

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA  
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

TRANSIÇÃO DE FASE DO FLUORETO DE CÁLCIO ( $\text{CaF}_2$ ) COM  
VARIÇÃO DE POLARIZABILIDADE: UM ESTUDO POR DINÂMICA  
MOLECULAR

Bolsista: Adriano Gomes Medeiros, FAPEAM

ITACOATIARA  
2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA  
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO FINAL  
PIB – E/0055/2011  
TRANSIÇÃO DE FASE DO FLUORETO DE CÁLCIO ( $\text{CaF}_2$ ) COM  
VARIÇÃO DE POLARIZABILIDADE: UM ESTUDO POR DINÂMICA  
MOLECULAR

Bolsista: Adriano Gomes Medeiros, FAPEAM  
Orientador: Profº. Msc. Dilcelino de Souza Bruce

ITACOATIARA  
2012

Todos os direitos deste relatório são reservados à Universidade Federal do Amazonas, ao Núcleo de Estudo e Pesquisa em Ciência da Informação e aos seus autores. Parte deste relatório só poderá ser reproduzida para fins acadêmicos ou científicos.

Esta pesquisa, financiada pela Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Amazonas - FAPEAM através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica da Universidade Federal do Amazonas foi desenvolvida pelo Núcleo de Estudo e Pesquisa em Ciência da Informação e se caracteriza como sub projeto do projeto de pesquisa Bibliotecas Digitais.

## RESUMO

Este trabalho apresenta a transição de fase do fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ) utilizando um método de Simulação Computacional chamado Dinâmica Molecular. A utilização do método de Dinâmica Molecular descreve o comportamento das partículas calculando as propriedades de equilíbrio do sistema, por meio das equações de movimento de Newton, como média estatística. Para tanto é utilizado um potencial de interação entre os átomos proposto por Vashishta-Rahman, pioneiro em simulação de Dinâmica Molecular de condutores super iônicos. Este potencial leva em consideração as interações do tipo estereométrica, de Coulomb, carga-dipolo e de Van der Waals. O sistema foi simulado com um total de 1650 [550 Ca e 1100  $\text{F}_2$ ] partículas modelado em um ensemble isobárico-isoentálpico (N, P, H) para três modelos de parâmetros obtidos experimentalmente. Os resultados obtidos foram analisados para diferentes polarizabilidades eletrônica ( $\alpha$ ) obtendo a transição de fase sólido-líquido a uma temperatura de aproximadamente 2000 K com pressão nula. Observou-se na transição a variação do comprimento e volume do sistema com a temperatura. Obteve-se a dilatação linear do composto usando método de ajuste de curva. A comparação com os resultados experimentais relatados na literatura é feita de modo a validar nossos resultados.

**Palavras chave:** Polarizabilidade, Fluoreto de Cálcio, Simulação Computacional.

## **ABSTRACT**

This paper presents the phase transition of calcium fluoride (CaF<sub>2</sub>) using a method called Molecular Dynamics Computer Simulation. The use of molecular dynamics method describes the behavior of the particles by calculating the equilibrium properties of the system by the equations of motion of Newton, as averages. For this purpose it is used for a potential interaction between the atoms proposed by Vashishta-Rahman, a pioneer in molecular dynamics simulation of super-ionic conductors. This potential takes into account the interactions of type stereometric, Coulomb, charge-dipole and van der Waals forces. The system was simulated with a total of 1650 [550 and 1100 Ca F<sub>2</sub>] particles modeled in a isoentálpico-isobaric ensemble (N, P, H) for three models of experimentally obtained parameters. The results were analyzed for various electronic polarizability ( $\alpha$ ) obtaining a transition from solid-liquid phase at a temperature of approximately 2000 K with zero pressure. It was observed in the transition of the varying length and volume of the system with temperature. We obtained the linear expansion of the compound using curve fitting method. The comparison with the experimental results reported in the literature is made in order to validate our findings.

**Words key:** Polarizability, Fluoride of Calcium, Simulation Computer.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	7
	FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	9
2	FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO .....	9
3	MECÂNICA ESTATÍSTICA .....	10
	3.1 Propriedades Termodinâmicas .....	10
	3.1.2 Energia Potencial .....	10
	3.1.2 Energia Cinética .....	11
	3.1.3 Temperatura .....	11
	3.1.4 Energia Total .....	11
	3.1.4 Pressão .....	12
4	DINÂMICA MOLECULAR .....	13
	4.1 O potencial de interação .....	13
	4.2 Condições Periódicas de Contorno (CPC) .....	14
	4.3 O ensemble isobárico-isoentálpico (N, P, H) .....	15
	4.3 O algoritmo de Verlet .....	16
5	METODOLOGIA DA PESQUISA .....	17
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	17
	6.1 Estudo da Dependência da Temperatura .....	19
7	CONCLUSÃO .....	24
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	25

# 1 INTRODUÇÃO

Com o surgimento de sistemas cada vez mais complexos o tratamento teórico tem se tornado inviável para se obter resultados no universo científico. Com o desenvolvimento de computadores na década de 1950<sup>[1]</sup> surgiram-se no decorrer dos anos uma nova forma de resolver sistemas complexos até então sem nenhuma comprovação científica. A partir deste avanço tecnológico as técnicas de simulação computacional foram sendo aperfeiçoadas, tornando-se uma ferramenta poderosa para descrição experimental de sistemas complexos em todos os campos da ciência <sup>[8, 16]</sup>. O principal objetivo da simulação computacional é resolver modelos teóricos complexos que envolvem equações numéricas impraticáveis pelo método analítico. Desta forma em resposta a um problema muito importante da física, a descrição e o cálculo de propriedades macroscópicas de um sistema de partículas interagentes, surge por meio das técnicas de simulação computacional o método de Dinâmica Molecular (DM)<sup>[3]</sup>.

Na área da Física a Dinâmica Molecular é utilizada para tratar de sistemas de muitos corpos. Com este método o comportamento de um sistema é determinado se um conjunto de condições iniciais e as forças de interação entre as partículas são conhecidas <sup>[1, 14]</sup>. O algoritmo de um programa de DM calcula as propriedades de equilíbrio do sistema pela integração das equações que regem a dinâmica das partículas (Leis de Newton)<sup>[1]</sup> fornecendo uma trajetória de fase. Com isso o estado microscópico do sistema pode ser determinado em termos das posições e momento das partículas interagentes. Deste modo a DM pode nos fornecer novas informações físicas, em combinação com dados direto de experimentos, na qual seriam impossíveis de se obter em laboratório. Assim mediante um bom modelo do sistema físico, não só podemos reproduzir experimentos de laboratório, como podemos variar livremente os parâmetros usados e provar (ou não) modelos teóricos existentes <sup>[4]</sup>. Com os resultados obtidos, não só podemos comparar com dados experimentais, mas também podemos obter uma imagem gráfica do processo.

