

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física Gleb Wataghin

Efeitos de desordem nas propriedades
estruturais e termodinâmicas de ligas
metálicas

Bernardo Radefeld Meirelles
Dissertação de Mestrado

Banca Examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Alex Antonelli

Prof. Dr. Eduardo Miranda

Prof. Dr. Antonio José Roque da Silva

*Este exemplar corresponde à redação final
da tese de mestrado defendida pelo aluno
Bernardo Radefeld Meirelles e aprovada
pela comissão julgadora.*

Alex Antonelli 21/03/2005

Unicamp, 21 de março de 2005

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

M478e	<p>Meirelles, Bernardo Radefeld Efeitos de desordem nas propriedades estruturais e termodinâmicas de ligas metálicas / Bernardo Radefeld Meirelles. -- Campinas, SP : [s.n.], 2005.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Alex Antonelli. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".</p> <p style="text-align: center;">1. Ligas de níquel. 2. Ordem-desordem em ligas. 3. Dinâmica molecular. 4. Cálculos ab initio. I. Antonelli, Alex. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.</p> <p style="text-align: right;">(vsv/ifgw)</p>
-------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

- Palavras-chave em inglês (Keywords):
 1. Nickel alloys
 2. Order-disorder in alloys
 3. Molecular dynamics
 4. Ab initio calculations
- Área de concentração: Física da Matéria Condensada
- Titulação: Mestre em física
- Banca examinadora:
 - Prof. Alex Antonelli
 - Prof. Eduardo Miranda
 - Prof. Antônio José Roque da Silva
- Data da defesa: 10.03.2005



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE BERNARDO RADEFELD MEIRELLES – RA 991446 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 10 / 03 / 2005.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. Eduardo Miranda – DFMC/IFGW/UNICAMP

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

*Dedico este trabalho aos meus pais, ao Afonso e à Natalia a
luz da minha vida.*

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Alex pela paciência e apoio durante o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço também ao Caetano que me ajudou através de diversas dicas e discussões. Não posso esquecer de agradecer aos meus pais, Raul e Carmem, a Aline e Álvaro, minha irmã, meus avós e a todos da minha família que sempre me apoiaram em todas as etapas da minha vida. Meus agradecimentos também vão para meus amigos Carlos e Denise que mostraram uma amizade verdadeira nestes anos de convívio, ao Alberto, André e Adriana que aturaram meu nervosismo nas vésperas das apresentações dos seminários que apresentei. Agradeço também a todos os colegas, professores e funcionários do IFGW e a FAPESP pelo apoio financeiro (processo número: 02/11257-8).

E por fim o meu agradecimento mais especial a minha noiva Natalia que sempre me ajudou a seguir em frente.

Resumo

O objetivo desta dissertação foi estudar o efeito da ordem local sobre o volume, a energia livre vibracional e a entropia vibracional da liga Ni_3Al . Esse estudo foi realizado através de cálculos de dinâmica molecular clássica utilizando o potencial empírico de Cleri-Rosato, e as equações de movimento de Martyna, Klein e Tuckerman associadas ao método de Andersen que permitem simular o ensemble isobárico. O volume foi obtido por simulações de relaxação. E a energia livre da liga Ni_3Al foi obtida através do método computacional chamado *reversible scaling*, que inclui todos os efeitos anarmônicos. Nos cálculos foram utilizadas diversas células computacionais possuindo diferentes graus de ordem local, mas com desordem total de longo alcance. A partir da determinação da energia livre obteve-se a diferença de entropia vibracional entre a liga ordenada e as várias fases possuindo apenas ordenamento local. Os resultados obtidos sugerem que a ordem local exerce um papel fundamental sobre o volume e a entropia vibracional, mostrando que existe uma estreita ligação entre a diferença de entropia vibracional e a variação do volume. Além das simulações de dinâmica molecular clássica, realizaram-se cálculos de primeiros princípios dentro da aproximação da teoria do funcional da densidade (DFT), que permitiram obter o volume da liga em função da ordem local, assim como a entalpia e entropia de formação de vacâncias de Ni na liga Ni_3Al . Para realizar esses cálculos utilizou-se o código computacional VASP (*Vienna Ab-Initio Simulation Package*), que permite realizar cálculos eficientes com metais de transição através da utilização de pseudopotenciais *ultrasoft* ou do método PAW (*Projector Augmented Wave*). Em nossos cálculos utilizamos a GGA (*Generalized Gradient Approximation*) para o termo de troca-correlação, e nossos resultados sugerem que o potencial empírico de Cleri-Rosato descreve com boa concordância as propriedades estruturais do Ni_3Al previstas pelos cálculos *ab initio*.

Abstract

The aim of this work was to study how properties such as volume, vibrational free energy and vibrational entropy are affected by the presence of local order in the Ni_3Al alloy. We performed molecular dynamics calculations using the empirical potential of Cleri-Rosato and for the dynamics we used Martyna, Klein and Tuckerman equations of motion associated with the Andersen method, which allowed us to simulate the isobaric ensemble. We obtained the volume by simulations of relaxation and the free energy was calculated through a method called reversible scaling, which includes all anharmonic effects. The computational cells, used in our calculations, had only local order with zero long range order. Vibrational entropy differences could be obtained from the free energy results of an ordered cell and several others exhibiting only local order. Our results suggest that local order plays a central role in the volume and in the vibrational entropy, indicating that there is an important connection between vibrational entropy differences and volume. We also carried out first principles calculations at the density functional theory (DFT) level of the Ni_3Al alloy from which were obtained the volume as a function of local order and the formation enthalpy and entropy of Ni vacancies. These calculations were done using a computational code called VASP (Vienna Ab-Initio Simulation Package), which describes with good accuracy systems containing transition metals by using ultrasoft pseudopotentials or the PAW (Projector Augmented Wave) method. In these calculations, the electron exchange correlation effects were described using the approximation called GGA (Generalized Gradient Approximation). Our results suggest that the Cleri-Rosato empirical potential describes with good accuracy the ab initio results obtained for Ni_3Al .

Conteúdo

1	Introdução	3
1.1	Motivação	5
1.2	A importância dos efeitos vibracionais	6
1.3	Características Estruturais da liga Ni_3Al	7
1.4	Fenômeno ordem-desordem no Ni_3Al	12
1.5	A escolha do método	14
1.6	Organização e Objetivos	16
2	Nanoestruturas Ordenadas na liga Ni_3Al	18
2.1	Ordem Química na liga Ni_3Al	20
2.2	Otimização usando o <i>Simulated Annealing</i>	23
2.2.1	”Amostras” Computacionais	25
3	Cálculos de Dinâmica Molecular	27
3.1	Fundamentos de Dinâmica Molecular	27
3.1.1	Método de Diferenças Finitas	29
3.1.2	Limitações	32
3.2	Dinâmica Molecular no ensemble canônico e no isotérmico-isobárico . .	33
3.3	Metodologia para cálculo de energia livre	37
3.3.1	Integração Termodinâmica (<i>Thermodynamic Integration</i>)	38
3.3.2	Ligação Adiabática (<i>Adiabatic Switching</i>)	39
3.3.3	<i>Reversible-Scaling</i>	42
3.4	Efeitos vibracionais na liga Ni_3Al	44

<i>CONTEÚDO</i>	2
3.4.1 Efeitos de desordem no volume da liga Ni_3Al	46
3.4.2 Energia livre vibracional	47
3.4.3 Diferença ordem-desordem na entropia vibracional	50
3.4.4 Temperatura ordem-desordem	54
4 Cálculos de Primeiros Princípios	56
4.1 Teoria do Funcional da Densidade	57
4.2 Estratégias de soluções das equações de KS	62
4.3 Cálculos com a liga Ni_3Al	66
5 Defeitos Pontuais	71
5.1 Concentração de defeitos	72
5.2 Cálculos com a liga Ni_3Al	75
5.2.1 Resultados dos cálculos de concentração	76
6 Conclusões	82
A Concentrações de defeitos pontuais	88

Capítulo 1

Introdução

A simulação computacional exerce um papel fundamental na ciência desenvolvida atualmente. No passado o estudo em física era caracterizado através de uma relação entre experimento e teoria. Dessa forma, modelos teóricos eram elaborados e comparados com resultados experimentais, e o sucesso deste modelo era medido através da sua capacidade de descrever o comportamento de sistemas simples. E a simplicidade era requisito essencial, pois soluções analíticas somente são obtidas para alguns poucos casos que são simplificados através de diversas aproximações. Esta situação praticamente impedia o estudo de sistemas mais complexos. Infelizmente existem muitos problemas em física que não estão entre estes poucos casos analíticos, como por exemplo, superfícies, *clusters*, sistemas desordenados, etc.

O advento do computador alterou esta situação do passado através da inserção de um novo elemento entre teoria e experimento: a simulação computacional (figura 1.1). Através dela podemos testar modelos ou atacar problemas teóricos em que as soluções analíticas, ou são muito complexas ou não existem. Conseqüentemente pode-se introduzir uma maior complexidade aos problemas estudados, e assim sistemas mais realísticos podem ser investigados. Neste contexto, a simulação computacional alterou profundamente a antiga relação entre teoria e experimento. Isto porque na teoria surge uma necessidade de modelos mais eficientes que são impulsionados pela melhoria dos computadores, e por outro lado a simulação computacional em alguns casos chega tão próxima do experimento real que ela pode ser diretamente comparada com dados

empíricos. E isto nos leva a utilizar o computador para estudar regiões da física não acessíveis experimentalmente ou cujos experimentos são relativamente caros, como por exemplo, a física de altas pressões do interior da Terra. Dentre os métodos de física computacional o Monte Carlo (MC) e a Dinâmica Molecular (DM) representam importantes técnicas no estudo de sistemas em física da matéria condensada. De um lado temos a DM que é um método determinístico, e no outro extremo o MC que é um método estocástico.

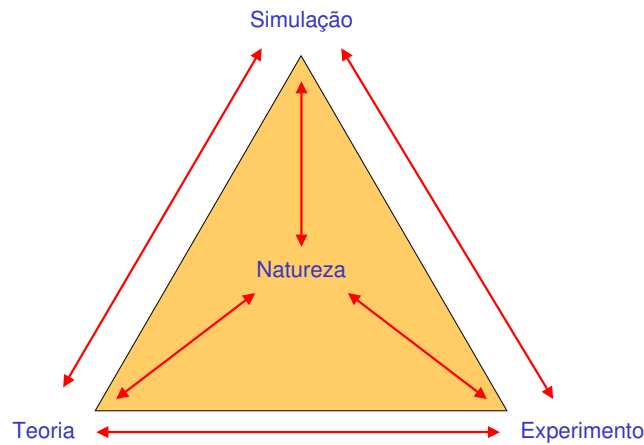


Figura 1.1: Relação entre teoria, experimento e simulação. Figura extraída de Landau, David P., Binder, K., *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*, Cambridge, New York (2000).

Neste trabalho foram estudadas características particulares de ligas metálicas binárias, sendo que escolheu-se a liga Ni_3Al como principal objeto de estudo. Para se realizar estes estudos foram aplicadas diversas técnicas computacionais, entre elas o Monte Carlo para resolver problemas de otimização, a Dinâmica Molecular Clássica e cálculos envolvendo a metodologia de primeiros princípios. Nas próximas seções vamos explicar com que finalidade estas ferramentas foram utilizadas, explicitando qual o problema que nos propusemos a estudar, as motivações e os objetivos que foram seguidos para a realização desta dissertação.

1.1 Motivação

Nas últimas duas décadas, devido ao aumento considerável na capacidade de processamento dos computadores e do aperfeiçoamento dos métodos computacionais, tem havido um grande impulso na utilização de simulações computacionais como "laboratórios virtuais" para o desenvolvimento de novos materiais. Um dos caminhos mais utilizados na busca por novos materiais é da realização de ligas entre elementos que possuem as propriedades desejadas. Assim sendo, o conhecimento a priori da estabilidade termodinâmica desses sistemas constitui algo muito desejável. Nesse sentido, tem havido um grande progresso na área da determinação de diagramas de fase realísticos de ligas através de simulações computacionais [1]. Dessa forma, a metodologia *ab initio* torna-se uma ferramenta indispensável para a elaboração de um "laboratório virtual", isto porque um dos requisitos deste "laboratório" é não depender de parâmetros experimentais.

Um ponto importante na determinação de diagramas de fase é a não inclusão de efeitos vibracionais na determinação de energias livres em cálculos de primeiros princípios realizados com algumas ligas binárias, nestes cálculos apenas efeitos configuracionais são levados em consideração. A necessidade da inclusão deste efeito é comprovada pela observação de que temperaturas de transição obtidas nestes cálculos são sistematicamente incorretas em comparação a resultados experimentais [1]. Nos últimos anos também tem sido observado experimentalmente que efeitos vibracionais exercem uma influência relevante sobre a estabilidade de fase de certos materiais como Cu_3Au , Fe_3Al e Ni_3Al [1].

Ligas intermetálicas de metais de transição com alumínio, como a Ni_3Al , tem atraído um considerável interesse devido à sua potencial utilização como material resistente às altas temperaturas, como as encontradas em turbinas de aviões. Neste caso, o objetivo é o de elevar a temperatura de funcionamento das turbinas, o que teria por consequência um aumento no rendimento dos motores e uma grande economia de combustível. Portanto, é fácil observar que estas ligas possuem um forte apelo tecnológico.

Em particular, a liga Ni_3Al tem sido extensivamente estudada tanto do ponto de

vista experimental como teórico, com ênfase em estudos de física computacional. Uma de suas propriedades importantes está relacionada com a diferença de entropia vibracional entre as fases ordenada e desordenada dessa liga. A desordem a que nos referimos é a desordem química, onde a estrutura cristalina permanece a mesma, mas os sítios são ocupados de forma desordenada. Resultados experimentais têm mostrado que essa diferença é comparável a diferença ordem-desordem da entropia configuracional ideal, o que demonstra a importância de efeitos vibracionais na estabilidade termodinâmica desta liga.

1.2 A importância dos efeitos vibracionais

A determinação da energia livre é de fundamental importância para o estudo da estabilidade de fase dos materiais. Por exemplo, o ponto de interseção entre a energia livre do sólido e líquido nos fornece a temperatura de fusão do material estudado. Em ligas metálicas binárias em suas fases sólidas pode-se associar duas contribuições para a energia livre, a energia livre configuracional G_{config} e a vibracional G_{vib} , a primeira está relacionada com as possíveis configurações que os átomos podem assumir na rede cristalina, e a última é devida à vibração dos átomos em torno do seu ponto de equilíbrio. Então, é possível escrever para uma fase sólida α de uma liga num estado de ordenamento qualquer que,

$$G^\alpha = G_{config}^\alpha + G_{vib}^\alpha. \quad (1.1)$$

Será utilizada a expressão $G = H - TS$, onde H é a entalpia, T a temperatura e S a entropia. Sendo assim, pode-se escrever que:

$$G^\alpha = H_{config}^\alpha - TS_{config}^\alpha + H_{vib}^\alpha - TS_{vib}^\alpha. \quad (1.2)$$

A entalpia H_{config}^α é simplesmente a contribuição da rede estática, H_{vib}^α é dado pelo teorema de equi-partição de energia e independe da fase α considerada, S_{config}^α é a entropia configuracional e S_{vib}^α é a entropia vibracional.

Como foi dito anteriormente, efeitos vibracionais podem vir a ser importantes na estabilidade de ligas, em particular pode-se pensar que existam correções nos valores de

temperaturas de transição entre fases com ordenamento químico diferentes. Supondo o limite de pequenos efeitos vibracionais pode-se fazer uma estimativa da influência de vibrações atômicas sobre temperaturas de transição entre fases diferentes [1],

$$T_{vib+config}^{\alpha \rightarrow \beta} \approx T_{config}^{\alpha \rightarrow \beta} \left(1 + \frac{\Delta S_{vib}^{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta S_{config}^{\alpha \rightarrow \beta}} \right)^{-1}, \quad (1.3)$$

onde $T_{vib+config}^{\alpha \rightarrow \beta}$ é a temperatura de transição entre fases com ordenamento químico distintos considerando a contribuição configuracional e vibracional, e $T_{config}^{\alpha \rightarrow \beta}$ representa apenas a inclusão da parte configuracional. Esta expressão aproximada mostra que se a diferença de entropia vibracional é da ordem da configuracional surgirão correções na temperatura de transição considerada. Sabe-se que o valor da entropia configuracional ideal para uma liga metálica binária com concentração c para uma espécie química e $1 - c$ para a outra, é dada por:

$$S_{config} = -k_B [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)]. \quad (1.4)$$

Esta expressão apresenta um máximo de entropia para $c = 0.5$ que é $0.693 k_B/\text{átomo}$. No caso da liga Ni_3Al temos que $c = 0.25$ para o Al , e assim a entropia configuracional ideal vale $0.56 k_B/\text{átomo}$. Agora a questão importante é se existem evidências experimentais que comprovam que efeitos vibracionais são importantes, ou seja, se o termo $\frac{\Delta S_{vib}^{\alpha \rightarrow \beta}}{\Delta S_{config}^{\alpha \rightarrow \beta}}$ é ou não desprezível. E a resposta é que ele não é desprezível para algumas ligas binárias. Experimentos utilizando ligas binárias mostram que a diferença de entropia vibracional entre ligas ordenadas e desordenadas apresentam valores típicos de $0.2 k_B/\text{átomo}$, e conseqüentemente devem ser feitas correções nos cálculos de energia livre de sistemas em que efeitos vibracionais são importantes. No caso da liga Ni_3Al , medidas experimentais por espalhamento de neutrons ou calor específico mostram que a diferença de entropia vibracional $\Delta S_{vib}^{o-d} = S_{des} - S_{L12}$ entre a liga ordenada e desordenada apresentam valores da ordem de 0.1 a $0.3 k_B/\text{átomo}$ [2].

1.3 Características Estruturais da liga Ni_3Al

A estrutura cristalina da liga Ni_3Al ordenada tem por base uma rede FCC (cúbica de face centrada) onde os vértices do cubo são ocupados por átomos de Al e os átomos

de Ni se situam no centro das faces (também chamada na literatura de $L1_2$), formando assim quatro sub-redes, uma do Al e três do Ni. A desordem química em ligas binárias pode ser caracterizada por dois parâmetros, o de longo-alcance, também chamado de Bragg-Williams (η), e o de curto alcance, conhecido também como parâmetro de Bethe (σ). Em uma liga binária totalmente ordenada, se "andarmos" um número inteiro de parâmetros de rede a partir de um dado átomo, necessariamente vamos encontrar o mesmo tipo de átomo. O parâmetro de rede de longo alcance mede em que grau esse tipo de ordem foi perdida em uma liga desordenada. Por outro lado, em uma liga ordenada os primeiros vizinhos de um dado átomo são sempre muito bem definidos. Por exemplo, no caso da liga Ni_3Al , os átomos de Al são todos rodeados por átomos de Ni (doze primeiros vizinhos ao todo), enquanto um átomo de Ni tem como primeiros vizinhos quatro átomos de Al e oito átomos de Ni. O parâmetro de rede de curto alcance mede em que grau a vizinhança química imediata dos átomos é alterada pela desordem. Pode-se mostrar que quando colocamos 75 % dos átomos de Al de forma aleatória nas sub-redes do Ni os dois parâmetros de ordem são nulos, ou seja, a liga está totalmente desordenada, tanto em termos de ordem de curto como da ordem de longo alcance. Um ponto importante é que todos os estudos teóricos realizados consideram a liga como sendo completamente desordenada. Entretanto, experimentalmente não se encontra uma resposta clara sobre a possibilidade da liga estar ou não totalmente desordenada.

Uma característica importante da preparação experimental desta liga é que sua estrutura desordenada não existe no equilíbrio, e assim, este estado é preparado através de técnicas tais como moagem com esferas (*ball milling*) [3] e deposição sobre substratos frios. Sendo que o primeiro método é um dos mais utilizados. Como a liga desordenada é um estado metaestável do sistema, existe uma transição de reordenamento após recozimento lento em temperaturas da ordem de 600°C [4]. Além disso, experimentos conduzidos a altas temperaturas não conseguem distinguir se a liga sofre uma transição ordem-desordem antes de se fundir [5]. Em relação a ordem química existem evidências experimentais obtidas durante a preparação de amostras da liga Ni_3Al por *ball milling* [3, 6] que indicam que as amostras não apresentam nenhuma ordem de

longo alcance, mas alguma ordem de curto alcance ainda é mantida. Este mesmo tipo de comportamento foi observado para a liga Cu_3Au ¹, mas neste caso a desordem é obtida termicamente. Para a liga Cu_3Au esta evidência é mostrada nas figuras 1.2 e 1.3, onde pode-se observar nas figuras que numa temperatura estimada em 663 K o parâmetro de longo alcance apresenta valores nulos, mas para esta mesma temperatura ainda existe a previsão teórica de que o parâmetro de curto alcance apresenta valores não nulos e da ordem de 0.4. Para a liga Ni_3Al as figuras 1.4 e 1.5 sugerem a presença de ordem local, na figura 1.4 observa-se que o parâmetro de longo alcance apresenta valores nulos na região próxima de 5 horas de moagem, por outro lado o parâmetro de rede continua a aumentar mesmo depois da ordem de longo alcance ter desaparecido. Zhou et al. [3] admitem que uma das possíveis explicações para este comportamento é que inicialmente o parâmetro de rede aumenta à medida que a ordem de longo alcance desaparece, mas a expansão posterior ao desaparecimento da ordem de longo alcance poderia ser facilmente explicada se o material ainda apresentasse alguma ordem local. Estes dois resultados indicam que possivelmente a ordem local exerce um papel fundamental nos fenômenos ordem-desordem da liga Ni_3Al , que foi o material estudado neste trabalho, e na liga Cu_3Au . Na literatura diz-se que estas materias apresentam domínios de ordem (*out-of-step domain*), cuja presença destrói a ordem de longo alcance, mas preserva a ordem local. Neste trabalho, chamamos estes domínios de ordem de nanoestruturas ordenadas. Portanto, quando nos referirmos a domínios de ordem, nanoestruturas ordenadas ou *out-of-step domain* estaremos nos referindo ao mesmo tipo de estrutura.

¹A estrutura cristalina do Cu_3Au é idêntica a do Ni_3Al , e portanto seus parâmetros de ordem apresentam a mesma definição, a única diferença é que o Cu ocupa o lugar do Ni, e o Au o do Al.

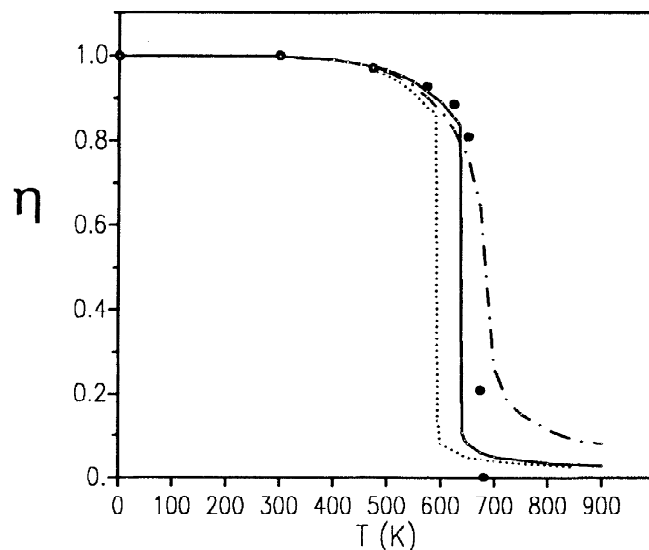


Figura 1.2: Valores experimentais do parâmetro de ordem de longo alcance da liga Cu_3Au em função da temperatura. Os pontos correspondem a dados experimentais, e as linhas correspondem a cálculos teóricos. Figura extraída de [6].

