



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



*Um Estudo por Dinâmica Molecular das Propriedades
Estáticas e Dinâmicas dos Semicondutores InSb, CdTe
e ZnTe*

Denilson da Silva Borges

São Carlos - 2005

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

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

**UM ESTUDO POR DINÂMICA MOLECULAR DAS
PROPRIEDADES ESTÁTICAS E DINÂMICAS DOS
SEMICONDUCTORES InSb, CdTe e ZnTe**

Denilson da Silva Borges

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Rino

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos básicos para obtenção do título de Doutor em Física

São Carlos - 2005

Dedico este trabalho a minha mãe
Francisca da Siva Borges, esposa e todos
os meus irmãos.

Agradecimentos

Quero agradecer ao Prof. Dr. José Pedro Rino por ter sido um maestro na condução deste trabalho.

A minha família, Francisca da Silva Borges (mãe) e meus irmãos, Helena, Heloisa, Haydêe, Danilo e Daniel, pelo grandioso apoio dado.

Aos professores da UFSCar, Prof. Dr. Paulo S. Pizani pelo infinito carisma e companheirismo, Prof. Dr. Milled pelas discussões e cursos ministrados que tive o prazer de fazê-los.

Aos professores de Manaus, Prof. Dr. Abraham, Prof. Dr. José Ricardo e Prof. Dr. Hidembergue.

Aos colegas da UFSCar, Fabiano (grande amigo), William, Wellington (um nobre amigo), Rita de Cássia (não tenho palavras a lhe agradecer você sempre será uma grande amiga), Marcelo Gamba (grandioso amigo), Alexandre Cacheffo (nobre criança), Hélio Tsuzuki (grande colega de discussões sobre linux), a família Yoshida (Alexandre, Patrícia e André), Sandra Cristina, Miryan, Eduardo (Duda), Lucas, Daniela e Paulo Branício.

Aos colegas de Manaus, Prof. Dr. João Neto (companheiro de sempre), Elie, Marcelos e Márcio Amazonas.

Aos colegas do Colégio Militar de Manaus, Carla Brasil, Clodoaldo, Fátima, Elizabeth, Guadalupe, Anamita (Comando geral Militar) e Cleonor.

Agradeço ao apoio financeiro do CNPq e Colégio Militar de Manaus.

Sumário

Resumo	xi
Abstract	xiii
1 Introdução	1
2 Mecânica Estatística	8
2.1 Função de Partição	9
2.2 Mecânica Estatística Clássica	12
2.3 Hipótese Ergódica	15
2.4 Propriedades Termodinâmicas	17
2.4.1 Energia Potencial	17
2.4.2 Energia Cinética	18
2.4.3 Temperatura	18
2.4.4 Energia Total	18
2.4.5 Pressão	19
2.5 Correlação no Espaço Real	22
2.5.1 Deslocamento Quadrático Médio - DQM	23
2.5.2 Função auto-correlação de velocidades	24
2.6 Correlação no Espaço Recíproco	24
3 Dinâmica Molecular	26
3.1 Escolha do Modelo	26

3.1.1	O potencial interatômico	27
3.2	Implementação	28
3.3	Inicialização	29
3.3.1	Condições iniciais e condições de contorno - (CPC)	29
3.4	Gerando as configurações	30
3.4.1	Evolução da energia potencial e das forças	30
3.5	Dinâmica Molecular - Equação de movimento	31
3.5.1	Ensemble microcanônico - NVE	31
3.5.2	Ensemble isoentálpico-isobárico HNP	32
3.6	Algoritmo	33
4	Potencial de Interação	35
4.1	Potencial de Dois Corpos	36
4.2	Potencial de Três Corpos	38
5	Um Estudo do Material InSb amorfo	40
5.1	Parâmetros do Potencial	41
5.2	Procedimento para obter o Amorfo	42
5.3	Resultados e Discussão	42
6	Um Estudo do Material CdTe	52
6.1	Parâmetros do potencial	53
6.2	Resultados e Discussão	54
6.2.1	Temperatura $T = 0$ K	54
6.2.2	Transição Sólido - Líquido	55
6.2.3	Vidro e recristalização	60
6.2.4	Transformação Estrutural Induzida por Pressão	67
7	Um Estudo do Material ZnTe	73
7.1	Parâmetros do potencial	74
7.2	Resultados e Discussão	74

7.2.1	Simulação à Pressão zero	75
7.2.2	Transformação Estrutural Induzida por Pressão	79
8	Conclusões	89
A	Dinâmica Molecular de Parrinello-Rahman	92

Lista de Tabelas

5.1	Parâmetros usados no potencial de interação do composto <i>InSb</i> [38]. As unidades estão, energia em (<i>erg</i>) e distância em (<i>angstrom</i>)	41
5.2	Resumo dos dados estruturais obtidos a partir do experimento de raio-X [42] e da Simulação de Dinâmica Molecular com 64000 partículas à $T = 300K$. 44	
5.3	Distribuição de anéis com diferentes tamanhos no cristal e no amorfo <i>InSb</i> . 51	
6.1	Parâmetros usados no potencial de interação do composto <i>CdTe</i> . As unidades estão, energia em (<i>ergs</i>) e distância em (<i>angstrom</i>).	53
6.2	Resultados da Dinâmica Molecular (DM), plote da equação de estado de Murnaghan, comparados com resultados experimentais e teóricos (Refs. & [57], # [59] e * [60]) e outro modelo \diamond [55] para a rede cúbica blenda de zinco e NaCl do <i>CdTe</i>	57
6.3	Primeiros picos da função de correlação de pares $g(r)$ para o <i>CdTe</i> cúbico na estrutura blenda de zinco à 300 K, juntamente com os resultados obtidos experimentalmente [57].	57
7.1	Parâmetros usados no potencial de interação do composto <i>ZnTe</i> . Para mais detalhes dos parâmetros reveja o capítulo 3. As unidades estão, energia em (<i>ergs</i>) e distância em (<i>angstrom</i>).	75
7.2	Resultados da Dinâmica Molecular e experimental [57], valores para a constante de rede, energia de coesão, módulo volumétrico e constantes elásticas. 76	

-
- 7.3 Resultados da Dinâmica Molecular e experimentais para a estrutura do cristal, parâmetro de rede, densidades, módulo volumétrico, primeira derivada do módulo volumétrico e energia de coesão para a forma cristalina do *ZnTe*. (a)-Ref.[105]; (b)-Ref.[91]; (c)-Ref.[101]; (d)-Ref.[87]; (e)-Ref.[60]. 81

Lista de Figuras

1.1	<i>Figura do material CdTe.</i>	4
1.2	<i>Representação esquemática de um filme fino de CdTe. Uma camada deste filme fino pode absorver mais que 90% de luz visível.</i>	4
1.3	<i>Mini-módulo de célula solar flexível de CdTe sobre um dielétrico de polímero (polyimide).</i>	5
1.4	<i>Diagrama de fase P-T. Retirado da ref.[79].</i>	6
2.1	<i>Representação esquemática da pressão num sistema.</i>	20
3.1	<i>Elementos centrais de um programa típico de simulação computacional por D.M.</i>	28
5.1	<i>Função distribuição radial: (a) $g_{\alpha\beta}(r)$, $\alpha = In$ e $\beta = Sb$. (b) função distribuição radial total de 64000 partículas (32000 In + 32000 Sb).</i>	43
5.2	<i>Distribuição angular para a fase amorfa, usando a distância In-In = 4.7 Å, In - Sb = 3.7 Å para calcular a distribuição angular de um sistema com 64000 partículas à 300 K.</i>	45
5.3	<i>(a) Fator de estrutura estático do amorfo InSb. Resultado da Dinâmica Molecular para um sistema de 64000 partículas a 300K, e resultado experimental de difração de raio-X [42], (b) comparação com a função $qI(q) = q(S(q) - 1)$.</i>	47

5.4	<i>(a) Resultados da Simulação por Dinâmica Molecular do fator de estrutura estático do espalhamento de nêutrons do amorfo InSb a 300 K para sistema com 1000, 21952 e 64000 partículas. (b) A altura do primeiro pico em $S_N(q)$ como função do número de partículas, a curva tracejada representa o primeiro pico do fator de estrutura estático do espalhamento de nêutrons.</i>	48
5.5	<i>Fator de estrutura estático parcial para a fase amorfa para 64000 partículas, a 300 K: (a) $S_{In-In}(q)$, (b) $S_{In-Sb}(q)$ e (c) $S_{Sb-Sb}(q)$.</i>	50
5.6	<i>Imagem instantânea de anéis com 2 e 3 pares de InSb. As esferas pequenas e grandes representam os átomos In e Sb, respectivamente.</i>	51
6.1	<i>Energia versus volume para o CdTe cristalino calculado com o potencial proposto à $T = 0$ K. Círculos representam a estrutura blenda de zinco e estrelas a estrutura NaCl. A partir da tangente comum entre as curvas é estimado a pressão de transição, $P = 3.2$ GPa.</i>	55
6.2	<i>Energia total por partícula como função da temperatura para o CdTe. A linha vertical representa o valor experimental da fusão, em torno de 1370K [57]. (a) Ensemble HNP, (b) Ensemble NVE.</i>	56
6.3	<i>Correlação de pares para o CdTe à 300 K. (a) Parcial; (b) Total.</i>	58
6.4	<i>(a) Fator de estrutura estático, $S(q)$ e (b) função de correlação de pares $g(r)$ e número de coordenação para o CdTe líquido, curva em vermelho DM e curva em azul experimento [65].</i>	60
6.5	<i>Distribuição dos ângulos de ligação para o CdTe líquido à 1400 K.</i>	61
6.6	<i>Dependência da energia de coesão com a temperatura para várias taxas de resfriamento. Em detalhe as curvas indicam que as taxas de resfriamento levam a criação de quatro estruturas vítreas distintas.</i>	62
6.7	<i>Função de correlação de pares parcial para o vidro CdTe à $T = 200$ K: (a) $v_1 = -45.93$, (b) $v_2 = -4.59$, (c) $v_3 = -2.29$ e (d) $v_4 = -0.91$ K/ps. As setas representam as posições no cristal.</i>	64

- 6.8 *Energia versus temperatura para o CdTe durante aquecimento curva em vermelho (círculo), com taxa de aquecimento de +4.59 K/ps, e durante resfriamento em azul (quadrado) a uma taxa de -45.93 K/ps e em verde (estrela) a uma taxa de -0.459 K/ps (recristalização).* 65
- 6.9 *Função correlação de pares parcial à 300 K, Te-Te, Cd-Cd e Cd-Te, (a) curva em vermelho representa o cristal, (b) curva em azul representa o vidro e (c) a curva em verde representa o cristal obtido do resfriamento.* 66
- 6.10 *(a) Dependência dos vetores da caixa de simulação com o tempo. O intervalo entre as linhas pontilhadas (vertical) representam uma pressão constante. (b) Variação dos ângulos dos planos (x,y), (x,z) e (y,z) com o tempo. A decomposição das curvas mostra o momento exato da transformação estrutural, blenda de zinco para NaCl. A temperatura durante toda a simulação é constante e tem o valor de $T = 900$ K.* 69
- 6.11 *Pressão antes (curva vermelha) e depois (azul) da transição estrutural Bz-NaCl: (a) Função distribuição de pares e número de coordenação característicos das estruturas Bz (vermelho) e NaCl (azul), respectivamente. (b) Distribuição dos ângulos de ligação Cd - Te - Cd, 109° bz e 90° na NaCl.* 70
- 6.12 *(a) Relação de dispersão para CdTe obtida da Ref.[59] .(b) Densidade de estados vibracionais, $G(\omega)$, da simulação DM, à pressão zero e a 300K.* 70
- 6.13 *Variação da densidade de estados $G(\omega)$ para o CdTe com a compressão em $T = 900$ K. (a) Pressão inicial 0 GPa e pressão antes da transição 10 GPa; (b) Pressão na transição 10 GPa e 11 GPa e (c) Após a transição estrutural 11 GPa e 15 GPa.* 72

- 7.1 *Energia total por partícula, E/N , como função da temperatura para vários sistemas de diferentes tamanhos. a) ensemble microcanônico, b) ensemble isoentálpico-isobárico, c) fração volumétrica, V/V_0 , como uma função da temperatura. 77*
- 7.2 *Comparação do espectro vibracional dos fônons $G(\omega)$ do Zn-Te. a) a curva de dispersão experimental [58] projetada no eixo horizontal reflete a densidade de estados vibracionais $G(\omega)$, b) $G(\omega)$ calculado a partir da simulação DM, c) densidade de estados vibracional parciais a partir da simulação de DM. Todos os resultados foram calculados à $T = 300$ K. 78*
- 7.3 *Energia total por partícula como função da densidade para as estruturas blenda de zinco, cinnabar e NaCl. A partir de uma tangente comum entre as curvas da estrutura blenda de zinco e NaCl podemos estimar estaticamente a pressão de transição em 10.4 GPa, sendo este um excelente resultado em comparação com o nosso resultado dinâmico e com o resultado experimental [99]. 80*
- 7.4 *A decomposição das curvas (a) dos vetores da caixa de simulação DM e (b) ângulos dos planos (x,y) , (x,z) e (y,z) durante a evolução temporal denota a transição estrutural da rede Blenda de zinco para a NaCl. Iniciando a pressão zero, cada patamar de 65.31 ps corresponde ao aumento da pressão externa de 1 GPa 83*
- 7.5 *Função correlação de pares e número de coordenação para o ZnTe para três pressões aplicadas. Pressão zero (preto), antes da transformação blenda de zinco ($P = 10$ GPa, azul) e depois da transformação para a estrutura NaCl ($P = 12$ GPa, vermelho). 84*
- 7.6 *Distribuição dos ângulos de ligação Te–Zn–Te para 0 GPa (preto), 10 GPa (azul) e 12 GPa (vermelho). 84*

-
- 7.7 *Comparação dos resultados entre DM e EXAFS [99] para a distância de ligação Zn-Te, como função da pressão. Estrela (em azul), mostram o resultado experimental, triângulo (preto) compressão por DM e círculo (em vermelho) a descompressão por DM e círculos (em verde) a descompressão por EXAFS. 85*
- 7.8 *Distância de ligação Zn-Te normalizada na estrutura ZB como função da pressão aplicada. Estrelas EXAFS [99] e os triângulos o resultado DM. 85*
- 7.9 *Função de correlação de pares e número de coordenação para a transformação reversa de NaCl para Bz. 87*
- 7.10 *Distribuição dos ângulos de ligação Te – Zn – Te para a descompressão partindo de uma estrutura NaCl para Bz. 87*
- 7.11 *Posições médias dos átomos (Zn-branco e Te-vermelho) em três fotos instantâneas de diferentes ângulos da caixa de simulação. a) Antes da transição, b) depois da transição e c) depois da transição reversa (descompressão). 88*

Resumo

É proposto um potencial de interação que tem a mesma forma funcional para descrever as propriedades estáticas e dinâmicas de semicondutores, tanto em suas fases cristalinas como nos estados líquido e vítreo. O método de dinâmica molecular é utilizado para gerar as trajetórias de fase dos sistemas tanto no ensemble microcanônico quanto no ensemble isoentálpico-isobárico, necessário para descrever transformação de fase induzida por pressão. Este potencial efetivo considera interação de dois e três corpos. O termo de dois corpos inclui efeito de tamanho dos átomos, transferência de carga entre eles, sua grande polarizabilidade eletrônica bem como a interação de van der Waals. A interação de três corpos é uma modificação do potencial proposto por Stillinger-Weber, necessário para descrever o caráter covalente das ligações nos semicondutores na forma de estiramento e deformação angular (bond stretching and bond bending). Primeiramente foi realizado um estudo sistemático do efeito do tamanho do sistema nas propriedades estáticas do antimoneto de índio - InSb, vítreo. Mostrou-se que o primeiro pico do fator de estrutura estático de raios-x é tremendamente dependente do tamanho do sistema e que sua origem deve-se a correlações de médio alcance. Comparação entre os fatores de estrutura estática, simulado e experimental, apresentam muito boa concordância. Nas outras simulações estudou-se a transição sólido-líquido de dois semicondutores do grupo II-VI - CdTe e ZnTe. Observou-se a histerese neste tipo de transição, a variação da energia interna e volume do sistema com a temperatura, seu coeficiente de expansão térmico, calor específico bem como a densidade de estados vibracionais. Determinou-se também a taxa de resfriamento necessário para a obtenção de fases

vítreas e sua recristalização. Para estes mesmos sistemas foi realizado também um estudo completo sobre a transição de fase estrutural induzida por pressão. Propriedades estáticas tais como função de correlação de pares, número de coordenação e distribuição de ângulos de ligação foram obtidas como função da pressão e os resultados comparados com dados experimentais de EXAFS. Foi analisada também a transformação reversa. Apesar da transformação reversa apresentar uma histerese bastante grande, os resultados obtidos estão em excelente acordo com as observações experimentais.

Abstract

In this work we propose an interaction potential to describe either static and dynamic properties of semiconductors, that possess the same functional form in the crystalline phase as well as in the liquid and glass states. The method of molecular dynamic is used to generate the phase space trajectory of the system in the microcanonical and isoenthalpic-isobaric ensembles, which is required to describe the phase transformation induced by pressure. This effective potential considers two and three bodies interactions. The two body term includes the size of atom effect, the transfer of charges among them, the large electronic polarizability and the van der Waals interactions as well. The three body interaction consists of a modified version of the potential proposed by Stillinger-Weber, that is required to describe the covalent effects of the bonds in semiconductors (bond stretching and bond bending). Firstly we realized a systematic study of the effect of system size in the static properties of the amorphous indium antimonide - InSb. It has shown that the x-ray first peak of the static structure factor depends strongly on system size and that its origin is due to medium range correlations. The comparison between the simulated and the experimental static structure factors shows very good agreement. In the others simulations we studied the liquid-solid transition of two semiconductors belonging to the II-VI group. In this transition we have observed hysteresis, and calculated the variation of the internal energy and volume with the temperature, the thermal expansion coefficient, the specific heat, as well as the density of vibrational states. We also determined the cooling rate necessary for obtaining glassy phases and its recrystallization. For these systems we also performed a complete study about the

structural phase transition induced by pressure. Some static properties like the pairs correlation function, the coordination number and the distribution of bond angles were obtained as functions of the pressure and the results could be compared with EXAFS experimental data. We also analyzed the reverse transformation. Although it have presented a very large histeresis, the results obtained are in very good agreement with the experimental observations.

Capítulo 1

Introdução

Com o desenvolvimento dos computadores a partir da década de 1950, e de sua aplicação na resolução de problemas científicos, introduziu-se o que alguns chamaram de “*uma terceira metodologia*” na investigação científica: a simulação computacional. Este método, de caráter complementar e muitas vezes alternativo aos modos convencionais de fazer ciência, experimental e teórica, tem exercido um forte impacto em praticamente todos os campos da ciência. O objetivo da simulação computacional é resolver os modelos teóricos em sua total complexidade, mediante a resolução numérica das equações envolvidas, fazendo uso intensivo dos computadores.

Na área da Física, a simulação computacional foi introduzida como uma ferramenta para tratar sistemas de muitos corpos no início da década de 1950, com o trabalho pioneiro de Metropolis *et al.* [1]. Mais tarde, alguns trabalhos iniciais obtidos em mecânica estatística clássica, em particular nos estudos de líquidos, deram credibilidade à simulação computacional, estendendo rapidamente o seu uso a diversos temas como cromodinâmica quântica [2], física dos fluídos [3], relatividade geral [4, 5], física do plasma [6], matéria condensada [7], física nuclear [8] e ciência dos materiais [9].

Atualmente, através de computadores superpotentes e com o desenvolvimento da paralelização de algoritmos [9, 10, 11, 12], a simulação computacional tem se constituído como uma ferramenta essencial de cálculo, tanto para experimentais

como para teóricos. Mediante um bom modelo do sistema físico, não só podemos reproduzir experimentos de laboratório, como podemos ir mais além, uma vez que podemos variar livremente os parâmetros usados, isso permite provar (ou não) modelos teóricos existentes dentro de um alcance de parâmetros impossíveis de serem alcançados até o momento, resolvendo assim o elo entre explicações teóricas e observações. Um papel fundamental também é poder ter uma visualização dos resultados obtidos. Não somente obtemos dados numéricos que podem ser comparados com os resultados experimentais, mas também podemos obter uma imagem gráfica do processo em questão.

O estudo de dinâmica molecular pode ser feito em uma variedade muito grande de problemas dentro da ciência, como já citamos anteriormente. No nosso caso, iremos focalizar o nosso estudo em semicondutores. Semicondutores são materiais que não são condutores ou isolantes, mas têm uma condutividade intermediária. De um modo geral, os semicondutores tornam-se isolantes a $T = 0K$. Porém, a sua energia de *gap* é de tal forma que, a excitação térmica pode levar a uma pequena condutividade a temperaturas abaixo da temperatura de fusão e em alguns materiais, acima da temperatura de fusão pode apresentar um caráter metálico.

Tais semicondutores podem ser classificados de duas formas: a) de elementos - no qual cada átomo que compõe o semicondutor é da mesma espécie. Esses átomos ficam juntos através de ligações covalentes (cada átomo compartilha elétrons com o seu vizinho mais próximo), que forma ligações fortes. b) compostos - são formados por dois ou mais elementos. Quando somente existem dois tipos de elementos é dito que trata-se de um semicondutor binário (o foco desse trabalho será este tipo de semicondutor). Se existem três tipos de elementos, é um semicondutor ternário e assim sucessivamente.

Compostos binários (AB), onde A é um elemento trivalente e B é um elemento pentavalente, denominam-se compostos $III - V$. Neste trabalho, o representante deste tipo de semicondutor é o antimoneto de índio (InSb). Nestes compostos, as ligações tornam-se parcialmente iônica devido à transferência de carga eletrônica

entre os átomos do grupo *III* para os átomos do grupo *V*. A ionicidade causa mudanças significativas nas propriedades dos semicondutores, pois aumenta a interação de Coulomb e também a energia de *gap* na estrutura da banda eletrônica. Quando *A* for divalente e *B* for hexavalente, o composto denomina-se *II – VI*. Neste trabalho iremos pesquisar as propriedades dos compostos CdTe e ZnTe pertencentes a este grupo. A ionicidade é maior e mais importante nos compostos *II – VI*. Como resultado disso, a maioria desses compostos apresenta energia de *gap* maior que 1eV. A exceção são os compostos que contém mercúrio (*Hg*).

O composto InSb foi bastante estudado durante os últimos 40 anos, sendo aplicado a transistores e em outros dispositivos, isto se deve ao fato da baixa massa efetiva dos elétrons e sua alta mobilidade. O InSb é também usado como um detector e filtro de infra-vermelho (IR) devido a sua banda óptica (0.17 eV) corresponder a um comprimento de IR de $6.2\mu m$. Para o caso do InSb amorfo, que é um dos focos de nosso estudo, existe um considerável interesse em suas propriedades ópticas e elétricas [13, 14, 15, 16]. De modo geral, os materiais amorfos são definidos como materiais que não têm ordem cristalina de longo alcance, isto é, sua forma da difração de raio-x consiste de anéis densamente difusos, em vez de serem bem definidos como é o caso do cristal. Os materiais amorfos muitas vezes retêm importante ordem de curto alcance. Estes materiais podem ser preparados de várias maneiras, dependendo do material. Materiais chamados *vidros* podem ser formados por um resfriamento a partir do estado líquido. Estes materiais não estão no equilíbrio e podem ser classificados como um líquido super-congelado que tem uma alta viscosidade.

O *CdTe*, Fig.1.1, é um semicondutor que tecnologicamente é escolhido no uso de módulos fotovoltaico (PV) de filmes finos. Devido às suas características físicas tornar-se um material ideal para a produção de células solares, Fig.1.2. Ele possui um *gap* quase perfeito para a conversão de energia solar, e pode ser produzido em uma grande variedade de formas. Pesquisas feitas predizem que uma célula com pequena área pode alcançar 19% de eficiência nos próximos anos, e módulos estarão disponíveis com um baixo custo ao consumidor. Esta redução de custo forneceria um

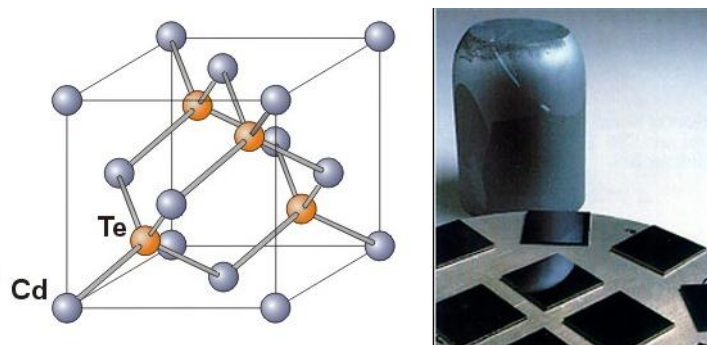


Figura 1.1: *Figura do material CdTe.*

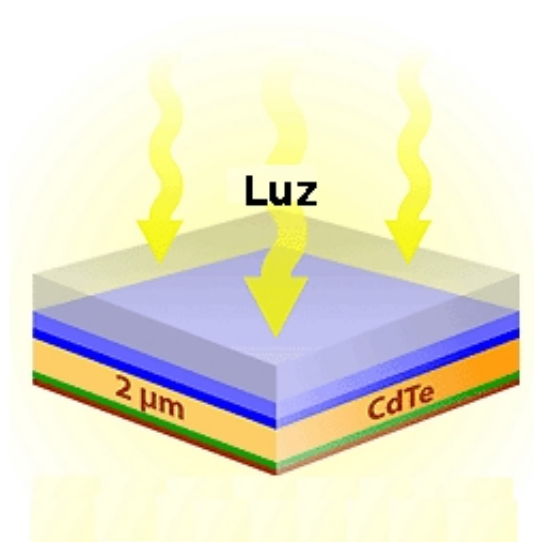


Figura 1.2: *Representação esquemática de um filme fino de CdTe. Uma camada deste filme fino pode absorver mais que 90% de luz visível.*

caminho para as células fotovoltaicas transformarem-se em uma importante fonte de eletricidade no mundo. O desenvolvimento de células solares flexíveis e de pouco peso, Fig.1.3, é interessante não só para aplicações em nosso dia-a-dia como também

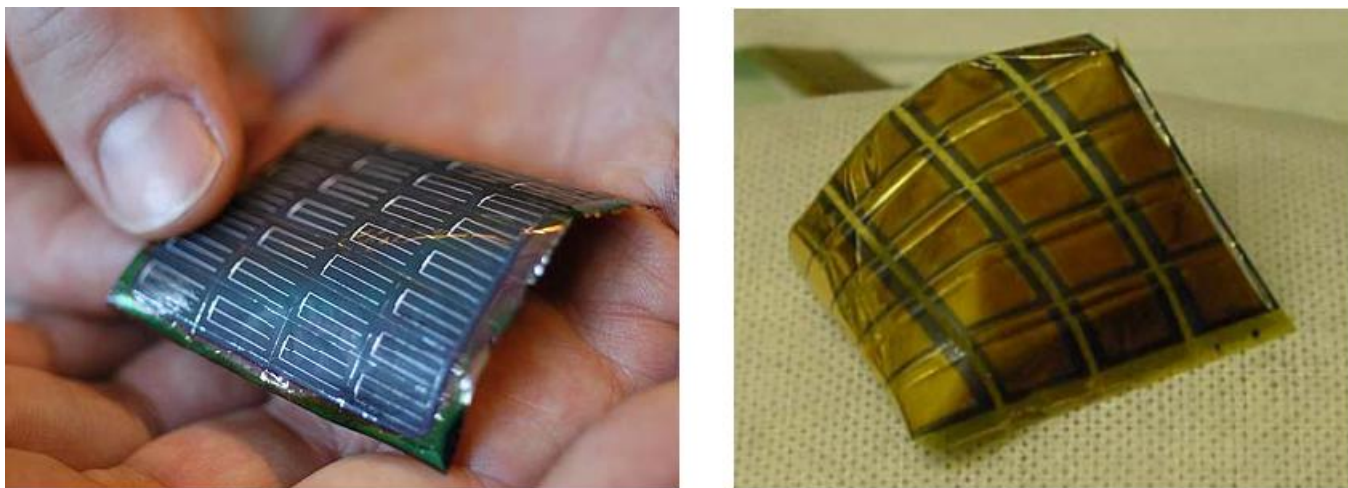


Figura 1.3: *Mini-módulo de célula solar flexível de CdTe sobre um dielétrico de polímero (polyimide).*

em pesquisas espaciais, as quais requerem um alto poder específico (definido como a relação do poder elétrico de saída ao peso solar do módulo).

O ZnTe é um composto semicondutor que pertence ao mesmo grupo do CdTe. Uma vez que o ZnTe pode absorver fóton na região do visível, isto o torna útil em diversos aplicativos eletro-ópticos e óptico-eletrônicos [17]. Os recentes avanços tecnológicos em células solares de filmes finos indicam que o ZnTe e suas ligas podem ser eficazes no uso em células solares baseadas em CdTe [18].

Devido a sua importância tanto tecnológica como científica, o comportamento estrutural dos compostos do grupo $II-VI$ tem sido extensivamente estudados nestas últimas décadas [19, 20]. Entre os fenômenos mais interessantes quando aplica-se pressão em um material, a mudança para um *polimorfo* é talvez o fenômeno mais relevante. Com esta mudança de fase estrutural os átomos se arranjam de uma outra forma cristalina, favorendo dessa maneira uma mudança nas suas características

e propriedades físicas, e como, após a transformação, os átomos adquirem novos vizinhos, isto pode favorecer a mudança de semicondutor para metal, por exemplo.

Para o CdTe estudos feitos a temperatura ambiente mostram uma transição estrutural em torno de 3.5 GPa. Este primeiro estudo foi feito por absorção óptica [74], em seguida vieram vários outros trabalhos tanto teórico como experimentais nesta linha, em particular a altas temperaturas existe uma transição de fase direta entre a estrutura blenda de zinco para uma do tipo NaCl. Na Fig.1.4 temos o diagrama P-T para o composto CdTe.

Um dos objetivos desse trabalho é estudar, via dinâmica molecular, as propriedades estruturais e dinâmicas do CdTe e ZnTe, bem como a fase amorfa do InSb.

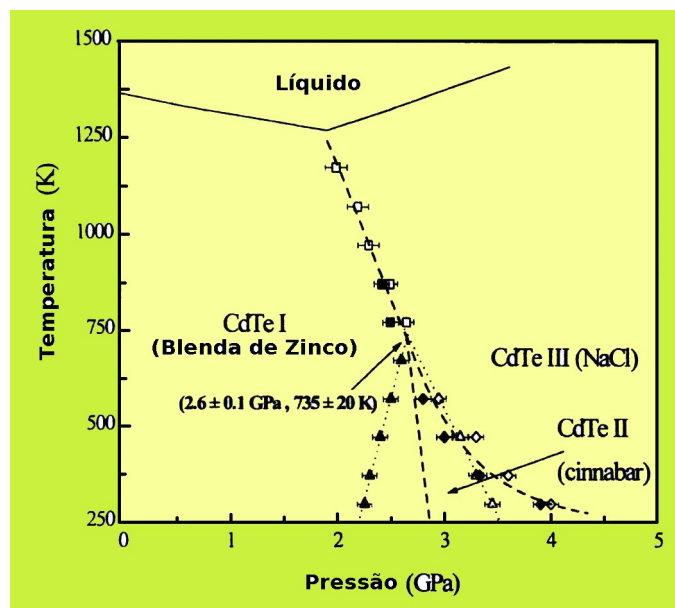


Figura 1.4: Diagrama de fase P-T. Retirado da ref.[79].

O composto ZnTe quando submetido a altas pressões também apresenta mudança polimorfa. Estudos feitos durante anos levaram a várias discordâncias em que tipo de fase o composto se apresentava, em particular, só nos últimos 10 anos conseguiram encontrar a fase NaCl neste composto, no entanto esta fase só foi encontrada a altas

temperaturas.