O estado líquido da matéria foi o grande foco dos métodos de simulação computacional por muito tempo. Porém nos últimos anos surgiu um grande interesse em relação ao estudo de sistemas sólidos <sup>[14]</sup>. E nesse contexto, o interesse pelo comportamento das propriedades físicas do fluoreto de cálcio na sua transição de fase vem sendo estudadas extensivamente nos últimos anos. Tal interesse deve-se principalmente ao fato de o composto  $\text{CaF}_2$  ser um dos principais constituintes do manto da Terra, e suas propriedades à elevada temperatura e pressão são de interesse para a geofísica <sup>[13, 14]</sup>, descrever o tempo e sequencia de cristalização do magma <sup>[17]</sup>.

O estudo de compostos com estrutura tipo fluorita originou-se por volta de 1838 quando Faraday descobriu que  $\text{PbF}_2$  e  $\text{As}_2\text{S}$  são bons condutores de eletricidade <sup>[12, 15]</sup>. Atualmente algumas aplicações de materiais do tipo fluorita são usadas em imagens radiográficas digitais que podem ser geradas através de câmara contendo materiais fluorescentes sensíveis à raios-X <sup>[12]</sup>. Neste sentido o objetivo central deste trabalho consiste em obter a transição de fase do  $\text{CaF}_2$  pelo método de Dinâmica Molecular usando 1650 partículas em um ensemble isobárico- isoentalpico. Com o método também será possível investigar a influência do ponto de fusão com a variação de polarizabilidade da substância, estudar a redução do volume na transição de fase, determinar a dilatação linear do  $\text{CaF}_2$  e comparar a temperatura de fusão com dados experimentais.

O trabalho está dividido em 6 partes. Primeiro faremos um estudo sobre o envolvimento da física do estado sólido em nossa pesquisa. Depois apresentaremos uma breve conceituação da mecânica estatística e propriedades termodinâmicas de interesse neste trabalho. Uma descrição do método de DM é apresentada na terceira parte onde mostraremos o potencial, o ensemble e o algoritmo utilizado na simulação. A quarta parte trata da metodologia da pesquisa. Os resultados são apresentados na quinta parte e encerramos fazendo a conclusão do presente estudo.

# FUNDAMENTOS TEÓRICOS

## 2 FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO

A Física do Estado Sólido trata da estrutura cristalina de rede <sup>[11]</sup>. Existem 14 tipos de redes em sua forma tridimensional, a rede geral e 13 redes especiais. Para redes no sistema cúbico permanecem três: a rede cúbica simples (cs), a rede cúbica de corpo centrado (ccc) e a rede cúbica de faces centradas (cfc). Cada tipo de rede apresenta em sua estrutura uma célula primitiva. As células primitivas ou unitárias, por definição, apresentam apenas um ponto na rede, mas a célula convencional da rede ccc contém dois pontos da rede e a célula da rede cfc contém quatro pontos.

Inicialmente para a simulação computacional do  $\text{CaF}_2$  precisamos conhecer as posições das partículas. Então consideramos uma estrutura cristalina que determine célula unitária do composto a ser simulado. A célula unitária de um material sólido possui a energia mínima para que os átomos continuem unidos. Esta energia conhecida como energia de coesão é importante na simulação para determinarmos por meio dos parâmetros de rede a posição e velocidade inicial do sistema. O parâmetro de rede só pode ser obtido por métodos experimentais ou Mecânica Quântica. Como por Mecânica Quântica a resolução é inviável para um sistema de muitas partículas recorreremos ao método experimental buscando informações na literatura existente. A Figura 2.1 apresenta a célula unitária do  $\text{CaF}_2$ .

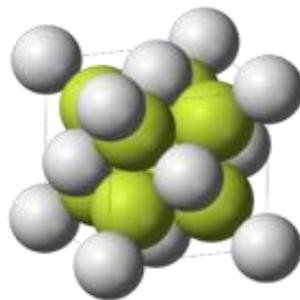


Figura 1 - Célula unitária do  $\text{CaF}_2$   
FONTE: Retirado da Ref. [3].

### 3 MECÂNICA ESTATÍSTICA

A mecânica estatística fundamentada na teoria das probabilidades está interessada nas propriedades da matéria no equilíbrio <sup>[4]</sup>. Seu principal objetivo é calcular todas as propriedades de equilíbrio de um sistema molecular macroscópico <sup>[4, 14]</sup> através das leis dinâmicas que descreve a escala microscópica. Entretanto, a mecânica estatística não descreve como um sistema se aproxima do equilíbrio, mas em que estados a situação de equilíbrio é para um dado sistema <sup>[14]</sup>. A equação (3.1) apresenta a equação de movimento de Hamilton:

$$\dot{r}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (3.1)$$

onde  $H$  é a energia total do sistema e conduz as equações de movimento de Newton, Eq. (3.2):

$$\dot{r}_i = m_i \ddot{r}_i = - \frac{\partial V(\{r_i\})}{\partial r_i} = F_i. \quad (3.2)$$

Utilizando a mecânica estatística calculamos a trajetória de fase do sistema que obedece à dinâmica de Newton-Hamilton <sup>[16]</sup>. O procedimento para resolver as equações de Newton consiste em integrar as equações para todas as partículas, que constituem o sistema, para transformá-las em diferenças finitas <sup>[14, 16]</sup>. Dada as condições iniciais, a posição e a velocidade pode ser obtida em um instante de tempo  $t+\Delta t$  com a precisão adequada <sup>[4, 16]</sup>.

#### 3.1 Propriedades Termodinâmicas

##### 3.1.2 Energia Potencial

A simulação com o uso da Dinâmica Molecular apresenta como resultado a trajetória das partículas no espaço de fase. Considerando um sistema de  $N$  partículas descrito por uma Hamiltoniana  $H$  dado por

$$H = K + U \quad (3.3)$$

onde  $K$  e  $U$  representam a energia cinética e potencial, respectivamente. A energia potencial,  $U(\mathbf{r})$ , envolve a contribuição da soma sob todos os pares. No caso das interações de dois corpos

$$U(r) = \sum_i \sum_j \phi (|r_i(t) - r_j(t)|). \quad (3.4)$$

Obtendo-se o valor de  $U(r)$  verifica-se a conservação de energia do sistema <sup>[4]</sup>.

