SF. Como observado pelos autores nas referências [91, 103, 104, 105], se não incluirmos na base de dados as APB e SF, *pode-se* obter potenciais que descrevem energias planares com grandes desvios em relação aos valores experimentais. Por outro lado, existem potenciais *tight-binding* cujos parâmetros não foram obtidos a partir de uma base de dados com APB e SF, mas descrevem, ao menos qualitativamente, falhas de empilhamento no caso de metais puros [91, 106]. É conveniente mencionar que em [107] comenta-se que a falha APB pode não ser descrita corretamente por potenciais semiempíricos, devido à magnitude relativamente baixa de sua energia. Todas essas considerações estão relacionadas à transferibilidade do potencial. De acordo com Brenner [108], a função potencial deve ser capaz de descrever, ao menos qualitativamente, estruturas não incluídas na base de dados. Veremos que os potenciais desenvolvidos por Cleri e Rosato [39, 62] e Papanicolaou et al. [63, 102] não possuem esta propriedade de transferibilidade para tratar estruturas que possuem defeitos estendidos do tipo APB e SF. Por outro lado, o potencial de Finnis-Sinclair, parametrizado por Vitek et al. [65] a partir de uma base de dados que inclui defeitos planares, descreve os defeitos estendidos do tipo APB e SF.

Os potenciais considerados neste trabalho são baseados em uma aproximação de segundos momentos de um modelo *tight-binding* (apêndice C) e possuem a seguinte forma funcional

$$E_c = \sum_{i=1}^N \left\{ \sum_{j \neq i}^N A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)} - \left[ \sum_{j \neq i}^N \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)} \right]^{1/2} \right\}, \quad (2.14)$$

onde o primeiro somatório é composto por funções de pares e representa a repulsão iônica devido principalmente ao princípio de exclusão de Pauli. Já o termo correspondente à raiz

quadrada representa a atração devido à estrutura de banda. As funções de pares dentro da raiz quadrada representam as integrais de *hopping* entre os vizinhos do átomo  $i$ .  $N$  é o número total de átomos,  $r_{ij}$  é a distância entre os átomos  $i$  e  $j$  das espécies químicas  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente (onde  $\alpha$  e  $\beta$  representam os átomos majoritários e minoritários) e o alcance da interação é até os quintos primeiros vizinhos. Geralmente  $r_0^{\alpha\beta}$  é um parâmetro fixo (exceto na referência [102] onde é um parâmetro ajustável).  $A_{\alpha\beta}$ ,  $\xi_{\alpha\beta}$ ,  $p_{\alpha\beta}$  e  $q_{\alpha\beta}$  representam 12 parâmetros que são ajustados utilizando-se quantidades físicas de uma base de dados obtida experimentalmente [39, 62] ou através de cálculos ab initio [63, 102] (ver tabela C.4 para o Ni<sub>3</sub>Al). Em particular as bases de dados citadas acima [39, 62, 63, 102] compreendem apenas quantidades físicas de equilíbrio, como o parâmetro de rede, a energia de coesão e constantes elásticas.

Neste capítulo mostramos que estes potenciais semiempíricos do tipo *tight-binding*,<sup>19</sup> construídos a partir de uma base de dados sem estruturas APB e SF, não apenas resultam em grandes desvios em relação aos dados experimentais disponíveis, mas em valores negativos - não físicos - para energias do tipo APB e SF. Estudamos as seguintes ligas com as respectivas parametrizações: Ni<sub>3</sub>Al [62] e Cu<sub>3</sub>Au [39] parametrizadas por Cleri e Rosato a partir de uma base de dados experimental, e Ni<sub>3</sub>Al [63], Cu<sub>3</sub>Au [102] e Au<sub>3</sub>Cu [102] parametrizadas por Papanicolaou et al. a partir de uma base de dados obtida por métodos ab initio. Pelo nosso conhecimento não há referência na literatura sobre as limitações destes potenciais [39, 62, 63, 102] na descrição de defeitos do tipo APB e SF em compostos intermetálicos estruturados na fase L1<sub>2</sub>.

## 2.2 Geometria e detalhes computacionais

Em um material real, um defeito do tipo APB é definido como uma superfície que separa duas regiões, ou domínios, com mesma ordem estrutural e química (configuracional) [109]. As APB são formadas nos processos de nucleação e crescimento da fase L1<sub>2</sub>, quando dois domínios que crescem simultaneamente não se *encaixam* exatamente na interface devido à degenerescência das sub-redes [110]. Como resultado, a identidade dos vizinhos dos átomos próximos ao plano muda e a energia associada à APB é geralmente alta em um material real [110]. Contudo, existem casos em que a energia das APB é relativamente baixa e até mesmo negativa. Por exemplo, Rosengaard e Skriver [111] calcularam energias do tipo APB no plano (001) para os compostos Cu<sub>3</sub>Pd, Cu<sub>3</sub>Al e Ag<sub>3</sub>Mg, usando cálculos ab initio e obtiveram valores negativos. Estes resultados são consistentes com as estruturas observadas experimentalmente como *one-dimensional long-period superstructures*. Estas superestruturas unidimensionais de longo período são baseadas na fase L1<sub>2</sub> e podem ser vistas como

<sup>19</sup> Especificamente potenciais de Gupta (apêndice C).

arranjos periódicos de APB no plano (001) [111].

Computacionalmente pode-se construir uma APB no plano (001) ao se transladar uma das metades da supercélula computacional pelo vetor de cisalhamento  $\mathbf{a} = 0,5a_0[1, 1, 0]$  no plano cúbico (001), como podemos ver na representação esquemática da figura 2.11(a). Esta operação não muda a natureza e a distância dos primeiros vizinhos de todos os átomos.

Além da falha APB no plano (001), consideramos também as falhas geradas nos planos de empacotamento máximo (*close-packed planes*) (111). Tais falhas são: APB no plano (111), e as falhas de empilhamento do tipo super-rede intrínseca (*superlattice intrinsic stacking fault* SISF) e complexa (*complex stacking fault* CSF) [109]. Estas falhas são geradas pela translação da metade superior da supercélula pelos seguintes vetores  $\mathbf{b} = 0,5a_0[0, 1, -1]$ ,  $\mathbf{c} = a_0/3[-1, 2, -1]$  e  $\mathbf{d} = a_0/6[1, -2, 1]$ , respectivamente, como pode ser visto na figura 2.12.

Alternativamente, podemos imaginar a geração destas falhas a partir da fase  $L_{12}$ , construída ao se empilhar planos do tipo  $A, B, C$  na direção diagonal  $[1, 1, 1]$ . Uma APB(111) é formada pela troca de identidade química entre os átomos minoritário-majoritário conectados pelo vetor  $\mathbf{b}$ , como pode ser visto na figura 2.12. A seqüência de empilhamento  $ABCABC\dots$  muda para  $ABC\dots ABC||A'B'C'\dots A'B'C'$ , onde o duplo traço vertical representa a falha e o apóstrofo indica que apenas a identidade dos átomos minoritário-majoritário conectados pelo vetor  $\mathbf{b}$  é trocada. Isto implica que os átomos minoritários da camada mais próxima à falha se tornam primeiros vizinhos.

A falha de empilhamento do tipo SISF é criada quando a operação de cisalhamento causa a seguinte mudança nas camadas:  $A \rightarrow B$ ,  $B \rightarrow C$  e  $C \rightarrow A$ , i.e., a seqüência perfeita muda para  $BCABC\dots ABC||BCABC\dots ABC$  [88]. Esta operação conserva os primeiros vizinhos de todos os átomos. Em contraste com as APB's, as falhas de empilhamento SISF e CSF não conservam a estrutura fcc subjacente. A CSF é criada quando aplicamos a seguinte operação de translação nas camadas:  $A \rightarrow B'$ ,  $B \rightarrow C'$  e  $C \rightarrow A'$ , mudando a seqüência perfeita para  $BCABC\dots ABC||B'C'A'B'C'\dots A'B'C'$ . O apóstrofo indica que esta operação é equivalente a aplicar uma SISF seguida por uma troca apropriada de identidade química dos átomos minoritário-majoritário, como pode ser visto através da operação de cisalhamento pelo vetor  $\mathbf{d}$  na figura 2.12. Isto implica que os átomos minoritários das camadas mais próximas se tornam primeiros vizinhos.

Calculamos a energia dos defeitos planares  $E_{dp}$  [112] através da equação

$$E_{dp} = \frac{E_{tot}(\text{defeito}) - E_{tot}(\text{bulk})}{2A_{dp}}, \quad (2.15)$$

onde  $E_{tot}(\text{defeito})$  é a energia potencial total do cristal com o defeito correspondente: APB(001), APB(111), SISF ou CSF;  $E_{tot}(\text{bulk})$  é a energia potencial total da supercélula perfeita (fase  $L_{12}$ ) e  $A_{dp}$  é a superfície do defeito (o fator 2 é devido às condições periódicas de contorno). Como veremos na próxima seção, a relaxação atômica é um importante fator

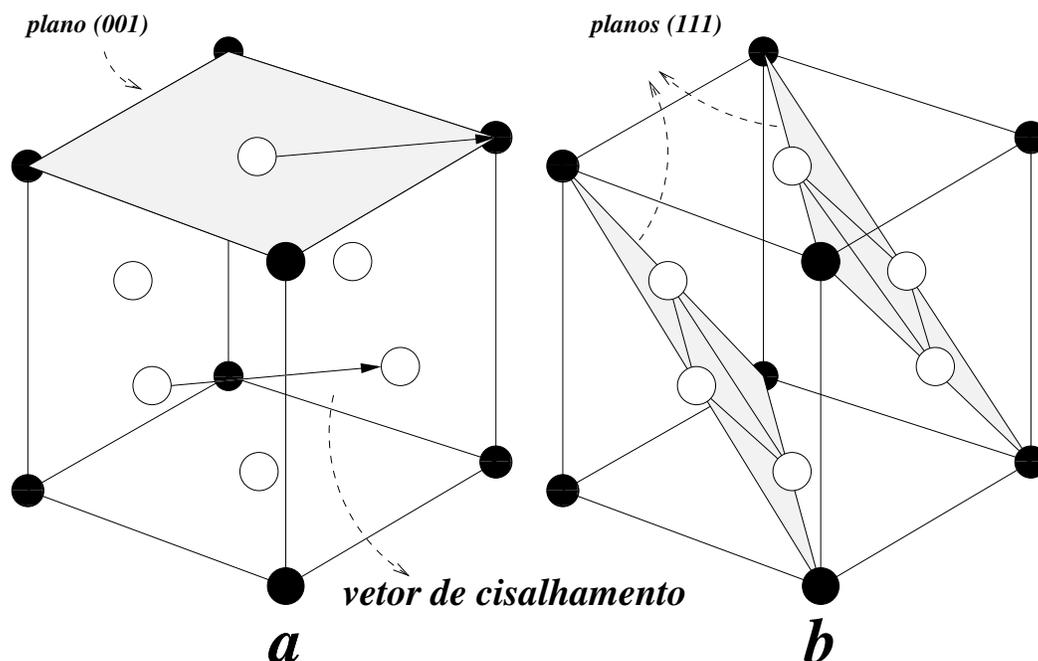


Figura 2.11. Estrutura fcc e fase  $L1_2$ . As faces e os vértices do cubo são ocupados pelos átomos majoritários e minoritários, respectivamente. Em (a) uma APB no plano (001) é criada pela translação dos átomos pelo vetor de cisalhamento indicado. Em (b) vemos dois dos planos de máximo empacotamento no plano (111).

no cálculo de energias APB e SF, portanto realizamos simulações de Monte Carlo a temperatura constante, permitindo a relaxação dos átomos em torno das posições de equilíbrio. Implementamos a dinâmica de Metropolis [57], onde o novo estado é obtido a partir do estado anterior pela escolha aleatória de um átomo e fazendo um deslocamento aleatório dentro de um cubo centrado na posição anterior. As energias dos dois estados são calculadas e o novo estado é aceito ou rejeitado de acordo com o fator de Metropolis. Relaxamos as coordenadas atômicas em uma temperatura de 0,1 K. Não relaxamos a supercélula porque este efeito pode ser desprezado [112]. A fim de confirmar a validade do nosso código, comparamos nossos cálculos com os resultados de Skinner et al. [112] e Vitek et al. [65], verificando uma concordância exata.

Simulamos os seguintes tamanhos de supercélula: 6912 e 9216 átomos para as falhas APB(001) e APB(111), respectivamente, e 8448 átomos para as falhas SISF e CSF. Em todas as simulações utilizamos condições periódicas de contorno. A distância entre duas APB corresponde a 12 camadas e entre duas falhas de empilhamento a 11 camadas. Estas

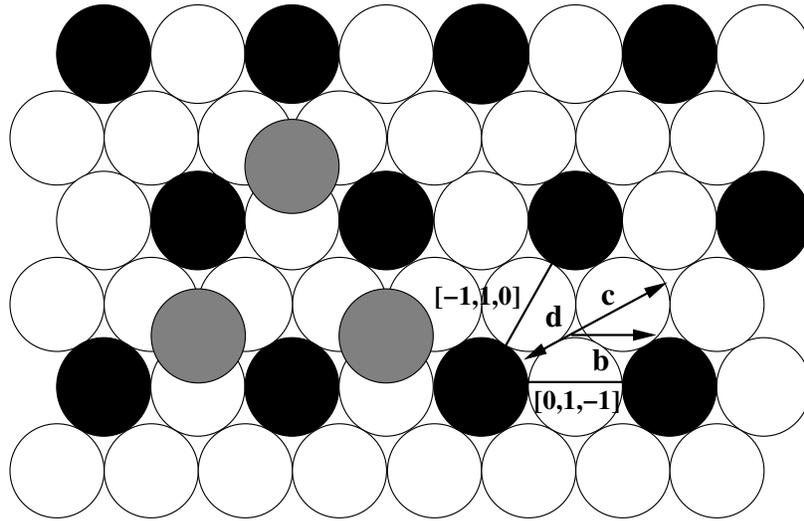


Figura 2.12. Planos de máximo empacotamento vistos na direção  $[1,1,1]$ . Círculos vazios denotam a posição dos átomos majoritários e círculos cheios a posição dos átomos minoritários. Círculos sombreados e pretos indicam átomos minoritários das camadas acima e abaixo, respectivamente. Os vetores de translação  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  e  $\mathbf{d}$  geram os defeitos planares APB(111), SIFS e CSF, respectivamente.

distâncias são tais que um átomo equidistante das duas superfícies com defeito pode ser considerado um átomo no *bulk*. Além disso, o raio de corte do potencial é  $r_c = 1,65a_0$  e a distância entre duas camadas consecutivas no plano (001) é  $0,5a_0$ , e entre duas camadas consecutivas no plano (111) é de aproximadamente  $0,57a_0$ . Finalmente, nas experiências de aquecimento e resfriamento em que permitimos apenas a troca de identidade química entre os átomos, escolhemos uma supercélula de 500 átomos. Em todos os experimentos numéricos simulamos sistemas maiores e não verificamos efeitos de tamanho significativos.

## 2.3 Resultados e discussão

A fim de comparar o comportamento de três potenciais *tight-binding* para o  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , calculamos a energia de defeitos planares (equação 2.15) como função do deslocamento relativo de dois blocos de átomos deslizando no plano (0,0,1) na direção  $[1,1,0]$ . Os resultados são mostrados na figura 2.13. Notamos claramente que os potenciais de Cleri e Rosato (parametrização experimental EP) e Papanicolaou et al. (parametrização ab initio AIP) resultam em valores negativos nas proximidades do módulo do vetor de cisalhamento  $\mathbf{a}$ . Por outro lado, o potencial de Finnis-Sinclair (FS), parametrizado por Vitek et al. [65], resulta

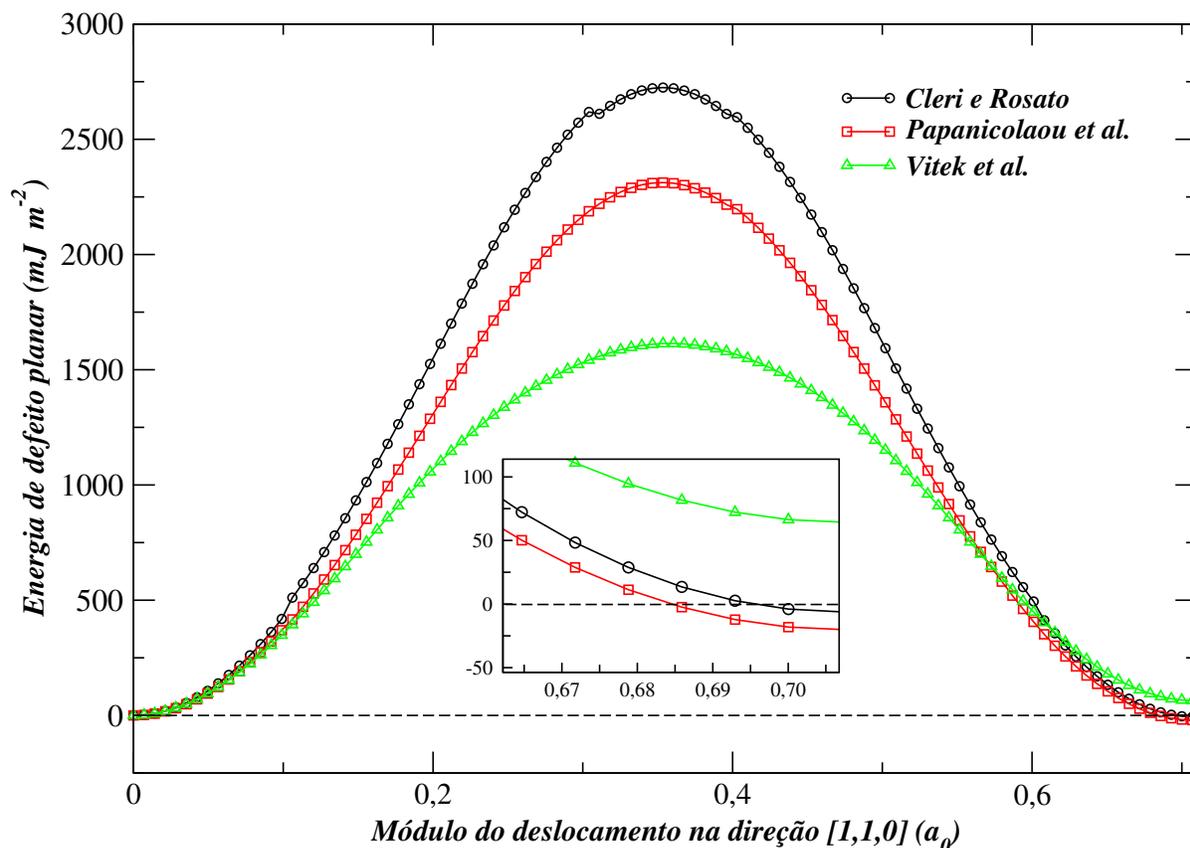


Figura 2.13. Energia de defeito planar no plano (001) em função do módulo de deslocamento na direção (1,1,0) para a liga  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Os três potenciais referidos são: Cleri e Rosato [62], Papanicolaou et al. [63] e Vitek et al. [65]. As discontinuidades das curvas são devido ao raio de corte. No *inset* vemos a troca de sinal nas duas curvas inferiores, à medida que a translação se aproxima do vetor  $\mathbf{a}$ .

em valor positivo para qualquer deslocamento. Ressaltemos que a energia correspondente ao deslocamento total  $\mathbf{a}$  é a própria energia APB no plano (001).

Escolhemos o potencial de Finnis-Sinclair porque compartilha com os potenciais de Cleri e Rosato e Papanicolaou et al. [estes dois últimos são também referidos como potenciais de Gupta (apêndice C)] o termo repulsivo de pares e o termo atrativo do tipo raiz quadrada. Este termo tem como origem a aproximação de segundos momentos para a densidade de estados local de um modelo *tight-binding* [62, 64, 113]. A única diferença estrutural entre estas duas classes de potenciais do tipo *tight-binding* é a forma funcional do potencial. Cleri e Rosato [62] e Papanicolaou et al. [63] utilizam exponenciais como funções de ajuste,

Tabela 2.1 - Energia de defeitos planares da liga Ni<sub>3</sub>Al. Energia em  $mJm^{-2}$ .

método para Ni <sub>3</sub> Al	APB(001)	APB(111)	SISF	CSF
TB-EP(não relaxado) <sup>a</sup>	-6,13	152,7	255,6	420,9
(relaxado) <sup>a</sup>	-6,17	126,9	248,5	392,8
TB-AIP(não relaxado) <sup>b</sup>	-20,0	281,4	21,2	301,5
(relaxado) <sup>b</sup>	-20,4	208,5	16,7	228,1
TB-FS(não relaxado) <sup>c</sup>	64,4	254,6	13,9	211,6
(relaxado) <sup>c</sup>	53	226	11,4	189
ab initio <sup>d</sup>	137	240	147	308
experimento <sup>e</sup>	200	237	x	250
experimento	90±5 <sup>f</sup>	111±15 <sup>f</sup>	10±5 <sup>g</sup>	x
experimento <sup>h</sup>	104±15	175±15	6±0,5	235±40

<sup>a</sup> Cleri e Rosato (1993) [62].

<sup>b</sup> Papanicolaou et al.(2003) [63].

<sup>c</sup> Vitek et al. (1991) [65].

<sup>d</sup> Rosengaard e Skriver (1994) [111].

<sup>e</sup> Veyssièrè et al. (1985) [114].

<sup>f</sup> Douin et al. (1986) [115].

<sup>g</sup> Veyssièrè et al. (1985) [116].

<sup>h</sup> Karnthaler et al. (1996) [90].

enquanto Vitek et al. [65] utilizam polinômios. Portanto, de um ponto de vista fundamental, não há diferença entre estes dois potenciais. A diferença crítica entre os resultados da figura 2.13 vem exclusivamente do fato de que os parâmetros do potencial de Vitek et al. são ajustados para reproduzir também as energias APB e SF, enquanto os parâmetros dos potenciais de Cleri e Rosato e Papanicolaou et al. não.

Na tabela 2.1 apresentamos as energias das APB(001), APB(111), SISF e CSF para o Ni<sub>3</sub>Al, obtidas por vários métodos e para geometrias com coordenadas relaxadas e não relaxadas. O principal resultado da tabela é o valor negativo para a APB(001), mostrando a incapacidade dos potenciais *tight-binding* em reproduzir este defeito. Além disso, vemos uma enorme discrepância entre o valor experimental para a energia SISF e o valor obtido através do potencial de Cleri e Rosato. Por outro lado, notamos que o potencial de Vitek et al. [65] não resulta em nenhum resultado não físico.

A tabela 2.2 mostra as energias de defeitos planares calculadas para as ligas Au<sub>3</sub>Cu e Cu<sub>3</sub>Au.<sup>20</sup> O principal resultado da tabela é que todas as correspondentes energias APB(001) são negativas. Além disso, para cada parametrização verificamos pelo menos duas energias

<sup>20</sup> Devemos mencionar uma inconsistência na referência [62]. O parâmetro de rede  $a_0 = 3,615 \text{ \AA}$  da liga Cu<sub>3</sub>Au, listado na tabela VI desta referência, não minimiza a energia de coesão. O  $a_0$  que minimiza a energia é  $a_0 = 3,736 \text{ \AA}$  e está implicitamente presente na tabela I da mesma referência através da relação  $r_0 = a_0/\sqrt{2}$ .

Tabela 2.2 - Energia de defeitos planares para várias ligas L1<sub>2</sub> e métodos. Quando não mencionados os métodos são *tight-binding* com parametrização ab initio (TB-AIP). Energia em  $mJm^{-2}$ .

liga e método	APB(001)	APB(111)	SISF	CSF
Cu <sub>3</sub> Au (experimento) <sup>a</sup>	x	39	x	13
Cu <sub>3</sub> Au TB-EP(não relaxado) <sup>b</sup>	-3,8	32,0	8,4	39,9
(relaxado) <sup>b</sup>	-3,9	21,9	-0,1	31,3
Cu <sub>3</sub> Au (não relaxado) <sup>c</sup>	-14,46	-26,8	22,3	-24,8
(relaxado) <sup>c</sup>	-14,50	-78,7	-41,6	-69,6
Au <sub>3</sub> Cu (não relaxado) <sup>c</sup>	-11,94	-12,5	9,8	-14,3
(relaxado) <sup>c</sup>	-11,98	-23,2	9,7	-24,8

<sup>a</sup> Veyssi re et al. (1985) [114].

<sup>b</sup> Cleri e Rosato (1993) [39].

<sup>c</sup> Papanicolaou et al.(1998) [102].

negativas. Portanto esses potenciais, com suas parametriza es, não descrevem simultaneamente todos os defeitos, principalmente as APB's no plano (001).

A fim de evidenciar ainda mais o comportamento discrepante do potencial de Cleri e Rosato, realizamos experimentos de aquecimento e resfriamento com a liga Ni<sub>3</sub>Al permitindo apenas a troca de átomos na rede fcc est tica. Depois de equilibrarmos o sistema a 10<sup>3</sup> K, aquecemos a uma taxa de 0,01 K/MCS até 3 × 10<sup>3</sup> K e resfriamos o sistema   mesma taxa até a temperatura inicial. Na figura 2.14, vemos uma típica realiza o deste experimento em um intervalo de temperaturas em que o sistema escolhe configura es com energias abaixo da energia do estado fundamental experimental. Estas configura es, termodinamicamente n o físicas, são caracterizadas pela presença de domínios com fronteiras fora de fase (*out-of-step domains*) [110].

Os resultados apresentados nas tabelas 2.1 e 2.2 e na figura 2.14 indicam que os potenciais [39, 62, 63, 102] falham em reproduzir a fase L1<sub>2</sub>, experimentalmente verificada como a fase termodinamicamente mais estável a baixas temperaturas. Estritamente   temperatura zero, quando o termo entrópico da energia livre   zero, pode-se afirmar indubitavelmente que os referidos potenciais descrevem um resultado não físico. A conseq ncia geral deste resultado   que a utiliza o destes potenciais em situa es em que a ordem atômica pode variar n o   justificada.

Analisemos alguns trabalhos em que se aplica o potencial 2.14 para descrever nanoestruturas metálicas [98, 99, 100] nas quais a ordem pode variar. Primeiro, na referência [98] se utiliza a mesma parametriza o de Cleri e Rosato para a liga Cu<sub>3</sub>Au [62] na descri o

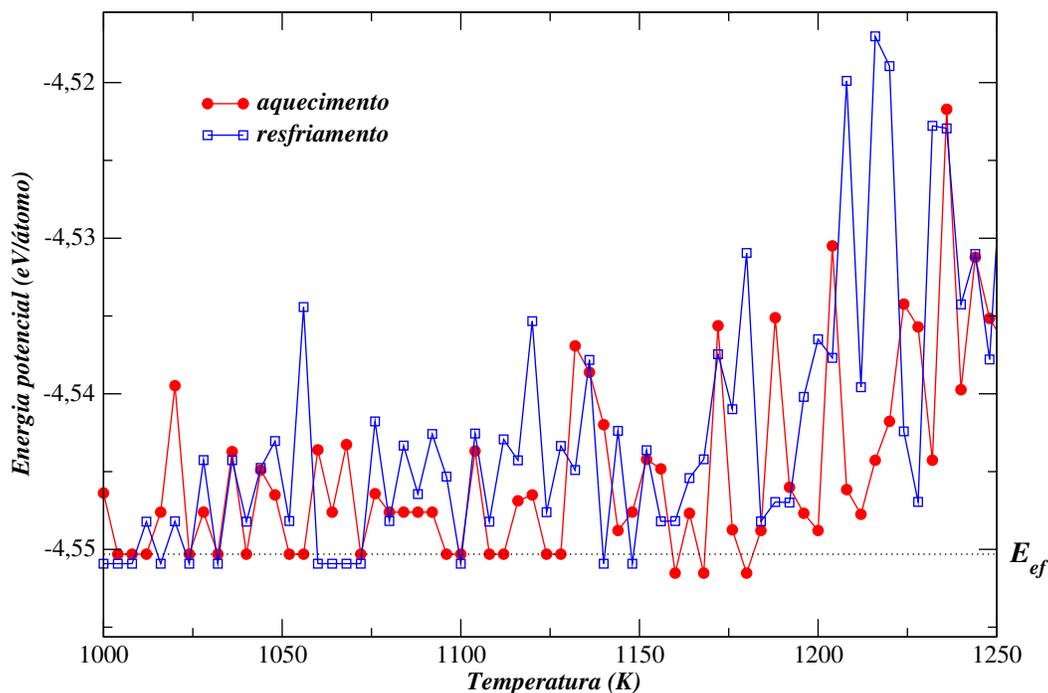


Figura 2.14. Realização típica de um experimento computacional de aquecimento e resfriamento usando o potencial de Cleri e Rosato [62] para a liga  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , permitindo apenas trocas interatômicas.  $E_{ef}$  indica a energia do estado fundamental. Os pontos abaixo de  $E_{ef}$  correspondem a configurações caracterizadas por domínios fora de fase [110].

de um aglomerado de Cu e Au, obtendo-se uma grande diversidade de estruturas locais distintas. [Devemos mencionar que os cálculos foram realizados usando-se o parâmetro de rede do cobre, ao invés do parâmetro de rede da liga, como explicado na nota de rodapé (20).] Segundo, na referência [99] aplica-se o potencial de Cleri e Rosato, com os parâmetros que descrevem as interações entre átomos distintos como uma média entre os parâmetros que descrevem interações entre átomos iguais, no estudo de nanopartículas de Cu e Ni. Os autores obtêm diversas estruturas locais, incluindo estruturas fcc e hcp, e estudam o efeito da inclusão dos átomos Au e Al. Por último, citamos a referência [100], em que os autores estudam quando ocorre a segregação de átomos de Au e Ag em um nanofio mecanicamente esticado até se tornar uma cadeia linear de átomos. Os três trabalhos acima usam o potencial de Cleri e Rosato para simular a dinâmica estrutural em situações em que a ordem estrutural e configuracional pode variar. Além disso, todas as estruturas são inicializadas em uma rede fcc, ou ao menos com fragmentos fcc [98], e são caracterizadas pela presença de defeitos. Em particular, a presença de defeitos é explicitada na referência [117], em que

os autores concluem que a formação de falhas de empilhamento na constrição de um nanofio de Au é crucial na formação de uma cadeia linear de átomos. A conclusão a respeito desses trabalhos [98, 99, 100] é a seguinte. *Se* esses potenciais resultarem em energias de defeitos não físicas, o que à luz de nossos resultados não seria surpreendente, a dinâmica, conduzida pela energia de defeitos, escolheria caminhos não físicos e não refletiria a representação física do sistema. Portanto estes resultados devem ser tomados com cautela.

A seguir explicamos porque os potenciais *tight-binding* falham. Em relação à APB(001), lembremos que a estrutura fcc e a natureza química dos primeiros vizinhos, na fronteira desta falha, não mudam. O sinal negativo da energia vem exclusivamente das interações mais fracas com os segundos, terceiros, quartos e quintos primeiros vizinhos. A sutil mudança no sinal da energia geralmente não é capturada na parametrização dos potenciais *tight-binding* a partir de uma base de dados sem APB. No caso de falhas de empilhamento podemos entender as energias negativas ao considerarmos que esta falha está relacionada diretamente com a estrutura hcp. Construimos a estrutura hcp empilhando os planos  $A, B$  na direção  $[1,1,1]$ . Isto resulta na seqüência  $ABAB\dots AB$ , em que  $A$  e  $B$  correspondem a um dos três planos de empacotamento máximo referidos na seção anterior. Em um defeito do tipo SISF,  $ABC||BCA$ , os átomos próximos da falha estão em um ambiente hcp. Portanto a energia da SISF está diretamente relacionada à estabilidade da fase fcc com respeito à fase hcp [118, 113, 119].

Na referência [62] Cleri e Rosato concluem que a estabilidade relativa entre as fases fcc e hcp não é garantida de maneira geral. Na figura 1 da referência [62] os autores graficam a diferença de energia de coesão entre as fases fcc e hcp como função do raio de corte do potencial (a parametrização também é obtida em função do raio do corte). Vemos que a fase mais estável oscila entre a fcc e a hcp, à medida que o raio de corte aumenta, mostrando que a estabilidade de fase é bastante sensível ao raio de corte usado na parametrização. Contudo, a estabilidade relativa dessas estruturas pode ser imposta no procedimento de ajuste dos parâmetros, tanto através do raio de corte como nas quantidades físicas da base de dados. O raio de corte deve necessariamente alcançar os terceiros primeiros vizinhos, já que os primeiros e segundos vizinhos das estruturas fcc e hcp são indistinguíveis. Como exemplo de um potencial que discrimina a relativa estabilidade entre as fases fcc e hcp, e é capaz de descrever os referidos defeitos planares, citamos o potencial de Vitek et al. [65], que também é baseado na aproximação de segundos momentos de um modelo *tight-binding*.

Por completude, mostramos na tabela 2.3 as energias de defeitos planares calculadas para ligas que não possuem a fase  $L1_2$  como a fase termodinamicamente mais estável. As ligas  $\text{CoAg}_3$  [120],  $\text{Ni}_3\text{Ru}$  [121] e  $\text{Ru}_3\text{Ni}$  [121] são descritas pelo mesmo potencial estudado aqui (equação 2.14) e parametrizadas a partir de uma base de dados que não inclui estruturas APB e SF. Apesar destas ligas apresentarem energias negativas, não significa que seja um

Tabela 2.3 - Energia de defeitos planares de ligas em que a fase  $L1_2$  não é o estado fundamental. Energia em  $mJm^{-2}$ .

Liga (parametrização ab initio)	APB(001)	APB(111)	SISF	CSF
Ag <sub>3</sub> Co (não relaxado) <sup>a</sup>	-10,34	7,4	9,2	8,3
(relaxado) <sup>a</sup>	-10,38	-15,1	6,3	-14,1
Ni <sub>3</sub> Ru (não relaxado) <sup>b</sup>	-84,3	42,6	50,7	204,5
(relaxado) <sup>b</sup>	-84,6	-9,7	46,3	149,1
Ru <sub>3</sub> Ni (não relaxado) <sup>b</sup>	35,5	28,7	-241,3	-149,9
(relaxado) <sup>b</sup>	34,1	17,9	-250,9	-163,5

<sup>a</sup> Guo et al. (2004) [121].

<sup>b</sup> Li et al. (2005) [120].

resultado não físico, porque a fase  $L1_2$  não é a fase termodinamicamente mais estável para estas ligas.

## 2.4 Conclusões

Estudamos sistematicamente as energias de falhas de fronteiras de domínios em oposição de fase (*antiphase boundaries* APB) e falhas de empilhamento (*stacking faults* SF) para as ligas Ni<sub>3</sub>Al, Cu<sub>3</sub>Au e Au<sub>3</sub>Cu. Os cálculos foram realizados utilizando-se potenciais semi-empíricos, baseados na aproximação de segundos momentos de um modelo *tight-binding*, com parametrizações presentes na literatura. Estas parametrizações - obtidas a partir de uma base de dados que não inclui as energias APB e SF - resultaram em energias não físicas para as três ligas, indicando que os potenciais estudados não são apropriados para descrever os defeitos APB e SF. Além disso, realizamos simulações de Monte Carlo permitindo a troca de átomos, na aproximação de rede estática, e descobrimos que o sistema escolhe configurações do tipo APB a temperaturas baixas. Estes resultados indicam que os potenciais estudados [39, 62, 63, 102] não reproduzem a fase verificada experimentalmente ( $L1_2$ ) como a fase termodinamicamente mais estável. A consequência geral é que não se espera que estes potenciais sejam apropriados para descrever sistemas nos quais a ordem pode variar. As energias não físicas calculadas são apenas um caso particular de falhas destes potenciais. No caso do estudo de nanoestruturas intermetálicas [98, 99, 100], modeladas pelos mesmos potenciais estudados neste trabalho, espera-se que a dinâmica estrutural não seja representativa da dinâmica física já que os defeitos planares desempenham papel crucial na dinâmica. De acordo com os presentes resultados, o uso dos potenciais [39, 62, 63, 102], em situações em que ocorre desordem estrutural ou configuracional, não é justificado.

## Capítulo 3

### *Evidência Teórica de Transição Líquido-Líquido em Gálio Super-Resfriado*<sup>21</sup>

Neste capítulo apresentamos uma evidência teórica de transição líquido-líquido (L-L) em gálio super-resfriado, consistente com a recente evidência experimental de transição L-L em gálio, confinado em opala, no regime super-resfriado [123]. Simulamos o gálio usando dinâmica molecular e o modelo semiempírico MEAM [124]. A transição L-L foi observada pela histerese do volume versus temperatura, e o caráter de primeira ordem confirmado pela liberação de calor latente durante a transformação. A transição ocorre entre um líquido mais denso, de coordenação média 9, e um líquido menos denso, de coordenação média 8. Também observamos a transição em aglomerados líquidos, suspensos no vácuo, com tamanhos a partir de 300 átomos.

### 3.1 Introdução

O gálio é um elemento com propriedades únicas. Seus nanocristais mudam de estrutura e refletividade em contato com luz de baixa potência, permitindo a fabricação de elementos de memória não voláteis, com aplicações em discos rígidos e DVD's [125, 126]. Seus compostos, como o arsenieto de gálio e mais recentemente o nitreto de gálio, usados em LED's (*light-emitting diodes*), são onipresentes na indústria de semicondutores. É um elemento que facilmente forma ligas com outros metais e, entre inúmeras aplicações [127], é usado para estabilizar a estrutura cristalina do plutônio usado em reatores e bombas nucleares [128, 129]. Localizado na tabela periódica abaixo do boro e alumínio, está no limite entre os elementos que formam cristais metálicos e cristais covalentes. À pressão ambiente, possui uma temperatura de fusão de 303 K (podendo derreter ao ser segurado nas mãos) e uma temperatura de ebulição de 2478 K, com um limite de estabilidade da fase líquida excepcionalmente incomum [130]. Na fase sólida estável, apresenta um *pseudo-gap* [131] na densidade de estados eletrônicos e uma das maiores anisotropias nas condutividades térmica

---

<sup>21</sup> Trabalho realizado em conjunto com Diego Jara e Maurice de Koning [122].

e elétrica entre os metais elementares. O gálio pode ser facilmente super-resfriado (até no mínimo 90 K [132]) e mantido neste estado por meses, o que é excepcionalmente incomum em metais. Todas estas propriedades estão relacionadas ao caráter metálico e molecular da fase estável à temperatura ambiente [133]. Além destas propriedades incomuns, o gálio apresenta as propriedades de polimorfismo e inversão de densidade na fusão, geralmente associadas à transição líquido-líquido (L-L) [134].