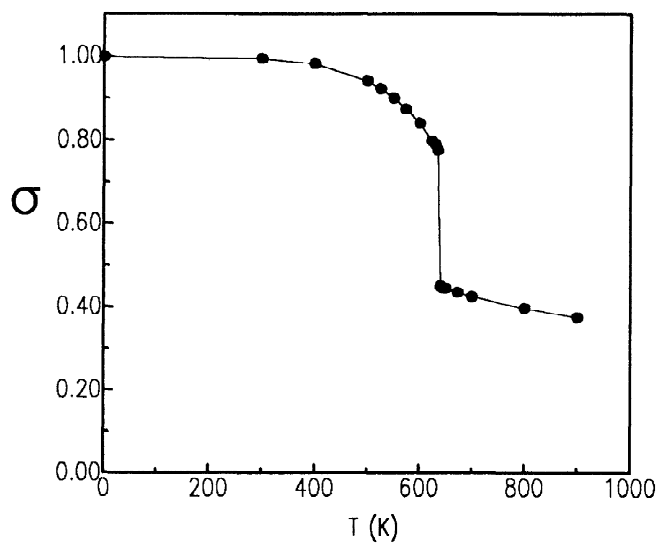


Figura 1.3: Valores teóricos do parâmetro de ordem de curto alcance da liga Cu_3Au em função da temperatura. Figura extraída de [6].

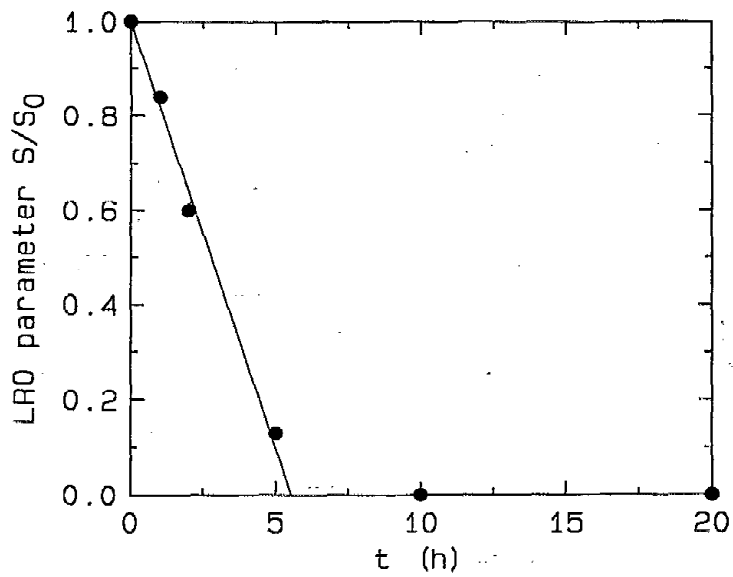


Figura 1.4: Valores experimentais do parâmetro de ordem de longo alcance da liga Ni_3Al em função do tempo de *ball milling*. Figura extraída de [3].

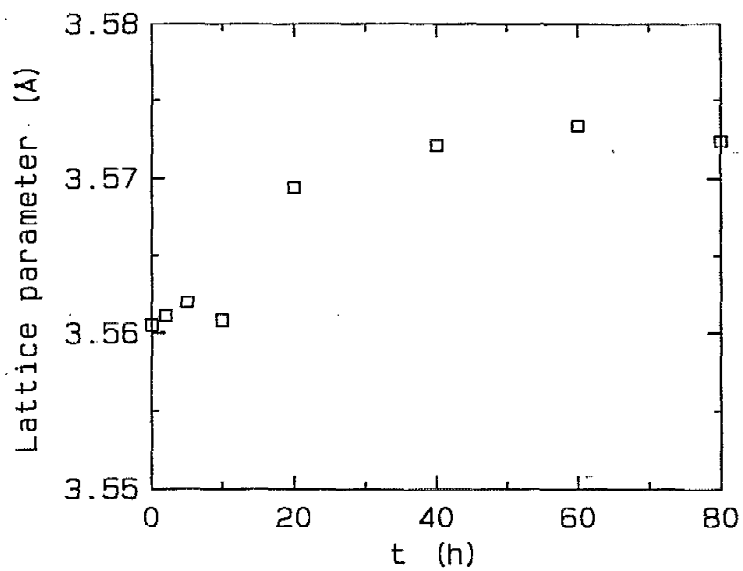


Figura 1.5: Comportamento experimental do parâmetro de rede da liga Ni_3Al em função do tempo de *ball milling*. Figura extraída de [3].

1.4 Fenômeno ordem-desordem no Ni_3Al

Alguns estudos teóricos associam um aumento do volume de ligas metálicas com a desordem, e indicam que este fator é responsável pelo surgimento da diferença de entropia vibracional. Ravelo *et al.* [7] mostraram para a liga Ni_3Al através de simulações computacionais que quando cria-se um vínculo em que a variação de volume entre a liga ordenada e desordenada é nula a diferença de entropia vibracional entre estas fases apresenta uma redução considerável de $\Delta S = 0.141 k_B/\text{átomo}$ para $\Delta S = 0.06 k_B/\text{átomo}$ quando se está numa temperatura de 300 K. Outro estudo feito por Althoff *et al.* [8] indicou também que o volume exerce um papel central sobre o valor da diferença de entropia vibracional da liga Ni_3Al . Na figura 1.6 é reproduzido o resultado obtido por Althoff. Estes dois resultados concordam com um anterior obtido por Ackland [9] que indicou a importância do volume para cálculos feitos com as ligas Ni_3Al e Cu_3Au . Todas estas previsões foram realizadas usando o *embedded atom method* (EAM).

Miranda [10] em sua dissertação de mestrado também mostrou utilizando o potencial empírico de Cleri-Rosato [11] que para a liga Ni_3Al numa temperatura de 500 K a diferença de entropia vibracional entre a liga ordenada e desordenada sofre uma redução de $\Delta S = 0.15 k_B/\text{átomo}$ no caso do volume relaxado para $\Delta S = 0.019 k_B/\text{átomo}$ quando não há relaxação do volume.

Estes resultados indicam que o volume exerce um papel central no surgimento da diferença de entropia vibracional. Uma explicação para este fato é que associada a desordem e ao conseqüente aumento de volume há um deslocamento das frequências dos fonons conforme pode ser visto na figura 1.7, que resultaria num aumento da entropia vibracional da liga em questão, isto porque [12]:

$$\Delta S_{vib} = -3k_B \int_0^\infty [g^{des} - g^{ord}] \ln \nu d\nu, \quad (1.5)$$

onde $g^{des}(\nu)$ e $g^{ord}(\nu)$ representam a densidade de estados vibracionais das fases desordenada e ordenada, respectivamente. Uma forma de pensar sobre isto é lembrando que com o aumento do volume o sistema passa a acessar um maior número de estados no espaço de fase, e assim a sua entropia aumenta. Apesar de existirem vários estudos teóricos indicando o aumento do volume com a desordem, os dados experimentais

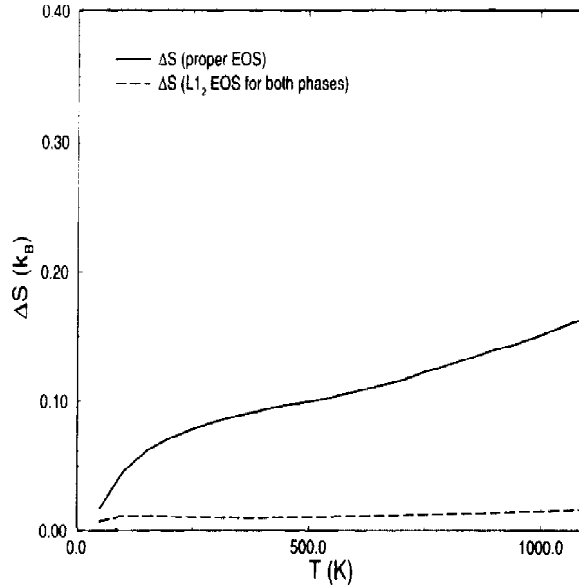


Figura 1.6: Efeito do volume na diferença ordem-desordem da entropia vibracional da liga Ni_3Al . Resultado reproduzido de Althoff *et al.*, *Computational Materials Science*, **10**, 411 (1998). A linha sólida permite relaxação de volume, ou seja, as fases ordenada e desordenada estão nos seus volumes de equilíbrio correspondentes (proper EOS) e a tracejada não permite relaxação de volume, ou seja, as duas fases estão no volume de equilíbrio da liga $L1_2$ ($L1_2$ EOS for both fases).

são um tanto quanto contraditórios neste aspecto. Alguns resultados experimentais observaram um aumento no volume da liga desordenada, entretanto outros mostraram um decréscimo no parâmetro de rede para a liga totalmente desordenada. Este último resultado pode ser explicado pelo procedimento adotado para a fabricação da amostra através da técnica de *ball milling*, onde a existência de defeitos estruturais e ordem local poderia implicar numa diminuição do volume. Existe um cálculo *ab initio* realizado por van de Walle *et al.* [13] que não detectou variação de volume para a liga desordenada, nem tampouco um aumento na entropia vibracional da liga desordenada, entretanto, este cálculo foi feito para uma célula de 8 átomos e a desordem foi implementado por um método aproximado chamado SQS [14], no capítulo 4 vamos explorar mais detalhadamente este resultado.

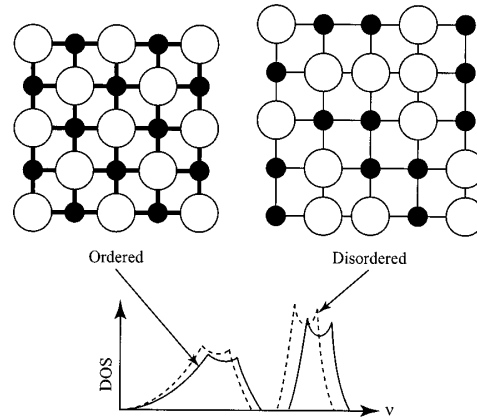


Figura 1.7: Influência do volume, onde há um aumento do volume com a desordem provocando um deslocamento nas frequências dos fonons que é responsável pelo aumento na diferença de entropia vibracional entre as ligas ordenada e desordenada. Figura extraída de [1].

1.5 A escolha do método

Até agora foi possível entender que efeitos vibracionais devem ser levados em consideração no cálculo de diagramas de fase precisos. Entretanto, um ponto importante a ser esclarecido é que nem todos os materiais necessariamente apresentarão efeitos vibracionais relevantes na energia livre, e portanto é necessário entender os mecanismos responsáveis por este efeito [1]. Com o objetivo de entender melhor a contribuição vibracional diversos estudos teóricos foram realizados utilizando ligas binárias. Uma liga bastante estudada foi a Ni_3Al , e ela será nosso objeto de estudo neste trabalho conforme comentado anteriormente.

Para estudar os efeitos vibracionais nesta liga temos que responder uma questão fundamental que é saber que método escolher para a determinação da energia livre vibracional da liga. Um método que é largamente utilizado é a aproximação harmônica, que calcula a energia livre considerando que os movimentos iônicos de um sólido podem ser descritos como uma superposição de modos vibracionais que representam oscilações dos átomos em torno do seu ponto de equilíbrio na rede estática. Considerando que as amplitudes destas vibrações são pequenas em comparação a distâncias interatômicas,

pode-se desprezar termos anarmônicos numa expansão em Taylor do potencial para deslocamentos pequenos dos átomos, onde a expansão é levada até a segunda ordem. A descrição completa dos modos vibracionais do sistema é dada pela matriz dinâmica dada por,

$$D_{\mu\nu} = \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_\nu}} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_\mu \partial q_\nu} \right), \quad (1.6)$$

onde U é a energia potencial, q_μ é a coordenada vibracional do átomo μ e M_μ é a massa do átomo μ [15]. A diagonalização desta matriz permite obter os $3N$ modos normais de vibração a partir dos quais é possível obter a densidade de estados e propriedades termodinâmicas como a energia livre,

$$F = U_0 + k_B T \sum_{j=1}^{3N} \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar w_j}{2k_B T} \right) \right], \quad (1.7)$$

onde U_0 é a energia estática dos átomos na sua posição de equilíbrio, e k_B é a constante de Boltzmann e w_j as frequências angulares de vibração.

Um problema de uma aproximação totalmente harmônica é que não há expansão térmica associada a ela, para contornar este problema utiliza-se o método quase-harmônico que inclui a expansão volumétrica desejada através da inclusão de frequências w_j dependentes do volume [16]. Outro método também muito utilizado é o *local harmonic* [16] que transforma o problema de diagonalizar uma matriz $3N \times 3N$ no de diagonalizar N matrizes 3×3 . Um aspecto desfavorável destes métodos é que mesmo no método *quase-harmonic* efeitos anarmônicos não são incluídos integralmente. Quando se estuda defeitos em materiais ou há interesse em temperaturas altas os efeitos anarmônicos tornam-se importantes, e assim a aproximação harmônica torna-se inadequada.

Em particular no estudo de efeitos vibracionais na liga Ni_3Al a inclusão de todos os efeitos anarmônicos torna-se importante, justamente porque a expansão volumétrica é vital para o aparecimento da diferença de entropia vibracional. Neste sentido, métodos como a Integração Termodinâmica [17], Ligação Adiabática [18] e *Reversible Scaling* [19] que incluem todos os efeitos anarmônicos são indicados para este estudo. Além disso, na literatura [7] existem cálculos de entropia vibracional usando a ligação adiabática e apresentando resultados satisfatórios em comparação com dados experi-

mentais. Sendo assim, para este trabalho escolheu-se utilizar o *Reversible Scaling* que leva em conta todos os efeitos anarmônicos e é muito eficiente em termos de custo computacional, já que com apenas uma única simulação é possível obter a energia livre sobre um largo intervalo de temperatura.

1.6 Organização e Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é explorar os três tópicos a seguir,

- Será que a diferença de entropia vibracional é comparável a diferença de entropia configuracional?
- Existe algum mecanismo que possa explicar a relação entre a estrutura atômica de uma fase e sua entropia vibracional?
- Será que potenciais empíricos são adequados para cálculos de entropia vibracional?

No primeiro tópico estaremos preocupados em responder se realmente a diferença de entropia vibracional é comparável a configuracional. No segundo tópico vamos obter a energia livre vibracional de diversas "amostras", e assim estudar o efeito do ordenamento químico local sobre a diferença de entropia vibracional. E finalmente, no último tópico, tentaremos responder se os cálculos com potenciais empíricos fornecem uma boa estimativa para a entropia vibracional. Nosso intuito é mostrar que as indicações de que estes efeitos são desprezíveis são baseadas em aproximações inapropriadas. No caso, vamos testar as aproximações dos cálculos *ab initio* [13] realizados por van de Walle *et al.*. Além disso, outro aspecto importante no estudo de ligas é o entendimento do comportamento de defeitos pontuais em ligas, que exerce um papel crucial nas propriedades das ligas. O estudo de defeitos pontuais em liga metálicas é de grande interesse no entendimento do comportamento de propriedades dos materiais em altas temperaturas. Em particular, a investigação da formação e migração de defeitos atômicos é essencial para o entendimento do fenômeno ordem-desordem nos processos

de difusão, deformação plástica, *creep behavior* e *mechanical hardening*. Sendo assim, outro objetivo explorado neste trabalho foi fazer cálculos de concentrações de vacâncias e anti-sítios², e também determinar a entalpia e entropia de formação do Ni na liga Ni_3Al .

Para atingir estes objetivos esta dissertação está organizada da seguinte forma. No capítulo 2 apresentaremos a metodologia que nos permitiu obter as células computacionais contendo diferentes graus de ordenamento químico. No capítulo 3 serão mostrados a metodologia e os resultados obtidos através de simulações de dinâmica molecular clássica. Nos capítulos 4 e 5 utilizou-se a metodologia *ab initio* com o intuito de estudar as propriedades estruturais da liga Ni_3Al , e finalmente no capítulo 6 apresentamos as conclusões deste trabalho.

²Os interstícios foram desprezados, pois sua concentração na liga Ni_3Al é muito pequena, isto se deve ao fato de que a estrutura da liga Ni_3Al (fcc) é muito fechada, o que dificulta a criação de interstícios. Entretanto, no caso da liga $NiAl$ que possui uma estrutura mais aberta (bcc), é necessário levar em conta a presença destes defeitos intersticiais.

Capítulo 2

Nanoestruturas Ordenadas na liga

Ni_3Al

O objetivo deste capítulo é expor a metodologia utilizada para a obtenção de "amostras" computacionais contendo nanoestruturas ordenadas. Para gerar as amostras desejadas foi utilizado o método de *Simulated Annealing* [20], o qual foi implementado através do método Monte Carlo de simulação computacional. A metodologia empregada permitiu obter "amostras" possuindo domínios nanoscópicos com vários graus de ordem local.

Para estudar a influência das nanoestruturas ordenadas na contribuição vibracional da liga Ni_3Al , é necessário obter "amostras" computacionais com a estrutura desejada, ou seja, com ordem de longo alcance nula, mas mantendo certa ordem local. Para exemplificar o tipo de estrutura utilizada nos cálculos de propriedades termodinâmicas e estruturais, considere o cristal bidimensional perfeitamente ordenado como o ilustrado na figura 2.1. Como o objetivo era obter uma liga com um valor pequeno para o parâmetro de longo alcance, e um valor alto para o de curto alcance, a estrutura gerada apresentou vários domínios em que a liga estava perfeitamente ordenada, e estes eram separados por fronteiras de desordem. Na figura 2.2, pode-se visualizar o tipo de estrutura que foi obtida, nela existem dois domínios bem ordenados que estão separados por uma fronteira de desordem. Como será visto mais adiante, a estrutura da figura 2.2 apresenta uma desordem total em longo alcance, e um grau de ordem de curto alcance elevado. As estruturas que interessam ao projeto possuíam,

portanto, vários e pequenos domínios de ordem parecidos com os da figura 2.2, estes pequenos domínios são o que constituem as nanoestruturas da liga que está sendo estudada. Agora, vamos explorar um pouco mais como se define a ordem química na liga Ni_3Al .

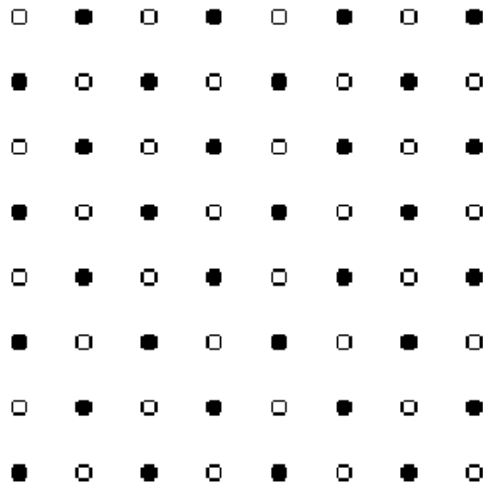


Figura 2.1: Cristal bidimensional perfeitamente ordenado.

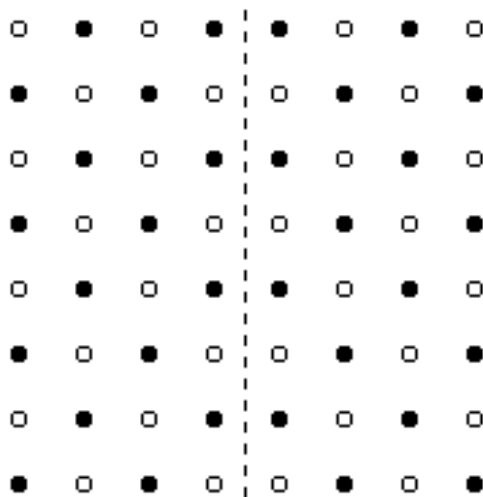


Figura 2.2: Cristal bidimensional exibindo dois domínios perfeitamente ordenados, separados por uma linha de desordem.

2.1 Ordem Química na liga Ni_3Al

A liga Ni_3Al quando perfeitamente ordenada apresenta uma estrutura cúbica *fcc* (*face centered cubic*) do tipo $L1_2$. Esta estrutura define quatro sub-redes: três são equivalentes e representam os pontos da rede nas faces do cubo que são chamados de sítios α e a outra representa os pontos da rede nos vértices do cubo que são chamados de sítios β . As três sub-redes correspondentes aos sítios α são ocupados pelo Ni e a outra sub-rede definida pelos sítios β é ocupada pelos átomos de Al . A estrutura da liga pode ser visualizada na figura 2.3, e a estequiometria da liga é tal que 25 % dos átomos da liga são de Al e 75 % são de Ni .

A ordem química numa liga metálica binária pode ser definida através de dois parâmetros de ordem o de *Bethe* e de *Bragg-Williams*, onde o primeiro quantifica a ordem local e o último a ordem de longo-alcance. Eles são definidos da seguinte forma:

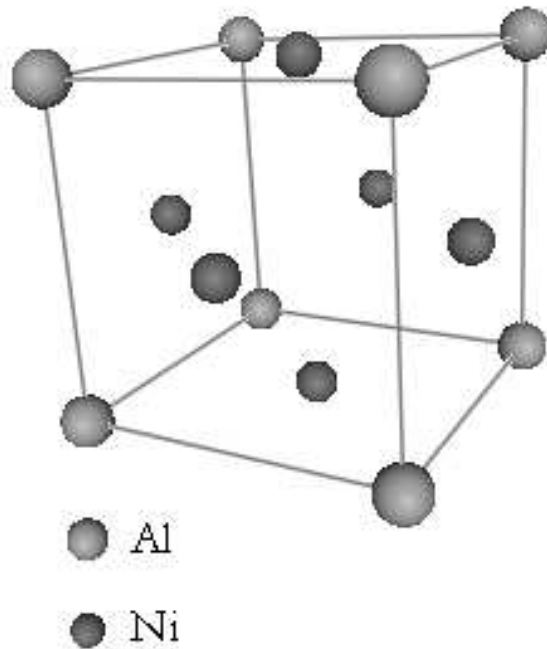


Figura 2.3: Estrutura da liga Ni_3Al na fase ordenada. Os átomos de Al ocupam os vértices do cubo e os átomos de Ni ocupam os centros das faces do cubo.

Parâmetro de Longo Alcance

Uma liga metálica binária perfeitamente ordenada possui suas espécies químicas localizadas em sítios específicos bem conhecidos, de tal forma que conhecendo a posição de um átomo saberemos que a cada parâmetro de rede percorrido iremos necessariamente encontrar o mesmo tipo de átomo. Quando provoca-se um desordenamento na distribuição das espécies químicas da liga perde-se informação sobre a correlação entre a espécie de um átomo em um dado sítio com outro em um sítio distante. Para quantificar como a ordem de longo alcance é modificada pelo desordenamento químico pode-se utilizar o parâmetro de ordem introduzido por *Bragg-Williams*, que para a liga Ni_3Al é dado por:

$$\eta = \frac{p_{Al}^{\beta} - c_{Al}}{1 - c_{Al}} = \frac{p_{Ni}^{\alpha} - c_{Ni}}{1 - c_{Ni}}, \quad (2.1)$$

onde: p_{Al}^{β} é a fração de átomos de Al em sítios β ,

p_{Ni}^{α} é a fração de átomos de Ni em sítios α ,

c_{Al} concentração de Al na liga Ni_3Al ,

c_{Ni} concentração de Ni na liga Ni_3Al .

A estequiometria da liga é tal que $c_{Al} = 0.25$ e $c_{Ni} = 0.75$. A liga perfeitamente ordenada é caracterizada por $p_{Al}^{\beta} = 1$, ou seja, todos os átomos de Al encontram-se em sua sub-rede β , e assim $\eta = 1$. E a liga totalmente desordenada é caracterizada por $\eta = 0$, que corresponde a $p_{Al}^{\beta} = 0.25$, ou seja, 75% dos átomos de Al estão fora dos sítios β . Note que quando a liga é totalmente desordenada temos necessariamente que $\eta = 0$, mas $\eta = 0$ não implica necessariamente que a liga será totalmente desordenada podendo existir uma certa ordem local que será definida e analisada em seguida.