### 3.1.2 Energia Cinética

Dada a velocidade das partículas na simulação computacional. Calcula-se o valor da energia cinética instantânea pela seguinte equação:

$$K(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1} m_i v_i^2(t) \quad (3.5)$$

dessa forma podemos calcular no final da propagação, a energia média do sistema <sup>[4]</sup>.

### 3.1.3 Temperatura

Para o cálculo da temperatura  $T$  podemos usar a formula da energia cinética conhecida como equipartição de energia atribuindo uma energia cinética média  $k_B T/2$  por grau de liberdade <sup>[4, 14]</sup>:

$$K = \frac{3}{2} k_B T \quad (3.6)$$

Usando a equação anterior podemos obter uma estimativa da temperatura diretamente da energia cinética instantânea  $K(t)$  <sup>[4]</sup>.

### 3.1.4 Energia Total

A energia total é dada pela relação <sup>[14]</sup>

$$E = H = K + U \quad (3.7)$$

e esta representa uma quantidade conservada na dinâmica newtoniana caso a Hamiltoniana do sistema seja invariante por rotação e translação e explicitamente independente do tempo <sup>[14, 16]</sup>. A condição essencial para que esta energia seja conservada, é que a força que atua no sistema não dependa do tempo ou da velocidade, sendo aceita independentemente da existência ou não de um campo externo <sup>[16]</sup>.

### 3.1.4 Pressão

A pressão pode ser definida analisando um sistema fechado com forças internas  $F_i^{Int}$  e forças externas  $F_i^{Ext}$  atuando sobre cada partícula. A força total que atua sobre uma partícula  $i$  é dada por <sup>[4]</sup>

$$F_i^{Tot} = F_i^{Int} + F_i^{Ext}. \quad (3.8)$$

Para um sistema com  $N$  partículas em um espaço finito, admitiremos uma função chamada de função virial de Clausius. Esta função permite calcular a média sobre a trajetória das partículas usando a lei de Newton em DM, como:

$$\langle W^{Tot} \rangle = -3Nk_B T. \quad (3.9)$$

A função virial total pode ser escrita como uma soma dos viriais internos e externos,

$$\langle W^{Tot} \rangle = \langle W^{Int} \rangle + \langle W^{Ext} \rangle = -3Nk_B T \quad (3.10)$$

como

$$\langle W^{Ext} \rangle = -3VP \quad (3.11)$$

usando a equação virial total, temos

$$\langle \sum_{i=1}^N r_i \cdot F_i^{Int} \rangle - 3PV = -3Nk_B T \quad (3.12)$$

Considerando somente as forças entre as partículas (forças internas), para o caso em que as partículas interagem aos pares teremos,

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{3V} \langle | - \sum_i \sum_{j>i} r_{ij} \cdot \frac{dV(r)}{dr} | r_{ij} \rangle \quad (3.13)$$

que é a expressão usada para calcular a pressão interna no ensemble <sup>[4]</sup>.

## 4 DINÂMICA MOLECULAR

O método de Dinâmica Molecular (DM) consiste na integração numérica das equações de movimento do sistema <sup>[14]</sup>. Pode ser visto como uma simulação de como o sistema evolui durante o tempo. A vantagem do método está na forma de obter resultados não só de quantidades físico-estáticas, mas fenômenos dinâmicos, como transporte de calor ou carga e sistemas que estão longe do equilíbrio. Dessa forma, a DM é o ramo da teoria mais próxima da experiência; com uma quantidade mínima de entrada, podemos deixar o sistema evoluir de acordo com suas próprias leis e observar então seu comportamento <sup>[4]</sup>.

### 4.1 Potencial de interação

Em DM a escolha do potencial de interação é muito importante para definir regras que governam a interação entre as partículas. Estas regras são expressas em termos de uma função potencial que descreve a energia do um sistema dependendo das coordenadas atômicas  $r_1, r_2, \dots, r_N$  <sup>[1, 4]</sup>.

Em princípio, dada à natureza de muitos corpos a energia potencial  $U$  de um sistema de  $N$  átomos pode ser representada em função das coordenadas dos átomos individuais <sup>[4,14]</sup>

$$U = \sum_i \phi_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} \phi_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} \phi_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (4.1)$$

onde o primeiro termo  $\phi_1$  representa as interações de um corpo,  $\phi_2$  as interações de dois corpos,  $\phi_3$  são interações de três corpos e assim sucessivamente.

O termo de dois corpos,  $\phi_2$ , só dependem do módulo da distância interatômica  $r_{ij} = |r_i - r_j|$ . O resto dos termos  $\phi_3, \phi_4 \dots$  são chamados de interações de muitos corpos <sup>[4]</sup>.

Em 1978 Vashishta e Rahman construíram um potencial de pares efetivo que pode ser aplicado em diversos sistemas. Este potencial consiste na interação de dois corpos e que leva

em conta a repulsão esteriométrica dos íons, interações de Coulomb, interação de carga-dipolo e interações de van der Waals. A forma funcional do potencial é dada por <sup>[4, 14, 16]</sup>,

$$\Phi(r_{ij}) = \frac{H_{ij}}{r_{ij}^{\eta_{ij}}} + \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} e^{-r_{ij}/\lambda} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^4} e^{-r_{ij}/\xi} - \frac{W_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (4.2)$$

com

$$H_{ij} = A_{ij} (\sigma_i + \sigma_j)^{\eta_{ij}} \quad (4.3)$$

e

$$D_{ij} = (\alpha_i Z_j^2 + \alpha_j Z_i^2) e^2. \quad (4.4)$$

O primeiro termo na Eq. (4.2) tem a forma do potencial repulsivo de Pauling, que leva em conta a sobreposição das nuvens eletrônicas dos átomos. O segundo termo descreve a atração ou repulsão coulômbica entre os íons carregados com as cargas  $Z_i$  e  $Z_j$ . O terceiro considera quando um íon é polarizado no campo de Coulomb de outro íon, que descreve a interação carga-dipolo induzido devido a polarizabilidade eletrônica. O último termo representa do tipo dipolo-dipolo de van der Waals <sup>[4, 14]</sup>.