No diagrama de fases 3.15, podemos observar o polimorfismo do gálio, com muitas fases metaestáveis competindo com o estado fundamental. A pressões baixas, a fase estável Ga-I (também conhecida como Ga- $\alpha$ ) [135] é caracterizada pela presença de dímeros que conferem o caráter metálico e molecular e as propriedades incomuns citadas acima. As fases metaestáveis são: Ga-amorfo [135], Ga- $\beta$  [136], Ga- $\gamma$  [137], Ga- $\delta$  [138] e Ga- $\epsilon$  [135], e, mais recentemente, as fases Ga- $\zeta$  e Ga- $\eta$  (citadas em [139]) e Ga- $\theta$  [139]. A pressões mais altas, são conhecidas as fases estáveis: Ga-II [140, 141], Ga-III [140], Ga-IV [142] e, mais recentemente, a fase Ga-V [141]. (O grupo espacial e as estruturas das fases estáveis e metaestáveis são descritas no apêndice D). No diagrama de fases também observamos a declividade negativa da curva de fusão do Ga-I, relacionada à inversão de densidade, desde 0 até  $\sim 1,2$  GPa, onde há o ponto triplo. A partir de 1,2 GPa, a declividade é positiva devido ao aumento de volume na fusão. As linhas tracejadas verticais indicam os experimentos de aquecimento e resfriamento realizados no presente trabalho e mostrados na seção 3.3.

A fase líquida estável também apresenta propriedades notáveis. Experimentos no regime estável e super-resfriado [144, 130, 143] reportam uma mudança notável na estrutura local do líquido como função da temperatura e pressão. Em um estudo de dinâmica molecular clássica [145], explicam-se estas *anomalias* pela formação de estruturais locais (*clusters*) bem definidas. É importante observar que a formação de diferentes estruturas locais é consistente com a fenomenologia de transição L-L proposta por Tanaka [146]. Em [147], sugere-se que o fenômeno de efeito de memória no gálio líquido<sup>22</sup> ocorra porque um dos líquidos é estruturalmente mais próximo à fase Ga- $\alpha$ , enquanto o outro é mais próximo à fase Ga- $\beta$ . No extremo de altas temperaturas (1000 K), em um estudo *ab initio* [148], observam-se dímeros de vida curta, interpretados como remanescentes da fase Ga- $\alpha$ , enquanto no extremo de baixas temperaturas, em um estudo experimental [135], conclui-se que o líquido super-resfriado é estruturalmente mais próximo das fases metaestáveis do que da fase Ga- $\alpha$ . Estes trabalhos, e em particular [130, 135, 147, 149], tentam interpretar a fase líquida como uma mistura de fases cristalinas remanescentes, embora nunca tenham identificado a coexistência de dois líquidos claramente distintos. No entanto, uma evidência experimental da transição líquido-líquido surgiu recentemente, em um experimento de ressonância magnética

---

<sup>22</sup> O líquido derretido a partir da fase Ga- $\alpha$  é diferente do líquido resfriado lentamente (*annealed*) desde  $T > 333$  K.

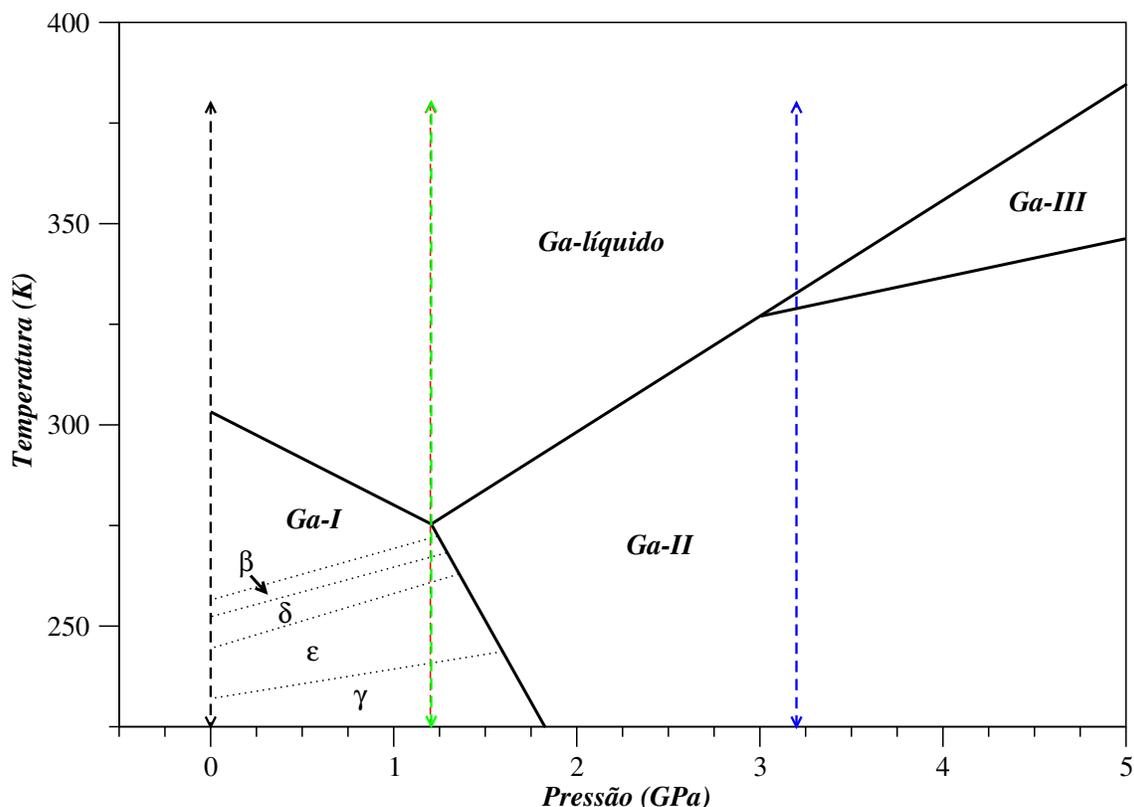


Figura 3.15. Diagrama de fases experimental do gálio baseado em [135, 144]. Linhas sólidas delimitam fases estáveis. Linhas pontilhadas delimitam a fase líquida super-resfriada e a fase sólida metaestável correspondente. As linhas tracejadas indicam os experimentos de aquecimento e resfriamento do presente trabalho (fig. 3.16). Letras gregas e latinas indicam fases metaestáveis e estáveis, respectivamente. Fases estáveis não mostradas: Ga-IV em  $\sim 120$  GPa [142] e Ga-V em  $\sim 10$  GPa [141].

em gálio confinado em opala realizado por Tien et al. [123]. Neste experimento, os autores interpretam a presença de dois picos no espectro de ressonância como evidência de duas fases líquidas distintas, no regime super-resfriado a  $\sim 60$  K abaixo da temperatura de fusão.

A coexistência de duas fases distintas de um líquido de mesma composição química [150] é uma das questões fundamentais da física de líquidos e tem sido objeto de considerável atenção pela comunidade [134, 146, 151, 152, 153, 154]. A primeira sugestão de sua existência foi proposta por Rapoport em 1967 [155], usando um modelo de dois estados para substâncias puras que apresentam um máximo na curva de fusão no diagrama de fases. Desde então, a existência de uma transição líquido-líquido tem sido sugerida para um

grande número de substâncias puras, como os líquidos elementares Si [156, 157, 158, 159], Ge [160] e Cs [161] e os líquidos que formam estruturas estendidas N<sub>2</sub> [162], H<sub>2</sub>O [163], SiO<sub>2</sub> [164], GeO<sub>2</sub> [165] e CO<sub>2</sub> (capítulo 4). No entanto, evidências experimentais conclusivas da transição líquido-líquido surgiram apenas recentemente, para a substância pura P [15] e para o composto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16]. No caso do fósforo, Katayama et al. [15], detectaram uma transição líquido-líquido<sup>23</sup> de primeira ordem induzida por pressão, em torno de 1 GPa e a uma temperatura acima da fusão. As fases líquida e fluida são separadas por uma diferença de densidade considerável de  $\Delta\rho/\rho \sim 0,4$ . No caso do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Greaves et al. [16], detectaram uma transição líquido-líquido induzida por temperatura, à pressão ambiente, na região super-resfriada do diagrama de fases e com  $\Delta\rho/\rho \sim 0,04$ . A ausência de evidências experimentais conclusivas para outras substâncias além de P e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é notável, mas pode ser entendida pelos seguintes argumentos [153]. Primeiro, espera-se que o comprimento da linha de coexistência L-L seja pequeno, comparado com a linha de coexistência líquido-gás, porque as mudanças de energia, entropia e densidade ao longo da linha são supostamente menores para uma transição entre duas fases com mesmo estado de agregação. Segundo, espera-se que a maioria das transições ocorra abaixo da curva de fusão, na região metaestável super-resfriada, podendo ser obscurecidas pela cristalização. Terceiro, caso não haja nucleação da fase cristalina, o líquido pode entrar em um regime de tempos de relaxação divergentes e sofrer transição vítrea antes da transição L-L. Neste contexto, o elemento gálio tem grandes chances de ter uma transição L-L verificada sem ambigüidade, porque possui um intervalo de estabilidade da fase líquida excepcionalmente extenso [130], desde 303 K (fusão) até 2478 K (ebulição), e pode ser super-resfriado até a temperatura extrema de 90 K [132] e mantido neste estado por meses, facilitando a análise experimental. Além disso, o gálio apresenta características usualmente associadas à transição L-L, como a inversão da densidade na fusão [134, 155] e o polimorfismo [134]. A fim de verificar a possível existência de uma transição L-L em um *modelo* para o gálio, e, se positivo, lançar luz sobre a evidência experimental da transição L-L [123], realizamos uma série de simulações de dinâmica molecular no regime estável e super-resfriado do gálio líquido. Observamos uma transição de primeira ordem entre um líquido de alta densidade, com coordenação média 9, e um líquido de baixa densidade, com coordenação média 8, no regime super-resfriado do modelo. A temperatura de transição é estimada entre  $\sim 60$  e  $\sim 70$  K abaixo da temperatura de fusão do modelo, em concordância qualitativa com os experimentos de Tien et al. [123]. Após estudarmos a transição no *bulk*, observamos que a transição L-L também ocorre para aglomerados líquidos com superfície livre e que a temperatura e o calor latente na transição diminuem com a diminuição do tamanho do aglomerado.

Na seção 3.2 discutimos o modelo escolhido para o gálio, com suas propriedades de

---

<sup>23</sup> Estritamente, uma transição líquido-fluido [166, 167].

transferibilidade. Na seção 3.3 discutimos os resultados da transição L-L, tanto para o *bulk* como para nanopartículas com superfície livre, e em seguida apresentamos as conclusões.

## 3.2 Metodologia e detalhes computacionais

O potencial modelo usado para descrever o gálio é do tipo *modified embedded atom method*-MEAM (método modificado do átomo embebido) desenvolvido por Baskes et al. [124]. O modelo é uma extensão do *embedded atom method*-EAM [168] e leva em conta a contribuição de forças angulares, essenciais para descrever suas fases cristalinas complexas (apêndice D). A energia de coesão, cuja forma geral é dada pela equação C.24, é definida por

$$E_{MEAM} = \sum_i \left( F(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi(R_{ij}) \right), \quad (3.16)$$

onde a função  $F$  representa a energia para inserir o átomo  $i$  em uma densidade de carga eletrônica  $\bar{\rho}_i$ , gerada pelos seus vizinhos, e  $\phi$  representa a energia de repulsão de pares entre os átomos  $i$  e  $j$ , separados pela distância  $R_{ij}$ . No EAM a  $\bar{\rho}_i$  é dada por uma superposição linear de densidades atômicas esféricas, enquanto no MEAM a  $\bar{\rho}_i$  possui uma dependência angular [124]. A dependência da equação 3.16 com os parâmetros é descrita em detalhe na referência [124] e a expressão das forças interatômicas, obtidas pelo gradiente do potencial 3.16, é descrita na referência [169]. O potencial é parametrizado de modo a reproduzir várias quantidades como energia de coesão, parâmetro de rede e constantes elásticas, obtidas principalmente através de cálculos *ab initio* (detalhes em [124]). Os valores dos parâmetros do potencial usado neste trabalho são listados na tabela C.7. O potencial MEAM descreve a fase Ga-I como sendo a de menor energia entre as muitas fases estáveis e metaestáveis conhecidas e descreve razoavelmente várias propriedades desta fase como, e.g., o volume atômico, o comprimento do dímero Ga<sub>2</sub> e a entalpia na transição sólido-líquido (tabela III e VI em [124] e tabela 1.2 em [170]). Como neste trabalho estamos interessados em fenômenos que ocorrem na fase líquida, o potencial deve descrever, ao menos qualitativamente, várias propriedades desta fase [108]. Na referência [124], verifica-se que a função de distribuição radial do líquido estável e a difusividade, viscosidade e calor específico, em função da temperatura, apresentam um comportamento qualitativo bastante satisfatório [124]. No entanto, a temperatura de transição sólido-líquido do modelo, obtida pelo cruzamento das energias livres, é superestimada em 410 K [122], em comparação com o valor experimental de 303 K.<sup>24</sup> Apesar disso, o modelo é capaz de reproduzir a declividade negativa da curva de fusão

---

<sup>24</sup> É possível reduzir a temperatura de fusão em 13%, ao reduzir o parâmetro  $C_{min}$  para 0,7, às custas de um aumento por um fator de 2 no coeficiente de expansão térmica da fase Ga-I [124].

da fase Ga-I e a declividade positiva da curva de fusão da fase Ga-II, como mostra a figura 3.16, e o valor experimental (citado em [171]) do número de coordenação da primeira camada de solvatação do líquido estável. Estas características indicam que, apesar de não haver uma concordância quantitativa com os experimentos, o modelo é capaz de descrever qualitativamente as propriedades do gálio líquido.

Simulamos o gálio através de dinâmica molecular usando o pacote LAMMPS [172, 173].<sup>25</sup> Quando não mencionado, utilizamos condições periódicas de contorno em uma supercélula contendo 1152 átomos. As equações de movimento são integradas usando-se o algoritmo *velocity Verlet* [59] com um intervalo de tempo de integração  $dt$  de 1,5 fs. No ensemble NVE, este  $dt$  produz um desvio (*drift*) da energia de 2% das flutuações da energia potencial, em um tempo total de simulação de 10 ns ou  $6,6 \times 10^6$  passos, mostrando que a conservação de energia é bastante satisfatória. Simulamos o sistema nos *ensembles* de pressão e temperatura (NPT) e entalpia e pressão (NPH) constantes. As pressões e temperaturas são simuladas usando-se o formalismo de Nosé-Hoover [175, 176]. Escolhemos o parâmetro de acoplamento do termostato consistente com o período típico de flutuações da energia potencial do líquido de  $\sim 0,070$  ps e o parâmetro de acoplamento do barostato consistente com o tempo que o som leva para atravessar a supercélula líquida de  $\sim 1$  ps. Aplicamos suavização do tipo *running average* nas figuras 3.16 e 3.17. Definimos esta suavização como: cada ponto processado é uma média sobre um bloco de dados original, cujo tamanho corresponde ao intervalo entre dois pontos processados (o número de pontos processados é igual ao número de blocos).

### 3.3 Resultados e discussão

A declividade negativa da curva de fusão e o polimorfismo do modelo nos forneceram indícios da existência teórica da transição líquido-líquido. Para verificar esta hipótese, exploramos o diagrama de fases P $\times$ T em uma região relativamente grande de pressão e temperatura a intervalos relativamente curtos destes parâmetros. Escolhemos esta estratégia porque o comprimento da linha de coexistência líquido-líquido, se existir, é relativamente curto (em geral bem menor que a linha de coexistência líquido-gás [153]). Além disso, utilizamos taxas lentas o suficiente para detectar mudanças no volume, escolhido como o parâmetro de ordem da transição [153]. Na prática, realizamos uma série de experimentos de aquecimento e resfriamento no ensemble NPT no intervalo de temperatura [50,1000] K

---

<sup>25</sup> Detalhe de eficiência computacional: o código LAMMPS [173] simula em torno de 40 ns por dia usando 22 processadores Intel Itanium2 em paralelo, no *cluster* SGI Altix 1350/Altix 450, no centro de computação CENAPAD [174]. Detalhe de implementação: utilizamos a versão do potencial MEAM que usa polinômios de Legendre, ao invés de polinômios simples, definindo o parâmetro “augt1=0” no arquivo “Ga.meam” do código.

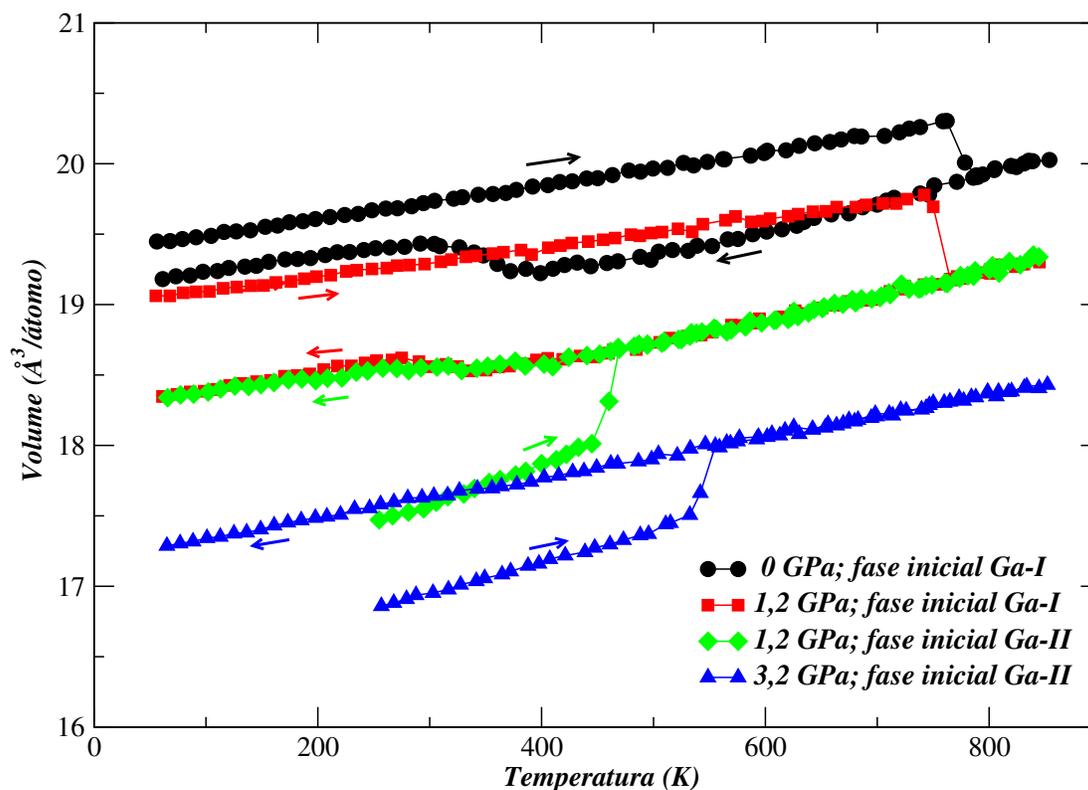


Figura 3.16. Volume atômico versus temperatura em experimentos de aquecimento-resfriamento a uma taxa de 200 K/ns para várias pressões. As setas para a direita indicam o aquecimento das fases sólidas a partir de 50 K. O salto repentino nas curvas indica o derretimento da fase sólida e a seta para a esquerda indica o resfriamento do líquido. Os símbolos pretos (círculos) e vermelhos (quadrados) indicam aquecimento a partir da fase Ga-I. Os símbolos verdes (losangos) e azuis (triângulos) indicam aquecimento a partir da fase Ga-II. O ombro nas curvas de resfriamento indica a transição líquido-líquido. Os pontos são médias locais (*running averages*) sobre  $10^4$  pontos.

e pressão [-2,5] GPa, a diversas taxas. Na figura 3.16 mostramos quatro curvas de aquecimento e resfriamento à pressão constante de 0; 1,2 e 3,2 GPa, a uma taxa de 200 K/ns. As curvas preta (círculos) e vermelha (quadrados) representam experimentos à pressão de 0 e 1,2 GPa, em que equilibramos a fase cristalina Ga-I em 50 K e aquecemos até 850 K. Durante o aquecimento, a fase Ga-I superaquecida sofre fusão mecânica em temperaturas próximas a 750 K, com a temperatura de fusão menor para a pressão maior, consistente com a declividade negativa da curva de fusão termodinâmica mostrada no diagrama de fases 3.15.

Na fusão mecânica do modelo, observamos a inversão da densidade pela queda de volume de 2% para a pressão zero e de 3% para a pressão de 1,2 GPa, consistentes com a queda de volume experimental à pressão zero de 3,2 % na fusão termodinâmica. As curvas verde (losangos) e azul (triângulos) representam experimentos à pressão de 1,2 e 3,2 GPa em que equilibramos a fase cristalina Ga-II em 50 K e aquecemos até 850 K. Em torno de 500 K a fase Ga-II superaquecida sofre fusão mecânica, acompanhada de aumento de volume, com temperatura de fusão maior para a pressão maior, consistente com a declividade positiva da curva de fusão termodinâmica do diagrama de fases 3.15. Essas propriedades do potencial MEAM indicam uma descrição qualitativa consistente com o diagrama de fases experimental do gálio. Em relação às 4 curvas de resfriamento da figura 3.16 (acompanhadas de setas para a esquerda), notamos um aumento de volume repentino no líquido, bastante pronunciado à pressão zero, indicando a existência de algum fenômeno interessante, possivelmente a transição líquido-líquido. É importante notar que o aumento de volume ocorre na região super-resfriada do líquido, abaixo da temperatura de fusão termodinâmica estimada em 410 K à pressão zero [122]. A fim de investigar com mais detalhes o aumento repentino de volume, concentramos nossos estudos nas condições termodinâmicas da curva de pressão zero. Outras razões a favor desta escolha são: a) como a transição líquido-líquido pode sofrer interferência e ser obscurecida pela dinâmica lenta, próxima da transição vítrea [153], estudar a transição em uma temperatura maior, como na curva de pressão zero, diminui a influência de uma eventual transição vítrea; b) o aumento de volume na curva de pressão zero, é o maior entre as 4 curvas, indicando que a diferença entre as duas fases é presumivelmente maior nestas condições e c) na escala de GPa, a pressão zero é próxima à pressão ambiente ( $10^{-4}$ GPa).<sup>26</sup>

Na figura 3.17 mostramos o resultado desta investigação. Em 3.17(a), mostramos o experimento à pressão zero da figura 3.16 juntamente com a curva de aquecimento do líquido a partir de 50 K (circunferências). Observamos o fenômeno de histerese em torno de 350 K, indicando que o líquido super-resfriado sofreu uma transição de primeira ordem. Em 3.17(b), mostramos três experimentos a taxas diferentes, em que equilibramos o líquido em 450 K, resfriamos até 50 K e aquecemos até a mesma temperatura inicial, observando o ciclo de histerese. É interessante notar que o grau de histerese diminui e que o máximo das curvas de aquecimento do líquido aumenta para taxas menores, devido ao aumento do tempo de relaxação disponível a taxas menores.

A histerese é um forte indício de que a transição é de primeira ordem. No entanto, para

---

<sup>26</sup> Embora nos concentramos na transição à pressão zero, a transformação se estende por uma linha de coexistência dentro da região super-resfriada do diagrama de fases. Para pressões maiores, vai até no mínimo 1,2 GPa, como podemos inferir da figura 3.16. Para pressões menores, penetra no domínio de pressões negativas, terminando em um ponto crítico em torno de -2,5 GPa [122].

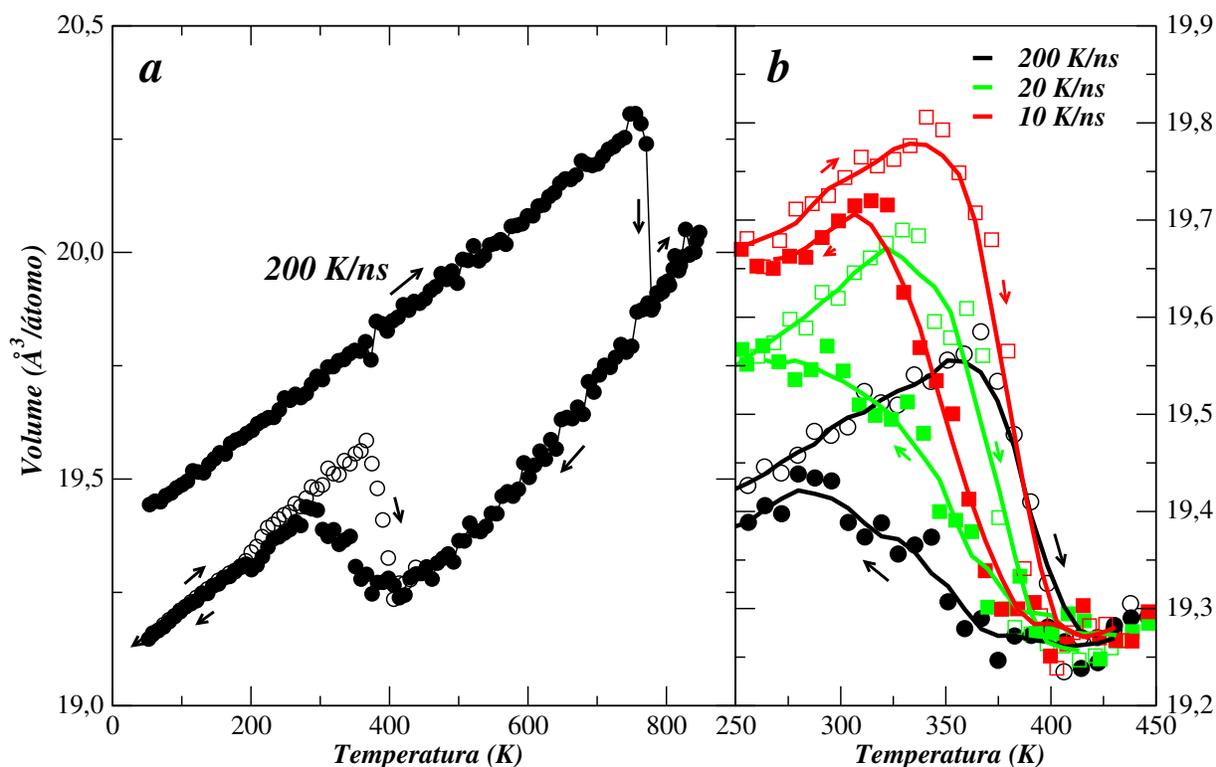


Figura 3.17. Histerese do volume atômico versus temperatura em experimentos de aquecimento-resfriamento-aquecimento à pressão zero. Em (a) os círculos indicam o aquecimento da fase Ga-I a partir de 50 K, passando pelo derretimento em torno de 750 K, e posterior resfriamento do líquido até 50 K. As circunferências indicam o aquecimento da fase líquida a partir de 50 K. Em (b) mostramos os *loops* de histerese para diferentes taxas de resfriamento-aquecimento. Os símbolos cheios indicam resfriamento e os vazios aquecimento. Os pontos são médias locais (*running averages*) sobre  $10^4$  pontos e as linhas são curvas de ajuste.

uma determinação mais precisa do caráter da transição, é necessário verificar a presença de calor latente durante a transformação [177]. Para este fim, desacoplamos o termostato - para impedir que o reservatório absorva calor latente - e simulamos o sistema no ensemble de pressão e entalpia constantes. Nos experimentos de resfriamento no ensemble NPT, o resfriamento é simulado através da redução contínua da temperatura do reservatório a cada passo de integração e é quantificado por uma taxa instantânea, medida na unidade de temperatura por tempo. Por outro lado, o resfriamento no ensemble NPH é simulado pelo reescalamto repentino das velocidades atômicas, seguido por um tempo de relaxação  $\tau'$ , e

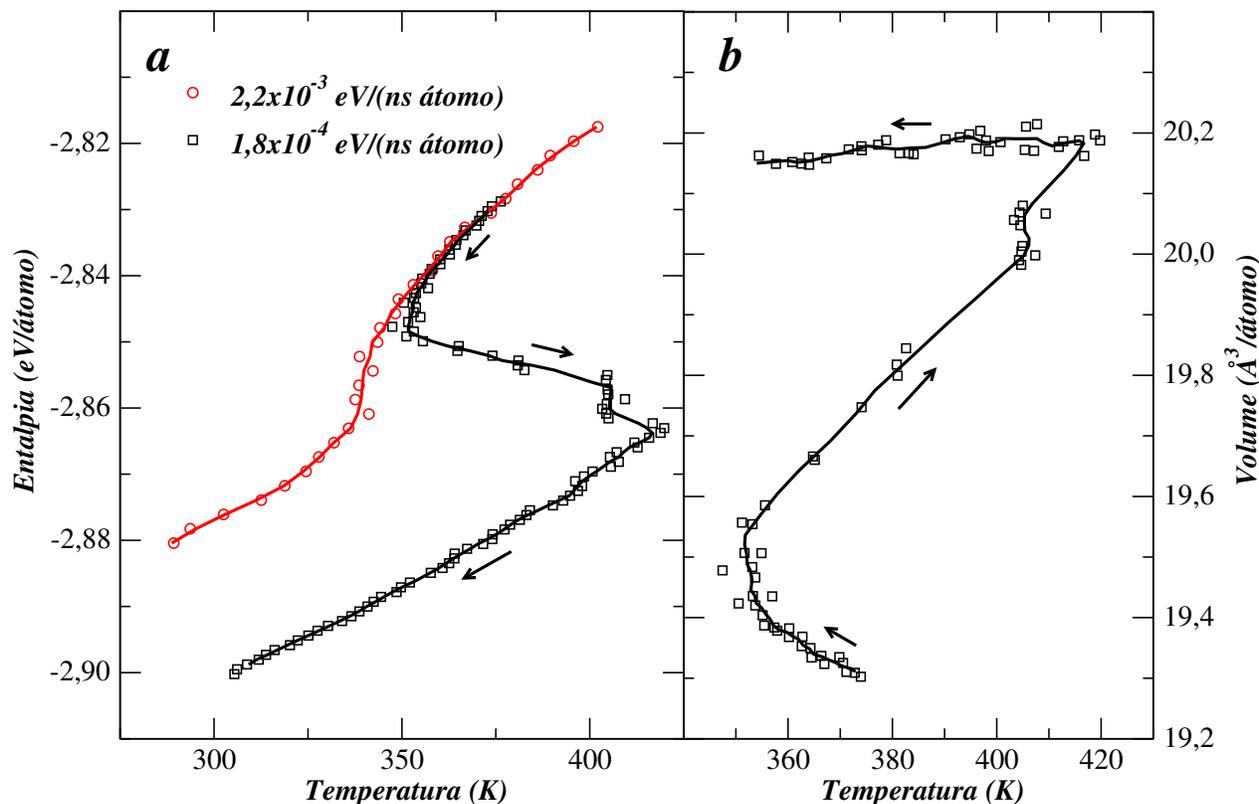


Figura 3.18. Experimentos de retirada de calor a cada  $\tau'$  ns à pressão zero e entalpia constante em função da temperatura. Em (a)  $\tau' = 0,75$  ns (circunferências) e  $\tau' = 6$  ns (quadrados). Em (b) o volume em função da temperatura para a taxa média de  $1,8 \times 10^{-4} \text{ eV}/(\text{ns átomo})$ . As setas indicam o sentido do resfriamento. Os pontos são médias sobre  $10^4$  temperaturas [e volumes em (b)] e correspondem ao número total de retiradas de calor. As linhas são curvas de ajuste.

é quantificado por uma taxa *média* de retirada de calor, medida na unidade de energia por tempo. Na figura 3.18(a), mostramos dois experimentos correspondentes às taxas médias de  $2,2 \times 10^{-3} \text{ eV}/(\text{ns átomo})$ , em que o calor é retirado a cada 0,75 ns, e  $1,8 \times 10^{-4} \text{ eV}/(\text{ns átomo})$ , em que o calor é retirado a cada 6 ns. No experimento mais rápido (circunferências), a temperatura cinética sempre diminui com a retirada de calor, mas há uma mudança de comportamento notável em torno de 350 K. No experimento mais lento - por um fator de 10 -, a temperatura cinética diminui com a retirada de calor até o ponto de inflexão em torno de 350 K. A partir de então, a temperatura passa a aumentar, apesar da retirada de calor. Em torno de 420 K a curva apresenta outra inflexão e o sistema passa novamente a

diminuir sua temperatura com a retirada de calor. O aumento da temperatura cinética é conseqüência da liberação de calor latente na transição líquido-líquido e comprova o caráter de primeira ordem da transição. É interessante notar que a temperatura super-resfriada da transição líquido-líquido, estimada em 350 K, corresponde a 85 % da temperatura de fusão termodinâmica do modelo, em concordância qualitativa com os experimentos de Tien et al.[123]. Na figura 3.18(b), mostramos o comportamento do volume ao longo da transformação, com um aumento de aproximadamente 3,2%. Uma comparação do volume do líquido após a transformação (ensemble NPH), com o volume da fase sólida [fig. 3.17(a), ensemble NPT], mostra que o volume do líquido é maior que o volume da fase sólida para o mesmo intervalo de temperatura.

Uma vez que o caráter de primeira ordem da transição foi determinado, descreveremos as propriedades dinâmicas e estruturais dos dois líquidos. Para este fim, deixamos o sistema desordenado relaxar em 336 K por 900 ns no ensemble NPT. Medimos o desvio quadrático médio em função do tempo (não mostrado) e observamos uma curva monotônica bastante irregular e com eventuais platôs, distinta da curva linear dos líquidos normais, mas continuamente crescente. No final da simulação, verificamos um deslocamento atômico médio de aproximadamente 11 Å, o que corresponde a mais de 4 distâncias interatômicas médias. Apesar de o sistema não difundir como um líquido normal, dentro da escala de tempo de simulação, a difusividade finita nos permite caracterizá-lo como um líquido. Chamamos este líquido de LDL (*low density liquid*), em contraste com o líquido de maior densidade HDL (*high density liquid*). Em 362 K equilibramos o HDL no ensemble NPT e medimos o desvio quadrático médio por 17 ns. Observamos uma curva linear, a qual indica que o líquido é *normal* com coeficiente de difusão  $D = 3,1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Caracterizamos estruturalmente os dois líquidos através das distribuições radial e angular e do histograma das distâncias aos  $n$ -ésimos vizinhos. A função de distribuição radial para um fluido monoatômico é definida [57] como  $g(r) = \frac{V}{N^2} \langle \sum_i \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \rangle$ , onde  $V$  é o volume da supercélula,  $N$  o número total de átomos e os *brackets* indicam uma média sobre configurações descorrelacionadas. Esta quantidade é uma medida da probabilidade de encontrar um par de átomos  $ij$  a uma distância  $r$ , em relação à probabilidade esperada para uma distribuição de átomos randômica de mesma densidade. Na prática a  $g(r)$  é obtida calculando-se um histograma - devidamente normalizado - para todos os pares atômicos cuja separação pertence ao intervalo  $r + \Delta r$ . De maneira análoga, o histograma das distâncias ao  $n$ -ésimo vizinho é definido como a distribuição das distâncias ao  $n$ -ésimo vizinho mais próximo de um dado átomo [156].<sup>27</sup> De acordo com esta definição, a soma dos histogramas de todos os  $n$ -ésimos vizinhos é igual à  $g(r)$ . Por último, a função de distribuição angular

<sup>27</sup> Devemos salientar que esta definição NÃO significa um histograma das distâncias até a  $n$ -ésima *camada de vizinhos* de cada átomo.

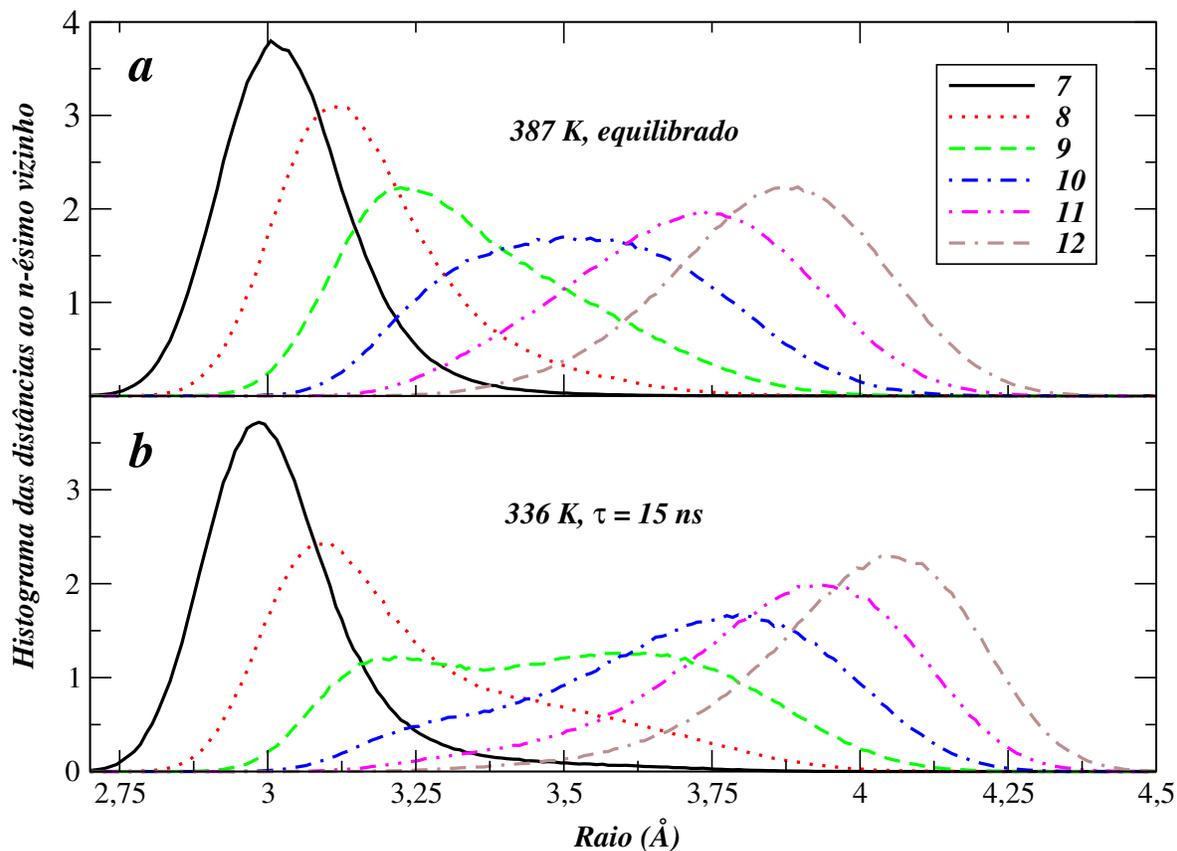


Figura 3.19. Histograma das distâncias aos 7<sup>o</sup>, 8<sup>o</sup>, 9<sup>o</sup>, 10<sup>o</sup>, 11<sup>o</sup> e 12<sup>o</sup> vizinhos para os líquidos HDL e LDL. Em (a) o líquido HDL equilibrado em 387 K. Em (b) o líquido LDL em 15 ns de relaxação em 336 K.