Parâmetro de Curto Alcance

O objetivo do parâmetro de curto alcance é quantificar o grau de ordem local de um material. Neste caso, a informação relevante é saber como a vizinhança de um determinado tipo de átomo é ocupada por outras espécies químicas. Portanto, não há preocupação em saber como sítios específicos são ocupados pelos átomos, como é o caso do parâmetro η , e sim como é a configuração dos vizinhos mais próximos, onde o interesse é conhecer o número de ligações $Al-Ni$, $Al-Al$ e $Ni-Ni$ que se observa em

média dado um determinado átomo. O parâmetro de curto alcance foi definido por Bethe, e para a liga Ni_3Al é dado por:

$$\sigma = \frac{n_{Ni-Al} - 9}{3}, \quad (2.2)$$

onde n_{Ni-Al} é o número médio de ligações $Ni-Al$ por átomo de Al . A liga fcc em seu estado ordenado é tal que um dado átomo possui exatamente 12 primeiros vizinhos, no caso da liga Ni_3Al ordenada os átomos de Al possuem 12 primeiros vizinhos de Ni , então $n_{Ni-Al} = 12$, e assim $\sigma = 1$ para o estado ordenado. Quando a liga está totalmente desordenada temos que $n_{Ni-Al} = 9$, e logo $\sigma = 0$.

A partir dos dois parâmetros de ordem definidos anteriormente, é possível mostrar que quando a liga está ordenada temos $\eta = 1$ e $\sigma = 1$, e quando a liga está totalmente desordenada $\eta = 0$ e $\sigma = 0$. Também é possível concluir que quando $\eta = 1$ obrigatoriamente $\sigma = 1$, mas $\eta = 0$ não implica necessariamente que $\sigma = 0$. Um exemplo clássico do fato observado na última frase é o seguinte. Considere o cristal bidimensional exposto na figura 2.2, que difere do cristal da figura 2.1 apenas por uma linha de desordem. Suponha que no cristal bidimensional da figura 2.1, os sítios α são aqueles onde as coordenadas x e y ou são ambas pares ou ímpares, e que os sítios β são aqueles em que uma coordenada é ímpar e a outra é par. Sendo assim, considerando que a posição original dos átomos A são os sítios α e que as dos átomos B são os sítios β , e que a fração de átomos A e B nos sítios α e β são r_α e r_β , respectivamente, então pela figura 2.2 têm-se que $r_\alpha = r_\beta = 1/2$. Se for considerado que f_α representa a fração de átomos A no cristal e que f_β denota a fração de átomos B, então como $f_\alpha = f_\beta = 1/2$, o valor de η será:

$$\eta = \frac{f_\alpha - r_\alpha}{1 - r_\alpha} = \frac{f_\beta - r_\beta}{1 - r_\beta} = 0. \quad (2.3)$$

Pode-se observar na figura 2.2, que existem 104 pares de primeiros vizinhos A-B de um possível total de 112 pares, sabendo que para o desordenamento total o número de pares A-B será 56, então tem-se que σ será dado por:

$$\sigma = \frac{104 - 56}{112 - 56} \approx 0.86. \quad (2.4)$$

Portanto, está verificado que a estrutura da figura 2.2 apresenta as características que buscamos para as nanoestruturas ordenadas da liga Ni_3Al , que é aquela que apresenta domínios nanoscópicos de ordem local, separados por fronteiras de desordem. Agora a questão que deve ser respondida é: como gerar "amostras" computacionais possuindo estas nanoestruturas ordenadas, ou seja, "amostras" com ordem de longo alcance nula, mas mantendo certa ordem local? Nas próximas seções esta questão será respondida.

2.2 Otimização usando o *Simulated Annealing*

Uma maneira para gerarmos células computacionais contendo nanoestruturas ordenadas é através do método de *Simulated Annealing*, o qual foi implementado utilizando o método Monte Carlo de simulação computacional. O método de *Simulated Annealing* tem sido utilizado com muito sucesso nos últimos 20 anos em vários problemas de otimização combinatória de sistemas complexos, como o *design* de circuitos eletrônicos em computadores e o problema clássico do *Travelling Salesman*. No caso em que estamos interessados, o objetivo seria minimizar uma função que combina o parâmetro de longo alcance e o de curto alcance da seguinte forma:

$$f(\eta, \sigma) = |\phi - \sigma| + |\eta|, \quad (2.5)$$

onde ϕ é um valor entre 0 e 1. Observe que o mínimo global da função (2.5) é o valor zero, então quando (2.5) é minimizada o valor de η deve ser próximo de zero e o de σ próximo a ϕ . Portanto, o problema de gerar as nanoestruturas ordenadas é transformado no problema de minimizar uma função que é escolhida fixando-se o valor de ϕ , e retornará os valores desejados para os parâmetros de ordem de curto e longo alcances. E o método escolhido para minimizar a função escolhida foi o *Simulated Annealing*.

O objetivo do método de *Simulated Annealing* é otimizar uma função de várias variáveis. Esta é a chamada função objetivo ou custo, que em nosso caso é a equação (2.5). Ela depende da configuração das diversas partes que formam o sistema, que no nosso caso, seriam as posições dos átomos nos sítios da rede. O processo de otimização

começa com a liga Ni_3Al num estado de ordenamento químico perfeitamente ordenado. Então, inicia-se a troca dos átomos em busca da configuração química que melhor otimiza a nossa função. Uma forma de resolver este problema seria testar todas as configurações possíveis, entretanto, esta técnica não funcionaria para um sistema com um número de átomos muito grande. Outra forma de tentar resolver este problema seria usar o chamado *iterative improvement*, onde o sistema começaria na configuração conhecida e as trocas dos átomos são aceitas se a função objetivo é minimizada, depois de um certo número de trocas de átomos a função objetivo não muda mais, e então o processo termina. A desvantagem deste procedimento é que geralmente o mínimo encontrado é local, e portanto para uma função com muitos mínimos locais este procedimento é ineficiente. Entretanto, o procedimento de Metropolis da mecânica estatística permite que o processo de otimização seja mais eficiente, permitindo que se visite uma maior região do espaço configuracional, diminuindo assim a possibilidade de se encontrar mínimos locais, isto ocorre pois este procedimento introduz a possibilidade do sistema aceitar trocas de átomos que não reduzem o valor da função objetivo.

Metropolis *et al.* introduziram um algoritmo que permite simular um conjunto de átomos numa temperatura de equilíbrio T . A cada passo do algoritmo permite-se a um dado átomo realizar um determinado deslocamento, e então a mudança de energia ΔE ocorrida no sistema devido ao deslocamento anterior é calculada, se $\Delta E \leq 0$ o deslocamento é aceito, quando $\Delta E > 0$ o deslocamento é aceito com uma probabilidade dada por $P(\Delta E) = \exp(\frac{-\Delta E}{k_B T})$. Repetindo o passo descrito anteriormente diversas vezes, é possível simular um conjunto de átomos em contato com um reservatório de calor a temperatura T , e assim o sistema evolui em direção a uma distribuição canônica.

Utilizando a função objetivo (2.5) no lugar da energia e a troca de átomos de espécies químicas diferentes no lugar do deslocamento de átomos, é possível minimizar a função (2.5) de maneira eficiente. O processo de otimização pelo *Simulated Annealing* consistirá em otimizar o sistema numa temperatura alta de tal forma que todas as trocas de átomos são aceitas, e então diminuir a temperatura gradativamente até que o sistema congele e não permita mais trocas de átomos. Para entender melhor este processo ver o diagrama 2.1. Pelo diagrama pode-se observar que inicialmente o sistema está na

configuração da liga ordenada, escolhe-se o valor de ϕ para a ordem local desejada, após esta etapa a função f é calculada, em seguida define-se o número de trocas N que serão feitas e a variável de contagem. Posteriormente um par de átomos é escolhido e suas posições são trocadas, e agora o sistema se encontra em um novo estado que difere do anterior pela troca de posição de dois átomos. Finalmente, a diferença na função f é calculada, e se ela for menor que zero o estado antigo é substituído pelo novo, se for maior que zero a troca de átomos é aceita utilizando o fator de Boltzmann através da geração de número aleatório entre 0 e 1. O processo termina quando o número de trocas é atingido, lembrando que a cada vez que isto é feito o parâmetro T vai diminuído até o sistema "congelar" no mínimo global. É importante ressaltar que o parâmetro T funciona como uma temperatura fictícia, que inicialmente é escolhida de forma a permitir que praticamente todas as trocas de átomos sejam aceitas e após isso T vai diminuindo lentamente, permitindo cada vez menos trocas, e consequentemente aproximando-se cada vez mais de um mínimo local (ou global). A questão de saber qual deve ser a taxa de "resfriamento" do sistema e quantas trocas são necessárias para o sistema atingir o "equilíbrio" a cada novo valor de T , são determinadas na base da tentativa e erro.

Ao final do processo descrito anteriormente encontra-se a configuração química que minimiza a função (2.5) e que corresponde ao mínimo local (ou global) da função objetivo.

Tabela 2.1: Valores de η , σ e ϕ para diversas "amostras" contendo 500 átomos.

	amostra 1	amostra 2	amostra 3	amostra 4	amostra 5	amostra 6
σ	$2.666 \cdot 10^{-3}$	0.0987	0.2000	0.3013	0.4027	0.4987
ϕ	0.0000	0.1000	0.2000	0.3000	0.4000	0.5000
η	$2.666 \cdot 10^{-3}$	$2.666 \cdot 10^{-3}$	$2.666 \cdot 10^{-3}$	$2.666 \cdot 10^{-3}$	$2.666 \cdot 10^{-3}$	$2.66 \cdot 10^{-3}$

2.2.1 "Amostras" Computacionais

Utilizando a técnica de *Simulated Annealing* associada ao Monte Carlo foi possível obter diversas "amostras" computacionais possuindo nanoestruturas ordenadas, ou seja, com

$\eta \approx 0$ e $\sigma = \phi$, onde ϕ apresenta valores finitos que resultam numa ordem local não nula. Os resultados obtidos a partir da otimização pelo *Simulated Annealing* para a produção de diversas "amostras" são apresentados na tabela 2.1.

Observando a tabela 2.1 fica claro que foi possível chegar nos valores de σ e η desejados, é possível visualizar que a ordem de curto alcance obtida foi a escolhida pelo valor de ϕ e que a ordem de longo alcance foi minimizada corretamente.

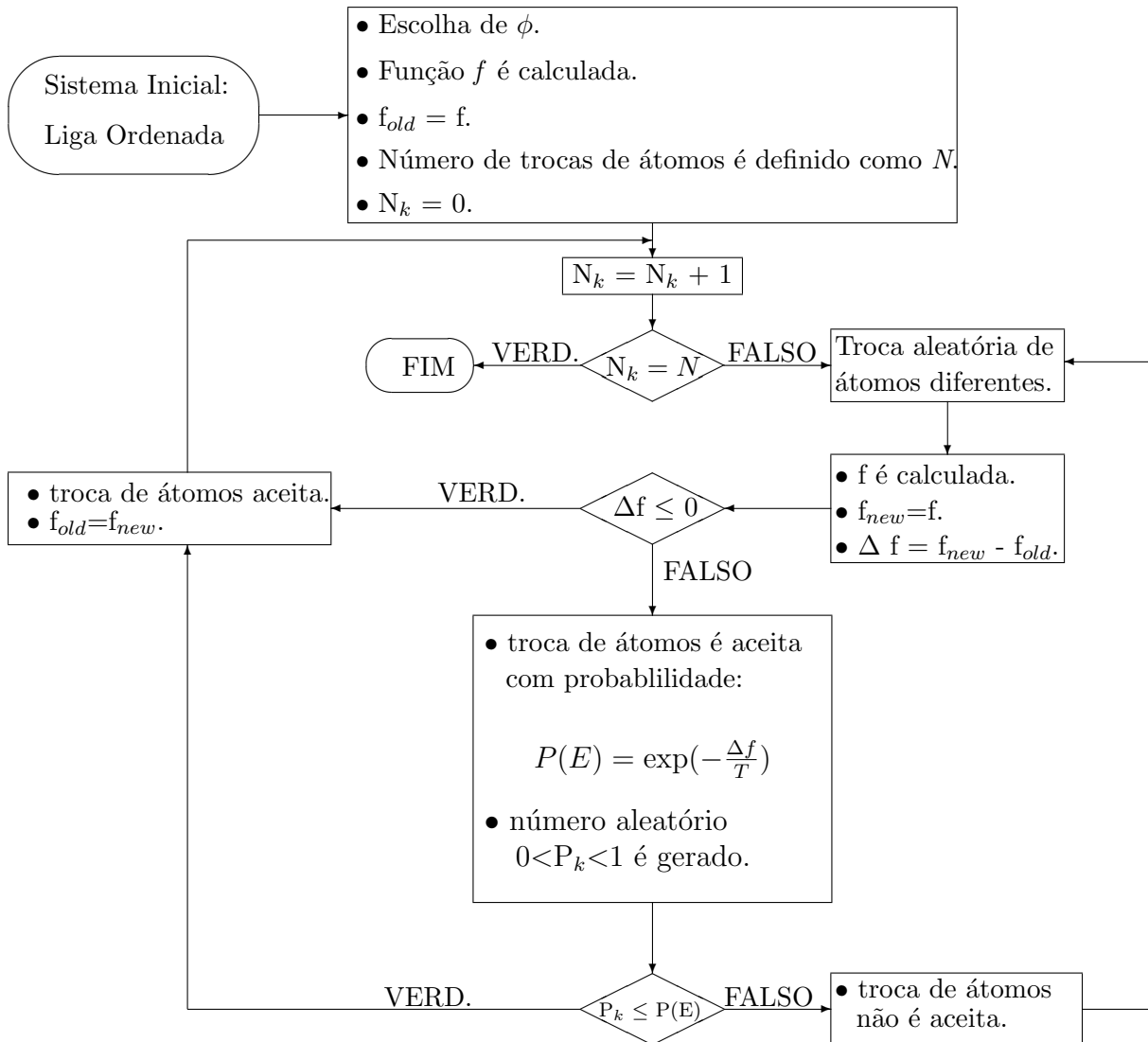


Diagrama 2.1: Fluxograma do algoritmo de Metropolis aplicado ao problema da obtenção das células computacionais com parâmetro de curto alcance não nulo. VERD. é a abreviação de VERDADEIRO.

Capítulo 3

Cálculos de Dinâmica Molecular

Serão apresentados os fundamentos da Dinâmica Molecular para aplicação em simulações computacionais visando a determinação de propriedades termodinâmicas de ligas de metais de transição. Os métodos que serão discutidos incluirão a apresentação das equações de movimento para a dinâmica molecular, como resolvê-las no tempo através de algoritmos de diferenças finitas e que tipos de limitações estão presentes na Dinâmica Molecular. Em seguida mostram-se as equações de Martyna, Klein e Tuckerman [21] no ensemble canônico e isobárico-isotérmico que permitem simular apropriadamente estes ensembles para a liga metálica estudada. Também serão apresentados três formas de se obter a energia livre de Helmholtz, sendo que destas o Reversible Scaling e a Ligação Adiabática foram adotados nos cálculos realizados nesta dissertação.

3.1 Fundamentos de Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular (DM) trata de um conjunto de partículas que obedecem as leis clássicas do movimento. De acordo com Newton pode-se escrever que,

$$F_i = -\frac{\partial U}{\partial q_i} = m_i \ddot{q}_i \quad (3.1)$$

para cada átomo i com ν graus de liberdade que constituem um sistema com N átomos. Obviamente, m_i é a massa do átomo, \ddot{q}_i sua aceleração e F_i a força atuando sobre ele devido a interação com os outros átomos. Neste ponto, fica claro o caráter determinístico

da DM, ao contrário do método de Monte Carlo, pois a partir de um conjunto inicial de posições e velocidades pode-se obter a evolução temporal do sistema.

Para descrever de maneira mais geral a dinâmica do sistema considerado, é útil recorrer ao princípio variacional de Hamilton de acordo com o qual existe uma função $L(\mathbf{q}(t), \dot{\mathbf{q}}(t); t)$ chamada Lagrangeana do sistema tal que a evolução do sistema é dada por,

$$\delta \int_{t_0}^t dt' L(\mathbf{q}(t'), \dot{\mathbf{q}}(t'); t') = 0, \quad (3.2)$$

isto é, de todas as possíveis trajetórias pelas quais o sistema passa de uma configuração inicial $L(\mathbf{q}(t_0), \dot{\mathbf{q}}(t_0); t_0)$ para uma final $L(\mathbf{q}(t), \dot{\mathbf{q}}(t); t)$ o sistema escolhe aquela que minimiza a integral em (3.2). Para sistemas mecânicos simples conservativos, em que as forças são deriváveis de potenciais a Lagrangeana tem a seguinte forma,

$$L(\mathbf{q}(t), \dot{\mathbf{q}}(t)) = K(\dot{\mathbf{q}}(t)) - U(\mathbf{q}(t)), \quad (3.3)$$

onde é considerado que a energia cinética depende das velocidades e a energia potencial das posições.

Através do método de Euler obtém-se as equações de movimento de Lagrange dadas por:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial L}{\partial q_j} = 0, \quad j = 1, 2, \dots, \nu N \quad (3.4)$$

que define um sistema de νN equações diferenciais, onde ν é o número de graus de liberdade de cada átomo.

Para os fins da DM é conveniente passar da formulação Lagrangiana para a chamada Hamiltoniana que equivale a descrever o sistema com um conjunto de variáveis chamadas coordenadas generalizadas e momentos conjugados que definem o chamado espaço de fase de dimensão $2\nu N$, e assim utiliza-se um sistema de equações diferenciais.

Conhecendo as coordenadas generalizadas pode-se escrever o momento conjugado como,

$$p_j(t) = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}, \quad j = 1, 2, \dots, \nu N \quad (3.5)$$

e assim a função Hamiltoniana é definida da seguinte forma,

$$H(\mathbf{q}(t), \dot{\mathbf{q}}(t)) = \sum_{j=1}^{\nu N} \dot{q}_j(t) p_j(t) - L(\mathbf{q}(t), \dot{\mathbf{q}}(t)), \quad (3.6)$$

e assim obtém-se as equações canônicas de movimento ou equações de Hamilton dadas por,

$$\dot{q}_j(t) = \{q_j(t), H\}, \quad j = 1, 2, \dots, \nu N \quad (3.7)$$

$$\dot{p}_j(t) = \{p_j(t), H\}, \quad j = 1, 2, \dots, \nu N \quad (3.8)$$

onde foi utilizada a nomenclatura dos parênteses de Poisson, que são definidos como,

$$\{A, B\} = \sum_{j=1}^{\nu N} \left(\frac{\partial A}{\partial q_j} \frac{\partial B}{\partial p_j} - \frac{\partial B}{\partial q_j} \frac{\partial A}{\partial p_j} \right). \quad (3.9)$$

As equações descritas anteriormente permitem obter a trajetória no espaço de fase do sistema físico. Entretanto, também é necessário escolher o ensemble estatístico no qual a DM será feita. Assim, pode-se calcular quantidades físicas promediadas sobre um conjunto de configurações que respeitam um determinado ensemble. E este conjunto de configurações é fornecido pela trajetória no espaço de fase. Portanto, a medida de uma quantidade física será dada através de uma média aritmética dos valores assumidos pela grandeza física em cada instante de tempo que constitui o tempo total da simulação. A chamada hipótese ergódica fornece, então, o seguinte resultado,

$$\langle A \rangle = \lim_{t_{sim} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{sim}} \int_0^{t_{sim}} A(\tau) d\tau, \quad (3.10)$$

na prática a integral é substituída por uma somatória, e o tempo de simulação deve ser tal que ele seja muito maior que o tempo de relaxação das quantidades de interesse.

3.1.1 Método de Diferenças Finitas

Uma das principais ferramentas utilizadas em DM são os métodos de diferenças finitas [22, 23]. Estes nos permitem resolver equações diferenciais como as apresentadas em (3.7-3.8). Basicamente o que se faz é substituir diferenciais do tipo dx e dt por diferenças finitas δx e δt ; e então substitui-se equações diferenciais por equações de diferenças finitas. Pode-se dizer então que dadas as posições e velocidades iniciais do sistema num tempo t pretende-se obter as mesmas num tempo $t + dt$ dentro de um erro satisfatório. Não existe nenhuma regra específica para a escolha do tempo dt , mas como referência pode-se dizer que ele deve ser muito menor que o período de oscilação do átomo num

corpo sólido. Associados aos métodos de diferenças finitas existem duas grandes fontes de imprecisão:

- *Erro de truncamento*, está relacionado a eficiência do algoritmo em reproduzir a solução real da equação. Estes métodos de diferenças finitas em geral são baseados em um truncamento de uma expansão de Taylor, e portanto é um erro intrínseco ao algoritmo.
- *Erro de arredondamento (round-off)*, está relacionado a maneira particular como o algoritmo é implementado. Por exemplo, o número finito de dígitos utilizados na aritmética do computador é um fator que pode influenciar na precisão do algoritmo dependendo de como as operações matemáticas são escritas.

Um outro fator importante nos métodos de diferenças não é a fonte do erro em si, mas sim como ele se propaga ao longo de uma simulação. Este aspecto é o que se chama de estabilidade do algoritmo, mas este assunto não será abordado aqui, para mais informações consultar a referência [23].

Um dos métodos de integração de equações de movimento mais utilizados é o chamado algoritmo de Verlet. Ele consiste em utilizar duas expansões de Taylor correspondentes a um tempo $t + dt$ e $t - dt$ para a posição $\mathbf{q}(t)$. Sendo assim, chamando de velocidade $\dot{\mathbf{q}}(t)$ e $\mathbf{a}(t)$ de aceleração pode-se escrever que,

$$\mathbf{q}(t + \delta t) = \mathbf{q}(t) + \delta t \dot{\mathbf{q}}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \frac{1}{6} \frac{d^3 \mathbf{q}(t)}{dt^3} \delta t^3 + O(\delta t^4), \quad (3.11)$$

$$\mathbf{q}(t - \delta t) = \mathbf{q}(t) - \delta t \dot{\mathbf{q}}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) - \frac{1}{6} \frac{d^3 \mathbf{q}(t)}{dt^3} \delta t^3 + O(\delta t^4). \quad (3.12)$$

somando as duas equações acima obtém-se,

$$\mathbf{q}(t + \delta t) = 2\mathbf{q}(t) - \mathbf{q}(t - \delta t) + \mathbf{a}(t) \delta t^2 + O(\delta t^4). \quad (3.13)$$

Esta é a forma básica do algoritmo de Verlet, onde a aceleração $\mathbf{a}(t)$ é obtida conhecendo-se o valor da força dado pelo potencial de interação utilizado. Nota-se que o erro de truncamento é da ordem de $O(\delta t^4)$. Para estimar os valores das velocidades, utilizadas para obter informações como o valor da energia cinética, pode-se usar a seguinte relação,

$$\dot{\mathbf{q}}(t) = \frac{\mathbf{q}(t + \delta t) - \mathbf{q}(t - \delta t)}{2\delta t}, \quad (3.14)$$

mas existe uma desvantagem na equação (3.14) pois ela tem um erro da ordem de $O(\delta t^2)$.