## 4.2 Condições Periódicas de Contorno (CPC)

As condições periódicas de contorno (CPC) é uma técnica importante na simulação de dinâmica molecular. A razão principal disso é remover os efeitos da superfície que qualquer amostra finita de matéria possa ter para restabelecer a simetria de translação <sup>[19]</sup>. Para simular um sistema com uma dada densidade  $\rho$ , podemos colocar  $N$  partículas em um volume apropriado  $V$  de tal forma que  $\rho = N/V$ . Entretanto, um problema é levantado quando uma das partículas bate na caixa de simulação. Se for permitido que a partícula saia da caixa estaremos mudando a densidade do sistema. É possível deixar a partícula bater na parede da caixa de simulação, porém teríamos que definir um potencial de interação entre as partículas e a parede da caixa de simulação. A fração do sistema influenciada pela parede é

aproximadamente proporcional a relação entre a área total da parede e o volume total. Para evitar os efeitos da parede consideramos as condições periódicas de contorno (CPC). A ideia das condições periódicas de contorno é simular um sistema com um número infinito de subsistemas. Dessa forma quando uma partícula deixa a caixa de simulação de um lado, uma partícula idêntica entra na caixa do outro lado. Esta partícula que entra tem exatamente a mesma velocidade da partícula que deixa a caixa de simulação. As posições imagens do sistema são dadas por <sup>[14, 19]</sup>

$$r_{in} = r_{i0} + \mathbf{n}, \quad (4.5)$$

com  $r_{i0}$  sendo as posições primárias das partículas,  $\mathbf{n} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$  e os  $\mathbf{a}_i$  representado os vetores da base da caixa de simulação.

### 4.3 Ensemble isobárico-isoentálpico (N, P, H)

O método de Parrinello-Rahman (PR) <sup>[4, 14]</sup> é a extensão natural do dinâmica natural de Andersen. No método de Andersen a célula de simulação pode mudar de tamanho isotropicamente, através do equilíbrio da pressão interna calculada com a pressão externa <sup>[4]</sup>. No método de PR, podemos mudar a célula DM não só seu tamanho como também sua forma. Introduzindo 9 novos graus de liberdade ao invés de 1: os componentes dos três vetores  $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$  que medem a caixa de simulação de DM. Cada um deles é uma nova variável dinâmica,

evoluindo conforme a equação do movimento derivada de uma lagrangeana, dada pela equação 4.6:

$$L = \frac{1}{2} \sum m_i \dot{\mathbf{S}}_i^\dagger G \dot{\mathbf{S}}_i - \sum_i \sum_{j>i} \Phi(r_{ij}) + \frac{1}{2} W Tr(\mathbf{h}^\dagger \mathbf{h}) - p_{ext} \Omega \quad (4.6)$$

Onde  $\mathbf{h}$  é a matriz formada pelos vetores da caixa de DM  $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$ ,  $\Omega$  é o volume da célula do sistema,  $p_{ext}$  é a pressão hidrostática externa,  $W$  é uma constante que tem dimensão de massa e  $S_i$  são novas coordenadas que estão dentro do limite entre 0 e 1. Este ensemble possibilita estudar transições de fase estruturais através da pressão aplicada, onde o sistema sai de uma

determinada estrutura cristalina e, com a aplicação de pressão externa consegue chegar em uma nova estrutura <sup>[4]</sup>.

### 4.3 O algoritmo de Verlet

Existem variados algoritmos para integrar as equações de movimento. Todos eles convertem as equações diferenciais em equações diferenciais finitas. Em DM a escolha do algoritmo é um compromisso entre o quanto de precisão se quer e o custo computacional. Um dos algoritmos mais usados em DM é o Verlet <sup>[4]</sup>. Este método busca a solução direta da equação de segunda ordem <sup>[14]</sup>

$$F_i = m_i \ddot{r}_i \quad (4.7)$$

O Algoritmo de Verlet é um método numérico capaz de resolver as equações de movimento de Newton para cada átomo e em cada incremento do tempo <sup>[1]</sup>. Para deduzi-lo, partimos da série de Taylor <sup>[1, 4, 14]</sup>. Para uma posição no tempo seguinte e anterior:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \dot{r}(t)\Delta t + \ddot{r}(t)\frac{\Delta t^2}{2!} + r^{(3)}\frac{\Delta t^3}{3} + O(\Delta t^4) \quad (4.8)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - \dot{r}(t)\Delta t + \ddot{r}(t)\frac{\Delta t^2}{2!} - r^{(3)}\frac{\Delta t^3}{3} + O(\Delta t^4). \quad (4.9)$$

Somando-se as equações (4.8) e (4.9), obtemos o algoritmo de Verlet para a propagação das posições

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{F}{m}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4). \quad (4.10)$$

Esta é a expressão geral do algoritmo de Verlet, válida para qualquer função  $r(t)$  que seja diferenciável por um tempo suficiente <sup>[14]</sup>. Como podemos ver, o erro de truncamento do algoritmo quando os sistema evoluir por  $\Delta t$  é da ordem de  $\Delta t^4$ , mesmo se a terceira derivada não aparece explicitamente <sup>[4]</sup>. Subtraindo-se as equações (4.8) e (4.9), obtemos o algoritmo de Verlet para a propagação das velocidades <sup>[1]</sup>

$$\dot{r}(t) = \frac{r(t+\Delta t) - r(t-\Delta t)}{2\Delta t}. \quad (4.10)$$

## 5 METODOLOGIA DA PESQUISA

Podemos sucintamente enumerar três momentos para execução da simulação propriamente dita, sendo elas **condições iniciais**, **cálculo das forças e observáveis** e, **análise de resultados**.

1. Condições Iniciais: Neste momento as condições iniciais de posição e velocidade são determinadas em um arranjo que a rede cristalina esteja em equilíbrio;
2. Cálculo de forças e observáveis: Para simular um sistema contendo  $N$  partículas, a trajetória no espaço de fase é obtido pela integração numérica das  $3N$  equações de movimento de Newton, usando dados iniciais de variáveis termodinâmicas, como volume, pressão e temperatura.
3. Análise de Resultados: Na simulação computacional o observador avalia os resultados obtidos podendo decidir que variáveis usar para melhor descrever o composto em estudo.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em nosso estudo as simulações computacionais foram realizadas, em um sistema composto por 1650 partículas [550 Ca e 1100 F<sub>2</sub>] modelado com um ensemble isobárico-isoentálpico (N, P, H). Utilizamos três modelos de parâmetros obtidos experimentalmente para realização da simulação. Para os três modelos de parâmetros estudados, os átomos foram dispostos em uma caixa cúbica interagindo via potencial de Vashishta-Rahman, Eq. (4.2). Os expoentes  $\eta_{ij}$ , com  $ij$  sendo as espécies de átomos, foram adotados como 7, 9 e 7 para todo sistema. Escolha essa baseada em outros trabalhos [3, 14, 16] que usaram a mesma função potencial utilizada em nossos estudos.