$g(\theta)$  é definida como a distribuição dos ângulos formados entre um átomo central e dois átomos distintos localizados a distâncias menores que o primeiro mínimo da  $g(r)$ .

Na figura 3.19, mostramos o histograma das distâncias aos 7<sup>o</sup>, 8<sup>o</sup>, 9<sup>o</sup>, 10<sup>o</sup>, 11<sup>o</sup> e 12<sup>o</sup> vizinhos dos átomos do líquido HDL, equilibrado em 387 K, e dos átomos de uma configuração instantânea do líquido LDL, em 15 ns de relaxação em 336 K. As distribuições nas duas temperaturas são largas e com picos de mesma coordenação deslocados relativamente - devido à diferença de densidade entre os dois líquidos. No entanto, a principal diferença é que o LDL apresenta uma distribuição claramente bimodal para o nono vizinho. Como a forma desta distribuição pode mudar em função do tempo de relaxação, analisamos sua evolução para tempos maiores. Na figura 3.20, mostramos o histograma das distâncias ao nono vizinho para configurações instantâneas do líquido LDL em 350 e 336 K e vários tem-

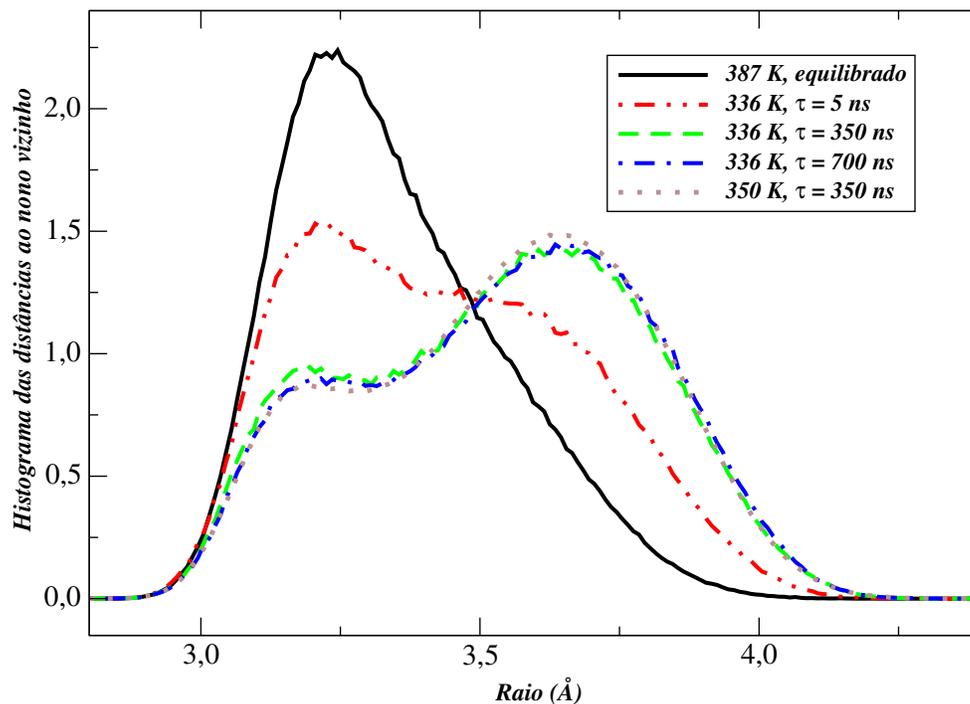


Figura 3.20. Histograma das distâncias ao 9º vizinho para o líquido em 3 temperaturas. A curva contínua indica o líquido HDL equilibrado em 387 K. As demais curvas indicam a relaxação contínua HDL→LDL para diversos tempos de relaxação  $\tau$ , em 336 K (curvas com traço longo e dois pontos, traço longo, traço longo e um ponto) e 350 K (curva pontilhada).

pos de relaxação e comparamos com a mesma distribuição para o líquido HDL em 387 K. Fica evidente a evolução contínua da distribuição, desde uma forma unimodal centrada em  $\sim 3,2$  Å, para uma forma bimodal com um segundo pico centrado em  $\sim 3,65$  Å. Até a relaxação total de 900 ns em 336 K, a distribuição converge para a curva azul (traço longo e ponto). Simulamos mais 350 ns em 350 K (curva pontilhada) sem verificar nenhuma mudança significativa na distribuição. Acreditamos que a persistência do primeiro pico da distribuição bimodal seja um indicativo de que a fase LDL ainda não tenha se transformado completamente e que, portanto, deve ainda haver estruturas do líquido HDL remanescentes na fase LDL. (É difícil responder esta questão porque a dinâmica é extremamente lenta e estamos nos limites de esforço computacional.) É interessante notar que o primeiro pico da distribuição bimodal converge a uma forma do tipo *ombro*, resultando em uma distribuição similar à do silício LDL obtido a partir do HDL [156].

Na figura 3.21, mostramos as funções de distribuição radial e angular dos líquidos HDL,

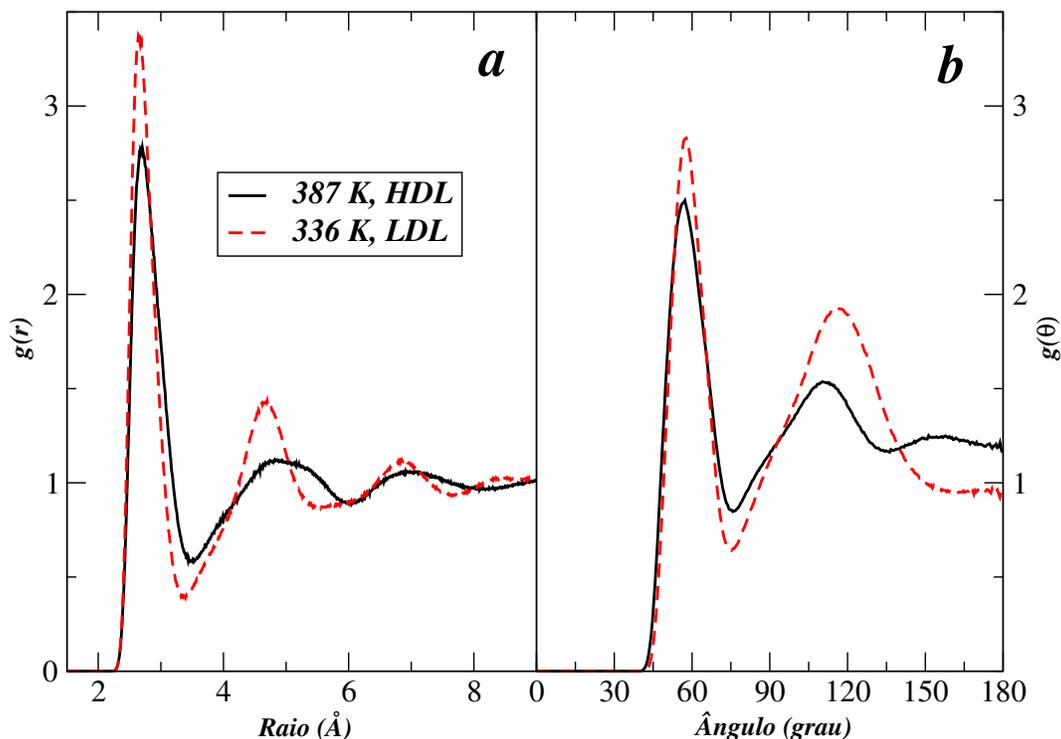


Figura 3.21. Funções de distribuição radial (a) e angular (b) dos líquidos HDL, equilibrado, e LDL, entre 800 e 900 ns de relaxação em 336 K.

em 387 K, e LDL, em 336 K. Enquanto as curvas HDL são de equilíbrio, as curvas LDL são uma média sobre os últimos 100 ns de simulação. Uma comparação qualitativa entre as duas fases indica que o líquido LDL é mais estruturado. A integração da  $g(r)$  sobre a primeira camada de solvatação (primeira vizinhança) indica que o HDL possui coordenação média 9, enquanto o LDL possui coordenação média 8. A comparação entre o primeiro mínimo da  $g(r)$  e a distribuição dos nonos vizinhos das fases HDL e LDL (fig. 3.20), sugere que a fase LDL é formada pela *expulsão* de um átomo da primeira camada de solvatação para distâncias além do primeiro mínimo da  $g(r)$ .

Até agora, a transição líquido-líquido e as fases HDL e LDL foram caracterizadas para o *bulk*, ou seja, para um sistema infinito em que não há efeitos de superfície. A seguir investigamos os efeitos de superfície e de tamanho na transição líquido-líquido em nanopartículas de gálio. No caso do gálio, experimentalmente se observa que a estabilidade da fase líquida é muito dependente do tamanho do aglomerado [132, 178, 179]. No extremo de tamanhos pequenos ( $\sim 50$  átomos), a temperatura de fusão do aglomerado é maior que a temperatura do *bulk*, caracterizando o gálio como um material de temperatura de fusão

*higher-than-bulk* [178]. Simulações ab initio reproduzem estes resultados e atribuem este aumento de temperatura a uma mudança no caráter das ligações, de molecular-metálico da fase Ga-I, para molecular, nos aglomerados sólidos [179]. Por outro lado, no extremo de tamanhos grandes (a partir de  $\sim 1000$  átomos com raio entre 1,5 e 7,5 nm), é possível estabilizar nanopartículas líquidas, sobre um substrato de sílica, até 90 K [132]. Em termos práticos, se escolhermos um tamanho pequeno, corremos o risco de o aglomerado cristalizar antes de uma eventual transição líquido-líquido; se escolhermos um tamanho grande ( $>1200$  átomos), não poderemos simular por limitações computacionais. Entre estes dois extremos escolhemos um tamanho de 1013 átomos. Um aglomerado do tipo esférico com este número de átomos possui aproximadamente metade dos átomos no *bulk* e metade na superfície [59]. Desse modo, podemos avaliar os efeitos de superfície, em um sistema que podemos simular, sem esperar uma cristalização antes da transição líquido-líquido.

Construímos a nanopartícula de 1013 átomos *recortando* uma esfera de raio 1,65 nm a partir da fase Ga- $\beta$ . Para simular as condições de pressão zero e entalpia constante, colocamos a esfera dentro de uma supercélula suficientemente grande e simulamos este sistema no ensemble NVE. Nestas condições, a nanopartícula não interage com suas imagens, a superfície é livre, e sujeita a uma pressão nula, e a entalpia é constante e igual à energia interna ( $H = E + PV$ ). A configuração inicial líquida é obtida equilibrando-se a esfera no ensemble NVT, a uma temperatura de 380 K, suficiente para a gota derreter a partir da fase Ga- $\beta$ . A figura 3.22(a), mostra um *snapshot* da gota líquida livre suspensa dentro da supercélula a 380 K. Simulamos o resfriamento desta gota, reescalando as velocidades atômicas a cada 6 ns a uma taxa média de  $1,8 \times 10^{-4}$  eV/(ns átomo), igual à taxa mais lenta aplicada ao *bulk*. O resultado é mostrado na figura 3.22(b). Observamos o mesmo comportamento em forma de “S” da entalpia versus temperatura cinética, indicando a liberação de calor latente durante a transformação. Uma comparação com a figura 3.18(a), mostra que o intervalo de temperatura de transformação diminui de  $\sim 70$  para  $\sim 10$  K. Embora as flutuações da temperatura em torno da transição sejam relativamente grandes, identificamos uma diminuição na temperatura de transição de  $\sim 350$  para  $\sim 335$  K e uma diminuição na diferença de entalpia (entre os dois pontos de inflexão) de  $\sim 0,016$  para  $\sim 0,014$  eV/(átomo). Calculamos a mudança de volume entre os líquidos através do raio de giro (*radius of gyration*) [173], o qual é uma medida do tamanho de um grupo de átomos, e é definido como  $R_g = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_i m_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{\text{cm}})^2}$ , onde M é massa atômica total,  $m_i$  a massa do átomo  $i$  e  $\mathbf{r}_{\text{cm}}$  é a posição do centro de massa. A diferença de volume entre os líquidos HDL e LDL antes e depois da transição,  $(R_{g,LDL}^3 - R_{g,HDL}^3)/(R_{g,LDL}^3 + R_{g,HDL}^3)/2$ , é de aproximadamente 2,4%, comparado com 3,2% da variação de volume do *bulk* da figura 3.18(b). Em suma, uma comparação da transição líquido-líquido entre o *bulk* e um aglomerado de 1013 átomos, em um experimento de resfriamento à mesma taxa, mostra que os efeitos de superfície dimi-

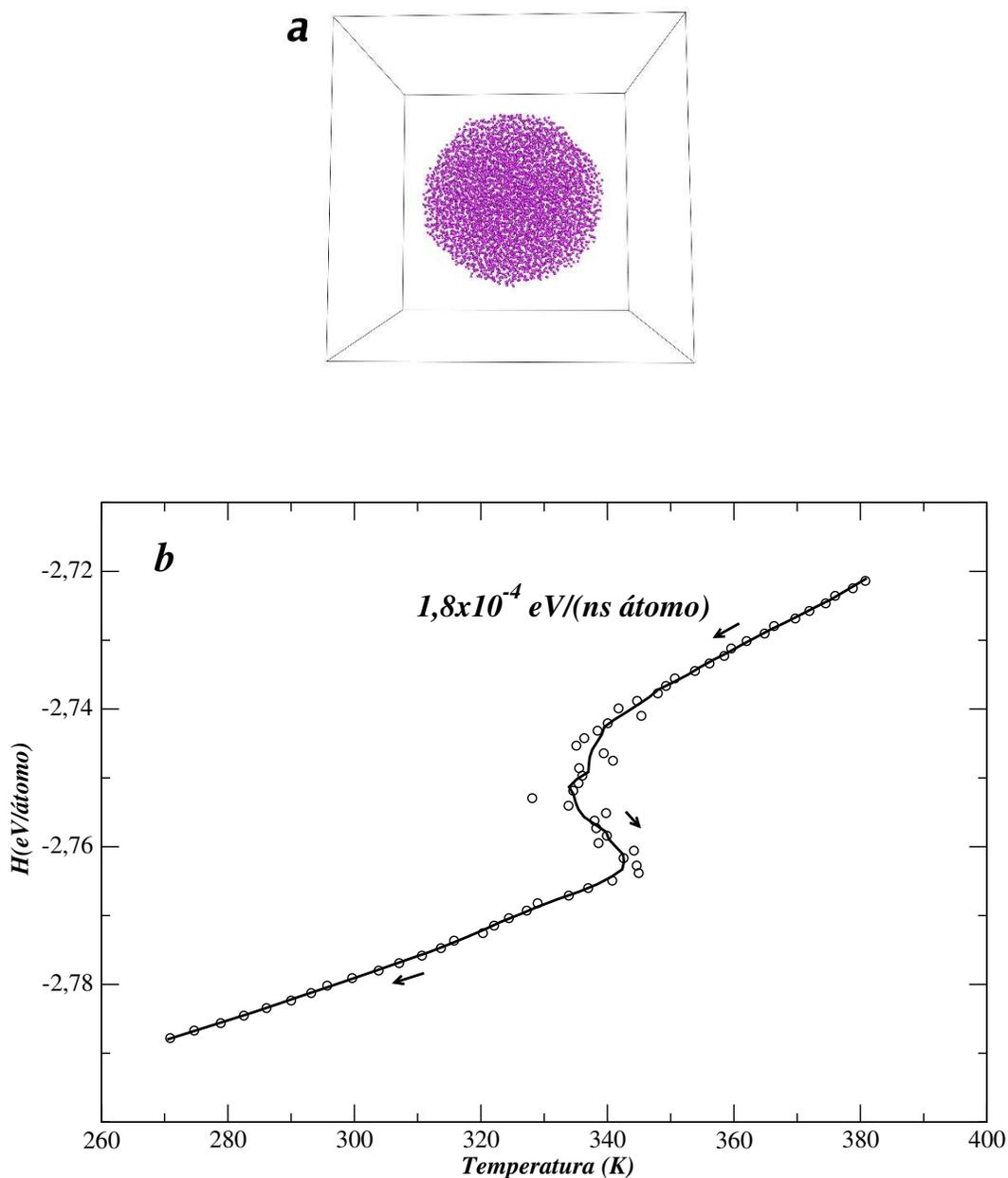


Figura 3.22. Experimento de retirada de calor a cada 6 ns à taxa média de  $1,8 \times 10^{-4} \text{ eV}/(\text{ns átomo})$  à pressão zero e entalpia constante para uma nanopartícula de 1013 átomos. Em (a) um *snapshot* da nanopartícula líquida suspensa no vácuo. Em (b) a curva de entalpia em função da temperatura. Os pontos são médias sobre  $10^4$  temperaturas e correspondem ao número total de retiradas de calor. A linha é uma curva de ajuste.

nem *levemente* tanto a temperatura de transição como a variação de volume na transição e diminuem *significativamente* o intervalo de temperatura de transformação. A fim de investigar efeitos de tamanho, repetimos o experimento acima para um aglomerado menor - 298 átomos -, à mesma taxa de resfriamento, e para um aglomerado maior - 6114 átomos -, a uma taxa 22 vezes mais rápida. Para o aglomerado maior, notamos a mudança de comportamento na curva de entalpia<sup>28</sup> em uma temperatura intermediária entre 335 e 350 K, como esperado. Para o aglomerado menor, notamos um comportamento similar ao da curva 3.22(b), em torno da temperatura de transição líquido-líquido de 310 K. No entanto, a entalpia e calor latente na transição, o intervalo de temperatura de transformação e a diferença de volume entre as duas fases diminuem significativamente. Estes resultados são uma evidência teórica de que a transição líquido-líquido também ocorre em aglomerados com superfície livre e tamanhos que variam desde, no mínimo, 300 átomos até o limite de *bulk* e que a temperatura e o calor latente na transição diminuem com a diminuição do tamanho do aglomerado.

### 3.4 Conclusões

Realizamos uma série de simulações em um modelo para o elemento gálio, observando uma transição líquido-líquido consistente com a evidência experimental de transição L-L obtida por Tien et al. [123]. Simulamos o gálio usando dinâmica molecular e o potencial semiempírico MEAM [124], capaz de reproduzir qualitativamente várias propriedades da fase líquida e do diagrama de fases. A transição L-L foi observada primeiramente pela histerese do volume versus temperatura, e o caráter de primeira ordem confirmado pela liberação de calor latente durante a transformação. A transição L-L ocorre entre um líquido de alta densidade HDL, com coordenação média 9, e um líquido de baixa densidade LDL, com coordenação média 8. A temperatura de transição ocorre a  $\sim 60$  K abaixo da temperatura de fusão do modelo e é consistente com o grau de super-resfriamento experimental. A análise dinâmica e estrutural dos líquidos sugere que o LDL é formado a partir do HDL pela *expulsão* de um átomo da primeira camada de solvatação. Na escala de simulação de menos de  $1\sim\mu\text{s}$  abaixo da transição, a dinâmica é extremamente lenta e provavelmente a fase LDL ainda não tenha se transformado completamente. Também analisamos os efeitos de superfície e tamanho na transição L-L em nanopartículas líquidas suspensas no vácuo. Observamos que a transição ocorre para aglomerados de pelo menos 300 átomos e que a temperatura de transição e o calor latente de transformação diminuem com a diminuição do tamanho do aglomerado.

---

<sup>28</sup> Para simular tamanhos maiores aumentamos a taxa. Como consequência, não obtivemos a curva “S”, mas apenas uma leve queda da curva na transição, similar à queda da curva vermelha da fig. 3.18(a).



## Capítulo 4

### *Evidência Teórica de Transição Líquido-Líquido em CO<sub>2</sub> Comprimido*<sup>29</sup>

Neste capítulo, reportamos a transformação líquido-líquido entre o CO<sub>2</sub> molecular e uma nova fase polimérica através de dinâmica molecular ab initio. Ao longo da isoterma de 2500 K, comprimimos o líquido desde 10 GPa até 70 GPa, e observamos uma transição líquido-líquido de primeira ordem em torno de 57 GPa. A transição ocorre entre uma fase menos densa, formada majoritariamente por moléculas isoladas com carbonos de coordenação 2, e uma fase mais densa, formada por uma rede polimérica tridimensional de carbonos com coordenação 3 e 4. Caracterizamos a transição através do *loop* de van der Waals na isoterma e das diferenças estruturais e eletrônicas entre os dois líquidos. Observamos que a transição é desencadeada pela formação de dímeros e trímeros que agem como sementes para a formação de estruturas poliméricas estendidas.

#### 4.1 Introdução

O dióxido de carbono faz parte de 0,03% da atmosfera terrestre e é fundamental para a manutenção dos seres vivos pelo seu papel na fotossíntese, no ciclo do carbono e mais recentemente pelo efeito estufa. Além disso, é componente dominante das atmosferas dos planetas interiores, está presente na forma de *gelo seco* em planetas exteriores e asteróides, é usado como solvente supercrítico em reações de polimerização [180, 181] e é importante em áreas tão diversas como ciência dos materiais e estudo da atividade sísmica e vulcânica [182]. Recentemente, tem havido muito interesse tecnológico pela possibilidade de estabilizar, em condições ambientes, fases sólidas poliméricas obtidas em altas pressões [183]. Em relação à fase fluida, estudos recentes [184] indicam que podem existir quantidades significativas de CO<sub>2</sub> na parte inferior do manto terrestre, no intervalo de pressões (24 - 135 GPa) e

---

<sup>29</sup> Trabalho realizado em conjunto com Mal-Soon Lee, Javier Montoya e Sandro Scandolo durante estágio no ICTP.

temperaturas ( $\sim 1600$ - $4200$  K), o que poderia explicar importantes questões da geoquímica e geofísica terrestre e diferenças geodinâmicas entre, e.g., a Terra e Vênus [184]. Neste contexto, a determinação teórica da existência de duas fases líquidas com propriedades físicas diferentes é fundamental.

Investigamos o CO<sub>2</sub> líquido em pressões que variam de 10 GPa até 70 GPa, no mesmo intervalo em que se observa a polimerização das fases sólidas. O aumento de pressão pode provocar mudanças drásticas na configuração das ligações atômicas e resultar na formação de fases complexas em diversas substâncias. Na fase sólida, por exemplo, o aumento de pressão induz: a polimerização do monóxido de carbono [185]; a transformação da hibridização do carbono, de  $sp^2$  para  $sp^3$ , na transição grafite-diamante; a transformação da hibridização  $sp$  para  $sp^2$  e  $sp^3$  na polimerização do acetileno [186] e a transformação de  $sp$  para  $sp^3$  na polimerização das fases moleculares do CO<sub>2</sub> [187, 188, 189]. Na fase líquida o aumento de pressão induz: a transformação das estruturas locais tetraédricas do elemento fósforo para estruturas poliméricas estendidas [15] e, para o nitrogênio molecular (N<sub>2</sub>), a transformação de um líquido molecular para um líquido polimérico [162]. No caso do CO<sub>2</sub>, o presente estudo mostra que o aumento de pressão faz com que as ligações carbono-oxigênio sofram enfraquecimento e reorganização, desde a hibridização  $sp$ , da fase molecular, para as hibridizações  $sp^2$  e  $sp^3$ , da fase polimérica.

A transição entre dois líquidos de densidades diferentes e mesma composição é um dos problemas fundamentais da física de líquidos e tem recebido enorme atenção nos últimos anos. A primeira sugestão da sua existência surgiu da análise de um modelo de dois estados por Rapoport (1967) [155], no contexto da existência de um máximo na curva de fusão de líquidos *anômalos*. Desde então, a transição líquido-líquido tem sido sugerida para um grande número de substâncias tais como H<sub>2</sub>O [163], SiO<sub>2</sub> [164], GeO<sub>2</sub> [165], SnI<sub>4</sub> [190], N<sub>2</sub> [162], Si [156, 158, 159], Ge [160], Ga [122, 123], entre outros [151], e verificada experimentalmente para a substância pura fósforo [15, 166, 167] e o composto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16]. Embora não haja uma teoria completa para explicar este fenômeno, a existência da transição líquido-líquido tem sido associada à presença de polimorfismo e poliamorfismo (existência de várias fases cristalinas e amorfas, estáveis e metaestáveis, no diagrama de fases) e à declividade negativa da curva de fusão (diminuição da temperatura de fusão com aumento da pressão) devido à inversão *anômala* da densidade. Esta última característica não pode ser verificada até o momento para o CO<sub>2</sub> na região do diagrama de fases estudada, porque a curva de fusão ainda não foi medida experimentalmente para pressões maiores que 15 GPa [191, 192]. Por outro lado, o polimorfismo pode ser observado, como mostra a figura 4.23, e é bastante rico. A pressões baixas, o CO<sub>2</sub> sólido possui as fases cristalinas moleculares I, II, III, IV [191] e VII [196] caracterizadas por unidades CO<sub>2</sub> com ligações intramoleculares fortes e intermoleculares fracas e carbonos com hibridização  $sp$  (coordenação 2). A

pressões maiores, o sólido possui as fases cristalinas não moleculares V [187, 188] e VI [189] caracterizadas por estruturas poliméricas de carbonos com hibridização  $sp^3$  (coordenação 4) [197, 198]. Além do polimorfismo das fases cristalinas, o CO<sub>2</sub> apresenta poliamorfismo com duas fases amorfas. A pressões mais altas, a fase amorfa mais densa (*carbonia*) [193] é caracterizada por estruturas poliméricas com uma mistura de carbonos com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$  (coordenação 3 e 4) [199]. A pressões mais baixas, a fase amorfa menos densa é caracterizada por unidades CO<sub>2</sub> distribuídas de maneira desordenada [193]. Em suma, o polimorfismo e poliamorfismo são consistentes com a presente previsão teórica de uma transição líquido-líquido no CO<sub>2</sub>.

As condições experimentais de alta pressão e temperatura em que realizamos os experimentos numéricos não são facilmente obtidas em laboratório. Os únicos trabalhos sobre o CO<sub>2</sub> nestas condições são os experimentos de ondas de choque de Nellis et al. [195], em que se observa uma dissociação do CO<sub>2</sub> líquido em torno de 4500 K e 40 GPa, e os experimentos usando-se células de diamante (*diamond-anvil cells*) de Tschauner et al. [194], em que se obtém a curva de dissociação C+O, pelo aquecimento das fases sólidas, mostrada na figura 4.23. Como vemos, há uma divergência experimental na localização da dissociação. Em contraste com os experimentos, não observamos nenhum evento de dissociação dentro da escala de tempo de simulação, o que nos leva a conjecturar dois cenários. No primeiro, a curva de dissociação real estaria um pouco acima da curva experimental mostrada na figura 4.23, tanto pelas imprecisões dos experimentos de células de diamante ( $\pm 100$  K), como pelo alto valor obtido pelo experimento de ondas de choque. Neste cenário, a transição líquido-líquido observada neste trabalho ocorreria antes da dissociação. No segundo cenário, a curva de dissociação real seria aquela obtida por Tschauner et al. e a temperatura de dissociação obtida por ondas de choque seria significativamente superestimada. Neste cenário, nossa isoterma teórica ultrapassaria a curva de dissociação e se manteria metaestável na fase líquida, dentro da escala de tempo de simulação,<sup>30</sup> devido à alta barreira de energia livre contra dissociação [200]. Como a imprecisão na temperatura é muito menor em experimentos de células de diamante, em comparação com os experimentos de onda de choque, acreditamos que o segundo cenário seja o mais provável.

Observamos que a transição líquido-líquido ocorre em três estágios. O primeiro estágio se inicia em torno de 50 GPa com a formação de estruturas cíclicas quaseplanares denominadas dímeros [200], com hibridização  $sp^2$ , pela colisão de duas moléculas (monômeros). A formação de dímeros metaestáveis, imersos na fase líquida molecular, também foi observada em estudos ab initio por Tassone et al. [200] em 4000 K e 50 GPa. No presente estudo, exploramos pressões um pouco mais altas e observamos que os dímeros metaestáveis

---

<sup>30</sup> Neste cenário cruzamos a linha de dissociação em torno de 35 GPa. A escala de tempo referida é o tempo total de simulação, desde 35 GPa até o sistema equilibrar em  $\sim 67$  GPa, de aproximadamente 50 ps.

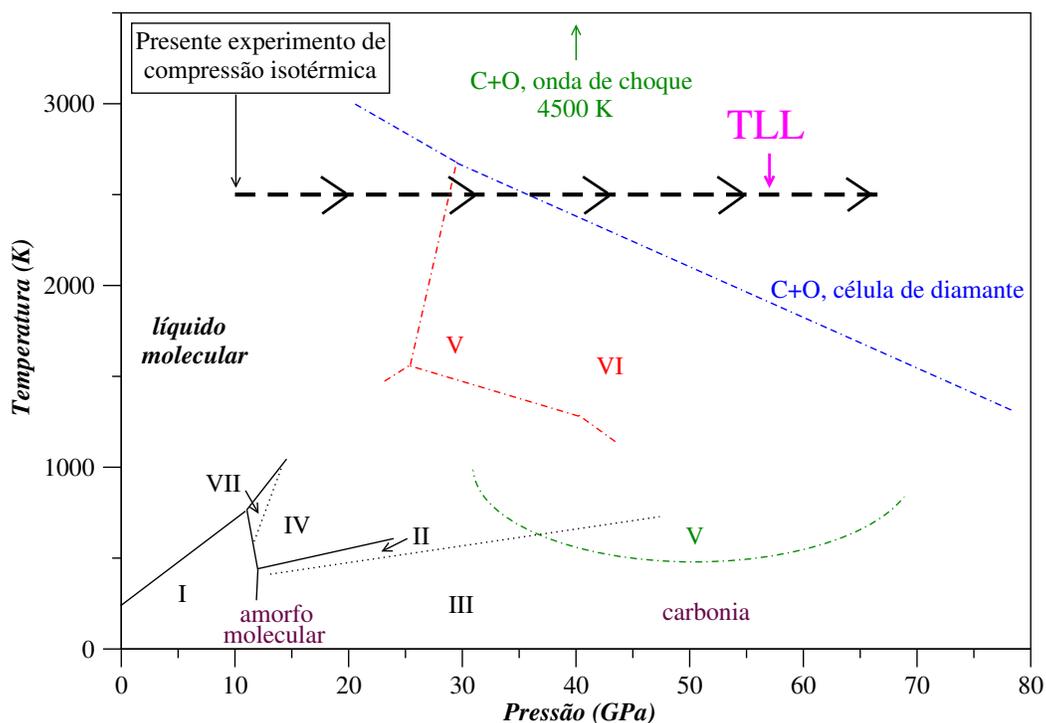


Figura 4.23. Diagrama de fases termodinâmico e cinético do CO<sub>2</sub>, baseado em [191, 193], com a adição da isoterma do presente experimento. Linhas pretas (sólidas e pontilhadas) representam transições entre fases moleculares. As linhas verde e vermelha (com traços e pontos) representam transformações entre fases moleculares e não-moleculares. A linha azul (com dois traços e um ponto) representa a dissociação das fases sólidas, obtida em experimentos com célula de diamante [194], e a seta vertical em ~40GPa, indica a dissociação em ~4500 K, obtida em experimentos de ondas de choque [195]. As fases são descritas no texto. A linha tracejada espessa indica o caminho dinâmico do presente experimento de compressão isotérmica e TLL a transição líquido-líquido observada.

sofrem colisões com monômeros e eventualmente se transformam, em um segundo estágio, em trímeros quaseplanares (hibridização  $sp^2$  e cadeia cíclica formada por três monômeros). Os trímeros rapidamente se abrem, formando cadeias lineares flexíveis, ou colidem com outras cadeias e estruturas menores, em um ambiente altamente reativo, até nuclear (terceiro estágio) estruturas poliméricas que se estendem por toda a supercélula. É notável que a seqüência de formação das estruturas precursoras da transição, i.e., dímero, trímero e cadeias lineares, obtida neste trabalho, é consistente com a seqüência crescente de estabilidade das mesmas estruturas, isoladas no vácuo, obtida por Frapper e Saillard usando cálculos ab

initio [201].

Na seção 4.2 apresentamos a metodologia ab initio, com os detalhes da simulação, seguida pela seção de discussão, em que fazemos uma análise quantitativa das mudanças estruturais e da natureza da transição líquido-líquido, e por último as conclusões.

## 4.2 Metodologia e detalhes de simulação

A base da metodologia empregada neste estudo é a teoria do funcional da densidade (DFT) [apêndice E]. Escolhemos esta abordagem por ser capaz de simular as mudanças drásticas de ambiente químico causadas pelo aumento de pressão. Utilizamos a DFT no contexto da dinâmica molecular de Car-Parrinello (CP-MD) [202], usada para simular a dinâmica atômica, e da técnica da célula variável, de Parrinello-Rahman [203], usada para simular as mudanças de volume e forma da supercélula a pressão constante (detalhes no apêndice E). Os cálculos foram realizados usando-se o pacote Quantum Espresso (fpmd.x) [204, 206]. Dentro das aproximações da DFT, usamos o funcional de correlação e troca de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [207] e um pseudopotencial de norma conservada. Os orbitais eletrônicos são expandidos em uma base de ondas planas e, para cada minimização eletrônica, os vetores de ondas planas são limitados à energia cinética de corte de 80 Ry, relativa à supercélula de simulação inicial. As funções de onda são escaladas dinamicamente durante a simulação, seguindo as mudanças da supercélula [208]. Escolhemos uma supercélula cúbica com 54 moléculas de CO<sub>2</sub> e usamos o ponto gama para fazer a amostragem da rede recíproca. O número de elétrons de valência escolhido para o carbono foi 4 e para o oxigênio 6, totalizando 864 elétrons para as 54 moléculas. A energia cinética dos íons e, posteriormente, dos elétrons, foi controlada usando-se termostatos de Nosé-Hoover [175, 209]. As equações de movimento foram integradas em um passo de tempo  $dt=5$  a.u. (0,121 fs), suficientes para que houvesse desacoplamento entre os graus de liberdade iônicos e eletrônicos (até  $\sim 50$  GPa) e suficiente para que as flutuações e *drifts* nas constantes de movimento fossem muito menores que as flutuações na energia potencial, pelo menos para intervalos de tempo entre duas configurações descorrelacionadas [59]. A massa eletrônica fictícia escolhida foi 400 a.u.<sup>31</sup> Reescalamos as massas iônicas dos carbonos de 12,011 para 10,2506 a.m.u. e dos oxigênios de 15,9994 para 10,73 a.m.u. para compensar o aumento de inércia dos íons devido ao efeito de *dragging* dos elétrons [210]. Estas aproximações foram testadas neste trabalho e em [199], com excelentes resultados. (Mais detalhes da teoria do funcional da densidade e dos métodos de Car-Parrinello e Parrinello-Rahman no apêndice E.)

Escolhemos as condições termodinâmicas iniciais, para a dinâmica molecular ab initio,

---

<sup>31</sup> 1 a.u.=1/1822,9 a.m.u. = 9,10939x10<sup>-31</sup> kg.

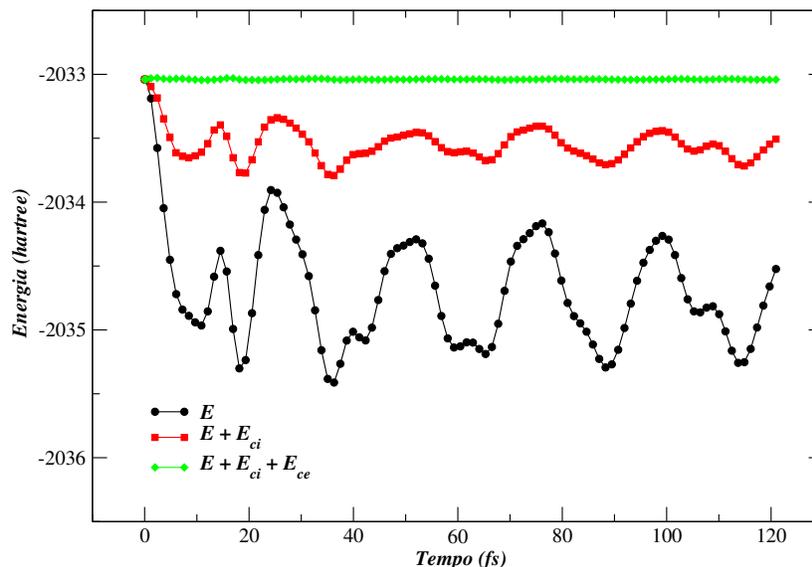


Figura 4.24. Energia em função do tempo de simulação para a dinâmica de Car-Parrinello no ensemble NVE.  $E$ ,  $E_{ci}$  e  $E_{ce}$  significam a energia do funcional da densidade (eq. E.56), a energia cinética iônica e a energia cinética eletrônica fictícia, respectivamente. Notamos que a  $E_{ce}$  é aproximadamente proporcional à  $E_{ci}$ .

em 10 GPa e 2500 K. As posições iniciais atômicas foram geradas a partir da relaxação de uma configuração molecular aleatória, descrita por um potencial clássico implementado no pacote Gromacs [211].<sup>32</sup> Como as velocidades iniciais nas simulações de Car-Parrinello não devem ser finitas,<sup>33</sup> contornamos este problema equilibrando o sistema em uma temperatura

<sup>32</sup> Neste potencial, a interação intermolecular é representada por um termo do tipo Lennard-Jones e um termo de Coulomb, enquanto a interação intramolecular é representada por um termo de vibração (*bond stretching*) e um termo angular harmônico. Os parâmetros do potencial foram escolhidos a partir de uma base de dados do próprio pacote e a partir de dados da literatura (e.g., a carga dipolar do oxigênio, no potencial de Coulomb, é estimada a partir da referência [181]). O sistema clássico também foi útil para estimar o passo de integração inicial nos cálculos ab initio. A partir do período típico de oscilação da energia potencial do sistema clássico, da ordem de 15 fs, escolhemos  $dt$  como 0,121 fs. É interessante notar que o volume do sistema clássico em 10 GPa e 2500 K é apenas 1% menor que o volume obtido por extrapolação de dados experimentais por Saxena e Fei [212].