Pode-se identificar uma fonte de imprecisão associada ao algoritmo de Verlet na determinação das velocidades. Para contornar este tipo de problema várias modificações foram propostas ao algoritmo de Verlet. Um dos algoritmos propostos foi o chamado *leap-frog*, e é este algoritmo que foi utilizado nos cálculos realizados nesta dissertação. Temos as seguintes equações para este algoritmo,

$$\mathbf{q}(t + \delta t) = \mathbf{q}(t) + \delta t \dot{\mathbf{q}}(t + \frac{1}{2} \delta t), \quad (3.15)$$

$$\dot{\mathbf{q}}(t + \frac{1}{2} \delta t) = \dot{\mathbf{q}}(t - \frac{1}{2} \delta t) + \delta t \mathbf{a}(t) \quad (3.16)$$

e após um passo δt , a velocidade usual é calculada através de,

$$\dot{\mathbf{q}}(t) = \frac{\dot{\mathbf{q}}(t + \frac{1}{2} \delta t) + \dot{\mathbf{q}}(t - \frac{1}{2} \delta t)}{2}. \quad (3.17)$$

Para uma maior entendimento dos algoritmos verifique o diagrama na figura 3.1.

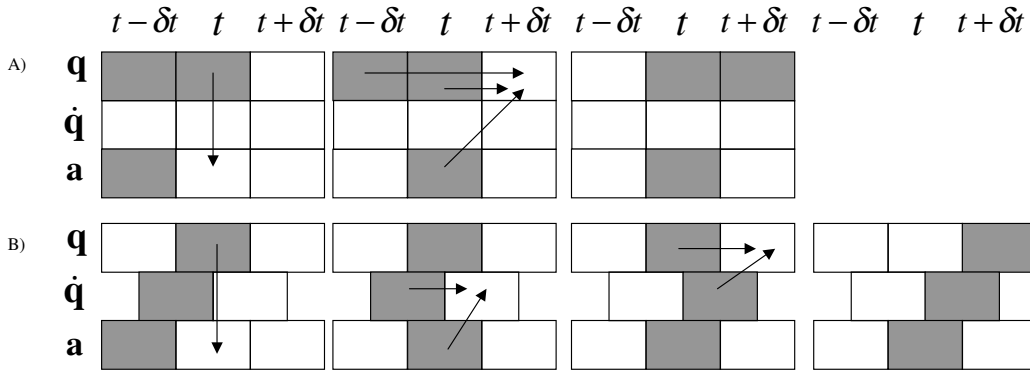


Figura 3.1: : Em A) pode-se ver o algoritmo de Verlet original, e em B) sua variação correspondente ao algoritmo de *leap-frog*. Esta figura foi extraída da página 80 da referência [22].

No algoritmo de *leap-frog* visto esquematicamente na figura 3.1.B pode-se notar que inicialmente conhece-se as posições $\mathbf{q}(t)$, as acelerações $\mathbf{a}(t - \delta t)$ e também as velocidades num tempo intermediário. A primeira equação usada é a (3.16), ela permite calcular as velocidades admitindo-se o conhecimento das acelerações obtidas através

das forças. Após esta primeira etapa é possível obter as velocidades usando a equação (3.17). É interessante ter conhecimento das velocidades no tempo t para determinar algumas propriedades que dependem desta quantidade, como por exemplo a energia cinética. Depois da determinação das velocidades o algoritmo calcula a posição pela equação (3.15). A vantagem do algoritmo de *leap-frog* é que ele é numericamente mais estável que o método de *Verlet*.

3.1.2 Limitações

Apesar da DM ser uma ferramenta muito poderosa ela obviamente possui limitações. Por exemplo, o número de átomos e o tempo de simulação são limitados pela capacidade de memória e processamento de computadores. Em algumas situações esta limitação se torna crítica para o estudo de materiais. Entretanto, mais importantes do que as limitações computacionais são as limitações inerentes as leis da física que serão comentadas a seguir.

Uso de leis clássica

A questão principal deste tópico é saber quando pode-se abrir mão das leis da mecânica quântica para se utilizar as leis de Newton. Um teste simples para se verificar a validade da aproximação clássica é utilizar o comprimento de onda térmico de *de Broglie* que é dado por,

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{Mk_B T}}, \quad (3.18)$$

onde M representa a massa atômica, T a temperatura e k_B a constante de Boltzmann. Sendo assim, a aproximação clássica é justificada se $\Lambda \ll a$, em que a é a distância média entre vizinhos. A aproximação clássica é insuficiente para sistemas muito leves como H_2 , He e Ne . Importante também notar que para temperaturas muito baixas qualquer sistema de átomos apresentará importantes efeitos quânticos. É importante ressaltar que a liga Ni_3Al apresenta uma temperatura de Debye da ordem de 350 K [24], e assim os intervalos de temperatura das simulações realizadas foram escolhidos de forma a garantir a aproximação clássica.

Realismo das forças

Na DM é necessário descrever de forma realista as interações entre os átomos, pois estas são responsáveis pela física do sistema. A descrição das forças é obtida do gradiente de uma função energia potencial, que em geral somente depende das posições das partículas. Conseqüentemente, o realismo da simulação depende da habilidade do potencial reproduzir o comportamento do material que está sendo simulado. Existem diversos tipos de potenciais na literatura científica. Para semicondutores os mais conhecidos são o *Stilinger-Weber* e o *Tersoff*. Para metais de transição e suas ligas existem também diversos tipos, entre eles estão o *Embedded Atom Method (EAM)*, potenciais do tipo *Finnis-Sinclair*, o *glue model*, etc. Mas adiante será apresentado o potencial utilizado nos cálculos realizados neste trabalho, e este potencial é conhecido como o potencial de *Cleri-Rosato* [11].

3.2 Dinâmica Molecular no ensemble canônico e no isotérmico-isobárico

Considere, inicialmente, o caso de um sistema em contato com um reservatório térmico. Para realizar simulações no ensemble canônico pode-se utilizar as equações de *Nosé-Hoover* [21]. Com isso é possível gerar um ensemble canônico, onde a temperatura é mantida constante e a energia total (reservatório + sistema de interesse) é conservada. As equações de *Nosé-Hoover* serão, então, dadas por,

$$\dot{q}_i = \frac{p_i}{m_i}, \quad (3.19)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial U(\mathbf{q}_i)}{\partial q_i} - p_i \frac{p_\eta}{Q}, \quad (3.20)$$

$$\dot{p}_\eta = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - Nk_B T, \quad (3.21)$$

$$\dot{\eta} = \frac{p_\eta}{Q}, \quad (3.22)$$

onde p_i e q_i são variáveis unidimensionais e p_η e η são parâmetros que representam a interação entre o sistema e o reservatório à temperatura T , e Q comporta-se como uma

massa para o movimento de η e p_η .

A energia conservada associada a dinâmica de *Nosé-Hoover* é dada por,

$$H^* = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{q}) + \frac{p_\eta^2}{2Q} + Nk_B T \eta, \quad (3.23)$$

nesta pseudo-hamiltoniana os dois primeiros termos são a energia cinética e potencial do sistema físico de interesse. Por pseudo-hamiltoniana entende-se que as equações (3.19-3.22) não podem ser deduzidas de (3.23) através das equações de Hamilton. Na equação (3.23) os últimos dois termos correspondem ao grau de liberdade η que foi adicionado em virtude da necessidade do banho térmico para controlar a temperatura, portanto, p_η representa o momento conjugado à variável, e finalmente T representa a temperatura associada ao banho térmico. A pseudo-hamiltoniana H^* é conservada, pois inclui a contribuição do reservatório e do sistema físico de interesse. Entretanto, é importante ressaltar que a energia do sistema físico, que é dada por,

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{q}) \quad (3.24)$$

poderá flutuar, e a distribuição de energia deverá resultar numa distribuição canônica.

Pode-se mostrar que a dinâmica de *Nosé-Hoover* gera posições e momento seguindo a distribuição canônica, e assim o sistema físico é ergódico. Entretanto, para alguns sistemas como um conjunto de osciladores harmônicos a dinâmica não gera uma distribuição canônica para a posição e momento. Este comportamento foi estudado por *Hoover* [25] e *Nosé* [26].

Para resolver o problema discutido no último parágrafo, *Martyna, Klein e Tuckerman* [21] propuseram uma modificação na dinâmica de *Nosé-Hoover* que é considerar não apenas um reservatório, e sim, uma cadeia de reservatórios aumentando, assim, a ergodicidade da dinâmica. A esta "nova" dinâmica foi dado o nome de Cadeia de *Nosé-Hoover*, e suas equações são dadas por,

$$\dot{q}_i = \frac{p_i}{m_i}, \quad (3.25)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial U(\mathbf{q}_i)}{\partial q_i} - p_i \frac{p_{\eta 1}}{Q_1}, \quad (3.26)$$

$$\dot{\eta}_i = \frac{p_{\eta i}}{Q_i}, \quad (3.27)$$

$$\dot{p}_{\eta_1} = \left[\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - Nk_B T \right] - p_{\eta_1} \frac{p_{\eta_2}}{Q_2}, \quad (3.28)$$

$$\dot{p}_{\eta_j} = \left[\sum_{i=1}^N \frac{p_{\eta_{i-1}}^2}{Q_{i-1}} - k_B T \right] - p_{\eta_j} \frac{p_{\eta_{j+1}}}{Q_{j+1}}, \quad (3.29)$$

$$\dot{p}_{\eta_M} = \left[\sum_{i=1}^N \frac{p_{\eta_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - k_B T \right], \quad (3.30)$$

$$(3.31)$$

onde q_i e p_i são coordenadas referentes aos N graus de liberdade e m_i são suas respectivas massas, p_η e η são as coordenadas dos M termostatos que foram incluídos para formar a Cadeia de *Nosé-Hoover* e Q_i são as massas para o movimento de p_η e η . Os valores dos Q_i são tomados como,

$$Q_1 = \frac{Nk_B T}{w^2}, \quad (3.32)$$

$$Q_i = \frac{k_B T}{w^2}. \quad (3.33)$$

Todavia para um conjunto de osciladores harmônicos as equações (3.25-3.31) continuam não gerando distribuições canônicas. Para resolver este problema é necessário considerar uma cadeia de termostatos para cada oscilador (Cadeia Massiva de *Nosé-Hoover*), e não uma cadeia de termostatos para todo o sistema físico. Com apenas dois termostatos consegue-se gerar a distribuição canônica para um conjunto de osciladores. As equações dinâmicas podem ser escritas então como,

$$\dot{q}_i = \frac{p_i}{m_i}, \quad (3.34)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial q_i} - p_i \frac{p_{\eta_{i,1}}}{Q_i}, \quad (3.35)$$

$$\eta_{i,1} = \frac{p_{\eta_{i,1}}}{Q_i}, \quad (3.36)$$

$$\eta_{i,2} = \frac{p_{\eta_{i,2}}}{Q_i}, \quad (3.37)$$

$$\dot{p}_{\eta_{i,1}} = \frac{p_i^2}{m_i} - k_B T - p_{\eta_{i,1}} \frac{p_{\eta_{i,2}}}{Q_i}, \quad (3.38)$$

$$\dot{p}_{\eta_{i,2}} = \frac{p_{\eta_{i,1}}^2}{Q_i} - k_B T, \quad (3.39)$$

com essas equações é possível simular a dinâmica no ensemble canônico.

Agora, o próximo objetivo é encontrar o conjunto de equações que permitem a simulação no ensemble isotérmico-isobárico. Para isto, agora, será descrito o método de *Andersen* [27] que permite realizar simulações de dinâmica molecular a pressão constante. A idéia de *Andersen* é considerar uma célula de simulação com um volume V variável, e a condição de pressão constante é alcançada mudando-se o volume V de forma a equilibrar a pressão interna (que é determinada pelo movimento das partículas e pelas interações interatômicas) com uma pressão externa. *Andersen*, então, acoplou ao sistema físico um reservatório de pressão (pistão), sendo assim, as equações dinâmicas para o caso de um sistema que troca energia somente com um reservatório de pressão são dadas por,

$$\dot{q}_i = \frac{p_i}{m_i} + \frac{q_i p_V}{3MV}, \quad (3.40)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial q_i} - \frac{p_i p_V}{3MV}, \quad (3.41)$$

$$\dot{V} = \frac{p_V}{M}, \quad (3.42)$$

$$\dot{p}_V = P - P_{ext}, \quad (3.43)$$

onde q_i e p_i são coordenadas do sistema físico de volume V , p_V o momento do pistão de massa M , P_{ext} é a pressão externa e P é a pressão interna. A pressão interna é dada pelo teorema do virial,

$$P = \frac{1}{3V} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N q_i F_i \right). \quad (3.44)$$

Combinando-se as equações da Cadeia Massiva de *Nosé-Hoover* (feita com dois termostatos) e as equações do método de *Andersen* obtém-se que:

$$\dot{q}_i = \frac{p_i}{m_i} + \frac{q_i p_V}{3MV}, \quad (3.45)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial U(\mathbf{q})}{\partial q_i} - p_i \left(\frac{p_{\eta_{i,1}}}{Q_i} + \frac{p_V}{3MV} \right), \quad (3.46)$$

$$\dot{\eta}_{i,1} = \frac{p_{\eta_{i,1}}}{Q_i}, \quad (3.47)$$

$$\dot{\eta}_{i,2} = \frac{p_{\eta_{i,2}}}{Q_i}, \quad (3.48)$$

$$\dot{p}_{\eta_{i,1}} = \frac{p_i^2}{m_i} - k_B T - p_{\eta_{i,1}} \frac{p_{\eta_{i,2}}}{Q_i}, \quad (3.49)$$

$$\dot{p}_{\eta_{i,2}} = \frac{p_{\eta_{i,1}}^2}{Q_i} - k_B T, \quad (3.50)$$

$$\dot{V} = \frac{pV}{M}, \quad (3.51)$$

$$\dot{p}_V = P - P_{ext}. \quad (3.52)$$

A energia total que se conserva é dada por,

$$H_{P_{ext},T}^* = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{q}) + \sum_{i=1}^N \frac{p_{\eta_{i,1}}^2 + p_{\eta_{i,2}}^2}{2Q_i} + \sum_{i=1}^N k_B T (\eta_{i,1} + \eta_{i,2}) + \frac{pV}{2M} + P_{ext}V. \quad (3.53)$$

onde os dois primeiros termos estão associados ao sistema físico, os dois termos do meio estão associados ao reservatório térmico e os dois últimos estão ligados ao reservatório de pressão.

Agora, a partir da dinâmica gerada pelas equações (3.45-3.52), que foram obtidas usando o método de *Andersen* e as idéias de *Martyna*, *Klein* e *Tuckerman* é possível, por exemplo, estudar como o volume de uma determinada amostra de Ni_3Al evoluirá com o tempo, podendo-se ter liberdade para escolher o valor da temperatura T e da pressão P_{ext} .

3.3 Metodologia para cálculo de energia livre

A determinação da energia livre é de grande importância tanto do ponto de vista científico como tecnológico. Ela pode trazer informações sobre transições de fase, enovelamento de proteínas, concentração de defeitos, etc. Entretanto, obter a energia livre não é uma tarefa fácil. Como foi comentado anteriormente, grandezas como energia interna, pressão e temperatura podem ser obtidas através de médias sobre a trajetória no espaço de fase, e portanto, são grandezas que dependem explicitamente das coordenadas do espaço de fase. O grande problema no cálculo de quantidades como a energia livre via DM é que ela é uma função que depende do volume acessível do espaço de fase, o que torna o seu cálculo bem mais complicado. Sendo assim, diversos métodos foram propostos para obter a energia livre, dentre os quais estão,

- *Thermodynamic Integration* (1935) [28].
- *Transition Rate Theory* (1957) [29].
- *Cluster Variation Method* (1951) [30].

- *Perturbation Method* (1954) [31].
- *Particle Insertion Method* (1963) [32].
- *Harmonic Methods*,
 - *Quasi Harmonic* (1974) [33].
 - *Local Harmonic* (1989) [34].
- *Acceptance Ratio Method* (1976) [35].
- *Umbrella Sampling* (1977) [36].
- Histograms Methods [16, 37, 38]
 - *Single Histograms* (1959).
 - *Multiple Histograms* (1989).
 - *Broad Histograms* (1998).
- *Non-equilibrium Methods*,
 - *Slow Growth* (1987) [39].
 - *Adiabatic Switching* (1990) [18].
 - *Reversible Scaling* (1999) [19].
 - *Fast Growth* (1991) [40].

Agora serão apresentados três métodos de determinação de energia livre, dos quais os dois últimos foram aplicados nos cálculos realizados até o momento.

3.3.1 Integração Termodinâmica (*Thermodynamic Integration*)

A integração termodinâmica (IT) [17] é um método que fornece a diferença de energia livre ΔF entre um sistema de interesse descrito por uma Hamiltoniana H_s e um outro sistema de referência descrito por H_r . O sistema de referência pode ser um gás ideal,

uma coleção de osciladores harmônicos independentes (cristal de Einstein), etc, qualquer um cuja função de partição é conhecida analiticamente. Através da utilização de um parâmetro de acoplamento é possível escrever uma Hamiltoniana que é a mistura dos dois sistemas anteriores,

$$H(\lambda) = \lambda H_s + (1 - \lambda) H_r, \quad (3.54)$$

onde o parâmetro λ varia de 1 até 0, e portanto conecta o sistema de referência com o sistema de interesse. Através desta construção é possível obter a diferença da energia livre de Helmholtz, por exemplo. Sendo assim temos que,

$$F(\lambda) = -k_B T \ln Z(\lambda), \quad (3.55)$$

onde $Z(\lambda)$ é a função de partição e sabe-se que,

$$Z(\lambda) = \int d\Gamma e^{-\frac{H(\lambda)}{k_B T}}, \quad (3.56)$$

dessa forma pode-se obter que,

$$\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{1}{Z} \int d\Gamma \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} e^{-\frac{H(\lambda)}{k_B T}} = \left\langle \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda \quad (3.57)$$

e assim a diferença ΔF pode ser obtida por,

$$\Delta F = F_s - F_r = \int_0^1 \frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} d\lambda = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda d\lambda. \quad (3.58)$$

A determinação numérica da integral escrita em (3.58) requer uma simulação de equilíbrio baseada na Hamiltoniana (3.54) para cada valor de λ , seguida de uma estimativa numérica da integral utilizando estes valores. Portanto, a integração termodinâmica, apesar de ser essencialmente exata, necessita de um tempo computacional bastante elevado.

3.3.2 Ligação Adiabática (*Adiabatic Switching*)

A ligação adiabática (LA), proposta por *Watanabe* e *Reinhardt* [18] em 1990, baseia-se na transformação adiabática de um sistema de interesse para um de referência através de um parâmetro de acoplamento que varia dinamicamente no tempo. A característica

fundamental deste processo está relacionada com o invariante de Hertz [41], este diz que sistemas conectados através de transformações lentas do ponto de vista termodinâmico conectam superfícies com volume constante no espaço de fase e que os estados contidos em uma superfície fechada são mapeados exatamente na outra superfície. A adiabaticidade do processo é garantida se o parâmetro de acoplamento variar lentamente no tempo. Sendo assim, pode-se utilizar mecânica estatística no equilíbrio, e dessa forma *Watanabe* e *Reinhardt* mostraram que é possível obter de forma direta a relação entropia-energia para o ensemble microcanônico através de uma única trajetória clássica.

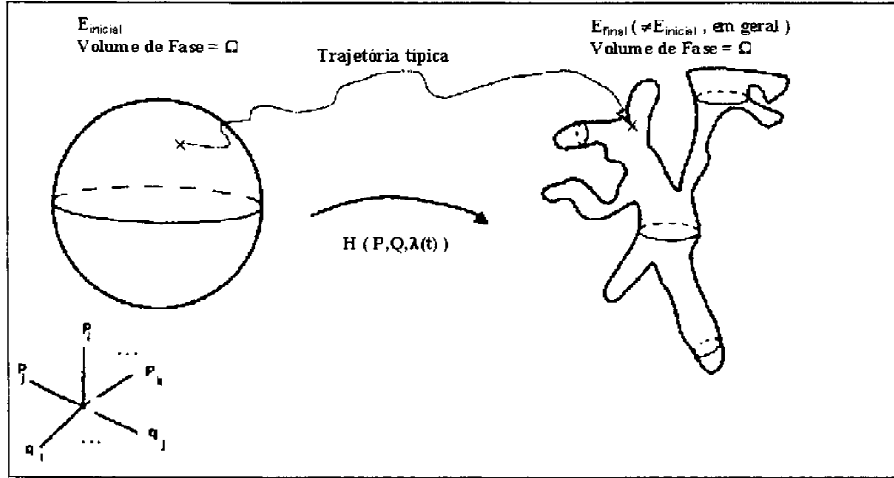


Figura 3.2: Superfície de energia E_r mapeada de forma pontual na outra superfície de energia $E_s (\neq E_r, \text{ em geral })$ de forma que há conservação do volume de espaço de fase. Esta figura foi extraída da referência [18].

Da mesma forma que a integração termodinâmica, este método possui um sistema físico de interesse e um sistema de referência, que são acoplados da seguinte forma,

$$H(t) = \lambda(t)H_s + (1 - \lambda(t))H_r, \quad (3.59)$$

onde $\lambda(0) = 0$ e $\lambda(t_s) = 1$, sendo t_s o tempo de ligação entre os dois sistema. Supondo que a LA inicie no sistema de referência o volume no espaço de fase é dado por,

$$V_r = \int dr^{3N} dp^{3N} \Theta(E_r - H(p, q)), \quad (3.60)$$

portanto, a dinâmica do sistema ocorre na superfície de energia constante $\sigma(H_r, E_r)$, sendo que Θ é a função degrau. A superfície inicial é mapeada ponto a ponto na final, de tal forma que ao término do processo o sistema encontra-se na superfície $\sigma(H_s, E_s)$, com energia E_s diferente e com volumes no espaço de fase iguais,

$$V(E_s) = V(E_r). \quad (3.61)$$

As idéias expostas aqui estão esquematizadas na figura 3.2. No ensemble microcanônico pode-se relacionar o volume no espaço de fase com a entropia através da seguinte expressão,

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (3.62)$$

onde $\Omega = V(E)/h^{3N}$, sendo h a constante de Planck. Sabendo que, a relação entropia-energia $S_r(E_r)$ é conhecida analiticamente, portanto, é evidente que dada a energia final pode-se determinar a entropia de forma direta, pois ela é conservada durante o processo, ou seja,

$$S_s(E_s) = S_r(E_r). \quad (3.63)$$

É possível também utilizar a LA em outros ensembles estatísticos. Por exemplo, para obter a energia livre de *Helmholtz* utiliza-se o ensemble canônico, e a energia livre de *Gibbs* é obtida a partir do ensemble isotérmico-isobárico. De forma prática, pode-se calcular o trabalho realizado pela força generalizada, $\partial H/\partial \lambda$, ao longo da trajetória que conecta o sistema de interesse com o de referência que é igual a diferença de energia livre entre estes dois sistemas, escreve-se então que,

$$\Delta F = W_{rev} \approx W_{dyn} = \int_0^{t_s} dt \frac{d\lambda}{dt} \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda}, \quad (3.64)$$

que é basicamente uma extensão da equação (3.58). A ligação adiabática é menos custosa do ponto de vista computacional do que a integração termodinâmica. Isto porque a introdução do parâmetro de acoplamento que varia dinamicamente no tempo permite que a energia livre seja calculada com uma única trajetória de DM. Importante ressaltar que os estados intermediários obtidos durante o processo de ligação não possuem qualquer sentido físico, eles apenas servem para conectar o sistema de interesse com o de referência.

3.3.3 Reversible-Scaling

Nesta seção, será apresentado um método altamente eficiente de se calcular a energia livre no formalismo da dinâmica molecular [19], através da combinação da teoria de parâmetros de acoplamento e ligação adiabática. Esta ferramenta nos permite calcular a energia livre sobre um largo intervalo de temperatura através de uma única simulação.