A tese divide-se em 8 capítulos. No capítulo 2, fazemos uma breve revisão sobre a mecânica estatística e procuramos sempre mostrar como a dinâmica molecular está intimamente relacionada a ela. No capítulo 3, tratamos da dinâmica molecular propriamente dita. Demonstramos de uma forma bem geral o comportamento de um programa em DM e como é importante a escolha do ensemble a ser trabalhado. No capítulo 4, descrevemos, com detalhe, o potencial de interação que trabalhamos em nossa simulação. No capítulo 5, abordamos o InSb amorfo, neste trabalho obtivemos excelentes resultados em comparação com os resultados por difração de raio-x, que mostra que o tamanho do sistema pode ser um problema para tratar certas propriedades. No capítulo 6, estudamos o material CdTe. No capítulo 7, tratamos do composto ZnTe, enfocando a transição de fase estrutural neste composto. No capítulo 8 fazemos as nossas conclusões dos estudos apresentados e citamos algumas perspectivas futuras.

Capítulo 2

Mecânica Estatística

Neste capítulo faremos uma breve revisão da Mecânica Estatística. A Mecânica Estatística foi a primeira teoria física fundamentada na teoria das probabilidades, e está interessada nas propriedades da matéria no equilíbrio, no sentido empírico usado na termodinâmica. O objetivo principal é derivar todas as propriedades de equilíbrio de um sistema molecular macroscópico através das leis da dinâmica que o descrevem em escala microscópica. Dessa forma, almeja não somente as leis gerais da termodinâmica, mas também as funções termodinâmicas específicas de um dado sistema, que é modelado em termos do comportamento médio de um grande número de átomos e moléculas que compõem o mesmo.

A Mecânica Estatística é a aplicação da estatística, que usa a matemática como ferramenta para descrever grandes sistemas, para o campo da mecânica, que tem interesse no movimento das partículas quando sujeitas a uma força, que é o caso da Dinâmica Molecular. Fornece uma estrutura que relaciona as propriedades microscópicas de átomos e de moléculas individuais às propriedades macroscópicas dos materiais que podem ser observados, explicando conseqüentemente a termodinâmica como um resultado natural da estatística e da mecânica (clássica e quântica). Em particular, podemos usar os cálculos das propriedades termodinâmicas dos materiais através dos dados espectroscópicos de átomos ou moléculas individuais.

2.1 Função de Partição

Considere um sistema com energia total E que consiste de dois subsistemas fracamente interagentes. Neste contexto, fracamente interagente significa que os subsistemas podem trocar energia, podendo a energia total do sistema ser escrita como uma soma das energias E_1 e E_2 dos subsistemas. Existem várias maneiras em que podemos distribuir a energia total sobre os dois subsistemas desde que $E_1 + E_2 = E$. Para uma dada escolha de E_1 , o número de estados degenerados do sistema é $\Omega_1(E_1) \times \Omega_2(E_2)$. Um fato importante a ser notado é que o número total de estados não é a soma, mas o produto do número de estados no sistema individual. Neste caso, é conveniente termos uma medida da degenerência dos subsistemas como uma adição. Então, uma escolha lógica é considerar a degenerência como um logaritmo natural.

$$\ln\Omega(E_1, E - E_1) = \ln\Omega_1(E_1) + \ln\Omega_2(E - E_1), \quad (2.1)$$

de modo que os subsistemas 1 e 2 possam trocar energia. Com isso, qual seria a distribuição de energia mais provável? Sabemos que todas as energias do estado do sistema total são igualmente prováveis. Mas, o número de autoestados, que corresponde a uma dada distribuição de energia sobre o subsistema, depende fortemente do valor de E_1 . Queremos saber o valor mais provável de E_1 ; que é, o máximo de $\ln\Omega(E_1, E - E_1)$. A condição para este máximo é

$$\left(\frac{\partial \ln\Omega(E_1, E - E_1)}{\partial E_1} \right)_{N, V, E} = 0 \quad (2.2)$$

ou, em outras palavras,

$$\left(\frac{\partial \ln\Omega(E_1)}{\partial E_1} \right)_{N_1, V_1} = \left(\frac{\partial \ln\Omega(E_2)}{\partial E_2} \right)_{N_2, V_2}. \quad (2.3)$$

Introduzindo a seguinte notação

$$\beta \equiv \left(\frac{\partial \ln\Omega(E, V, N)}{\partial E} \right)_{N, V}, \quad (2.4)$$

podemos escrever a Eq.2.3 como

$$\beta(E_1, V_1, N_1) = \beta(E_2, V_2, N_2). \quad (2.5)$$

Fica claro que, se inicialmente toda a energia estiver no sistema 1 (por hipótese), haverá transferência de energia do sistema 1 para o sistema 2 até que a Eq.2.5 seja satisfeita. Após este momento, nenhuma energia flui de um subsistema ao outro, e dizemos que os dois subsistemas estão no equilíbrio térmico. Quando este equilíbrio é alcançado, o logaritmo natural do sistema ($\ln\Omega$) total é um máximo. Isto sugere que $\ln\Omega$ está relacionado de algum modo à entropia termodinâmica S do sistema. Apesar disso, a segunda lei da termodinâmica indica que a entropia de um sistema N, V , e E está em seu máximo quando o sistema está no equilíbrio térmico. Há muitas maneiras em que a relação entre $\ln\Omega$ e a entropia pode ser estabelecida. Faremos da maneira mais simples, definiremos a entropia sendo igual ao $\ln\Omega$.

$$S(N, V, E) \equiv k_B \ln\Omega(N, V, E), \quad (2.6)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, que no S.I. de unidades tem o valor de 1.38066×10^{-23} J/K. Com esta identificação, vemos que a suposição de que todos os autoestados degenerados de um sistema quântico sejam igualmente prováveis implica imediatamente que, no equilíbrio térmico, a entropia de um sistema composto está em um máximo. Seria bem prematuro dizer que esta indicação é a segunda lei da termodinâmica, porque não demonstramos ainda que a definição atual da entropia é, certamente, equivalente à definição da termodinâmica. O fato é que o equilíbrio térmico entre os subsistemas 1 e 2 implica que $\beta_1 = \beta_2$. No entanto, temos uma outra maneira de expressar a mesma coisa: dizemos que dois corpos trazidos ao contato térmico estão no equilíbrio se suas temperaturas forem as mesmas. Isto sugere que β deva ser relacionado à temperatura absoluta. A definição termodinâmica da temperatura é

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad (2.7)$$

e usando a definição acima, temos que

$$\beta = \frac{1}{k_B T}. \quad (2.8)$$

Tendo a definição de temperatura, podemos considerar o que acontece se tivermos um sistema, denotado por (A), que esteja no equilíbrio térmico com um grande banho térmico (B). O sistema total é isolado; isto é, a energia total $E = E_B + E_A$ é fixa (consideramos que o sistema e o banho térmico esteja fracamente acoplada, dessa forma podemos ignorar sua energia de interação). Supondo que o sistema A seja preparado em um estado quântico específico i com energia E_i , o banho térmico então tem uma energia $E_B = E - E_i$ e a degenerescência do banho é dada por $\Omega_B(E - E_i)$. Certamente, a degenerescência do banho determina a probabilidade P_i para encontrar o sistema A em um estado i :

$$P_i = \frac{\Omega_B(E - E_i)}{\sum_i \Omega_B(E - E_i)}. \quad (2.9)$$

Para calcular $\Omega_B(E - E_i)$, expandimos $\ln \Omega_B(E - E_i)$ em torno de $E_i \ll E$:

$$\ln \Omega_B(E - E_i) = \ln \Omega_B(E) - E_i \frac{\partial \ln \Omega_B(E)}{\partial E} + \mathcal{O}(1/E) \quad (2.10)$$

ou, usando a Eq.2.6 e 2.7,

$$\ln \Omega_B(E - E_i) = \ln \Omega_B(E) - \frac{E_i}{k_B T} + \mathcal{O}(1/E). \quad (2.11)$$

Se inserirmos este resultado na Eq.2.9, teremos

$$P_i = \frac{\exp(-E_i/k_B T)}{\sum \exp(-E_j/k_B T)}. \quad (2.12)$$

Esta é a conhecida distribuição de Boltzmann para um sistema à temperatura T . O conhecimento da distribuição da energia permite calcular a energia média do sistema em uma dada temperatura T :

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i P_i \quad (2.13)$$

$$= \frac{\sum_i E_i \exp(-E_i/k_B T)}{\sum_i \exp(-E_i/k_B T)} \quad (2.14)$$

$$= -\frac{\partial \ln \sum_i \exp(-E_i/k_B T)}{\partial(1/k_B T)} \quad (2.15)$$

$$= -\frac{\partial \ln Q}{\partial(1/k_B T)}, \quad (2.16)$$

onde $Q = \sum_i \exp(-E_i/k_B T)$ é chamada de função de partição. Se compararmos a Eq.2.16 com a relação

$$E = \frac{\partial F/T}{\partial(1/T)} \quad (2.17)$$

onde F é a energia livre de Helmholtz, vemos que F está relacionada com a função de partição Q :

$$F = -k_B T \ln Q = -k_B T \ln \left(\sum_i \exp(-E_i/k_B T) \right). \quad (2.18)$$

Fixando F como uma constante, o ponto de referência da energia pode ser escolhida arbitrariamente. Podemos usar a Eq.2.18 sem perda de generalidade. A relação entre a energia livre de Helmholtz e a função de partição é mais frequentemente usada do que a relação entre $\ln \Omega$ e a entropia. Consequentemente, a Eq.2.18 é “*a expressão mais utilizada*” da mecânica estatística do equilíbrio.

2.2 Mecânica Estatística Clássica

Formulamos a mecânica estatística puramente em termos da mecânica quântica. A entropia é relacionada à densidade de estados de um sistema com energia E , volume V , e número de partículas N . Similarmente, a energia livre de Helmholtz é relacionada à função de partição Q , sendo esta uma soma sobre todos os estados quânticos i do fator de Boltzmann $\exp(-E_i/k_B T)$. De uma forma mais específica, consideramos o valor médio do observável A . Sabemos que a probabilidade de encontrar o sistema na temperatura T , em um autoestado de energia E_i , pode ser consequentemente calculado através da média térmica de A como

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i \exp(-E_i/k_B T) \langle i|A|i \rangle}{\sum_i \exp(-E_i/k_B T)}, \quad (2.19)$$

onde $\langle i|A|i\rangle$ denota o valor esperado do operador A no estado quântico i . Esta equação sugere que devemos calcular o valor médio térmico: Primeiro, devemos resolver a equação de Schrödinger (muitos-corpos) para o sistema de interesse, e em seguida calcular o valor esperado do operador A para todos os estados quânticos que têm um peso estatístico não desprezível. Note que não podemos esperar resolver a equação de Schrödinger para um sistema de muitos-corpos arbitrário. E mesmo se pudéssemos, o número de estados quânticos que contribuiriam para calcular a média na Eq.2.19 seria astronomicamente grande, e mesmo se fizéssemos um cálculo numérico de todos os valores esperados, esse seria impraticável. Portanto, a Eq.2.19 pode ser simplificada a uma expressão mais viável no limite clássico. Dessa forma, primeiro reescrevemos a Eq.2.19 em uma forma que seja independente de um conjunto de base específica. Note que $\exp(-E_i/k_B T) = \langle i|\exp(-\mathcal{H}/k_B T)|i\rangle$, onde \mathcal{H} é o Hamiltoniano do sistema. Usando esta relação, podemos escrever

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i \langle i|\exp(-\mathcal{H}/k_B T)A|i\rangle}{\sum_i \exp(-E_i/k_B T)} \quad (2.20)$$

$$= \frac{\text{Tr}[\exp(-\mathcal{H}/k_B T)A]}{\text{Tr}[\exp(-\mathcal{H}/k_B T)]}, \quad (2.21)$$

onde Tr é o traço do operador. Como o valor do traço de um operador não depende da escolha do conjunto de base, podemos calcular as médias térmicas usando qualquer base. Preferencialmente usamos um conjunto de base simples, tais como o conjunto de autofunções da posição ou do operador momento. Usamos o fato que o Hamiltoniano é a soma da energia cinética K e energia potencial U . O operador energia cinética é uma função quadrática do momento de todas as partículas. Como consequência, os autoestados do momento são também autofunções do operador energia cinética. Similarmente, o operador energia potencial é uma função das coordenadas das partículas. Os elementos da matriz U são, portanto, calculados de forma mais conveniente em termos de um conjunto de base de autofunções da posição. Entretanto, $\mathcal{H} = K + U$ nem sempre é diagonal em um ou outro conjunto de base. Porém, se pudéssemos substituir o valor de $\exp(-\beta\mathcal{H})$ por $\exp(-\beta K)\exp(-\beta U)$, então poderíamos simplificar a Eq.2.19 consideravelmente. No geral, não podemos fazer isto,

pois

$$\exp(-\beta K)\exp(-\beta U) = \exp(-\beta(K + U + \mathcal{O}([K, U]))), \quad (2.22)$$

onde $[K, U]$ é o comutador dos operadores energia cinética e potencial, enquanto $\mathcal{O}[K, U]$ significa todos os comutadores entre K e U de ordem superior. Podemos verificar que o comutador é da ordem de \hbar ($\hbar = h/(2\pi)$, onde h é a constante de Planck). Portanto, no limite de $\hbar \rightarrow 0$, podemos ignorar os termos de ordem $\mathcal{O}([K, U])$. De fato, podemos escrever

$$\text{Tr}[\exp(-\beta\mathcal{H})] \simeq \text{Tr}[\exp(-\beta K)\exp(-\beta U)]. \quad (2.23)$$

Usando a notação de $|r\rangle$ para os autovetores do operador posição e $|k\rangle$ para os autovetores do operador momento, podemos escrever a Eq.2.21 como

$$\text{Tr}[\exp(-\beta\mathcal{H})] = \sum_{r,k} \langle r|\exp(-\beta U)|r\rangle \langle r|k\rangle \langle k|\exp(-\beta K)|k\rangle \langle k|r\rangle. \quad (2.24)$$

Todos os elementos da matriz podem ser calculados diretamente:

$$\langle r|\exp(-\beta U)|r\rangle = \exp(-\beta U(\mathbf{r}^N)), \quad (2.25)$$

onde $U(\mathbf{r}^N)$ do lado direito não é um operador mas uma função das coordenadas de todas as partículas N . De modo análogo,

$$\langle k|\exp(-\beta K)|k\rangle = \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N p_i^2/(2m_i)\right), \quad (2.26)$$

com $p_i = \hbar k_i$, e

$$\langle r|k\rangle \langle k|r\rangle = \frac{1}{V^N}, \quad (2.27)$$

onde V é o volume do sistema e N o número de partículas. Finalmente, podemos substituir a soma sobre todos os estados por uma integral sobre todas as coordenadas e momento. O resultado final é

$$\text{Tr}[\exp(-\beta\mathcal{H})] \simeq \frac{1}{h^{dN} N!} \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp\left\{-\beta \left[\sum_i p_i^2/(2m_i) + U(\mathbf{r}^N)\right]\right\} \quad (2.28)$$

$$\text{Tr}[\exp(-\beta\mathcal{H})] = Q_{\text{clássico}}, \quad (2.29)$$

onde d é a dimensionalidade do sistema e a Eq.2.29 define a função de partição clássica. O fator $1/N!$ é inserido devido a indistinguibilidade das partículas. Cada estado quântico de N -partícula corresponde a um volume h^{dN} no espaço de fase clássico, mas nem todos os volumes correspondem a estados quânticos distintos. Em particular, todo o ponto no espaço de fase que diferem somente de um índice das partículas, corresponde ao mesmo estado quântico. Assim, podemos derivar o limite clássico do $Tr[\exp(-\beta\mathcal{H})A]$; e finalmente, podemos escrever a expressão clássica da média térmica do observável A como

$$\langle A \rangle = \frac{\int dp^N dr^N \exp(-\beta(\sum_i p_i^2/(2m_i) + U(r^N))) A(p^N, q^N)}{\int dp^N dq^N \exp(-\beta(\sum_i p_i^2/(2m_i) + U(r^N)))}. \quad (2.30)$$

As Eqs.2.29 e 2.30 são o ponto de partida para toda a simulação clássica de sistema de muitos corpos.

2.3 Hipótese Ergódica

Na seção 1.2 discutimos o comportamento médio do sistema de muitos corpos de uma forma puramente estática. Introduzindo somente a concepção de que muitos estados quânticos de um sistema de muitos corpos com energia E , são igualmente prováveis de serem ocupados. De forma análoga, uma média sobre todos os estados possíveis quânticos de um sistema é chamada de uma média no ensemble. Entretanto, a maior parte dos experimentos realizam uma séries de medidas durante certo intervalo de tempo e então determinam a média de suas medidas. De fato, a idéia atrás da Simulação de Dinâmica Molecular é exatamente poder estudar o comportamento médio de um sistema de muitas partículas simplesmente calculando a evolução temporal desse sistema numericamente, e dessa forma, medir as quantidades de interesse ao longo do tempo. Como um exemplo específico, considere um fluido constituído de átomos. Suponha que desejamos calcular a densidade média do líquido em uma distância r de um dado átomo i , $\rho_i(r)$. Certamente, a densidade instantânea depende das coordenadas r_j de todas as partículas j no sistema. Em um

momento posterior, as coordenadas atômicas mudarão (de acordo com as equações de movimento de Newton), e conseqüentemente a densidade em torno do átomo i mudará. Desde que tenhamos especificado as coordenadas e os momentos iniciais de todos os átomos $(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0))$, é possível acompanhar a evolução temporal de $\rho_i(r; \mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0), t)$. Em uma Simulação de Dinâmica Molecular, medimos a média temporal da densidade $\rho_i(r)$ de um sistema de N átomos, em um volume V , com energia total constante E :

$$\bar{\rho}_i(r) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' \rho_i(r; t'). \quad (2.31)$$

Note que, ao escrevermos a equação acima, temos implicitamente considerado o tempo suficientemente longo, a média temporal não depende das condições iniciais. Entretanto, iremos supor simplesmente que, uma vez que especificamos N , V e E , as médias no tempo não dependem das coordenadas e dos momentos iniciais.

$$\bar{\rho}_i(r) = \frac{\sum_{\text{condições iniciais}} \left(\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' \rho_i(r; r^N, p^N, t') \right)}{\text{número de condições iniciais}}. \quad (2.32)$$

Se o sistema for isolado a trajetória do sistema no espaço de fase percorrerá uma hipersuperfície finita de energia constante, S_E . Dada a reversibilidade no tempo das equações de movimento, é plausível admitir-se, grosseiramente, que quando o sistema atingir o equilíbrio termodinâmico a sua trajetória no espaço de fase passa repetidamente por quase todas as hiper-regiões (R) de S_E . Neste caso, podemos substituir a soma sobre todas as condições iniciais por uma integral:

$$\frac{\sum_{\text{condições iniciais}} f(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0))}{\text{número de condições iniciais}} \rightarrow \frac{\int_E d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N f(\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0))}{\Omega(N, V, E)}, \quad (2.33)$$

onde f denota uma função arbitrária das condições iniciais $\mathbf{r}^N(0), \mathbf{p}^N(0)$, onde $\Omega(N, V, E) = \int_E d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$. O sub-escrito E indica que a integral é restrita a uma energia constante E . De modo que, a média no “espaço de fase”, corresponda ao limite clássico da média do ensemble, reveja a Eq.2.30. Denotamos a média de um ensemble como $\langle \dots \rangle$ para distinguir da média temporal, denotado por uma barra. Se

trocamos a ordem de calcular a média temporal e das condições iniciais excedentes, encontramos

$$\bar{\rho}_i(r) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' \langle \rho_i(r; \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \rangle_{N,V,E}. \quad (2.34)$$

Entretanto, a média do ensemble nesta equação não depende do tempo t . Assim, há uma correspondência um a um entre as coordenadas iniciais do espaço de fase de um sistema e aquelas que especificam o estado do sistema em um estado mais atrasada t' . Portanto, calcular a média sobre todas as coordenadas iniciais do espaço de fase é equivalente a calcular a média temporal das coordenadas do espaço de fase (tal afirmação é conhecida como Hipótese Ergódica). Assim sendo podemos escrever

$$\bar{\rho}_i(r) = \langle \rho_i(r) \rangle_{N,V,E}. \quad (2.35)$$

Esta equação indica que, se desejarmos calcular a média de uma função de coordenadas e momento de um sistema de muitas partículas, podemos calcular a quantidade por uma média no tempo (aproximação de Dinâmica Molecular) ou calcular a média do ensemble (a aproximação de Monte Carlo). O que foi descrito acima, não é de forma alguma uma prova, mas simplesmente uma maneira de tornar a Eq. 2.34 plausível. De fato, isso seria completamente impossível porque a Eq. 2.34 não é, no geral não ergódica. Entretanto, no que segue, vamos supor simplesmente que a “hipótese ergódica”, Eq. 2.34 seja válida para aplicarmos aos sistemas que estudamos em Simulação Computacional.

2.4 Propriedades Termodinâmicas

2.4.1 Energia Potencial

Em simulação computacional por DM obtemos a posição e velocidade das partículas ou seja trajetória das partículas no espaço de fase, e as médias das quantidades de interesse são tomadas no tempo durante a evolução temporal do sistema em equilíbrio.

A energia potencial, $\mathcal{V}(r)$, envolve a contribuição da soma sobre todos os pares, ternos, etc, de partículas. Por exemplo, no caso das interações de dois corpos

$$\mathcal{V}(t) = \sum_i \sum_j \phi(|\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t)|). \quad (2.36)$$

É necessário conhecer o valor de \mathcal{V} para verificar a conservação de energia. Esta é uma verificação importante que temos que fazer em toda simulação de DM.

2.4.2 Energia Cinética

Uma vez que temos as respectivas velocidades das partículas na simulação é direto calcular o valor da energia cinética instantânea, onde é dado por

$$K(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1} m_i v_i^2(t) \quad (2.37)$$

e dessa forma podemos calcular no final da propagação, a energia média do sistema.

2.4.3 Temperatura

A temperatura T é relacionada diretamente com a energia cinética pela fórmula conhecida da equipartição de energia, atribuindo uma energia cinética média $k_B T/2$ por grau de liberdade:

$$K = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.38)$$

Uma estimativa da temperatura conseqüentemente é obtida diretamente da energia cinética média K (veja a subseção anterior). Para finalidades práticas, é também uma prática comum calcularmos a “temperatura instantânea” $T(t)$, que é proporcional à energia cinética instantânea $K(t)$, de forma similar a Eq.2.38.

2.4.4 Energia Total

A energia total $E = K + \mathcal{V}$ é uma quantidade conservada na dinâmica newtoniana, além claro, do momento linear do centro de massa e do momento angular.

Entretanto, temos que calcular a cada passo de tempo a fim de nos certificarmos de que ela esteja constante com o tempo. Ou seja durante a propagação as energias cinética e a potencial oscilam, fazendo com que $K(t)$ e $\mathcal{V}(t)$ flutuem enquanto sua soma permanece fixa, energia total.

Na prática, pode haver uma pequena flutuação na energia total. Estas flutuações são causadas geralmente por erros na integração das equações de movimento, assim sendo podemos reduzir esta flutuação desde que o valor do passo temporal de integração seja reduzido.

Precisamos ter cautela quando tentamos conseguir a conservação da energia reduzindo o valor do Δt tanto quanto desejado, energia “perfeita”. Trabalhar com um valor excessivamente pequeno do tempo pode resultar no desperdício de tempo computacional e não se observar a evolução do sistema. Uma forma prática é permitir que a energia tenha pequenas flutuações, que é um preço a se pagar quando trabalhamos com um Δt razoavelmente grande.

2.4.5 Pressão

Vamos considerar um sistema de N átomos que estão num espaço finito e introduzindo uma função que é chamada de função virial de Clausius como

$$W^{Tot}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{Tot} \quad (2.39)$$

onde \mathbf{r}_i é a posição do átomo i , e \mathbf{F}_i^{Tot} é a força total que atua sobre i . Calculando a média sobre a trajetória da simulação DM e usando a lei de Newton, obtemos

$$\langle W^{Tot} \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i(t) m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) dt \quad (2.40)$$

e integrando por partes teremos

$$\langle W^{Tot} \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} m_i \sum_{i=1}^N \frac{\dot{\mathbf{r}}_i(t) \mathbf{r}_i(t) - \dot{\mathbf{r}}_i(0) \mathbf{r}_i(0)}{t} - \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \sum_{i=1}^N m_i |\dot{\mathbf{r}}_i(t)|^2 dt. \quad (2.41)$$

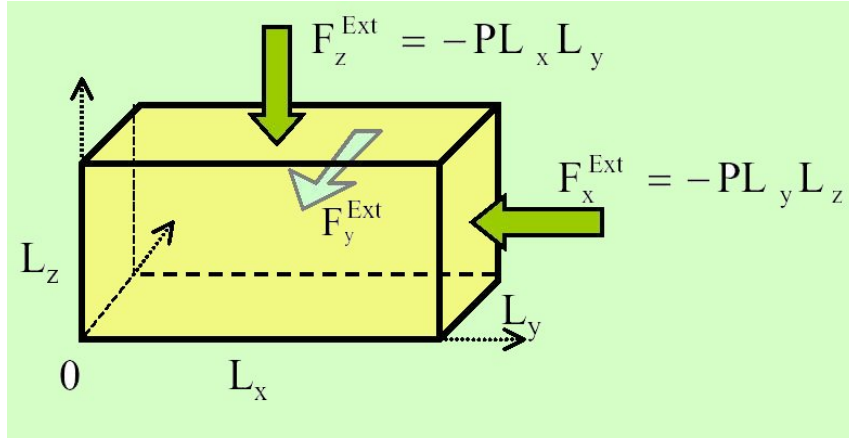


Figura 2.1: Representação esquemática da pressão num sistema.

Se o sistema estiver localizado em uma região finita do espaço e as partículas não estiverem aceleradas, então o primeiro termo da equação acima será nulo.

$$\langle W^{Tot} \rangle = - \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \sum_{i=1}^N m_i |\dot{\mathbf{r}}_i(t)|^2 dt \quad (2.42)$$

$$= -2\langle KE \rangle \quad (2.43)$$

$$= -3Nk_B T \quad (2.44)$$

e então

$$W^{Tot} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{Tot} \quad (2.45)$$

$$\langle W^{Tot} \rangle = -2\langle KE \rangle \quad (2.46)$$

$$= -3Nk_B T \quad (2.47)$$

A pressão P pode ser definida considerando um sistema fechado como um paralelepípedo com lados L_x , L_y e L_z . A força total que atua sobre o átomo i é composto pela força interna F_i^{Int} e a força externa das paredes do recipiente F_i^{Ext} , isto é

$$\mathbf{F}_i^{Tot} = \mathbf{F}_i^{Int} + \mathbf{F}_i^{Ext}.$$

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

$$\langle W_{tot} \rangle = \langle W_{int} \rangle + \langle W_{ext} \rangle = -3NkT.$$

A parte externa da função virial, para um recipiente com origem de coordenada em um de seus vértices, é

$$\langle W^{Ext} \rangle = L_x (-PL_y L_z) + L_y (-PL_x L_z) + L_z (-PL_x L_y) \quad (2.48)$$

$$= -3PV. \quad (2.49)$$

Portanto para a função virial total, temos

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{Int} \right\rangle - 3PV = -3Nk_B T. \quad (2.50)$$

Esta equação é conhecida como a equação virial. Todas as quantidades exceto a pressão P , são facilmente acessíveis em uma simulação, e conseqüentemente podemos usá-las para calcular P .

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{Int} \right\rangle \quad (2.51)$$

No caso em que as partículas interage aos pares teremos,

$$W = \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{Int} \quad (2.52)$$

$$= \sum_i \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_{ij}^{Int} \quad (2.53)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_{ij}^{Int} + \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_{ji}^{Int}) \quad (2.54)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}^{Int} \quad (2.55)$$

$$= - \sum_i \sum_{j > i} r_{ij} \frac{dV(r)}{dr} \Big|_{r_{ij}} \quad (2.56)$$

e assim temos,

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle - \sum_i \sum_{j > i} r_{ij} \frac{dV(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}} \Big|_{\mathbf{r}_{ij}} \right\rangle. \quad (2.57)$$

que é a expressão que usamos para calcular a pressão interna no ensemble padrão da DM.

2.5 Correlação no Espaço Real

A função correlação no espaço real é da forma

$$f = \langle A(\mathbf{r})A(0) \rangle \quad (2.58)$$

onde A é um observável, que por sua vez, em geral, é facilmente obtido pela DM: precisamos calcular a quantidade de interesse $A(\mathbf{r})$ inicial das posições e velocidades atômicas para diversas configurações, construir a função de correlação para cada configuração, e calcular a média sobre as configurações disponíveis.

O exemplo mais simples é da função de correlação de pares $g(r)$, que é essencialmente uma correlação de densidade-densidade. A função $g(r)$ é a probabilidade de encontrar um par de partículas a uma distância r , relacionado ao valor esperado de uma distribuição aleatória uniforme de partículas com a mesma densidade:

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (2.59)$$

Esta função nos fornece informações sobre a estrutura do sistema. Para um cristal, é obtido uma sequência de picos das correspondentes posições para cada camada em torno de um dado átomo. As posições e intensidades dos picos são uma “assinatura” da estrutura do cristal (fcc,hcp,bcc,blenda de zinco,NaCl,...) do sistema. Para o líquido, $g(r)$ exibe seu pico principal perto da separação atômica média de átomos vizinhos, e oscila com picos menos pronunciados. O valor dos picos, geralmente, decai exponencialmente com a distância e $g(r)$ tende a 1. Em todos os casos, a função $g(r)$ desaparece a uma certa distância, onde a repulsão atômico é forte o bastante para impedir que os pares de átomos comecem a se aproximar.

Uma quantidade que pode ser retirado a partir do $g(r)$ é o número médio de átomos localizados entre r_1 e r_2 a partir de um dado átomo,

$$C(r) = \rho \int_{r_1}^{r_2} g(r) 4\pi r^2 dr. \quad (2.60)$$

Esta expressão é definida como o número de coordenação e é bastante útil nas

situações onde a desordem está presente e também em uma mudança de fase estrutural, onde a ordem é essencial ¹.

O cálculo de $g(r)$ é intrinsecamente da ordem de $\mathcal{O}(N^2)$ operações, e conseqüentemente pode retardar consideravelmente um programa de DM. Se o comportamento em r grande não for importante, pode ser conveniente defini-lo até uma distância de corte, e usar o cálculo da força para diminuir a perda no tempo computacional. Deve-se também notar que as condições periódicas de contorno impõem um corte natural em $L/2$, onde L é o mínimo entre os tamanhos da caixa L_x, L_y, L_z nas três direções. Para uma distância maior que $L/2$ não há como definir, uma vez que tudo se repetirá.

2.5.1 Deslocamento Quadrático Médio - DQM

O Deslocamento Quadrático Médio DQM dos átomos em uma simulação pode ser facilmente calculado pela sua definição

$$DQM = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (2.61)$$

onde $\langle \dots \rangle$ denota a média sobre todos os átomos (ou todos os átomos em um sub-classe dada).

O DQM contém informação da difusão atômica. Na fase sólida o DQM oscila em torno de um valor finito, e quando o sistema é líquido, DQM crescer linear com o tempo. Neste caso podemos caracterizar o comportamento do sistema com uma inclinação linear, que é o coeficiente de difusão D

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle \quad (2.62)$$

onde $6 = 2d$, com d sendo a dimensionalidade do sistema.

¹Veremos sua aplicação nos capítulos 4, 5 e 6

2.5.2 Função auto-correlação de velocidades

A partir do conhecimento do espaço de fase podemos obter também algumas propriedades dinâmicas muito importante na DM.