<sup>33</sup> Ver apêndice E. No método de Car-Parrinello as funções de onda devem seguir quaseadiabaticamente os íons. Se as velocidades iniciais forem finitas, a função de onda eletrônica irá oscilar em torno dos íons e o sistema levará, em geral, muito tempo para equilibrar [213]. No entanto, em algumas situações iniciamos o sistema com velocidades iônicas finitas, levando apenas 1 ps para alcançar o equilíbrio. Provavelmente a explicação para este tempo relativamente pequeno para se chegar ao equilíbrio, seja porque o CO<sub>2</sub> é

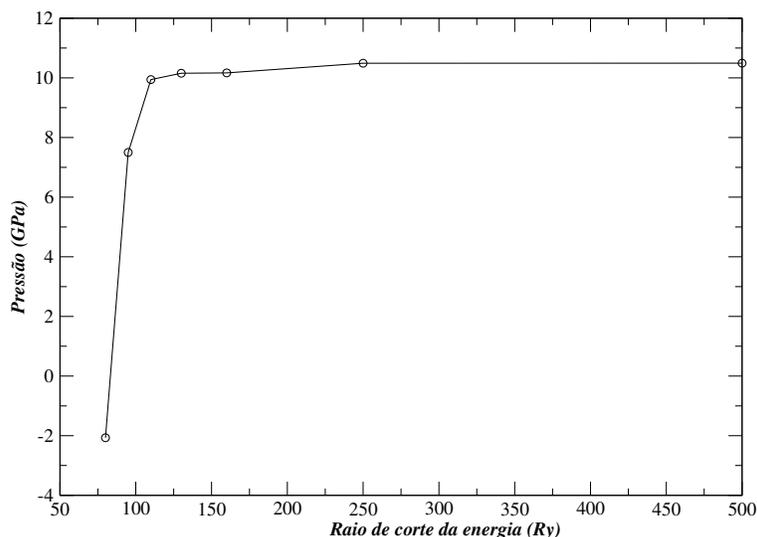


Figura 4.25. Pressão estática (temperatura zero) em função do raio de corte da energia, usada para estimar a correção de Pulay.

superior  $T_{sup}$ , em um volume correspondente a 10 GPa e 2500 K, e zeramos as velocidades iônicas.<sup>34</sup>

Neste momento iniciamos as simulações *ab initio*. Realizamos o procedimento de minimização das funções de onda eletrônicas em relação às coordenadas iônicas, trazendo os elétrons à superfície de Born-Oppenheimer. Começamos então a simulação CP-MD no ensemble NVE. Na figura 4.24 mostramos a energia em função do tempo para esta simulação. Notamos que o tempo para se chegar ao equilíbrio, desde a configuração inicial clássica, é menor que 20 fs, indicando uma boa qualidade da descrição clássica. Notamos também que a energia cinética eletrônica (fictícia) é, em média, proporcional à energia cinética iônica. Isto significa que os elétrons seguem os íons *rigidamente* e, portanto, podemos aplicar a aproximação de íons rígidos (*rigid ion approximation*) [210]. Nesta aproximação, a temperatura calculada a partir da energia cinética iônica deve ser reescalada por  $(E_{ci} + E_{ce})/E_{ci} \approx 1,445$  [210], onde  $E_{ci}$  é a energia cinética iônica média e  $E_{ce}$  é a energia eletrônica média, estimadas a partir da figura 4.24. Portanto, aplicar uma temperatura no termostato (ligado aos íons) de 1730 K, equivale a uma temperatura de 2500 K no sistema de íons e elétrons.

um isolante e portanto os elétrons precisam de uma energia relativamente alta para alcançar os estados excitados. Como a energia de oscilação em torno da superfície de Born-Oppenheimer não é suficiente para excitar os elétrons, o sistema equilibra rapidamente.

<sup>34</sup> Escolhemos  $T_{sup}=5000$  K para que o sistema *ab initio* atinja uma temperatura cinética próxima de 2500 K depois de relaxar no ensemble NVE.

Além da temperatura, a pressão também deve ser corrigida devido à pressão de Pulay [213]. Esta correção é a diferença de pressão entre a pressão calculada usando-se um conjunto de ondas convergido e a pressão calculada usando-se o raio de corte da energia (80 Ry em nosso caso). A pressão de Pulay é calculada à temperatura zero (pressão estática) e, para um dado volume, pode ser estimada a partir de uma única configuração iônica [213]. A figura 4.25 mostra a pressão calculada para raios de corte de energia crescentes. Notamos que a pressão é praticamente independente do raio de corte a partir de 110 Ry. No código computacional, as funções de onda da base são definidas a partir da supercélula em que se faz a minimização eletrônica. À medida que a pressão aumenta, e o volume diminui, o número de funções de onda no espaço recíproco dentro do raio de corte de energia diminui. Portanto é aconselhável, do ponto de vista computacional, realizar minimizações da função de onda eletrônica regularmente, à medida que a pressão aumenta. Em particular, realizamos três minimizações desde 10 até 70 GPa. Para a correção precisa da pressão, primeiro graficamos a pressão de Pulay em função do volume instantâneo da supercélula para tipicamente 10 volumes. Calculamos a pressão real, adicionando à pressão do barostato, a correção de Pulay correspondente ao volume médio do sistema naquela pressão. Se considerássemos a correção de Pulay correspondente a um volume instantâneo correríamos o risco de cometer erros aleatórios de até 20% da pressão real.

Em torno de 50 GPa notamos que a energia cinética eletrônica aumenta continuamente, de maneira não física. A fim de evitar este aumento de energia, aplicamos um termostato nos elétrons, forçando-os a permanecer próximos à superfície de Born-Oppenheimer. Antes de começar simulações extensas, comparamos a eficiência entre as técnicas de Car-Parrinello e gradiente conjugado [213] (implementadas no mesmo código [204]) e concluímos que a primeira técnica é duas ordens de magnitude mais rápida, para o mesmo intervalo de tempo real e mesma precisão de energia.<sup>35</sup> Finalmente, preparamos efetivamente o líquido CO<sub>2</sub> ab initio para o experimento de compressão isotérmica, equilibrando-o no ensemble NPT a 10 GPa e 2500 K.

### 4.3 Resultados e discussão

Comprimimos o CO<sub>2</sub> líquido em experimentos do tipo *escada* como mostra a figura 4.26. Ao longo da isoterma até a transição líquido-líquido, aplicamos taxas de compressão variáveis, com média de 2,3 GPa/ps. Na figura 4.27 mostramos a isoterma de compressão do presente experimento. Apesar das taxas serem relativamente rápidas, são suficientes

---

<sup>35</sup> Detalhe técnico em relação à eficiência: o código QE (fpmd.x) [204] simula em torno de 1,3 ps por dia usando 64 processadores em paralelo, no *cluster* IBM BCX/5120, no centro de computação CINECA [205].

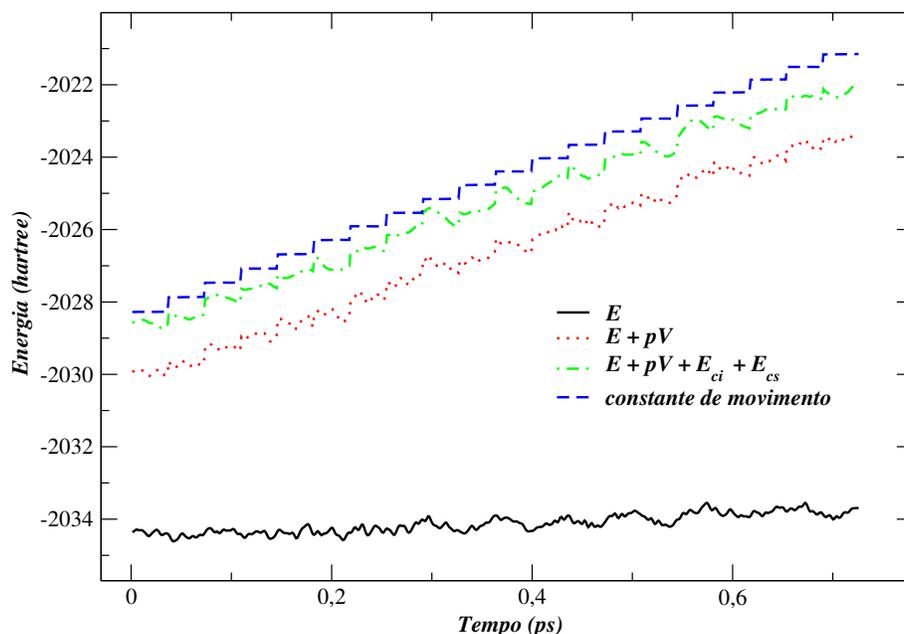


Figura 4.26. Energia em função do tempo em um experimento típico de compressão.  $E_{cs}$  significa energia cinética da supercélula (no formalismo de Parrinello-Rahman),  $p$  é a pressão e  $V$  o volume. Para as demais abreviaturas ver figura 4.24.

para que o volume se equilibre ao longo da isoterma. Nesta figura, comparamos nossos resultados com a equação de estado (EOS) obtida por Saxena e Fei [212], a partir de uma base de dados que inclui os experimentos de ondas de choque de Nellis et al. [195]. Notamos que até  $\sim 40$  GPa, nossos cálculos ab initio superestimam o volume em apenas 4%, indicando uma boa descrição fornecida pelo modelo. A partir de  $\sim 40$  GPa, as duas curvas divergem, provavelmente devido aos efeitos de dissociação presentes na EOS. Atribuímos a discrepância de 4% no volume ao funcional PBE, que superestima o volume das fases sólidas pela mesma quantidade [214]. No final da curva de compressão, observamos o *loop* de van der Waals, característico de transições de primeira ordem, e no *inset* mostramos os caminhos dinâmicos em torno da transição. A mudança de volume na transição, desde o estado A até C,  $(V_A - V_C)/(V_A + V_C)/2$ , é  $\sim 7\%$  e ocorre da seguinte forma. Quando alcançamos o estado A, o sistema sofre uma mudança brusca de volume para o estado B, onde permanece por 3 ps, seguida de uma segunda mudança brusca de volume para o estado C.<sup>36</sup> A fim de verificar

<sup>36</sup> Devemos salientar que a diminuição de pressão de A até B e de B até C é devida à correção de Pulay - a qual decresce à medida que o volume decresce -, porque não mudamos a pressão do barostato durante este processo.

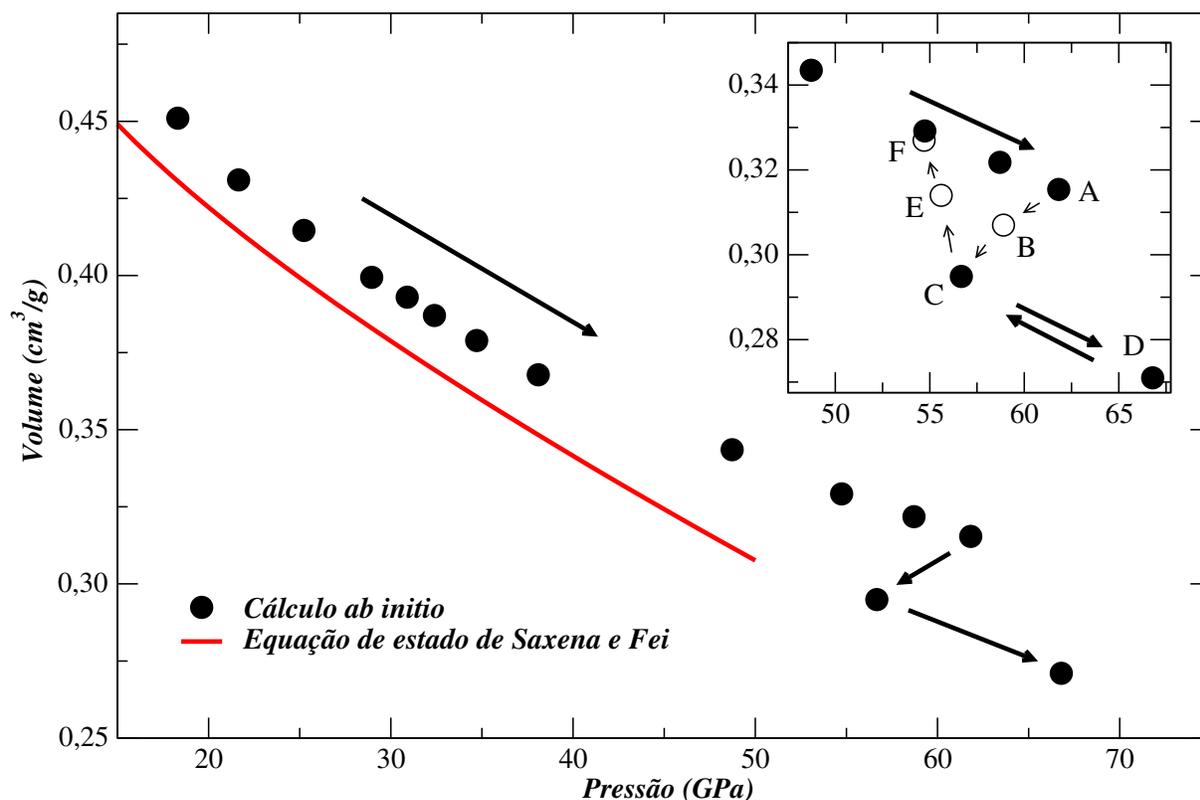


Figura 4.27. Isotermas a 2500 K. Os círculos representam a isoterma de compressão ab initio do presente trabalho, com a queda de volume indicando a transição líquido-líquido. Por comparação, a linha sólida indica a equação de estado obtida por Saxena e Fei [212]. O *inset* mostra os caminhos dinâmicos em torno da transição em  $\sim 57$  GPa. “A” representa um estado imediatamente anterior à transição, “C” um estado imediatamente posterior e “D” um estado 10 GPa acima da transição. “B”, “E” e “F” são estados intermediários fora de equilíbrio.

a estabilidade do sistema em C, deixamos o sistema relaxar neste estado por 20 ps sem notar mudança no valor médio do volume. A partir de C realizamos dois caminhos dinâmicos. No primeiro caminho, repentinamente comprimimos até D, deixando o sistema evoluir por 20 ps e depois (repentinamente) descomprimimos até C novamente, sem notar nenhum efeito de histerese. No segundo caminho, (desde C) repentinamente descomprimimos até E, deixando o sistema evoluir por 10 ps, e então descomprimimos ainda mais até F deixando o sistema evoluir por mais 10 ps. No último ps desta simulação, verificamos que 85% dos carbonos possuem coordenação 2 e 15% coordenação 3 (como veremos depois, isto

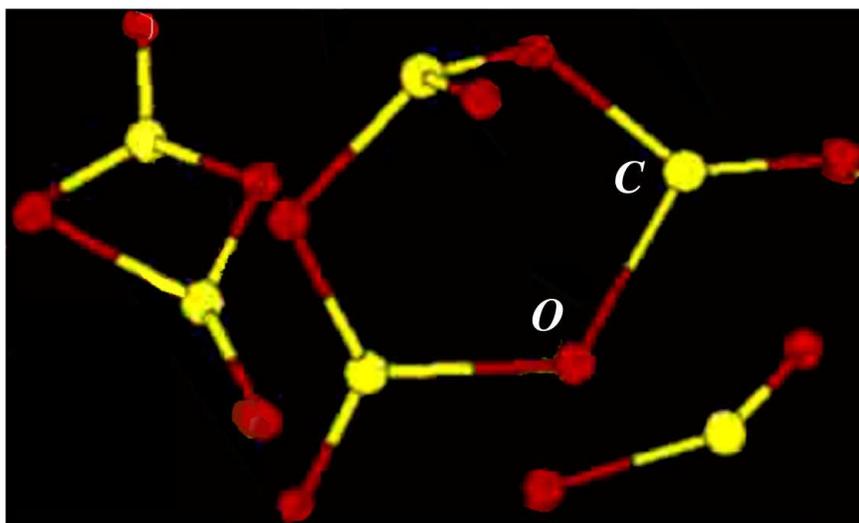


Figura 4.28. Estruturas típicas que coexistem no estado A, imediatamente anterior à transição. A partir da esquerda: dímero, trímero e monômero. *O* e *C* indicam os átomos de oxigênio e carbono.

indica que a estrutura local do estado F está muito próxima da estrutura local dos estados da curva de compressão acima de F). Notamos que a seqüência de caminhos dinâmicos,  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow E \rightarrow F$ , fecha um caminho com a curva de compressão acima. Este caminho fechado mostra o efeito de histerese do volume como resposta à pressão aplicada. Estimamos a pressão e as barras de erro na transição líquido-líquido a partir do tamanho do caminho fechado como  $P_{l-l} = 57 \pm 5$  GPa.

A fim de verificar se o sistema ainda permanece no estado líquido depois da transição, medimos o deslocamento quadrático médio e calculamos o coeficiente de difusão pela fórmula  $D = 1/6t \langle |\mathbf{r}(\mathbf{t}) - \mathbf{r}(\mathbf{0})|^2 \rangle$ , onde os *brackets* indicam uma média sobre átomos e configurações descorrelacionadas. As curvas calculadas (não mostradas) são lineares com o tempo e comprovam que o sistema ainda é um líquido (normal), pelo menos na escala de tempo de 20 ps. Obtivemos  $D = 0,60 \text{ \AA}^2/\text{ps}$  no estado A;  $D = 0,24 \text{ \AA}^2/\text{ps}$  no estado C e  $D = 0,06 \text{ \AA}^2/\text{ps}$  no estado D.<sup>37</sup> Estes resultados mostram uma diminuição significativa da difusividade depois da transição. Em suma, a mudança na difusividade, o efeito de histerese e a mudança abrupta no volume indicam que o modelo ab initio para o CO<sub>2</sub> sofre uma transição líquido-líquido de primeira ordem. A seguir descrevemos os três estágios da transição.

Antes da transição, a maioria dos átomos de carbono é estruturada como monômeros, i.e., moléculas de CO<sub>2</sub> isoladas no estado líquido. Contudo, à medida que o sistema se

<sup>37</sup> A fim de comparação, em torno do ponto crítico, em 304 K e 7 MPa, a difusividade do fluido molecular supercrítico é  $D \approx 2,4 \text{ \AA}^2/\text{ps}$  [181].

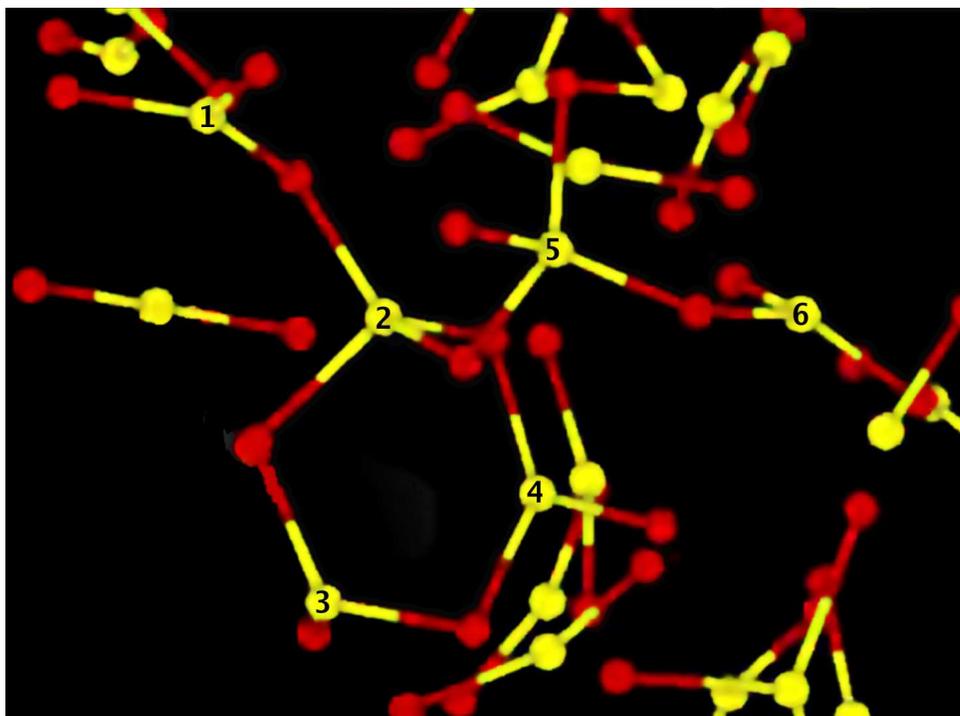


Figura 4.29. Detalhe de um *snapshot* no início do terceiro estágio da transição líquido-líquido. Notamos um trímero (carbonos 2, 3 e 4) conectado a uma cadeia atômica (carbonos 1, 2, 5 e 6), formando uma estrutura estendida incipiente. Os carbonos 2 e 5 possuem coordenação 4, enquanto os demais possuem coordenação 3.

aproxima do estado A, observamos a formação de dímeros e eventualmente trímeros (altamente instáveis nesta fase), mostrados na figura 4.28, caracterizando o primeiro estágio. O tempo de vida destas estruturas é bastante variável, com um valor típico de 20 fs. (No entanto, muito próximo da transição, observamos 4 dímeros com tempo de vida entre 100 e 200 fs e um dímero com mais de 1 ps). A queda de volume de A até B é acompanhada por um aumento repentino na concentração de trímeros, caracterizando o segundo estágio. Estas estruturas fechadas se abrem, formando cadeias lineares, ou se conectam com outras cadeias carbono-oxigênio formando estruturas mais longas, como aquela mostrada na figura 4.29, precursoras da fase polimérica. A queda de volume de B até C é acompanhada pela formação de estruturas estendidas interconectadas, as quais se espalham por todo o sistema, caracterizando o terceiro estágio. Estas estruturas interconectadas são constituídas predominantemente por carbonos com coordenação 3 e uma quantidade significativa de carbonos com coordenação 4. A seguir quantificamos as mudanças das estruturas locais ao longo da transição.

As funções de distribuição radial  $g(r)$  e angular  $g(\theta)$  são quantidades apropriadas para

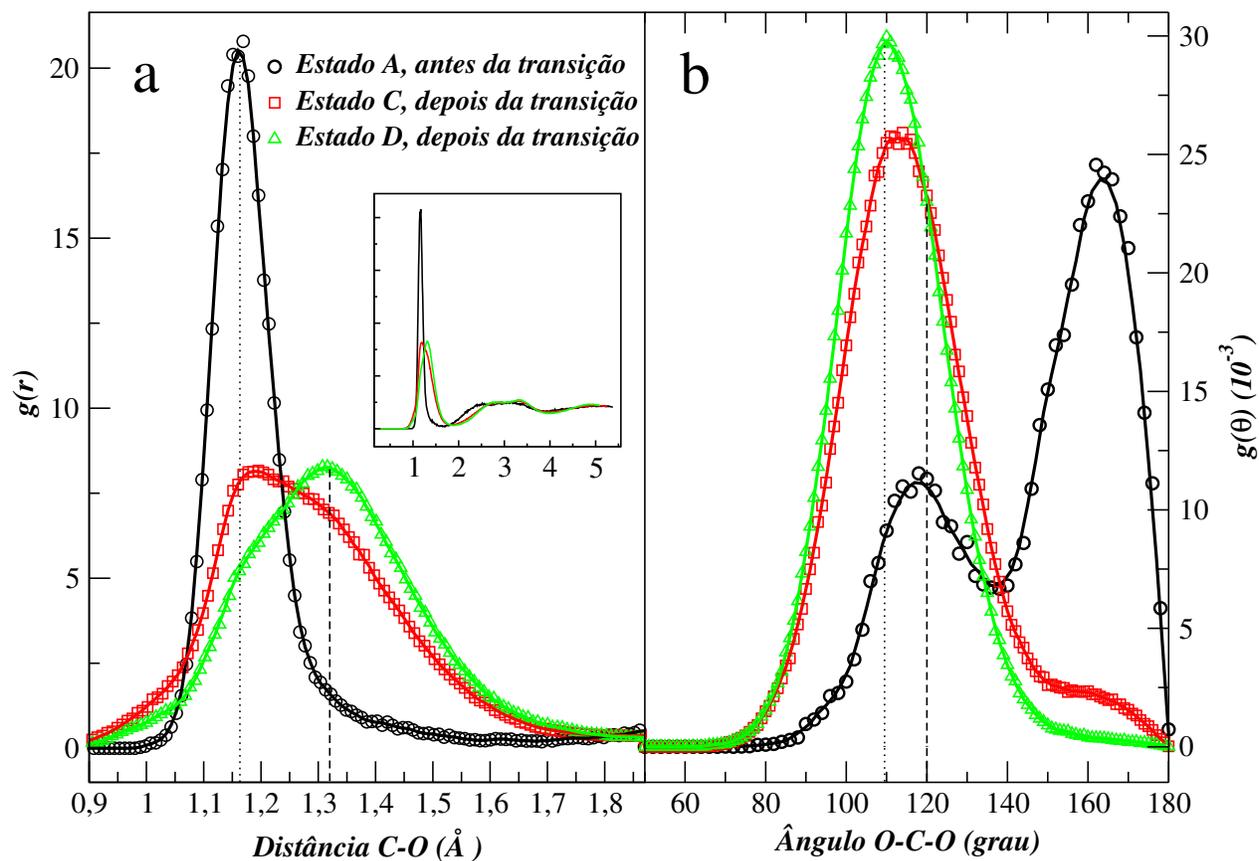


Figura 4.30. (a) Função de distribuição radial carbono-oxigênio e (b) função de distribuição angular oxigênio-carbono-oxigênio na primeira vizinhança, para três estados, antes e depois da transição, da fig. 4.27.

caracterizar as mudanças na estrutura local de líquidos [57]. Na figura 4.30(a), mostramos a função de distribuição radial carbono-oxigênio C-O, que mostra como os oxigênios se distribuem em torno dos átomos de carbono. Na figura 4.30(b), mostramos a função de distribuição angular O-C-O, i.e., a distribuição dos ângulos entre dois oxigênios e um átomo de carbono, para oxigênios dentro do raio de corte, definido como o primeiro mínimo da  $g(r)$ . Ambas as distribuições são calculadas para o estado A em 62 GPa, imediatamente antes da transição, para o estado C em 57 GPa, imediatamente depois da transição, e para o estado D em 67 GPa, depois da transição (figura 4.27). O primeiro pico da  $g(r)$  em 1,16 Å está associado às ligações duplas (duas ligações duplas nos carbonos com hibridização  $sp$  e uma ligação dupla nos carbonos com hibridização  $sp^2$ ), enquanto o segundo pico em 1,32 Å está associado às ligações simples (duas ligações simples nos carbonos com hibridização

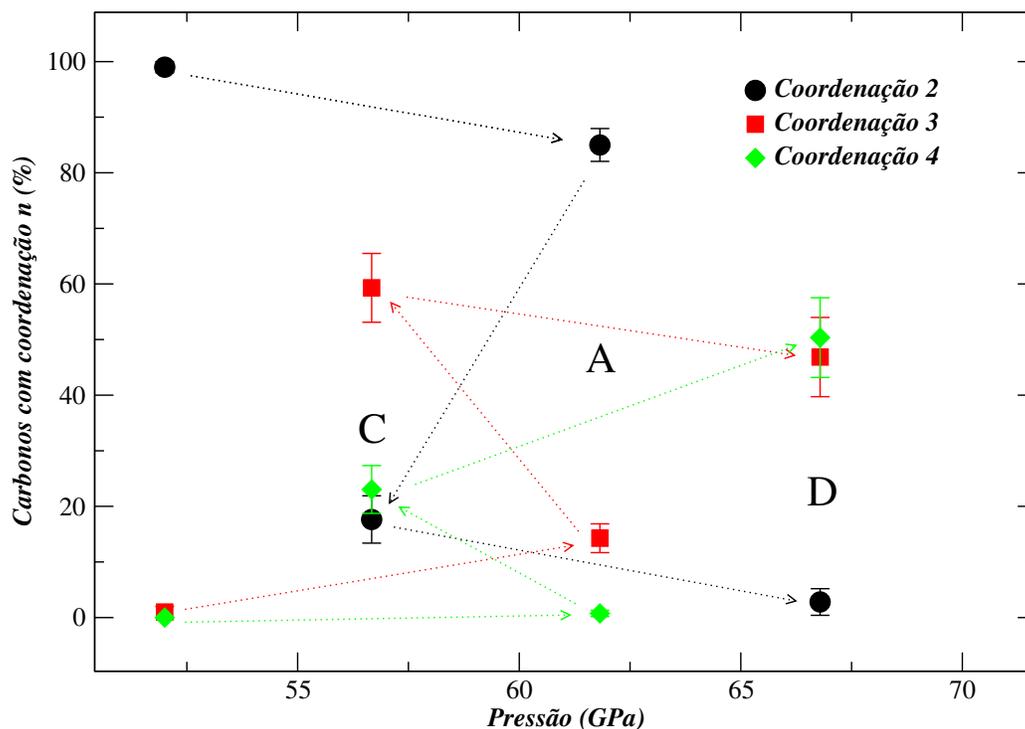


Figura 4.31. Porcentagem de carbonos com coordenação 2, 3 e 4 para quatro pressões em torno da transição. As setas indicam os caminhos dinâmicos e as letras representam estados da fig. 4.27.

$sp^2$  e quatro nos carbonos com hibridização  $sp^3$ ). No *inset* da figura 4.30(a) mostramos a  $g(r)$  para distâncias além do primeiro mínimo. No estado A, o pico da  $g(r)$  em torno de 1,16 Å e o pico da  $g(\theta)$  em torno de 163°, indicam uma presença majoritária de carbonos com hibridização  $sp$  (monômeros) antes da transição. Em relação ao primeiro pico da  $g(r)$ , é importante notar que o comprimento da ligação dupla carbono-oxigênio, uma das mais fortes encontradas na natureza, é essencialmente o mesmo quando comparado com o valor experimental de 1,162 Å de uma molécula isolada, (citado na referência [181]), e com o comprimento de ligação de 1,169 Å em monômeros próximos ao ponto crítico (304 K e 7,4 MPa), obtido por cálculos ab initio [181]. O pico em 163° da  $g(\theta)$ , em contraste com o valor esperado de 180° para uma molécula perfeitamente linear, indica a formação de dipolos. É importante mencionar que, tanto em experimentos de difração de nêutrons [216] como em cálculos ab initio [181], observa-se um desvio *marginal* da linearidade da molécula CO<sub>2</sub> em torno do ponto crítico. Nos experimentos de difração de nêutrons [216], o desvio da linearidade é deduzido a partir da diferença de 0,01 Å entre a distância O–O e o dobro da

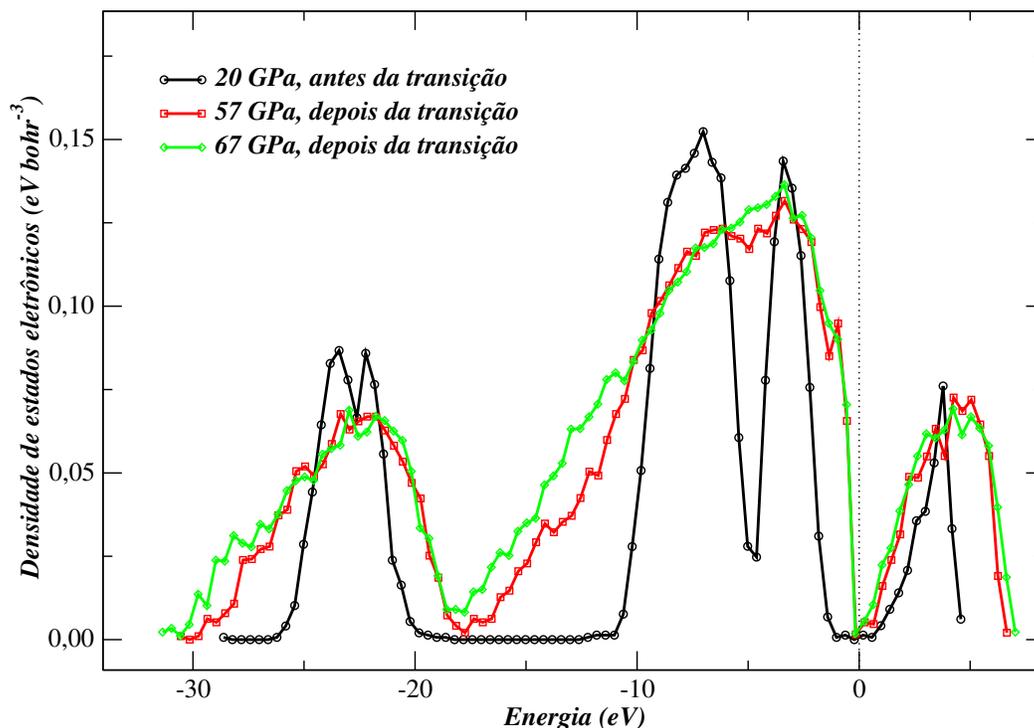


Figura 4.32. Densidade de estados eletrônicos para três pressões, antes e depois da transição. A linha tracejada indica o nível de Fermi.

distância C–O, o que implica em um ângulo  $\widehat{OCO}$  de aproximadamente  $170^\circ$ . Apesar de o ponto crítico estar em uma região de temperatura e pressão bastante afastada da região estudada, uma comparação entre os resultados experimentais e os resultados obtidos pelo presente modelo sugere uma boa descrição do mesmo. A magnitude maior da  $g(r)$  à direita de  $1,16 \text{ \AA}$  e a existência de um segundo pico da  $g(\theta)$  em torno de  $120^\circ$ , indicam uma presença significativa de carbonos com hibridização  $sp^2$  (dímeros e eventualmente trímeros) antes da transição.<sup>38</sup>

No estado C, logo após a transição líquido-líquido, a  $g(r)$  se alarga significativamente e o centro da distribuição da  $g(\theta)$  se desloca de  $163^\circ$  para um valor entre  $120^\circ$  e  $109^\circ 28'$ , indicando a presença de carbonos com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ . Através da visualização das estruturas, identificamos estes carbonos como pertencentes a configurações locais quase planares ou tetraédricas interconectadas. Na  $g(\theta)$  notamos a presença de um pequeno pico

<sup>38</sup> O tamanho relativamente alto do segundo pico da  $g(\theta)$  ocorre devido à contribuição de três ângulos para cada carbono, nos dímeros, em contraste com a contribuição de apenas um ângulo para cada carbono nos monômeros.

em ângulos maiores, indicando a presença de monômeros remanescentes. No estado D, a uma pressão 10 GPa maior, notamos que o pico da  $g(r)$  se desloca para 1,32 Å e o pico da  $g(\theta)$  se desloca para 110°, indicando uma presença maior de carbonos sp<sup>3</sup> e portanto de configurações locais tetraédricas. A largura relativamente grande das distribuições está associada às flutuações térmicas e às mudanças rápidas no ambiente químico local.

Além da  $g(r)$  e  $g(\theta)$ , caracterizamos as mudanças estruturais através da porcentagem de carbonos com coordenação  $n$  ( $n = 2, 3, 4$ ). A coordenação  $n$  é definida como o número de oxigênios contidos na primeira vizinhança [primeiro mínimo da  $g(r)$ ] de um átomo de carbono. Na figura 4.31, mostramos a porcentagem de carbonos com coordenação 2, 3 e 4 para quatro pressões em torno da transição líquido-líquido. Ao longo da transição notamos uma diminuição na porcentagem da coordenação 2, acompanhada pelo crescimento da coordenação 4. A porcentagem da coordenação 3 rapidamente aumenta na transição, mas decresce levemente em uma pressão maior. Em suma, antes da transição, o líquido é caracterizado por carbonos com coordenação majoritária 2 (85%); depois da transição, com coordenação majoritária 3 (60%) e porcentagem significativa de carbonos com coordenação 4 (23%) e, a uma pressão 10 GPa maior, por uma mistura praticamente igual de carbonos com coordenação 3 (46%) e 4 (50%). A fim de quantificar a estabilidade das ligações, calculamos o histograma do tempo de vida das ligações C-O dos carbonos com coordenação 2, 3 e 4 para os estados C e D (não mostrado). Verificamos que o histograma tem uma forma funcional do tipo log-normal, assimétrica e com uma longa cauda finita até tempos maiores que 1 ps, mas com um pico em torno de 20 fs, indicando que o líquido polimerizado é bastante reativo. Além das mudanças estruturais, investigamos as mudanças eletrônicas, através do cálculo da densidade de estados eletrônicos (DOS) como mostra a figura 4.32. As mudanças na DOS mostram que o sistema passa de um líquido isolante, antes da transição, para um líquido *possivelmente* metálico,<sup>39</sup> depois da transição.

## 4.4 Conclusões

O presente experimento numérico de compressão isotérmica a 2500 K, revela uma transição líquido-líquido em 57±5GPa e uma nova fase polimérica em um modelo ab initio para o dióxido de carbono. A transição ocorre entre uma fase líquida molecular caracterizada por carbonos com coordenação 2 e uma fase líquida polimérica caracterizada por carbonos com coordenação 3 e uma quantidade significativa de carbonos com coordenação 4. Para uma pressão 10 GPa acima da transição, o líquido se torna uma mistura com igual proporção de carbonos com coordenação 3 e 4. A transição líquido-líquido é caracterizada por uma

---

<sup>39</sup> Uma densidade eletrônica finita no nível de Fermi não implica necessariamente em um sistema metálico, porque os estados no nível de Fermi *podem* ser localizados.

mudança abrupta no volume, na difusividade e na coordenação dos carbonos. A evidência teórica de uma transição líquido-líquido em altas pressões no CO<sub>2</sub> revela mais uma propriedade em comum com os líquidos de compostos isoeletrônicos do grupo IV SiO<sub>2</sub> [164] e GeO<sub>2</sub> [165]. Observamos que a fase polimérica nucleia, a partir da fase molecular, pelo mecanismo de formação consecutiva de dímeros, trímeros e cadeias lineares flexíveis, que por sua vez formam estruturas tridimensionais estendidas que se espalham por todo o sistema e caracterizam a fase polimérica. Dentro deste contexto, os dímeros têm papel central, pois são as sementes da fase polimérica. A alta reatividade da fase polimérica indica a possibilidade de combinação com outras substâncias e compostos, e a formação de novos materiais com propriedades novas e úteis. Este trabalho é uma realização teórica da obtenção de uma fase polimérica por meios físicos e indica uma rota, ou uma parte de um caminho de reação, possível para a síntese de materiais poliméricos.



## *Conclusões Gerais*

Os principais resultados desta tese são: a) desenvolvimento de uma metodologia para calcular energias livres precisas em ligas substitucionais; b) identificação de alguns modelos não transferíveis para descrever o fenômeno ordem-desordem em ligas e c) obtenção de evidências teóricas de transição líquido-líquido em gálio e dióxido de carbono. As simulações atomísticas permitiram uma descrição microscópica e uma interpretação de vários fenômenos como: a) a origem da entropia vibracional em ligas; c) a descoberta de limitações em modelos semiempíricos e c) a sugestão de um mecanismo de transição de fase em gálio e dióxido de carbono. Além disso, as simulações atomísticas permitiram estudar o dióxido de carbono em condições experimentais atualmente inacessíveis e sugerir rotas para a síntese de materiais poliméricos em laboratório. Nos próximos parágrafos detalhamos as conclusões parciais de cada capítulo.