Como foi visto o formalismo empregado no uso de parâmetros de acoplamento fornece métodos poderosos na determinação de energia livre, como a IT e a LA. Entretanto, foi visto anteriormente que na LA apenas os pontos inicial e final da trajetória correspondem a sistemas físicos reais, ou seja, nenhuma informação relevante é obtida durante as etapas intermediárias. Portanto, o que ocorre é que apenas um único valor de energia livre é obtido por simulação. A principal motivação do *Reversible Scaling* é utilizar as informações dos estados intermediários da simulação. Pode-se mostrar que introduzindo um fator de escala λ na função de energia potencial do sistema físico de interesse, é possível encontrar uma relação entre as funções de partição do sistema original e o modificado, de tal forma que os sistemas intermediários correspondem ao original em diferentes temperaturas. Com esta idéia a energia livre pode ser obtida em função da temperatura.

Vamos supor que um sistema de N partículas de massa individual m seja descrito pela seguinte Hamiltoniana,

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U_{\text{sys}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad (3.65)$$

onde r_i e p_i correspondem a posição e momento da partícula i , respectivamente, e U_{sys} a função energia potencial. Considerando que o sistema está numa temperatura T_0 com um volume V , pode-se escrever a energia livre de *Helmholtz* da seguinte forma,

$$F_{\text{sys}}(T) = -k_B T \ln \left[\int_V dr^{3N} \exp \left(-\frac{U_{\text{sys}}}{k_B T} \right) \right] + 3Nk_B T \ln \Lambda(T), \quad (3.66)$$

onde $\Lambda(T)$ é o comprimento de onda térmico de *de Broglie*. Agora será introduzido um sistema modificado por um parâmetro λ dado por,

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \lambda U_{\text{sys}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (3.67)$$

e a sua correspondente energia livre é dada por,

$$F_{syst}(\lambda, T_0) = -k_B T_0 \ln \left[\int_V dr^{3N} \exp \left(-\frac{\lambda U_{syst}}{k_B T_0} \right) \right] + 3Nk_B T_0 \ln \Lambda(T_0), \quad (3.68)$$

onde T e T_0 respeitam a seguinte relação,

$$T = \frac{T_0}{\lambda}, \quad (3.69)$$

utilizando as equações (3.66), (3.68) e a (3.69) é possível chegar na relação,

$$\frac{F_{syst}(T)}{T} = \frac{F_{RS}(\lambda, T_0)}{T_0} + \frac{3}{2} Nk_B \ln \frac{T_0}{T}, \quad (3.70)$$

que conecta $F_{syst}(T)$ com a dependência em λ de $F_{RS}(\lambda, T_0)$.

Portanto, o problema de calcular $F_{syst}(T)$ para o sistema H_{syst} é análogo a determinar $F_{RS}(\lambda, T_0)$ em função de λ para o sistema $H_{RS}(\lambda)$. Sendo assim, é possível obter $F_{syst}(T)$ indiretamente através da determinação de $F_{RS}(\lambda, T_0)$ por uma simulação utilizando o formalismo da LA. Esta simulação envolve o sistema $H_{RS}(\lambda)$ numa temperatura T_0 sendo que λ é uma função do tempo que inicia em $\lambda(0)$ e termina em $\lambda(t_s)$. A LA é um processo adiabático que fornece a diferença $\Delta F_{RS}(\lambda(t), \lambda(0)) = F_{RS}(T_0, \lambda(t)) - F_{RS}(T_0, \lambda(0))$ calculada pela expressão (3.64), e que resulta em,

$$W(t) = \int_0^t dt' \frac{d\lambda}{dt'} \Big|_{t'} U_{syst}(\vec{r}_1(t'), \dots, \vec{r}_N(t')). \quad (3.71)$$

Pelas equações (3.69) e (3.70) pode-se escrever $F_{syst}(T)$ da seguinte forma,

$$\frac{F_{syst}(T(t))}{T(t)} = \frac{F_{syst}(T(0))}{T(0)} + \frac{W(t)}{T_0} - \frac{3}{2} Nk_B \ln \frac{T_t}{T_0}, \quad (3.72)$$

onde $T(t) = \frac{T_0}{\lambda(t)}$ e $T(0) = \frac{T_0}{\lambda(0)}$. Este resultado, expresso na equação (3.72), define o chamado *reversible scaling* (RS), ele diz que a cada instante t ao longo da LA do sistema $H_{RS}(\lambda)$ na temperatura T_0 corresponde ao sistema físico H_{syst} numa temperatura $T(t) = \frac{T_0}{\lambda(t)}$. Conseqüentemente, o cálculo da função cumulativa $W(t)$ ao longo da LA é suficiente para obter através de uma única simulação o valor da energia livre de Helmholtz $F_{syst}(T)$ num intervalo de temperatura dado por $T(0) = \frac{T_0}{\lambda(0)}$ e $T(t_s) = \frac{T_0}{\lambda(t_s)}$. É importante notar que é necessário conhecer previamente o valor de F_{syst} em um dos extremos do intervalo de temperatura.

3.4 Efeitos vibracionais na liga Ni_3Al

Nesta seção serão apresentados os resultados dos cálculos de energia livre em função da temperatura para a liga Ni_3Al . As estruturas utilizadas para as simulações foram caracterizadas por diferentes ordens de curto alcance, e portanto, foi possível estudar como a existência de nanoestruturas ordenadas influenciaram as propriedades termodinâmicas calculadas. Inicialmente serão expostos os resultados obtidos em simulações de DM no ensemble NPT cujo objetivo foi obter o volume da liga em função da temperatura e da ordem de curto alcance. O método utilizado para calcular a energia livre foram baseados em cálculos de DM no ensemble NPT associados ao *reversible scaling*. Para a dinâmica NPT foram utilizadas as equações (3.45-3.52) e o sistema de equações foi resolvido através do algoritmo de diferenças finitas *leap-frog*.

Para descrever as interações atômicas entre os átomos de Ni e Al foi utilizado o potencial de muitos-corpos desenvolvido por Cleri e Rosato [11], baseado no modelo *tight-binding* dentro da aproximação do segundo momento da densidade de estados eletrônicos. Neste modelo a energia coesiva é expressa da seguinte forma,

$$E_c = E_r + E_b, \quad (3.73)$$

onde E_b é a energia atrativa de banda, e E_r representa uma energia potencial repulsiva que tem origem no *overlap* das densidades eletrônicas, e ela é escrita como uma soma de potenciais de pares. No potencial de Cleri-Rosato este potencial repulsivo é descrito por uma soma de contribuições íon-íon de *Born-Mayer*,

$$E_r^i = \sum_j A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right)}, \quad (3.74)$$

onde A e p são parâmetros empíricos, r_{ij} representa a distância entre os átomos i e j e $r_0^{\alpha\beta}$ é o espaçamento entre primeiros vizinhos na rede $\alpha\beta$.

Uma característica essencial dos metais de transição é que eles apresentam uma banda d estreita parcialmente preenchida sobreposta a uma banda $s-p$ larga. O modelo de Friedel mostra que a banda d tem importante contribuição nas propriedades de metais de transição, como o módulo de bulk e a energia coesiva [43]. No modelo de Cleri e Rosato a energia atrativa E_b é obtida na aproximação do segundo momento da

densidades de estados locais d , e esta formulação permite escrever que a dependência de E_b é tal que,

$$E_b^i \approx \sqrt{\mu_i^{(2)}}, \quad (3.75)$$

onde $\mu_i^{(2)}$ é o segundo momento da densidade de estados locais, dado por,

$$\mu_i^{(2)} = \int_{-\infty}^{\infty} (E - \varepsilon_i)^2 d_i(E) dE = \sum_{i \neq j} \beta^2(r_{ij}), \quad (3.76)$$

em que o centro de gravidade da densidade de estados locais, $d_i(E)$, no sítio i é ε_i , e $\sum_{i \neq j} \beta^2(r_{ij})$ é a soma dos quadrados das integrais de hopping $\beta(r_{ij})$, que pode ser escrita como,

$$\sum_{i \neq j} \beta^2(r_{ij}) = z(dd\sigma^2 + 2dd\pi^2 + 2dd\delta^2), \quad (3.77)$$

onde $dd\sigma$, $dd\pi$ e $dd\delta$ são as integrais de hopping entres os estados d (parâmetros de Slater-Koster), e z é o número de coordenação. Para o potencial de Cleri-Rosato escreve-se que,

$$\beta(r_{ij}) = \xi_{\alpha\beta} \exp \left[-q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right], \quad (3.78)$$

onde os parâmetros ξ e q são ajustados através de dados empíricos.

Substituindo a equação (3.78) na (3.76) e usando a relação (3.75) pode-se obter que a contribuição do átomo no sítio i à energia de banda E_b é,

$$E_b^i = - \left\{ \sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 \exp \left[-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2}. \quad (3.79)$$

Agora que a energia atrativa E_b e repulsiva E_r foram escritas, pode-se escrever a energia coesiva como,

$$E = \sum_{i=1}^N \left(\sum_{j=1}^N A_{\alpha\beta} \exp \left[-p_{\alpha\beta} \left(\frac{R_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right] - \left\{ \sum_{j=1}^N \xi_{\alpha\beta}^2 \exp \left[-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2} \right). \quad (3.80)$$

Para uma boa concordância com os dados experimentais a soma nas equações (3.74) e (3.79) estende-se até os quintos primeiros vizinhos. Os parâmetros do potencial de Cleri-Rosato são ajustados a partir de valores experimentais que podem ser encontrados na referência [11].

3.4.1 Efeitos de desordem no volume da liga Ni_3Al

Todas as simulações foram feitas com células computacionais de 500 átomos, e foram consideradas as condições periódicas de contorno para evitar efeitos de superfície. As interações atômicas foram calculadas através da equação (3.80) que representa o potencial de Cleri-Rosato. Para o ensemble NPT a integração das equações de movimento foram feitas com um tempo de integração de $\delta t = 0.3fs$. Depois do sistema entrar em equilíbrio, utilizou-se um tempo de produção de 50 *ps*. A massa do pistão foi a mesma adotada por de Koning [42] em cálculos com Cobre cristalino cujo valor é $M = 3,32 \times 10^{10}kg \cdot m^4$. Os valores dos momentos de inércia $Q = k_B T/w^2$ dos reservatórios foram calculados utilizando-se os valores das frequências principais de fônons na liga que são aproximadamente $w_{Ni} = 31,4THz$ para o Ni, e no caso do Al $w_{Al} = 75,4THz$.

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito das nanoestruturas ordenadas nas propriedades termodinâmicas da liga Ni_3Al , com esse objetivo foram feitas simulações de DM no ensemble NPT utilizando a dinâmica CMNH-Andersen. Com isto foi possível obter o comportamento do parâmetro de rede em função da temperatura para várias amostras com diferentes ordens de curto alcance e valores aproximadamente nulos para a ordem de longo alcance. Este comportamento está exposto nas figuras 3.3 e 3.4. Todos os cálculos iniciaram numa estrutura *fcc*, e foi possível observar que as estruturas possuindo inicialmente desordem química após os cálculos de equilíbrio terminavam com um volume maior e uma pequena distorção na estrutura da rede cristalina. Esta informação é interessante pois mostra que o parâmetro de rede é modificado devido a uma alteração na ordem local. E nossos estudos indicaram que o parâmetro de rede varia monotonicamente com a ordem local. Para investigar melhor o efeito destes domínios nanoscópios é importante obter informações sobre a entropia vibracional do sistema. Nesse intuito é que a energia livre foi calculada em função da temperatura a pressão nula para células computacionais contendo diferentes ordens locais, e vamos discutir este cálculos na próxima seção.

Como foi dito anteriormente, os dados experimentais para o volume são contraditórios, indicando que a diferença relativa entre os volumes das fases ordenadas e

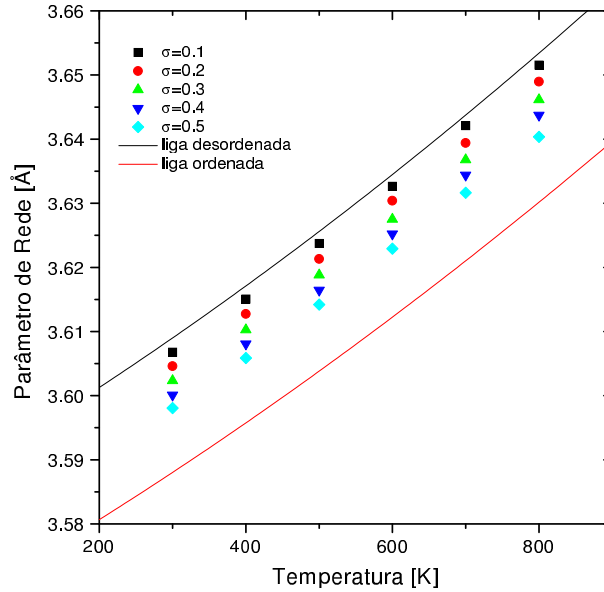


Figura 3.3: Comportamento do parâmetro de rede em função da temperatura para células computacionais com valores de σ (curto alcance) diferentes e com $\eta = 0$ (longo alcance). As linhas sólidas são os resultados obtidos por C.R.Miranda [10] para a liga ordenada e desordenada. As barras de erros estão menores que os pontos no gráfico.

desordenadas seria 0 % [44], -0.2 % [45], +0.4 % [3] e +0.4 % [46]. Alguns resultados experimentais observaram um aumento no volume da liga desordenada, entretanto outros mostraram um decréscimo no parâmetro de rede para a liga totalmente desordenada. Este último resultado pode ser explicado pelo procedimento adotado para a fabricação da amostra através da técnica de *ball milling*, onde a existência de defeitos e ordem local poderia implicar numa diminuição do volume. Cálculos *ab initio* feitos por van de Walle *et al.* [13] não detectaram variação de volume para a liga desordenada, nos próximos capítulos analisaremos melhor os resultados obtidos por van de Walle.

3.4.2 Energia livre vibracional

O processo de ligação entre os extremos da trajetória simulada usou a energia potencial dada por,

$$U_{RS}(\lambda(t)) = \lambda(t)E_c, \quad (3.81)$$

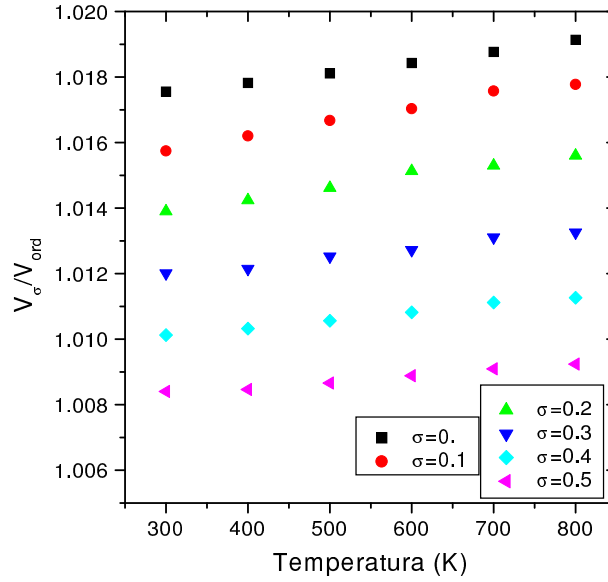


Figura 3.4: Razão entre o volume da liga na fase ordenada (V_{ord}) e o volume V_σ da liga com diferentes valores para a ordem de curto alcance σ .

onde a energia coesiva E_c é dada pelo potencial de Cleri-Rosato. Como dito anteriormente, é necessário conhecer um dos valores de energia livre das extremidades da trajetória. Este valor foi obtido a partir de uma simulação usando o método da ligação adiabática. Neste caso a função que representa o processo de ligação é tal que,

$$U_{LA} = \lambda(t)E_c + \frac{1}{2}(1 - \lambda(t)) \sum_i m_i w_i^2 (q_i - q_{i,fcc})^2, \quad (3.82)$$

onde $q_{i,fcc}$ representam as posições de equilíbrio da rede fcc. Fica evidente que os átomos da liga Ni_3Al se transformam em osciladores harmônicos com massas dadas pelas valores das massas atômicas do Ni e Al. Para mostrar que os dados obtidos pelo RS não perdem em precisão para os obtidos pela ligação adiabática foram feitas simulações que resultaram nos dados expostos na figura 3.5, que foram calculados para a liga Ni_3Al totalmente ordenada. Pode-se ver que a concordância dos dados é perfeita.

A metodologia apresentada até agora permitiu determinar a energia livre de Gibbs com pressão nula para uma célula com 500 átomos. Inicialmente determinou-se as curvas de energia livre em função da temperatura para um intervalo de 300 a 1200 K para várias amostras com desordem química distintas conforme observado na figura 3.6.

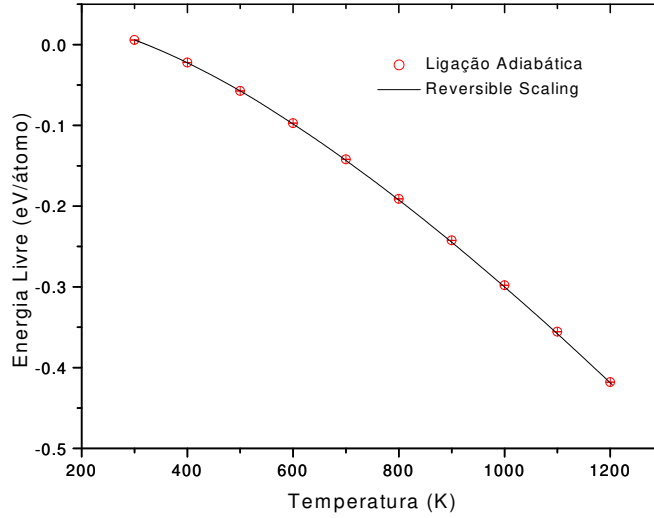


Figura 3.5: Energia livre obtida por métodos diferentes para a liga totalmente ordenada. Os círculos representam os resultados obtidos pela Ligação Adiabática e a linha pontilhada os valores calculados pelo Reversible Scaling. Os erros nos pontos da Ligação Adiabática são menores que os círculos no gráfico.

Sendo assim, é possível obter a diferença de energia livre entre as fases ordenada e as com ordem local parcial (lembrando-se sempre que $\eta = 0$), ou seja, obtém-se $\Delta G^{ord \rightarrow \sigma}$. O comportamento da diferença ordem-desordem na energia livre pode ser observado na figura 3.7. Para obter a diferença de entropia vibracional é necessário derivar a curva de diferença de energia livre, conforme pode ser visto pela equação (3.84). Um aspecto importante é que a pequena flutuação estatística na energia livre é amplificada pela derivação numérica, para evitar este inconveniente foi feita uma suavização dos resultados obtidos para a energia livre. Sendo assim, foi feito um ajuste usando o método dos mínimos quadrados para as curvas de diferença de energia livre. Para fazer o ajuste foi usada a seguinte curva não linear [7],

$$\Delta G = a + bT + cT \ln T + dT^2. \quad (3.83)$$

Os resultados dos ajustes estão na tabela 3.1 abaixo.

Tabela 3.1: Valores dos parâmetros dos ajustes realizados utilizando a equação (3.83).

σ	a	b	c	d
$\sigma = 0.$	0.0800445	-5.827048×10^{-6}	-1.275176×10^{-6}	6.369342×10^{-11}
$\sigma = 0.1$	0.0721843	-4.584053×10^{-6}	-1.13242×10^{-6}	6.78269×10^{-11}
$\sigma = 0.2$	0.0597578	-3.787474×10^{-6}	-9.342757×10^{-7}	-2.86572×10^{-10}
$\sigma = 0.3$	0.0529204	-2.712915×10^{-6}	-8.191217×10^{-7}	-2.89229×10^{-10}
$\sigma = 0.4$	0.0444711	-1.830835×10^{-6}	-7.217009×10^{-7}	$-4.228991 \times 10^{-10}$
$\sigma = 0.5$	0.0366148	-1.681534×10^{-6}	-4.950398×10^{-7}	$-6.866464 \times 10^{-10}$

3.4.3 Diferença ordem-desordem na entropia vibracional

Conforme visto anteriormente foi possível obter valores para a diferença de energia livre vibracional para amostras com diferentes ordens locais. Nosso próximo passo é determinar a diferença de entropia vibracional a partir da energia livre obtida, para isso basta usar o fato de que,

$$\Delta S_{vib}^{ord \rightarrow \sigma} = - \left(\frac{\partial \Delta G^{ord \rightarrow \sigma}}{\partial T} \right). \quad (3.84)$$

Como pode ser observado na figura 3.8, a diferença de entropia vibracional cresce com a temperatura e com o aumento da desordem para uma temperatura fixa. A figura 3.9 apresenta um gráfico mostrando o aumento da diferença de entropia vibracional em função do volume, note que este aumento é diretamente proporcional ao fato de que o volume aumenta com a desordem, e portanto concorda com os estudos téóricos que indicaram que o aumento do volume com a desordem exerce uma papel fundamental sobre o aparecimento da diferença de energia livre [8, 9, 10].

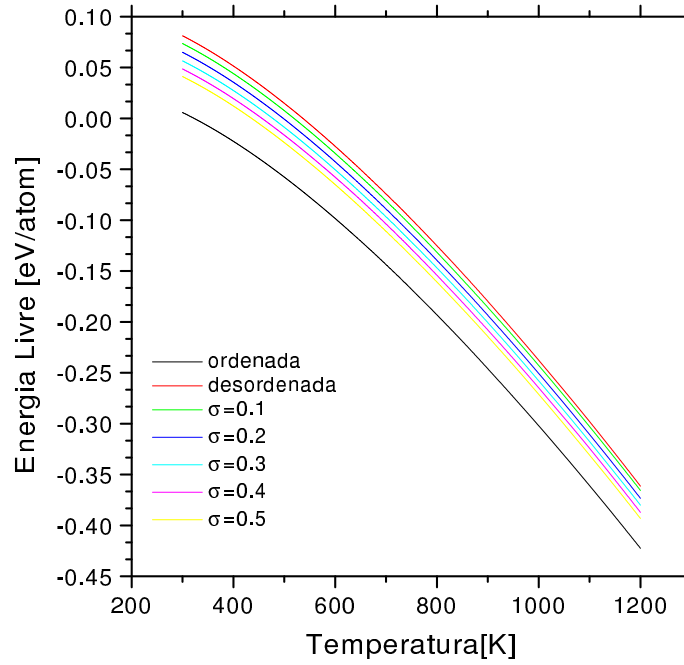


Figura 3.6: Energia livre de Gibbs em função da temperatura para a liga Ni_3Al ordenada ($\sigma=1$ e $\eta=1$), desordenada ($\sigma=0$ e $\eta=0$) e para valores não nulos de σ com $\eta=0$.

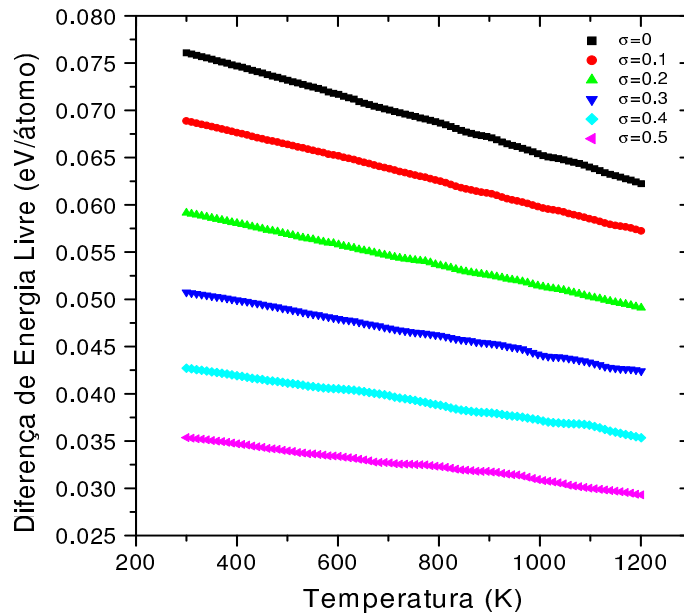


Figura 3.7: Diferença de energia livre $\Delta G^{ord \rightarrow \sigma} = G^\sigma - G^{ord}$ em função da temperatura, obtida dos resultados apresentados na figura 3.6.