A função de auto-correlação de velocidades normalizada é definida como

$$Z_\alpha(t) = \frac{\langle v_{i\alpha}(t) \cdot v_{i\alpha}(0) \rangle}{\langle |v_{i\alpha}(0)|^2 \rangle}, \quad (2.63)$$

onde $v_{i\alpha}(t)$ é a velocidade da partícula i do tipo α no tempo t . A densidade de estados vibracionais de fônons, $G(\omega)$, pode ser obtida através da transformada de Fourier da função de auto-correlação, ou seja

$$G_\alpha(\omega) = \frac{6N_\alpha}{\pi} \int_0^\infty Z_\alpha(t) \cos(\omega t) dt. \quad (2.64)$$

O valor finito de $G(\omega)$, para $\omega = 0$, está relacionado com a constante de auto-difusão dada por

$$D_\alpha = \frac{k_B T}{m_\alpha} \int_0^\infty Z_\alpha(t) dt. \quad (2.65)$$

2.6 Correlação no Espaço Recíproco

As informações estruturais podem também ser coletadas trabalhando no espaço recíproco. A quantidade básica é a transformada de Fourier no espaço da densidade $\rho(r) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$, então

$$\rho(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^N \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i). \quad (2.66)$$

Esta quantidade é obtido de uma dada configuração, e é o “tijolo” para que se construa o *fator de estrutura estática*

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{q}) \rho(-\mathbf{q}) \rangle \quad (2.67)$$

$$= \frac{1}{N} \langle \sum_{ij} \exp(i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \rangle \quad (2.68)$$

$$= \frac{1}{N} \langle \sum_{ij} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \rangle. \quad (2.69)$$

Esta quantidade é extremamente usada na comparação com os resultados experimentais. Em líquidos isotrópicos, $S(q)$ depende somente do módulo do vetor de onda. O fator de estrutura estático relaciona-se com a função de correlção de pares através de uma transformada de Fourier [28].

$$S(q) = 1 + \rho \int (g(r) - 1) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.70)$$

$$= 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 (g(r) - 1) \frac{\sin(qr)}{qr} dr. \quad (2.71)$$

Uma vez obtido $g(r)$ podemos através da Eq.2.71 obter $S(q)$ e fazer comparações diretas com resultados experimentais [21].

Capítulo 3

Dinâmica Molecular

Nos últimos anos temos vistos um progresso considerável na escala de simulações em *Dinâmica Molecular* (DM) com os potenciais interatômicos derivados de Primeiros Princípios (PP) e de potenciais sugeridos de forma Empírica. Entre muitas ferramentas computacionais que usamos em ciência, encontramos diversas aplicações com o uso da *Dinâmica Molecular*, da astrofísica à ciência de materiais, dos polímeros à biologia e dos líquidos e sólidos ao plasma [22], seu potencial de aplicação é ilimitado. É assim, fascinante e útil porque é como se tivéssemos um microscópio com definição espacial e temporal infinita pelo qual podemos seguir e compreender o comportamento de um sistema com uma grande riqueza de detalhe. A simulação permite-nos compreender experiências, substituindo-as quando são difíceis ou caras, e ainda nos possibilita a descobrir fenômenos novos.

De alguma 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.

3.1 Escolha do Modelo

O ponto de partida para simular um sistema físico é definir com clareza o problema em questão: que tipo de propriedade nos interessa estudar, dentro de que

classe de parâmetros e com que precisão. Em função disso, devemos decidir sobre o número de partículas a serem usadas, quais serão as variáveis de controle, que potencial usar, que tipo de médias devemos calcular e em que ensemble devemos conduzir a simulação.

3.1.1 O potencial interatômico

Um ponto de importância central na DM é a escolha do potencial interatômico do sistema a ser simulado. Da fidelidade com que este possa representar as interações entre as partículas dependerá da qualidade dos resultados: a conclusão imediata é que quanto mais detalhes a interação o potencial possuir, melhor será a simulação. No entanto, quanto maior o número de componentes no potencial, maior será também o tempo computacional requerido. Evidentemente, se o que se busca for somente certos aspectos de um determinado modelo teórico, a melhor escolha é procurar um potencial simples mas que consiga reproduzir a essência do modelo em estudo. Para o caso que se queira simular materiais reais, a melhor escolha do potencial deverá conter o máximo de informação possível, de modo a reproduzir os resultados não somente qualitativamente, mas também quantitativamente.

Em geral, a energia potencial \mathcal{V} de um sistema de N átomos pode ser expressada como função das coordenadas dos átomos individuais, a distância entre eles, a posição relativa entre três átomos, etc:

$$\mathcal{V} = \sum_i \phi_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} \phi_2(r_i, r_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} \phi_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (3.1)$$

onde o primeiro termo ϕ_1 representa as interações de um corpo (força externa), ϕ_2 as interações de dois corpos, ϕ_3 são as interações de três corpos e assim sucessivamente.

O termo de dois corpos, ϕ_2 , só depende do módulo da distância interatômica $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Este termo é muito importante, pois tem-se demonstrado que este termo é suficiente para descrever muitos sistemas físicos [25, 26, 30]. O resto dos termos ϕ_3, ϕ_4, \dots são chamados interações de muitos corpos. Estes termos tomam conta dos efeitos de “cluster” sobre um átomo causado pela presença de outros átomos

ao seu redor. Por exemplo, o termo de três corpos ϕ_3 é da maior importância nos casos de sólidos covalentes [33, 35, 38, 39], devido as conexões direcionais existentes.

3.2 Implementação

Uma simulação típica de DM implica na elaboração de um programa computacional cujos elementos centrais estão mostrados na Fig.3.1.

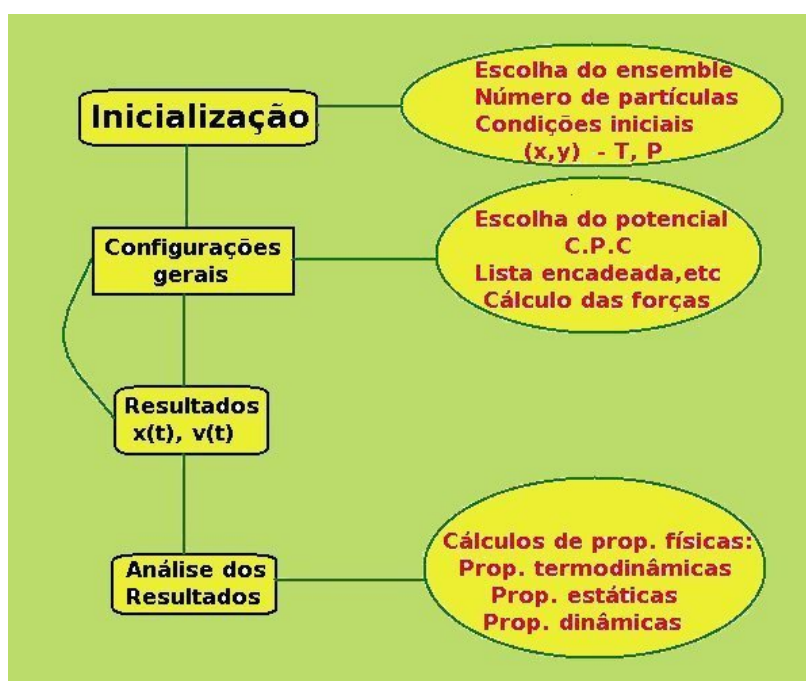


Figura 3.1: *Elementos centrais de um programa típico de simulação computacional por D.M.*

- 1. Inicialização: uma vez realizada a escolha do modelo, é preciso decidir sobre qual ensemble e potencial de interação, entre outros, é melhor para a descrição molecular em questão, especificando as condições iniciais das variáveis envolvidas, tais como, posições das partículas, temperatura, volume, densidade, etc.
- 2. Gerando as configurações: Em DM se obtém as configurações integrando

numericamente as equações clássicas de movimento que governam o sistema.

- 3. Análise dos resultados: Se trata em avaliar as propriedades físicas com as informações adquiridas. Isto é feito tomando as médias temporais sobre as diferentes configurações. Os valores médios são obtidos, considerando um tempo suficientemente grande, correspondendo as médias termodinâmicas supondo um comportamento ergódico do sistema (veja o capítulo 2).

3.3 Inicialização

3.3.1 Condições iniciais e condições de contorno - (CPC)

As especificações das condições iniciais para a posição e a velocidade de cada partícula pode realizar-se em uma variedades de formas, dependendo das características do sistema a ser simulado. No caso de sólidos perfeitos as partículas são colocadas em uma rede cristalina no qual procura-se que esteja em equilíbrio, onde a caixa de simulação é construída como um múltiplo da célula unitária em cada uma das direções x, y, z .

As velocidades iniciais são especificadas, geralmente, escolhendo a cada partícula uma velocidade aleatoriamente através da distribuição de Maxwell-Boltzmann. Estas velocidades iniciais podem ser escaladas para se obter uma determinada temperatura desejada. O momento linear e angular do sistema é zerado a um determinado passo de tempo de simulação.

A melhor escolha das condições de contorno é outro aspecto que deve ser considerado na simulação. Para simular um “bulk” é típico usar as condições periódicas de contorno (CPC) para evitar efeito de superfícies. No caso de superfícies livres e outros tipos de fronteira é necessário considerar outro tipo de condições.

3.4 Gerando as configurações

3.4.1 Evolução da energia potencial e das forças

O cálculo da energia potencial e das forças é a parte que demanda mais tempo computacional. Para um sistema de N partículas, quando calculamos de forma direta as interações de dois corpos precisamos fazer $\mathcal{O}(N^2)$ operações, enquanto o cálculo da parte de três corpos requer, em princípio, $\mathcal{O}(N^3)$ operações. Daí, a necessidade de técnicas elaboradas que permitam reduzir este tempo de cálculo.

Truncamento do potencial: Suponhamos que temos um sistema de N partículas interagindo através de um potencial de pares com CPC e precisamos calcular a energia potencial e a força sobre uma certa partícula i . A situação pode ser representada por uma “supercélula” que consiste de uma caixa de simulação rodeada por suas imagens, a força sobre a partícula i corresponde a soma sobre as $N - 1$ vizinhos na caixa. Porém, devido as CPC, deveríamos também somar sobre suas imagens. Uma maneira de fazer isto é mediante a convenção de mínima imagem: a partir da partícula i se constrói uma caixa imaginária de igual dimensão e forma que a caixa de simulação, e se soma só sobre as partículas dentro dela. Claro que para usar a convenção de mínima imagem é preciso que o alcance do potencial seja menor que a metade do comprimento da caixa de simulação. Este último permite dar uma idéia das dimensões mínimas da caixa de simulação (e portanto, do número de partículas) empregada em relação ao potencial usado.

A contribuição principal da energia é das forças sobre uma partícula provenientes de seus vizinhos mais próximos. Costumamos truncar o potencial de interação, que no geral não vai além de seus vizinhos mais próximos, introduzindo um corte, r_c , no qual acima deste corte o potencial será nulo. Para assegurar que as forças e a energia potencial sejam a zero em $r = r_c$, usamos o seguinte ajuste,

$$V(r) = \begin{cases} \phi(r) - \phi(r_c) - \left(\frac{d\phi(r)}{dr}\right)_{r=r_c} & \text{se } r \leq r_c \\ 0 & \text{se } r > r_c \end{cases} \quad (3.2)$$

3.5 Dinâmica Molecular - Equação de movimento

A teoria básica para DM inclui muitos dos importantes resultados produzidos por grandes nomes da mecânica analítica, Euler, Hamilton, Lagrange e Newton. Alguns desses nomes fizeram com que pudéssemos observar fatos fundamentais da natureza, enquanto outros fizeram elegantes reformulações no desenvolvimento teórico. Na DM, dependendo do tipo de estudo que estamos interessados, como por exemplo, moléculas rígidas que necessitam do uso das equações de Euler, que são melhores descritas pela formulação de Hamilton, assim como o caso quando temos moléculas com graus de liberdade, onde é melhor descrever pelo método de Lagrange. Ou seja, na DM temos a ferramenta mecânica analítica resolvendo numericamente as equações de movimento.

Uma parte central de todo programa de DM constitui o algoritmo de integração. As equações de movimentos de Newton são equações diferenciais ordinárias acopladas, não linear e de segunda ordem. Elas devem ser resolvidas numericamente. Dadas as posições e velocidades iniciais a um tempo inicial t_o , a tarefa do algoritmo é calcular as posições e velocidades no tempo $t_o + \Delta t$.

3.5.1 Ensemble microcanônico - NVE

Faremos uma revisão do formalismo básico da DM no ensemble microcanônico. Neste caso as variáveis termodinâmicas que se mantêm constantes são o número de partículas N , o volume V e a energia interna E . A Lagrangeana é dada por $L = K - \mathcal{V}$, onde

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \dot{q}_i^2$$

é a energia cinética e \mathcal{V} é a energia potencial.

A dinâmica deste sistema é governada pelas equações de Euler-Lagrange

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

onde q_i e \dot{q}_i são as posições e velocidades, respectivamente. Isto dá origem as equações de movimento

$$m_i \ddot{r}_i = -\nabla_{r_i} \phi, \quad i = 1, \dots, N. \quad (3.4)$$

Quando as forças entre as partículas são conservativas, a Hamiltoniana \mathcal{H} é uma constante de movimento e a energia total se conserva, ou seja

$$\mathcal{H} = K + \mathcal{V} = E. \quad (3.5)$$

além do momento linear e angular

$$P_{cm} = \sum_i m_i v_i = cte = 0 \quad (3.6)$$

$$\mathbf{L} = cte. \quad (3.7)$$

3.5.2 Ensemble isoentálpico-isobárico *HNP*

O método de Parrinello-Rahman (PR) [24], é a extensão natural da dinâmica molecular de Andersen [23]. No método de Andersen original a célula de simulação pode mudar seu tamanho isotropicamente, através do equilíbrio da pressão interna calculada com a pressão externa aplicada. Isto significa introduzir o volume da célula como uma variável dinâmica, ainda que preservando as condições periódicas de contorno (CPC). No método de PR, podemos mudar a célula DM, mas não só seu tamanho como também sua forma. Ou seja, introduzindo 9 novos graus de liberdade em vez 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 conformemente à equação do movimento derivada de uma lagrangeana, que para o nosso caso em particular é

$$L = \frac{1}{2} \sum m_i \dot{\mathbf{S}}_i^\dagger G \dot{\mathbf{S}}_i - \sum_i \sum_{j>i} \phi(r_{ij}) + \frac{1}{2} W Tr(\dot{\mathbf{h}}^\dagger \dot{\mathbf{h}}) - p_{ext} \Omega. \quad (3.8)$$

onde \mathbf{h} é a matriz formada pelos vetores da caixa de DM $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$, $\Omega = det \mathbf{h} \equiv \mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}$ é o volume da célula do sistema de DM, p_{ext} é a pressão hidrostática externa aplicada

ao sistema, W uma constante que tem dimensão de massa, as novas coordenadas S_i têm as componentes (ξ_i, η_i, ζ_i) que estão dentro do limite entre 0 e 1 e estão relacionado com as coordenadas reais da forma $r_i = \xi_i \mathbf{a} + \eta_i \mathbf{b} + \zeta_i \mathbf{c}$ e $G = \mathbf{h}^\dagger \mathbf{h}$. Este ensemble possibilita estudar transições de fase estruturais através da pressão aplicada, onde por exemplo, o sistema sai de uma determinada estrutura cristalina e com a aplicação de pressão externa consegue chegar em outra estrutura cristalina, fato que veremos nos capítulos posteriores desta tese.

Definindo $\chi(r) = -\frac{d\phi}{rdr}$, as equações de movimento podem ser escrita na forma (veja os detalhes no apêndice A)

$$\ddot{\mathbf{S}}_i = m_i^{-1} \sum_{j \neq i} \chi(r_{ij}) (\mathbf{S}_i - \mathbf{S}_j) - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{S}}_i \quad (3.9)$$

$$\ddot{\mathbf{h}} = W^{-1} (\pi - p_{ext}) \sigma. \quad (3.10)$$

A matriz σ têm elementos $\sigma_{ij} = d\Omega/dh_{ij}$; a matriz π é dada pela notação de tensor diática por

$$\Omega \overleftrightarrow{\pi} = \sum_i m_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i + \sum_i \sum_{j>i} \chi(\mathbf{r}_{ij}) (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (3.11)$$

a velocidade é dada por $\mathbf{v}_i = h \dot{\mathbf{S}}_i$. As Eqs.3.9 e 3.10 governam a dinâmica de um sistema de N partículas podendo, dessa maneira, a caixa de simulação variar no tempo, e conseqüentemente o volume.

3.6 Algoritmo

Existem numerosos algoritmos para integrar as equações de movimentos. Todos eles convertem as equações diferenciais em equações de diferença finita. Na DM a escolha do algoritmo é (novamente) um compromisso entre o quanto de precisão se quer e o custo computacional. Os algoritmos mais usados são o de Verlet [27], o *velocity Verlet* e o algoritmo de Beeman. Outros algoritmos podem ser usados na DM como o tipo predictor-corrector de Gear [28].

Revisaremos por exemplo o algoritmo de Verlet. Para deduzí-lo, partimos da série de Taylor, assim

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (3.12)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\mathbf{b}(t)\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4). \quad (3.13)$$

Adicionando as duas expressões temos

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4). \quad (3.14)$$

Esta é a forma básica do algoritmo de Verlet. Visto que estamos integrando as equações de Newton, $\mathbf{a}(t)$ é exatamente a força dividida pela massa, e a força é por sua vez uma função da posição $\mathbf{r}(t)$:

$$\mathbf{a}(t) = -\frac{1}{m}\nabla V(\mathbf{r}(t)). \quad (3.15)$$

Como podemos ver, o erro de truncamento do algoritmo quando evoluir o sistema por Δt é da ordem de Δt^4 , mesmo se a terceira derivada não aparece explicitamente. Este algoritmo é ao mesmo tempo simples de executar, exato e estável, explicando dessa forma a sua grande popularidade nas simulações de Dinâmica Molecular.

Uma variante do algoritmo de Verlet é o velocit de Verlet [29]. Neste algoritmo, as posições, velocidades e acelerações no tempo $t + \Delta t$ são obtidas das mesmas quantidades no tempo t da seguinte forma:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 \quad (3.16)$$

$$v(t + \Delta t/2) = v(t) + \frac{1}{2}a(t)\Delta t \quad (3.17)$$

$$a(t + \Delta t) = -\frac{1}{m}\nabla V(r(t + \Delta t)) \quad (3.18)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t + \Delta t/2) + \frac{1}{2}a(t + \Delta t)\Delta t. \quad (3.19)$$

$$(3.20)$$

Capítulo 4

Potencial de Interação

No método de Dinâmica Molecular temos que definir regras que governam a interação dos átomos no sistema. Nas simulações estas regras são expressas nos termos de uma função potencial. A função potencial $\mathcal{V}(r_1, r_2, \dots, r_N)$ que descreve a energia potencial de um sistema de N átomos depende das coordenadas atômicas, r_1, r_2, \dots, r_N .

O modelo do potencial interatômico de Vashishta-Rahman [30] foi inspirado nas idéias e conceitos introduzidos por Pauling [31], no início da Mecânica Quântica, no final da década de 1920, e consiste de um potencial de dois corpos $V^{(2)}(\mathbf{r}_{ij})$ que representa a repulsão estereométrica dos íons, interações de Coulomb, interação de carga-dipolo, interação de van der Waals e um potencial de três corpos $V^{(3)}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik})$, que descreve as interações covalentes.

$$\mathcal{V} = \sum_{i < j} V^{(2)}(\mathbf{r}_{ij}) + \sum_{i, j < k} V^{(3)}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ik}). \quad (4.1)$$

O objetivo deste capítulo é explicar de forma sucinta a forma do potencial que trabalhamos em nossas simulações, e esta explicação foi totalmente baseada no artigo de J. P. Rino e Nelson Studart [32].

4.1 Potencial de Dois Corpos

O ponto central de uma simulação com Dinâmica Molecular é a escolha do potencial de interação, que determina a precisão e veracidade dos resultados simulados. Existem vários potenciais de interação empíricos, que tem sido usado para descrever os semicondutores e metais dos grupos III-V e II-VI e sistemas mais complexos [33, 34]. Dentre todos estes potenciais empíricos escolhemos o potencial de interação proposto por Shimojo *et al* [35] que tem sido usado para descrever diferentes sistemas, este potencial é o mesmo potencial que Vashishta construiu [30], mas considerando agora uma blindagem no termo de interação de Coulomb $(Z_\alpha Z_\beta / r) e^{-r/a}$, com $a = \lambda$ ou $a = \xi$.

O potencial de dois corpos que consideramos então é dado por

$$V_{\alpha\beta}^{(2)}(r_{ij}) = \frac{H_{\alpha\beta}}{r^{n_{\alpha\beta}}} + \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r} e^{-r/\lambda} - \frac{D_{\alpha\beta}}{r^4} e^{-r/\xi} - \frac{W_{\alpha\beta}}{r^6}. \quad (4.2)$$

Onde temos os significados de cada termo dado:

- *Primeiro termo.* A pequenas distâncias, as camadas eletrônicas dos átomos começam a se sobrepor, e como decorrência do princípio de exclusão de Pauli, surge uma forte interação repulsiva que aumenta drasticamente quando a distância entre os íons decresce e diminui rapidamente quando r aumenta. Born foi o primeiro a sugerir que este potencial repulsivo deveria decair algebricamente com a potência n . Pauling incorporou esta sugestão supondo a forma $b_{\alpha\beta}/r^n$ para este potencial, onde os parâmetros $b_{\alpha\beta}$ e n seriam determinados a partir dos valores experimentais da distância mínima entre os íons e formulou o conceito de “raios iônicos” para estimar os tamanhos dos íons e formulou um conjunto semi-empírico de raios usando como ponto de partida os dados experimentais dos parâmetros de rede de uns poucos cristais conhecidos da época. A forma do potencial adotada por Pauling para descrever a repulsão esterométrica é dada por

$$V_{\text{esterométrica}} = A_{\alpha\beta} \left(\frac{\sigma_\alpha + \sigma_\beta}{r} \right)^n \quad (4.3)$$

onde $A_{\alpha\beta}(\sigma_\alpha + \sigma_\beta)^n = H_{\alpha\beta}$ da Eq.4.2 e σ representa o raio iônico. Perceba que cada “contato” iônico contribui com uma energia A pois a intensidade da interação repulsiva é escalada pela soma dos raios iônicos. E assim, como afirmou Pauling, esta é uma forma conveniente devido as forças repulsivas aumentarem de intensidade com o aumento dos tamanhos iônicos. E dessa forma, o conceito de Pauling de raios iônicos constitui uma maneira de expressar o comprimento da ligação química. Este conceito é usado literalmente quando se define $(\sigma_\alpha + \sigma_\beta)$ como a menor distância entre os íons vizinhos na estrutura cristalina.

- *Segundo termo.* Devido as cargas $Z_\alpha e$ e $Z_\beta e$ dos íons, os íons podem ser atraídos ou repelidos devido a interação de Coulomb.

$$V_{Coulomb} = \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r} e^{-r/\lambda}, \quad (4.4)$$

onde i e j denotam as espécies de íons e a carga efetiva Ze é definida em termos da densidade eletrônica integrada dentro de um volume do íon, o efeito de blindagem é dado pela exponencial $e^{-r_{ij}/\lambda}$. Como a escolha do volume é de alguma forma arbitrária, o conceito de carga iônica não é precisamente determinado. Portanto, os valores das cargas são parâmetros ajustáveis no modelo. Em princípio elas podem ser estimadas se resultados experimentais de dispersão de fônons forem conhecidos.

- *Terceiro termo.* Da mesma forma que a interação de Coulomb, devemos levar em consideração uma contribuição atrativa devido à polarização de cada íon devido ao campo elétrico do outro. Este termo é chamado de carga-dipolo, esta interação é pequena em comparação à repulsão ou atração de Coulomb, e em geral é desprezada. No entanto, vários íons negativos, presentes nos sistemas que estudamos estão entre os maiores da Tabela Periódica e conseqüentemente altamente polarizáveis. Devido à presença do campo elétrico \mathbf{E} produzido por um átomo, a distribuição de carga do outro é distorcida resultando em um

momento de dipolo induzido dado por $p = \mu\mathbf{E}$, onde μ é a polarizabilidade eletrônica.

$$V_{carga-dipolo} = -\frac{1}{2} \left(\mu_\alpha Z_\beta^2 + \mu_\beta Z_\alpha^2 \right) \frac{e^2}{r^4} e^{-r/\xi}. \quad (4.5)$$

com $(\mu_\alpha Z_\beta^2 + \mu_\beta Z_\alpha^2)/2 = D_{\alpha\beta}$.

- *Quarto termo.* Neste último termo, estamos levando em conta as interações de van der Waals, publicados por London e Margeneau [36], no estudo de cristais de gases nobres. Embora sua origem deve-se essencialmente a efeitos quânticos são comumente descritas em termos da interação clássica dipolo-dipolo induzida pelas polarizações produzidas pelos íons. E então temos

$$V_{Waals} = -\frac{W_{\alpha\beta}}{r^6}. \quad (4.6)$$

Uma vez que os σ 's e α 's são conhecidos da literatura, as demais constantes são os parâmetros ajustáveis do modelo. Para determiná-los, consideramos dados experimentais acerca da estrutura cristalina, polarizabilidade, energia de coesão e compressibilidade em tabelas-padrão.

4.2 Potencial de Três Corpos

A polarização eletrônica e outros efeitos de íons não-rígidos podem ser tratados, com certo sucesso, usando somente o modelo descrito anteriormente. Nesta seção consideramos as ligações covalentes, com o seu caráter e limitações fortemente direcionais nas coordenadas (valência). Encontramos as ligações covalentes quando consideramos a flexibilidade das moléculas. Entretanto, as ligações são supostas estáveis e poderíamos especificar que o átomo seja limitado, desde que a conectividade da ligação permaneça imutável durante a evolução do sistema. Portanto, toda a dificuldade relativa a quebra da ligação e saturação da valência pode ser evitado.

A aproximação para modelar sólidos e líquidos covalentes foi introduzido por Stillinger e Weber (SW) [33] e é a generalização do potencial de muitos corpos

para moléculas flexíveis. Para permitir grande deformação e ultimamente quebra de ligação, SW substitui o termo de pares por um potencial de curto alcance que diminui rapidamente além de uma determinada distância.

A interação de três corpos, necessária para examinar os efeitos covalentes do nosso modelo, é um tipo modificado do potencial de Stillinger e Weber dado por

$$V_{ijk(3)}(r_{ij}, r_{ik}) = B_{ijk} \exp \left[\frac{\gamma}{r_{ij} - r_o} + \frac{\gamma}{r_{ik} - r_o} \right] \quad (4.7)$$

$$\times \frac{(\cos \theta_{ijk} - \cos \bar{\theta}_{ijk})^2}{1 + C(\cos \theta_{ijk} - \cos \bar{\theta}_{ijk})^2} \quad (4.8)$$

$$\times \Theta(r_o - r_{ij}) \Theta(r_o - r_{ik}), \quad (4.9)$$

onde B_{ijk} é a intensidade do estiramento da interação, $\Theta(r_o - r_{ij})\Theta(r_o - r_{ik})$ são funções degraus, $\bar{\theta}_{ijk}$ é uma constante e é o ângulo formado entre r_{ij} e r_{ik} . Para a transformação estrutural a constante C no termo de três corpos tem um papel fundamental.

Capítulo 5

Um Estudo do Material InSb amorfo

Um material é amorfo quando não tem ordem de longo alcance, isto é, quando não existe nenhuma regularidade no arranjo das moléculas que o constitui sobre uma larga escala de comprimento.

Neste capítulo iremos abordar o estudo do InSb amorfo. A técnica de Dinâmica molecular é usada para estudar correlações estruturais em amorfos do tipo InSb. As simulações foram feitas com base no potencial de Vashishta-Rahman (descrito no capítulo 3). Um vidro bem termalizado em 300 K foi preparado a partir da fusão de sistemas com diferentes tamanhos, com número de partículas indo de 1000 (500 In + 500 Sb) à 64000 (32000 In + 32000 Sb). Correlações estruturais e a topologia dos átomos foram investigadas através de análise de anéis, fator de estrutura estático e distribuição angular. Boas concordâncias no espaço real r bem como no espaço recíproco q foram obtidas, com base nos dados experimentais de difração de raio-X.

Experimentos de difração tais como raio-X ou espalhamento de nêutrons são as ferramentas mais conhecidas para obter informações estruturais de materiais amorfos. Por outro lado, a simulação de Dinâmica Molecular é uma das técnicas mais eficazes em todos os seus aspectos, para curto alcance e alcance de ordem inter-

Tabela 5.1: Parâmetros usados no potencial de interação do composto InSb [38]. As unidades estão, energia em (*erg*) e distância em (*angstrom*)

Parâmetros para dois corpos			
	<i>In</i> – <i>In</i>	<i>In</i> – <i>Sb</i>	<i>Sb</i> – <i>Sb</i>
$A_{\alpha\beta}(\text{erg})$	5.5933×10^{-10}	2.4105×10^{-8}	1.2022×10^{-8}
$Z_{\alpha\beta}$	$0.8682e^2$	$-0.8682e^2$	$0.8682e^2$
$D_{\alpha\beta}(\text{\AA}^3)$	0.0	$2.6047e^2$	0.0
$W_{\alpha\beta}(\text{erg}\cdot\text{\AA}^6)$	0.0	14.539×10^{-10}	0.0
$\eta_{\alpha\beta}$	7	9	7
$\lambda = 5.0(\text{\AA})$	$\xi = 3.75(\text{\AA})$	$r_{cut} = 7.5(\text{\AA})$	$e = \text{carga do elétron (esu)}$
Parâmetros para três corpos			
	<i>In</i> – <i>Sb</i> – <i>In</i>	<i>Sb</i> – <i>In</i> – <i>Sb</i>	
$B_{ijk}(\text{erg})$	7.830×10^{-12}	7.830×10^{-12}	
$\bar{\theta}_{ijk}$	109.47	109.47	
C	40.0	40.0	
$rc = 3.799(\text{\AA}) ; r3 = 3.800(\text{\AA}) ; \lambda = 1.0$			

mediária [37], transformações de fases estruturais, propriedades dinâmicas [35, 39] e processos de cristalização, desvitrificação, entre outros [40, 41]. Dessa forma, faremos um estudo do InSb amorfo.

5.1 Parâmetros do Potencial

Os parâmetros do potencial são os mesmo que S.C.Costa, P.S.Pizani e J.P.Rino [38] utilizaram para estudar a transformação estrutural induzida por pressão e densidade de estados vibracional para o InSb [39]. Os valores destes parâmetros mostrados na Tabela 5.1.

Para estudar efeitos de dependência com o tamanho do sistema nas propriedades

físicas obtidas por DM, como será discutido nas próximas seções, as simulações tem sido feitas por sistemas contendo 1000 (caixa de simulação de tamanho $L = 32.39$ Å), 21952 ($L = 90.692$ Å), 46556 ($L = 116.604$ Å) e 64000 ($L = 129.56$ Å) partículas com densidade cristalina experimental de $\rho = 5.78$ g/cm³.

5.2 Procedimento para obter o Amorfo

Todos os sistemas amorfos foram obtidos do mesmo modo: começando de um líquido a alta temperatura ($T = 3000K$) cada sistema é deixado no equilíbrio por um longo intervalo de tempo, $50000\Delta t$ (cada Δt corresponde a $2.410^{-15}s$). Desse líquido bem termalizado, o sistema é resfriado escalando a velocidade por 0.9 a cada 100 passos de tempo até que a temperatura desejada tenha sido atingida $T \approx 300K$. Subseqüentemente os sistemas são deixados no equilíbrio em um período não menor do que 30000 passos de tempo. Médias são tomadas desses sistemas termalizados sobre 5000 passos de tempo adicionais. Os mesmos procedimentos são usados para obter sistemas à temperaturas intermediárias.