. As blindagens nas interações de Coulomb e de carga-dipolo induzido foram introduzidos para evitar os cálculos de longo alcance. Para executar interações de curto alcance adotamos um raio de corte  $r_{cut} = 10 \text{ \AA}$ . Após calibrar os conjuntos de parâmetros do

potencial, as simulações foram realizadas para diferentes polarizabilidades  $\alpha$  conforme valores descritos nos modelo 1, 2 e 3 apresentados na Tabela 1.

<b>Modelo 1</b>			
	Ca-Ca	Ca-F <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> -F <sub>2</sub>
A <sub>ij</sub> (ergs)	1.81 x 10 <sup>-11</sup>	0.181 x 10 <sup>-11</sup>	0.181 x 10 <sup>-11</sup>
W	0	0.3229 x 10 <sup>-10</sup>	0
$\eta_{ij}$	7	9	7
	Ca	F <sub>2</sub>	
Carga Z(e)	1.8318	-0.92	
$\sigma$ (Å)	1.1	1.04	
$\alpha$ (Å <sup>3</sup> )	0	1.2	
$\lambda = 5.5$	$\xi = 2.5$	$r_{cut} = 10$	
Parâmetro de rede a = b = c = 5,471 Å			
Energia de Coesão = 8,6588 x 10 <sup>-19</sup> J/N			
Módulo Volumétrico = 84,998 GPa			
<b>Modelo 2</b>			
	Ca-Ca	Ca-F <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> -F <sub>2</sub>
A <sub>ij</sub> (ergs)	1.32 x 10 <sup>-12</sup>	1.32 x 10 <sup>-12</sup>	1.32 x 10 <sup>-12</sup>
W	0	6.5 x 10 <sup>-12</sup>	0
$\eta_{ij}$	7	9	7
	Ca	F <sub>2</sub>	
Carga Z(e)	1.85	-0.92	
$\sigma$ (Å)	1.6	0.55	
$\alpha$ (Å <sup>3</sup> )	2.2	0	
$\lambda = 5.75$	$\xi = 2.5$	$r_{cut} = 10$	
Parâmetro de rede a = b = c = 5,35 Å			
Energia de Coesão = 8,6588 x 10 <sup>-19</sup> J/N			
Módulo Volumétrico = 86,44 GPa			
<b>Modelo 3</b>			
	Ca-Ca	Ca-F <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> -F <sub>2</sub>
A <sub>ij</sub> (ergs)	0.13 x 10 <sup>-11</sup>	0.13 x 10 <sup>-11</sup>	0.13 x 10 <sup>-11</sup>
W	0	1.5 x 10 <sup>-11</sup>	0
$\eta_{ij}$	7	9	7
	Ca	F <sub>2</sub>	
Carga Z(e)	1.85	-0.92	
$\sigma$ (Å)	1.6	0.55	
$\alpha$ (Å <sup>3</sup> )	0	0.6	
$\lambda = 5.75$	$\xi = 2.5$	$r_{cut} = 10$	
Parâmetro de rede a = b = c = 5,35 Å			
Energia de Coesão = 8,6588 x 10 <sup>-19</sup> J/N			
Módulo Volumétrico = 84,80 GPa			

Tabela 1 - Parâmetros usados no potencial de interação de Vashishta-Rahman  
Fonte: O autor

Na simulação, as posições iniciais foram determinadas pela rede cúbica de face centrada (cfc) enquanto as velocidades iniciais é dada através da distribuição de Maxwell-Boltzmann. As condições periódicas de contorno foram aplicadas no sistema e as equações de movimento foram integradas com um passo de tempo de  $\Delta t$  conforme referência [25], usando o algoritmo de Verlet. Após a configuração inicial ter sido gerada para o composto em estudo, as trajetórias do espaço de fase foram criadas e dessa forma obtivemos as propriedades termodinâmicas desejadas na simulação. Com os resultados obtidos foi possível realizar o estudo da dependência da temperatura na transição de fase sólido-líquido, e investigar a influência do ponto de fusão com a variação de polarizabilidade da substância. Outro estudo que também será apresentado é quanto ao aumento do volume na transição de fase, e consequentemente a dilatação linear do fluoreto de cálcio. Na seção seguinte descreveremos tais estudos.

## **6.1 Estudo da Dependência da Temperatura**

Neste estudo, após a inicialização o sistema foi mantido a pressão zero e aquecido com incrementos de temperatura de  $\Delta T = 100$  K até 3000 K. Cada aplicação de temperatura foi feita sobre 10000 passos de tempo, seguidos por mais 50000 passos de tempo para termalização. Os processos de aplicação de temperatura bem como as termalizações foram feitos para cada modelo de parâmetros apresentado na Tabela 1 acima.

O Gráfico 1 mostra as curvas da energia por átomo como função da temperatura para os três modelos de parâmetros utilizados na simulação. As discontinuidades nas curvas, no processo de aquecimento, em torno de 2289 K, 2314 K e 2194 K caracterizam a transição de fase sólido-líquido para os modelos 1, 2 e 3, respectivamente.