No capítulo 1 desenvolvemos uma metodologia alternativa para calcular energias livres vibracionais e configuracionais para ligas substitucionais de n-componentes. A metodologia resulta da combinação de dois métodos eficientes para o cálculo de energias livres e do método de Monte Carlo, que permite vibrações e trocas interatômicas. Um aspecto importante da metodologia é levar em conta as anarmonicidades das vibrações, resultando em uma energia livre essencialmente exata. Por ser essencialmente exata, a metodologia é apropriada para a determinação de temperaturas de transição ordem-desordem e diagramas de fases precisos e, portanto, pode ser usada para testar a viabilidade de fabricação de novas ligas antes de sintetizá-las em laboratório. Devido à aplicação da técnica de Monte Carlo, a metodologia também é usada para quantificar as contribuições de três mecanismos na entropia vibracional, através da imposição de vínculos na dinâmica, permitindo uma interpretação da origem deste fenômeno. Através da relaxação sucessiva dos vínculos configuracionais e estruturais, foi possível quantificar tanto a entropia configuracional como a entropia vibracional associada aos mecanismos de proporção de ligações, discrepância de tamanhos atômicos e relaxação volumétrica. Testamos e aplicamos a metodologia para calcular a diferença de entropia vibracional na transição ordem-desordem de um modelo *tight-binding* para a liga  $\text{Ni}_3\text{Al}$  obtendo os seguintes resultados. Quando permitimos que os átomos troquem de posição e vibrem em torno da rede cristalina ideal, a diferença de entropia vibracional é negativa, indicando que o mecanismo de proporção de ligações diminui as vibrações atômicas totais na transição. Quando permitimos que os átomos troquem de posição e vibrem em torno de suas posições de equilíbrio, a entropia vibracional na transição OD essencialmente não varia. Isto indica que o efeito de discrepância de tama-

nhos atômicos, acoplado com o efeito de proporção de ligações, essencialmente não altera a entropia vibracional na transição. No entanto, quando os vínculos de trocas interatômicas, relaxação das posições e volume da supercélula são liberados, a diferença de entropia vibracional na transição ordem-desordem é positiva e significativa - quando comparada com a diferença de entropia configuracional - e indica que a relaxação volumétrica é o mecanismo responsável pelo aumento da entropia vibracional na transição OD do modelo da liga Ni<sub>3</sub>Al. Um resultado particularmente relevante é que a temperatura de transição OD, calculada quando todos os vínculos são relaxados, é significativamente menor que a temperatura OD calculada somente quando os graus de liberdade configuracionais são ativados, confirmando a importância dos graus de liberdade vibracionais na determinação de diagramas de fase precisos. Especificamente, os resultados da aplicação da metodologia são consistentes com os cálculos e experimentos disponíveis. Em uma perspectiva ampla, como a metodologia não se limita a uma estrutura cristalina e estequiometria particulares, pode ser aplicada a qualquer liga substitucional de n-componentes, na interpretação da origem da entropia vibracional e na determinação precisa de seus diagramas de fases.

No capítulo 2 estudamos sistematicamente as energias de falhas de fronteiras de domínios em oposição de fase (APB) e falhas de empilhamento (SF) em três ligas substitucionais. Os cálculos foram realizados utilizando-se potenciais semiempíricos, baseados na aproximação de segundos momentos de um modelo *tight-binding*, com parametrizações obtidas na literatura. As parametrizações cuja base de dados não inclui energias APB e SF resultaram em energias não físicas para as três ligas, indicando que os potenciais estudados não são apropriados para descrever os defeitos APB e SF. Estes resultados indicam que os potenciais estudados não reproduzem a fase verificada experimentalmente (L1<sub>2</sub>) como a fase termodinamicamente mais estável dessas ligas. A consequência geral é que não se espera que estes potenciais sejam apropriados para descrever sistemas nos quais a ordem pode variar. As energias não físicas calculadas são apenas um caso particular de não transferibilidade destes potenciais. No caso do estudo de nanoestruturas intermetálicas, modeladas pelos mesmos potenciais estudados neste trabalho, espera-se que a dinâmica estrutural não seja representativa da dinâmica física, porque os defeitos planares desempenham papel crucial na dinâmica. De acordo com os presentes resultados, os potenciais estudados não são transferíveis para estudar fenômenos de desordem estrutural ou configuracional em ligas substitucionais.

No capítulo 3 observamos uma transição líquido-líquido (L-L) em um modelo para o gálio, fornecendo suporte à evidência experimental de transição L-L obtida por Tien et al. [123] em 2006. Simulamos o gálio usando dinâmica molecular e o potencial semiempírico MEAM, capaz de reproduzir qualitativamente várias propriedades da fase líquida e do diagrama de fases. A transição L-L foi observada primeiramente pela histerese do volume versus temperatura, e o caráter de primeira ordem confirmado pela liberação de calor la-

tente durante a transformação. A transição L-L ocorre entre um líquido de alta densidade HDL, com coordenação média 9, e um líquido de baixa densidade LDL, com coordenação média 8. A análise dinâmica e estrutural dos dois líquidos fornece uma interpretação para o mecanismo de transição de fases: o líquido LDL é formado a partir do HDL pela *expulsão* de um átomo da primeira camada de solvatação, em condições de difusão extremamente lentas na escala de simulação. Também analisamos os efeitos de superfície e tamanho na transição L-L em nanopartículas líquidas suspensas no vácuo. Observamos que a transição ocorre para aglomerados de pelo menos 300 átomos e que a temperatura de transição e o calor latente de transformação diminuem com a diminuição do tamanho do aglomerado.

No capítulo 4 observamos uma transição L-L em um modelo ab initio para o dióxido de carbono em uma região do diagrama de fases inacessível experimentalmente. Observamos uma transição L-L em torno de 2500 K e 57 GPa entre um líquido molecular e uma nova fase, caracterizada por cadeias carbono-oxigênio tridimensionais e estendidas. A evidência teórica de uma transição líquido-líquido em altas pressões no CO<sub>2</sub> sugere mais uma propriedade em comum com os líquidos de compostos isoeletrônicos do grupo IV SiO<sub>2</sub> e GeO<sub>2</sub>. Uma análise estrutural e visual da simulação mostra que a fase polimérica nucleia, a partir da fase molecular, pelo mecanismo de formação consecutiva de dímeros, trímeros e cadeias lineares flexíveis, que por sua vez formam estruturas tridimensionais estendidas, que se espalham por todo o sistema e caracterizam a fase polimérica. A simulação mostra que os dímeros têm papel central no mecanismo de transição de fase, pois são as sementes da fase polimérica. A alta reatividade da fase polimérica indica a possibilidade de combinação com outras substâncias e compostos, e a formação de novos materiais com propriedades novas e úteis. Este trabalho é uma realização teórica da obtenção de uma fase polimérica por meios físicos - em contraste com os meios químicos usuais - e indica uma rota possível para a síntese de materiais poliméricos. Com o avanço das técnicas experimentais, e.g. [215], certamente será possível, em um futuro próximo, alcançar os limites de temperatura e pressão estudados e possivelmente confirmar as presentes previsões teóricas.



# Apêndice A

## *Fenomenologia de Transições de Fase*

Neste apêndice introduzimos os conceitos básicos e a fenomenologia de transições de fase. Escolhemos exemplos clássicos de transições de fase, extraídos principalmente da referência [217], para ilustrar os conceitos de histerese, metaestabilidade, líquido super-resfriado, *loop* de van der Waals, ordem de transição e parâmetros de ordem.

### A.1 Equilíbrio de fases e equação de Clausius-Clapeyron

O estado de equilíbrio termodinâmico de um sistema homogêneo é determinado por duas quantidades termodinâmicas quaisquer como, por exemplo, a entropia ( $s$ ) e o volume ( $v$ ) por partícula. No entanto, nem todos os valores do par  $(s,v)$  determinam um estado de equilíbrio homogêneo. Existem valores deste par que correspondem a um sistema não homogêneo, formado por partes homogêneas em contato direto. A estas partes homogêneas que coexistem em contato direto e em equilíbrio termodinâmico denominamos *fases*.

Duas fases coexistindo em equilíbrio termodinâmico possuem mesma temperatura ( $T$ ), pressão ( $P$ ) e potencial químico. Como o potencial químico para uma substância simples é igual à energia livre de Gibbs, a condição de equilíbrio para as duas fases é  $g_1(T, P) = g_2(T, P)$ . Esta igualdade significa que é possível isolar  $T$  ou  $P$  e graficar esta relação em um diagrama de fases como mostra a figura A.33. Nesta figura,  $S$ ,  $L$  e  $G$  representam os estados sólido, líquido e gasoso. Os pontos sobre as curvas representam estados em que o equilíbrio de fases é possível e os pontos em cada lado das curvas representam estados homogêneos de energia livre mínima. Quando o estado de um corpo varia de forma suficientemente lenta ao longo de um caminho que cruza a curva de coexistência - como os indicados pelas linhas verde e azul nos diagramas -, as fases se separam no ponto de intersecção e o corpo então muda de fase. Esta mudança é acompanhada pela liberação ou absorção de uma certa quantidade de calor denominada calor latente de transição. Lembrando que a energia livre de Gibbs é  $g = h - Ts$ , com  $h = u + Pv$  (onde  $h$  e  $u$  são a entalpia e a energia interna), o calor latente  $l$  é igual à diferença de entalpia entre as fases antes e depois da transição. Como a diferença de energia livre na transição é zero,  $l = \Delta h = T\Delta s$ . A presença de calor

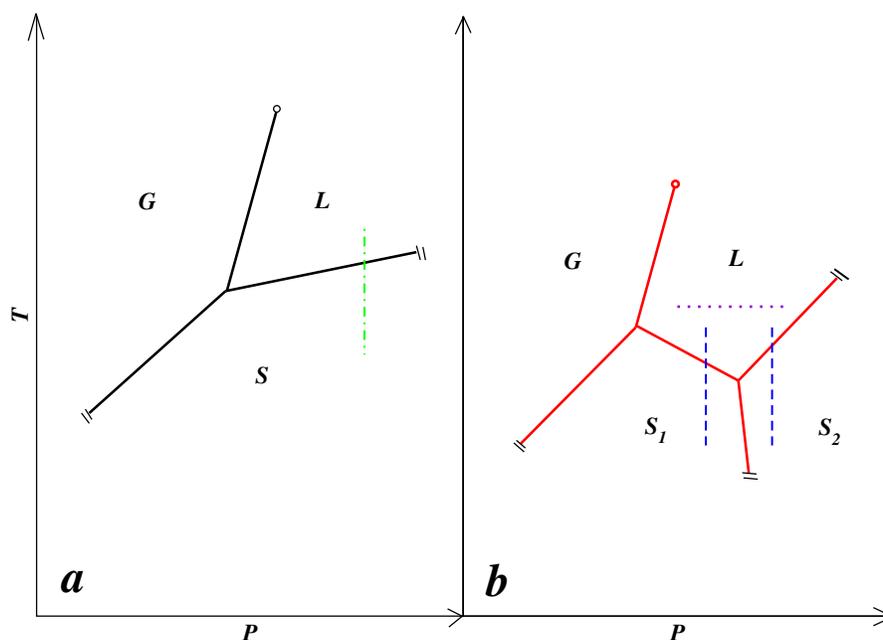


Figura A.33. Diagramas de fase típicos de substâncias puras. Em (a) diagrama em que a densidade da fase líquida é menor que a da fase sólida. Em (b) diagrama em que a densidade da fase líquida é maior que a densidade de uma das fases sólidas, resultando em uma declividade negativa da curva de fusão.  $S$ ,  $L$  e  $G$  representam os estados sólido, líquido e gasoso e os subscritos em  $S$  representam duas fases cristalinas distintas. As linhas sólidas representam estados de coexistência de fases e as linhas verticais e horizontal representam isobáricas e isoterma típicas de experimentos realizados nesta tese. A linha de coexistência  $L$ - $G$  termina em um ponto crítico.

latente define a ordem da transição [177]. As transições que ocorrem ao longo da linha de coexistência apresentam calor latente e são de primeira ordem. A transição que ocorre no final da linha de coexistência  $L$ - $G$ , i.e., no ponto crítico, não apresenta calor latente e é classificada como de segunda ordem. É importante notar que, de acordo com a classificação de Ehrenfest [177], uma transição é de ordem  $n$ , quando a  $n$ -ésima derivada de mais baixa ordem, da energia livre em relação a uma variável termodinâmica, é descontínua. Neste caso, as transições de fase  $S$ - $L$ - $G$  também são de primeira ordem, porque o volume, que é a derivada primeira da energia livre em relação à pressão, é descontínuo. Nesta tese só estudaremos transições de fase de primeira ordem.

A fim de descrever quantitativamente as mudanças na estrutura de um corpo ao passar pelo ponto de transição, podemos definir uma quantidade, chamada parâmetro de ordem,

de modo que assuma um valor não nulo para as fases menos desordenadas e zero para a fase mais desordenada. Não existe uma definição única de parâmetro de ordem para cada transição. No caso das transições S-L-G e da transição líquido-líquido, o parâmetro *natural* é a diferença de volume específico entre as fases. No caso da transição ordem-desordem, o parâmetro de ordem é uma função da probabilidade de ocupação dos sítios da rede pelos átomos de diferentes espécies químicas.

Para entender as declividades das curvas do diagrama A.33, partimos da condição de equilíbrio de fases  $g_1(T, P) = g_2(T, P)$  e derivamos ambos os lados em relação à pressão. Como  $(\partial g/\partial T)_P = -s$  e  $(\partial g/\partial P)_T = v$ , chegamos à relação de Clausius-Clapeyron  $dT/dP = (v_2 - v_1)/(s_2 - s_1)$ . Desse modo, a declividade da linha de coexistência L-G é sempre positiva, porque na ebulição a entropia e o volume sempre aumentam. Por outro lado, a declividade da linha de coexistência S-L pode ser positiva ou negativa de acordo com o aumento ou diminuição do volume na transição. (Uma exceção a esta regra é o isótopo do hélio líquido  $\text{He}^3$ , em que a diferença de entropia é negativa na fusão em um certo intervalo de temperatura [217]). Para a maioria das substâncias, o volume aumenta na fusão e a declividade é positiva [painel (a)]; mas para outras, como a água, o silício e o gálio, o volume se contrai na fusão e a declividade é negativa [painel (b)].

## A.2 Isoterma líquido-gás

Para ilustrar o comportamento do volume ao longo da transição L-G, graficamos uma isoterma (ou equação de estado) em um experimento de expansão de fases, como mostram os segmentos  $\overline{abc}$  e  $\overline{def}$  da figura A.34. Como a desigualdade termodinâmica  $(\partial P/\partial v)_T < 0$  não pode ser violada, a pressão sempre é uma função decrescente do volume. Esta condição também permite que a isoterma se estenda além da pressão de equilíbrio de fases até  $c$  e  $d$ , onde a desigualdade termodinâmica é violada  $[(\partial P/\partial v)_T = 0]$ . Os segmentos  $bc$  e  $ed$  das isotermas correspondem aos estados metaestáveis - estados com energia livre maior que a do estado estável - de líquido *superaquecido* e vapor *super-resfriado*. Como os pontos  $b$  e  $e$  possuem a mesma pressão, deve haver uma descontinuidade passando de uma isoterma à outra. A transição de fase por um caminho de equilíbrio total corresponde ao segmento  $be$ . A curva ACB é a curva *espinodal* de limite de estabilidade termodinâmica e a curva que passa pelos pontos  $bCe$  é a curva *binodal* de equilíbrio de fases. Estas duas curvas delimitam as regiões de estabilidade, metaestabilidade e instabilidade de fases homogêneas. Os segmentos  $bc$  e  $ed$  são conhecidos como *loops* de van der Waals [218].

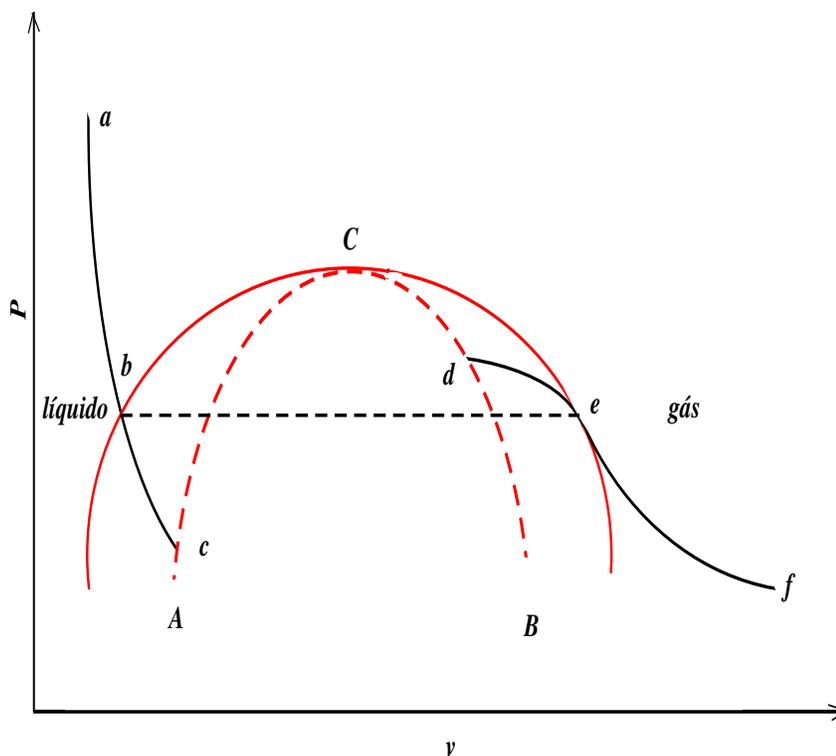


Figura A.34. Isoterma da fase líquida ( $\overline{abc}$ ) e gasosa ( $\overline{def}$ ) de uma substância simples a uma temperatura menor que a crítica. A linha preta tracejada corresponde à pressão de coexistência das duas fases.  $\overline{ab}$  e  $\overline{ef}$  são segmentos na região estável e  $\overline{bc}$  e  $\overline{de}$  na região metaestável. A curva vermelha passando por  $\overline{bCe}$  é a binodal e  $\overline{ACB}$  a espínodal, e  $C$  o ponto crítico.

### A.3 Isobárica sólido-líquido

Para ilustrar os comportamentos típicos do volume em função da temperatura em experimentos de resfriamento e aquecimento em torno da transição S-L, mostramos na figura A.35 três curvas de resfriamento a taxas diferentes e pressão constante.  $T_f$  representa a temperatura de equilíbrio de fases obtida pelo cruzamento das energias livres. Se o líquido estável for resfriado a uma taxa suficientemente rápida, pode permanecer na fase líquida metaestável abaixo de  $T_f$ . Nesta região, a difusividade é influenciada pela energia potencial, em contraste com a difusividade livre antes de  $T_f$ . À medida que a temperatura diminui, a difusividade diminui, até o sistema ficar preso em uma região limitada do espaço de configurações (na escala de tempo de laboratório) [219]. Quando os tempos de relaxação divergem, quantidades termodinâmicas, como o volume, sofrem variações similares às observadas na fusão, e o sistema sofre uma transição vítrea em  $T_g^r$  (início da curva pontilhada). No entanto, esta transição tem um caráter dinâmico, porque a viscosidade e os tempos de relaxação

divergem e o volume e a entalpia variam continuamente na transição, em contraste com uma transição termodinâmica (de primeira ordem), em que o volume e a entalpia variam descontinuamente [220]. A uma taxa de resfriamento mais lenta (curva com traço e ponto), o líquido super-resfriado dispõe de um tempo maior para visitar o espaço de configurações e sofre uma transição vítrea em uma temperatura menor. Por outro lado, se a taxa de resfriamento for ainda mais lenta, pode ocorrer a nucleação e crescimento da fase cristalina antes da vitrificação. A nucleação da fase cristalina pode ser homogênea [9], quando se inicia no *bulk*, induzida por flutuações térmicas na densidade do líquido, ou heterogênea [221], quando se inicia nas interfaces ou em contato com impurezas.<sup>40</sup> Nas simulações em que aplicamos condições periódicas de contorno - desprezando efeitos de superfície - a transição de fase se inicia por nucleação homogênea. Na natureza, no entanto, a transição ocorre em geral por nucleação heterogênea. Na curva de aquecimento da fase cristalina, o cristal se mantém superaquecido até a temperatura de fusão mecânica  $T_f^{mec}$ , em que ocorre a nucleação homogênea da fase líquida. Como existe uma barreira de energia livre contra nucleação, a fase metaestável se estende pela região estável até surgir o núcleo crítico da fase estável. Como conseqüência, as curvas de resfriamento e aquecimento apresentam o fenômeno de histerese, típico de transições de primeira ordem. É importante notar que nas transições de segunda ordem o ponto crítico coincide com o limite de estabilidade termodinâmica (fig. A.34), impedindo que fases superaquecidas ou super-resfriadas se mantenham metaestáveis além da transição. No entanto, a histerese também pode ocorrer nestes casos, porque é um fenômeno que depende do tempo para estabelecer a distribuição de equilíbrio, que pode ser considerável, e.g., em cristais sólidos [217].

---

<sup>40</sup> A transição também pode ocorrer por *decomposição espinodal* [222].

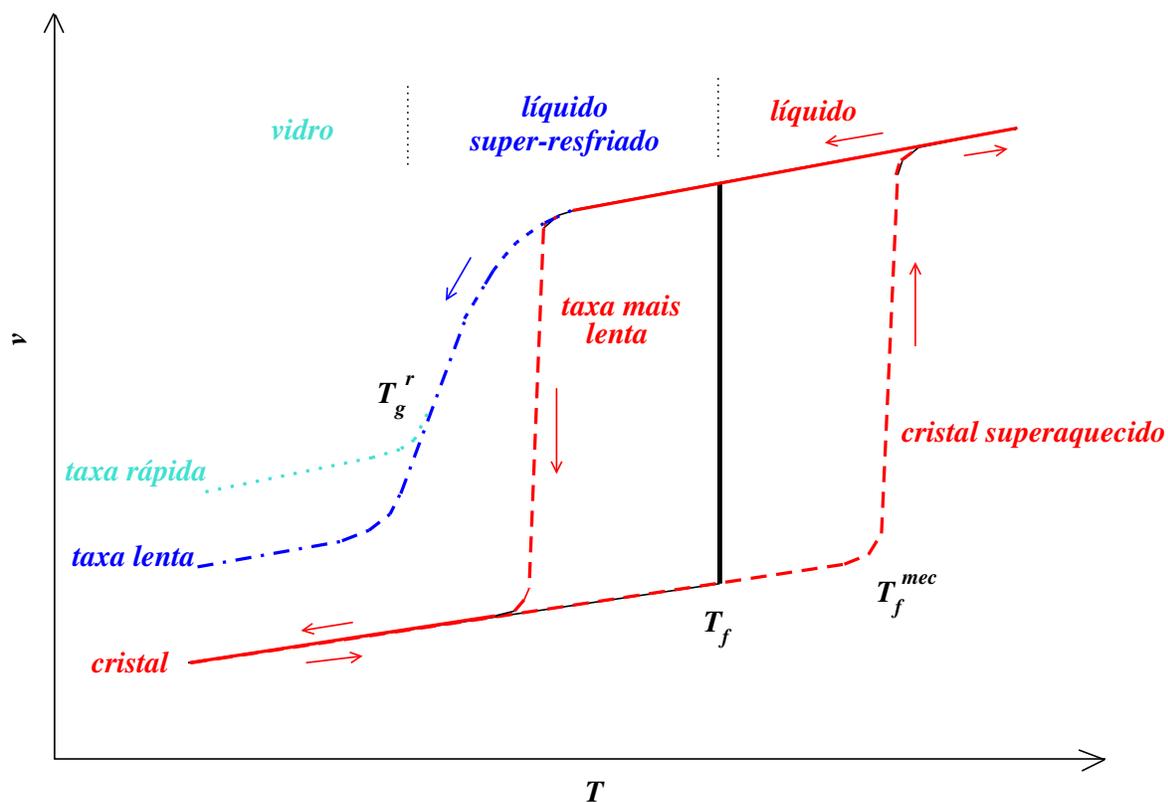


Figura A.35. Dependência do volume com a temperatura em experimentos de aquecimento e resfriamento a diferentes taxas.  $T_f$  representa a temperatura de fusão termodinâmica. A taxas de resfriamento suficientemente rápidas, o líquido super-resfriado pode se transformar em vidro em  $T_g^r$  (curva pontilhada). A uma taxa mais lenta (traço e ponto), a temperatura da transição vítrea diminui. Por outro lado, se a taxa for suficientemente lenta (curva traço e ponto), o líquido super-resfriado pode cristalizar antes de vitrificar. Ao ser aquecido a uma taxa suficientemente rápida o cristal pode permanecer metaestável acima da temperatura de fusão e sofrer derretimento mecânico em  $T_f^{mec}$ .

# Apêndice B

## *Sistemas de Referência e Fusão Termodinâmica*

Neste apêndice mostramos os detalhes dos sistemas de referência escolhidos para calcular a energia livre através do método de ligação adiabática. Além disso, mostramos detalhes do cálculo da temperatura de fusão termodinâmica pelo método de escalamento reversível. Ao calcularmos a energia livre da fase L1<sub>2</sub> foi possível estimar os efeitos da desordem configuracional na temperatura de fusão.

### B.1 Sistemas de referência

#### B.1.1 Sistema de referência da fase sólida: cristal de Einstein

O sistema de referência escolhido para o cálculo da energia livre de referência no estado sólido foi o cristal de Einstein [79]. Calculamos a energia livre do Ni<sub>3</sub>Al na fase L1<sub>2</sub> e nos casos não relaxado, parcialmente relaxado e totalmente relaxado (capítulo 1). O cristal de Einstein é formado por N osciladores harmônicos independentes, cada um caracterizado por uma massa atômica  $m_i$  e frequência angular  $w_i$ . Sua energia potencial é definida por

$$H_{CE} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i w_i^2 (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i0}^{eq})^2, \quad (\text{B.17})$$

onde  $\mathbf{r}_i$  é a posição instantânea do átomo  $i$  e  $\mathbf{r}_{i0}^{eq}$  sua posição de equilíbrio. Para o cálculo da energia livre da fase L1<sub>2</sub>, escolhemos  $\mathbf{r}_{i0}^{eq}$  como a posição do átomo  $i$  na rede cristalina ideal; já para as fases desordenadas escolhemos  $\mathbf{r}_{i0}^{eq}$  como a posição média do átomo  $i$  em uma simulação de relaxação das vibrações sem trocas interatômicas. O cristal é formado por  $N_{Al} = \frac{1}{4}N$  átomos de Al e  $N_{Ni} = \frac{3}{4}N$  átomos de Ni. As frequências angulares escolhidas foram  $w_{Al} = 75,4$  rad THz e  $w_{Ni} = 31,4$  rad THz. Estes são os modos principais de vibração, estimados a partir da referência [69]. Naturalmente se espera que estes valores representem bem as vibrações atômicas do sistema de interesse. A escolha destes valores e de  $\mathbf{r}_{i0}^{eq}$  é feita a fim de diminuir a energia de dissipação para um dado tempo de simulação

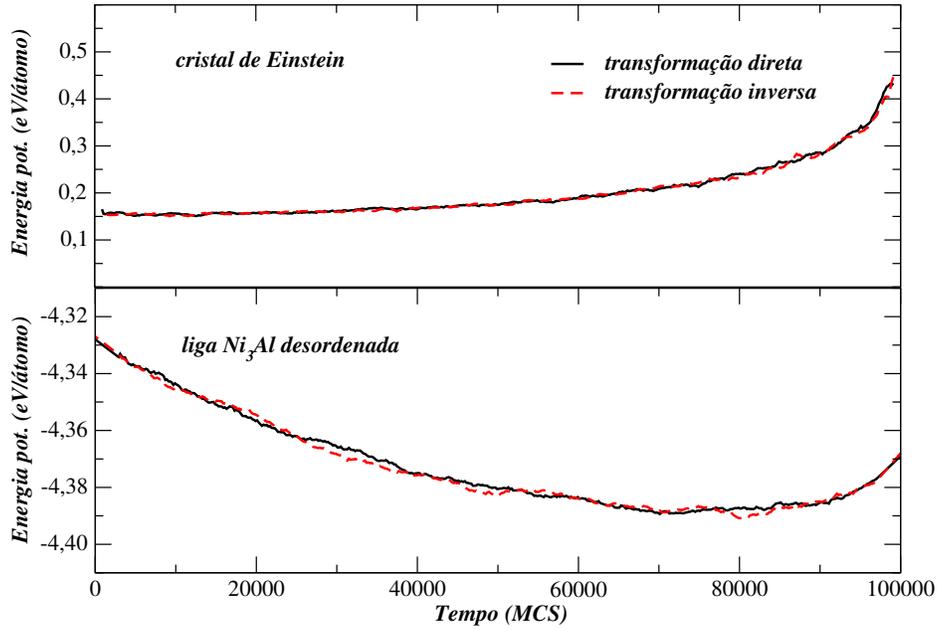


Figura B.36. Energia potencial do cristal de Einstein e da liga desordenada  $\text{Ni}_3\text{Al}$  durante a transformação direta, desde  $\lambda = 0$  ( $t_0 = 0$ ) até  $\lambda = 1$  ( $t_{sim} = 10^5$  MCS), e inversa, em  $T_{ref} = 1000$  K. As flutuações foram suavizadas para discernir as duas curvas. A energia dissipada entre os processos direto e inverso é menor que  $10^{-4}$  eV/átomo.

[223]. A energia livre total do cristal de Einstein [224] é

$$F_{CE} = 3N_{Ni}k_B T \ln \left( \frac{\hbar \omega_{Ni}}{k_B T} \right) + 3N_{Al}k_B T \ln \left( \frac{\hbar \omega_{Al}}{k_B T} \right), \quad (\text{B.18})$$

onde  $k_B$  e  $\hbar 2\pi$  são as constantes de Boltzmann e de Planck. No entanto, quando este sistema de referência é usado para calcular a energia livre de Gibbs encontramos o seguinte problema. Como o hamiltoniano B.17 não apresenta coesão interatômica, o cristal de Einstein não descreve variações de volume. Portanto não é possível simular um sistema híbrido no qual a variação de volume do sistema de referência não é definida. A solução é fixar o volume do sistema híbrido como o volume médio do sistema de interesse na temperatura  $T$ . Como conseqüência, a energia livre de Gibbs é estimada pela energia livre de Helmholtz com volume igual ao volume médio do sistema de interesse. Em termos práticos, equilibramos o sistema no ensemble NPT, fixamos o volume, relaxamos as posições atômicas a fim de calcular  $\mathbf{r}_{i0}^{eq}$  e iniciamos a transformação entre os dois sistemas. Na figura B.36 mostramos a energia potencial do cristal de Einstein e da liga  $\text{Ni}_3\text{Al}$  no caso totalmente relaxado, ao longo da ligação adiabática direta e inversa.

### B.1.2 Sistema de referência da fase líquida: fluido $r^{-12}$

O sistema escolhido para o cálculo da energia livre de referência da fase líquida foi o fluido repulsivo  $r^{-12}$  [81]. Escolhemos este sistema por ser simples e possuir uma expressão analítica para a energia livre. Alternativamente, os potenciais do tipo Lennard-Jones e outros fluidos repulsivos do tipo lei de potência [77, 225, 226] e gaussianos [227], podem ser utilizados. O sistema escolhido corresponde ao potencial de Lennard-Jones sem o termo atrativo, i.e.,

$$U_{r12} = \epsilon \left( \frac{\sigma'}{r} \right)^{12}, \quad (\text{B.19})$$

onde  $r$  é a distância interatômica e  $\sigma'$  e  $\epsilon$  são parâmetros escolhidos de modo que a estrutura local dos dois líquidos seja similar. Especificamente,  $\sigma'$  e  $\epsilon$  são ajustados de modo que a posição e a altura do primeiro pico da função de distribuição radial dos dois sistemas se sobreponham [228], como mostra a figura B.37. Esta escolha minimiza a dissipação, responsável pelo erro sistemático na transformação, e reduz o risco de que o sistema híbrido sofra transição de fase durante a transformação [77, 223, 226]. Apesar de haver risco de transição de fase no sistema híbrido, porque este sistema de referência apresenta uma linha de coexistência no diagrama de fases [80], não verificamos transição de fase para a temperatura e volume considerados.

Como o potencial B.19 também não possui coesão interatômica, realizamos a ligação adiabática a volume constante e estimamos a energia livre de Gibbs pela energia livre de Helmholtz, fixando o volume do sistema híbrido como o volume médio do sistema de interesse.

A energia livre do fluido  $r^{-12}$  possui duas contribuições

$$F_{r12} = F_{exc} + F_{ig}, \quad (\text{B.20})$$

onde  $F_{ig}$  é a energia livre do gás ideal e  $F_{exc}$  é o excesso de energia livre. A energia livre do gás ideal [229] é

$$F_{ig} = -N_{Al}k_B T \ln \left[ \left( \frac{2\pi m_{Al}k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V e}{N_{Al}} \right] - N_{Ni}k_B T \ln \left[ \left( \frac{2\pi m_{Ni}k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V e}{N_{Ni}} \right],$$

onde  $V$  é o volume total e  $e$  a constante neperiana. O excesso de energia livre é escrito como uma expansão de Virial,

$$F_{exc} = Nk_B T \left\{ B_2 z + \frac{B_3 z^2}{2} + \frac{B_4 z^3}{3} + \frac{B_5 z^4}{4} + \frac{B_6 z^5}{5} \right\}, \quad (\text{B.21})$$

com

$$z = \frac{\rho \sigma'^3}{\sqrt{2}} \left( \frac{\epsilon}{k_B T} \right)^{1/4}, \quad (\text{B.22})$$

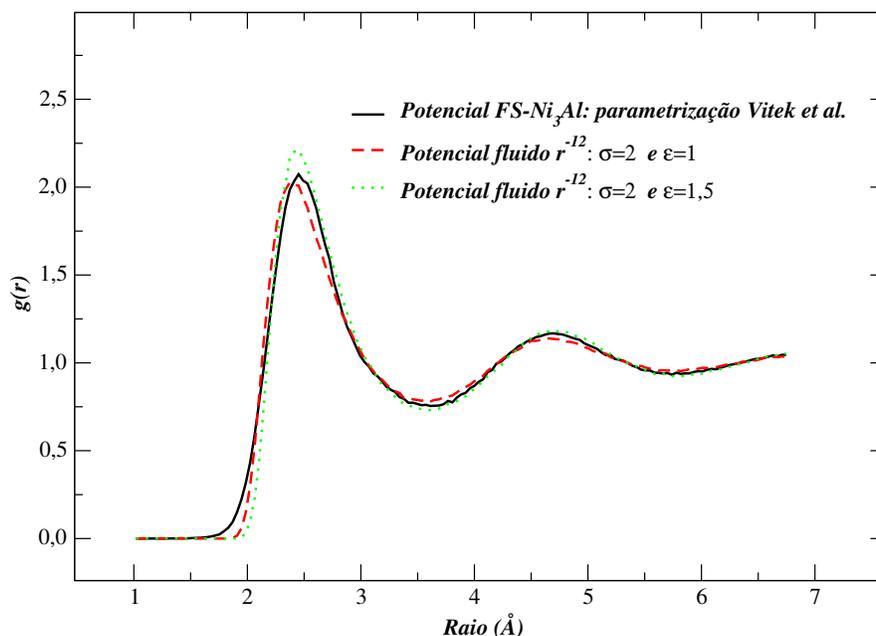


Figura B.37. Função de distribuição radial para o potencial de FS [64] parametrizado por Vitek et al. [65] e para dois conjuntos de parâmetros do potencial fluido  $r^{-12}$  [81] a  $T=3000$  K. Escolhemos  $\sigma' = 2$  e  $\epsilon = 1, 25$ .

onde  $\rho = N/V$ ;  $\sigma'$  e  $\epsilon$  são as constantes do potencial; e  $B_i$  são os coeficientes de Virial [81]:  $B_2 = 3,6296$ ;  $B_3 = 7,5816$ ;  $B_4 = 9,9792$ ;  $B_5 = 8,4520$  e  $B_6 = 4,4$ . Na figura B.38 mostramos as energias potenciais da liga  $\text{Ni}_3\text{Al}$  e do fluido  $r^{-12}$  durante o processo de transformação.

## B.2 Fusão termodinâmica

Nesta seção calculamos a temperatura de fusão termodinâmica através do cruzamento das energias livres pelo método RS. As energias livres de referência para os estados sólido e líquido foram calculadas pelo método AS. Estimamos os efeitos da desordem química na temperatura de fusão pelo cálculo da energia livre das fases sólidas com e sem desordem.

Primeiro equilibramos o sistema, no caso completamente relaxado, à pressão zero e à temperatura de  $10^3$  K. Fixamos o volume e realizamos uma ligação adiabática com o cristal de Einstein a fim de calcular a contribuição vibracional da energia livre de referência. A contribuição configuracional é calculada a partir do valor médio do parâmetro de ordem de curto alcance e da relação  $S_{conf}(\sigma)$  da figura 1.5. A energia livre total de referência do

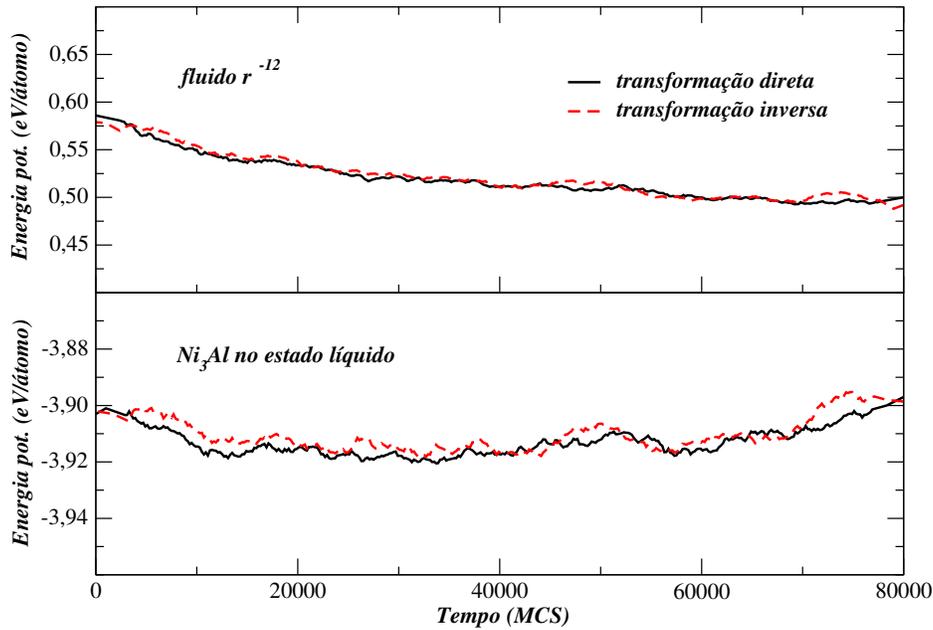


Figura B.38. Energia potencial do fluido  $r^{-12}$  e da liga  $Ni_3Al$  no estado líquido durante a transformação direta, desde  $\lambda = 0$  ( $t_0 = 0$ ) até  $\lambda = 1$  ( $t_{sim} = 8 \times 10^4$  MCS), e inversa, em  $T_{ref} = 2500$  K. As flutuações foram suavizadas para discernir as duas curvas.

estado sólido é obtida então pela soma das contribuições vibracionais e configuracionais. A partir da energia livre de referência em  $10^3$  K calculamos a energia livre em função da temperatura através do método RS até 1700 K. Para estimar o efeito de desordem química, repetimos o experimento sem permitir as trocas interatômicas, a partir da fase  $L1_2$ , para a mesma pressão e intervalo de temperatura. A energia livre para o estado líquido é obtida de maneira análoga. Equilibramos o líquido à pressão zero e 2500 K, fixamos o volume e realizamos uma ligação adiabática com o fluido  $r^{-12}$ . A partir da energia livre de referência, calculamos a energia livre em função da temperatura, desde 2500 até 1000 K.