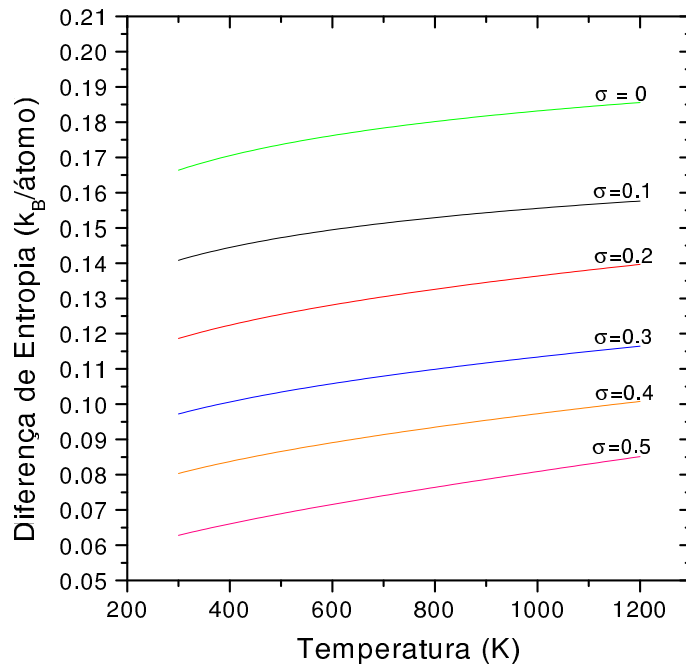


Figura 3.8: Diferença de entropia vibracional em função da temperatura.

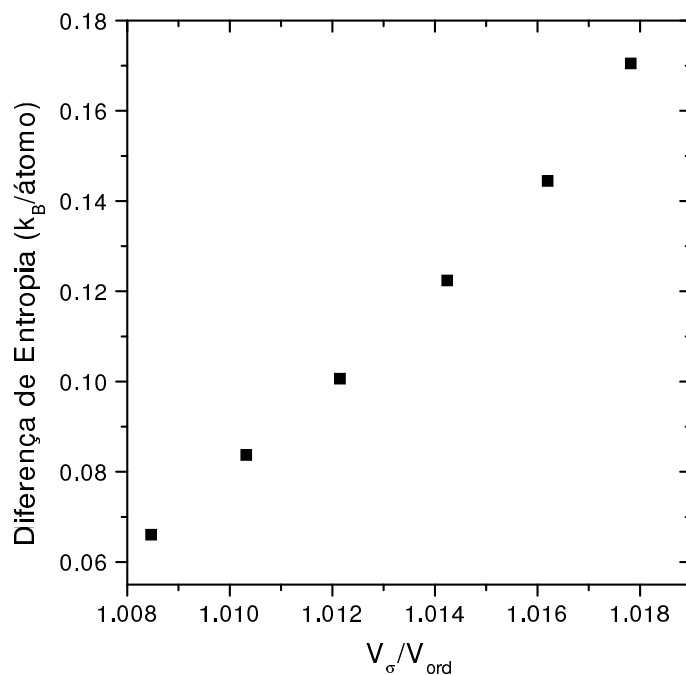


Figura 3.9: Diferença de entropia vibracional para a temperatura de 400 K em função da razão entre os volumes da liga ordenada (V_{ord}) e outras amostras com ordem local (V_σ). De acordo com a figura 3.3 os valores de V_σ crescem conforme σ diminui, apresentando um valor máximo para $\sigma=0$.

Tabela 3.2: Resultados teóricos e experimentais para a diferença ordem-desordem da entropia vibracional entre a liga ordenada e totalmente desordenada. As siglas significam: LA: Ligação Adiabática, QH: Quase-Harmônico, RS: *Reversible Scaling*.

	$LA(EAM)^a$	QH^b	$ab - initio^c$	RS^d	experimental
$\Delta S_{vib}^{des \rightarrow ord}$	0.12(300K)	0.11(600K)	0.00	0.16(300K)	0.19(343K) ^e
	0.22(1200K)	0.15(1000K)		0.18(1200K)	0.27(<i>alta</i>) ^e
		0.27(1400K)			(0.1 – 0.3)(<i>alta</i>) ^f

a: Ravelo *et al.*, PRB **57**,862.; b: Althoff *et al.* PRB **56**,R5705.; c: van de Walle *et al.*, PRL **80**, 4911.

e: Anthony *et al.*, PRL **70**,1128.; f: Fultz *et al.*, PRB **52**,3315.; d: Este trabalho.

A tabela (3.2) apresenta os resultados experimentais e teóricos obtidos para a diferença de entropia vibracional entre as fases ordenada e desordenada, note que os resultados obtidos são consistentes com os resultados experimentais. Os cálculos *ab initio* realizados por van de Walle mostram uma diferença para a entropia vibracional igual a zero, mas como dito anteriormente este cálculo não detectou uma diferença considerável para os volumes das fases, acreditamos que isto se deve ao fato de uma célula de oito átomos não ser suficiente para introduzir a desordem de forma apropriada (ver seção 4.3).

Os resultados obtidos até agora concordam com os cálculos de Ravelo [7] e Althoff [8] que indicam que o volume apresenta a principal contribuição para o aparecimento da diferença de entropia vibracional. Entretanto, existem alguns resultados [45] experimentais que indicam uma diminuição do parâmetro de rede da liga com a desordem. Este resultado contraria a expectativa de que o volume seja responsável pela diferença de entropia vibracional. Mas é importante lembrar que a liga desordenada é um estado meta-estável, e assim, seu preparo é bastante complicado, sendo feito por *ball milling* e deposição sobre substratos frios. Nestes tipos de técnicas as amostras obtidas podem conter todo o tipo de imperfeições, como defeitos extensos e pontuais, e que podem contribuir para imprecisões nas medidas experimentais.

3.4.4 Temperatura ordem-desordem

Outra informação interessante que pode ser extraída dos resultados obtidos para a energia livre é a temperatura de transição ordem-desordem T_s entre a liga ordenada e a totalmente desordenada. Para determinar T_s é necessário ter informação sobre o valor da entropia configuracional da liga desordenada. Neste trabalho, não nos preocupamos com cálculos de contribuições configuracionais, por isso utilizamos o valor da entropia configuracional ideal que é de $0.56k_B/\text{átomo}$ para estimar um limite inferior para T_s . Sendo assim, calculou-se a energia livre das fases ordenadas e desordenadas, utilizando o *Reversible Scaling*, num intervalo de temperatura de 300 K até 1450 K. Corrigiu-se, então, a energia livre da liga desordenada adicionando-se o termo de entropia configuracional ideal e a partir destes valores obteve-se o gráfico apresentado na figura 3.10.

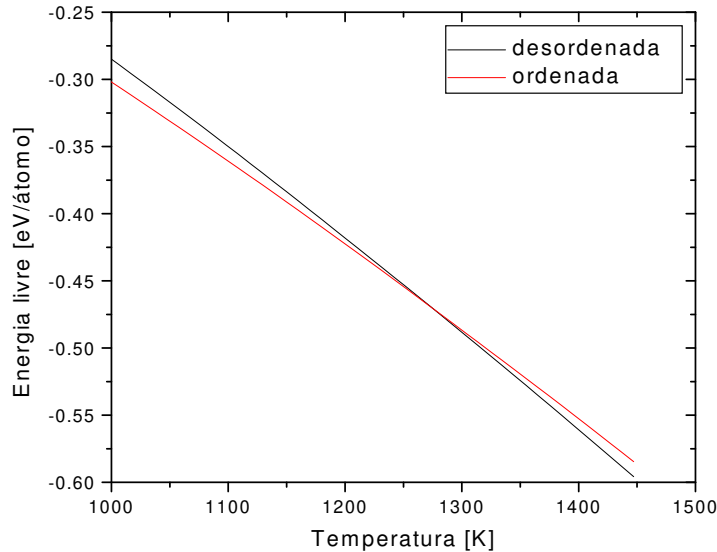


Figura 3.10: Energia livre calculada da fase ordenada e desordenada do Ni_3Al .

O ponto de intersecção corresponde ao valor da temperatura de transição T_s . O valor obtido foi $T_s = 1275K$. Cálculos de estabilidade termodinâmica sólido-líquido realizados utilizando o potencial de Cleri-Rosato [11] apontam para uma temperatura de fusão T_m de $1500K$ [47], sendo que o valor experimental é algo em torno de $1600 - 1700K$. Nossos resultados indicam que existe uma transição ordem-desordem

em temperaturas próximas do ponto de fusão do Ni_3Al , isto porque utilizamos um valor ideal máximo para a entropia configuracional. Se a entropia configuracional fosse igual a $0.445k_B/\text{átomo}$ a temperatura de transição coincidiria com a de fusão T_m . Este resultado concorda com o fato de que experimentos conduzidos a altas temperaturas não conseguem distinguir se a liga sofre uma transição ordem-desordem antes de se fundir. Entretanto, existem evidências experimentais de transição ordem-desordem para o $Ni_{78}Al_{22}$ antes da fusão da liga, neste caso, o material apresenta a mesma estrutura do Ni_3Al , mas está fora da estequiometria [5].

Capítulo 4

Cálculos de Primeiros Princípios

Em muitas áreas existe um grande interesse em cálculos de primeiros princípios, entre elas pode-se citar física, química e biociências. O objetivo deste cálculos, que também são chamados de métodos *ab initio* é resolver o chamado problema de muitos corpos, e dessa forma estudar como átomos e elétrons se comportam num material, apenas usando as bases da mecânica quântica sem incluir qualquer parâmetro empírico. O objetivo deste capítulo é expor a metodologia usada para os cálculos de primeiros princípios que foram implementados através do pacote VASP [48, 49]. E também mostrar os resultados obtidos a partir de simulações de primeiros princípios, que foram realizadas para estudar o comportamento do volume da liga Ni_3Al com o grau de ordem local.

Queremos resolver a seguinte equação,

$$H|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle, \quad (4.1)$$

onde H é uma hamiltoniana não relativística para um sistema de átomos e elétrons. Vamos considerar que esta hamiltoniana descreve o acoplamento íon-elétron de N íons com coordenadas $\vec{R} \equiv \{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N\}$, momentos $\vec{P} \equiv \{\vec{P}_1, \dots, \vec{P}_N\}$ e massas M_1, \dots, M_N , e também de N elétrons tal que $\vec{r} \equiv \{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\}$, $\vec{p} \equiv \{\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N\}$ e com massa m , sendo assim temos,

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{P}_i^2}{2M_i} + \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i>j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (4.2)$$

e de forma abreviada pode-se escrever que,

$$H = T_N + T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{NN}(\vec{R}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R}). \quad (4.3)$$

Para simplificar o problema vamos utilizar a aproximação de *Born-Oppenheimer* (BO), também chamada de aproximação adiabática. Como as massas eletrônicas são muito menores que às dos núcleos, as mudanças nos estados eletrônicos ocorrem muito mais rapidamente do que o movimento dos núcleos. Isso permite assumirmos que os elétrons respondem instantaneamente ao movimento dos íons. Portanto, a aproximação de BO permite escrever que,

$$\Phi(x, \vec{R}) = \Psi(x, \vec{R})\chi(\vec{R}), \quad (4.4)$$

onde $\Psi(x, \vec{R})$ é a função de onda eletrônica com $x = (\vec{r}, s)$ onde s são as variáveis de spin; e $\chi(\vec{R})$ é a função de onda nuclear. A aproximação de BO permite desacoplar a hamiltoniana de íons e elétrons da seguinte forma,

$$\{T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R})\}\Psi(x, \vec{R}) = \varepsilon(\vec{R})\Psi(x, \vec{R}), \quad (4.5)$$

$$\{T_N + V_{NN}(\vec{R}) + \varepsilon(\vec{R})\}\chi(\vec{R}) = E\chi(\vec{R}), \quad (4.6)$$

agora o auto-valor eletrônico passará a depender parametricamente das posições iônicas \vec{R} . Vamos agora, na próxima seção, discutir o problema de encontrar o estado fundamental dos elétrons considerando os íons estacionários. Esse é um problema de muitos corpos e diversos enfoques têm sido aplicados para solucioná-lo. Nesta dissertação vamos tratar as interações elétron-elétron dentro da aproximação da teoria do funcional da densidade.

4.1 Teoria do Funcional da Densidade

Uma das maiores dificuldades em cálculos de estrutura eletrônica é quantificar corretamente as interações elétron-elétron. Os efeitos provocados por estas interações implicam nas chamadas energias de troca (*exchange energy*) e correlação (*correlation energy*). Para atacar o problema de descrever os efeitos de troca e correlação foi desenvolvida a teoria do funcional da densidade (DFT) cujo tema será abordado nesta seção.

Em geral, para se resolver um problema em mecânica quântica é necessário resolver a equação de Schrödinger para se obter a função de onda Ψ , sendo então possível obter os valores das observáveis em questão. Existem diversos métodos que permitem obter Ψ como, por exemplo, a aproximação de HF (Hartree-Fock). Entretanto, quando se estuda problemas em que o número de partículas N é relativamente grande, ou quando estamos tratando de sistemas complicados, lidar com a função de onda de um sistema de muitos corpos torna-se extremamente custoso do ponto de vista computacional.

A alternativa proposta pela DFT é transformar um problema complexo de muitos corpos praticamente insolúvel em algo tratável computacionalmente. A maneira pela qual a DFT realiza esta tarefa é observando que a informação contida na função de onda $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ está relacionada com a densidade $n(\vec{r})$, sendo então possível escrever as observáveis de interesse como funcionais da densidade.

A pedra fundamental da DFT reside nos teoremas introduzidos por *Hohenberg-Kohn* (HK) que estabelece que a função de onda do estado fundamental Ψ_0 é um funcional da densidade n_0 correspondente. Os dois principais teoremas HK dizem que¹,

1. A função de onda Ψ_0 do estado fundamental é um funcional da densidade n_0 deste mesmo estado, ou seja,

$$\Psi_0 = \Psi[n_0]. \quad (4.7)$$

Como consequência o valor esperado dos observáveis \hat{O} do estado fundamental são também funcionais de n_0 , e assim,

$$O_0 = O[n_0] = \langle \Psi_0 | \hat{O} | \Psi_0 \rangle. \quad (4.8)$$

2. O observável referente a energia do estado fundamental é mínimo em relação a variações $\delta n(\vec{r})$ da densidade quando calculada na densidade de equilíbrio $n_0(\vec{r})$, ou seja,

$$E_0 = E[n_0(\vec{r})] = \min\{E[n(\vec{r})]\} \quad (4.9)$$

¹A demonstração destes dois teoremas pode ser encontrada na literatura básica sobre o assunto.

$$\left. \frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \right|_{n_0(\vec{r})} = 0. \quad (4.10)$$

Utilizando as idéias introduzidas pelos teoremas HK é possível escrever o seguinte funcional,

$$E[n] = T[n] + U[n] + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d^3r, \quad (4.11)$$

onde $T[n]$ é o funcional da energia cinética, $U[n]$ corresponde as interações elétron-elétron, e o último termo corresponde a um potencial externo. O mínimo do funcional $E[n]$ possui um significado físico importante e como vimos corresponde a energia do estado fundamental. A questão que devemos abordar agora é a seguinte: qual é a forma dos funcionais $T[n]$ e $U[n]$?

Vamos separar o funcional de energia cinética em duas partes chamadas $T_s[n]$ e $T_c[n]$. A primeira corresponde a contribuição devida a partículas não interagentes, e a segunda é devida a efeitos de correlação. Pode-se escrever então que,

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n]. \quad (4.12)$$

Supondo a existência de orbitais $\phi_i(\vec{r})$ de partículas não interagentes, pode-se escrever que a densidade de carga para este caso pode ser escrita em termos destes da seguinte forma,

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (4.13)$$

É possível então escrever $T_s[n]$ como,

$$T_s[n] = \sum_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right) \phi_i(\vec{r}) d^3r. \quad (4.14)$$

O funcional $U[n]$ pode ser separado em $U_H[n]$ e $U_{xc}[n]$, onde $U_{xc}[n]$ é referente as contribuições dos efeitos de troca e correlação, e $U_H[n]$ é dado por,

$$U_H[n] = \frac{e^2}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (4.15)$$

Sendo assim, é possível reescrever o funcional $E[n]$ da seguinte forma,

$$E[n] = T[n] + U[n] + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d^3r \quad (4.16)$$

$$= T_s[\{\phi_i[n]\}] + U_H[n] + E_{xc}[n] + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d^3r, \quad (4.17)$$

onde $E_{xc}[n]$ contém as diferenças $T - T_s$ e $U - U_H$, e é chamado de funcional de troca-correlação (*exchange-correlation*), pois contém efeitos de troca devido ao princípio de *Pauli*, e efeitos de correlação. A última equação apresentada é exata, entretanto o funcional $E_{xc}[n]$ é desconhecido, e assim, um dos grandes desafios da DFT é encontrar uma aproximação razoável para este funcional. De acordo com o princípio variacional do funcional da densidade, é possível escrever que,

$$\delta E[n] = \int \delta n \left\{ \frac{\delta T_s}{\delta n} + v(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + v_{xc}(\vec{r}) - \varepsilon \right\} d^3 r = 0, \quad (4.18)$$

onde ε é um multiplicador de Lagrange usado para garantir a conservação da norma e v_{xc} é tal que,

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}. \quad (4.19)$$

Agora utilizando (4.14), e percebendo que (4.18) é idêntica a expressão para partícula única não interagente movendo-se num potencial externo v_{eff} , pode-se mostrar que a densidade $n(\vec{r})$ do estado fundamental pode ser obtida através da solução da equação,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) - \varepsilon_j \right) \phi_j(\vec{r}) = 0 \quad (4.20)$$

onde,

$$v_{eff}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + v_{xc}(\vec{r}), \quad (4.21)$$

e $n(\vec{r})$ é dado por (4.13). Estas equações podem ser resolvidas auto-consistentemente, e são chamadas de equações de Kohn-Sham (KS). A energia do estado fundamental pode ser escrita como,

$$E = \sum_j \varepsilon_j - \frac{e^2}{2} \int \int d^3 r d^3 r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n] - \int v_{xc}(\vec{r})n(\vec{r})d^3 r, \quad (4.22)$$

A equação (4.22) mostra que a energia total do estado fundamental não é simplesmente a soma de todos ε_j , e portanto, devem ser incluídas correções para se obter a energia correta. É interessante observar que inicialmente substituímos o problema de resolver uma equação de *Schrödinger* de muitos corpos pelo de minimização de $E[n]$, e com as equações de KS transformamos esse último no problema de resolver várias equações de *Schrödinger* de partícula única sob influência de um potencial efetivo.

A formulação de KS deixa clara que toda a dificuldade de resolver o problema utilizando DFT insere-se no funcional $E_{xc}[n]$, e portanto a utilidade desta teoria depende de quão boa é a escolha de $E_{xc}[n]$. A próxima questão que será abordada é apresentar e discutir sobre as aproximações usadas na escolha de $E_{xc}[n]$.

Aproximação da densidade local

A aproximação mais simples para o funcional de troca-correlação $E_{xc}[n]$ é obtida através da aproximação da densidade local (LDA: *local-density approximation*). E esta admite que o funcional de interesse possa ser escrito como,

$$E_{xc}[n] = \int d^3r \varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))n(\vec{r}), \quad (4.23)$$

onde $\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ corresponde a energia por partícula de um gás de densidade uniforme $n(\vec{r})$. Observando o fato de que,

$$v_{xc}^{LDA}[\vec{r}] = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\partial [n(\vec{r})\varepsilon_{xc}[n(\vec{r})]]}{\partial n(\vec{r})} \quad (4.24)$$

e possível escrever as equações de KS como,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}^{LDA}(\vec{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i. \quad (4.25)$$

A função $\varepsilon_{xc}(n(\vec{r}))$ pode ser separada em duas partes,

$$\varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) = \varepsilon_x(n(\vec{r})) + \varepsilon_c(n(\vec{r})), \quad (4.26)$$

onde $\varepsilon_x(n(\vec{r}))$ é a energia de troca e $\varepsilon_c(n(\vec{r}))$ responde pela correlação. A contribuição de troca é bem conhecida e é dada por,

$$\varepsilon_x^{LDA}(n(\vec{r})) = -\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3}, \quad (4.27)$$

entretanto, a função $\varepsilon_c(n(\vec{r}))$ não é conhecida exatamente, mas ela pode ser obtida a partir de resultados obtidos em cálculos de Monte Carlo Quântico, e que foram realizados por Cerpeley e Alder [50] em 1980, e que posteriormente serviram de base para a parametrização proposta por Perdew-Zunger [51].

Obviamente, a LDA funciona muito bem para um gás de elétrons apesar de $\varepsilon_c(n(\vec{r}))$ não ser conhecido exatamente, em sistemas em que a densidade varia lentamente na vizinhança de uma posição qualquer a LDA também pode ser utilizada. O problema desta aproximação são sistemas não-homogêneos, para este caso outra aproximação deve ser levada em consideração, e isto será o próximo assunto a ser abordado.

Além da LDA

A LDA funciona para um grande número de sistemas, entretanto ela falha para sistemas onde a densidade varia bruscamente (sistemas moleculares, por exemplo), e então é um passo natural tentar calcular correções para a LDA. Estas foram primeiramente calculadas através da GEA (gradient-expansion approximations), onde correções da forma $|\nabla n(\vec{r})|$, $|\nabla n(\vec{r})|^2$ e $\nabla^2 n(\vec{r})$, etc... são calculadas para a LDA. Na prática estas correções não melhoraram os resultados obtidos pela LDA, e em alguns casos até mesmo os pioraram.

Apesar da GEA não ter sido bem sucedida ela sugeriu que se poderia escrever funções $f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r}))$ mais gerais que as correções propostas pela GEA, e então seria possível escrever funcionais da seguinte forma,

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})), \quad (4.28)$$

e esta aproximação ficou conhecida como GGA (*generalized-gradient approximation*). Escolhendo apropriadamente a função f mostrou-se que a GGA é capaz de fornecer resultados sistematicamente melhores que os da LDA.

4.2 Estratégias de soluções das equações de KS

A DFT mapeia um problema de muitos corpos em um de elétrons não interagentes num campo efetivo. Apesar deste procedimento simplificar o problema ele ainda é bastante complicado, principalmente, devido a dificuldades numéricas. Em regiões próximas do núcleo a energia cinética é alta causando rápidas oscilações da função de onda, este fato torna os cálculos complicados. Entretanto, a região do núcleo é pouco afetada por

mudanças no ambiente químico das regiões mais externas ao átomo. Por outro lado na região intersticial a função de onda é mais suave, mas é muito afetada pelo ambiente atômico na qual está inserida.

Para conseguir associar os dois comportamentos acima foram elaborados vários modelos importantes, entre eles o APW e o pseudopotencial. Nos métodos baseados no APW as funções de ondas são dadas por soluções radiais da equação de Schrödinger nas regiões próximas ao núcleo e na região intersticial elas são compostas por funções de ondas planas. A energia potencial é separada em duas regiões uma com simetria esférica centrada num átomo e uma região intersticial com potencial constante, esta aproximação é chamada de *muffin-tin*. As soluções de cada região são igualadas em sua interface garantindo soluções contínuas [52].