5.3 Resultados e Discussão

A partir das trajetórias do espaço de fase, diversas correlações de posição e ângulos podem ser obtidas. Funções parciais de pares correlacionados e distribuição angular, são usados para determinar ordens de curto alcance como distribuição de comprimentos, número de coordenação e distribuição angular. A Fig.5.1(a) mostra os três pares da função distribuição parcial $In - In$, $In - Sb$ e $Sb - Sb$ e na Fig.5.1(b) os pares da função de correlação total para um sistema com 64000 partículas. O primeiro pico em $g_{ln-sb}(r)$ em 2.85 ± 0.05 Å determina a distribuição de comprimento do $In - Sb$ na fase amorfa. A área sob esse pico, mais para 3.30 Å, define o número de coordenação do vizinho mais próximo como 4.23. Os valores correspondentes inferidos pelos dados de difração de raios-X [42] são 2.86 ± 0.03 Å e o número de

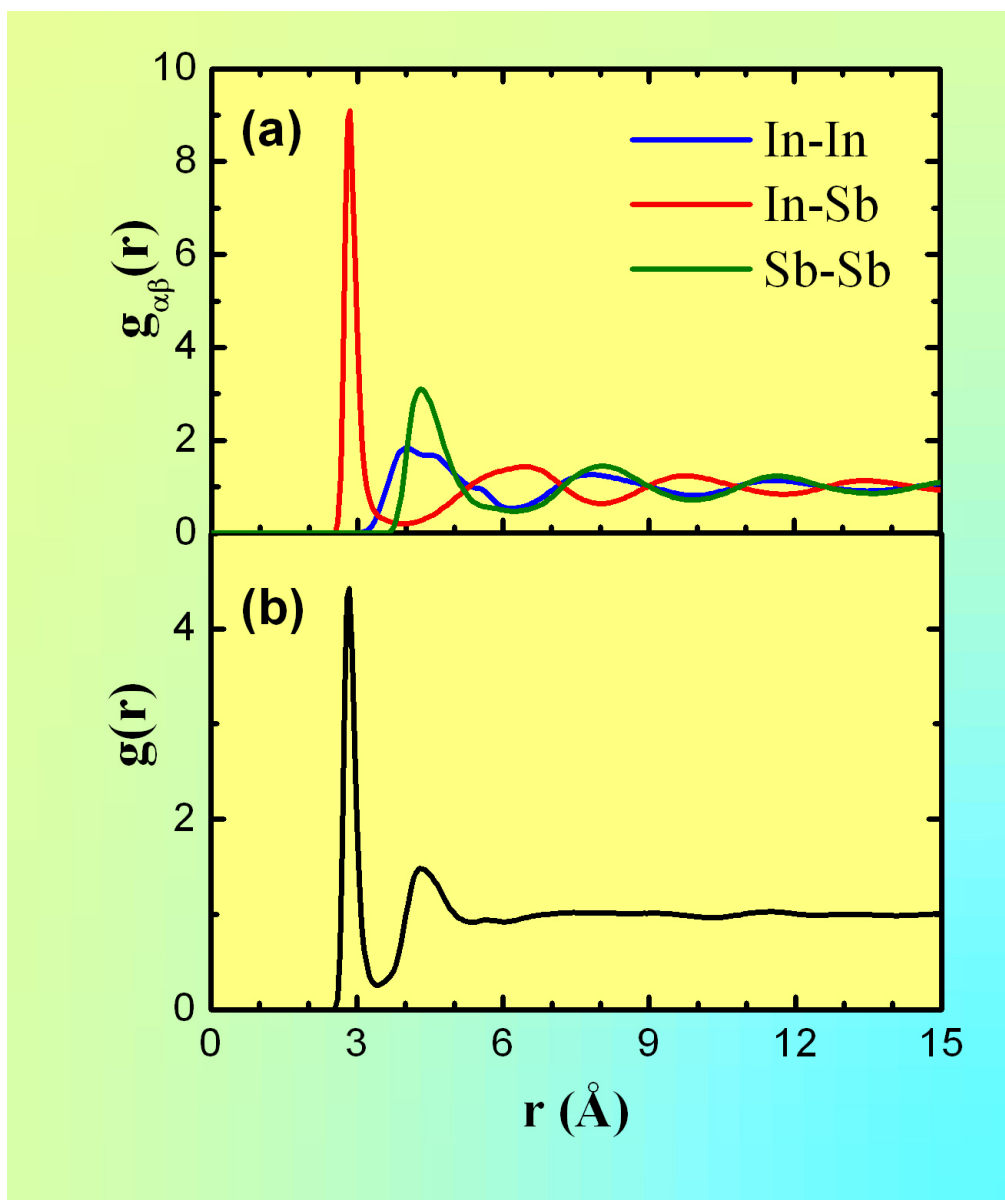


Figura 5.1: Função distribuição radial: (a) $g_{\alpha\beta}(r)$, $\alpha = \text{In}$ e $\beta = \text{Sb}$. (b) função distribuição radial total de 64000 partículas (32000 In + 32000 Sb).

Tabela 5.2: Resumo dos dados estruturais obtidos a partir do experimento de raio-X [42] e da Simulação de Dinâmica Molecular com 64000 partículas à $T = 300K$.

	1° pico (Å)	N. de coordenação	2° pico (Å)	N. de coordenação
<i>Experimento</i>	2.86 ± 0.03	3.8 ± 0.3	4.5 ± 0.5	12.8 ± 2
$g(r)$	2.85 ± 0.03	4.23	4.23 ± 0.05	12.05
$g_{In-In}(r)$			4.02 ± 0.05	5.63
			4.56 ± 0.05	
$g_{In-Sb}(r)$	2.85 ± 0.05	4.23(<i>acima de 3.3Å</i>)		
$g_{Sb-Sb}(r)$			4.30 ± 0.05	6.42

coordenação de 3.8 ± 0.3 Å. A posição do primeiro pico do $Sb - Sb$ é 4.30 ± 0.05 Å com número de coordenação de 6.42 até 4.6 Å. A função de correlação parcial $In - In$ mostra duas distâncias próximas, em 4.02 ± 0.05 Å e 4.56 ± 0.05 Å, sugerindo que existem dois átomos, como mostraremos mais tarde. Na função de distribuição de pares total só existe um pico em 4.32 ± 0.50 Å, que é a média das correlações do $In - In$ e $Sb - Sb$. Dos dados experimentais de raios-X, é relatado que o segundo pico na função distribuição radial ocorre em 4.5 ± 0.5 Å. Um resultado similar foi encontrado para sistemas estudados com diferentes tamanhos. A Tabela 5.2 resume estes resultados.

A correlação de três corpos foi analisada através da distribuição angular. Na Fig. 5.2 mostramos os ângulos de ligação para os estados amorfos juntamente com os picos observados em uma fase cristalina (setas na Fig. 5.2). Contudo, na fase cristalina o $In - Sb - In$ e $Sb - In - Sb$ exibem somente um pico bem definido em 109° , no estado amorfo os picos $In - Sb - In$ ficam em torno de 109° e 86° e $Sb - In - Sb$ os picos ficam em torno de 109° e 92° . O valor médio para esse ângulo de ligação é 105° . Esses ângulos são consistentes com os ângulos calculados para as distâncias do 1° e 2° vizinhos e seu espalhamento.

Relembrando do que foi discutido na seção 2.5 do capítulo 2, temos que, enquanto os resultados experimentais dão informação direta no espaço q , a simulação

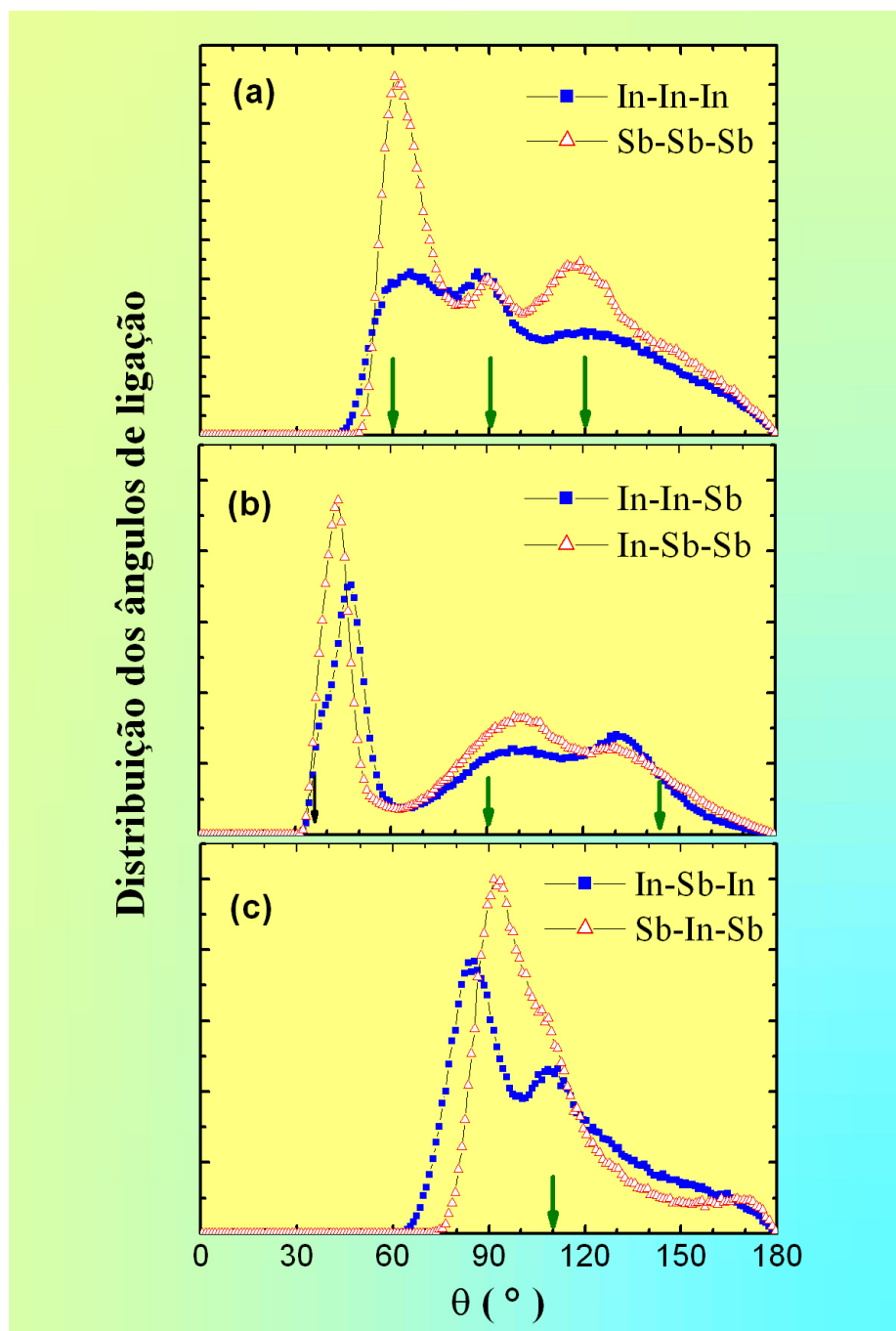


Figura 5.2: Distribuição angular para a fase amorfa, usando a distância $In - In = 4.7 \text{ \AA}$, $In - Sb = 3.7 \text{ \AA}$ para calcular a distribuição angular de um sistema com 64000 partículas à 300 K.

de Dinâmica Molecular dá a informação direta no espaço r . Das trajetórias de Dinâmica Molecular, podemos calcular o fator de estrutura estático através da transformada de Fourier dos correspondentes pares de função distribuição [37].

Na Fig.5.3(a) é mostrado o fator de estrutura estático obtido da simulação DM com 64000 partículas (curva em vermelho) e do experimento de difração de raios-X (curva em azul) a 300K [42]. A Fig.5.3(b) mostra a função $qI(q) = q(S(q)-1)$ onde é possível ver a estrutura para valores grandes de q . Tal estrutura é devida à correlação de curto alcance no espaço r , principalmente as unidades tetraédricas do InSb. A concordância entre essas curvas é boa, principalmente na sua posição de pico, forma e comprimento. E recordando que a Simulação por Dinâmica Molecular fornece informação no espaço r , e os dados de difração são coletados no espaço recíproco, e conseqüentemente, para comparar o modelo e experimento, é necessário fazermos uma transformada de Fourier. Como apontado por A.Wright [43] o caminho correto para comparar resultados simulados e experimentais é feita através de um fator R_x calculando o desvio entre $T_{modelo}(r)$ e $T_{exp}(r)$ sendo $T(r) = 4\pi\rho g(r)$. Seguindo essa idéia, podemos comparar diretamente o resultado da Simulação de Dinâmica Molecular e os dados experimentais obtidos na literatura, calculando o fator R_x não no espaço real r mas diretamente no espaço recíproco q . Dessa forma, o fator R_x , em termos do fator de estrutura estático, é definido como:

$$R_x = \left(\frac{\sum_i (S_{exp}(q) - S_{DM})^2}{\sum_i S_{exp}^2} \right)^2. \quad (5.1)$$

Desprezando os valores menores que 1.1 \AA^{-1} para os quais experimentalmente ocorrem valores negativos não físicos, resulta $R_x = 10.5\%$ ao longo de todos os valores experimentais de q .

O efeito de tamanho finito torna-se evidente no fator de estrutura estático. Similar estudo foi realizado por Nakano *et al.* [44]. Esse forte efeito de dependência com o tamanho é mostrado na Fig.5.4(a), para o fator de estrutura estático do espalhamento de nêutrons calculado para 3 tamanhos de sistemas. A variação da altura do primeiro pico no $S_N(q)$ como uma função do número de partículas da simulação

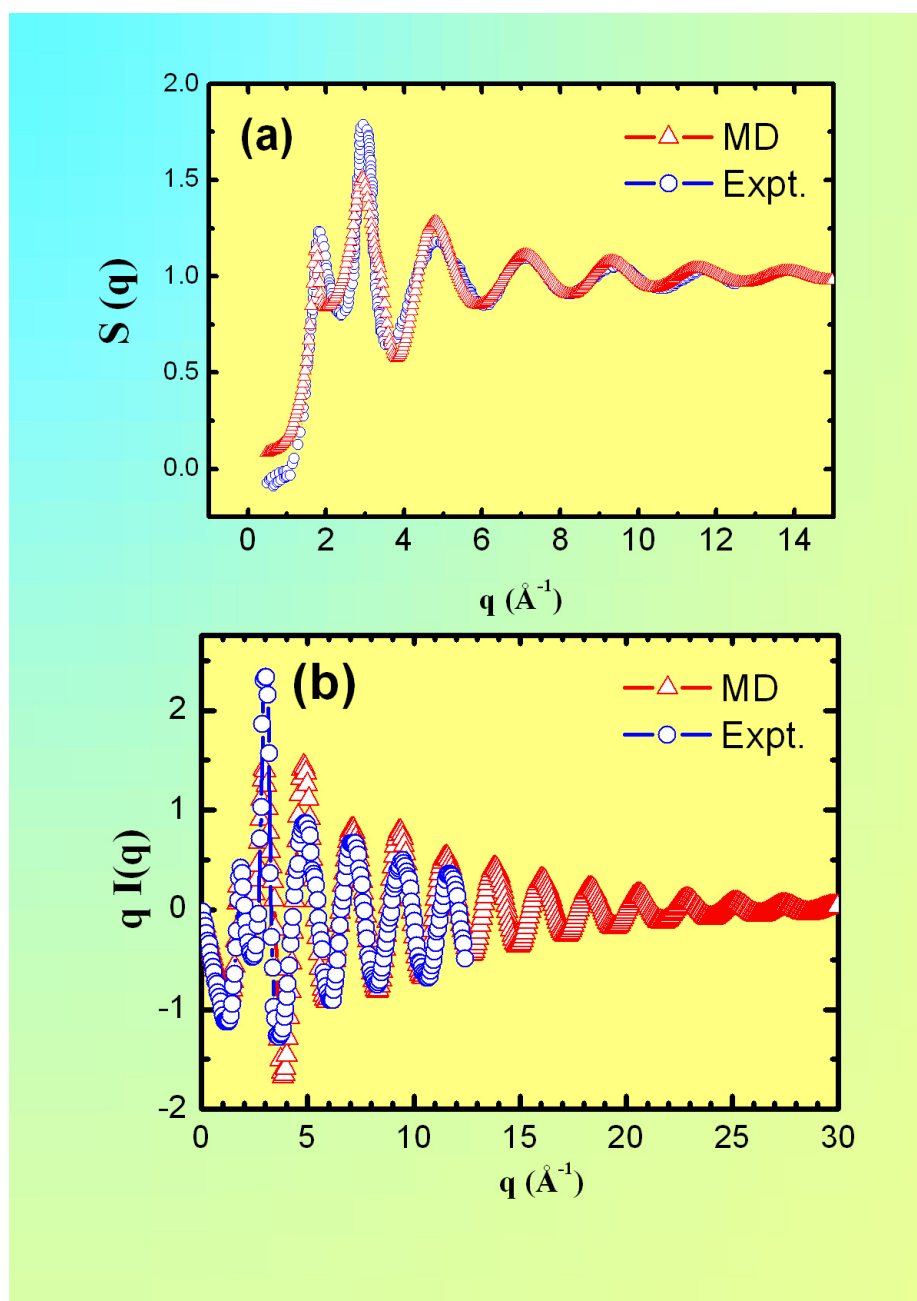


Figura 5.3: (a) Fator de estrutura estático do amorfo InSb. Resultado da Dinâmica Molecular para um sistema de 64000 partículas a 300K, e resultado experimental de difração de raio-X [42], (b) comparação com a função $qI(q) = q(S(q) - 1)$.

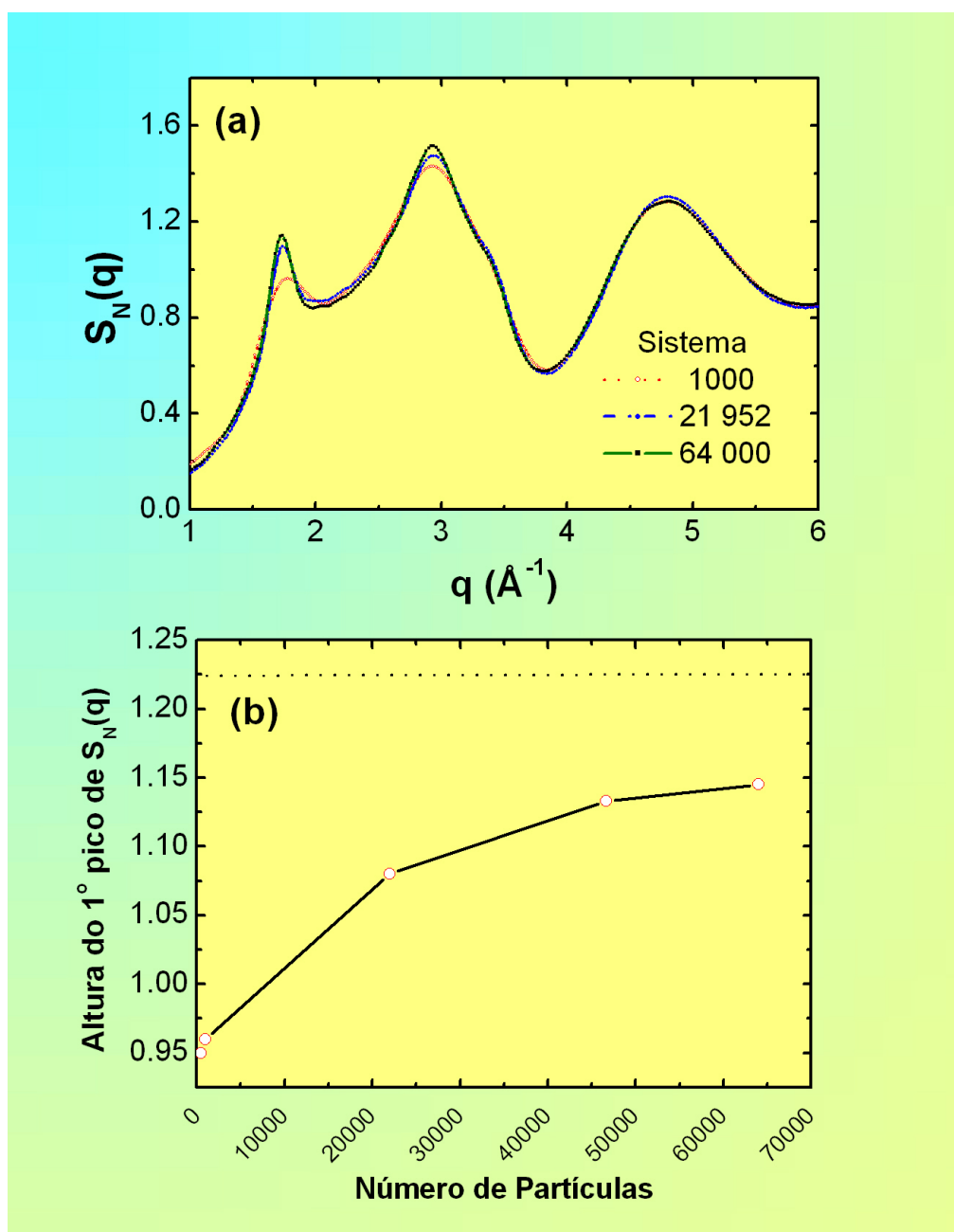


Figura 5.4: (a) Resultados da Simulação por Dinâmica Molecular do fator de estrutura estático do espalhamento de nêutrons do amorfo InSb a 300 K para sistema com 1000, 21952 e 64000 partículas. (b) A altura do primeiro pico em $S_N(q)$ como função do número de partículas, a curva tracejada representa o primeiro pico do fator de estrutura estático do espalhamento de nêutrons.

(conseqüente do tamanho do sistema) é mostrado na Fig.5.4(b). Embora a altura do primeiro pico esteja convergindo para o caso experimental (veja a Fig5.4(b)), a simulação com 64000 partículas não é suficiente para reproduzir corretamente essas características e conseqüentemente o decaimento do valor de R_x .

O decaimento da altura do primeiro pico de $S(q)$ para sistemas de tamanho pequeno pode ser entendido da seguinte forma. O fator de estrutura estático é calculado da transformada de Fourier dos pares da função distribuição que devem terminar no valor máximo de R_{max} (infinito numérico), normalmente metade da caixa de simulação, devido ao uso de condições periódicas. Desse modo, o fator de estrutura parcial é dado por

$$S_{\alpha\beta}(q) = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi\rho(c_\alpha c_\beta)^{1/2} \int_0^{R_{max}} (g_{\alpha\beta}(r) - 1) \times \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr,$$

e o fator de estrutura estático total é dado por

$$S(q) = \sum_{\alpha\beta} (c_\alpha c_\beta)^{1/2} S_{\alpha\beta}(q), \quad (5.2)$$

onde $c_{\alpha\beta}$ é a concentração de cada espécie.

Escolhendo diferentes cortes de máximos de R_{max} na equação acima é possível ver que o primeiro pico em $S(q)$ decresce com o decaimento de R_{max} (como observado para sistemas de menor tamanho), e desaparece se R_{max} é menor que 7 Å. Podemos concluir que o primeiro pico no fator de estrutura estático é devido principalmente à estruturas intermediárias maiores que 8 Å.

Na Fig.5.5 reuniu-se os fatores parciais de estruturas estática $S_{\alpha\beta}(q)$ onde podemos inferir que a origem do primeiro e segundo pico no $S(q)$ são devidos a todas as correlações parciais.

Finalmente, informações adicionais sobre a topologia do estado amorfo podem ser obtidas através da análise de anéis. Um anel é definido como um caminho fechado mais curto sobre as ligações entre os átomos. A Tabela5.3 mostra a distribuição dos anéis para o amorfo InSb a 300 K. A existência de um duplo anel explica a

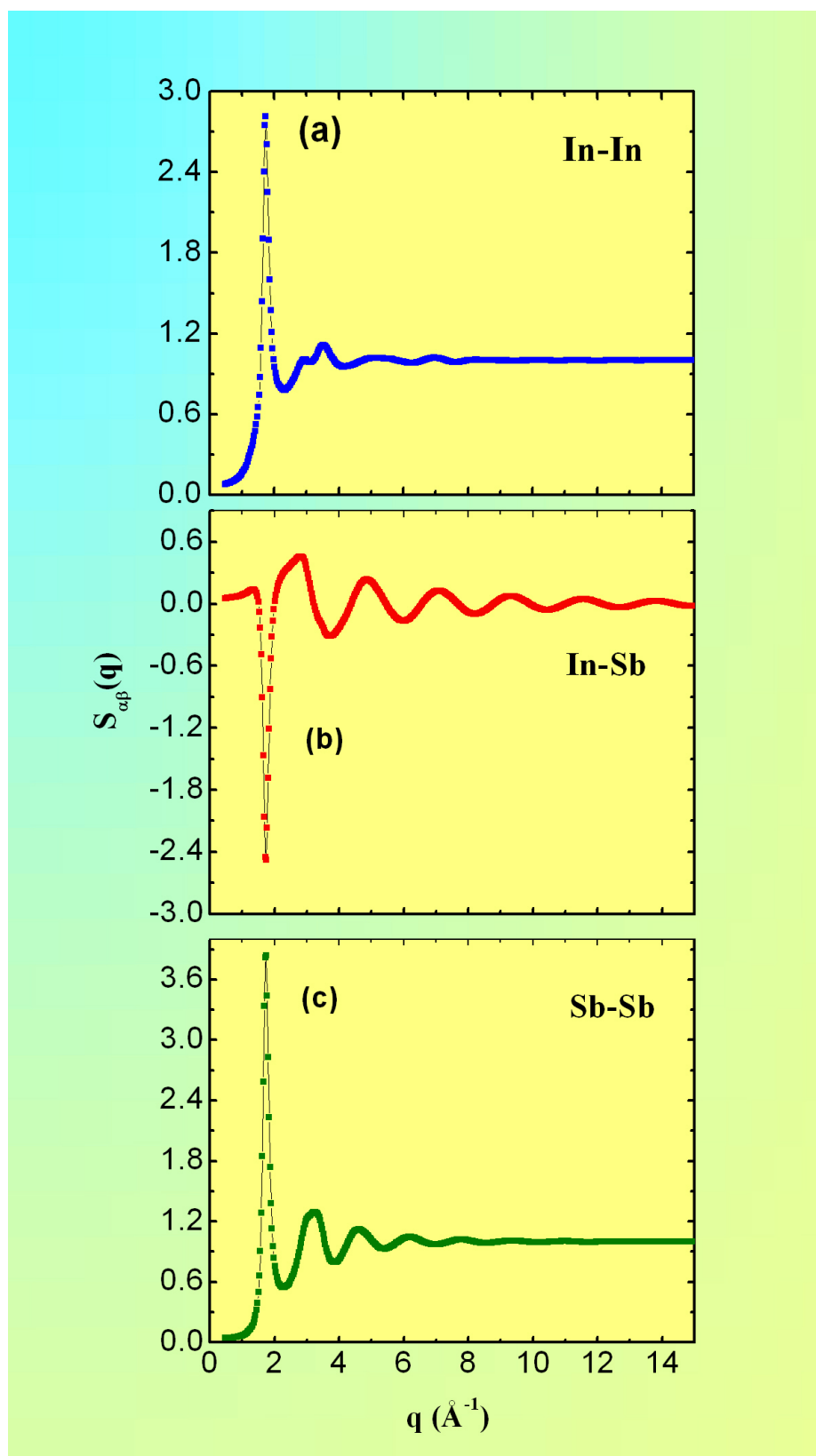


Figura 5.5: Fator de estrutura estático parcial para a fase amorfa para 64000 partículas, a 300 K: (a) $S_{\text{In-In}}(q)$, (b) $S_{\text{In-Sb}}(q)$ e (c) $S_{\text{Sb-Sb}}(q)$.

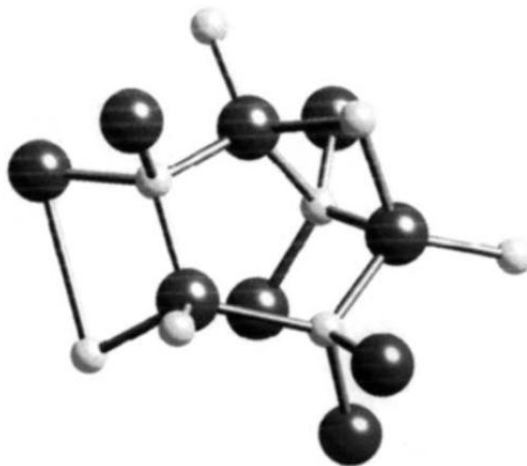


Figura 5.6: *Imagem instantânea de anéis com 2 e 3 pares de InSb. As esferas pequenas e grandes representam os átomos In e Sb, respectivamente.*

distribuição angular em torno de 90° e também as duas distâncias In-In. Não existe nenhum anel acima do sexto e somente uma fração muito pequena de anéis de tamanho 5. Isto significa que a densidade da fase amorfa não é muito diferente da fase cristalina. Na Fig.5.6 temos a representação de um anel de tamanho 2 e de tamanho 3.

Tabela 5.3: Distribuição de anéis com diferentes tamanhos no cristal e no amorfo InSb.

	Estatísticas de anéis					
	2	3	4	5	6	7
Cristal (%)	–	100	–	–	–	–
Amorfo (%)	22.9	59.4	17.5	0.2	–	–

Capítulo 6

Um Estudo do Material CdTe

Os compostos semicondutores dos grupos $II - VI$ são materiais muito importantes por exibirem importantes aplicações tecnológicas tais como: detetores de radiação à temperatura ambiente, detetores de infravermelho de alta performance, e dispositivos eletro-ótico entre outros [45]. Recentemente, os semicondutores cristalinos auto-montados de nano-fios têm mostrados forte luminescência, tal característica pode ser aplicada a muitos dispositivos fotônicos [46]. Como os outros semicondutores do grupo $II - VI$, CdTe pode existir em duas estruturas cristalinas: Blenda de zinco (cúbica) e wurtzite (hexagonal). O CdTe permanece um semicondutor na fusão [47]. Embora os aspectos experimentais e tecnológicos dos materiais sejam muito bem desenvolvidos, e apesar do advento do grande poder computacional, poucos modelos foram propostos a fim de descrever as propriedades para este sistema. Mesmo com o paralelismo da técnica computacional, o estudo via primeiros princípios da escala atômica é ainda difícil de ser aplicado, e somente a simulação de sistemas pequenos foi relatada [48]. Por outro lado, os potenciais de interação fenomenológicos têm demonstrado muitos bons resultados em muitos diferentes aspectos como: reconstrução de superfície, propagação de rachadura nas estruturas, propriedades mecânicas e vibracionais em fases cristalinas e amorfas, como também nas simulações de grande escala [49]-[54].

Neste capítulo iremos abordar o estudo sobre o material CdTe, o potencial in-

Tabela 6.1: Parâmetros usados no potencial de interação do composto $CdTe$. As unidades estão, energia em (*ergs*) e distância em (*angstrom*).

Parâmetros para dois corpos			
	$Cd - Cd$	$Cd - Te$	$Te - Te$
$A_{\alpha\beta}(\text{erg})$	1.5100×10^{-11}	1.5100×10^{-12}	1.5100×10^{-12}
$Z_{\alpha\beta}$	$0.3700e^2$	$-0.3700e^2$	$0.3700e^2$
$D_{\alpha\beta}(\text{\AA}^3)$	$1.6428e^2$	$5.2022e^2$	$8.7616e^2$
$W_{\alpha\beta}(\text{erg}\cdot\text{\AA}^6)$	0.0	1.8072×10^{-9}	0.0
$\eta_{\alpha\beta}$	7	9	7
$\lambda = 6.5(\text{\AA})$	$\xi = 4.25(\text{\AA})$	$r_{cut} = 10.0(\text{\AA})$	$e = \text{carga do elétron}(\text{esu})$
Parâmetros para três corpos			
	$Cd - Te - Cd$	$Te - Cd - Te$	
$B_{ijk}(\text{erg})$	2.287×10^{-12}	2.287×10^{-12}	
$\bar{\theta}_{ijk}$	109.47	109.47	
C	40.0	40.0	
$rc = 3.819(\text{\AA}) ; r3 = 3.820(\text{\AA}) ; \lambda = 1.0$			

teratômico é proposto para estudar as propriedades estruturais, mecânicas e termodinâmica do telureto de cádmio cúbico.