A energia livre de Gibbs para os estados sólido e líquido é mostrada na figura B.39. A temperatura de fusão, obtida pelo cruzamento das fases líquida e sólida com desordem, é  $T = 1328 \pm 6$  K. Se desconsiderássemos o efeito de desordem na fase sólida, a temperatura de fusão diminuiria em torno de 5 K apenas. Logo, o efeito de desordem na determinação da temperatura de fusão é desprezível para a presente liga (menor que a barra de erro da temperatura de fusão).

Em comparação com os valores experimentais, a temperatura de fusão de  $1328 \pm 6$  K do modelo é  $\sim 20\%$  menor que a dos valores experimentais de 1636 K [67] ou de 1658 K [68].

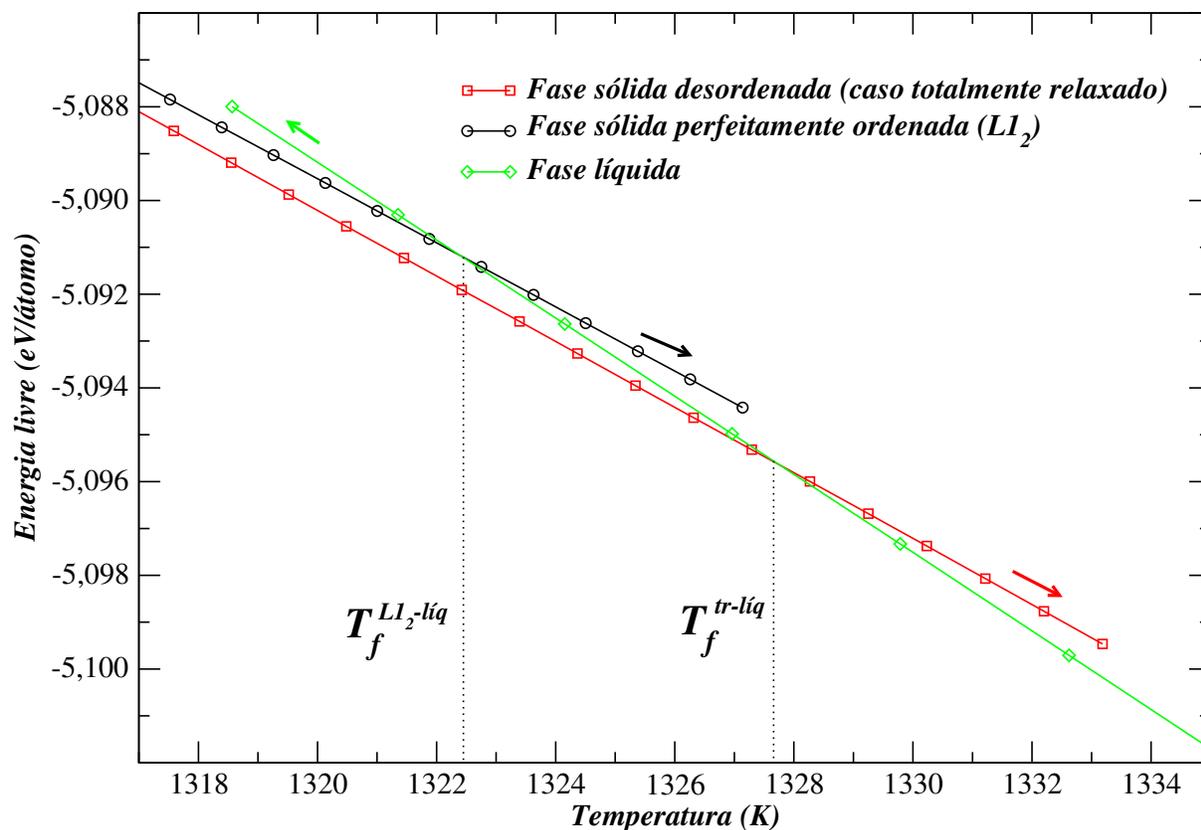


Figura B.39. Energia livre de Gibbs à pressão zero versus temperatura para a fase líquida e para duas fases sólidas, com e sem desordem química.  $T_f^{L1_2-líq}$  indica a temperatura de cruzamento entre a fase líquida e a fase perfeitamente ordenada L1<sub>2</sub>;  $T_f^{tr-líq}$  indica a temperatura de fusão termodinâmica de  $1328 \pm 6$  K, entre a fase líquida e a fase sólida com desordem [caso totalmente relaxado, (capítulo 1)]. O calor latente de fusão na transição é  $\sim 0,2$  eV/átomo.

Apesar da discrepância, a temperatura ordem-desordem do modelo, estimada em  $1339 \pm 20$  K, é consistente com a conclusão experimental de que a transformação ordem-desordem ocorre essencialmente na fusão [67] ou na temperatura virtual de 4% acima da temperatura de fusão [68]. Este resultado indica que o modelo escolhido, embora não reproduza quantitativamente esses valores experimentais, fornece resultados qualitativamente consistentes com os experimentos.

# Apêndice C

## *Potenciais-Modelo*

Neste apêndice apresentamos a forma funcional dos potenciais modelo utilizados neste trabalho. Além disso, listamos os conjuntos de parâmetros dos potenciais utilizados para descrever as principais substâncias estudadas. Por último, explicamos a origem física do termo raiz quadrada presente nos potenciais inspirados na aproximação de segundos momentos para a densidade de estados de um modelo *tight-binding*.

### C.1 Potenciais *tight-binding* e *embedded atom method*

Nesta tese os potenciais-modelo escolhidos para descrever as ligas foram do tipo *tight-binding* [62, 63, 65, 102, 120, 121] e para descrever o elemento gálio foi do tipo *modified embedded atom method* (MEAM) [124]. Estes potenciais possuem duas características notáveis: forma funcional mais complexa que um simples potencial de pares e curto alcance. A primeira característica é devido à deslocalização eletrônica e a segunda à blindagem eletrônica [230]. A fim de comparar as diferenças entre estes dois tipos de potenciais escrevemos suas formas funcionais gerais. Os potenciais do tipo *tight-binding* são escritos como

$$E_{TB} = \sum_{ij} V_{IJ}(r_{ij}) + \sum_i F \left[ \sum_j \phi_{IJ}(r_{ij}) \right], \quad (\text{C.23})$$

onde  $i$  e  $j$  rotulam os átomos dos elementos  $I$  e  $J$ ;  $V_{IJ}$  é um potencial de pares que depende das duas espécies químicas;  $\phi_{IJ}$  representa uma média do quadrado das integrais de *hopping* entre os átomos  $I$  e  $J$ ; e  $F$  é uma função do tipo raiz quadrada (independente de  $I$  e  $J$ ). Já os potenciais do tipo EAM possuem a seguinte forma funcional

$$E_{EAM} = \sum_{ij} V_{IJ}(r_{ij}) + \sum_i F_I \left[ \sum_j \phi_J(r_{ij}) \right], \quad (\text{C.24})$$

onde  $F_I$  e  $\phi_J$  são funções que dependem de apenas uma espécie química.  $F_I$  representa a energia para inserir o átomo  $I$  em um ambiente com densidade eletrônica média produzida

pelos vizinhos  $J$ . No caso EAM a densidade eletrônica é dada por uma superposição linear de densidades eletrônicas esféricas, enquanto no caso MEAM as densidades eletrônicas possuem dependência angular. Nas próximas seções apresentaremos as parametrizações destes potenciais para as principais substâncias estudadas.

### C.1.1 Potencial Gupta: parametrização Cleri-Rosato para Ni<sub>3</sub>Al

A seguir apresentamos o potencial semiempírico do tipo *tight-binding* proposto por Gupta<sup>41</sup> em 1981 [231] e os parâmetros usados para descrever a liga Ni<sub>3</sub>Al obtidos por Cleri e Rosato [62]. Seguindo a notação da referência [62] definimos o potencial como

$$E_{TB-Gu} = \sum_{i=1}^N \left\{ \sum_{j \neq i}^N A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)} - \left[ \sum_{j \neq i}^N \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)} \right]^{1/2} \right\}, \quad (C.25)$$

onde o primeiro somatório é composto por funções de pares e representa a repulsão iônica devido principalmente ao princípio de exclusão de Pauli. Já o termo correspondente à raiz quadrada representa a atração devido à estrutura de banda. As funções de pares dentro da raiz quadrada representam as integrais de *hopping* entre os vizinhos do átomo  $i$  (ver seção C.2).  $N$  é o número total de átomos,  $r_{ij}$  é a distância entre os átomos  $i$  e  $j$  das espécies químicas  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente (onde  $\alpha$  e  $\beta$  representam os átomos de Ni e Al) e o alcance da interação é até os quintos primeiros vizinhos.  $r_0^{\alpha\beta}$  é um parâmetro fixo.  $A_{\alpha\beta}$ ,  $\xi_{\alpha\beta}$ ,  $p_{\alpha\beta}$  e  $q_{\alpha\beta}$  representam 12 parâmetros ajustados para reproduzir quantidades físicas de uma base de dados obtida experimentalmente [62]. A base de dados usada para parametrizar este potencial possui apenas quantidades físicas de equilíbrio, como o parâmetro de rede, a energia de coesão e constantes elásticas [62]. Na tabela C.4 listamos os parâmetros usados para descrever a liga Ni<sub>3</sub>Al obtidos por Cleri e Rosato [62]. Este potencial é notável por ser compacto e possuir um número relativamente pequeno de parâmetros.<sup>42</sup>

### C.1.2 Potencial Finnis-Sinclair: parametrização Vitek et al. para Ni<sub>3</sub>Al

A seguir apresentamos o potencial semiempírico do tipo *tight-binding* proposto por Finnis e Sinclair (1984) [64] e os parâmetros usados para descrever a liga Ni<sub>3</sub>Al obtidos por Vitek et

<sup>41</sup> Batizamos de potencial de Gupta porque, pelo nosso conhecimento, a referência mais antiga em que aparece este potencial é a [231].

<sup>42</sup> Talvez uma medida do sucesso deste potencial em descrever metais de transição e suas ligas seja o número de citações da referência [62], da ordem de 500 (2009). Naturalmente existem certas propriedades que o potencial/parametrização é incapaz de descrever (capítulo 2).

Tabela C.4 - Parâmetros do potencial de Gupta para a liga Ni<sub>3</sub>Al obtidos por Cleri e Rosato e utilizados no capítulo 2. O raio de corte é 5,889 Å.

Parâmetros	Ni - Al	Al	Ni
$A$ (eV)	0,0563	0,1221	0,0376
$\xi^2$ (eV) <sup>2</sup>	1,52497801	1,731856	1,1449
$p$	14,9975	8,612	16,999
$q$	1,28225	2,516	1,189
$r_0$ (Å)	2,52225	2,863782	2,4911372

al. [65]. O potencial de Finnis-Sinclair foi inventado com o intuito de suprimir as dificuldades apresentadas pelos potenciais somente de pares a um custo computacional relativamente baixo. Foi aplicado pela primeira vez [64] para calcular defeitos do tipo *dislocations*, *grain boundaries* e fraturas. Seguindo a notação da referência [65] definimos o potencial como

$$E_{TB-FS} = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N V_{IJ}(r_{ij}) - \left[ \sum_{j \neq i}^N \phi_{IJ}(r_{ij}) \right]^{1/2} \right\}. \quad (\text{C.26})$$

$V_{IJ}$  e  $\phi_{IJ}$  são funções do tipo *splines*

$$V_{\alpha\alpha}(r_{ij}) = \sum_{k=1}^5 a_k^{\alpha\alpha} H(r_k^{\alpha\alpha} - r_{ij})(r_k^{\alpha\alpha} - r_{ij})^3 \quad (\text{C.27})$$

$$\phi_{\alpha\alpha}(r_{ij}) = \sum_{k=1}^2 A_k^{\alpha\alpha} H(R_k^{\alpha\alpha} - r_{ij})(R_k^{\alpha\alpha} - r_{ij})^3 \quad (\text{C.28})$$

$$V_{\alpha\beta}(r_{ij}) = \sum_{k=1}^4 a_k^{\alpha\beta} H(r_k^{\alpha\beta} - r_{ij})(r_k^{\alpha\beta} - r_{ij})^3 \quad (\text{C.29})$$

$$\phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) = [\phi_{\alpha\alpha}(r_{ij})\phi_{\beta\beta}(r_{ij})]^{1/2}, \quad (\text{C.30})$$

onde  $H(x)$  é a função degrau. As formas funcionais de  $V_{\beta\beta}$  e  $\phi_{\beta\beta}$  são análogas as suas correspondentes funções descritas acima. Os parâmetros das funções são listados nas tabelas C.5 e C.6. Os parâmetros  $r_k^{\alpha\beta}$  e  $R_k^{\alpha\beta}$  representam o raio de corte das respectivas funções.

Tabela C.5 - Parâmetros das interações entre átomos de mesma espécie química do potencial FS/Vitek et al. para a liga Ni<sub>3</sub>Al (equações C.27 e C.28). Unidades de  $a_k$  e  $A_k$  em eVÅ<sup>-3</sup>. Unidades de  $r_k$  e  $R_k$  em Å.

Parâmetros	Ni	Al
a <sub>1</sub>	0,752004098	0,485604926
a <sub>2</sub>	-1,17331144	-1,1223972
a <sub>3</sub>	0,895913168	2,10766542
a <sub>4</sub>	-2,01572295	-1,61942926
a <sub>5</sub>	2,9965982	0,443243123
A <sub>1</sub>	0,657442611	0,289362664
A <sub>2</sub>	-2,14863633	0,0746573807
r <sub>1</sub>	4,3169	4,96125
r <sub>2</sub>	4,235848	4,779
r <sub>3</sub>	3,8764	4,4145
r <sub>4</sub>	3,1716	4,2525
r <sub>5</sub>	2,88968	3,645
R <sub>1</sub>	4,3169	4,86
R <sub>2</sub>	3,27732	3,7665

O maior raio de corte é  $1,391a_0$  ( $a_0 = 3,567$  Å), o qual fica entre os terceiros e quartos primeiros vizinhos ( $1,22a_0$  e  $1,41a_0$ , respectivamente). Este raio de corte é suficientemente longo para discriminar, em princípio, as estruturas *fcc* e *hcp*, já que as distâncias até os primeiros e segundos vizinhos nessas duas estruturas são idênticas. Esta característica, juntamente com uma parametrização adequada, permite que se descrevam, e.g., falhas do tipo fronteiras em oposição de fase e falhas de empilhamento. Os valores numéricos dos parâmetros acima são escolhidos de modo a reproduzir quantidades físicas de uma base de dados que inclui a energia de coesão, constantes elásticas, parâmetro de rede, energia de formação de vacâncias e defeitos planares [65].

### C.1.3 Potencial MEAM: parametrização Baskes et al. para Ga

A forma funcional detalhada do potencial MEAM para o Ga não será transcrita nesta tese por limitações de espaço.<sup>43</sup> O leitor encontrará a forma completa do potencial na referência [124]. Os parâmetros escolhidos para o potencial são listados na tabela C.7 e se referem ao potencial (e notação) da referência [124]. Salientamos que existem várias parametrizações

<sup>43</sup> Na referência [169] o potencial e sua derivada ocupam 11 páginas (!).

Tabela C.6 - Parâmetros das interações Ni-Al do potencial FS/Vitek et al. (eqs. C.29 e C.30).  $a_k$  em  $\text{eV}\text{\AA}^{-3}$  e  $r_k$  em  $\text{\AA}$ .

Parâmetros	Ni – Al
$a_1$	-0,6469208776
$a_2$	1,1392692848
$a_3$	-0,6655106072
$a_4$	1,4680219296
$r_1$	4,35174
$r_2$	4,24473
$r_3$	3,88803
$r_4$	2,96061

Tabela C.7 - Parâmetros do potencial MEAM-Ga. O raio de corte é  $5\text{\AA}$ .

Parâmetro	valor
$E_c$ (eV/atom)	2,897
$r_e$ ( $\text{\AA}$ )	3,003
$\alpha$	4,42
$\delta$	0,097
A	0,97
$\beta^{(0)}$	4,80
$\beta^{(1)}$	3,10
$\beta^{(2)}$	6,00
$\beta^{(3)}$	0,50
$t^{(1)}$	2,70
$t^{(2)}$	2,06
$t^{(3)}$	-4,00
$c_{\min}$	1,40
$c_{\max}$	2,80

para este potencial na literatura [128, 124, 129]. Os parâmetros foram obtidos utilizando-se uma base de dados experimental e ab initio que inclui, e.g, energias de coesão e volume de várias estruturas, energia de formação de vacâncias e coeficiente de expansão térmica. As propriedades de transferibilidade do potencial são discutidas no capítulo 3 e no apêndice D.

## C.2 Origem física da forma funcional dos potenciais *tight-binding*

Nesta seção apresentamos a origem física do termo com raiz quadrada presente nos potenciais do tipo *tight-binding* [62, 63, 65, 102, 120, 121]. Estes potenciais foram desenvolvidos para descrever metais de transição (e suas ligas) e são baseados na aproximação de segundos momentos para a densidade local de estados eletrônicos. A aproximação de segundos momentos significa que se leva em consideração apenas os momentos de ordem zero, um e dois, e se desprezam os momentos de mais alta ordem da distribuição de estados local. O desenvolvimento que faremos a seguir é baseado no livro de Sutton [113] e no artigo de Ducastelle e Cyrot-Lackmann [119].

Primeiro façamos algumas considerações sobre a origem da coesão em sólidos. Em teorias simples de coesão se atribui à energia de banda a origem da coesão em moléculas e sólidos [113]. À medida que os átomos se aproximam, os elétrons de valência dos átomos passam a ocupar estados moleculares, menos energéticos. Neste processo, as integrais de *hopping* aumentam em magnitude e a largura da banda correspondente ao nível atômico se alarga, diminuindo a energia do sistema. Mas sabemos que esse processo de diminuição das distâncias interatômicas, e redução da energia do sistema, não culmina no colapso da matéria. Quando os elétrons de caroço se aproximam, ocorre a sobreposição de suas funções de onda e uma repulsão muito intensa, em parte causada pela repulsão eletrostática, mas principalmente devido ao princípio de exclusão de Pauli. Em equilíbrio, há o balanço entre esta repulsão, que tende a afastar os átomos, e a energia de banda, que tende a aproximá-los. De acordo com essas considerações, é razoável escrever a energia de coesão como uma contribuição repulsiva e uma atrativa

$$E_{coesão} = E_{rep} + E_{bond}, \quad (C.31)$$

onde  $E_{rep}$  é a energia de repulsão, que em geral é descrita como uma soma de potenciais de pares; e  $E_{bond}$  é a energia de atração (ligação) devido à energia de banda e cuja forma funcional do tipo raiz quadrada iremos explicar.

A expressão exata do termo de ligação é

$$E_{bond} = 2 \int^{\alpha} (E - \alpha) D(E) dE, \quad (C.32)$$

onde  $E_F$  é a energia de Fermi,  $\alpha$  é a energia dos elétrons nos estados atômicos originais e  $D(E)$  é a densidade de estados total. A cada energia  $E$ , o fator  $(E - \alpha)$  é a energia do

estado molecular, relativa ao estado atômico  $\alpha$ . Podemos reescrever a equação acima como

$$E_{bond} = 2 \int^{E_F} ED(E)dE - 2\alpha \int^{E_F} D(E)dE = E_{banda} - N_e\alpha, \quad (C.33)$$

onde  $N_e$  é o número total de elétrons do sistema. Até agora expressamos a densidade de estados como a densidade total, a fim de evidenciar a relação da energia de ligação com a energia de banda. No entanto, a partir de agora, trabalharemos com a densidade de estados local, porque podemos relacioná-la ao ambiente químico local através do teorema dos momentos. Escrevendo a equação C.32 em função das densidades de estado locais temos

$$E_{bond} = 2 \sum_i \int^{E_F} (E - \epsilon_i)d_i(E)dE, \quad (C.34)$$

onde a soma é sobre todos os átomos  $i$  e  $\epsilon_i$  é o centro de gravidade da distribuição  $d_i(E)$ . Nosso objetivo é obter uma expressão para  $E_{bond}$  a partir de uma expressão para  $d_i(E)$ . Para tanto, construímos  $d_i(E)$  através do teorema de Cyrot-Lackmann que relaciona os momentos de  $d_i(E)$  das bandas  $d$  com integrais de *hopping* [119].

O momento zero da densidade local  $d_i(E)$  é 5 porque toda banda  $d$  deve conter 5 estados. O primeiro momento é

$$\mu_i^{(1)} = \int_{-\infty}^{\infty} (E - \epsilon_i)d_i(E)dE = 0, \quad (C.35)$$

porque  $\epsilon_i$  é o centro de gravidade da distribuição. O segundo momento é

$$\mu_i^{(2)} = \int_{-\infty}^{\infty} (E - \epsilon_i)^2 d_i(E)dE = 5 \sum_{i \neq j} \beta^2(r_{ij}), \quad (C.36)$$

onde  $\beta^2(r_{ij})$  é uma média do quadrado das integrais de *hopping* dos estados atômicos  $d$  entre os átomos  $i$  e seus primeiros vizinhos  $j$ . Estamos interessados em expressar  $d_i(E)$  em função de  $\mu_i^{(2)}$  de modo que satisfaça as condições  $\mu_i^{(0)} = 5$ ,  $\mu_i^{(1)} = 0$  e  $\mu_i^{(2)} = 5 \sum_{j \neq i} \beta^2(r_{ij})$ . Uma possível forma funcional para  $d_i(E)$ , conveniente para nossos propósitos, é

$$d_i(E) = \frac{5}{\sqrt{2\pi\mu_i^{(2)}}} \exp - \left( \frac{(E - \epsilon_i)^2}{2\mu_i^{(2)}} \right). \quad (C.37)$$

Vamos substituir esta densidade na equação C.34 para calcular a energia de ligação do átomo  $i$

$$E_{bond}^{(i)} = 2 \int_{-\infty}^{E_F} (E - \epsilon_i)d_i(E)dE = -10 \sqrt{\frac{\mu_i^{(2)}}{2\pi}} \exp \left( \frac{(E_F - \epsilon_i)^2}{2\mu_i^{(2)}} \right). \quad (C.38)$$

Notamos que se o argumento da exponencial for constante,  $E_{bond}$  terá uma dependência do tipo raiz quadrada com o segundo momento. A seguir, mostramos que o argumento da exponencial é constante, pela condição de que cada átomo deve ser eletricamente neutro. O número de elétrons da banda  $d$  do átomo  $i$  é escrito como

$$N_d = 2 \int_{-\infty}^{E_F} d_i(E) dE. \quad (C.39)$$

Substituímos a expressão para  $d_i(E)$  (equação C.37) e após alguma manipulação obtemos

$$N_d = \frac{10}{\pi^{1/2}} \int_{-\infty}^{L_i} \exp(-x^2) dx, \quad (C.40)$$

onde

$$L_i = \frac{E_F - \epsilon_i}{\sqrt{2\mu_i^{(2)}}}. \quad (C.41)$$

Como  $N_d$  deve ser constante para todos os átomos,  $L_i$  também é constante. Logo, o argumento da exponencial na equação C.38 também é constante. Portanto, a contribuição  $E_{bond}$  do sítio  $i$  é proporcional a  $\sqrt{\mu_i^{(2)}}$ , ou, usando a equação C.36,

$$E_{bond}^{(i)} = \text{constante} \times \sqrt{\sum_{i \neq j} \beta^2(r_{ij})}. \quad (C.42)$$

A equação acima nos diz que a energia de ligação pode ser representada como a raiz quadrada da soma de potenciais de pares entre o átomo  $i$  e seus vizinhos. Esta é a forma funcional dos potenciais semiempíricos desenvolvidos por Gupta [231] e Finnis e Sinclair [64]. A forma funcional usada para representar as integrais de *hopping*, assim como o termo repulsivo, é arbitrária. Por exemplo, Gupta [231] escolhe exponenciais e Finnis e Sinclair [64] escolhem leis de potência.

## Apêndice D

### *Estabilidade Estrutural das Fases Cristalinas do Ga-MEAM*

Neste apêndice mostramos como construímos as fases cristalinas e calculamos suas energias usando o potencial MEAM. Os cálculos das energias das fases Ga- $\gamma$  [137], Ga- $\delta$  [138], Ga-II [141] e Ga-V [141] complementam as energias das fases calculadas na referência [124]. Acreditamos ser conveniente introduzir este apêndice para mostrar a estabilidade da fase Ga- $\alpha$  frente às fases com estruturas cristalinas descritas na literatura, indicando que o potencial é apropriado para descrever esta fase. Por outro lado, os resultados mostram que o potencial não é apropriado (transferível) para descrever as fases metaestáveis, pelo menos para temperaturas maiores que 200 K. Desse modo, não é possível usar este modelo para verificar, e.g., a existência de estruturas remanescentes das fases metaestáveis nas fases líquidas, como sugerido nas referências [147, 135]. Por fim reportamos duas inconsistências nas referências [137] e [138].

#### D.1 Definição e construção das fases cristalinas

O diagrama de fases do elemento gálio é bastante rico, possuindo 5 fases estáveis (Ga- $\alpha$ , II, III, IV e V) e 7 fases metaestáveis (Ga- $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$  e  $\theta$ ) até a escrita desta tese. A fase Ga- $\alpha$ , também conhecida como Ga-I ou A11 na nomenclatura *Strukturbericht*, é a fase sólida estável à pressão zero. Esta fase possui caráter metálico-molecular [133] devido à presença de dímeros, formados por dois átomos separados por uma distância de 2,44 Å [135]. A estrutura cristalina com os dímeros visíveis é mostrada na figura D.40.<sup>44</sup> A classe cristalina desta fase é ortorrômbica com simetria *Cmca*. As posições relativas dos 8 átomos pertencentes à célula unitária são [131]:  $(0, u, v)$   $(\frac{1}{2}, u, \frac{1}{2} + v)$   $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + u, -v)$   $(0, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} - v)$   $(0, -u, -v)$   $(\frac{1}{2}, -u, \frac{1}{2} - v)$   $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, v)$   $(0, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + v)$ ,<sup>45</sup> onde  $u=0,0785$  e  $v=0,1525$ . Os parâmetros da célula unitária <sup>46</sup> são [131]:  $a=4,51$  Å;  $b=4,52$  Å;  $c=7,64$  Å.

A fase Ga- $\beta$ , mostrada na figura D.41, é uma fase sólida metaestável obtida tanto pela solidificação do líquido como pelo aquecimento do sólido amorfo [136]. A célula unitária

---

<sup>44</sup> As figuras deste apêndice foram geradas usando-se o *applet* “CrystalOgraph” [232].

<sup>45</sup> Posições definidas módulo 1.

<sup>46</sup> Como mencionado em [131]: das 6 possíveis maneiras de associar a, b e c aos 3 eixos coordenados, pelo menos 3 combinações são encontradas na literatura.

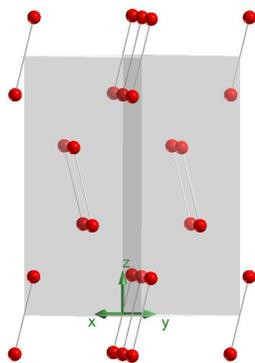


Figura D.40. Célula ortorrômbica da fase Ga- $\alpha$  (Ga-I), estável à pressão zero, caracterizada por dímeros Ga<sub>2</sub>.

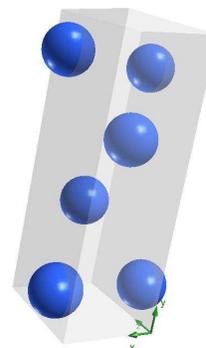


Figura D.41. Célula monoclinica da fase Ga- $\beta$  metaestável.

Tabela D.8 - Coordenadas relativas das 6 posições independentes da fase Ga- $\gamma$  extraídas da referência [137].

posição	x	y	z
Ga(1)	0	0,0009	0,25
Ga(2)	0,2794	0,0504	0,25
Ga(3)	0	0,3947	0
Ga(4)	0,1256	0,2062	0,25
Ga(5)	0,2718	0,3612	0,25
Ga(6)	0,5	0,2853	0,25

é monoclinica com simetria  $C2/c$ . As posições atômicas relativas são [233]:  $(0, y, \frac{1}{4})$   $(0, -y, \frac{3}{4})$   $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4})$   $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4})$ ; com  $y=0,131$  [136]. Os parâmetros experimentais [136] são:  $a = 2,766\text{Å}$ ;  $b = 8,053\text{Å}$ ;  $c = 3,332\text{Å}$  e  $\beta = 92^\circ 02'$ .<sup>47</sup> Os átomos são organizados em cadeias paralelas ao eixo z com distância entre os primeiros vizinhos de  $2,68\text{ Å}$ . Os dois segundos, terceiros e quartos primeiros vizinhos são localizados em  $2,77\text{ Å}$ ;  $2,87\text{ Å}$  e  $2,92\text{ Å}$ ; respectivamente.

A fase metaestável Ga- $\gamma$ , mostrada na figura D.42, é obtida por super-resfriamento da fase líquida [137]. Esta fase possui simetria  $Cmcm$  com célula unitária ortorrômbica formada por 40 átomos. Os parâmetros da célula unitária à pressão atmosférica e 220 K são:  $a = 10,59\text{ Å}$ ;  $b = 13,52\text{ Å}$  e  $c = 5,2\text{ Å}$  [137]. Na tabela D.8, listamos as posições independentes dentro da célula unitária (posições a partir das quais é possível construir todas as posições atômicas pela aplicação das operações de simetria do grupo [233]). Na tabela D.9, mostramos o número de vizinhos por intervalo de distância radial associado

<sup>47</sup> O ângulo  $\beta$  considerado é oposto ao lado  $b$  e corresponde à escolha da célula da ref. [233].

Tabela D.9 - Número de vizinhos por intervalo de distância radial pertencentes às posições independentes da fase Ga- $\gamma$ . As coordenadas de cada posição independente são listadas na tabela D.8.

posição	2,60-2,66 Å	2,72-2,77 Å	2,85-2,96 Å	3,03-3,19 Å
Ga(1)	2	0	1	6
Ga(2)	2	2	4	1
Ga(3)	2	3	1	4
Ga(4)	3	0	2	3
Ga(5)	3	0	2	3
Ga(6)	2	2	5	0

às posições independentes e concluimos que há uma inconsistência com os mesmos dados listados na tabela II da referência [137]. Nesta tabela [137], faltam 2 vizinhos no intervalo 2,85-2,96 Å para as posições Ga(2) e Ga(6).

A fase metaestável Ga- $\delta$ , mostrada na figura D.43, é obtida por super-resfriamento da fase líquida [138]. Esta fase pertence ao grupo de simetria  $R\bar{3}m$  e possui célula unitária romboédrica formada por 22 átomos, com  $a = 7,629$  Å e  $\alpha = 72^\circ 02'$ . Alternativamente, pode-se descrever uma célula romboédrica a partir de uma célula hexagonal [233]. Essa descrição alternativa é útil porque torna possível construir uma supercélula ortorrômbica a partir de uma célula hexagonal, *facilitando* a implementação de condições periódicas de contorno. Construimos uma célula hexagonal formada por 66 átomos, com os parâmetros  $a = 9,087$  Å e  $c = 17,02$  Å, e, a partir dela, uma célula convencional com 132 átomos. É importante mencionar que a tabela I da referência [138] se refere à descrição romboédrica, e não à descrição hexagonal como está escrito no final do referido artigo. Finalmente, a fase Ga- $\epsilon$ , cuja estrutura cristalina ainda não foi determinada [125, 135, 131], e as fases Ga-amorfo [135], Ga- $\theta$  [139], Ga- $\zeta$  e Ga- $\eta$  (citadas em [139]) não serão analisadas.

As fases estáveis a pressões maiores que  $\sim 1$  GPa são as seguintes. A fase Ga-II é descrita em [140] como uma estrutura cúbica de corpo centrado com 12 átomos e parâmetro de rede  $a=5,951$  Å. Recentemente esta estrutura foi revista e redefinida como uma estrutura ortorrômbica com 104 átomos na base e simetria  $C222_1$  [141]. A fase Ga-III pode ser descrita como uma fase tetragonal de corpo centrado com 2 átomos na base e parâmetros  $a=2,813$  Å e  $c=4,542$  Å. Alternativamente, pode ser descrita como uma fase tetragonal de face centrada com 4 átomos e parâmetros  $a=3,977$  Å e  $c=4,45$  Å [124, 131]. Ambas descrições são equivalentes e possuem simetria  $I4/mmm$ . A fase Ga-IV é descrita como cúbica de face centrada com parâmetro de rede  $a=4,134$  Å [124, 142] e simetria  $Fm\bar{3}m$ . Por último, a fase V, descoberta recentemente [141], é descrita como romboédrica com parâmetros  $a=5,0588$

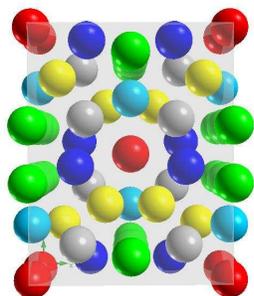


Figura D.42. Célula ortorrômbica da fase Ga- $\gamma$  metaestável contendo 40 átomos. Cada cor representa uma das 6 posições independentes.

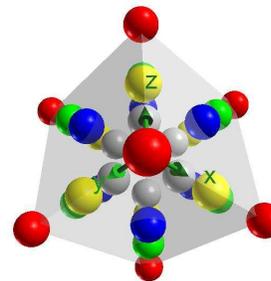


Figura D.43. Célula romboédrica da fase Ga- $\delta$  metaestável contendo 22 átomos. Cada cor representa uma das 5 posições independentes.

$\text{\AA}$  e  $\alpha = 110, 78^\circ$  e simetria  $R\bar{3}c$ .

## D.2 Energia de coesão das fases cristalinas

Para as fases estáveis e metaestáveis com estruturas cristalinas descritas acima, construímos uma supercélula com mais de 1000 átomos e calculamos a energia potencial a pressão e temperatura zero usando o potencial MEAM. Na tabela D.10, mostramos os resultados para configurações de supercélula fixa e coordenadas atômicas relaxadas. Também calculamos a energia a pressão e temperatura zero relaxando a supercélula através da técnica de Parrinello-Rahman (apêndice E) usando o código MD++ [234].<sup>48</sup> A relaxação da supercélula não é suficiente para inverter os sinais das energias da tabela D.10 (e.g., as energias das fases  $\beta$ ,  $\delta$  e Ga-III diminuem para 0,074; 0,084 e 0,090; respectivamente). É bastante satisfatório que as energias sejam positivas e relativamente próximas de zero. Esses resultados mostram que o potencial MEAM descreve a fase experimentalmente estável Ga- $\alpha$  como a fase de menor energia, em comparação com as fases metaestáveis e estáveis, indicando uma boa descrição do modelo. Em relação à descrição das fases metaestáveis, o potencial não é capaz de manter a coesão da fase  $\gamma$  em  $T=0$ , produzindo uma fase amorfa no processo de relaxação, e não é capaz de manter a coesão das fases  $\beta$  e  $\delta$  (estáveis em  $T=0$ ) na temperatura de 200 K. Estes resultados mostram que o potencial MEAM, com as presentes parametrizações, não é apropriado para descrever as fases metaestáveis do gálio. Este resultado é importante porque indica as limitações da aplicação do modelo MEAM na descrição de fenômenos envolvendo fases metaestáveis, como a presença de remanescentes das fases

<sup>48</sup> Detalhe de implementação do código: utilizamos a versão do potencial MEAM que usa polinômios de Legendre, ao invés de polinômios simples, definindo o parâmetro “legend = 0.6” no arquivo para o potencial MEAM do gálio implementado no código MD++.

Tabela D.10 - Energias das fases estáveis e metaestáveis do gálio a pressão e temperatura zero calculadas pelo potencial MEAM. Os parâmetros da célula unitária são fixos e extraídos das correspondentes referências. A energia é relativa à energia da fase estável Ga- $\alpha$ : 2,994. Unidades em eV/átomo.

grupo espacial	nome	energia de coesão
64	Ga- $\alpha$ (Ga-I) <sup>a</sup>	0,0
15	Ga- $\beta$ <sup>b</sup>	0,124
63	Ga- $\gamma$ <sup>c</sup>	instável
166	Ga- $\delta$ <sup>d</sup>	0,087
220	Ga-II <sup>e</sup>	0,063
20	Ga-II <sup>f</sup>	0,072
139	Ga-III bct <sup>e</sup>	0,118
139	Ga-III fct <sup>g</sup>	0,118
225	Ga-IV fcc <sup>a</sup>	0,119
167	Ga-V <sup>f</sup>	0,179

<sup>a</sup> Baskes et al. [124].      <sup>e</sup> Bosio [140].

<sup>b</sup> Bosio e Defrain [136].      <sup>f</sup> Degtyareva et al. [141].

<sup>c</sup> Bosio et al. [137].      <sup>g</sup> Bernasconi et al. [124, 131].

<sup>d</sup> Bosio et al. [138].

metaestáveis na fase líquida sugerida em [135, 147, 149] e as transições entre fases metaestáveis em nanopartículas sólidas de gálio [125, 126]. No entanto, o potencial MEAM foi capaz de prever uma fase sólida, metaestável à pressão zero e estável a pressões menores que -1,6 GPa, confirmada por cálculos ab initio [170].