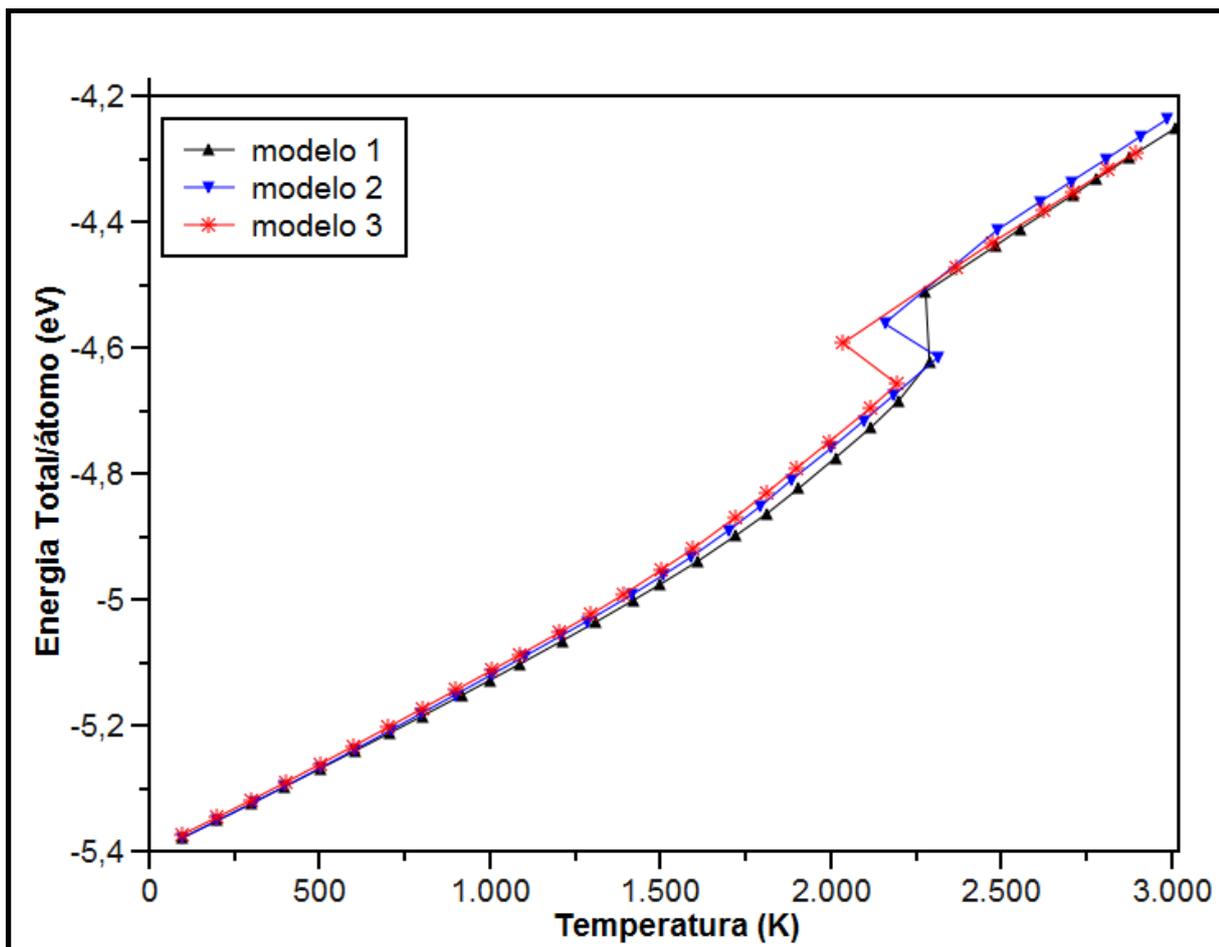


Gráfico 1 - Energia por átomo como função da temperatura para valores do modelo 1, 2 e 3  
 FONTE: O autor.

ZHAO-YI <sup>[20]</sup> em seu trabalho obteve a temperatura de fusão para o fluoreto de cálcio em torno de 1650 K a 1733 K, usando 868 partículas e pressão externa igual a 0 GPa. Os resultados da DM são apresentados na Tabela 2 para comparação com dados experimentais consultados nas Ref. [21, 22, 23].

	<b>Experimental</b>	<b>DM</b>
Parâmetro de rede (Å)	5.46	5.35 - 5.471
Módulo Volumétrico (GPa)	83.03	84.80 – 86.44
Dilatação Linear (K <sup>-1</sup> )	1.89 x 10 <sup>-5</sup> (a 300 K)	1.2 x 10 <sup>-5</sup> (a 1917 K)
Temperatura de Fusão (K)	1630 – 1691	2194 – 2314

Tabela 2 - Valores experimentais e resultados da simulação por Dinâmica Molecular (DM) do parâmetro de rede, módulo volumétrico, dilatação linear e temperatura de fusão para os modelos 1, 2 e 3  
 Fonte: O autor

Na Tabela 2 podemos notar que as temperaturas de fusão obtidas na simulação por DM estão acima das temperaturas de fusão experimentais. Uma explicação par isso seria o fato de a polarizabilidade da substância influenciar o ponto de fusão na transição de fase, tornando-os mais elevados devido o aumento das forças intermoleculares. Conforme Ref. [25] o ponto de fusão aumenta à medida que as forças intermoleculares ficam mais fortes. O cálculo dessas forças é obtido no último termo do potencial interativo, Eq. (4.2). Este termo leva em conta as interações de dipolo-dipolo induzida pelas polarizações produzidas pelos íons, cujos valores de  $W$  (interações de Van der Waals) são apresentados na Tabela 1. Com o aumento da polarizabilidade a distribuição de cargas de uma molécula pode ser distorcida por um campo elétrico externo mais facilmente, alterando sua configuração eletrônica. Empregamos diferentes valores para a polarizabilidade  $\alpha$  na simulação, o que foi possível notar aumentos consideráveis no ponto de fusão. Para  $\alpha = 0.6, 1.2$  e  $2.2$  as temperaturas foram de 2194 K 2289 K e 2314 K, respectivamente. A Figura 2 apresenta as forças dipolo-dipolo presente em uma substância [25].

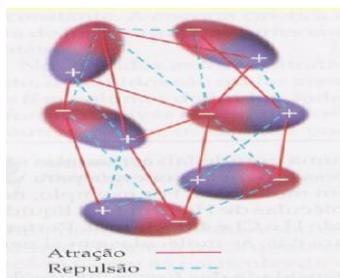


Figura 2. Forças dipolo-dipolo  
FONTE: Retirado da Ref. [25].

Como a variação de polarizabilidade da substância altera sua configuração eletrônica. Notamos que o sistema sofre pequenas modificações ao longo da transição de fase, no parâmetro de rede, módulo volumétrico e consequentemente na energia coesão. Desta forma para obter a transição de fase do fluoreto de cálcio com variação de polarizabilidade os três

parâmetros citados acima são modificados em torno dos valores experimentais, influenciando o ponto de fusão da substância.