6.1 Parâmetros do potencial

O potencial de interação é do tipo descrito no capítulo 3 desta tese, em particular o potencial proposto por Vashishta-Rahman [30] tem sido usado com grande sucesso para descrever as propriedades de vários semicondutores tetraédricos [54]. O ajuste dos parâmetros no potencial são determinados sobre uma base de dados que contém os raios iônicos, constante de rede e polarizabilidade, e de acordo com o ajuste obtemos a energia de coesão, constantes elásticas e módulo volumétrico do modelo, estes dados estão listados na Tabela 6.1.

Através desses parâmetros de *calibre* conseguimos obter as propriedades físicas que caracterizam o material CdTe.

6.2 Resultados e Discussão

As simulações foram feitas com um sistema de 1000 partículas (500 Cd + 500 Te), usando os ensembles microcanônico (*NVE*) e isoentálpico-isobárico (*HNP*). Usamos condições periódicas de contorno e utilizamos o algoritmo de velocity Verlet para a integração numérica com um passo de 2.177×10^{-15} s.

6.2.1 Temperatura $T = 0$ K

Para obtermos os parâmetros de calibre no potencial foi necessário efetuar alguns cálculos a $T = 0$ K. A importância deste cálculo está em obter as propriedades físicas que caracterizam o material, ou seja, estamos checando se realmente estes parâmetros descrevem o material em estudo.

Na Fig.6.1 mostramos a energia por partículas como uma função do volume por partícula para o CdTe nas estruturas blenda de zinco e NaCl. Estas curvas foram também plotadas com a equação de estado de Murnaghan ¹ no qual obtemos o parâmetro de rede de equilíbrio, energia de coesão, módulo volumétrico e sua primeira derivada. Os resultados estão resumidos na tabela6.2.

A reta tangente entre as duas curvas mostrado na Fig.6.1 estima a pressão de transição entre as duas estruturas em torno de 3.2 GPa, que está em excelente acordo com os resultados experimentais [56].

¹A equação de estado obtido por Murnaghan é dado por

$$E(V) = \frac{B_o V}{B'_o(B'_o - 1)} \left[B'_o \left(1 - \frac{V_o}{V} \right) + \left(\frac{V_o}{V} \right)^{B'_o} - 1 \right] + E(V_o),$$

onde B'_o é a derivada do módulo volumétrico, B_o é o módulo volumétrico, V_o é o volume inicial e $E(V_o)$ é a energia para este volume inicial.

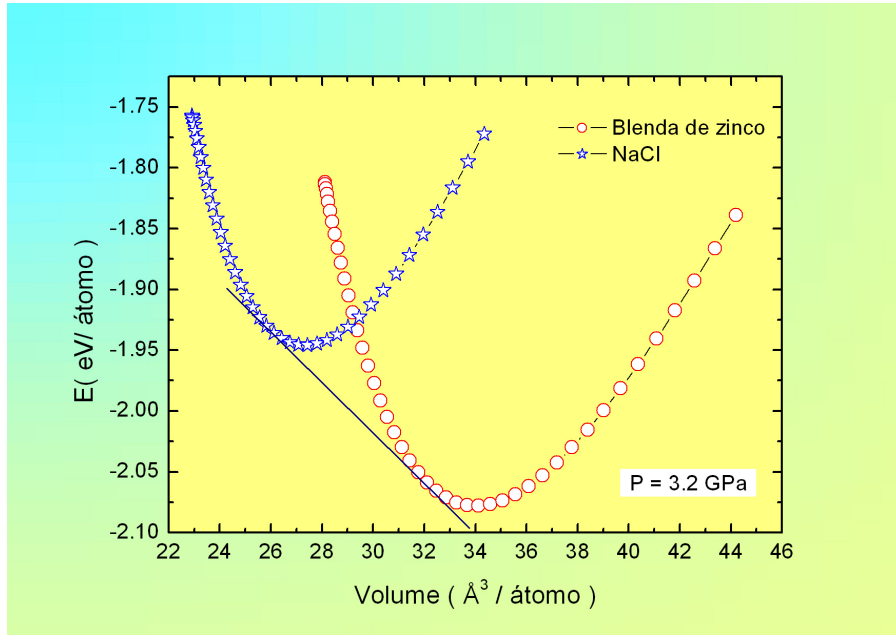


Figura 6.1: *Energia versus volume para o CdTe cristalino calculado com o potencial proposto à $T = 0$ K. Círculos representam a estrutura blenda de zinco e estrelas a estrutura NaCl. A partir da tangente comum entre as curvas é estimado a pressão de transição, $P = 3.2$ GPa.*

6.2.2 Transição Sólido - Líquido

Iniciamos o processo de aquecimento do material CdTe a 100 K, a partir daí o aquecemos a uma taxa de 4.59 K/ps. Isto foi feito nos ensembles microcanônico (NVE) e isobárico-isoentálpico (HNP). O sistema foi aquecido com 10000 passos de tempo de 100K, e termalizado por 20000 passos de tempo. A Fig.6.2 mostra a curva da energia por partícula como uma função da temperatura para os dois ensembles simulados. Como esperado a temperatura de fusão está dentro da faixa de temperatura experimental [57], ficando em torno de 1464 K para o NVE e 1127 K para o HNP .

À temperatura de 300 K temos que a função de correlação de pares $g(r)$ nos fornece os picos esperados para o sistema, veja a Fig.6.3. Na Tabela6.3 mostramos

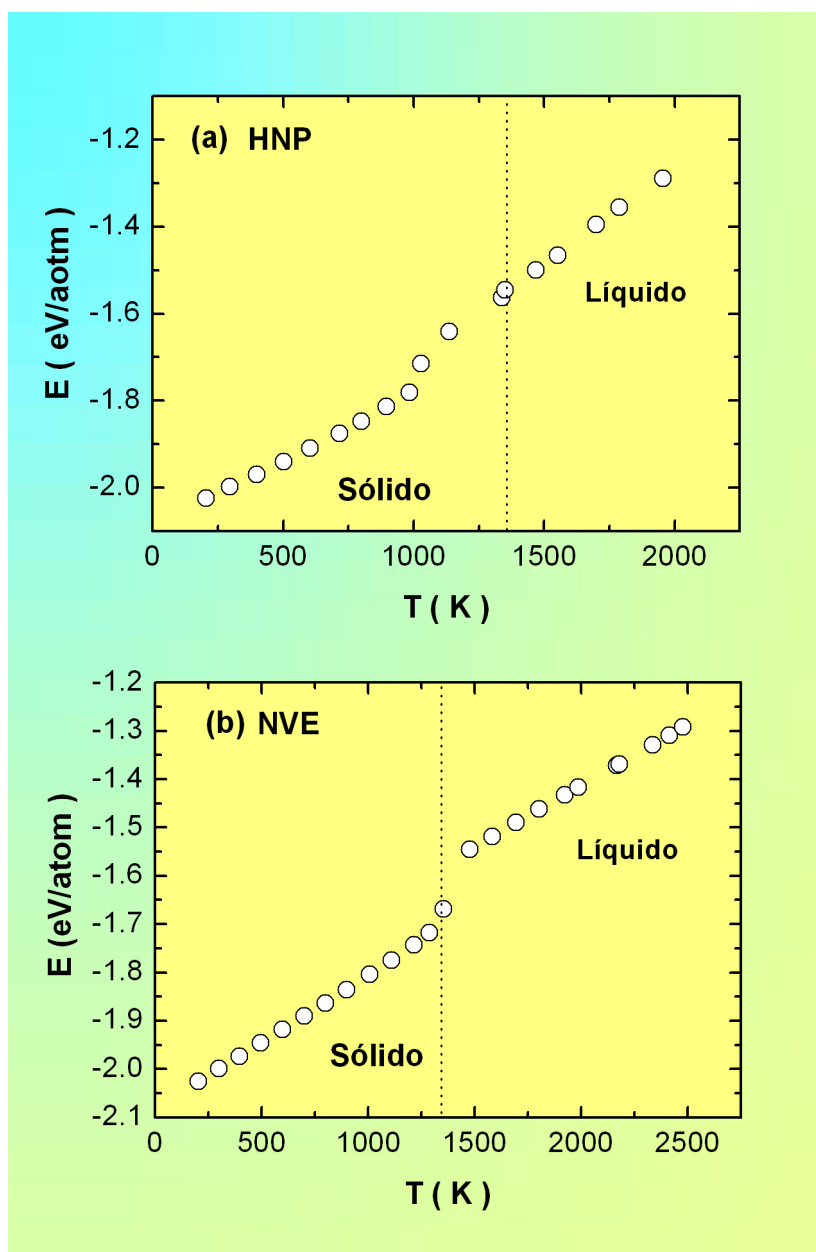


Figura 6.2: Energia total por partícula como função da temperatura para o CdTe. A linha vertical representa o valor experimental da fusão, em torno de 1370K [57]. (a) Ensemble HNP, (b) Ensemble NVE.

Tabela 6.2: Resultados da Dinâmica Molecular (DM), plote da equação de estado de Murnaghan, comparados com resultados experimentais e teóricos (Refs. & [57], # [59] e * [60]) e outro modelo \diamond [55] para a rede cúbica blenda de zinco e NaCl do CdTe.

	Blenda de zinco			Rocksalt	
	DM	Murnaghan	Experimento	Murnaghan	Calculado
$a(\text{Å})$	6.481	6.482	6.489*; 6.41&	6.024	5.932 \diamond
$E_{\text{coesão}}(eV/atom)$	2.078	2.076	2.06*	1.945	—
$B(GPa)$	49.2	47.5	49.17&	52.81	69.0 \diamond
$B'(GPa)$	—	6.971	6.4#	6.57	5.1 \diamond
$C_{11}(GPa)$	61.6	—	55.7 – 61.5&	—	—
$C_{12}(GPa)$	43.0	—	38.4 – 43.0&	—	—
$C_{44}(GPa)$	46.4	—	19.6 – 20.95&	—	—

os resultados da DM e experimentos [57].

Dentro da faixa que compreende temperaturas entre 200 K e 500 K, veja a Fig.6.2, o calor específico calculado é $3.09k_B$, que corresponde ao valor esperado para altas temperaturas, que é o resultado clássico de Dulong-Petit $3k_B$ com um erro menor que 3%.

Tendo descrito as propriedades estruturais do CdTe na fase sólida iremos, a partir desse ponto, tratar do CdTe na fase líquida. Simular as propriedades de se-

Tabela 6.3: Primeiros picos da função de correlação de pares $g(r)$ para o CdTe cúbico na estrutura blenda de zinco à 300 K, juntamente com os resultados obtidos experimentalmente [57].

Pico	DM(Å)	Experimento(Å)
1°	2.799	2.806
2°	4.580	4.582
3°	5.372	5.373
4°	6.482	6.481

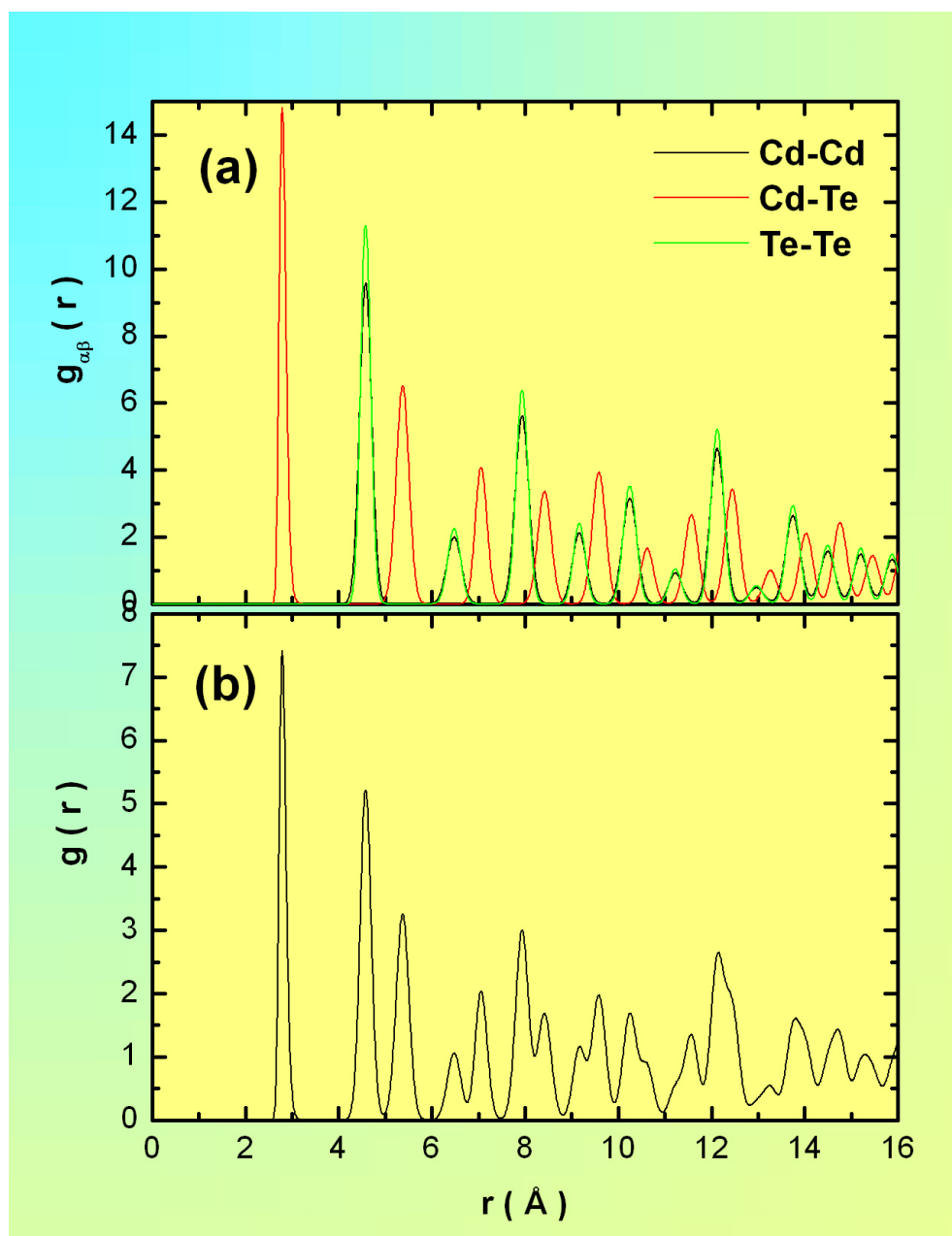


Figura 6.3: Correlação de pares para o CdTe à 300 K. (a) Parcial; (b) Total.

micondutores líquidos é um problema difícil uma vez que os líquidos não possuem nenhuma ordem de simetria inerente ou na escala de longo alcance. Podemos somente caracterizá-los por meio de uma amostra estatística, um ensemble, por um período de tempo computacional bastante longo. O CdTe é um semiconductor do grupo $II - VI$ que, na fase líquida possuem propriedades completamente diferentes daquelas do líquido do grupo IV e dos semicondutores dos grupos $III - V$. À baixa temperatura as fases dos elementos dos grupos IV (Si, Ge, α -Sn) são semicondutores de coordenação 4, mas a altas temperaturas ($T > 292$ K para Sn e acima do ponto de fusão para Si e Ge) estes elementos tornam-se de coordenação 6 e passam a ser metálicos. No experimento com espalhamento de nêutrons, Gaspard *et al.* [61], confirmam que o CdTe líquido conserva sua ordem de curto alcance com o número de coordenação permanecendo em torno de ~ 4 . Uma regra empírica formulada por Joffe e Regel [62] nos diz que os semicondutores na fusão ou amorfos retêm suas propriedades de semicondutores, apesar da destruição da ordem de longo alcance, ficando somente a ordem de curto alcance da fase cristalina preservada.

Um parâmetro que foi medido por Gaspard *et al.* [61] é a razão entre as posições dos primeiros dois picos q_2/q_1 do fator de estrutura estático. Os valores compreendidos entre 1.65 e 1.80 são atribuídos aos líquidos metálicos normais [63] e para os semicondutores amorfos de coordenação 4 [64]. Uma estrutura com coordenação 6 resulta em uma altura significativa do valor de q_2/q_1 , tipicamente da ordem entre (2 – 2.1). De fato, o valor da razão para o germânio, Ge, é 2, para o silício, Si, 2.07 e para a liga composta GaAs 2.01. Gaspard [61] encontrou 1.72 para o CdTe, enquanto que em nossa simulação, com 1000 partículas, encontramos um valor de 1.69.

Na Fig.6.4(a), mostramos o fator de estrutura estático obtido pelo experimento [61] e pela nossa simulação para o CdTe líquido. A curva em vermelho descreve a nossa simulação, que foi feita a 1400 K, em azul o resultado de Gaspard *et al* feito através de espalhamento de nêutrons à 1373 K. Na Fig.6.4(b) temos a comparação da função de correlação de pares total $g(r)$ e também temos a confirmação de que, o

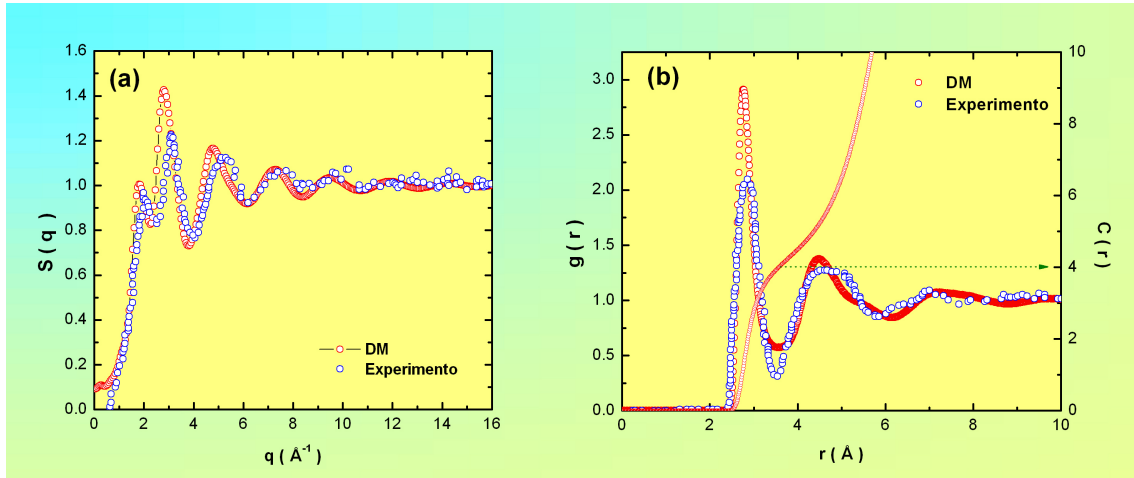


Figura 6.4: (a) Fator de estrutura estático, $S(q)$ e (b) função de correlação de pares $g(r)$ e número de coordenação para o $CdTe$ líquido, curva em vermelho DM e curva em azul experimento [65].

$CdTe$ líquido, preversa a sua ordem de curto alcance com o número de coordenação ficando em torno de 4.

Outra forma de constatar que o $CdTe$ líquido permaneceu com a sua ordem de curto alcance é analisar a distribuição dos ângulos de ligação, Fig.6.5, formados entre os átomos $Te - Cd - Te$. Através desta análise, vemos que esta distribuição fica em torno do valor esperado, ângulos da forma cristalina, dando um valor médio em $\approx 109^\circ$, tal ângulo corresponde a coordenação de um tetraedro e a baixa desordem indica que o $CdTe$ retêm sua ordem de curto alcance acima da fusão. Isto concorda com a pequena mudança da entropia medida na transição sólido-líquido [66].

6.2.3 Vidro e recristalização

Os últimos anos têm mostrado que a simulação computacional é uma ferramenta importante para o estudo das estruturas e da dinâmica de líquidos e vidros, e que proporciona uma extensão muito útil de investigações experimentais de sistemas. A razão principal para o sucesso das simulações é baseada em dois fatos: Primeiro

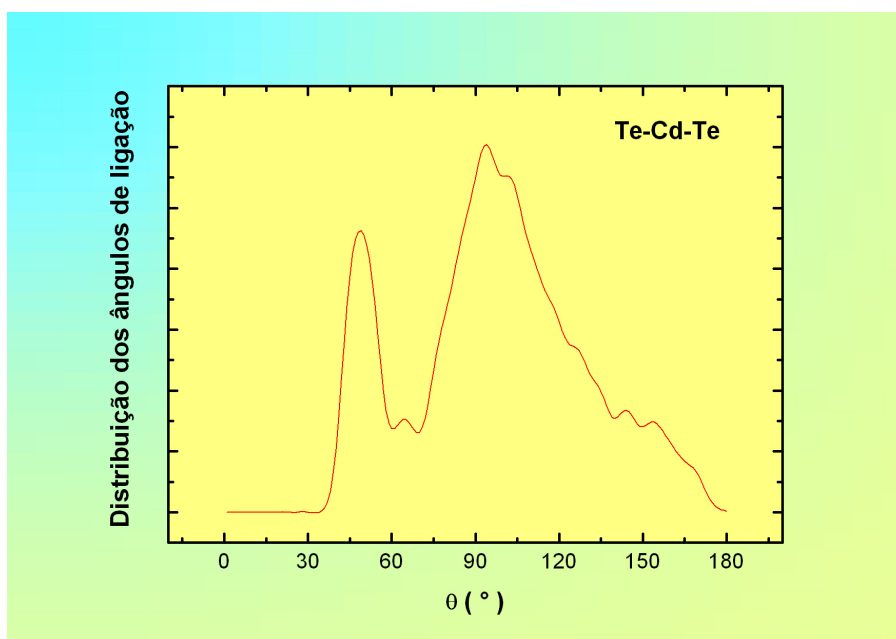


Figura 6.5: *Distribuição dos ângulos de ligação para o CdTe líquido à 1400 K.*

ela permite que possamos investigar a estrutura de sistemas num completo detalhe microscópico e, em segundo, para a maioria dos sistemas atômicos, muitos fenômenos dinâmicos de interesse ocorrem em uma escala de tempo acessível às simulações, entre 10^{-12} e 10^{-7} s. É esta escala do tempo em que muitos dos recentes trabalhos na dinâmica de líquidos têm sido focalizados [68].

Se em um líquido a temperatura for diminuída de forma que o tempo de relaxação do sistema exceda a escala de tempo da experiência ou da simulação computacional, o sistema cairá fora do equilíbrio e submeter-se-á a uma transição vítrea. Assim o vidro resultante é uma estrutura que está fora do equilíbrio e suas propriedades, em geral, dependem de que maneira foi produzido, ou seja, a taxa com que a amostra foi resfriada ou comprimida. Tais dependências foram constatadas, certamente, nas experiências e em simulação computacional. Por exemplo, na literatura têm-se demonstrado tanto através de experiências [69, 70] como por simulação computacional [71, 72, 73] que a densidade ou a temperatura de transição vítrea depende da taxa de resfriamento.

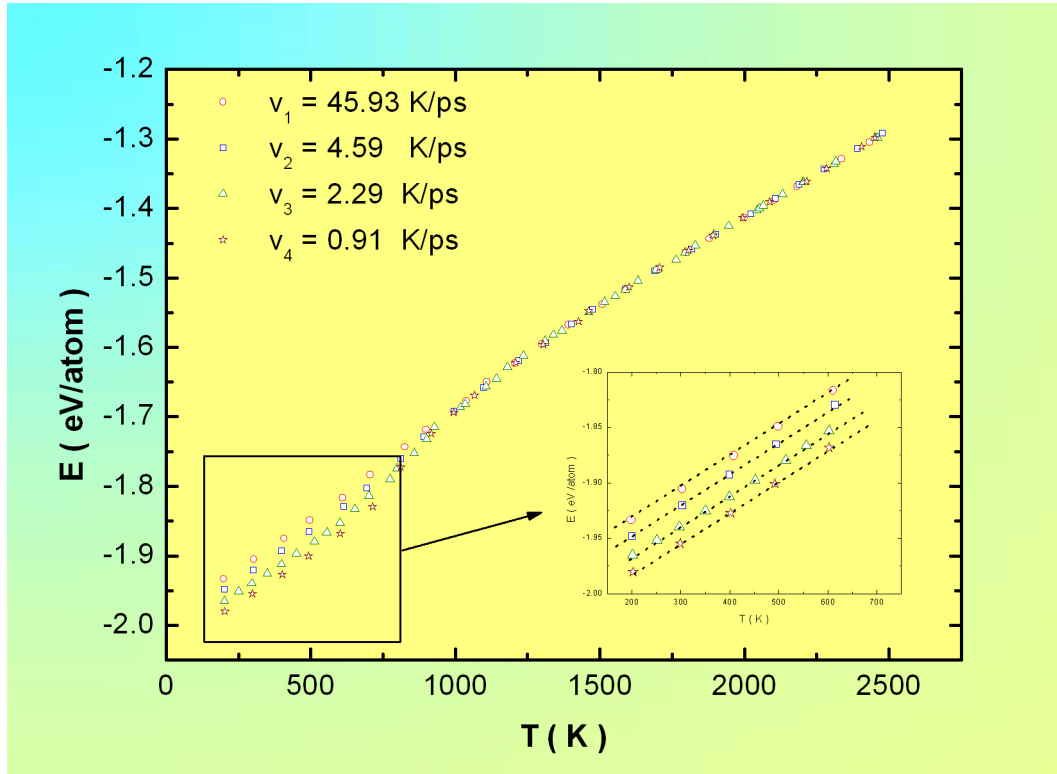


Figura 6.6: Dependência da energia de coesão com a temperatura para várias taxas de resfriamento. Em detalhe as curvas indicam que as taxas de resfriamento levam a criação de quatro estruturas vítreas distintas.

Iniciamos o resfriamento do líquido super-aquecido a uma temperatura de 2500 K, no ensemble NVE , neste ensemble fizemos um controle de temperatura através de um rescalonamento das velocidades à cada $100\Delta t$ ($\Delta t = 2.177fs$), por um período que varia, de acordo com o passo de tempo, em cada rodada na simulação desejada. Este tempo de simulação desejado citado é o passo que irá controlar a rapidez do nosso resfriamento. O resfriamento foi inicialmente feito com quatro taxas ², $v_1 = -45.93, v_2 = -4.59, v_3 = -2.29$ e $v_4 = -0.91K/ps$. A Fig.6.6 mostra o comportamento dos quatros resfriamentos. Note que, dependendo da taxa empregada, obtemos diferentes vidros, quanto mais lento for o resfriamento (veja a Fig.6.6) mais

²O valor negativo respresenta simplesmente um *resfriamento*.

organizado o vidro será, ou seja, menos metaestável.

Na Fig.6.7 temos a função correlação de pares para os quatro vidros: (a) $v_1 = -45.93$, (b) $v_2 = -4.59$, (c) $v_3 = -2.29$ e (d) $v_4 = -0.91K/ps$. Neste gráfico, percebemos que quanto mais lento é o resfriamento teremos, conseqüentemente, diferentes formas morfológicas para o sistema.

Através dos resultados obtidos com estes quatro tipos de resfriamento, realizamos um, em particular, a uma taxa 100 vezes menor que o primeiro refriamento, ou seja $v = -0.459K/ps$, Fig.6.6 e Fig.6.7(a). A Fig.6.8 mostra a recristalização do líquido, cujo resfriamento foi com a taxa acima citada, em comparação com o aquecimento e com a primeira taxa de resfriamento do líquido.

Na Fig.6.9, temos a função de correlação de pares parciais a $300K$ para os casos: (a) aquecimento sólido \rightarrow líquido, (b) resfriamento líquido \rightarrow sólido (vidro) e (c) resfriamento líquido \rightarrow sólido (cristal). A Fig.6.9 confirma que realmente o líquido se re-cristalizou, com a taxa de $-0.459K/ps$ empregada no resfriamento.

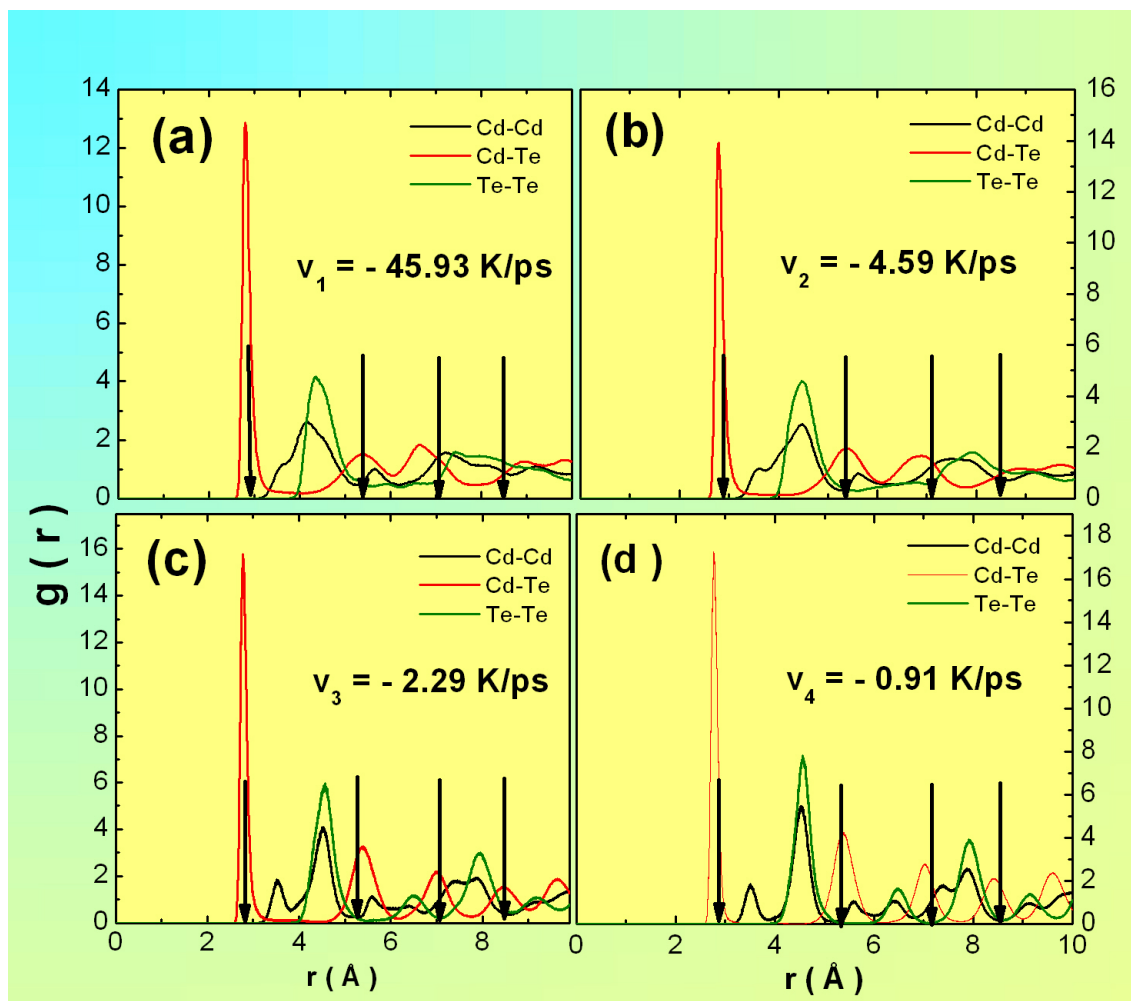


Figura 6.7: Função de correlação de pares parcial para o vidro CdTe à $T = 200$ K: (a) $v_1 = -45.93$, (b) $v_2 = -4.59$, (c) $v_3 = -2.29$ e (d) $v_4 = -0.91$ K/ps. As setas representam as posições no cristal.