# Apêndice E

## *Teoria do Funcional da Densidade e Método de Car-Parrinello*

Neste apêndice apresentamos as idéias principais da teoria do funcional da densidade (DFT) e dos métodos de Car-Parrinello (CP) e Parrinello-Rahman (PR), usados na descrição do CO<sub>2</sub> no capítulo 4. Embora o objetivo principal do capítulo 4 seja a aplicação das técnicas acima, em contraste com seu desenvolvimento, a apresentação da metodologia, necessariamente breve e incompleta, é importante. A apresentação da DFT e dos métodos CP e PR são baseadas nas referências [48, 213, 235, 236, 237] e [202, 203, 213, 238, 239, 240], respectivamente. Tomei a liberdade de copiar alguns trechos destes trabalhos da maneira que achei mais conveniente e exemplifiquei alguns conceitos usando parâmetros escolhidos para o CO<sub>2</sub>.

### E.1 Teoria do funcional da densidade

A DFT é uma teoria de primeiros princípios, ou *ab initio*, que trata de problemas de muitos corpos usando mecânica quântica. Na seqüência será mostrado como o problema de muitos corpos pode ser abordado e resolvido através de várias aproximações.

Nosso ponto de partida é o hamiltoniano de um sistema de elétrons e núcleos (íons)

$$\hat{H} = \sum_I -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{iI} \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|},$$

onde os elétrons, com massa  $m_e$ , são denotados por subscritos em letras minúsculas e os núcleos, com números atômicos  $Z_I$  e massa  $M_I$ , são denotados por subscritos em letras maiúsculas. O primeiro termo é a energia cinética dos núcleos, com o laplaciano agindo sobre as coordenadas iônicas  $\mathbf{R}_I$ . O segundo termo é a energia cinética eletrônica, com o laplaciano agindo sobre as coordenadas eletrônicas  $\mathbf{r}_i$ . Os terceiro e quarto termos são a energia de repulsão coulombiana núcleo-núcleo e elétron-elétron, respectivamente. O quinto termo é a energia de interação elétron-núcleo. Para um sistema macroscópico, o número de núcleos e elétrons é da ordem do número de Avogadro. Como é inviável resolver um problema com um número de variáveis dessa ordem, fazemos várias aproximações. A primeira é a seguinte.

## Aproximação de Born-Oppenheimer

Em equilíbrio termodinâmico a energia cinética média dos elétrons e dos núcleos é igual. Como a massa dos elétrons é muito menor que a massa dos núcleos (prótons mais nêutrons), as velocidades eletrônicas são muito maiores que as velocidades iônicas (em geral duas ordens de grandeza). Nesta situação, os elétrons respondem quase instantaneamente às mudanças de posição nucleares. Podemos, então, tratar os movimentos eletrônicos considerando uma configuração iônica fixa e os movimentos iônicos considerando uma configuração eletrônica média. Esta é a separação de Born-Oppenheimer. Dentro deste contexto, podemos fazer a aproximação de Born-Oppenheimer (detalhes em [236]) e escrever a equação de Schrödinger para os íons como

$$\left( \sum_I -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_0(\mathbf{R}) \right) \varphi(\mathbf{R}) = \epsilon \varphi(\mathbf{R}), \quad (\text{E.43})$$

onde  $\mathbf{R}$  representa a conjunto das coordenadas nucleares e  $\epsilon$  e  $\varphi(\mathbf{R})$  são as autofunções e autovalores nucleares, respectivamente.  $E_0(\mathbf{R})$  é a hipersuperfície de energia de Born-Oppenheimer, e representa a energia do estado fundamental do sistema de elétrons interagentes movendo-se no campo dos íons fixos. Para cada configuração iônica  $\mathbf{R}$  devemos resolver a equação de Schrödinger eletrônica

$$\underbrace{\left( \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{iI} \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right)}_{\hat{H}_{BO}} \phi_n = E_n(\mathbf{R}) \phi_n. \quad (\text{E.44})$$

Nesta aproximação, tanto  $\hat{H}_{BO}$  como  $\phi_n$  dependem parametricamente de  $\mathbf{R}$ . As equações E.43 e E.44 descrevem o movimento dos íons e elétrons, respectivamente. A equação E.44 permite resolver o problema eletrônico para cada configuração iônica.

## Teorema de Hohenberg-Kohn

A energia do estado fundamental é

$$E_0(R) = \langle \phi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{H}_{BO}(\mathbf{R}) | \phi_0(\mathbf{r}, R) \rangle, \quad (\text{E.45})$$

a qual pode ser reescrita como

$$E_0(\mathbf{R}) = T_e(n_0(\mathbf{r})) + V_{II}(\mathbf{R}) + V_{ee}(n_0(\mathbf{r})) + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}), \quad (\text{E.46})$$

onde introduzimos a quantidade densidade de partículas, calculada pelo valor esperado do operador densidade  $\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ , como

$$n_0(\mathbf{r}) = \frac{\langle \phi_0 | \hat{n}(\mathbf{r}) | \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | \phi_0 \rangle} = N \frac{\int d^3r_2 \dots d^3r_N |\phi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2}{\int d^3r_1 \dots d^3r_N |\phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2}. \quad (\text{E.47})$$

Na equação E.46, o termo  $V_{II}(\mathbf{R})$  é a interação clássica núcleo-núcleo (importante para o cálculo da energia total e sua derivada em relação a  $\mathbf{R}$ , mas apenas uma constante aditiva nos cálculos de energia eletrônica).  $V_{ext}$  representa o potencial *externo*<sup>49</sup> dos núcleos sobre os elétrons. Os primeiro e terceiro termos são a energia cinética e a interação coulombiana elétron-elétron, supostamente dependentes da densidade eletrônica. Esta suposição é justificada pelos teoremas de Hohenberg-Kohn (1964) (HK) que dizem o seguinte:

(i)  $n_0(\mathbf{r})$  determina completamente  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Como o hamiltoniano é completamente determinado, exceto por uma constante, as funções de onda de muitos elétrons para todos os estados (fundamental e excitados) são determinadas. Portanto todas as propriedades do sistema são completamente determinadas por  $n_0(\mathbf{r})$ .

(ii) Um funcional universal para a energia  $E[n]$  pode ser definido em termos de  $n(\mathbf{r})$ . Para cada  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , o mínimo de  $E[n]$  é a energia do estado fundamental e a densidade que minimiza o funcional é  $n_0(\mathbf{r})$ . Logo, o funcional  $E[n]$  determina a densidade e a energia do estado fundamental.

Estes teoremas são a base da teoria do funcional da densidade. Nesta formulação há uma simplificação conceitual enorme porque a quantidade fundamental é a densidade eletrônica, função de 3 coordenadas apenas, em contraste com as funções de onda, que dependem de  $3N$  variáveis.

## **Ansatz de Kohn-Sham e aproximações para o funcional de troca-correlação**

Embora o teorema HK seja revolucionário, não nos diz uma forma funcional para a energia em função de  $n(\mathbf{r})$  e, portanto, essencialmente, não resolve o problema. Um ano mais tarde, Kohn e Sham substituíram o problema original de muitos elétrons interagentes por um problema auxiliar de elétrons independentes. Este é o *ansatz*, que em princípio, resolve o problema de forma exata, supondo orbitais de partículas independentes, usados para construir a densidade de partículas interagentes.

A partir da equação E.46 tomamos  $V_{II}(\mathbf{R})$  como a energia de referência. Reescrevemos

---

<sup>49</sup> Esta forma geral é também válida se o potencial externo for um pseudopotencial que leva em conta efeitos dos elétrons de caroço. Além disso, outros potenciais *externos*, como o campo elétrico, podem ser incluídos em  $V_{ext}$ .

o funcional como

$$E'[n_R] = F[n_R] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n_R(\mathbf{r}), \quad (\text{E.48})$$

onde o subscrito em  $n_R$  indica que a densidade eletrônica depende parametricamente de  $R$  e a ausência do subscrito “0” indica que a densidade é arbitrária e será posteriormente variada a fim de encontrar a energia mínima. O primeiro passo para resolver a equação E.48 é escrever  $F[n_R]$  como  $F[n_R] = T[n_R] + U[n_R]$ , onde  $T[n_R]$  é o funcional da energia cinética e  $U[n_R]$  é o funcional das interações elétron-elétron. Vamos separar o funcional da energia cinética em duas partes  $T_s[n_R]$  e  $T_c[n_R]$ , onde a primeira é a contribuição das partículas não interagentes e a segunda é a contribuição devido ao efeitos de correlação. Kohn e Sham supuseram a existência de um sistema auxiliar de elétrons independentes com orbitais  $\phi_i(\mathbf{r})$ . A densidade é obtida a partir desses orbitais como  $n_R(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2$  e a energia cinética

$$T_s[n_R] = \sum_i \int d^3r \phi_i^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} \right) \phi_i(\mathbf{r}). \quad (\text{E.49})$$

O funcional  $U[n_R]$  é separado em um termo referente aos efeitos de troca e correlação e o termo de interação clássica de Hartree dado por

$$U_H[n_R] = \frac{e^2}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{n_R(\mathbf{r})n_R(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (\text{E.50})$$

Reescrevemos  $E'[n_R]$  como

$$E'[n_R] = T_s[n_R] + U_H[n_R] + E_{xc}[n_R] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n_R(\mathbf{r}), \quad (\text{E.51})$$

onde  $E_{xc}[n_R]$  contém as diferenças  $T - T_s$  e  $U - U_H$  e é chamado de funcional de troca-correlação pois contém os termos de troca (devido à antissimetria das funções de onda de férmions) e correlação eletrônica. Até agora o funcional E.51 é exato, mas o termo  $E_{xc}[n_R]$  ainda é desconhecido. Pela separação da energia cinética e da energia de Hartree é razoável expressar [235] o funcional de troca-correlação como

$$E_{xc}[n_R] = \int d^3r n_R(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n_R(\mathbf{r})], \quad (\text{E.52})$$

onde  $\epsilon_{xc}[n_R(\mathbf{r})]$  é a energia de troca-correlação em função da densidade  $n_R(\mathbf{r})$ . Aplicando o método variacional em E.51, com o vínculo de carga total fixa, Kohn e Sham obtiveram uma equação de Schrödinger de um elétron apenas (não mostrada), que pode ser resolvida de maneira autoconsistente, uma vez que se tenha o funcional de troca-correlação. Existem várias aproximações para este funcional. Na aproximação de densidade local (*local density approximation* LDA), supõe-se que a energia de troca-correlação no ponto  $\mathbf{r}$  é igual à energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade. Além

disso, supõe-se que a densidade varia suavemente nas proximidades do ponto  $\mathbf{r}$ . Nesta aproximação, a energia de troca e correlação é obtida pela soma de uma contribuição de troca de um gás de elétrons homogêneo, dada por uma expressão analítica, e uma contribuição de correlação, calculada pelo método de Monte Carlo quântico [235]. Esta aproximação é supostamente tanto melhor quanto menores forem os desvios da densidade em relação à densidade homogênea. Embora a LDA descreva vários sistemas com sucesso, existem muitas propriedades que esta aproximação não descreve bem, como, e.g., a energia total de superfícies metálicas, os *gaps* de energia para isolantes (com desvios de até 100%) e problemas envolvendo interações de van der Waals [236]. Uma aproximação mais refinada, a qual leva em conta o gradiente da densidade, é a aproximação de gradiente generalizado (*generalized gradient approximation* GGA), embora também não consiga descrever, e.g., o *gap* em isolantes e problemas com forças de van der Waals [236]. Em relação a sistemas submetidos a altas pressões e temperaturas, a aproximação GGA tem se mostrado apropriada para descrever as mudanças significativas de ambiente químico devido às grandes mudanças de volume [240]. Para finalizar, devemos ter em mente que o funcional de troca-correlação exato ainda não foi descoberto e que a aproximação fundamental da teoria está na escolha deste funcional. Portanto, devemos escolher um funcional apropriado e verificar suas propriedades de transferibilidade, porque os resultados dependem da escolha do funcional. No capítulo 4, utilizamos o funcional de correlação e troca GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof [207]. Como teste de transferibilidade do funcional, comparamos o volume molecular em função da pressão e a distância intramolecular das ligações carbono e oxigênio, e observamos uma boa concordância experimental.

## E.2 Teorema de Hellmann-Feynman

Hellmann e Feynman mostraram [236] que, para a equação  $\hat{H}(\lambda)\phi(\lambda) = E(\lambda)\phi(\lambda)$ , onde  $\lambda$  é um parâmetro, vale o seguinte

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \phi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \phi(\lambda) \right\rangle. \quad (\text{E.53})$$

Aplicando o teorema para o hamiltoniano  $\hat{H}_{BO}(\mathbf{R})$ , onde  $\lambda \equiv \mathbf{R}$ , definimos a força sobre o átomo  $I$  como

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E_0(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} = \left\langle \phi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left| \frac{\partial \hat{H}_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \phi_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\rangle, \quad (\text{E.54})$$

onde  $E_0(\mathbf{R})$  é a energia de Born-Oppenheimer,  $\phi_0$  é a autofunção eletrônica correspondente ao estado fundamental e o valor esperado é sobre as coordenadas eletrônicas  $\mathbf{r}$ . Podemos

reescrever a equação E.54 como

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial V_{II}}{\partial \mathbf{R}_I} - \int d^3r n_0(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I}, \quad (\text{E.55})$$

onde o primeiro termo é simplesmente a força (clássica) devido aos outros núcleos e o segundo termo é a força devido aos elétrons, calculada usando-se a densidade eletrônica. Na dinâmica molecular clássica, as forças sobre os íons são calculadas através do gradiente de um potencial clássico, enquanto na dinâmica molecular ab initio de Born-Oppenheimer, as forças sobre os íons são calculadas a partir do potencial de Coulomb e da densidade eletrônica do estado fundamental. Uma maneira ab initio alternativa de se calcular a força sobre os íons será ilustrada a seguir.

### E.3 Método de Car-Parrinello

A maneira usual de se fazer dinâmica ab initio é supor que os elétrons estejam na superfície de Born-Oppenheimer<sup>50</sup> e calcular as forças através da equação E.55. A densidade eletrônica é calculada de maneira autoconsistente, diagonalizando-se o hamiltoniano de Kohn-Sham - através de técnicas de diagonalização de matrizes [235] - ou minimizando-se o funcional E.51 - através de técnicas como *conjugated gradient* [213]. Uma vez que as forças são calculadas, as posições e velocidades iônicas são atualizadas, e para essas posições se calculam as densidades e as forças, e assim sucessivamente. Esta abordagem é conhecida como dinâmica molecular de Born-Oppenheimer e exige que se calcule de maneira essencialmente exata a densidade e, a partir dela, as forças em cada passo da dinâmica. Embora os cálculos sejam essencialmente exatos (energia muito próxima da superfície de Born-Oppenheimer do funcional escolhido), o custo computacional deste procedimento é em geral bastante alto. O método de Car e Parrinello [202] surge neste contexto como um método eficiente para simular o sistema em torno da superfície de Born-Oppenheimer. Ao invés de se calcular a densidade eletrônica exata, calcula-se uma densidade eletrônica fictícia que *oscila* em torno da densidade exata. Neste método, a solução exata do hamiltoniano E.44 é substituída pela evolução dinâmica da lagrangeana *estendida*

$$L_{cp} = \frac{1}{2} \sum_i \mu_i \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - E[\{\phi_i\}, \mathbf{R}] + \sum_{i,j} \Lambda_{i,j} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}), \quad (\text{E.56})$$

onde o primeiro termo é a energia cinética eletrônica *fictícia*, com  $\mu_i$  representando a massa do elétron  $i$  e  $\phi_i$  a função de onda fictícia do elétron  $i$ . O segundo termo é a energia

<sup>50</sup> Esta suposição é válida desde que a temperatura do sistema seja muito menor que a temperatura de Fermi.

cinética iônica. O terceiro termo é o mesmo funcional E.51, o qual depende das funções de onda eletrônicas *fictícias*  $\phi_i$  e, parametricamente, das posições nucleares  $\mathbf{R}$ . O quarto termo contém os multiplicadores de Lagrange que garantem a ortogonalidade dos orbitais eletrônicos. As equações de movimento são obtidas a partir da lagrangeana acima como

$$\mu\ddot{\phi}_i = -\frac{\delta E}{\delta\phi_i} + \sum_j \Lambda_{ij}\phi_j \quad (\text{E.57})$$

$$M_I\ddot{R}_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I}. \quad (\text{E.58})$$

A equação E.57 define a dinâmica das funções de onda, as quais oscilam em torno da condição de equilíbrio  $\delta E/\delta\phi_i = \sum_j \Lambda_{ij}\phi_j$ . A equação E.58 é similar à E.54, com a diferença de que em E.58 as funções de onda não correspondem exatamente às funções de onda de Kohn-Sham. É importante notar que o termo inercial  $\mu$  altera a dinâmica do sistema iônico [210]. Contudo, se o acoplamento elétron-íon puder ser modelado como um arrastamento (*dragging*) das funções de onda pelos íons na aproximação de íons rígidos, a dinâmica pode ser corrigida por um reescalamento apropriado das massas iônicas. No caso particular do  $\text{CO}_2$ , verificamos que a energia cinética eletrônica (fictícia) é proporcional à energia cinética iônica, e concluímos que a aproximação de íons rígidos é válida. Sendo válida, corrigimos a dinâmica iônica - reescalando as massas dos carbonos e oxigênios - e a temperatura cinética - através de um fator de escala (capítulo 4). Desse modo, quantidades dinâmicas, como a difusividade, podem ser calculadas diretamente.

A dinâmica eletrônica pode ser dividida em duas escalas [210]: uma longa, que acompanha o movimento iônico, e uma curta, relativa às oscilações em torno da superfície BO. Na escala de tempos curtos, o período de oscilação típico é  $2\pi\sqrt{\frac{\mu}{E_g}}$  [210, 241], (onde  $E_g$  é a primeira energia de excitação), o que significa que é possível ajustar  $\mu$  de modo que o período de oscilação eletrônico seja muito menor que o período de oscilação iônico e garantir o desacoplamento entre os dois graus de liberdade. Acreditava-se que a validade da dinâmica CP seria garantida (i.e., dinâmica CP equivalente à dinâmica BO), ao se manter as duas escalas de tempo afastadas. No entanto, este desacoplamento adiabático é uma condição necessária, mas não suficiente para a validade da dinâmica CP [210]. A inércia fictícia provoca transferência de energia e momentum dos íons para os graus de liberdade eletrônicos, provocando o afastamento da superfície de BO para valores grandes de  $\mu$  a tempos *longos*. Logo, deve-se escolher valores relativamente pequenos de  $\mu$  e monitorar regularmente a energia cinética eletrônica para garantir a validade da dinâmica. No caso particular do  $\text{CO}_2$ , a escolha de  $\mu = 400$  a.u. garante o desacoplamento dos graus de liberdade iônicos e eletrônicos, de 10 GPa até em torno de 50 GPa, onde observamos uma crescente e contínua transferência de energia dos íons para os elétrons. Para corrigir este

problema, aplicamos um termostato aos elétrons [209], em torno de 50 GPa, forçando-os a oscilar em torno da superfície de Born-Oppenheimer, garantindo a validade da descrição. A transferência de energia dos íons para os elétrons em torno de 50 GPa está relacionada à mudança de caráter eletrônico do sistema, de covalente a metálico, como mostra a figura 4.32. A escolha de  $\mu$  tem implicações no passo de tempo de integração das equações de movimento (E.57 e E.58) e portanto no tempo total de simulação. Quanto menor  $\mu$ , menor o tempo típico de oscilação e menor deve ser o passo de integração. Portanto, a escolha de  $\mu$  deve obedecer a um balanço entre a adiabaticidade, favorecida para  $\mu$  menores, e passo de integração, favorecido para  $\mu$  maiores.

## E.4 Método de Parrinello-Rahman

Aplicamos o método de Parrinello e Rahman (PR) [203] para simular a evolução dinâmica da supercélula. Nos cálculos usuais de dinâmica molecular a pressão constante, permite-se uma variação, no máximo anisotrópica, nos lados ortogonais da supercélula. Em contraste, a técnica de Parrinello Rahman permite simular uma supercélula variável em que os lados e os ângulos se modificam dinamicamente. Esta técnica é particularmente útil na determinação de transições de fase estruturais no estado sólido, como a transição do grafite para o diamante [239].

A idéia é ajustar tanto os lados como os ângulos da supercélula de acordo com a pressão externa, tratando os vetores que definem a supercélula  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ , ou a matriz  $\mathbf{h}=(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ , como variáveis dinâmicas. A posição absoluta  $\mathbf{R}_I$  de um íon na supercélula é escrita como  $\mathbf{R}_I = \mathbf{h}\mathbf{S}_I$ , onde  $\mathbf{S}_I$  é a posição escalada do íon  $\mathbf{I}$ , cujas componentes assumem valores no intervalo  $\in [0, 1)$ . Neste contexto também se expressam as coordenadas eletrônicas (argumento dos orbitais eletrônicos) como  $\mathbf{r} = \mathbf{h}\mathbf{s}_e$ . A dinâmica molecular ab initio a pressão constante é modelada ao acrescentarmos mais dois termos ao lagrangeano E.56

$$L_{PR} = \sum_i^{N_e} \frac{\mu_i}{2} \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle + \sum_I^{N_I} \frac{M_I}{2} |\mathbf{h}\dot{\mathbf{S}}_I|^2 - E[\{\phi_i\}, \mathbf{R}] + \sum_{i,j} \Lambda_{i,j} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) + \frac{W}{2} \text{Tr}(\dot{\mathbf{h}}^t \dot{\mathbf{h}}) - P\Omega, \quad (\text{E.59})$$

onde  $W$  é a massa inercial da supercélula,  $P$  é a pressão externa e  $\Omega$  é o volume da supercélula, calculado pelo determinante de  $\mathbf{h}$ .  $W$  é um parâmetro fictício que determina a escala de tempo da dinâmica da supercélula, em geral escolhido como o tempo em que o som leva para percorrer a supercélula [203]. As equações de movimento das coordenadas e das componentes  $h_{ij}$ , obtidas a partir da lagrangeana E.59 são

$$\ddot{S}_I^\alpha = -\frac{1}{M_I} \frac{\partial E}{\partial R_I^\beta} h_{\beta\alpha}^{t-1} - G_{\alpha\beta}^{-1} \dot{G}_{\beta\gamma} \dot{S}_I^\gamma, \quad (\text{E.60})$$

$$\ddot{h}_{\alpha\beta} = \frac{1}{W}(\Pi_{\alpha\gamma} - P\delta_{\alpha\gamma})\Omega h_{\gamma\beta}^t{}^{-1}, \quad (\text{E.61})$$

onde os índices repetidos indicam somatório e  $G_{\alpha\beta} = h_{\alpha\gamma}h_{\gamma\beta}$ . O tensor de *stress* é definido como

$$\Pi_{\alpha\gamma} = \frac{1}{\Omega} \left( \sum_I M_I V_I^\alpha V_I^\gamma - \frac{\partial V}{\partial h_{\alpha\delta}} h_{\delta\gamma}^t \right), \quad (\text{E.62})$$

com  $V_I^\alpha = h_{\alpha\gamma} \dot{S}_I^\gamma$ . Notamos que as equações de movimento E.60 para os núcleos são similares às equações de Newton, com as modificações introduzidas pela dinâmica da supercélula. A dinâmica da supercélula (equação E.61) é governada pelo balanço entre o tensor de *stress* e a pressão imposta. Por último chamamos a atenção de que a unificação entre o método de Car-Parrinello e o método da célula variável, exige um reescalamento apropriado das funções de onda eletrônicas [208, 242]. Uma vez que isso é feito, obtêm-se as equações de movimento completas para os núcleos, elétrons e célula [206, 208, 242].



# Lista de Publicações

- MICHELON, M. F.; ANTONELLI, A. Nonphysical thermodynamical phases in  $L1_2$  intermetallic alloys from semiempirical tight-binding potentials. *Comput. Mater. Science*, v. 42, p. 68-73, 2008.
- JARA, D. A. C.; MICHELON, M. F.; ANTONELLI, A.; KONING, M. de; Theoretical evidence for a first-order liquid-liquid phase transition in gallium. *J. Chem. Phys.*, v. 130, p. 221101-221104, 2009.
- MICHELON, M. F.; ANTONELLI, A. A computational study of the configurational and vibrational contributions to the thermodynamics of substitutional alloys: the  $Ni_3Al$  case. Submetido para publicação. Disponível: <http://arxiv.org/abs/0909.3104>.
- MICHELON, M. F.; LEE, M. -S.; MONTOYA, J. A.; ANTONELLI, A.; SCANDOLO, S. Liquid-liquid phase transition in compressed  $CO_2$ . Em preparação.

## Publicações não incluídas nesta tese:

- CANNAS, S. A.; MICHELON, M. F.; STARIOLO, D. A.; TAMARIT, F. A. Ising nematic phase in ultrathin magnetic films: A Monte Carlo study. *Phys. Rev. B*, v. 73, p. 184425-184436, 2006.
- CANNAS, S. A.; MICHELON, M. F.; STARIOLO, D. A.; TAMARIT, F. A. Interplay between coarsening and nucleation in an Ising model with dipolar interactions. *Phys. Rev. E*, v. 78, p. 51602-51612, 2008.



# Referências<sup>†</sup>

- [1] METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H.; TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, v. 21, p. 1087-1092, 1953.
- [2] FERMI E.; PASTA, J.; ULAM, S. Study of non linear problems. *Los Alamos Report* LA-1940, p. 491-501, 1955.
- [3] ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Phase transition for a hard sphere system. *J. Chem. Phys.*, v. 27, p. 1208-1209, 1957.
- [4] GIBSON, J. B.; GOLAND, A. N.; MILGRAM, M.; VINEYARD, G. H. Dynamics of radiation damage. *Phys. Rev.*, v. 120, p. 1229-1253, 1960.
- [5] RAHMAN, A. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. *Phys. Rev.*, v. 136, p. A405-A411, 1964.
- [6] HAFNER, J.; WOLVERTON, C.; CEDER, G. Toward computational materials design: the impact of Density Functional Theory on materials research. *MRS Bulletin*, v. 31, p. 659-668, 2006.
- [7] IKEHATA, H.; NAGASAKO, N.; KURAMOTO, S.; SAITO, T. Theme Article - Designing New Structural Materials Using Density Functional Theory: The Example of Gum Metal<sup>TM</sup> *MRS BULLETIN*, v. 31, p. 688-692, 2006.

---

<sup>†</sup>O formato das referências está de acordo com: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6023**: informação e documentação: referências: elaboração. Rio de Janeiro, 2002. O formato desta tese está de acordo com a regulamentação CCPG/01/2008 [Pró-Reitoria de Pós-Graduação. INFORMAÇÃO CCPG/01/2008. Disponível em: <<http://www.prgp.unicamp.br/ccpginformacao.phtml>>. Acesso em: 20 fev. 2009.] e com as diretrizes para apresentação de teses da USP [Diretrizes para apresentação de dissertações e teses da USP: documento eletrônico e impresso. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/info/diretrizesfinal.pdf>>. Acesso em: 20 fev. 2009.]. O texto foi escrito em L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X e as figuras geradas no programa Grace-5.1.21.

- [8] van de WALLE, A.; CEDER, G. (orient.). **The effect of lattice vibrations on substitutional alloy thermodynamics** / Axel van de Walle. 177p. Tese (doutorado) - Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA, 2000.
- [9] VALERIANI, C.; FRENKEL, D. (orient.) **Numerical studies of nucleation pathways of ordered and disordered phases.** / Chantal Valeriani. 203p. Tese (doutorado) - FOM Institute for Atomic and Molecular Physics, Amsterdam, The Netherlands, 2007.
- [10] van de WALLE, A.; CEDER, G. The effect of lattice vibrations on substitutional alloy thermodynamics. *Rev. Mod. Phys.*, v. 74, p. 11-45, 2002.
- [11] ANTHONY, L.; OKAMOTO, J. K.; FULTZ, B. Vibrational entropy of ordered and disordered  $Ni_3Al$ . *Phys. Rev. Lett.*, v. 70, p. 1128-1130 (1993).
- [12] WATANABE, M.; REINHARDT, W. P. Direct dynamical calculation of entropy and free energy by adiabatic switching. *Phys. Rev. Lett.*, v. 65, p. 3301 - 3304, 1990.
- [13] KONING, M. de; ANTONELLI, A.; YIP, S. Optimized free-energy evaluation using a single reversible-scaling simulation. *Phys. Rev. Lett.*, v. 83, p. 3973-3977, 1999.
- [14] MUTO, T.; TAKAGI, Y. The theory of order-disorder transitions in alloys. *Solid State Phys.*, v. 1, p. 193-282, 1955.
- [15] KATAYAMA, Y.; MIZUTANI, T.; UTSUMI, W.; SHIMOMURA, O.; YAMAKATA, M.; FUNAKOSHI, K. A first-order liquid-liquid phase transition in phosphorus. *Nature*, v. 403, p. 170-173, 2000.
- [16] GREAVES, G. N.; WILDING, M. C.; FEARN, S.; LANGSTAFF, D.; KARGL, F.; COX, S.; VU VAN Q.; MAJÉRUS, O.; BENMORE, C. J.; WEBER, R.; MARTIN, C. M.; HENNET, L. Detection of first-order liquid/liquid phase transitions in yttrium oxide-aluminum oxide melts. *Science*, v. 322, p. 566-570, 2008.
- [17] BRAGG, W. L.; WILLIAMS, E. J. The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys. *Proc. Roy. Soc., A* 145, p. 699-730, 1934.
- [18] COWLEY, J. M. An approximate theory of order in alloys. *Phys. Rev.*, v. 77, p. 669-675, 1950.
- [19] FOSDICK, L. D. Calculation of order parameters in a binary alloy by the Monte Carlo method. *Phys. Rev.*, v. 116, p. 565-573, 1959.

- [20] DUCASTELLE, F. **Order and phase stability in alloys**. Amsterdam: North-Holland, 1991. 511p.(Cohesion and structure, v.3)
- [21] PHANI, M. K.; LEBOWITZ, J. L.; KALOS, M. H.; TSAI, C. C. Monte Carlo Study of an Ordering Alloy on an fcc Lattice. *Phys. Rev. Lett.*, v. 42, p. 577-580, 1979.
- [22] van de WALLE, A.; CEDER, G.; WAGHMARE, U. V. First-principles computation of the vibrational entropy of ordered and disordered  $Ni_3Al$ . *Phys. Rev. Lett.*, v. 80, p. 4911-4914, 1998.
- [23] OZOLIŅŠ, V.; WOLVERTON, C.; ZUNGER, A. First-principles theory of vibrational effects on the phase stability of Cu-Au compounds and alloys. *Phys. Rev. B*, v. 58, p. R5897 - R5900, 1998.
- [24] BOGDANOFF, P. D.; FULTZ, B. Vibrational entropies of alloying and compound formation: experimental trends. *Philos. Mag. B*, v. 79, p. 753-765, 1999.
- [25] OZOLIŅŠ, V.; SADIGH, B.; ASTA, M. Effects of vibrational entropy on the Al-Si phase diagram. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 17, p. 2197-2210, 2005.
- [26] ANTHONY, L.; NAGEL, L. J.; OKAMOTO, J. K.; FULTZ, B. The magnitude and origin of the difference in vibrational entropy between ordered and disordered  $Fe_3Al$ . *Phys. Rev. Lett.*, v. 73, p. 3034-3037, 1994.
- [27] FULTZ, B; ANTHONY, L.; ROBERTSON, J. L.; NICKLOW, R. M.; SPOONER, S.; MOSTOLLER, M. Phonon modes and vibrational entropy of mixing in Fe-Cr. *Phys. Rev. B*, v. 52, p. 3280-3285, 1995.
- [28] NAGEL, L. J.; ANTHONY, L.; FULTZ, B. Differences in vibrational entropy of disordered and ordered  $Cu_3Au$ . *Phil. Mag. Lett.*, v. 72, p. 421-427, 1995.
- [29] FULTZ, B; ANTHONY, L.; NAGEL, L. J.; NICKLOW, R. M.; SPOONER, S. Phonon densities of states and vibrational entropies of ordered and disordered  $Ni_3Al$ . *Phys. Rev. B*, v. 52, p. 3315-3321, 1995.
- [30] MUKHERJEE, G. D.; BANSAL, C.; CHATTERJEE, A. Thermal expansion study of ordered and disordered  $Fe_3Al$ : an effective approach for the determination of vibrational entropy. *Phys. Rev. Lett.*, v. 76, p. 1876-1879, 1996.
- [31] NAGEL, L. J.; FULTZ, B.; ROBERTSON, J. L.; SPOONER, S. Vibrational entropy and microstructural effects on the thermodynamics of partially disordered and ordered  $Ni_3V$ . *Phys. Rev. B*, v. 55, p. 2903-2911, 1997.

- [32] CLERI, F.; ROSATO, V. Lattice dynamics of ordered and disordered  $Cu_3Au$  with a tight binding potential model. *Phil. Mag. Lett.*, v. 67, p. 369-378, 1993.
- [33] ACKLAND, C. J. Vibrational entropy of ordered and disordered alloys. In: STOCKS, G.; TURCHI, P. (eds.). **Alloy Modelling and Design**. Warrendale: The Minerals, Metals, and Materials Society, 1994. p. 149-153.
- [34] ALTHOFF, J. D.; MORGAN, D.; de FONTAINE, D.; ASTA, M.; FOILES, S. M.; JOHNSON, D. D. Vibrational spectra in ordered and disordered  $Ni_3Al$ . *Phys. Rev. B*, v. 56, p. R5705-R5708, 1997.
- [35] RAVELO, R.; AGUILAR, J.; BASKES, M.; ANGELO, J. E.; FULTZ, B.; HOLIAN, B. L. Free energy and vibrational entropy difference between ordered and disordered  $Ni_3Al$ . *Phys. Rev. B*, v. 57, p. 862-869, 1998.
- [36] MORGAN, D.; de FONTAINE, D.; ASTA, M.; FOILES, S. M.; JOHNSON, D. D. Embedded atom method calculations of vibrational thermodynamic properties of ordered and disordered  $Ni_3Al$ . *Comput. Mater. Science*, v. 10, p. 411-415, 1998.
- [37] MORGAN, D.; ALTHOFF, J. D.; de FONTAINE, D. Local environment effects in the vibrational properties of disordered alloys: an embedded-atom method study of  $Ni_3Al$  and  $Cu_3Au$ . *J. Phase Equilibria*, v. 19, p. 559-567, 1998.
- [38] MORGAN, D.; van de WALLE, A.; CEDER, G.; ALTHOFF, J. D.; de FONTAINE, D. Vibrational thermodynamics: coupling of chemical order and size effects. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, v. 8, p. 295-309, 2000.
- [39] CLERI, F.; MAZZONE, G.; ROSATO, V. Order-Disorder transition in  $Cu_3Au$ : A combined molecular-dynamics and cluster-variation-method approach. *Phys. Rev. B*, v. 47, p. 14541-14544, 1993.
- [40] KIKUCHI, R.; MASUDA-JINDO, K. Cluster variation method in the computational materials science. *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, v. 26, p. 33-54, 2002.
- [41] PURTON, J. A.; BARRERA, G. D.; ALLAN, N. L.; BLUNDY, J. D. Monte Carlo and hybrid Monte/Carlo molecular dynamics approaches to order-disorder in alloys, oxides, and silicates. *J. Phys. Chem. B*, v. 102, p. 5202-5207, 1998.
- [42] BARRERA, G. D.; TENDLER, R. H. de; ISOARDI, E. P. Structure and energetics of Cu-Au alloys. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, v. 8, p. 389-401, 2000.

- [43] ALLAN, N. L.; BARRERA, G. D.; LAVRENTIEV, M. Y.; TODOROV, I. T.; PURTON, J. A. Ab initio calculation of phase diagrams of ceramics and minerals. *J. Mater. Chem.*, v. 11, p. 63-68, 2001.
- [44] LIU, J. Z.; GHOSH, G.; WALLE, A van de; ASTA, M. Transferable force-constant modeling of vibrational thermodynamic properties in fcc-based Al-TM (TM = Ti, Zr, Hf) alloys. *Phys. Rev. B*, v. 75, p. 104117-104131, 2007.
- [45] LIU, C. T.; STIEGLER, J. O. Ductile ordered intermetallic alloys. *Science*, v. 226, p. 636-642, 1984.
- [46] LIU, C. T.; STIEGLER, J. O. Ordered intermetallic alloys. *Mater. Eng.*, v. 100, p. 29-33, 1984.
- [47] MIRANDA, C. R.; ANTONELLI, A. (orient.). **Entropia vibracional em ligas metálicas**. 109p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, SP, 1999.
- [48] MEIRELLES, B. R.; ANTONELLI, A. (orient.). **Efeitos de desordem nas propriedades estruturais e termodinâmicas de ligas metálicas**. 90f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, SP, 2005.
- [49] GIALANELLA, S.; NEWCOMB, S. B.; CAHN, R. W. In: YAVARI, A. R. (ed.) **Ordering and Disordering in Alloys**. Proc. European Workshop on Ordering and Disordering. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1992. p. 67-78.
- [50] CARDELLINI, F.; CLERI, F.; MAZZONE, G.; MONTONE, A.; ROSATO, V. Experimental and theoretical investigation of the order-disorder transformation in Ni<sub>3</sub>Al. *J. Mater. Res.*, v. 8, p. 2504-2509, 1993.
- [51] ZHOU, G. F.; ZWANENBURB, M. J.; BAKKER, H. Atomic disorder and phase-transformation in L1<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>Al by mechanical-milling. *J. Appl. Phys.*, v. 78, p. 3438-3444, 1995.
- [52] ORAMUS, P.; KOZUBSKI, R.; PIERRON-BOHNES, V.; CADEVILLE, M. C.; PFEILER, W. Monte Carlo computer simulation of order-order kinetics in the L1<sub>2</sub>-ordered Ni<sub>3</sub>Al binary system. *Phys. Rev. B*, v. 63, p. 174109-174122, 2001.
- [53] KESSLER, M.; DIETERICH, W.; MAJHOFER, A. Ordering kinetics in an fcc A<sub>3</sub>B binary alloy model: Monte Carlo studies. *Phys. Rev. B*, v. 67, p. 134201-134209, 2003.