A medida que é inserido energia no sistema as partículas começam a movimentar-se por translação e vibração em torno do equilíbrio termodinâmico. Como o volume é considerado uma variável dinâmica, cada vez que é inserida energia no sistema, as partículas movimentam-se até efetuarem a quebra das ligações. Desta forma as partículas se distanciam, efetuando colisões, e mudando de posições e velocidades aumentando naturalmente o volume na transição de fase. Para representação do aumento do volume no sistema, considerou-se o modelo 3, com temperatura de fusão mais próximo dos valores experimentais. A imagem Gráfica 2 apresenta o processo.

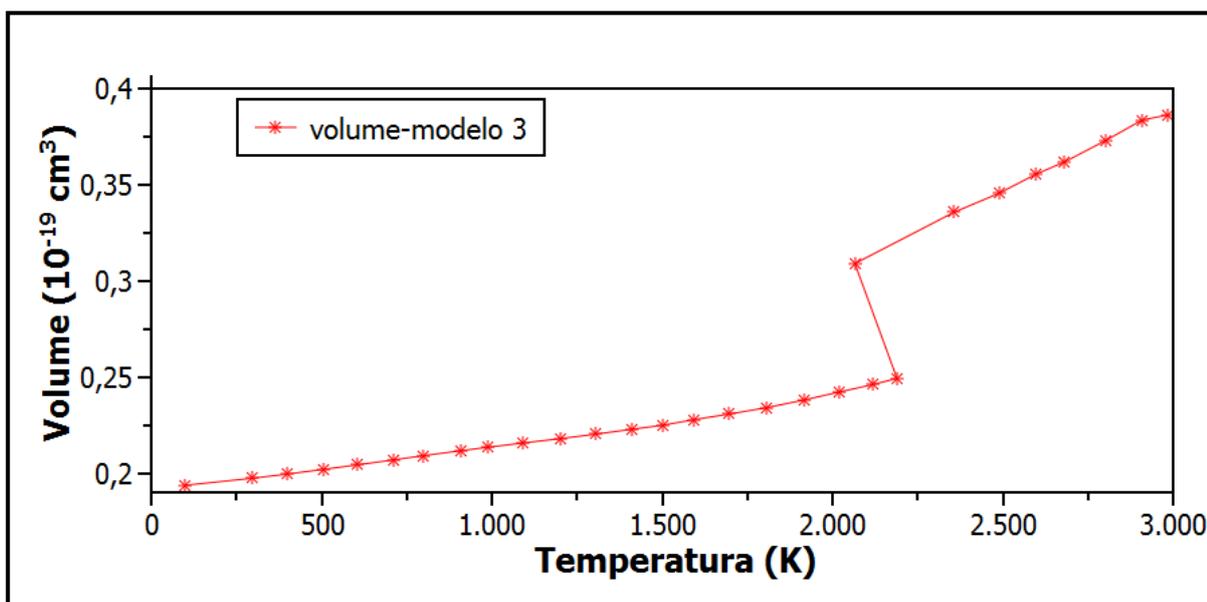


Gráfico 2 - Volume em função da temperatura na transição de fase sólido-líquido para o modelo 3  
FONTE: O autor.

Observa-se na figura que o volume apresenta um salto considerável no ponto de fusão do modelo 3. A partir deste ponto continua aumentando até atingir a temperatura final da simulação, a 3000 K.

Das trajetórias no espaço obtidas pela simulação de DM, não só é possível estudar a variação do volume, bem como, também foi possível obter a dilatação linear provocada pela temperatura com a expansão volumétrica. Este fator está presente quando aquecemos uma substância. O estado de agitação de suas partículas aumenta fazendo com que estas se afastem uma das outras, provocando um aumento nas dimensões da substância. Desta forma obtemos a dilatação linear do fluoreto de cálcio utilizando um método de ajuste de curva presente no programa de plotagem gráfica qtiplot. Usou-se neste caso 18 pontos para estimar a dilatação resultando em erros da ordem de  $10^{-2}$ . O Gráfico 3 mostra as fases do processo.

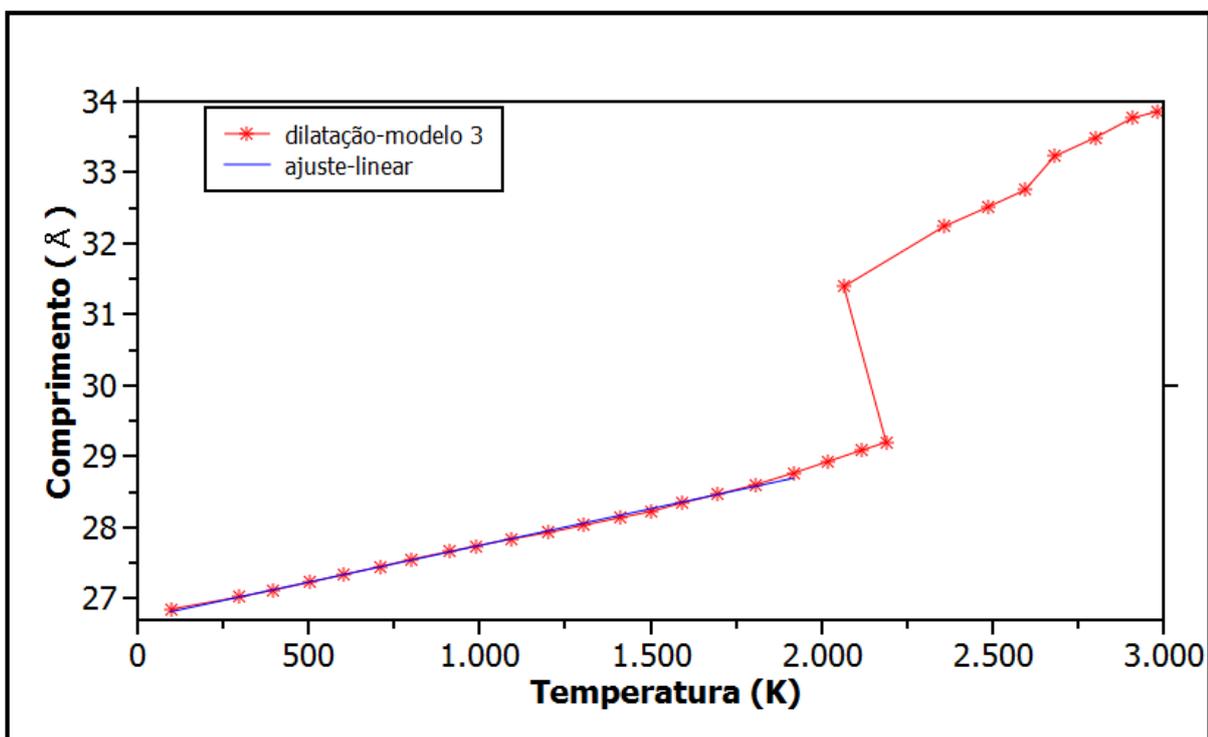


Gráfico 3 – Comprimento em função da Temperatura para estimar o valor da dilatação linear do  $\text{CaF}_2$ .  
FONTE: O autor.