Além do APW, um dos métodos mais bem sucedidos no cálculo de propriedades dos materiais é o pseudopotencial, que teve suas origens no método OPW introduzido por Herring [53]. Baseados no OPW Phillips e Kleinman [54] fizeram a primeira formulação do pseudopotencial em física da matéria condensada. Eles assumiram que a função de onda de valência poderia ser escrita como,

$$\Psi = \phi + \sum_c b_c \phi_c, \quad (4.29)$$

onde ϕ é a pseudo-função que pode ser expandida em ondas planas e ϕ_c são os estados de caroço que estão fortemente ligados ao átomo. Considerando que Ψ deve ser ortogonal aos estados de caroço e que ela deve obedecer a equação de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$ pode-se escrever que,

$$H\phi + \sum_c (E - E_c) \phi_c \langle \phi_c | \phi \rangle = E\phi. \quad (4.30)$$

Pode-se identificar um operador V_R através da seguinte relação,

$$V_R\phi = \sum_c (E - E_c) \phi_c \langle \phi_c | \phi \rangle, \quad (4.31)$$

que funciona como um potencial repulsivo que cancela parcialmente o potencial do cristal, definindo assim o pseudopotencial, e assim, pode-se escrever que,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{pseudo} \right) \phi = E\phi. \quad (4.32)$$

Note que E é a energia do estado de valência, e pela equação (4.32), fica claro que ela pode ser obtida através da expansão da função de onda em ondas planas e também pela utilização de um potencial fraco.

O método do pseudopotencial trata um átomo no contexto da aproximação de elétrons quase-livres, de onde subentende-se que os elétrons de valência são mais importantes para as propriedades físicas relevantes do que os elétrons de caroço. Em geral, as funções de ondas são descritas como expansões de ondas planas que são péssimas para descrever as oscilações da região atômica. Em compensação ondas planas são extremamente simples do ponto de vista numérico. Como vimos anteriormente, para resolver o problema na região do caroço as funções de onda de valência são feitas ortogonais aos estados de caroço, este procedimento pode ser escrito na forma de um potencial repulsivo que cancela parcialmente o potencial do cristal definindo assim o pseudopotencial. As funções de ondas resultantes são suaves o que torna as expansões em ondas planas mais factíveis do ponto de vista numérico. Na figura 4.1 pode-se observar um esquema típico de um pseudopotencial.

O enfoque da reformulação do OPW permitiu a construção dos primeiros pseudopotenciais aplicados em cálculos de propriedades de materiais. A metodologia de construção destes pseudopotenciais foi evoluindo até chegar aos chamados pseudopotenciais de primeiros princípios, onde a única informação utilizada para a sua construção passa a ser o número atômico. A evolução da metodologia de construção dos pseudopotenciais foi motivada em parte pelas seguintes necessidades:(1) O pseudopotencial deve ser o mais suave possível para permitir expansões em poucas ondas planas;(2) o pseudopotencial deve apresentar uma boa transferibilidade;(3) a pseudo-carga de valência (ou seja, a densidade de carga construída a partir das pseudo-funções de onda) devem reproduzir satisfatoriamente a densidade de carga real. Estes três problemas deram origem ao chamado pseudopotencial de norma conservada. Um dos primeiros e mais importantes trabalhos relacionados a esta questão foram realizados por Hamann *et al.* [55].

É evidente que os cálculos de primeiros princípios baseados na metodologia do funcional da densidade de Kohn-Sham utilizando uma base de ondas planas e a aproxi-

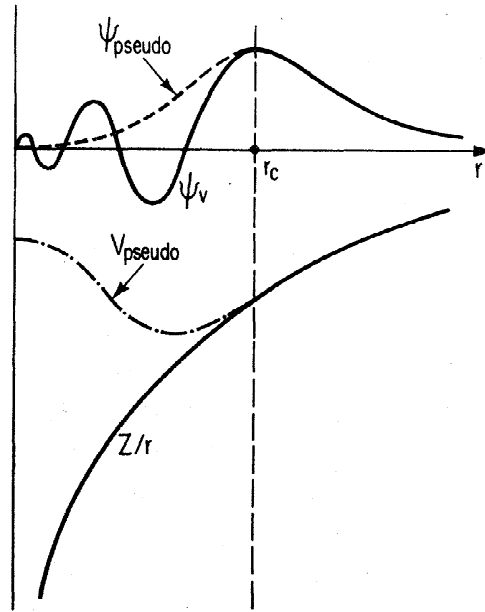


Figura 4.1: Ilustração esquemática da função de onda real e da pseudo-função, e também do potencial real e pseudopotencial. O raio r_c define a posição onde as funções de onda e potenciais se igualam, e ele delimita a chamada região do caroço.

mação do pseudopotencial é uma das técnicas melhor sucedidas na ciência computacional de materiais. Entretanto, um dos grandes problemas dos pseudopotenciais de norma-conservada é que eles são incapazes de tratar elementos da primeira coluna da tabela periódica, metais de transição e terras raras devido aos grandes custos computacionais envolvidos nestes cálculos. Em particular, metais de transição como o Ni possuem uma banda d parcialmente preenchida e extremamente localizada, o que ocorre é que a modelagem correta das propriedades de interesse dos metais de transição dependem de quão bom os elétrons da banda d são descritos. Como a banda d é muito localizada são necessárias muitas ondas planas para reproduzir corretamente as propriedades dos metais de interesse, e os cálculos usando métodos tradicionais como o pseudopotencial de norma conservada tornam-se extremamente custosos do ponto de vista computacional. Uma das soluções criadas para lidar com este problema foi apresentada por *Vanderbilt* [56], que em seu método relaxa o vínculo de conservação de norma gerando assim pseudopotenciais extremamente suaves que permitem

fazer cálculos com metais de transição de maneira muito eficiente. O pseudopotencial *ultrasoft* (US-PP) de Vanderbilt [56] tem sido bastante utilizado nos últimos anos, entretanto ele possui um grande inconveniente que é a grande dificuldade de construir este pseudopotencial [57].

Uma outra idéia para fazer cálculos eficientes e que evitariam as dificuldades de construção do US-PP, surgiu com Blöchl [58], que desenvolveu um conceito novo através da combinação da aproximação do pseudopotencial e o método LAPW (*linearized augmented-plane-wave*). Existe uma relação do US-PP com o PAW e que foi formalmente obtida por Kresse [57]. O PAW baseia-se numa transformação linear que mapeia as funções de ondas verdadeiras (AE: *all-electron functions*) possuindo todas as suas oscilações próximas do núcleo em funções auxiliares suaves e a partir disso determina o funcional de energia total aplicando esta transformação ao funcional de Kohn-Sham. A vantagem do PAW sobre o US-PP consiste no fato dele ser um método de cálculo com todos os elétrons.

O programa VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) utiliza o PAW [58] que permite fazer expansões com bem menos ondas planas do que os métodos tradicionais. Este fato torna os cálculos muito mais rápidos e eficientes, assim como o pseudopotencial *ultrasoft* de Vanderbilt [56]. Os cálculos realizados pelo VASP utilizando o PAW (ou US-PP) em geral não necessitam de mais do que 100 ondas planas por átomo, e em quase todos os casos 50 ondas planas por átomo são mais que suficientes para uma descrição adequada de metais de transição.

4.3 Cálculos com a liga Ni_3Al

O principal objetivo dos cálculos *ab initio* realizados com a liga Ni_3Al foi entender e eventualmente superar as divergências entre resultados teóricos na literatura. Como já mencionamos, alguns desses estudos, realizados utilizando-se potenciais empíricos, mostram que o aumento na entropia vibracional está relacionado com o aumento de volume da liga com a desordem, para maiores detalhes ver página 14. Acredita-se que essa variação no volume da liga estaria relacionada com a diferença de "tamanho

atômico” das duas espécies químicas. Por outro lado, um cálculo utilizando técnicas de primeiros princípios [13] não observou a variação de volume com a desordem, nem tampouco o aumento na entropia vibracional. No entanto, esse cálculo foi realizado com uma célula de oito átomos, a desordem foi incluída através de um esquema aproximado chamado SQS [14] (*Special Quasi-Random Structures*) e o cálculo da entropia vibracional foi feito dentro da aproximação harmônica. Alguns pontos importantes não testados nesse cálculo são: o tamanho da célula computacional e a validade da aproximação usada para simular a desordem química. Nesse sentido, foram empregadas técnicas *ab initio* mais eficientes, que permitiram a realização de cálculos com células computacionais contendo 108 átomos, e também empregamos a metodologia apresentada no capítulo 2 para gerar “*amostras computacionais*” obtidas com técnicas que permitiram a implementação de desordem química diretamente. Sendo assim, calculou-se o volume da liga Ni_3Al em função da ordem local.

Todos os cálculos foram realizados utilizando o *Vienna Ab Initio Simulation Package* (VASP) que é um código computacional que resolve a equação de Kohn-Sham da teoria do funcional da densidade para estudar materiais de *bulk* usando condições periódicas de contorno nas três direções espaciais. Os cálculos foram realizados usando o método *projector augmented wave* (PAW) e os efeitos de troca-correlação (E_{xc}) foram aproximados utilizando o *generalized gradient approximation* (GGA) de acordo com a forma proposta por Perdew e Wang [59]. Foram realizadas expansões em ondas planas com energia de corte de 450 eV. As relaxações eletrônicas foram realizadas pelo método de *residual minimization*, e as relaxações iônicas foram feitas através do algoritmo *conjugate gradient* até que as forças nos átomos fossem menores que $0.025 \text{ eV}/\text{\AA}$ e a mudança na energia total entre dois passos eletrônicos fosse menor de 10^{-6} eV . Foi utilizada uma grade de Monkhorst-Pack [60] com $2 \times 2 \times 2$ pontos k e *Fermi smearing* de 0.1 eV. A escolha do número de pontos k foi realizada estudando a convergência da energia total em função do número de pontos k. É importante observar que a liga Ni_3Al possui um ferromagnetismo itinerante muito fraco em temperaturas abaixo de $T_c = 41K$ e com um momento magnético de $0.23\mu_B$ por célula [61]. Portanto, em nossos cálculos não se incluiu polarização de spin.

O gráfico na figura (4.2) mostra a convergência em função do número de pontos k . Para testar os parâmetros apresentados acima calculou-se o volume de equilíbrio e o módulo de *bulk* para uma célula da liga ordenada com 108 átomos, e isto foi feito calculando-se a energia total em função do volume de acordo com o exposto na figura (4.3). O parâmetro de rede obtido no mínimo da curva da figura (4.3) foi igual a $a_0 = 3.568\text{\AA}$ e o módulo de *bulk* igual a $B = 1.76\text{Mbar}$. O valor experimental do parâmetro de rede é de 3.567\AA e o valor experimental do módulo de *bulk* encontra-se no intervalo de $1.7 - 2.4\text{Mbar}$ ².

Foi possível obter os volumes de equilíbrios de diversas células computacionais apresentando diferentes graus de ordem local medidos pelo parâmetro σ . Como no capítulo 3 estas "amostras" computacionais foram obtidas utilizando a metodologia apresentada no capítulo 2, mas neste caso o tamanho da célula foi de 108 átomos, e não de 500. Na figura (4.4) pode-se observar o comportamento da razão volumétrica em função de σ e em relação ao volume da liga ordenada. Fica evidente que os resultados obtidos pelo potencial de Cleri-Rosato e pelo VASP apresentam boa concordância.

Os resultados obtidos apresentam três pontos importantes: (1) Os potenciais empíricos descrevem bem as relaxações estruturais de células contendo desordem química, e provavelmente fornecem uma boa estimativa para a diferença de entropia vibracional ; (2) Os cálculos são mais uma indicação de que o volume aumenta com a desordem química, e que a ordem de curto alcance exerce uma papel fundamental na termodinâmica do Ni_3Al ; (3) O comportamento de aumento do volume com a desordem é reproduzido pelo VASP, indicando que as aproximações de van de Walle *et al.* não são suficientes para reproduzir o comportamento correto da liga, ou seja, uma célula de oito átomos não é suficiente para descrever a desordem química da liga a partir do SQS.

²Em relação aos experimentos o valor do bulk modulus não é conhecido com muita precisão. Existe uma medida que resultou em 2.4 Mbar [62] utilizando uma amostra policristalina em torno de 4.2 K , e outra que resultou em 1.7 Mbar [63] utilizando uma amostra cristalina única em temperatura ambiente. Então o valor aceito do bulk modulus está no intervalo $1.7-2.4\text{ Mbar}$.

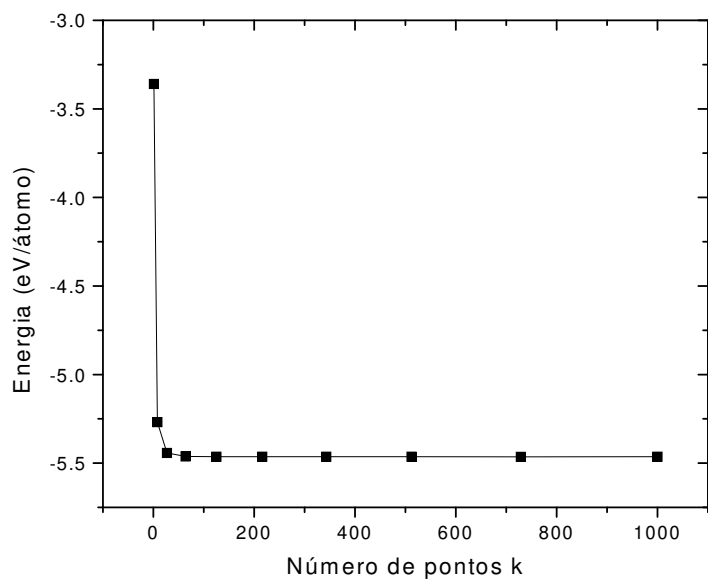


Figura 4.2: Convergência da energia total por átomo em função do número de pontos k para uma célula de 4 átomos.

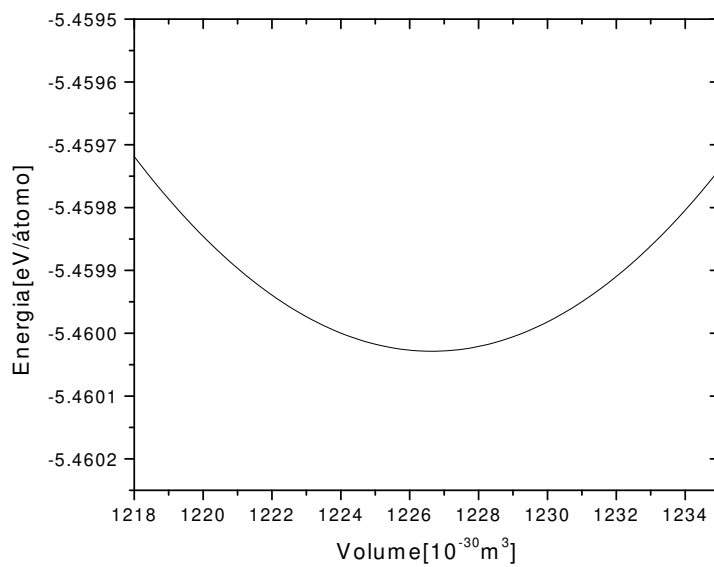


Figura 4.3: Cálculo da energia total em função do volume para a liga ordenada.

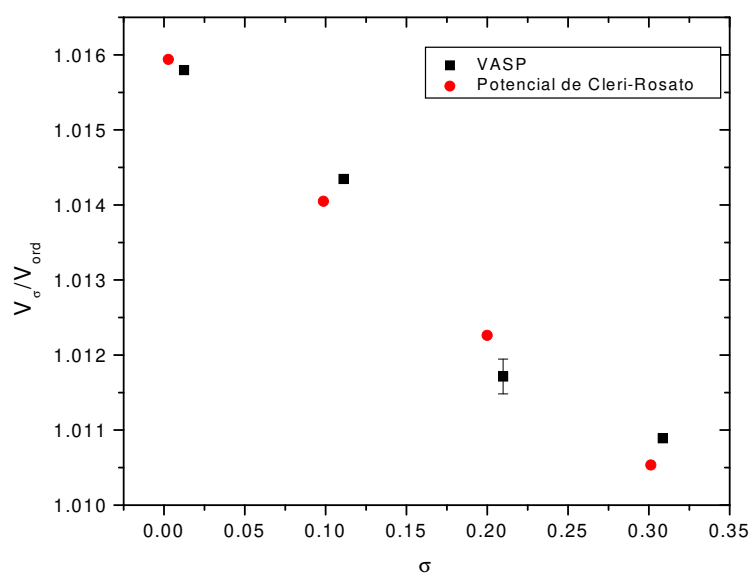


Figura 4.4: Comportamento da razão volumétrica entre amostras com desordem química e a liga ordenada em função do parâmetro de curto alcance σ . Os pontos quadrados foram obtidos pelo VASP, e os circulares por cálculos usando o potencial de Cleri-Rosato. A barra de erro próxima de $\sigma = 0.2$ dá uma estimativa do erro no volume obtido com o VASP.

Capítulo 5

Defeitos Pontuais

O objetivo deste capítulo é estudar defeitos pontuais na liga Ni_3Al , vamos então definir o que são defeitos pontuais. Pode-se definir três tipos de defeitos pontuais: vacâncias, que corresponde a ausência de um átomo no seu respectivo sítio atômico, o anti-sítio, que é a presença de uma espécie química no sítio de outra espécie, e finalmente o interstício, que é a presença de um átomo em uma região entre os sítios cristalinos que são comumente ocupados.

Um ponto importante nos cálculos de defeitos com a liga Ni_3Al é que existem cálculos de dinâmica molecular utilizando o potencial empírico de Cleri-Rosato [64] que obtiveram a concentração de defeitos em função da temperatura, e a partir disto a entalpia e entropia de formação de vacâncias de Ni . Sendo assim, utilizamos a mesma metodologia aplicada nos cálculos com o Cleri-Rosato para comparar com cálculos de primeiros princípios. É importante ressaltar que não foram considerados interstícios, pois a formação deste tipo de defeitos, em uma estrutura do tipo $L1_2$ que é muito compacta, é extremamente difícil, e portanto a concentração de interstícios é desprezível.

O restante do capítulo foi organizado da seguinte forma. Inicialmente abordaremos a metodologia utilizada nos cálculos de concentração. Em seguida os resultados obtidos são expostos, sendo então possível comparar os cálculos empíricos com os de primeiros princípios obtidos utilizando o código VASP.

5.1 Concentração de defeitos

No estudo de defeitos pontuais uma informação relevante é a obtenção da concentração de equilíbrio de defeitos pontuais. Vamos considerar defeitos pontuais que existam numa concentração c pequena o suficiente para não haver interação entre defeitos distintos. A energia livre por do cristal contendo estes defeitos, é dada por,

$$G = G_0 + cG_f - TS_{config}, \quad (5.1)$$

onde G_0 é a energia livre do cristal perfeito, G_f é a energia livre de formação de defeitos e T é a temperatura. O próximo passo é minimizar a expressão (5.1) em relação a concentração de defeitos c . Escrevendo $\partial G(c)/\partial c = 0$, é possível obter a conhecida expressão para a concentração de defeitos no equilíbrio,

$$c_{eq} = \exp(-G_f/k_B T). \quad (5.2)$$

Como vimos anteriormente o Ni_3Al é uma estrutura do tipo $L1_2$ com 75 % de átomos de Ni e 25 % de Al . Sendo assim, cada sítio da rede poderá ser ocupado por um átomo correspondente a sua própria sub-rede, ou da sub-rede da outra espécie química, ou ainda por uma vacância. Existem, então, quatro tipos de defeitos a serem considerados: anti-sítio de Al ou Ni e vacância de Al ou Ni . As concentrações de defeitos correspondentes ao equilíbrio termodinâmico podem ser obtidas minimizando-se a energia livre do material contendo as vacâncias e anti-sítios em relação as suas respectivas concentrações.

Para calcular as concentrações de defeitos será considerado que a liga Ni_3Al pode desviar um pouco da sua estequiometria, ou seja, Ni_xAl_{1-x} onde x é um valor igual ou próximo de 75 %. Esta última consideração é essencial, pois desvios maiores da estequiometria ideal poderiam levar ao domínio de outra estrutura atômica, por exemplo, o $NiAl$ que apresenta $x = 50\%$.

Levando em consideração os possíveis defeitos pontuais na liga Ni_3Al , é possível escrever seis tipos de concentração que definem o problema de ocupar os sítios da rede:

- c_{Ni} : concentração de Ni na sub-rede do Ni

- c_{Al} : concentração de Al na sub-rede do Al
- c_{Ni}^V : concentração de vacâncias na sub-rede do Ni
- c_{Al}^V : concentração de vacâncias na sub-rede do Al
- c_{Al}^A : concentração de Ni na sub-rede do Al
- c_{Ni}^A : concentração de Al na sub-rede do Ni

O número de sítios das sub-redes do Ni e Al são $3N$ e N , onde N é o número de células unitárias na estrutura $L1_2$, que pode variar devido a criação/aniquiação de vacâncias e variação da estequiometria. Vamos, também considerar que o número de átomos de Ni e Al são constantes, e assim pode-se escrever quatro vínculos para o sistema,

$$c_{Ni} + c_{Ni}^V + c_{Ni}^A = 1, \quad (5.3)$$

$$c_{Al} + c_{Al}^V + c_{Al}^A = 1, \quad (5.4)$$

e como o número total de átomos de Ni e Al, n_{Ni} e n_{Al} , são constantes temos,

$$N(3c_{Ni} + c_{Al}^A) = n_{Ni}, \quad (5.5)$$

$$N(c_{Al} + 3c_{Ni}^A) = n_{Al}. \quad (5.6)$$

A energia livre total do sistema pode ser escrita como,

$$G = 3N(c_{Ni}G_{Ni} + c_{Ni}^V G_{Ni}^V + c_{Ni}^A G_{Ni}^A) + N(c_{Al}G_{Al} + c_{Al}^V G_{Al}^V + c_{Al}^A G_{Al}^A) - TS_{config}, \quad (5.7)$$

onde G_{Ni} e G_{Al} são as "energias livres coesivas" do Ni e Al quando não há a presença de defeitos, G_{Ni}^V , G_{Ni}^A , G_{Al}^V e G_{Al}^A são as energias livres de formação de defeitos. Finalmente, S_{config} é a entropia configuracional dada por,

$$S_{config} = -3Nk_B(c_{Ni} \ln(c_{Ni}) + c_{Ni}^A \ln(c_{Ni}^A) + c_{Ni}^V \ln(c_{Ni}^V)) - Nk_B(c_{Al} \ln(c_{Al}) + c_{Al}^A \ln(c_{Al}^A) + c_{Al}^V \ln(c_{Al}^V)). \quad (5.8)$$

A "energia livre coesiva" G_{Ni} e G_{Al} pode ser definida de forma arbitrária [65], sem alterar nenhuma propriedade física. Quando se utiliza potenciais empíricos como o Cleri-Rosato existe uma escolha natural para as contribuições do Ni e Al à energia livre

coesiva. Entretanto, isto não é possível em cálculos *ab initio*, por isso a metodologia de Hagen e Finnis [65] foi a ideal para nossos cálculos *ab initio*, pois além de considerar os defeitos pontuais simultaneamente, ela é invariante em relação a escolha da referência de energia para as diferentes espécies químicas. Levando isto em consideração vamos introduzir energias livres de formação de defeitos pontuais. No caso de vacâncias de Ni temos,

$$G_{Ni}^V = G_{Ni}(V) - G_0 + G_{Ni} \quad (5.9)$$

onde $G_{Ni}(V)$ é a energia livre de uma célula computacional contendo $4N$ sítios cristalinos mais uma vacância de Ni, G_0 é a energia livre na estrutura sem defeitos e G_{Ni} é a energia livre coesiva de um átomo de Ni. De forma análoga temos,

$$G_{Al}^V = G_{Al}(V) - G_0 + G_{Al}, \quad (5.10)$$

$$G_{Ni}^A = G_{Ni}(A) - G_0 + G_{Ni} \quad (5.11)$$

e

$$G_{Al}^A = G_{Al}(A) - G_0 + G_{Al}, \quad (5.12)$$

onde, então, $G_{Ni}(A)$ e $G_{Al}(A)$ representam as energias livres de uma célula contendo $4N$ sítios com um átomo de Ni ou Al substituído por Al ou Ni.