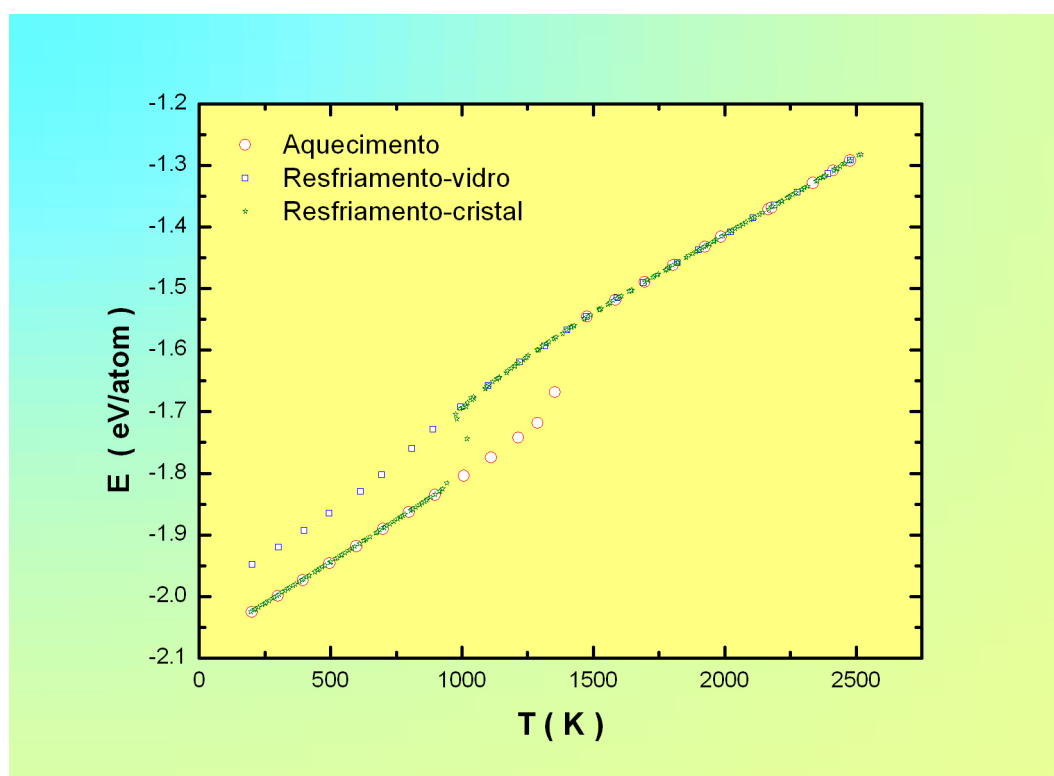


Figura 6.8: Energia versus temperatura para o CdTe durante aquecimento curva em vermelho (círculo), com taxa de aquecimento de $+4.59$ K/ps, e durante resfriamento em azul (quadrado) a uma taxa de -45.93 K/ps e em verde (estrela) a uma taxa de -0.459 K/ps (recristalização).

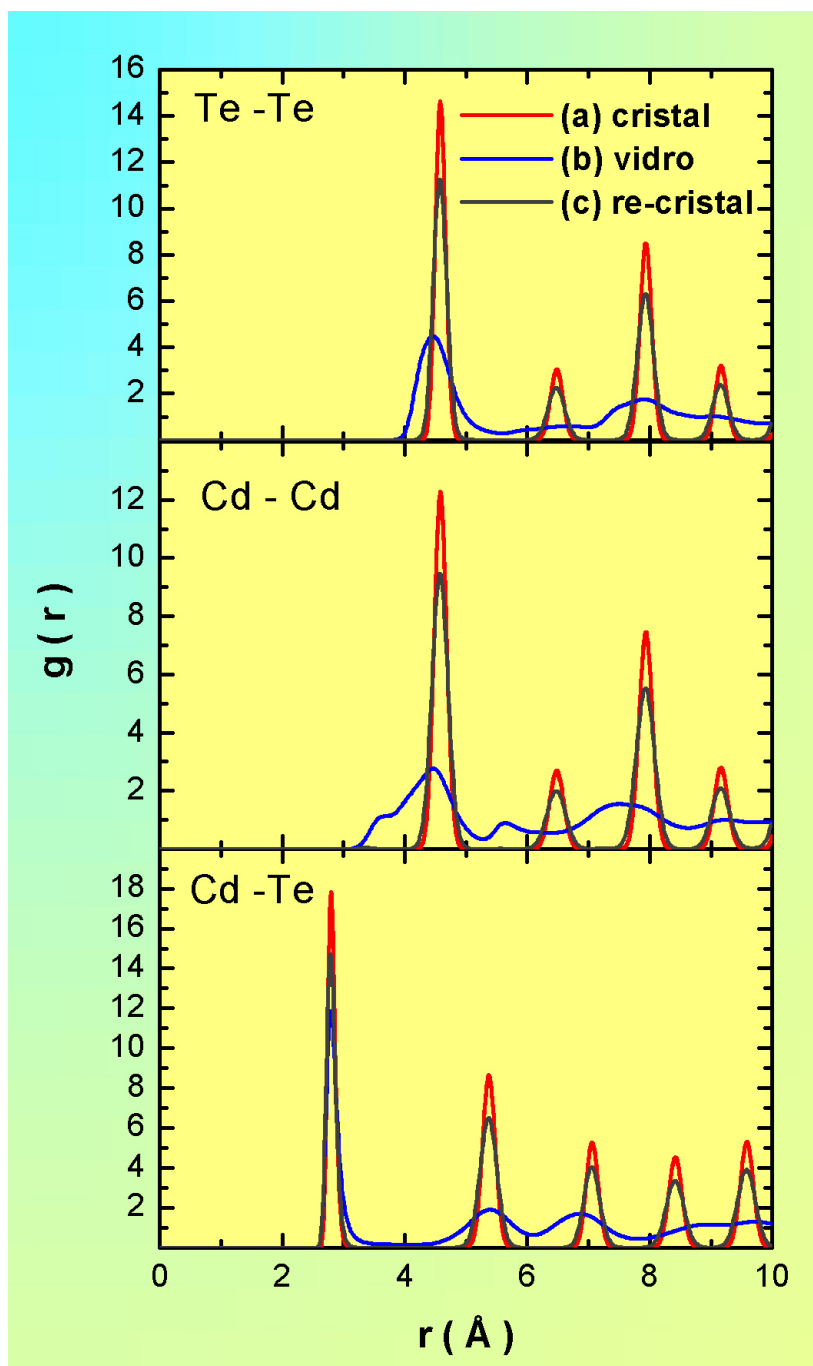


Figura 6.9: Função correlação de pares parcial à 300 K, Te-Te, Cd-Cd e Cd-Te, (a) curva em vermelho representa o cristal, (b) curva em azul representa o vidro e (c) a curva em verde representa o cristal obtido do resfriamento.

6.2.4 Transformação Estrutural Induzida por Pressão

Materiais submetidos a altas pressões ocorrem no centro do planeta e em estrelas, e em ambos ocorrem explosões de forma natural. Alta pressão pode também ser aplicada à pequenas amostras dentro de um laboratório com um certo controle usando dispositivos tais como *célula de diamante de alta pressão* (DAC)³. A aplicação de pressão estática em um DAC é um parâmetro variável, que permite estudos sistemáticos das propriedades dos sólidos em função das distâncias interatômicas.

Um dos fenômenos de interesse que pode ocorrer aplicando pressão é uma súbita mudança no arranjo dos átomos, isto é, uma mudança de fase estrutural. A energia dos possíveis arranjos de diferentes átomos varia sob a compressão, e em algum estágio torna-se favorável para que o material mude o tipo de arranjo atômico. Uma transição de fase acontece se a mudança for descontínua no volume e com uma mudança na simetria do cristal. As pressões aplicadas em um DAC podem conduzir a uma redução no volume por mais do que um fator 2, causando mudanças enormes à ligações interatômicas. As propriedades das fases de alta pressão podem ser muito diferentes daquelas sob circunstâncias normais.

Como vimos na seção 5.2, a estrutura mais estável é a blenda de zinco (zb). Experimentalmente em $T = 300\text{ K}$, com aplicação de pressão, ocorre uma transição direta blenda de zinco para NaCl (zb-NaCl) em $P = 3.5\text{ GPa}$ [74]. Estudos posteriores mostraram que essa transformação estrutural se dá através de uma fase intermediária denominada de “pseudo-cinnabar”, pois possui uma coordenação $4 + 2$, ao invés de uma coordenação 4 do composto $\alpha - \text{HgS}$ (cinnabar verdadeira). É válido ressaltar que a estabilidade desta fase “pseudo-cinnabar” é muito pequena [75, 76] e conforme a aplicação de pressão avança o número de coordenação do sistema se aproxima de 6. Uma outra transição foi observada em $P \simeq 10\text{ GPa}$ [77]. Tal estrutura é do tipo $Cmcm$ de sítio ordenado [78] e é relatada na literatura como sendo uma $\beta - \text{Sn}$.

³Do inglês é chamado de *diamond anvil cell* (DAC), que por simplicidade usaremos esta sigla no nosso texto.

Martíz-García *et al* [79], estudaram o diagrama de fase p-T do $CdTe$ em 1999, dentro de uma região até 5 GPa e até uma temperatura próxima de 1200 K . Com o aumento da temperatura, o campo de estabilidade da fase cinnabar diminui até que desaparece no ponto triplo da coexistência das três fases I (blenda de zinco), II (cinnabar), e III ($NaCl$), que de acordo com os autores está situado em 2.6 GPa e a 735 K . De fato, acima de 773 K , a transição ocorre direta da fase blenda de zinco para $NaCl$.

O nosso estudo da transformação estrutural foi realizada com a temperatura fixa em $T = 900$ K e aplicamos pressão na taxa de 1 GPa por 65.31 ps. A evolução dos vetores da célula DM é descrita na Fig.6.10(a). Cada intervalo de 65.31 ps representa a evolução da célula DM para um dada pressão, representada por uma linha pontilhada na Fig.6.10(a). Na Fig.6.10(b) temos a evolução dos ângulos nos planos (x, y) , (x, z) e (y, z) . Até 10 GPa o sistema permanece na estrutura blenda de zinco. Além desse valor, o aumento na pressão resulta na transformação para a estrutura do tipo $NaCl$, que é caracterizada por um novo comprimento na caixa DM e na mudança dos ângulos nos planos.

Na Fig.6.11(a) a função correlação de pares $Cd-Te$ e o número de coordenação são mostrados para pressões abaixo e acima da pressão de transição. Existe um aumento no comprimento de ligação após a transição, mudando o número de coordenação de 4 para 6. Na Fig.6.11(b) mostramos a mudança no ângulo de ligação $Cd-Te-Cd$, de 109° para 90° e 180° antes e depois da transição, respectivamente.

Um das propriedades dinâmicas estudadas foi a densidade de estados vibracionais, obtida a partir da transformada de Fourier da função de auto-correlação de velocidade.

Na Fig.6.12(a) é mostrado a relação de dispersão experimental [59] e na Fig.6.12(b) o resultado por dinâmica molecular da densidade de estados vibracionais a 300 K . Nosso resultado de DM descreve muito bem o resultado experimental, reproduzindo corretamente as frequências acústicas e ópticas.

Finalmente na Fig.6.13 mostramos o espectro da frequência vibracional como

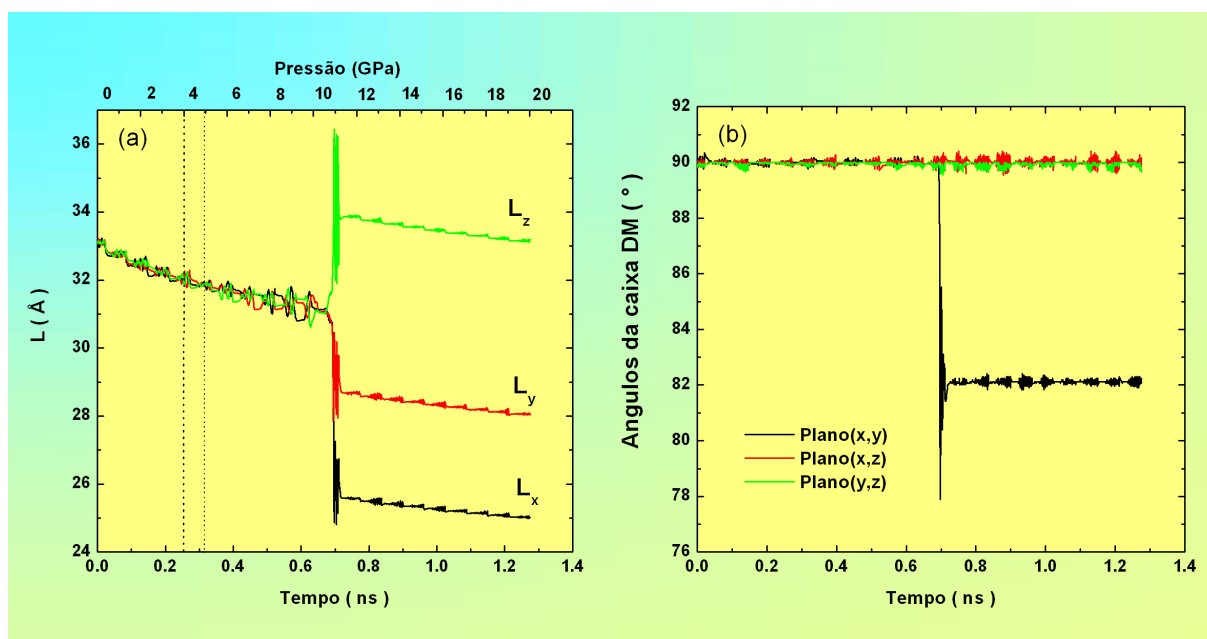


Figura 6.10: (a) Dependência dos vetores da caixa de simulação com o tempo. O intervalo entre as linhas pontilhadas (vertical) representam uma pressão constante. (b) Variação dos ângulos dos planos (x,y) , (x,z) e (y,z) com o tempo. A decomposição das curvas mostra o momento exato da transformação estrutural, blenda de zinco para NaCl. A temperatura durante toda a simulação é constante e tem o valor de $T = 900$ K.

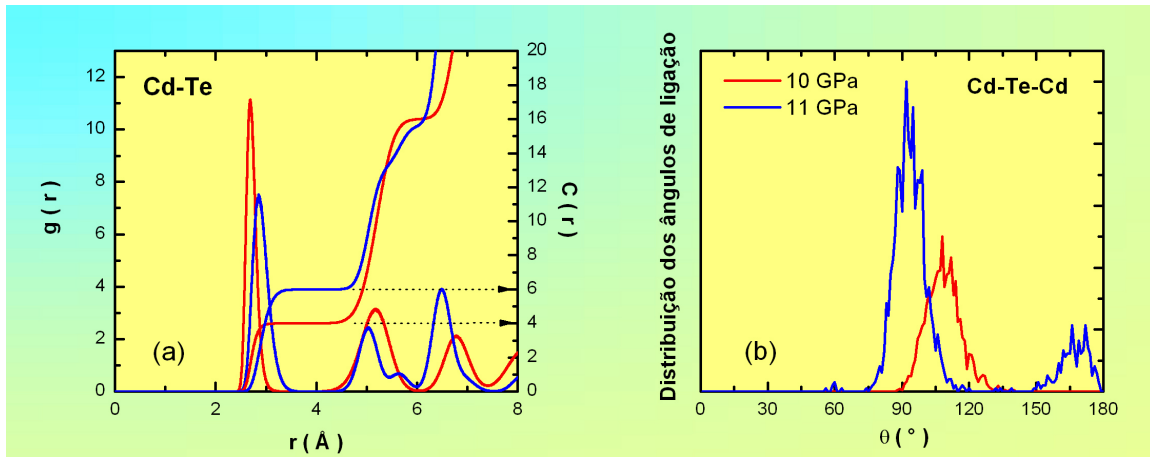


Figura 6.11: Pressão antes (curva vermelha) e depois (azul) da transição estrutural Bz-NaCl: (a) Função distribuição de pares e número de coordenação característicos das estruturas Bz (vermelho) e NaCl (azul), respectivamente. (b) Distribuição dos ângulos de ligação Cd – Te – Cd, 109° bz e 90° na NaCl.

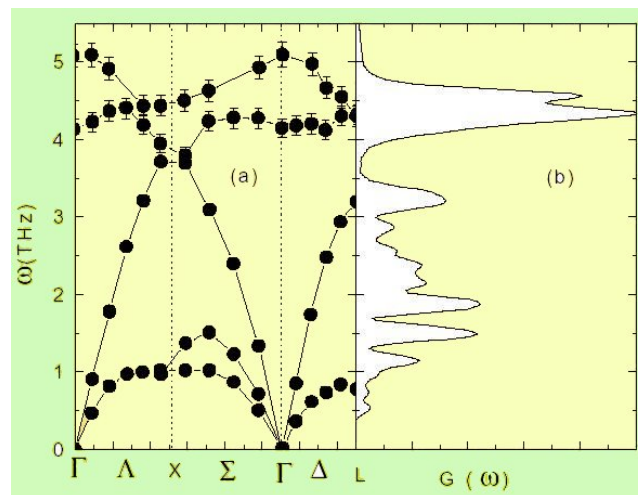


Figura 6.12: (a) Relação de dispersão para CdTe obtida da Ref.[59]. (b) Densidade de estados vibracionais, $G(\omega)$, da simulação DM, à pressão zero e a 300K.

uma função da pressão hidrostática. Inicialmente antes da transição estrutural ocorre uma translação dos modos para altas frequências até 10 *GPa*. Entre 10 *GPa* e 11 *GPa* ocorre uma mudança drástica no $G(\omega)$ devido a mudança de fase estrutural. Continuando com o aumento de pressão, observamos um outro deslocamento anarmônico da frequência na nova estrutura *NaCl*.

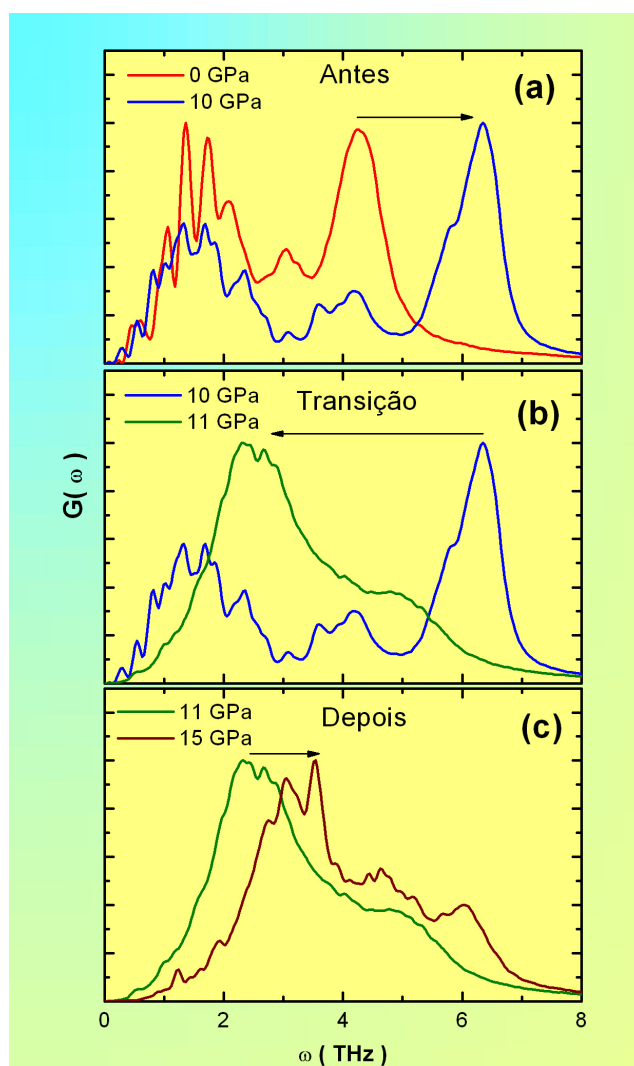


Figura 6.13: *Varição da densidade de estados $G(\omega)$ para o CdTe com a compressão em $T = 900$ K. (a) Pressão inicial 0 GPa e pressão antes da transição 10 GPa; (b) Pressão na transição 10 GPa e 11 GPa e (c) Após a transição estrutural 11 GPa e 15 GPa.*

Capítulo 7

Um Estudo do Material ZnTe

Consideráveis esforços têm sido feitos para realizar um material do tipo-p dopado ou crescido com impurezas como *Li* ou *Cl*. Em particular, para o composto ZnTe, o trabalho recente de Sato *et al.* [81],[82] no qual fabricaram junções-pn intrínsecas e diodos emissores de luz verde puros (LEDs) ¹. Além disso, recentemente o composto ZnTe provou ser um semiconductor magnético diluído particularmente interessante quando dopado com manganês Mn [83]. Entre os semicondutores, ZnTe pode ser considerado como o último membro da série de coordenada tetraédrico. De acordo com a escala de Phillips, a ionicidade deste material é $f_i = 0.6$ [84]. O composto ZnTe e outros semicondutores do grupo *II – VI* como ZnSe e ZnS são minerais que ocorrem naturalmente, o ZnTe tem estrutura blenda de zinco (com parâmetro de rede $a = 6.1 \text{ \AA}$) e é um semiconductor com gap de 2.3 eV sobre condições ambientes. Nas últimas décadas vários estudos experimentais têm sido feito a fim de descrever as estruturas que vários semicondutores possuem em alta pressão [85, 91]. Existem poucos trabalhos na literatura referentes ao ZnTe. Entre eles podemos citar trabalhos com aproximação de primeiros princípios [92, 93] e há também um estudo sobre fases a altas pressões com este composto semiconductor usando também simulação por dinâmica molecular clássica, no entanto os autores, usando o potencial de in-

¹LEDs do inglês light emitting diodes.

teração de Tersoff para três corpos, não realizaram nenhum estudo de transição de fase estrutural dinâmica [94].

Neste capítulo apresentaremos um estudo do composto ZnTe em dois ensembles, microcanônico (NVE) e isoentalpico-isobárico (HNP).

7.1 Parâmetros do potencial

De forma similar ao que já foi apresentado até agora, o potencial é o descrito no capítulo 3. Os parâmetros para o composto $ZnTe$ estão descritos na Tabela 7.1. Tais parâmetros foram escolhidos de forma a satisfazer algumas propriedades físicas que caracterizam o material tais como: Energia de coesão, módulo volumétrico, pressão interna nula, constantes elásticas, densidade de estados vibracionais (à temperatura de 300 K), constante de rede e pressão de transição à temperatura zero.

Este conjunto de parâmetros são usados em toda a simulação, ou seja, não são mais modificados.

7.2 Resultados e Discussão

Realizamos três tipos de simulação: um estudo da dependência da temperatura na estrutura e propriedades dinâmicas; a) a pressão externa nula (HNP), b) com o volume fixo (NVE) e c) efeito da aplicação de pressão hidrostática sobre o sistema (HNP). Para os casos a) e b) o sistema foi termalizado por 20000 passos de tempo (onde um passo de tempo é igual a 2.177 fs) e para se obter as médias foram realizados mais 20000 passos de tempo. Para o caso c) o sistema foi mantido a cada pressão por 30000 passos de tempo e então com 20000 passos de tempo as médias foram feitas. Todas as simulações foram feitas com 1000, 27000 e 64000 partículas usando o ensemble microcanônico (NVE) e isoentalpico-isobárico (HNP).

Tabela 7.1: Parâmetros usados no potencial de interação do composto $ZnTe$. Para mais detalhes dos parâmetros reveja o capítulo 3. As unidades estão, energia em (*ergs*) e distância em (*angstrom*).

Parâmetros para dois corpos			
	Zn-Zn	Zn-Te	Te-Te
$A_{\alpha\beta}(\text{erg})$	6.9231×10^{-12}	6.9231×10^{-13}	6.9231×10^{-13}
$Z_{\alpha\beta}$	$0.7000e^2$	$-0.7000e^2$	$0.7000e^2$
$D_{\alpha\beta}(\text{\AA}^3)$	0.0	$0.979e^2$	$1.9600e^2$
$W_{\alpha\beta}(\text{erg}\cdot\text{\AA}^6)$	0.0	9.4731×10^{-10}	0.0
$\eta_{\alpha\beta}$	7	9	7
$\lambda = 6.0(\text{\AA})$	$\xi = 3.25(\text{\AA})$	$r_{cut} = 9.0(\text{\AA})$	$e = \text{carga do elétron}(\text{esu})$
Parâmetros para três corpos			
	$Zn - Te - Zn$	$Te - Zn - Te$	
$B_{ijk}(\text{erg})$	4.8815×10^{-12}	4.8815×10^{-12}	
$\bar{\theta}_{ijk}$	109.47	109.47	
C	20.0	20.0	
$rc = 3.644(\text{\AA}) ; r3 = 3.645(\text{\AA}) ; \lambda = 1.0$			

7.2.1 Simulação à Pressão zero

A validade do potencial de interação proposto vai além da reprodução de algumas constantes experimentais como está mostrado na Tabela 7.2. Iniciando a simulação em uma estrutura blenda de zinco à pressão zero, o sistema foi aquecido, usando uma taxa de aquecimento de $4.59K/ps$. Nas Figs.7.1(a) e 7.1(b) é mostrado a energia total por partícula obtido nos ensembles microcanônico e isoentalpico-isobárico, respectivamente e na Fig.7.1(c) a razão do volume como uma função da temperatura. A temperatura de fusão está em torno de $1760 K$ na simulação no ensemble NVE e $1332 K$ na simulação no ensemble HNP. As simulações foram feitas com diferentes tamanhos de sistema com 1000, 27000, 64000 e 175616 partículas (a simulação do sistema com 175616 partículas foi feita somente para análise de efeito de tamanho

Tabela 7.2: Resultados da Dinâmica Molecular e experimental [57], valores para a constante de rede, energia de coesão, módulo volumétrico e constantes elásticas.

	DM	Experimental
$a(\text{Å})$	6.1837	6.1037
$E_{\text{coesão}}(\text{eV})$	2.30	2.28
$B(\text{GPa})$	50.966	50.900
$C_{11}(\text{GPa})$	71.0	71.3
$C_{12}(\text{GPa})$	40.3	40.7
$C_{44}(\text{GPa})$	46.0	31.2

na temperatura de fusão), e conforme a Fig.7.1 o efeito de tamanho é desprezível.

O coeficiente de expansão térmico foi calculado de duas formas, a partir da dependência do primeiro pico da posição do $g_{Zn-Te}(r)$ e considerando um polinômio da curva V/V_0 (Fig.7.1(c)) entre $200K$ e $500K$, cujos os valores são $\alpha = 8.97 \times 10^{-6} K^{-1}$ e $\alpha = 7.83 \times 10^{-6} K^{-1}$, respectivamente. O resultado experimental encontra-se dentro desta faixa e seu valor é $8.4 \times 10^{-6} K^{-1}$ [57].

A densidade de estados vibracionais VDOS ² foi obtido através da transformada de Fourier da função de auto-correlação de velocidades. A dispersão de fônons obtida a partir do espalhamento de nêutrons [58], o cálculo VDOS e parciais VDOS a $300K$ são mostrados nas Figs.7.2(a), 7.2(b) e 7.2(c), respectivamente. A densidade de estados vibracional calculado da simulação de DM reproduz muito bem as frequências acústicas e ópticas. Como esperado, a contribuição das vibrações de Te domina uma vez que é mais pesada que o Zn .

²Vibrational density of states VDOS.

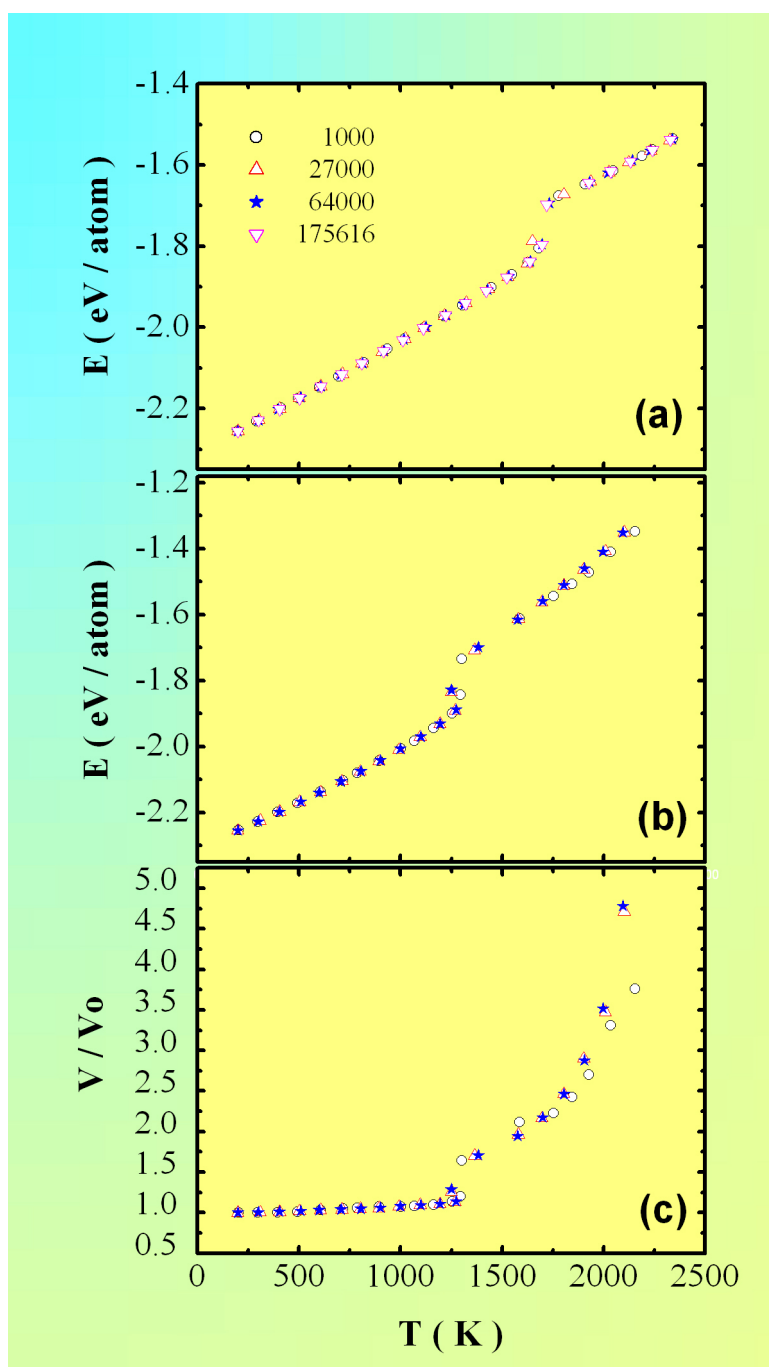


Figura 7.1: Energia total por partícula, E/N , como função da temperatura para vários sistemas de diferentes tamanhos. a) ensemble microcanônico, b) ensemble isoentálpico-isobárico, c) fração volumétrica, V/V_0 , como uma função da temperatura.