Utilizou-se para estimar o valor da dilatação os parâmetros do modelo 3. O resultado obtido é apresentado na Tabela 2 para com comparação com dados experimentais. Observa-se que o valor de  $\alpha = 1,2 \times 10^{-5}$  a 1917 K está abaixo dos valores experimentais. Fato este que deve ser considerado devido o composto  $\text{CaF}_2$  apresentar na simulação fortes atrações interatômicas causada pela polarizabilidade.

## 7 CONCLUSÃO

Neste trabalho utilizamos o método de Dinâmica Molecular para simular e observar os efeitos da temperatura sobre o composto  $\text{CaF}_2$ . Estas simulações foram realizadas utilizando três modelos de parâmetros com valores experimentais. Por estarmos interessados em estudar as propriedades físicas dependentes da temperatura, implementamos o sistema no ensemble isobárico-isoentálpico (N, P, H), no qual é permitido que o volume do sistema seja uma variável dinâmica. O sistema foi simulado com um total de 1650, dos quais 550 átomos são do tipo Ca e 1100 são de  $\text{F}_2$ . A função potencial utilizada em nossos estudos foi o potencial de Vashishta-Rahman [4, 14, 16], que leva em consideração as interações de repulsão estereométrica, de Coulomb, carga-dipolo e de Van der Waals.

O estudo da dependência da temperatura foi realizado aquecendo o sistema até atingir 3000 K. Com a simulação obtemos a temperatura de fusão de 2289 K, 2314 K e 2194 K para os modelos 1, 2 e 3. Resultados estes que estão acima dos valores experimentais devido a variação de polarizabilidade influenciar nos valores do parâmetro de rede, módulo volumétrico, energia de coesão e conseqüentemente no ponto de fusão da substância. Através das trajetórias no espaço de fase estudamos o aumento do volume e calculamos a dilatação linear do  $\text{CaF}_2$ . Para o volume constatamos que este aumenta naturalmente até o ponto de fusão devido a quebra da energia de ligação das partículas. Depois do ponto de fusão o volume aumenta consideravelmente até atingir a temperatura final da simulação. O cálculo da dilatação linear resultou no valor de  $\alpha = 1.2 \times 10^{-5}$  a 1917 K. Este por sua vez também influenciado pela polarizabilidade da substância.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AGUIAR, A. S. N. **Estudo de Dinâmica Molecular**. Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis - QTEA, 57 pag.
- [2] ANDERSON, D. L. **Theory of the Earth**, Boston: Blackwell Scientific, 1989.
- [3] BRUCE, D. B. **Transição de Fase do Fluoreto de Cálcio**. Manaus: UFAM, 2010. 100 pag.
- [4] BORGES, D. S. **Um Estudo por Dinâmica Molecular das Propriedades Estáticas e Dinâmicas dos Semicondutores InSb, CdTe e ZnTe**. São Carlos: UFSCar, 2005. 126 pag.
- [5] CAMARGO, A. J. **Teorema de Hellmann-Feynman e Teorema Viral**. Anápolis, Goiás: UnUCET, 9 pag.
- [8] DANI, S. **Simulação Computacional por Dinâmica Molecular de Propriedades de Equilíbrio e Espectroscópicas de Misturas Líquidas CS<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**. Porto Alegre. UFRGS, 2003. 165 pag.
- [9] DRABOLD, D. A. **Molecular Dynamics Simulations of Network Glasses**. Department of Physics and Astronomy, Athens, USA: Ohio University, 37 pag.
- [10] ERCOLESSI, F. A. **Molecular Dynamics Primer**. Trieste, Italy: ICTP, 1997. 52 pag.
- [11] KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 578 pag.
- [12] M. Faraday, Philos. **Trans. R. Soc. London**, (1838) (London: Richard and J. Taylor).
- [13] Mitchell P. J. Fincham D. **J. Phys.: Condens. Matter**. 1993, 5: 1031.
- [14] OLIVEIRA, R. C. T. **Simulação por Dinâmica Molecular de Óxidos Alcalinos-Terrosos**. São Carlos: UFSCar, 2006. 107 pag.
- [15] P. Bruce (eds), **Solid State electrochemistry**, (New York: Cambridge University Press).
- [16] RINO, J. P. et. al. **Um Potencial de Interação para o Estudo de Materiais e Simulações por Dinâmica Molecular**. São Carlos, SP: UFSC, 2001. 8 pag.
- [17] SOLOMATOV, V. S, Stevenson D. J. **J. Geophys. Res.**, 1993, 98:5391.
- [18] Vashishta and A. Rahman, **Phys. Rev. Lett.** 40 1337 (1978).
- [19] OLIVEIRA, R. C. M. T. **Transformação Estrutural Induzida por pressão: Um Estudo por Dinâmica Molecular**. Manaus, AM. UFAM, 2002. 62 pag.
- [20] ZHAO-YI, Z. et al. **Phase Transition and Melting Curves of Calcium Fluoride via Molecular Dynamics Simulations**. Sichuan University, Vol. 25, No. 1 (2008) 230. 4 pag.
- [21] **CALCIUM FLUORIDE, CaF<sub>2</sub>**. Disponível em: <http://www.almazoptics.com/CaF2.htm>. Acesso em: 28 de junho de 2012.
- [22] **CALCIUM FLUORIDE (CaF<sub>2</sub>)**. Disponível em: <http://www.crystran.co.uk/uploads/files/96.pdf>. Acesso em: 28 de junho de 2012.
- [23] **CALCIUM FLUORIDE - CaF<sub>2</sub>**. Disponível em: <http://www.globalopticsuk.co.uk>. Acesso em: 28 de junho de 2012.
- [24] **FORÇAS INTERMOLECULARES**. Disponível em: <http://bioquimica.ufcspa.edu.br/pg2/pgs/quimica/interacoes.pdf>. acesso em: 18 de junho de 2012.
- [25] J. P. Rino and N. Studart, **Phys. Rev. B** 59 6643 (1999).