- [54] KONING, M. de; MIRANDA, C. R.; ANTONELLI, A. Atomistic prediction of equilibrium vacancy concentrations in Ni<sub>3</sub>Al. *Phys. Rev. B*, v. 66, p. 104110-104119, 2002.
- [55] NEWMAN, M. E. J.; BARKEMA, G. T. **Monte Carlo methods in statistical physics**. Oxford: Clarendon Press, 1999. 475p.
- [56] SAITO, Y.; HARADA, H. The Monte Carlo simulation of ordering kinetics in Ni-base superalloys. *Materials Science and Engineering A*, v. 223, p. 1-9, 1997.
- [57] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer simulation of liquids**. Oxford: Clarendon Press, 1987. 385 p.
- [58] MARADUDIN, A. A. **Lattice dynamics**. New York: W. A. Benjamin, 1969. 163p. (Progress in physics).
- [59] FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding molecular simulation: from algorithms to applications**. San Diego: Academic Press, 1996. 444p.
- [60] KONING, M. de; CAI W.; ANTONELLI, A.; YIP, S. Efficient free-energy calculations by the simulation of nonequilibrium processes. *Comp. Sci. Eng.*, v. 2, p. 88-96, p. 2000.
- [61] MICHELON, M. F.; ANTONELLI, A. Nonphysical thermodynamical phases in L1<sub>2</sub> intermetallic alloys from semiempirical tight-binding potentials. *Comput. Mater. Science*, v. 42, p. 68-73, 2008.
- [62] CLERI, F.; ROSATO, V. Tight-Binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*, v. 48, p. 22-33, 1993.
- [63] PAPANICOLAOU, N. I.; CHAMATI, H.; EVANGELAKIS, G. A.; PAPACONSTANTOPOULOS, D. A. Second-moment interatomic potential for Al, Ni and Ni-Al alloys, and molecular dynamics application. *Comput. Mater. Science*, v. 27, p. 191-198, 2003.
- [64] FINNIS, M. W.; SINCLAIR, J. E. A simple empirical N-body potential for transition metals. *Philos. Mag. A*, v. 50, p. 45-55, 1984.
- [65] VITEK, V.; ACKLAND, G. J.; CSERTI, J. Atomistic modeling of extended defects in metallic alloys: Dislocations and Grain Boundaries in L1<sub>2</sub> Compounds. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 186, p. 237-251, 1991.
- [66] RAO, P. V. M.; SURYANARAYANA, S. V.; MURTHY, K. S.; NAIDU, S. V. N. The high-temperature thermal expansion of Ni<sub>3</sub>Al measured by X-ray diffraction and dilation methods. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 1, p. 5357-5361, 1989.

- [67] BREMER F. J.; BEYSS, M.; WENZL, H. The order-disorder transition of the intermetallic phase  $Ni_3Al$ . *Physica Status Solidi (a)*, v. 110, p. 77-82, 1988.
- [68] CAHN, R. W.; SIEMERS, P. A.; GEIGER J. E.; BARDHAN, P. The order-disorder transformation in  $Ni_3Al$  and  $Ni_3Al$ -Fe alloys. Determination of the transition temperatures and their relation to ductility. *Acta Met.*, v. 35, p. 2737-2752, 1987.
- [69] STASSIS, C.; KAYSER, F. X.; LOONG, C. -K.; ARCH, D. Lattice dynamics of  $Ni_3Al$ . *Phys. Rev. B*, v. 24, p. 3048-3053, 1981.
- [70] BETHE, H. A.; WILLS H. H. Statistical Theory of Superlattices. *Proc. Roy. Soc. A*, v. 150, p. 552-575, 1935.
- [71] GUTTMAN, L. Order-disorder phenomena in metals. *Solid State Phys.*, v. 3, p. 145-223, 1956.
- [72] SANCHEZ, J. M.; MEJÍA-LIRA, F.; MORÁN-LÓPEZ, J. L. Finite-size effects on first-order phase transitions: fcc binary alloys. *Phys. Rev. Lett.*, v. 57, p. 360-363, 1986.
- [73] XIAODONG, N.; XITAO, W.; GUOLIANG, C. Theoretical analysis of order-disorder transformation for binary alloys with stoichiometrical composition based on EAM potential. *Intermetallics*, v. 7, p. 855-862, 1999.
- [74] CHEN, G.; NI, X.; NSONGO, T. Lattice parameter dependence on long-range ordered degree during order-disorder transformation. *Intermetallics*, v. 12, p. 733-739, 2004.
- [75] STOECKINGER, G. R.; NEUMANN, J. P. Determination of order in the intermetallic phase  $Ni_3Al$  as a function of temperature. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 3, p. 32-38, 1970.
- [76] POPE, D. P.; GARIN, J. G. The temperature dependence of the long-range order parameter of  $Ni_3Al$ . *J. Appl. Crystallogr.*, v. 10, p. 14-17, 1977.
- [77] BEDOYA-MARTÍNEZ, O. N.; KACZMARSKI, M.; HERNÁNDEZ, E. Melting temperature of fcc metals using empirical potentials. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 18, p. 8049-8062, 2006.
- [78] KONING, M. de; ANTONELLI, A. Einstein crystal as a reference system in free energy estimation using adiabatic switching. *Phys. Rev. E*, v. 53, p. 465-474, 1996.
- [79] KONING, M. de; ANTONELLI, A. Adiabatic switching applied to realistic crystalline solids: Vacancy-formation free energy in copper. *Phys. Rev. B*, v. 55, p. 735-744, 1997.

- [80] HOOVER, W. G.; GRAY, S. G.; JOHNSON, K. W. Thermodynamic properties of the fluid and solid phases for inverse power potentials. *J. Chem. Phys.*, v. 55, p. 1128-1136, 1971.
- [81] YOUNG, D. A.; ROGERS, F. J. Variational fluid theory with inverse 12th power reference potential. *J. Chem. Phys.*, v. 81, p. 2789-2793, 1984.
- [82] CHOU, Y.-L. **Statistical Analysis for Business and Economics**. New York: Elsevier, 1989. 1157p.
- [83] LEE, J.; KOSTERLITZ, J. M. Finite-size scaling and Monte Carlo simulations of first-order phase transitions. *Phys. Rev. B*, v. 43, p. 3265-3277, 1991.
- [84] GENG, H. Y.; CHEN, N. X.; SLUITER, M. H. F. Shock-induced order-disorder transformation in Ni<sub>3</sub>Al. *Phys. Rev. B*, v. 71, p. 12105-12108, 2005.
- [85] ANTONELLI, A.; KHANNA, S. N.; JENA, P. Thermal stability of supported metal clusters. *Phys. Rev. B*, v. 48, p. 8263-8266, 1993.
- [86] LUO, N.; STRACHAN, A.; SWIFT, D. C. Vibrational density of states and Lindemann melting law. *J. Chem. Phys.*, v. 122, p. 194709-194713, 2005.
- [87] KONING, M. de; ANTONELLI, A.; YIP, S. Single-simulation determination of phase boundaries: a dynamic clausius-clapeyron integration method. *J. Chem. Phys.*, v. 115, p. 11025-11035, 2001.
- [88] HIRTH, J. P.; LOTHE, J. **Theory of Dislocations**. 2nd ed. New York: Wiley, 1982. 857 p.
- [89] SUN, Y. Q. Structure of antiphase boundaries and domains. In: WESTBROOK, J. H.; FLEISCHER, R. L. (Eds.). Vol.1 Principles. **Intermetallic compounds: principles and practice**. Chichester: J. Wiley, 1995. pp. 495-517.
- [90] KARNTHALER, H. P.; MUHLBACHER, E.T.; RENTENBERGER, C. The influence of the fault energies on the anomalous mechanical behaviour of Ni<sub>3</sub>Al alloys. *Acta Mater.*, v. 44, p. 547-560, 1996.
- [91] MEHL, M. J.; PAPACONSTANTOPOULOS, D. A.; KIOUSSIS, N.; HERBRANSON, M. Tight-binding study of stacking fault energies and the Rice criterion of ductility in the fcc metals. *Phys. Rev. B*, v. 61, p. 4894-4897, 2000.
- [92] MISHIN, Y.; MEHL, M. J.; PAPACONSTANTOPOULOS, D. A. Embedded-atom potential for B2-NiAl. *Phys. Rev. B*, v. 65, p. 224114-224127, 2002.

- [93] POPE, D. P.; EZZ, S. S. Mechanical properties of  $Ni_3Al$  and nickel-base alloys with high volume fraction of  $\gamma'$ . *Int. Met. Rev.*, v. 29, p. 136-167, 1984.
- [94] RENTENBERGER, C.; KARNTHALERA, H. P. Extensive disordering in long-range-ordered  $Cu_3Au$  induced by severe plastic deformation studied by transmission electron microscopy. *Acta Materialia*, v. 56, p. 2526-2530, 2008.
- [95] MAZZONE, A. M.; MORANDI, V. Defects in nanocrystalline  $SnO_2$  studied by Tight Binding. *Eur. Phys. J. B*, v. 42, p. 435-440, 2004.
- [96] SORENSEN, M. R.; BRANDBYGE, M.; JACOBSEN, K.W. Mechanical deformation of atomic-scale metallic contacts: structure and mechanisms. *Phys. Rev. B*, v. 57, p. 3283-3294, 1998.
- [97] LANDMAN, U.; LUEDTKE, W.D.; SALISBURY, B.E.; WHETTEN, R. L. Reversible manipulations of room temperature mechanical and quantum transport properties in nanowire junctions. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 1362-1365, 1996.
- [98] CHENG, D.; HUANG, S.; WANG, W. The structure of 55-atom Cu-Au bimetallic clusters: Monte Carlo study. *Eur. Phys. J. D*, v. 39, p. 41-48, 2006.
- [99] JU, S. P.; WENG, C. I.; CHANG, Y. Y.; CHEN, Y. Y. The effect of added oversized elements on the microstructure of binary alloy nanoparticles. *Nanotechnology*, v. 17, p. 4748-4757, 2006.
- [100] BETTINI, J.; SATO, F.; COURA, P. Z.; DANTAS, S. O.; GALVÃO, D. S.; UGARTE, D. Experimental realization of suspended atomic chains composed of different atomic species. *Nature Nanotechnology* v. 1, p. 182-185, 2006.
- [101] LAZAR, P.; PODLOUCKY, R. Ab Initio study of the mechanical properties of NiAl microalloyed by X=Cr,Mo,Ti,Ga. *Phys. Rev. B*, v. 73, p. 104114-104121, 2006.
- [102] PAPANICOLAOU, N. I.; KALLINTERIS, G. C.; EVANGELAKIS, G. A.; PAPANICOLAPOULOS, D. A.; MEHL, M. J. Second-moment interatomic potential for Cu-Au alloys based on total-energy calculations and its application to molecular-dynamics simulations *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 10, p. 10979-10990, 1998.
- [103] VOTER, A. F.; CHEN, S. P. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, v. 82, p. 175-180, 1987.
- [104] ZIMMERMAN, J. A.; GAO, H.; ABRAHAM, F. F. Generalized stacking fault energies for embedded atom FCC metals. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, v. 8, p. 103-115, 2000.

- [105] MISHIN, Y.; MEHL, M. J.; PAPACONSTANTOPOULOS, D. A.; VOTER, A. F.; KRESS, J. D. Structural stability and lattice defects in copper: *Ab Initio*, tight-binding, and embedded-atom calculations. *Phys. Rev. B*, v. 63, p. 224106-224121, 2001.
- [106] MEYER, R.; LEWIS, L. J. Stacking-fault energies for Ag, Cu, and Ni from empirical tight-binding potentials. *Phys. Rev. B*, v. 66, p. 52106-52109, 2002.
- [107] POLATOGLOU H. M. The [001] antiphase boundaries at the order-disorder transition of  $Cu_3Au$ . *Materials Science and Engineering B*, v. 37, p. 177-180, 1996.
- [108] BRENNER, D. W. The art and science of an analytic potential. *Phys. Stat. Sol. (B)*, v. 217, p. 23-40, 2000.
- [109] ROSENGAARD, N. M.; SKRIVER, H. L. *Ab initio* study of antiphase boundaries and stacking faults in  $L1_2$  and  $DO_{22}$  compounds. *Phys. Rev. B*, v. 50, p. 4848-4858, 1994.
- [110] PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 2. ed. London: Chapman & Hall, 1992.
- [111] ROSENGAARD, N. M.; SKRIVER, H. L. *Ab initio* study of long-period superstructures in close-packed  $A_3B$  compounds. *Phys. Rev. B*, v. 49, p. 14666-14675, 1994.
- [112] SKINNER, A. J.; LILL, J. V.; BROUGHTON, J. Q. Free energy calculation of extended defects through simulated alchemy: application to  $Ni_3Al$  antiphase boundaries. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, v. 3, p. 359-369, 1995.
- [113] SUTTON, A. P. **Electronic structure of materials**. Oxford; New York: Clarendon: Oxford Univ., 1993. 260 p.
- [114] VEYSSIÈRE P. Properties of surface defects in intermetallics, in: C.T. Liu, R.W. Cahn (Eds.), *Ordered Intermetallics-Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour*, Kluwer, Dordrecht, 1992, pp. 165-175.
- [115] DOUIN J.; VEYSSIÈRE P.; BEAUCHAMP P. Dislocation line stability in  $Ni_3Al$ . *Philos. Mag. A*, v. 54, p. 375-393, 1986.
- [116] VEYSSIÈRE P.; DOUIN J.; BEAUCHAMP P. On the presence of superlattice intrinsic stacking fault in plastically deformed  $Ni_3Al$ . *Philos. Mag. A*, v. 51, p. 469-483, 1985.

- [117] COURA, P. Z.; LEGOAS, S. B.; MOREIRA, A. S.; SATO, F.; RODRIGUES, V.; DANTAS, S. O.; UGARTE, D.; GALVÃO, D. S. On the structural and stability features of linear atomic suspended chains formed from gold nanowires stretching. *Nano Lett.*, v. 4, p. 1187-1191, 2004.
- [118] HEINO P.; PERONDI, L.; KASKI, K.; RISTOLAINEN, E. Stacking-fault energy of copper from molecular-dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, v. 60, p. 14625-14631, 1999.
- [119] DUCASTELLE, F.; CYROT-LACKMANN, F. Moments developments and their application to the electronic charge distribution of d bands. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 31, p. 1295-1306, 1970.
- [120] LI, J. H.; GUO, H. B.; KONG, L. T., LIU, B. X. Metastable isomorphous phase diagram of the peritectic Ni-Ru system predicted by *ab initio* and molecular dynamics calculations. *Phys. Rev. B*, v. 71, p. 14107-14113, 2005.
- [121] GUO H. B.; LIU, B. X. Atomic structures of nonequilibrium alloys in an immiscible Co-Ag system. *J. Mater. Res.*, v. 19, p. 1364-1368, 2004.
- [122] JARA, D. A. C.; MICHELON, M. F.; ANTONELLI, A.; KONING, M. de. Theoretical evidence for a first-order liquid-liquid phase transition in gallium. *J. Chem. Phys.*, v. 130, p. 221101-221104, 2009.
- [123] TIEN, C.; CHARNAYA, E. V.; WANG, W.; KUMZEROV, Y. A.; MICHEL, D. Possible liquid-liquid transition of gallium confined in opal. *Phys. Rev. B*, v. 74, p. 24116-24120, 2006.
- [124] BASKES, M. I.; CHEN, S. P.; CHERNE, F. J. Atomistic model of gallium. *Phys. Rev. B*, v. 66, p. 104107-104115, 2002.
- [125] SOARES, B. F.; MACDONALD, K. F.; FEDOTOV, V. A.; ZHELUDEV, N. I. Light-induced switching between structural forms with different optical properties in a single gallium nanoparticle. *Nano Lett.*, v. 5, p. 2104-2107, 2005.
- [126] SOARES, B. F.; JONSSON, F.; ZHELUDEV, N. I. All-optical phase-change memory in a single gallium nanoparticle. *Phys. Rev. Lett.*, v. 98, p. 153905-153908, 2007.
- [127] Gallium Applications. Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Gallium/>>. Acesso em: 17 julho 2009.
- [128] VALONE, S. M.; BASKES, M. I.; MARTIN, R. L. Atomistic model of helium bubbles in gallium-stabilized plutonium alloys. *Phys. Rev. B*, v. 73, p. 214209-214219, 2006.

- [129] BASKES, M. I.; MURALIDHARAN, K.; STAN, M.; VALONE, S. M.; CHERNE, F. J. Using the modified embedded atom method to calculate the properties of Pu-Ga. *JOM*, v. 55, p. 41-50, 2003.
- [130] POLONI, R.; DE PANFILIS, S.; DI CICCIO, A.; PRATESI, G.; PRINCIPI, E.; TRAPANANTI, A.; FILIPONI, A. Liquid gallium in confined droplets under high-temperature and high-pressure conditions. *Phys. Rev. B*, v. 71, p. 184111-184118, 2005.
- [131] BERNASCONI, M.; CHIAROTTI, G. L.; TOSATTI, E. Ab initio calculations of structural and electronic properties of gallium solid-state phases. *Phys. Rev. B*, v. 52, p. 9988-9998, 1995.
- [132] PARRAVICINI, G. B.; STELLA, A.; GHIGNA, P.; SPINOLO, G.; MIGLIORI, A.; D'ACAPITO, F.; KOFMAN, R. Extreme undercooling (down to 90 K) of liquid metal nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, v. 89, p. 33123-33125, 2006.
- [133] GROMNITSKAYA, E. L.; YAGAFAROV, O. F.; STALGOROVA, O. V.; BRAZH-KIN, V. V.; LYAPIN, A. G. Pressure-driven "Molecular Metal" to "Atomic Metal" transition in crystalline Ga. *Phys. Rev. Lett.*, v. 98, p. 165503-165506, 2007.
- [134] MCMILLAN, P. Jumping between liquid states. *Nature*, v. 403, p. 151-152, 2000.
- [135] DEFRAIN, A. États métastables du gallium. Surfusion et polymorphisme. *J. Chim. Phys.*, v. 74, p. 851-862, 1977.
- [136] BOSIO, L.; DEFRAIN, A. Structure cristalline du gallium  $\beta$ . *Acta Cryst. B*, v. 25, p. 995, 1969.
- [137] BOSIO, L.; CURIEN, H.; DUPONT, M.; RIMSKY, A. Structure cristalline de Ga  $\gamma$ . *Acta Cryst. B*, v. 28, p. 1974-1975, 1972.
- [138] BOSIO, L.; CURIEN, H.; DUPONT, M.; RIMSKY, A. Structure cristalline de Ga  $\delta$ . *Acta Cryst. B*, v. 29, p. 367-368, 1973.
- [139] TESKE, D.; DRUMHELLER, J. E. Phases of gallium nucleated by small particles. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 11, 4935-4940, 1999.
- [140] BOSIO, L. Crystal structures of Ga(II) and Ga(III). *J. Chem. Phys.*, v. 68, p. 1221-1223, 1978.

- [141] DEGTYAREVA, O.; MCMAHON, M. I.; ALLAN, D. R.; NELMES, R. J. Structural complexity in gallium under high pressure: relation to alkali elements. *Phys. Rev. Lett.*, v. 93, p. 205502-205505, 2004.
- [142] KENICHI, T.; KAZUAKI, K.; MASAO, A. High-pressure bct-fcc phase transition in Ga. *Phys. Rev. B*, v. 58, p. 2482-2486, 1998.
- [143] BIZID, A.; BOSIO, L.; CORTES, R. Étude par diffraction des rayons x de la structure du gallium liquide a 323 et 203 K. *J. Chim. Phys.*, v. 74, p. 863-865, 1977.
- [144] GOMEZ, L.; DI CICCIO, A.; ITIE, J. P.; POLIAN, A. High-pressure and high-temperature x-ray absorption study of liquid and solid gallium. *Phys. Rev. B*, v. 65, p. 14114-14123, 2001.
- [145] TSAY, S. F.; WANG, S. Anomalies in the liquid structure of Ga metal. *Phys. Rev. B*, v. 50, p. 108-112, 1994.
- [146] TANAKA, H. General view of a liquid-liquid phase transition. *Phys. Rev. E*, v. 62, p. 6968-6976, 2000.
- [147] RAPEANU, S. N.; PADUREANU, I. The structure anomaly of liquid Ga. *Phys. Scr. T*, v. 57, p. 18-21, 1995.
- [148] GONG X. G.; CHIAROTTI, G. L., PARRINELLO, M.; TOSATTI, E.  $\alpha$ -gallium: A metallic molecular crystal. *Phys. Rev. B*, v. 43, p. 14277-14280, 1991.
- [149] NIELD, V. M.; MCGREEVY, R. L.; TUCKER, M. G. Changes in the short-range order of gallium on melting and supercooling. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 10, p. 3293-3300, 1998.
- [150] MCMILLAN, P. F.; WILDING, M. C. Direct density determination of low- and high-density glassy polyamorphs following a liquid-liquid phase transition in supercooled liquids. *J. Non-Crystal. Solids*, v. 354, p. 1015-1025, 2008.
- [151] MCMILLAN, P. F.; WILSON, M.; WILDING, M. C.; DAISENBERGER, D.; MEZOUAR, M.; GREAVES, G. N. Polyamorphism and liquid-liquid phase transitions: challenges for experiment and theory. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 19, p. 415101-415141, 2007.
- [152] BALL, P. Juggling with liquids. *Nature Materials*, v. 7, p. 928, 2008.
- [153] POOLE, P. H.; GRANDE, T.; ANGELL, C. A.; MCMILLAN, P. F. Polymorphic phase transitions in liquids and glasses. *Science*, v. 273, p. 322-323, 1997.

- [154] STANLEY, H. E.; KUMAR, P.; FRANZESE, G.; XU, L.; YAN, Z.; MAZZA, M. G.; BULDYREV, S. V.; CHEN, S.-H.; MALLAMACE, F. Liquid polyamorphism: possible relation to the anomalous behaviour of water. *Eur. Phys. J. Special Topics*, v. 161, p. 1-17, 2008.
- [155] RAPOPORT, E. Model for melting-curve maxima at high pressure. *J. Chem. Phys.*, v. 46, p. 2891-2895, 1967.
- [156] SASTRY, S.; ANGELL, C. A. Liquid-liquid phase transition in supercooled silicon. *Nature Materials*, v. 2, p. 739-743, 2003.
- [157] MIRANDA, C. R.; ANTONELLI, A. Transitions between disordered phases in supercooled liquid silicon. *J. Chem. Phys.*, v. 120, p. 11672-11677, 2004.
- [158] JAKSE, N.; PASTUREL, A. Liquid-liquid phase transformation in silicon: evidence from first-principles molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. Lett.*, v. 99, p. 205702-205705, 2007.
- [159] GANESH, P.; WIDOM, M. Liquid-liquid transition in supercooled silicon determined by first-principles simulation. *Phys. Rev. Lett.*, v. 102, 75701-75704, 2009.
- [160] TSUJI, K.; HATTORI, T.; MORI, T.; KINOSHITA, T.; NARUSHIMA, T.; FUNAMORI, N. Pressure dependence of the structure of liquid group 14 elements. *J. Phys.:Condens. Matter*, v. 16, p. S989-S996, 2004.
- [161] FALCONI, S.; LUNDEGAARD, L. F.; HEJNY, C.; MCMAHON M. I. X-ray diffraction study of liquid Cs up to 9.8 GPa. *Phys. Rev. Lett.*, v. 94, p. 125507-125510, 2005.
- [162] BOATES, B.; BONEV, S. A. First-order liquid-liquid phase transition in compressed nitrogen. *Phys. Rev. Lett.*, v. 102, 15701-15704, 2009.
- [163] MISHIMA, O.; STANLEY, H. E. The relationship between liquid, supercooled and glassy water. *Nature*, v. 396, p. 329-335, 1998.
- [164] SAIKA-VOIVOD, I.; SCIORTINO, F.; POOLE, P. H. Computer simulations of liquid silica: Equation of state and liquid-liquid phase transition. *Phys. Rev. E*, v. 63, p. 11202-11210, 2000.
- [165] HOANG, V. V.; ANH, N. H. T.; ZUNG, H. Liquid-liquid phase transition and anomalous diffusion in simulated liquid  $\text{GeO}_2$ . *Physica B*, v. 390, p. 17-22, 2007.

- [166] MONACO, G.; FALCONI, S.; CRICHTON, W. A.; MEZOUAR, M. Nature of the first-order phase transition in fluid phosphorus at high temperature and pressure. *Phys. Rev. Lett.*, v. 90, p. 255701-255704, 2003.
- [167] KATAYAMA, Y.; INAMURA, Y.; MIZUTANI, T.; YAMAKATA, M.; UTSUMI, W.; SHIMOMURA, O.; Macroscopic separation of dense fluid phase and liquid phase of phosphorus. *Science*, v. 306, p. 848-850, 2004.
- [168] DAW, M. S.; BASKES, M. I. Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals. *Phys. Rev. Lett.*, v. 50, p. 1285-1288, 1983.
- [169] GULLET, P. M.; WAGNER, G.; SLEPOY, A. Numerical tools for atomistic simulations. *Sandia Report*, p. 1-68.
- [170] JARA, D. A. C.; KONING, M. de (orient.). **Simulações atomísticas do Gálio super-resfriado**. 103p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, SP, 2009.
- [171] GONG, X. G.; CHIAROTTI, G. L.; PARRINELLO, M.; TOSATTI, E. Coexistence of monatomic and diatomic molecular fluid character in liquid Gallium. *Europhys. Lett.*, v. 21, p. 469-475, 1993.
- [172] PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular-dynamics. *J. Comput. Phys.*, v. 117, p. 1-19, 1995.
- [173] LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. Disp. em: <<http://lammps.sandia.gov/>>. Acesso em: 7 julho 2009.
- [174] CENAPAD: Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo. Disponível em: <<http://www.cenapad.unicamp.br/>>. Acesso em: 11 julho 2009.
- [175] HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, v. 3, p. 1695-1697, 1985.
- [176] HOOVER, W. G. Constant-pressure equations of motion. *Phys. Rev. A*, v. 3, p. 2499-2500, 1986.
- [177] Modern classification of phase transitions. Disponível em: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Phase\\_transition](http://en.wikipedia.org/wiki/Phase_transition)>. Acesso em: 9 julho 2009.
- [178] BREAUX, G. A.; BENIRSCHKE, R. C.; SUGAI, T.; KINNEAR, B. S.; JARROLD, M. F. Hot and solid Gallium clusters: Too small to melt. *Phys. Rev. Lett.*, v. 91, p. 215508-215511, 2003.

- [179] CHACKO, S.; JOSHI, K.; KANHERE, D. G.; BLUNDELL, S. A. Why do Gallium clusters have a higher melting point than the bulk? *Phys. Rev. Lett.*, v. 92 135506-135509, 2004.
- [180] KENDALL, J. L.; CANELAS, D. A.; YOUNG, J. L.; DESIMONE, J. M. Polymerizations in supercritical carbon dioxide. *Chem. Rev.*, v. 99, p. 543-564, 1999.
- [181] SAHARAY, M.; BALASUBRAMANIAN, S. Ab initio molecular-dynamics study of supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Phys.*, v. 120, p. 9694- , 2004.
- [182] COLLETTINI, C.; CHIARALUCE, L.; COCCO, M.; BARCHI, M.; KAUS, B. J. P.; MILLER, S. A. Aftershocks driven by a high-pressure CO source at depth. *Nature*, v. 427, p. 724-727, 2004.
- [183] MCMILLAN, P. F. A glass of carbon dioxide. *Nature (London)*, v. 441, p. 823, 2006.
- [184] OGANOV, A. R.; ONO, S.; MA, Y.; GLASS, C. W.; GARCIA, A. Novel high-pressure structures of  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{CO}_2$  and their role in Earth's lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, v. 273, p. 38-47, 2008.
- [185] BERNARD, S.; CHIAROTTI, G. L.; SCANDOLO, S.; TOSATTI, E. Decomposition and polymerization of solid carbon monoxide under pressure. *Phys. Rev. Lett.*, v. 81, p. 2092-2095, 1998.
- [186] BERNASCONI, M.; CHIAROTTI, G. L.; FOCHER, P.; PARRINELLO, M.; TOSATTI, E. Solid-State polymerization of acetylene under pressure: ab initio simulation. *Phys. Rev. Lett.*, v. 78, p. 2008-2011, 1997.
- [187] IOTA, V.; YOO, C.-S.; CYNN, H. Quartz-like carbon dioxide: an optically nonlinear extended solid at high pressures and temperatures. *Science*, v. 283, p. 1510-1513, 1999.
- [188] SERRA, S.; CAVAZZONI, C.; CHIAROTTI, G. L.; SCANDOLO, S.; TOSATTI, E. Pressure induced solid carbonates from molecular  $\text{CO}_2$  by computer simulation. *Science*, v. 284, p. 788-790, 1999.
- [189] IOTA, V.; YOO, C.-S.; KLEPEIS, J.-H.; JENEI, Z.; EVANS, W.; CYNN, H. Six-fold coordinated carbon dioxide VI. *Nature Mater.*, v. 6, p. 34-38, 2007.
- [190] FUCHIZAKI, K.; HASE, T.; YAMADA, A.; HAMAYA, N.; KATAYAMA, Y.; FUNAKOSHI, K. Polyamorphism in tin tetraiodide. *J. Chem. Phys.*, v. 130, p. 121101-121104, 2009.

- [191] SANTORO, M.; GORELLI, F. A. High pressure solid state chemistry of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.*, v. 35, p. 918-931, 2006.
- [192] GIORDANO, V. M.; DATCHI, F.; DEWAELE, A. Melting curve and fluid equation of state of carbon dioxide at high pressure and high temperature. *J. Chem. Phys.*, v. 125, p. 54504-54511, 2006.
- [193] SANTORO, M.; GORELLI, F. A.; BINI, R.; RUOCCO, G.; SCANDOLO, S.; CRICHTON, W. A. Amorphous silica-like carbon dioxide. *Nature*, v. 441, 857-860, 2006.
- [194] TSCHAUNER, O.; MAO, H-K; HEMLEY, R. J. New transformations of CO<sub>2</sub> at high pressures and temperatures. *Phys. Rev. Lett.*, v. 87, p. 75701-75704, 2001.
- [195] NELLIS, W. J.; MITCHELL, A. C.; REE, F. H.; ROSS, M.; HOLMES, N. C.; TRAI-NOR, R. J.; ERSKINE, D. J. Equation of state of shock-compressed liquids: Carbon dioxide and air. *J. Chem. Phys.*, v. 95, p. 5268-5272, 1991.
- [196] GIORDANO, V. M.; DATCHI, F. Molecular carbon dioxide at high pressure and high temperature. *EPL*, v. 77, p. 46002-46006, 2007.
- [197] LEE, M.-S.; MONTOYA, J. A.; SCANDOLO, S. Thermodynamic stability of layered structures in compressed CO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, v. 79, p. 144102-144105, 2009.
- [198] SUN, J.; KLUG, D. D.; MARTONAK, R.; MONTOYA, J. A.; LEE, M.-S.; SCAN-DOLO, S.; TOSATTI, E. High-pressure polymeric phases of carbon dioxide. *PNAS*, v. 106, p. 6077-6081, 2009.
- [199] MONTOYA, J. A.; ROUSSEAU, R.; SANTORO, M.; GORELLI, F.; SCANDOLO, S. Mixed threefold and fourfold carbon coordination in compressed CO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, v. 100, p. 163002-163005, 2008.
- [200] TASSONE, F.; CHIAROTTI, G. L.; ROUSSEAU, R.; SCANDOLO, S.; TOSATTI, E. Dimerization of CO<sub>2</sub> at high pressure and temperature. *Chem. Phys. Chem.*, v. 6, p. 1752-1756, 2005.
- [201] FRAPPER, G.; SAILLARD, J.-Y. Search for new allotropic forms of carbon dioxide and carbon disulfide: a density functional study of CX<sub>2</sub>-based oligomers (X=O,S). *J. Am. Chem. Soc.*, v. 122, p. 5367-5370, 2000.
- [202] CAR, R.; PARRINELLO, M. Unified approach for molecular dynamics and density functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, v. 55, p. 2471-2474, 1985.

- [203] PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Polymorphic transitions in single crystals: a new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.*, v. 52, p. 7182-7190, 1981.
- [204] QUANTUM ESPRESSO: opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization. Disponível em: <<http://www.quantum-espresso.org/>>. Acesso em: 9 julho 2009.
- [205] CINECA: Centro di supercalcolo, Consorzio di 36 Università italiane. Disponível em: <<http://www.cineca.it/>>. Acesso em: 9 julho 2009.
- [206] CAVAZZONI, C.; CHIAROTTI, G. L. A parallel and modular deformable cell Car-Parrinello code. *Comp. Phys. Commun.*, v. 123, p. 56-76, 1999.
- [207] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 3865-3868, 1996.
- [208] FOCHER, P.; CHIAROTTI, G. L.; BERNASCONI, M.; TOSATTI, E.; PARRINELLO, M. Structural phase transformations via first-principles simulation.
- [209] BLÖCHL, P. E.; PARRINELLO, M. Adiabaticity in first-principles molecular dynamics. *Phys. Rev. B*, v. 45, p. 9413-9416, 1992.
- [210] TANGNEY, P.; SCANDOLO, S. How well do Car-Parrinello simulations reproduce the Born-Oppenheimer surface? Theory and examples. *J. Chem. Phys.*, v. 116, p. 14-24, 2002.
- [211] LINDAHL, E.; HESS, B.; SPOEL, D. van der. GROMACS 3.0: A package for molecular simulation and trajectory analysis. *J. Mol. Mod.*, v. 7, p. 306-317, 2001.
- [212] SAXENA, S. K.; FEI, Y. High pressure and high temperature fluid fugacities. *Geoch. Cosmoch. Acta*, v. 51, p. 783-791, 1986.
- [213] PAYNE, M.C.; TETER, M. P.; ALLAN, D. C.; ARIAS, T. A.; JOANNOPOULOS, J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, v. 64, p. 1045-1097, 1992.
- [214] BONEV, S. A.; GYGI, F.; OGITSU, T.; GALLI, G. High-pressure molecular phases of solid carbon dioxide. *Phys. Rev. Lett.*, v. 91, p. 65501-65504, 2003.
- [215] BRADLEY, D. K.; EGGERT, J. H.; SMITH, R. F.; PRISBREY, S. T.; HICKS, D. G.; BRAUN, D. G.; BIENER, J.; HAMZA, A. V.; RUDD, R. E.; COLLINS, G. W. Diamond at 800 GPa. *Phys. Rev. Lett.*, v. 102, p. 75503-75506, 2009.

- [216] ISHII, R.; OKAZAKI, S.; ODAWARA, O.; OKADA, I. Structural study of supercritical carbon dioxide by neutron diffraction. *Fluid Phase Equilibria*, v. 104, p. 291-304, 1995.
- [217] LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. (co-aut.). **Statistical physics**. 3rd ed., rev. and enl. by E. M. Lifshitz and L. P. Pitaevskii. Oxford; New York: Pergamon, c1980. v. (Course of Theoretical Physics; v. 5, 9).
- [218] PASQUA, N. H.; MOKROSS, B. J. (orient.) **Sobre o fenômeno da nucleação**. 115p. Dissertação (mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, USP, São Carlos, SP, 2003.
- [219] DEBENEDETTI, P. G.; STILLINGER, F. H. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, v. 410, p. 259-267, 2001.
- [220] TORQUATO, S. Glass transition: Hard knock for thermodynamics. *Nature*, v. 405, p. 521-523, 2000.
- [221] SANTOS, R. G. dos. **Transformações de fases em materiais metálicos**. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, c2006. 429 p.
- [222] DEBENEDETTI, P. G. **Metastable liquids: concepts and principles**. Princeton: Princeton Univ., c1996. 411p.
- [223] HERNÁNDEZ, E.R.; ANTONELLI, A.; COLOMBO, L.; ORDEJÓN, P. The calculation of free-energies in semiconductors: Defects, transitions and phase diagrams. *Topics in Applied Physics*, v. 104, p. 115-139, 2007.
- [224] PATHRIA, R. K. **Statistical mechanics**. 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1996. 529p.
- [225] WIJS, G. A. de; KRESSE, G.; GILLAN, M. J. First-order phase transitions by first-principles free-energy calculations: The melting of Al. *Phys. Rev. B*, v. 57, p. 8223-8234, 1998.
- [226] KACZMARSKI, M.; RURALI, R.; HERNÁNDEZ, E.R. Reversible scaling simulations of the melting transition in silicon. *Phys. Rev. B*, v. 69, p. 214105-214114, 2004.
- [227] RYU, S.; CAI, W. Comparison of thermal properties predicted by interatomic potential models. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, v. 16, p. 85005-85016, 2008.

- [228] MIRANDA, C. R.; ANTONELLI, A. (orient.). **Da ordem à desordem: uma visão da ciência dos materiais computacional** / Caetano Rodrigues Miranda. 256p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, SP, 2003.
- [229] SALINAS, S. R. A. **Introdução à física estatística**. 2. ed. São Paulo: USP, 1999. 464p.
- [230] ACKLAND, G. J. Two-band second moment model for transition metals and alloys. *Journal of Nuclear Materials*, v. 351, p. 20-27, 2006.
- [231] GUPTA, R. P. Lattice relaxation at a metal surface. *Phys. Rev. B*, v. 23, p. 6265-6270, 1981.
- [232] CrystalOgraph: an interactive applet for drawing crystal structures. Disponível em: <<http://escher.epfl.ch/crystalOgraph/>>. Acesso em: 2 julho 2009.
- [233] HAHN, T.(ed.); **International tables for crystallography: volume A, space-group symmetry**. 5th ed. Dordrecht: Springer, 2005.
- [234] MD++: Atomistic simulation package with convenient script input and on-line visualization. Disponível em: <<http://micro.stanford.edu/~caiwei/Forum/2004-12-12-MD++/>>. Acesso em: 3 julho 2009.
- [235] MARTIN, R. M. **Electronic structure: basic theory and practical methods**. New York: Cambridge University Press, 2004. 624 p.
- [236] VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos - Simulação Computacional. 1ª. ed. São Paulo, SP: Editora Livraria da Física, 2004. v. 1. 401 p.
- [237] CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. *Braz. J. Phys.*, v. 36, p. 1318-1343, 2006.
- [238] REMLER, D. K.; MADDEN, P. A. Molecular dynamics without effective potentials via the Car-Parrinello approach. *Mol. Phys.*, v. 70, p. 921-966, 1990.
- [239] SCANDOLO, S. In: HEMLEY, R. J.; CHIAROTTI, G. L.; BERNASCONI, M.; ULIVI, L. (eds.). **First-principles molecular dynamics simulations at high pressure**. Proceedings of the International School of Physics "E. Fermi". Amsterdam: IOS Press, 2002. p. 195-214.

- [240] MONTOYA, J. A. M.; SCANDOLO, S.(orient.); ROUSSEAU, R.(orient.) **Ab-initio study on synthesis of new materials at high pressure:** transition-metal nitrides and non-molecular CO<sub>2</sub> phases. / Javier Antonio Montoya Martinez. 115p. Tese (doutorado) - International School for Advanced Studies (ISAS)- Trieste, Itália, 2007.
- [241] PASTORE, G.; SMARGIASSI, E.; BUDA, F. Theory of ab initio molecular-dynamics calculations. *Phys. Rev. A*, v. 44, p. 6334-6347, 1991.
- [242] BERNASCONI, M.; CHIAROTTI, G. L.; FOCHER, P.; SCANDOLO, S.; TOSATTI, E.; PARRINELLO, M. First-principle-constant pressure molecular dynamics. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 56, p. 501-505, 1995.