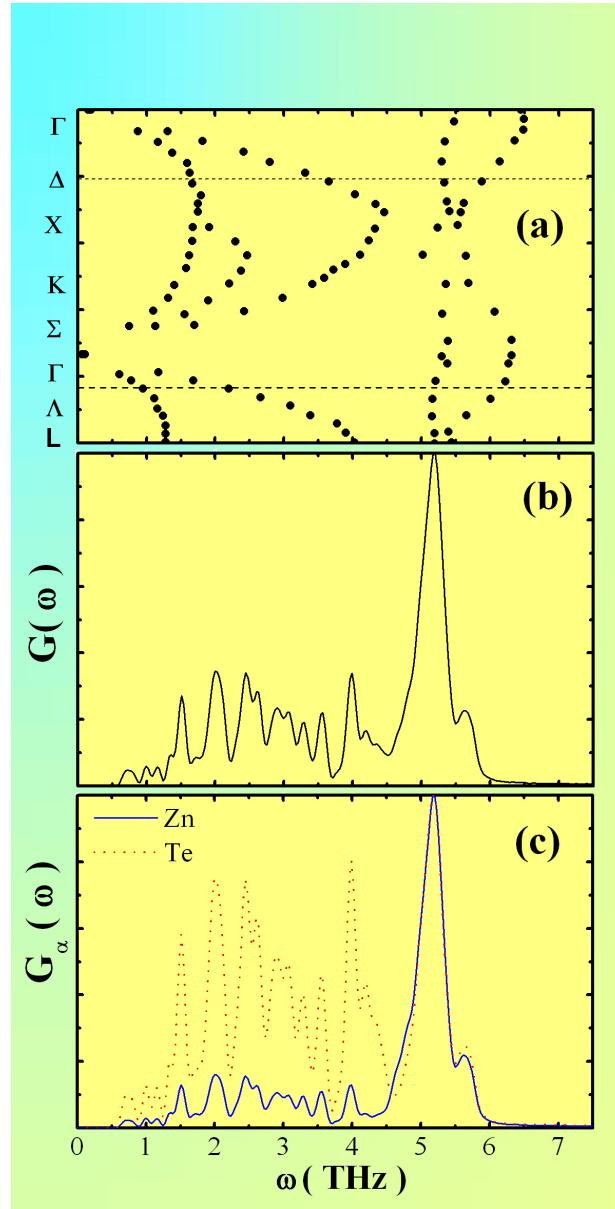


Figura 7.2: Comparação do espectro vibracional dos fônons $G(\omega)$ do Zn-Te. a) a curva de dispersão experimental [58] projetada no eixo horizontal reflete a densidade de estados vibracionais $G(\omega)$, b) $G(\omega)$ calculado a partir da simulação DM, c) densidade de estados vibracional parciais a partir da simulação de DM. Todos os resultados foram calculados à $T = 300$ K.

7.2.2 Transformação Estrutural Induzida por Pressão

Experimentalmente, a aplicação de pressão na fase blenda de zinco do ZnTe induz uma transição em torno de 9 GPa para uma fase *II* semicondutora e uma segunda transição em torno de 12 GPa para uma fase *III* metálica [95, 96, 97]. A estrutura característica desta fase a alta pressão iludiu os melhores pesquisadores por diversos anos. A fase ZnTe-*II* foi finalmente descrita como tendo a estrutura “cinnabar” com parâmetros internos u e v próximos de 0.5, que resulta num cristal com coordenação 4 [98, 99, 100]. Usando a maior resolução permitida pela moderna técnica de ADX ³, Nelmes, McMahon, Wright e Allan [101] caracterizaram a estrutura ZnTe-*III* como sendo uma *Cmcm*, que também chamaram de uma estrutura semelhante a NaCl ou uma NaCl distorcida. Isto foi a primeira vez que a estrutura foi propriamente descrita na literatura. Um estudo feito em 2002 por Camacho *et al* [102] usando a técnica de espalhamento Raman encontrou evidência adicional de uma fase intermediária entre as estruturas *cinnabar* e *Cmcm*. Embora a estrutura *NaCl* não fosse estável para o *ZnTe* na temperatura ambiente e a qualquer pressão, relatou-se ser estável em alta temperatura [103].

Em nossa simulação, mantivemos o mesmo conjunto de parâmetros usados para descrever as propriedades do sistema à pressão zero (seção 7.2.1). A aplicação de pressão no sistema foi feita a uma taxa de 1 *GPa* a cada 30000 passos de tempo, sendo 10000 passos de tempo com controle de temperatura e mais 20000 passos de tempo deixando o sistema relaxar. A temperatura do sistema foi mantida fixa em 1000K.

Na Fig.7.3 ilustramos o cálculo estático da energia total por partícula como uma função da densidade para as estruturas blenda de zinco (*I*), cinnabar (*II*) e NaCl (*III*). A energia mínima para cada estrutura nas fases *I*, *II* e *III* ocorre nas densidades 5.64, 6.17 e 6.58 g/cm³ respectivamente. Tais resultados estão de acordo com os resultados calculados através dos parâmetros de rede medidos por difração

³Angle dispersive x-ray.

de raio-x que são 5.65, 6.36 e 6.91 g/cm³ e extrapolados para pressão zero [99, 100] para as estruturas blenda de zinco, cinnabar e Cmcm, respectivamente. Esta é a seqüência observada da transformação estrutural, e os desvios entre as densidades calculadas e experimentais são menores que 6% [101, 104].

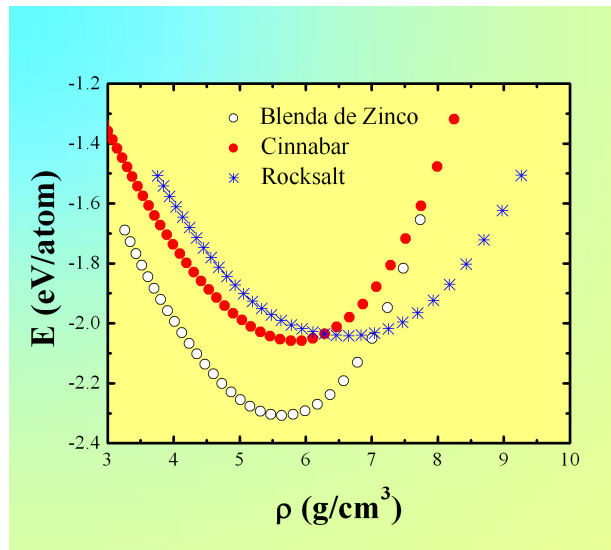


Figura 7.3: *Energia total por partícula como função da densidade para as estruturas blenda de zinco, cinnabar e NaCl. A partir de uma tangente comum entre as curvas da estrutura blenda de zinco e NaCl podemos estimar estaticamente a pressão de transição em 10.4 GPa, sendo este um excelente resultado em comparação com o nosso resultado dinâmico e com o resultado experimental [99].*

Através da tangente comum entre as curvas das estruturas blenda de zinco e NaCl podemos calcular a pressão de transformação, cujo valor estimado fica em torno de 10.4 GPa. Ajustando estas curvas com a equação de estados de Murnaghan obtemos a energia de coesão, o módulo volumétrico e a sua primeira derivada para cada fase. Os resultados estão resumidos na Tabela 7.3.

Dinamicamente aumentamos a pressão hidrostática no passo de 1 GPa a cada 30000 passos de tempo, isto corresponde a manter o sistema a uma mesma pressão por um período de 65.31 ps. A pressão final da simulação foi de 30 GPa, isto significa

Tabela 7.3: Resultados da Dinâmica Molecular e experimentais para a estrutura do cristal, parâmetro de rede, densidades, módulo volumétrico, primeira derivada do módulo volumétrico e energia de coesão para a forma cristalina do *ZnTe*. (a)-Ref.[105]; (b)-Ref.[91]; (c)-Ref.[101]; (d)-Ref.[87]; (e)-Ref.[60].

		<i>Blenda de zinco</i> ^(a)		<i>cinnabar</i> ^(b)		<i>Cmcm</i> ^(c)		<i>NaCl</i> ^(d)	
		ZnTe-I	ZnTe-II	ZnTe-III	ZnTe-IV				
Estrutura Cristalina	Cúbica ($F\bar{4}3m$)	Hexagonal ($P3_121$)	Ortorrômbica (<i>Cmcm</i>)	Cúbica ($Fm\bar{3}m$)					
	4 mol/c.u	3 mol/c.u	4 mol/c.u	4 mol/c.u					
Parâmetro de rede (Å)	6.10	$P = 8.90 \text{ GPa}$ $a = b = 4.105; c = 9.397$ $P = 11.5 \text{ GPa}$ $a = b = 4.085; c = 9.315$	$P = 11.5 \text{ GPa}$ $a = 5.436; b = 6.050; c = 5.058$ $P = 15.7 \text{ GPa}$ $a = 5.379; b = 5.971; c = 5.010$	$P = 11.5 \text{ GPa}$ $a = 5.436; b = 6.050; c = 5.058$	$a = 5.502$	Experimento			
	6.10	Extrapolação $P = 0$ $a = b = 4.173; c = 9.678$ $a = b = 4.392; c = 9.967$	Extrapolação $P = 0$ $a = 5.816; b = 6.474; c = 5.412$	Extrapolação $P = 0$ $a = 5.592; b = 6.266; c = 5.189$		DM			
Densidade de Massa (g/cm^3)	5.633	$P = 8.90 \text{ GPa}$ {7.010 $P = 11.5 \text{ GPa}$ {7.141 Extrapolação a $P = 0 \text{ GPa}$ {6.56	$P = 11.5 \text{ GPa}$ {7.705 $P = 15.7 \text{ GPa}$ {7.966 Extrapolação a $P = 0 \text{ GPa}$ {6.99	a T=673 K e P=11.6 GPa		Experimento			
	5.64	6.17	6.58	7.696		DM			
Módulo volumétrico ^(d)	48-50.9	-	145	-		Experimento			
(GPa)	50.97	65.03	38.48	45.98		DM			
B ^(d)	4.7-5.08	-	fixado em 5	-		Experimento			
	7.00	7.25	7.03	5.62		DM			
Energia de Coesão ^(e)	2.28	-	-	-		Experimento			
(eV)	2.30	2.077	1.758	2.045		DM			

que rodamos um total de 1800000 passos de simulação, ou seja, 3.9 ns. Neste período observamos a transformação de fase estrutural através da mudança na coordenação 4 para 6 (Bz-NaCl). A evolução temporal dos vetores da célula de DM e ângulos entre os planos estão na Fig.7.4(a) e 7.4(b), respectivamente. Cada patamar nesta figura corresponde a mesma pressão aplicada durante um período de 65.31ps. A pressão da transição observada ficou em torno de 12 GPa. A função de distribuição de pares $g_{Zn-Te}(r)$ e a distribuição dos ângulos de ligação, mostrados respectivamente nas Figs.7.5 e 7.6, confirmam que o sistema mudou de coordenação 4 para 6. Até 10 GPa o sistema mostra uma simples compressão elástica, permanecendo na estrutura original blenda de zinco de coordenação 4, quando ocorre a transformação e o sistema muda sua coordenação para 6 (NaCl) com o aumento de seu comprimento de ligação. Isto pode ser confirmado com a mudança dos picos dos ângulos de ligação de 109° para 90° e 180°.

Na Fig.7.7 a distância de ligação Zn-Te é mostrado como função da pressão junto com os dados de EXAFS [99]. A compressão do volume imediatamente antes da transição é encontrada e dada por 0.88, estando de acordo com o volume experimental da compressão medido por Camacho *et al* [99] cuja ordem fica em torno de 13% ($V/V_0 = 0.87$). Depois da transformação o volume de DM do sistema é ligeiramente maior do que o volume observado experimentalmente (veja a Fig.7.7). Imediatamente depois da transformação a mudança relativa no volume ($\Delta V/V_0$, $\Delta V = V - V_0$, onde V_0 é o volume da fase Bz à pressão ambiente) o observado da simulação DM é 0.06, enquanto que o resultado de EXAFS é 0.03. A dependência da distância de ligação com a pressão, para todo intervalo de pressão estudada - antes e após da transição, está em excelente acordo com resultados de EXAFS. Na Fig.7.8 mostramos a excelente concordância da evolução da distância de ligação normalizada do $Zn - Te$, em condição ambiente, obtido a partir da análise de EXAFS e da nossa simulação.

Diminuindo a pressão aplicada, a estrutura ortorrômbica de coordenação seis mostra primeiramente um aumento na distância de ligação até 6 GPa. Próximo de

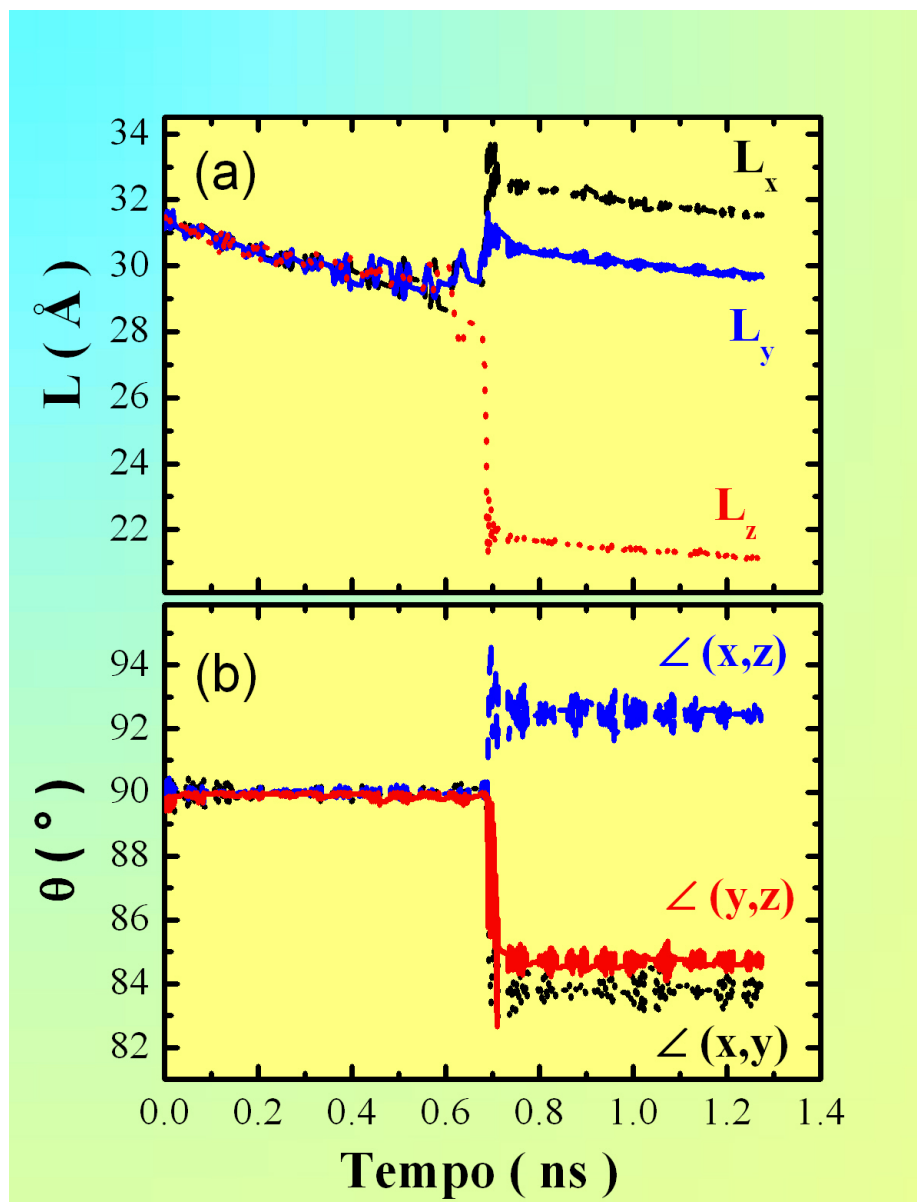


Figura 7.4: A decomposição das curvas (a) dos vetores da caixa de simulação DM e (b) ângulos dos planos (x,y) , (x,z) e (y,z) durante a evolução temporal denota a transição estrutural da rede Blenda de zinco para a NaCl. Iniciando a pressão zero, cada patamar de 65.31 ps corresponde ao aumento da pressão externa de 1 GPa

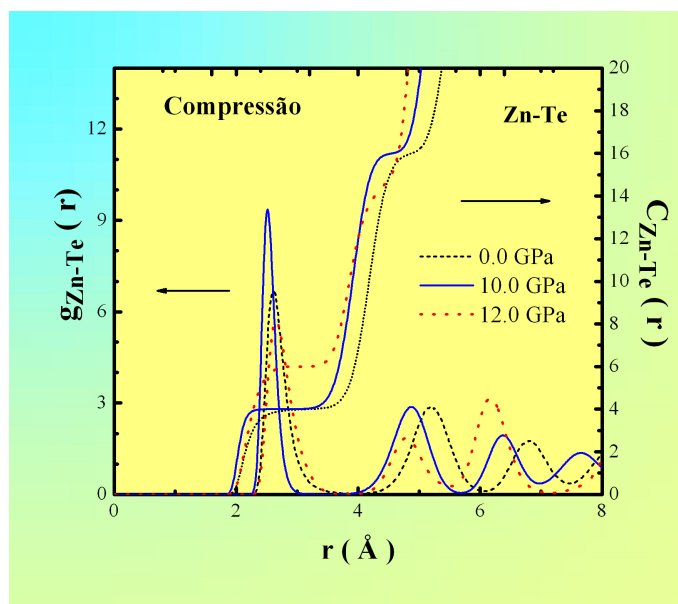


Figura 7.5: Função correlação de pares e número de coordenação para o ZnTe para três pressões aplicadas. Pressão zero (preto), antes da transformação blenda de zinco ($P = 10$ GPa, azul) e depois da transformação para a estrutura NaCl ($P = 12$ GPa, vermelho).

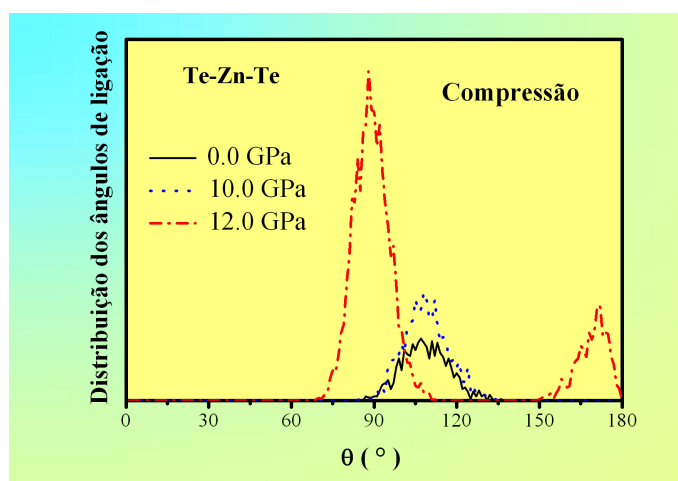


Figura 7.6: Distribuição dos ângulos de ligação Te – Zn – Te para 0 GPa (preto), 10 GPa (azul) e 12 GPa (vermelho).

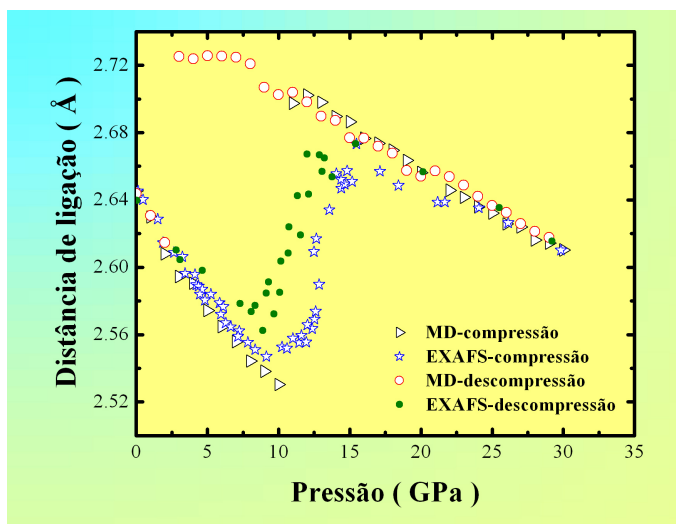


Figura 7.7: Comparação dos resultados entre DM e EXAFS [99] para a distância de ligação Zn-Te, como função da pressão. Estrela (em azul), mostram o resultado experimental, triângulo (preto) compressão por DM e círculo (em vermelho) a descompressão por DM e círculos (em verde) a descompressão por EXAFS.

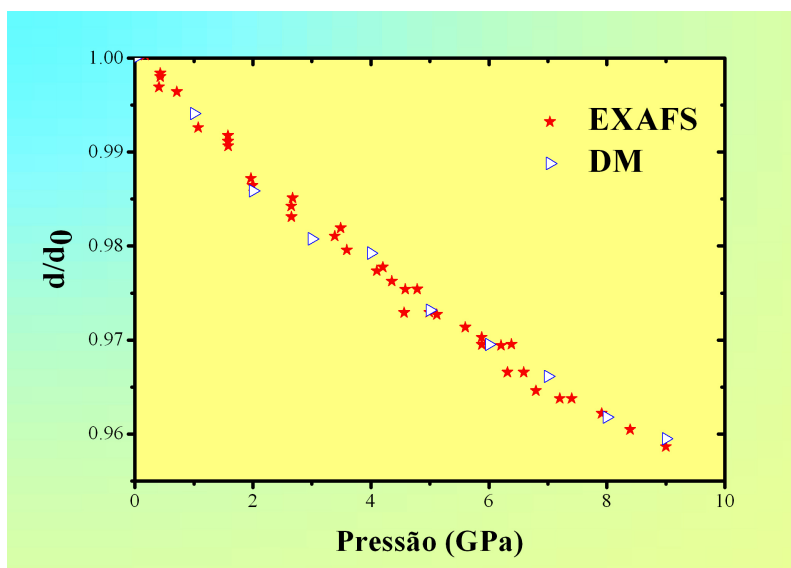


Figura 7.8: Distância de ligação Zn-Te normalizada na estrutura ZB como função da pressão aplicada. Estrelas EXAFS [99] e os triângulos o resultado DM.

2 *GPa* a distância de ligação salta para um valor consistente com a fase à baixa pressão na estrutura ZB (veja a Fig.7.7). A transformação reversa foi confirmada também com a função de correlação de pares, número da coordenação, e a distribuição de ângulos de ligação como mostrado nas Figs.7.9 e 7.10.

Embora em 3 *GPa* a função de correlação de pares indique uma estrutura muito próxima da fase *NaCl*, é possível observar um afastamento em torno de 3.5 Å desta função. Nesta pressão a distribuição dos ângulos de ligação tem um pequeno pico perto de 180° e alguma distribuição perto de 120°. Abaixo desta pressão a estrutura original blenda de zinco é recuperada. Três fotos instantâneas destas estruturas, blenda de zinco inicial, ortorrômbica e da transformada reversa blenda de zinco, são mostrados nas Fig.7.11a, 7.11b e 7.11c, respectivamente.

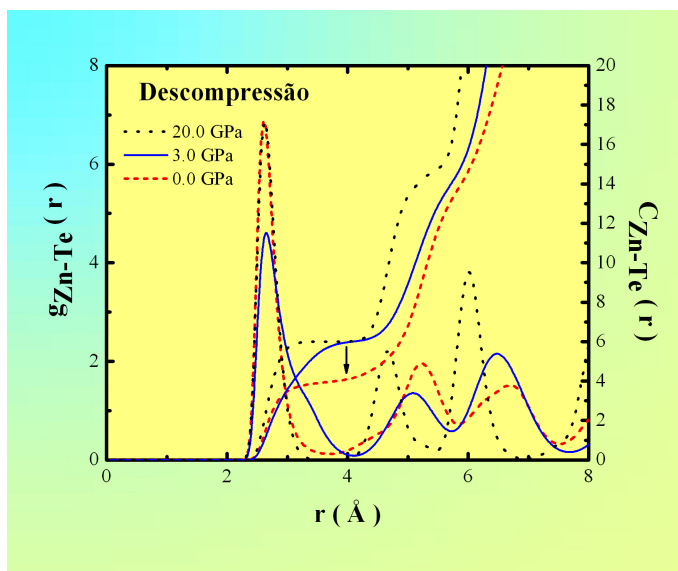


Figura 7.9: Função de correlação de pares e número de coordenação para a transformação reversa de NaCl para Bz.

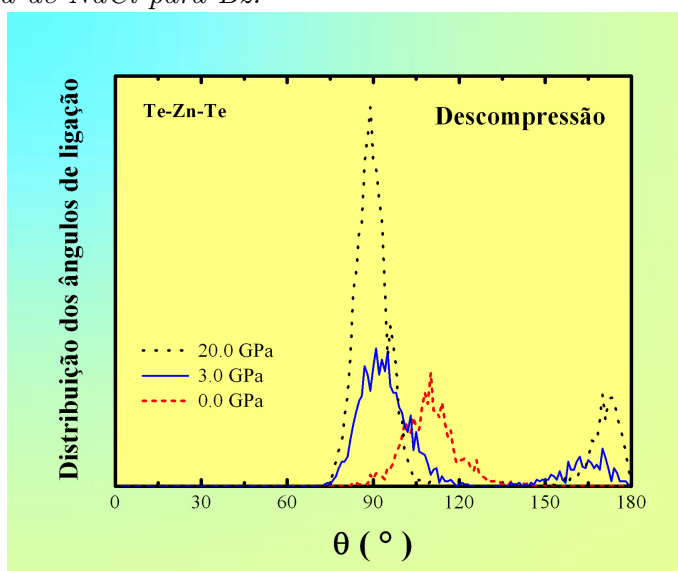


Figura 7.10: Distribuição dos ângulos de ligação Te–Zn–Te para a descompressão partindo de uma estrutura NaCl para Bz.

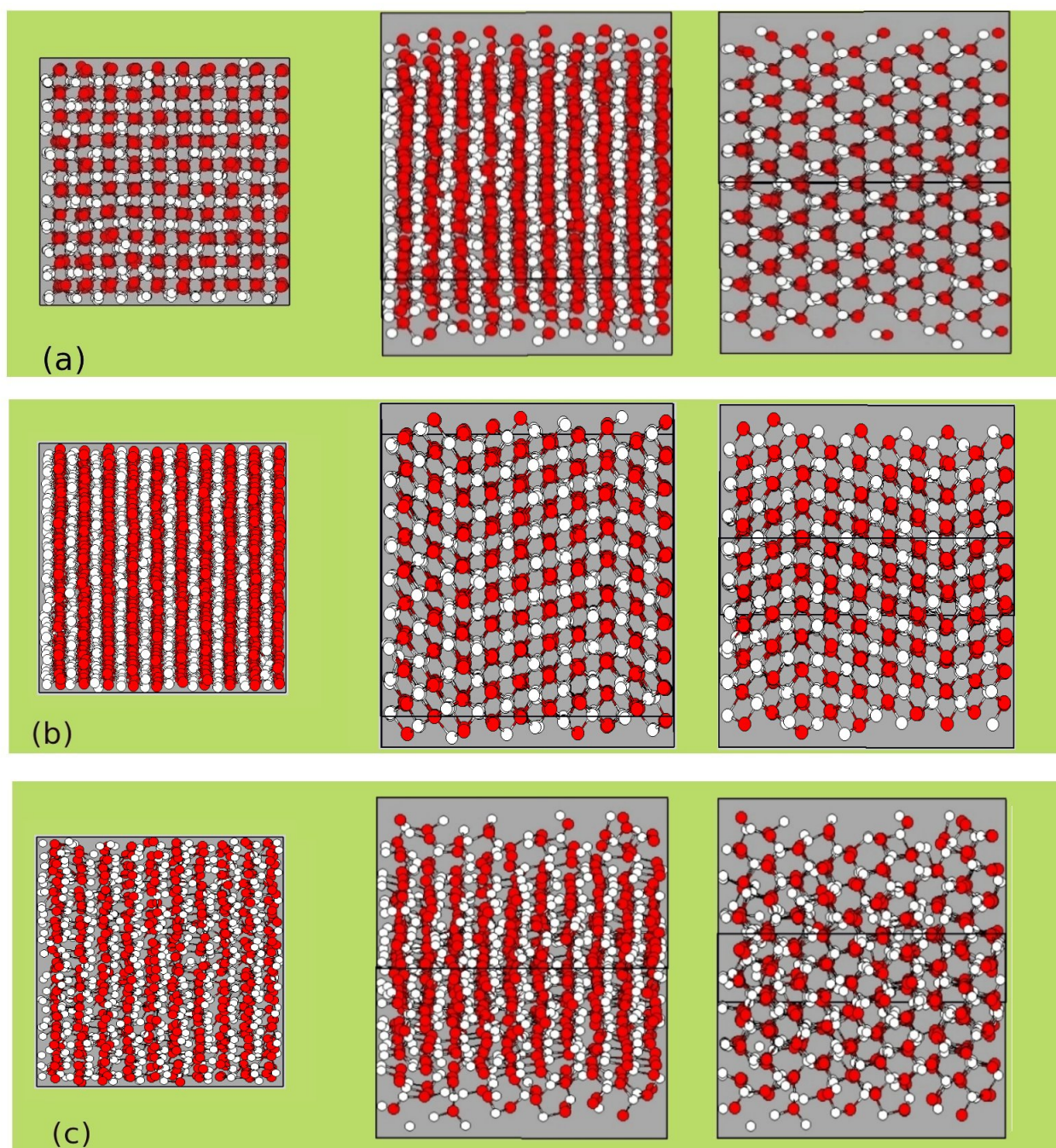


Figura 7.11: *Posições médias dos átomos (Zn-branco e Te-vermelho) em três fotos instantâneas de diferentes ângulos da caixa de simulação. a) Antes da transição, b) depois da transição e c) depois da transição reversa (descompressão).*

Capítulo 8

Conclusões

Realizamos neste trabalho, o estudo dos semicondutores InSb, CdTe e ZnTe. O estudo do InSb foi feito exclusivamente no ensemble microcanônico (NVE), enquanto que os materiais CdTe e ZnTe foram estudados tanto no ensemble microcanônico (NVE) quanto no isobárico-isoentálpico (HNP).

O estudo do InSb amorfo foi realizado através de uma simulação do efeito sistemático de tamanho, com o intuito de explorar a ordem intermediária da escala no sistema. O efeito de tamanho foi notado, primeiramente, no fator de estrutura estático, $S(q)$, onde a intensidade dos picos se aproxima mais dos valores experimentais, especialmente o primeiro pico (1.85 \AA^{-1}) com o aparecimento das correlações acima de 8 \AA , conforme se aumenta o tamanho do sistema. A análise de anel mostra que a fase amorfa não tem grandes vazios, assim sua densidade é muito próxima a densidade da fase cristalina, em conformidade com a observação dos resultados experimentais. Notamos também que um sistema com 64000 partículas é ainda pequeno para produzir a altura exata do primeiro pico dos dados de difração. Os nossos resultados concordam muito bem no espaço r (distribuição de comprimento e o número de coordenação, por exemplo) e com o fator de estrutura estático das medidas de espalhamento de raio-X.

Para o composto CdTe, as propriedades dinâmicas e estáticas mostram também excelentes resultados. A temperatura de fusão, o calor específico e as constantes

elásticas foram obtidos em excelente acordo com os resultados experimentais. Com relação ao comportamento no estado líquido, obtivemos resultados bem satisfatórios com uma simples amostra de 1000 átomos, revelando que mesmo na fase líquida o CdTe mantêm-se com uma forte ligação de primeiros vizinhos. O estudo quantitativo do resfriamento do material, revelou que para se obter diferentes vidros é necessário controlar a velocidade de resfriamento, ou seja, a velocidade com que se resfria uma amostra influencia diretamente no vidro que se deseja obter, quanto mais lento for o resfriamento mais próximo de um cristal o líquido super-resfriado torna-se, tanto é que quando aplicamos uma taxa de resfriamento muito pequena (0.45 K/ps), o material se recristalizou. Por outro lado, o estudo sobre aplicação dinâmica de pressão hidrostática no composto, indicou a transição estrutural da fase blenda de zinco para NaCl em uma pressão ($P = 10$ GPa) muito acima do resultado experimental ($P = 3.5$ GPa). Isto se deve certamente ao tempo insuficiente em uma simulação para este composto ou até mesmo efeito de tamanho, porém, estaticamente, tivemos o resultado correto ($P = 3.2$ GPa). Por outro lado, dinamicamente o efeito da pressão nos fônons anarmônicos foi descrito corretamente.

No terceiro e último estudo, o ZnTe, com o potencial eficaz foi possível descrever não somente a energia de coesão, o módulo volumétrico, as constantes elásticas e a densidade de estados vibrationais para a fase blenda de zinco deste semiconductor, mas também a energia por partícula para as três diferentes estruturas com as densidades corretas. Foi possível também observar dinamicamente a transformação de fase estrutural do ZnTe sob alta pressão. A simulação de DM apresenta a transformação da estrutura blenda de zinco, cuja estrutura tem coordenação quatro, para uma estrutura do tipo NaCl, que tem coordenação seis, em torno de 12 GPa. Esta transição foi confirmada também com a análise dos ângulos de ligação onde se observou que os ângulos de ligação interno Te-Zn-Te deslocam-se de 109.47° para 90° e 180° . A transformação reversa mostra uma histerese muito grande. Com a pressão externa diminuindo, a fase ortorrômbica sofre uma transformação reversa para a estrutura blenda de zinco em torno de 2 GPa. A mudança relativa no volume, ime-

diatamente antes e depois da transformação foi encontrada, estando em bom acordo com os valores experimentais [99, 100]. Dinamicamente não conseguimos observar a transformação estrutural de blenda de zinco para cinnabar. A fase intermediária cinnabar não pode ser observada devido a diferença na energia entre as fases cinnabar e NaCl ser muito pequena ($E_{NaCl} - E_{cinnabar} = 0.0185eV/atom$).

Planos futuros, em particular para os dois compostos do grupo *II – VI* (CdTe e ZnTe), almejamos a descrição da liga, $Cd_{1-x}Zn_xTe$, com estes compostos, com o objetivo de analisarmos as propriedades destes materiais, uma vez que existe interesse neste tipo de liga [106, 107]. Outro seria fazer o estudo da dependência da pressão e da temperatura com a densidade de estados vibracionais dos fônons e do fator dinâmico de Debye-Waller de ambos os compostos, e estudar o efeito de tamanho nos vidros de CdTe e ZnTe.

Apêndice A

Dinâmica Molecular de Parrinello-Rahman

Este apêndice tem como objetivo mostrar de forma mais detalhada as equações de movimentos que utilizamos em nosso programa de DM. Estas expressões foram baseadas nas publicações de M. Parrinello e A. Rahman [108] Considere uma célula de simulação DM, que através das CPC é repetida em todo o espaço. Tal célula é descrita por três vetores primitivos (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}).

Definindo uma matriz transformação, entre as coordenadas reais e escaladas

$$h = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} & h_{13} \\ h_{21} & h_{22} & h_{23} \\ h_{31} & h_{32} & h_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix}, \quad (\text{A.1})$$

de forma que podemos determinar a posição real de uma partícula qualquer através da relação

$$r_i = hS_i, \quad (\text{A.2})$$

com $i = 1, \dots, N$ e S sendo o vetor coordenadas escaladas e suas componentes estão entre 0 e 1.

A distância entre duas partículas, em coordenadas escaladas é dado por

$$r_{ij}^2 = |r_i - r_j|^2 \quad (\text{A.3})$$

$$= (r_i - r_j)^\dagger (r_i - r_j) \quad (\text{A.4})$$

$$= (S_i - S_j)^\dagger h^\dagger h (S_i - S_j) \quad (\text{A.5})$$

$$= (S_i - S_j)^\dagger G (S_i - S_j), \quad (\text{A.6})$$

onde o tensor métrico G é definido por

$$G = h^\dagger h = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} & G_{13} \\ G_{21} & G_{22} & G_{23} \\ G_{31} & G_{32} & G_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{21} & h_{31} \\ h_{12} & h_{22} & h_{32} \\ h_{13} & h_{23} & h_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} & h_{13} \\ h_{21} & h_{22} & h_{23} \\ h_{31} & h_{32} & h_{33} \end{pmatrix}$$

$$G = \begin{pmatrix} h_{11}^2 + h_{21}^2 + h_{31}^2 & h_{11}h_{12} + h_{21}h_{22} + h_{31}h_{32} & h_{11}h_{13} + h_{21}h_{23} + h_{31}h_{33} \\ h_{12}h_{11} + h_{22}h_{21} + h_{32}h_{31} & h_{12}^2 + h_{22}^2 + h_{32}^2 & h_{12}h_{13} + h_{22}h_{23} + h_{32}h_{33} \\ h_{13}h_{11} + h_{23}h_{21} + h_{33}h_{31} & h_{13}h_{12} + h_{23}h_{22} + h_{33}h_{32} & h_{13}^2 + h_{23}^2 + h_{33}^2 \end{pmatrix}$$

A velocidade das partículas é dada por

$$v = \frac{d(hS_i)}{dt} = \dot{h}S_i + h\dot{S}_i \quad (\text{A.7})$$

considerando a velocidade das partículas muito maior que a velocidade de mudança nas dimensões da caixa de simulação, ou seja,

$$\dot{h}S_i \ll h\dot{S}_i \quad (\text{A.8})$$

o primeiro termo é desprezado.

A Langrageana proposta por Parrinello-Rahman para descrever a evolução temporal das partículas e da caixa de simulação, no ensemble isoentálpico-isobárico, é dada por

$$L = \frac{1}{2} \sum m_i \dot{\mathbf{S}}_i^\dagger G \dot{\mathbf{S}}_i - \sum_i \sum_{j>i} \phi(r_{ij}) + \frac{1}{2} W Tr(\dot{\mathbf{h}}^\dagger \dot{\mathbf{h}}) - p_{ext} \Omega. \quad (\text{A.9})$$

onde m_i é a massa da i -ésima partícula, ϕ o potencial de interação, W o parâmetro inercial que controla o movimento da célula e tem unidade de massa, p_{ext} a pressão externa aplicada e Ω o volume da caixa de simulação, $\Omega = tr(h)$.

O primeiro termo da Eq.A.9 define a energia cinética das partículas contidas na caixa DM, o segundo termo é a energia potencial de pares e o terceiro termo corresponde à energia cinética associada com a deformação da caixa DM e o termo restante reflete a energia associada ao volume.

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

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{S}_i} = \frac{\partial L}{\partial S_i} \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{S}_i} = \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{S}_i} \left(\frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{S}_i^\dagger G \dot{S}_i \right) \quad (\text{A.11})$$

fazendo a derivada em relação a \dot{S}_i na Eq.A.9

$$\dot{S}_i^\dagger G \dot{S}_i = (\dot{S}_{x_i} \ \dot{S}_{y_i} \ \dot{S}_{z_i}) \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} & G_{13} \\ G_{21} & G_{22} & G_{23} \\ G_{31} & G_{32} & G_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{S}_{x_i} \\ \dot{S}_{y_i} \\ \dot{S}_{z_i} \end{pmatrix} \quad (\text{A.12})$$

$$\dot{S}_i^\dagger G \dot{S}_i = (\dot{S}_{x_i} \ \dot{S}_{y_i} \ \dot{S}_{z_i}) \begin{pmatrix} G_{11}\dot{S}_{x_i} + G_{12}\dot{S}_{y_i} + G_{13}\dot{S}_{z_i} \\ G_{21}\dot{S}_{x_i} + G_{22}\dot{S}_{y_i} + G_{23}\dot{S}_{z_i} \\ G_{31}\dot{S}_{x_i} + G_{32}\dot{S}_{y_i} + G_{33}\dot{S}_{z_i} \end{pmatrix} \quad (\text{A.13})$$

$$\begin{aligned} \dot{S}_i^\dagger G \dot{S}_i &= G_{11}\dot{S}_{x_i}^2 + G_{12}\dot{S}_{x_i}\dot{S}_{y_i} \\ &+ G_{13}\dot{S}_{x_i}\dot{S}_{z_i} + G_{21}\dot{S}_{y_i}\dot{S}_{x_i} \\ &+ G_{22}\dot{S}_{y_i}^2 + G_{23}\dot{S}_{y_i}\dot{S}_{z_i} + G_{31}\dot{S}_{z_i}\dot{S}_{x_i} \\ &+ G_{32}\dot{S}_{z_i}\dot{S}_{y_i} + G_{33}\dot{S}_{z_i}^2. \end{aligned}$$

Agora, para obtermos o resultado desejado precisamos derivar sobre todas as componentes (x, y, z) , assim

$$\frac{\partial(\dot{S}_i^\dagger G \dot{S}_i)}{\partial \dot{S}_{x_i}} = 2G_{11}\dot{S}_{x_i} + G_{12}\dot{S}_{y_i} + G_{13}\dot{S}_{z_i} + G_{21}\dot{S}_{y_i} + G_{31}\dot{S}_{z_i} \quad (\text{A.14})$$

por outro lado, temos que

$$G_{ij} = G_{ji}$$

pois

$$G_{12} = h_{11}h_{12} + h_{21}h_{22} + h_{31}h_{32}$$

$$G_{12} = h_{12}h_{11} + h_{22}h_{21} + h_{32}h_{31}$$

dessa forma a Eq.A.14 pode ser escrita como

$$\frac{\partial(\dot{S}_i^\dagger G \dot{S}_i)}{\partial \dot{S}_{x_i}} = 2(G_{11}\dot{S}_{x_i} + G_{12}\dot{S}_{y_i} + G_{13}\dot{S}_{z_i}) \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{\partial(\dot{S}_i^\dagger G \dot{S}_i)}{\partial \dot{S}_{y_i}} = 2(G_{21}\dot{S}_{x_i} + G_{22}\dot{S}_{y_i} + G_{23}\dot{S}_{z_i}) \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{\partial(\dot{S}_i^\dagger G \dot{S}_i)}{\partial \dot{S}_{z_i}} = 2(G_{31}\dot{S}_{x_i} + G_{32}\dot{S}_{y_i} + G_{33}\dot{S}_{z_i}) \quad (\text{A.17})$$

$$(\text{A.18})$$

e com isso

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{S}_{x_i}} = 2(G_{11}\dot{S}_{x_i} + G_{12}\dot{S}_{y_i} + G_{13}\dot{S}_{z_i}) \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{S}_{y_i}} = 2(G_{21}\dot{S}_{x_i} + G_{22}\dot{S}_{y_i} + G_{23}\dot{S}_{z_i}) \quad (\text{A.20})$$

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{S}_{z_i}} = 2(G_{31}\dot{S}_{x_i} + G_{32}\dot{S}_{y_i} + G_{33}\dot{S}_{z_i}) \quad (\text{A.21})$$

$$(\text{A.22})$$

que, de forma matricial fica

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial L}{\partial \dot{S}_{x_i}} \\ \frac{\partial L}{\partial \dot{S}_{y_i}} \\ \frac{\partial L}{\partial \dot{S}_{z_i}} \end{pmatrix} = m_i \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} & G_{13} \\ G_{21} & G_{22} & G_{23} \\ G_{31} & G_{32} & G_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{S}_{x_i} \\ \dot{S}_{y_i} \\ \dot{S}_{z_i} \end{pmatrix} \quad (\text{A.23})$$

escrevendo em uma notação compacta,

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{S}_i} = m_i G \dot{S}_i \quad (\text{A.24})$$

e derivando em relação ao tempo, teremos

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{S}_i} = m_i (\dot{G} \dot{S}_i + G \ddot{S}_i). \quad (\text{A.25})$$

Revolvendo o lado direito da Eq.A.10

$$\frac{\partial L}{\partial S_i} = - \sum_{i \neq j}^N \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial S_i} \quad (\text{A.26})$$

temos

$$\frac{\partial L}{\partial S_i} = - \sum_{i \neq j}^N \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial S_i} \quad (\text{A.27})$$

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial S_i} = \frac{\partial r_{ij}}{\partial r_{ij}^2} \frac{\partial r_{ij}^2}{\partial S_i} \quad (\text{A.28})$$

$$= \frac{1}{2r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}^2}{\partial S_i} \quad (\text{A.29})$$

no entanto, a Eq.A.6 fica

$$r_{ij}^2 = (S_{x_{ij}} \ S_{y_{ij}} \ S_{z_{ij}}) \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} & G_{13} \\ G_{21} & G_{22} & G_{23} \\ G_{31} & G_{32} & G_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{x_{ij}} \\ S_{y_{ij}} \\ S_{z_{ij}} \end{pmatrix} \quad (\text{A.30})$$

e então

$$\begin{aligned} r_{ij}^2 &= G_{11}S_{x_{ij}}^2 + G_{12}S_{x_{ij}}S_{y_{ij}} + G_{13}S_{x_{ij}}S_{z_{ij}} \\ &+ G_{21}S_{y_{ij}}S_{x_{ij}} + G_{22}S_{y_{ij}}^2 + G_{23}S_{y_{ij}}S_{z_{ij}} \\ &+ G_{31}S_{z_{ij}}S_{x_{ij}} + G_{32}S_{z_{ij}}S_{y_{ij}} + G_{33}S_{z_{ij}}^2 \end{aligned}$$

e derivando em relação as componentes S_{q_i} , com $q = x, y, z$, teremos

$$\frac{\partial r_{ij}^2}{\partial S_{x_{ij}}} = 2(G_{11}S_{x_{ij}} + G_{12}S_{y_{ij}} + G_{13}S_{z_{ij}}) \quad (\text{A.31})$$

$$\frac{\partial r_{ij}^2}{\partial S_{y_{ij}}} = 2(G_{21}S_{x_{ij}} + G_{22}S_{y_{ij}} + G_{23}S_{z_{ij}}) \quad (\text{A.32})$$

$$\frac{\partial r_{ij}^2}{\partial S_{z_{ij}}} = 2(G_{31}S_{x_{ij}} + G_{32}S_{y_{ij}} + G_{33}S_{z_{ij}}) \quad (\text{A.33})$$

$$(\text{A.34})$$

que em forma matricial compacta fica

$$\frac{\partial r_{ij}^2}{\partial \mathbf{S}_i} = 2\mathbf{G}\mathbf{S}_{ij} \quad (\text{A.35})$$

e substituindo a Eq.A.35 na Eq.A.29 chegamos em

$$\frac{\partial L}{\partial \mathbf{S}_i} = - \sum_{i \leq j}^N \frac{1}{r_{ij}} \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \mathbf{G} \mathbf{S}_{ij} \quad (\text{A.36})$$

e igualando a Eq.A.36 com a Eq.A.25, encontramos

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{S}}_i} = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{S}_i}$$

$$m_i (\dot{G} \dot{S}_i + G \ddot{S}_i) = - \sum_{i \leq j}^N \frac{1}{r_{ij}} \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \mathbf{G} \mathbf{S}_{ij} \quad (\text{A.37})$$

$$m_i \mathbf{G} \ddot{S}_i = -m_i \dot{G} \dot{S}_i - \sum_{i \leq j}^N \frac{1}{r_{ij}} \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \mathbf{G} \mathbf{S}_{ij} \quad (\text{A.38})$$

multiplicando a Eq.A.38 pelo lado esquerdo por \mathbf{G}^{-1} teremos a Eq.3.9 do capitulo 2.

$$\ddot{S}_i = -G^{-1} \dot{G} \dot{S}_i - \sum_{i \leq j}^N \frac{1}{r_{ij}} \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \mathbf{S}_{ij}. \quad (\text{A.39})$$

De forma similar calcula-se a expressão para h , no qual omitiremos, haja vista que o procedimento é praticamente o mesmo do que fizemos acima. Então

$$W \ddot{h} = (\overset{\leftrightarrow}{\pi} - p_{ext}) \sigma \quad (\text{A.40})$$

com

$$\overset{\leftrightarrow}{\pi} = \frac{1}{\Omega} \begin{pmatrix} \pi_{xx} & \pi_{xy} & \pi_{xz} \\ \pi_{yx} & \pi_{yy} & \pi_{yz} \\ \pi_{zx} & \pi_{zy} & \pi_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{A.41})$$

onde

$$\pi_{xx} = \sum_i (m_i v_{x_i}^2 - \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi}{dr_{ij}} x_{ij}^2) \quad (\text{A.42})$$

$$\pi_{xy} = \sum_i (m_i v_{x_i} v_{y_i} - \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi}{dr_{ij}} x_{ij} y_{ij}) \quad (\text{A.43})$$

$$\pi_{xz} = \sum_i (m_i v_{x_i} v_{z_i} - \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi}{dr_{ij}} x_{ij} z_{ij}) \quad (\text{A.44})$$

$$\pi_{yx} = \sum_i (m_i v_{y_i} v_{x_i} - \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi}{dr_{ij}} y_{ij} x_{ij}) \quad (\text{A.45})$$

$$\pi_{yy} = \sum_i (m_i v_{y_i}^2 - \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi}{dr_{ij}} y_{ij}^2) \quad (\text{A.46})$$

$$\pi_{yz} = \sum_i (m_i v_{y_i} v_{z_i} - \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi}{dr_{ij}} y_{ij} z_{ij}) \quad (\text{A.47})$$

$$\pi_{zx} = \sum_i (m_i v_{z_i} v_{x_i} - \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi}{dr_{ij}} z_{ij} x_{ij}) \quad (\text{A.48})$$

$$\pi_{zy} = \sum_i (m_i v_{z_i} v_{y_i} - \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi}{dr_{ij}} z_{ij} y_{ij}) \quad (\text{A.49})$$

$$\pi_{zz} = \sum_i (m_i v_{z_i}^2 - \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi}{dr_{ij}} z_{ij}^2). \quad (\text{A.50})$$

$$(\text{A.51})$$

As equações acima são as equações que utilizamos no programa de DM.

Referências Bibliográficas

- [1] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
- [2] G.T. Sánchez, and J. Piekarewicz, Phys. Rev.C **70** 0305206 (2004).
- [3] C.Y. Chen, H.J. Wu, Physics of Fluids **17** 042101 (2005).
- [4] M.S. Turner, Physics Reports **333-334** 619 (2000).
- [5] Y.T. Liu, S.L. Shapiro, Phys. Rev. D **69** 044009 (2004).
- [6] G.R. Bell¹, T.S. Jones^b and C.F. McConville^a, Surface Science **405** 280-287 (1998).
- [7] W.C. Liu, D.P. Tsai, Phys. Rev. B **65** 155423 (2002).
- [8] C.J. Horowitz, M.A.P. Garcia, J.Carriere, D.K. Berry, and J. Piekarewicz, Phys. Rev. C **70**, 065806 (2004).
- [9] A. Nakano, Member, IEEE, M. E. Bachlechner, P. Branicio, T. J. Campbell, I. Ebbosjö, R. K. Kalia, A. Madhukar, S. Ogata, A. Ometchenko, J. P. Rino, F. Shimojo, P. Walsh, and P. Vashishta, IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, **47** 1804 (2000).
- [10] S. Kodiyalam, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, Phys. Rev. Lett. **93** 203401 (2004).

-
- [11] T. Campbell, R. K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, S. Ogata, and S. Rodgers, Phys. Rev. Lett. **82** 4866 (1999).
- [12] P.S. Branicio, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, 2004: Shock induced plasticity and brittle cracks during structural transformation in AlN, enviado e aguardando publicação.
- [13] T. Ojima and S. Adachi, J. Appl. Phys. **82**(6), 3105 (1997).
- [14] J.J. Hauser, Phys. Rev. B **8**, 2678 (1973).
- [15] S. Zimmermann, J. Phys. C: Solid State Physics. **9** 2643-2649 (1976).
- [16] S. Adachi, T. Miyazaki, and S. Hamadate, J. Appl. Phys. **71**(1), 395 (1991).
- [17] G. Gallot, Jiangquan Zhang, R.W. McGowan, Tae-In Jeon, and D. Grischkowsky, Appl. Phys. Lett. **74**, 3450 (1998).
- [18] K. Zweibel, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **3**, 279-293 (1995).
- [19] M.L. Cohen and J.R. Chelikowsky, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductor* Springer, New York, (1989).
- [20] R.J. Nelmes and M. I. McMahon, in *Semiconductor and Semimetals*, edited by R.K. Willardson and E. R. Weber Academic, New York, vol.**54**, p.145. (1998).
- [21] J.P. Rino, D.S. Borges, and S.C. Costa, Journal of Non-Crystalline Solids **348** 17-21 (2004).
- [22] H.-H.G. Tsai, D. Zanuy, N. Haspel, K. Gunasekaran, B. Ma, C.-J. Tsai, and R. Nussinov. Biophysical Journal **87**, 146-158 (2004).
- [23] H.C. Andersen, J. Chem. Phys. **72**, 2384 (1980).

- [24] M. Parrinello and A. Rahman, Phys. Rev. Lett. **45**, 1196 (1980); J. Appl. Phys. **52**, 255 (1981).
- [25] S.C. Costa, P.S. Pizani, J.P. Rino, and D.S. Borges., enviado a revista Phys. Rev. B esperando publicação.
- [26] R.C. Mota, S.C. Costa, P.S. Pizani, and J.P. Rino., enviado a revista Phys. Rev. B esperando publicação.
- [27] L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967); Phys. Rev. **165**, 201 (1967).
- [28] M.P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Clarendon Press, Oxford, (1987).
- [29] C.W. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens, and K. R. Wilson, J.Chem.Phys., **76**, 637 (1982).
- [30] P.Vashishta and A. Rahman, Phys. Rev. Lett, **40**, 1337 (1978).
- [31] L.Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, p.527 (1979).
- [32] J.P. Rino and N. Studart, Química Nova, Vol. **24**,n.6, 838-845 (2001).
- [33] F. H. Stillinger and T.A.Weber, Phys. Rev. B **31**,5262 (1985).
- [34] S. Erkoç Phys. Reports, 278, 79 (1997). (neste artigo vários potenciais de interação empíricos são discutidos).
- [35] F. Shimojo, I. Ebbsjö, R.K. Kalia, A. Nakano, J.P. Rino, and P. Vashishta, Phys. Rev. Lett. **84**,3338 (2000).
- [36] F. London, Z. Physik **63**, 245 (1930); H. Margeneau, Phys. Rev. **38**,747 (1931); H. Margeneau, Rev. Mod. Phys. **11**,1 (1939).
- [37] P. Vashishta, R.K. Kalia, and J.P. Rino, Phys. Rev. B **41**, 197 (1990)

-
- [38] S.C. Costa, P.S. Pizani, and J.P. Rino, Phys. Rev. **B 66** 214111 (2002).
- [39] S.C. Costa, P.S. Pizani, and J.P. Rino, Phys. Rev. **B 68** 073204 (2003).
- [40] T. Koishi, K. Yasuoka, T. Narumi, R. Susukita, H. Furasawa, and T. Ebisuzaki, J. Non-Cryst. Solids, **332** 312-314 (2002).
- [41] M.A.P. Silva, A. Monteil, Y. Messaddeq, and S.J.L. Ribeiro, J. Chem. Phys. **117** 5366 (2002).
- [42] N.J. Shevchik and W. Paul, J. Non-Crystalline Solids, **13** 1-12 (1973/74).
- [43] A.C. Wright, J. Non-Cryst. Solids **159** 264 (1993).
- [44] A. Nakano, R.K. Kalia, P. Vashishta, J. Non-Cryst. Solids, **171** 157 (1994).
- [45] M.H. Kruse, in: R.H. Willardson, A.C. Beer (Eds.), Semiconductor and semi-metals, Academic, New York, Vol. **16**, p.119 and Vol. **18**, p.1.
- [46] Z. Tang, N.A. Kotov, M. Giersig, Science **297** 237 (2002).
- [47] V. GLAZOV, S. Chizhevskaya, and N. Glagoleva, *Liquid Semiconductors* Plenum, New York, (1969).
- [48] V.V. Godlevsky, J.J. Derby, and J.R. Chelikowsky, Phys. Rev. Lett. **81** 4959 (1998).
- [49] K.E. Khor and S. Sarma, Phys. Rev. B **36** 7733 (1987).
- [50] A. Olmelchenko, J. Yu, R.K. Kalia, and P. Vashishta, Phys. Rev. Lett. **78** 2148 (1997); P. Vashishta, A. Nakano, R.K. Kalia, and I. Ebbsjö, Mat. Sci. Eng. B **37** 56 (1996).
- [51] A. Nakano, R.K. Kalia, P. Vashishta, Phys. Rev. Lett. **73** 2336 (1994).

- [52] A. Chatterjee, R.K. Kalia, A. Nakano, A. Olmelchenko, K. Tsuruta, P. Vashishta, C.-K Loong, M. Winterer, and S. Klein, *Appl. Phys. Lett.* **77** 1132 (2000).
- [53] X. Su, R.K. Kalia, A. Nakano, P. Vashishta, and A. Madhukar, *App. Phys. Lett.* **78** 3717 (2001).
- [54] P.S. Branício, R.K. Kalia, A. Nakano, J.P. Rino, F. Shimojo, and P. Vashishta, *Appl. Phys. Lett.* **82** 1057 (2003); P.S. Branício, J.P. Rino, F. Shimojo, R.K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, *J. Appl. Phys.* **94** 3840 (2003).
- [55] M.B. Kanoun, W. Sekkal, H. Aourag, and G. Merad, *Phys. Lett. A* **272** 113 (2000).
- [56] R.J. Nelmes, M.I. McMahon, N.G. Wright, and D.R. Allan, *Phys. Rev. B* **51** 15723 (1995); *J. Phys. Chem. Solids* **56** 545 (1995).
- [57] *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, ed. By O. Madelung, M. Schulz, and H. Weiss, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. **17a**, Pt. 229 (Springer-Verlag, Berlin, 1982), and vol. **22**, (1984).
- [58] N. Vagelatos, D. Wehe, and J.S. King, *J. Chem. Phys.*, **60**, N.9, 3613 (1974).
- [59] J.M. Rowe, R.M. Nicklow, D.L. Price, and K. Zanio, *Phys. Rev. B* **10** 671 (1974).
- [60] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, W.H. Freeman and Co. San Francisco (1980).
- [61] C. Bichara, J. Raty, J. Gaspard, *J. Non-Cryst. Solids* **205-207**,361 (1996).
- [62] A. Joffe and A. Regel, *Progress in Semiconductors* Heywood, London, Vol.4,p.237 (1960).

- [63] Y. Waseda, *The Structures of Non-Crystalline Materials Liquid and Amorphous Solids* Mc Graw-Hill, New York (1981).
- [64] J. Dixmier, A. Gheorgiu and M.L.Theye, *J.Phys.(Paris)* **C17** 2271 (1984).
- [65] J.P. Gaspard, J. Y. Raty, R. Céolin, R. Bellissent, *J. Non-Cryst.* **205-207** 75-78 (1996).
- [66] B. Lichter and P. Sommelet, *Trans. AIME* **245**, 1021 (1996).
- [67] V. M. Glazov, S. N. Chizhevskaya, and N. N. Glagoleva, *Liquid Semiconductors* Plenum, New York (1969).
- [68] W. Kob and H.C. Anderson, *Phys. Rev. E* **51**, 4656 (1995).
- [69] R. Brüning and K. Samwer, *Phys. Rev. B*, **46**, 11318 (1992).
- [70] J. R. Brüning and M. Sutton, *Phys. Rev. B.* **49**, 3124 (1994).
- [71] J. R. Fox and H. C. Andersen, *J. Phys. Chem.* **88**, 4019 (1984).
- [72] K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder, *J. Chem. Phys.* **105**, 4714 (1996).
- [73] M.A.P. Silva, J.P. Rino, A. Monteil, S.J.L. Ribeiro, and Y. Messaddeq, *J.Chem. Phys.* **121** 7413 (2004).
- [74] A.N. Mariano, and E.P. Warekois, *Science* **142**, 672 (1963).
- [75] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, N.G. Wright, and D.R. Allan, *Phys. Rev. B* **48**, 16246 (1993).
- [76] R.J. Nelmes, M.I. McMahon, N.G. Wright, and D.R. Allan, *Phys. Rev. B*, **48**, 1341 (1993).
- [77] G.A. Samara, and H.G. Drickamer, *J.Phys. Chem. Solids* **23**, 457 (1962).
- [78] R.J. Nelmes, M.I. McMahon, N.G. Wright, and D.R. Allan, *Phys. Rev. B* **51**, 15723 (1995).

- [79] Martínex-García, D., Y. Le Godec, M. Mezouar, G. Syfosse, J. P. Itié, and J. M. Besson, *Phy. Status Solidi B* **211**, 461 (1999).
- [80] M. J. Weber (Ed.), *Handbook of Laser Science and Technology*, Vol. III, CRC, Cleveland, (1986).
- [81] K. Sato, M. Hanafusa, A. Noda, A. Arakawa, M. Uchida, T. Asahi, O. Oda, *J. Cryst. Growth* **214-215** 1080 (2000).
- [82] K. Sato, Y. Seki, Y. Matsuda, O. Oda, *J. Cryst. Growth* **197** 413 (1999).
- [83] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgoignon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszynski, S. Kolesnik, T. Dietl, B. Barbara, D. Dufeu, *Phys. Rev. B* **63** 85201 (2001).
- [84] J.C. Phillips, *Rev. Mod. Phys.* **42** 317 (1970).
- [85] J. Haase, J.M. DePuydt, H. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1272 (1991).
- [86] H. Kinto, M. Yagi, K. Tanigashira, T. Yamada, H. Uchiki, and S. Iida, *J. Cryst. Grow.* **117**, 348 (1992).
- [87] A. San-Miguel, A. Polian, M. Gauthier, and J.P. Itié, *Phys. Rev. B* **48**, 8683 (1993).
- [88] J. Camacho, I. Loa, A. Cantarero, and K. Syassen, *High Pressure Res.* **22**, 309 (2002).
- [89] J. Camacho, I. Loa, A. Cantarero, and K. Syassen, *J. Phys.: Cond Matter* **14**, 739 (2002).
- [90] R. J. Nelmes, M.I. McMahon, N.G. Wright, and D.R. Allan, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1805 (1994).
- [91] R.J. Nelmes, M.I. McMahon, N.G. Wright, and D.R. Allan, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 545 (1995).

- [92] G.-D. Lee, and J. Ihm, Phys. Rev. B 53, R7622 (1996).
- [93] A. Mujica, A. Rubio, A. Muñoz, and R.J. Needs, Rev. Mod. Phys. **75**, 863 (2003).
- [94] M.B. Kanoun, A.E. Merad, H. Aourag, J. Cibert, and G. Merad, Sol. State Sci. **5**, 1211 (2003).
- [95] P. L. Smith, and J. E. Martin, Phys. Lett. **19**, 541 (1965).
- [96] A. Ohtani, M. Motobayashi, and A. Onodera, Phys. Lett. **75A**, 435 (1980).
- [97] K. Strösser, S. Ves, C. K. Kim, and M. Cardona, Solid State Commun. **61**, 275 (1987).
- [98] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, N.G. Wright, and D. R. Allan, in *Proceedings of the Joint Conference of the AIRAPT/APS on High-Pressure Science and Technology*, edited by S. C. Schmidt, J. W. Shaner, G. A. Samara, and M. Ross. p.633 (1993).
- [99] A. San-Miguel, A. Polian, M. Gauthier, and J.P. Itié, Phys. Rev. B **48**, 8683 (1993).
- [100] R.J. Nelmes, M.I. McMahon, N.G. Wright, and D.R. Allan, J. Phys. Chem. Solids **56**, 545 (1995); **57**, 141(E) (1996).
- [101] R.J. Nelmes, M.I. McMahon, N.G. Wright, and D. R. Allan, Phys. Rev. Lett. **73**, 1805 (1994).
- [102] J. Camacho, I. Loa, A. Cantarero, and K. Syassen, J. Phy.: Condens. Matter **14**, 739 (2002).
- [103] O. Shimomura, W. Utsumi, T. Urakawa, T. Kikegawa, K. Kusaba, and A. Onodera, in *The Review of High Pressure Science and Technology*, edited by Masoru Nakahara, Vol.6, p.207 (1997).

-
- [104] J. Camacho, K. Parlinski, A. Cantarero, and K. Syassen, *Phys. Rev. B.* **70**, 033205-1 (2004).
- [105] R.G.W. Wyckoff, *Crystal Structures* Vol. **1** Wiley, New York, (1965).
- [106] P.G. Krinitsyn, S.P. Popov and Y. A. Chulzhanov, *Chemistry for Sustainable Development*, **8** 167-170 (2000).
- [107] D.J. Dunstan, A.D. Prins, D.Gil and J.P. Faurie, *Phys. Rev. B*, **44**, 4017 (1991).
- [108] M. Parrinello, and A. Rahman, *Published by Elsevier Science Publishing Company, Inc. Melting, Localization, and Chaos* (1982).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)