Cada energia livre G_i é igual a $e_i - TS_i$, onde e_i é a energia e S_i a entropia. Sendo assim, a energia livre G_i pode ser escrita como,

$$G_{Ni}^V = e_{Ni}^V - TS_{Ni}^V, \quad (5.13)$$

$$G_{Al}^V = e_{Al}^V - TS_{Al}^V, \quad (5.14)$$

$$G_{Ni}^A = e_{Ni}^A - TS_{Ni}^A, \quad (5.15)$$

$$G_{Al}^A = e_{Al}^A - TS_{Al}^A. \quad (5.16)$$

Através dos cálculos *ab initio* é possível calcular as energias de formação dadas por,

$$e_{Ni}^V = e_{Ni}(V) - e_0 + e_{Ni}, \quad (5.17)$$

$$e_{Al}^V = e_{Al}(V) - e_0 + e_{Al}, \quad (5.18)$$

$$e_{Ni}^A = e_{Ni}(A) - e_0 + e_{Ni}, \quad (5.19)$$

$$e_{Al}^A = e_{Al}(A) - e_0 + e_{Al}, \quad (5.20)$$

onde e_{Ni} e e_{Al} são as energias coesivas de Ni e Al que podem ser escolhidas de forma arbitrária desde que a energia total seja mantida invariante, e_0 é a energia do cristal, $e_{Ni}(V)$ (ou $e_{Al}(V)$) é a energia contendo uma vacância de Ni (ou Al) e $e_{Ni}(A)$ (ou $e_{Al}(A)$) é a energia contendo um anti-sítio de Ni (ou Al). Já as entropias de formação que aparecem em (5.13-5.16) foram incluídas utilizando os resultados obtidos em cálculos realizados na referência [64].

Uma vez que a energia coesiva e as energias livres de formação de defeitos pontuais são conhecidas, as concentrações de equilíbrio são determinadas minimizando-se a energia livre total (5.7) sujeita aos vínculos expostos nas equações (5.3-5.6). Os detalhes destes cálculos podem ser encontrados na referência [65] ou no apêndice A.

5.2 Cálculos com a liga Ni_3Al

Para obter os parâmetros necessários para calcular a concentração de defeitos em função da temperatura e estequiometria da liga foram realizados cálculos *ab initio* utilizando o *Vienna Ab-Initio Simulation Package* (VASP). Mais informações sobre os cálculos utilizando o VASP podem ser encontradas no capítulo 4. Para obter e_{Ni} e e_{Al} foram realizados cálculos de relaxação com 108 átomos (81 de Ni e 27 de Al), onde e_{Ni} e e_{Al} foram considerados idênticos e iguais a energia total da liga dividida pelo número total de átomos. Os valores de $e_{Ni}(V)$ e $e_{Al}(V)$ foram obtidos utilizando duas células com 107 átomos contendo ou uma vacância de Ni ou de Al. O mesmo esquema foi aplicado para $e_{Ni}(A)$ e $e_{Al}(A)$, mas nesse caso foram feitas simulações com células de 108 átomos, onde um átomo de Al foi substituído por Ni (anti-sítio de Al) ou vice-versa (anti-sítio de Ni). Com estes dados foi possível obter e_{Ni}^V , e_{Al}^V , e_{Ni}^A e e_{Al}^A . Agora falta saber os valores das entropias de formação, e para isso utilizamos valores estimados a partir dos cálculos realizados na referência [64].

Os valores para a energia livre de formação de vacâncias em função da temperatura foram obtidos a partir dos resultados obtidos na referência [64]. Nesta referência obteve-se as energias livres de formação de vacâncias e anti-sítios através do método quase-harmônico (QHA: *Quasi-Harmonic Approximation*), e de Koning *et al.* obser-

varam que as energias livres de formação usando o método QHA decresciam linearmente com a temperatura, seguindo a expressão,

$$G_{QHA}(T) = H_{QHA} - TS_{QHA}, \quad (5.21)$$

onde H_{QHA} é a entalpia de formação e S_{QHA} a entropia de formação, e ambas são independentes da temperatura quando se está dentro da aproximação quase-harmônica. Além dos cálculos dentro da metodologia QHA, foi utilizada a ligação adiabática para calcular as energias livres de formação de defeitos. Através da LA é possível incluir todos os efeitos anarmônicos. de Koning *et al.* observaram, neste caso, que as energias livres de formação de vacâncias de Ni e Al são dadas pela seguinte expressão [64],

$$G^V = H^V + \alpha k_B(T - T_0) - TS_{QHA}^V - \alpha k_B T \ln\left(\frac{T}{T_0}\right), \quad (5.22)$$

onde H^V é a entalpia de formação de defeitos, que nos cálculos de de Koning *et al.* foram obtidos através do QHA, e no nosso trabalho H^V foi obtido a partir de cálculos *ab initio*, T_0 é um parâmetro igual a 100 K, α vale 1.81 para o Ni e 0.77 para o Al e $S_{QHA}^V(Ni) = 1.48k_B$ e $S_{QHA}^V(Al) = 1.45k_B$. Devido a dificuldades técnicas [64] de Koning *et al.* não conseguiram obter as energias livres de formação de anti-sítios através da ligação adiabática¹, portanto a entropia de formação de anti-sítio utilizadas em nosso cálculos foram obtidas dentro da aproximação quase-harmônica e por isso não dependem explicitamente da temperatura e são iguais a: $S^A(Ni) = 1.63k_B$ e $S^A(Al) = 0k_B$. Para maiores informações sobre estes cálculos consultar a referência [64]. Com as informações das entropias de formação de vacâncias (LA) e anti-sítios (QHA) podemos obter as concentrações de equilíbrio em função da temperatura e estequiometria, incluindo efeitos anarmônicos de forma indireta.

5.2.1 Resultados dos cálculos de concentração

Seguindo o esquema apresentado acima foi possível obter os parâmetros expostos na tabela 5.1 a partir dos cálculos *ab initio*. A partir dos dados obtidos foi possível

¹Não foi possível obter as energia livres de formação de anti-sítios através da LA, pois essas energias são pequenas, e neste caso, o ruído térmico associado a LA, nestes cálculos de defeitos, impossibilitam obter estes valores.

obter o comportamento da concentração de defeitos em função da estequiometria da liga fazendo pequenas variações da concentração c_{Ni} de Ni em torno de 0.75 numa temperatura fixa de 1000K. Este resultado pode ser visualizado na figura (5.1).

Tabela 5.1: Tabela contendo as energias do cristal perfeito e dos defeitos, estes resultados foram obtidos através de cálculos *ab initio*.

$e_{Ni}(eV)$	$e_{Al}(eV)$	$e_{Ni}(V)(eV)$	$e_{Al}(V)(eV)$	$e_{Ni}(A)(eV)$	$e_{Al}(A)(eV)$
-5.46	-5.46	1.5576	1.9871	-4.7543	-5.0562

Observando o gráfico pode-se notar três regiões de comportamento distinto. Existe uma região em que $c_{Ni} < 0.75$, neste caso a concentração de anti-sítios de Ni é maior que as de anti-sítio de Al. Como para essa concentração existem menos átomos de Ni é razoável supor que existam mais átomos de Al ocupando os sítios de Ni do que o contrário. Também é razoável supor que a concentração de vacâncias de Ni será máxima. Entretanto fica claro que é mais fácil criar uma vacância de Ni do que de Al, o que está de acordo com o esperado se observarmos a tabela 5.1.

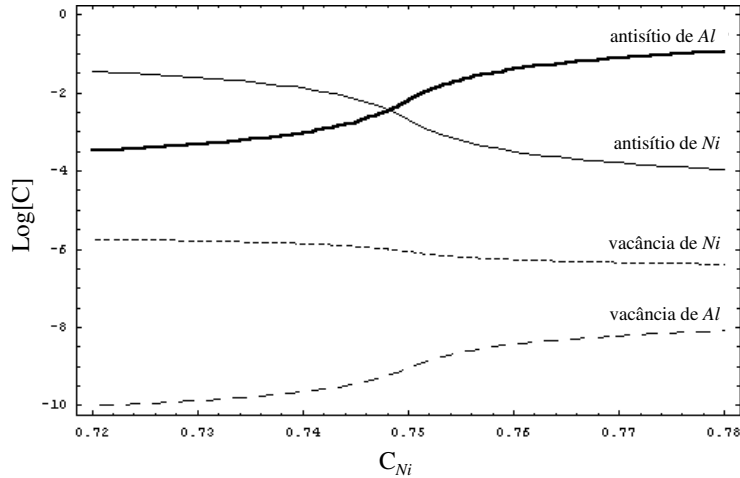


Figura 5.1: Gráfico da concentração de defeitos em função da composição da liga para uma temperatura de 1000 K.

Quando a liga está na estequiometria as concentrações de anti-sítios são praticamente idênticas, indicando que quase todo átomo de Al que substitui um de Ni tem o

seu sítio ocupado por um de Ni. Em relação as vacâncias existe um pequeno decréscimo nas de Ni e uma elevação das de Al.

Para o caso em que $c_{Ni} > 0.75$ é possível observar uma mudança nas concentrações de anti-sítios, o que ocorre é uma inversão nas concentrações. Nesta situação a presença de átomos de Ni aumenta, é de se esperar que isto aumente a concentração de anti-sítios de Al e em contra-oposição diminua a de Ni. A concentração das vacâncias de Ni passa a diminuir com o aumento de átomos de Ni na liga, e há um aumento das vacâncias de Al.

Além do estudo em função da composição foi possível analisar o comportamento dos defeitos em função da temperatura para diferentes composições mantidas fixas. Os resultados destes cálculos podem ser observados nos gráficos das figuras 5.2 e 5.3. Sabe-se que quando estamos na estequiometria da liga existem apenas defeitos térmicos, e sendo assim quando a temperatura do sistema vai para zero as concentrações de defeitos apresentam valores nulos. Todavia quando a liga é feita em valores fora da estequiometria surgem os chamados defeitos constitucionais, que mesmo quando a temperatura do sistema é nula ainda existe algum defeito na liga. Na figura 5.2 pode-se observar que o anti-sítio de Al é um defeito constitucional. e na figura 5.3 o anti-sítio de Ni torna-se um defeito

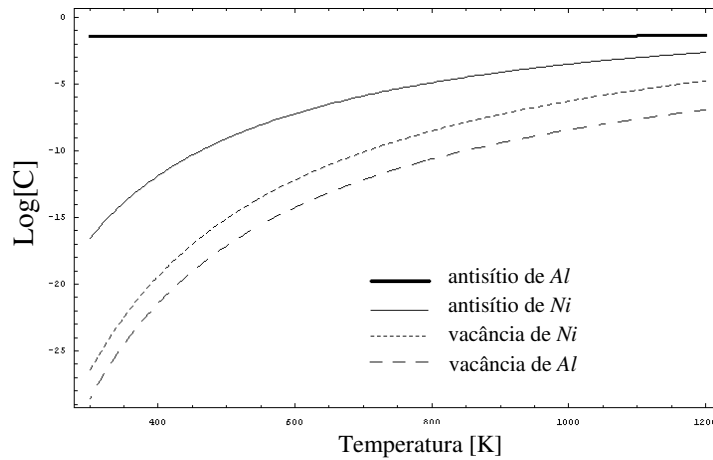


Figura 5.2: Gráfico da concentração de defeitos em função da temperatura para $c_{Ni}=0.76$.

Badura-Gergen e Schaefer [66] realizaram experimentos de espectroscopia de aniquilação de pósitrons e com isso puderam estimar a concentração de vacâncias em função da temperatura e determinaram as entalpias de formação H_F^V e entropias de formação S_F^V de vacâncias. Isto foi feito a partir de um ajuste linear de uma lei tipo Arrhenius,

$$\ln(c_V) = \frac{S_F^V}{k_B} - \frac{H_F^V}{k_B T}. \quad (5.23)$$

Os experimentos foram realizados para as seguintes composições: $Ni_{74.1}Al_{25.9}$, $Ni_{75.2}Al_{24.8}$ e $Ni_{76.5}Al_{23.5}$. Pode-se observar um gráfico do logaritmo natural da concentração em função de β na figura 5.4, onde $\beta = 1/k_B T$. A dependência das vacâncias com a temperatura seguem a lei de Arrhenius exposta na equação (5.23). Sendo assim, foi possível fazer um ajuste linear das concentrações obtidas através dos cálculos *ab initio* e obter as entalpias de formação e entropias de formação de vacâncias. E conseqüentemente podemos comparar estes resultados com os valores experimentais [66] e teóricos [64].

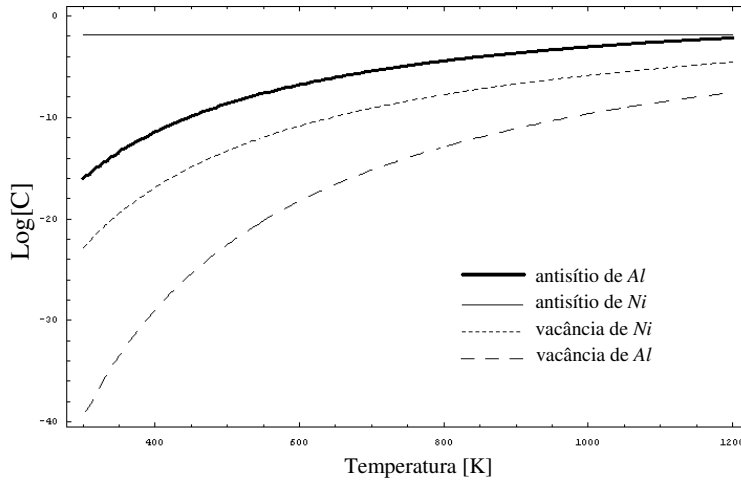


Figura 5.3: Gráfico da concentração de defeitos em função da temperatura para $c_{Ni}=0.74$.

A tabela (5.2) apresenta os resultados obtidos para a entalpia e entropia de formação de vacâncias obtidos nos cálculos *ab initio*. Também podem ser observados os valores obtidos pelos experimentos de Badura e Schaefer, assim como os resultados

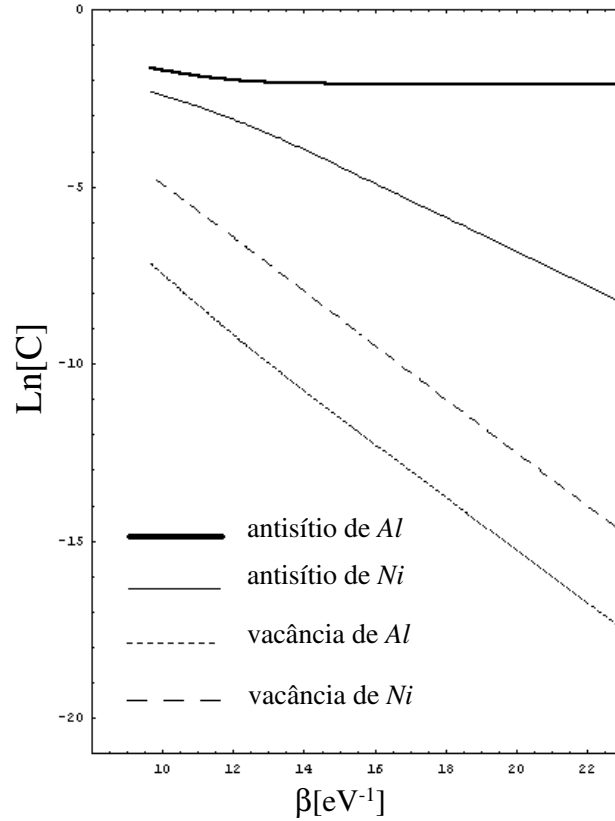


Figura 5.4: Gráfico da concentração de defeitos em função de β ($\beta = 1/k_B T$) para $c_{Ni}=0.752$.

obtidos por de Koning et al. em cálculos com o potencial empírico de Cleri-Rosato que levam em consideração todos os efeitos anarmônicos.

Os resultados expostos na tabela 5.2 mostram que os cálculos com potenciais empíricos e os cálculos que utilizaram métodos *ab-initio* concordam com os valores experimentais. Com o Cleri-Rosato observou-se uma discrepância média de 10 % em relação aos dados experimentais, e com os cálculos *ab-initio* uma discrepância média de 9 %. de Koning et al. afirmam em seu trabalho que as possíveis discrepâncias em cálculos de entropia e entalpia de formações de defeitos pontuais podem ser causados basicamente por dois fatores: (1) contribuições eletrônicas são importantes ou (2) efeitos anarmônicos exercem um papel fundamental. de Koning et al. mostraram claramente que o efeito em (2) é essencial, se efeitos anarmônicos são desprezados

Tabela 5.2: Entalpia H_V^F (em eV) e entropia S_V^F (em k_B) de formação de vacâncias para concentrações de Ni de 74.1%, 75.2% e 76.5%. Os cálculos teórico correspondem a resultados de Dinâmica Molecular obtido com o Cleri-Rosato [64] e os nosso cálculos de primeiros princípios realizados com o VASP. Os dados experimentais corespondem aos resultados de Badura [66].

c_{Ni}	Cleri-Rosato		VASP		Experimento	
	H_V^F	S_V^F	H_V^F	S_V^F	H_V^F	S_V^F
74.1	1.86	3.91	1.54	4.47	1.65 ± 0.08	3.94
75.2	2.03	5.67	1.74	6.06	1.81 ± 0.08	4.86
76.5	2.07	5.79	1.79	6.30	2.01 ± 0.08	7.0

os valores para a entropia de formação apresentam uma discrepância de 2-3 vezes em relação ao valor experimental. Outro aspecto importante é que, devida a boa concordância dos cálculos *ab initio* com os resultados apresentados na tabela 5.2, mais uma vez fica evidente que o potencial de Cleri-Rosato descreve muito bem as interações atômicas da liga Ni_3Al , o que indica que as estimativas para os resultados ordem-desordem obtidos por este potencial empírico são aproximações razoáveis.

Capítulo 6

Conclusões

O objetivo desta dissertação foi estudar o efeito de nanoestruturas ordenadas nas propriedades termodinâmicas e estruturais da liga Ni_3Al . Foi possível obter células computacionais contendo nanoestruturas ordenadas, que foram caracterizadas através dos parâmetros de ordem de Bragg-Williams η (longo alcance) e Bethe σ (curto alcance). As estruturas que utilizamos em nossos cálculos apresentavam um valor nulo para η , mas ainda mantinham uma certa ordem local com valores de σ variando de 0 até 0.5.

Para explorar a influência deste ordenamento local sobre as propriedades termodinâmicas da liga Ni_3Al implementou-se o método computacional chamado *Reversible-Scaling*, que permitiu calcular de maneira eficiente a energia livre. A utilização deste método permitiu obter a energia-livre em função da temperatura com apenas uma simulação. Para estudar as propriedades estruturais foram realizados cálculos de relaxação para obtenção do volume de equilíbrio. Para os cálculos foi usado um potencial empírico derivado do método *tight-binding* por Cleri e Rosato, num modelo de aproximação do segundo momento da densidades de estados eletrônicos. A dinâmica utilizada foi dada pelas equações de *Martyna, Klein e Tuckerman* associadas ao método de *Andersen*, que permite simular o ensemble NPT. Através das simulações foram obtidas a energia livre de Gibbs para diferentes graus de ordem local da liga. Foi então possível obter a diferença da entropia vibracional entre a liga ordenada e várias fases possuindo apenas ordenamento local.

A partir destas informações foi possível obter o comportamento do volume (figu-

ra 3.3) e da diferença ordem-desordem de entropia vibracional (figura 3.8) para diferentes amostras. Observou-se que o volume aumenta com a desordem, e a partir disso constatou-se que o aumento do volume com a desordem exerce um papel central no aparecimento da diferença de entropia vibracional, concordando com resultados apresentados na literatura científica [8, 9, 10, 7]. O aumento do volume com a desordem está provavelmente ligado com a diferença de raio atômico entre o Ni e o Al, e assim quando provocamos uma desordem química controlada pela variação do parâmetro de curto alcance é possível observar um aumento da diferença de entropia vibracional com a diminuição da ordem local. A conclusão evidente é que o aumento da entropia vibracional para a liga Ni_3Al depende claramente das posições dos átomos na rede cristalina, ou seja, do ordenamento químico.

Também foram realizados cálculos através da metodologia *ab initio*, utilizando o código VASP, que nos permitiram constatar que os potenciais empíricos descrevem bem as propriedades estruturais da liga Ni_3Al . Portanto, as aproximações feitas por van de Walle [13] em seus cálculos são inapropriadas, e provavelmente a estimativa da diferença de entropia vibracional obtida usando potenciais empíricos é uma boa previsão do valor real.

Em relação aos cálculos de defeitos pontuais (vacâncias e anti-sítios) foi possível obter a concentração de defeitos pontuais em função da estequiometria e temperatura, e também obteve-se a entalpia e entropia de formação de vacâncias para o Ni. Nossos resultados concordam com os cálculos obtidos pelo potencial de Cleri-Rosato [64] e experimentos [66]. Estes resultados indicam que a anarmonicidade é a principal contribuição para a entalpia e entropia de formação de vacâncias [64] e mais uma vez os cálculos com o potencial de Cleri-Rosato concordam com os resultados *ab initio*, indicando novamente que este potencial, utilizado na DM, descreve bem o comportamento estrutural da liga Ni_3Al .

Referências Bibliográficas

- [1] A. van de Walle and G. Ceder, *Rev. Mod. Phys* **74**, 11 (2002).
- [2] L. Anthony, J. K. Okamoto and B. Fultz, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1128 (1993).
- [3] G. F. Zhou, M. J. Zwnenburg, and H. Bakker, *J. Appl. Phys.* **78**, 3438 (1995).
- [4] F. Cardellini, F. Cleri, G. Mazzone, A. Montone and V. Rosato, *J. Mater. Res.* **8**, 10, oct. (1993).
- [5] F. J. Bremer, M. Beyss and H. Wenzl, *Phys. Stat. Sol. A* **110**, 77 (1988).
- [6] Cleri F., Magazone, G., and Rosato, V., *Phys. Rev. B* **47**, 14541 (1993).
- [7] R. Ravelo, J. Aguilar, M. Baskes, J. E. Angelo, B. Fultz, and B. L. Holian, *Phys. Rev. B* **57**, 862 (1998).
- [8] J. D. Althoff, D. Morgan, D. de Fontaine, M. D. Asta, S. M. Foiles, and D. D. Johnson, *Phys. Rev. B* **56**, R5705 (1997).
- [9] G. J. Ackland, in *Alloy Modelling and Design*, editado por G. M. Stocks and F. E. A. Turchi (The Minerals, Metals, and Materials Society, PA, 1994), p.149.
- [10] C. R. Miranda, *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Física "Gleb Wataghin", 1999.
- [11] F. Cleri and V. Rosato, *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
- [12] B. Fultz, L. Anthony, L. J. Nagel, R. M. Nicklow and S. Spooner, *Phys. Rev. B* **52**, 3315 (1995).

- [13] A. van de Walle, G. Ceder, U. V. Waghmare, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4911 (1998).
- [14] A. Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 353 (1990).
- [15] Ashcroft, N. W., Mermin, N. D., in *Solid State Physics*, New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [16] J. M. Rickman and R. LeSar, *Annu. Rev. Mater. Res.* **32**, 195 (2002).
- [17] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, San Diego, 1996).
- [18] M. Watanabe and W. P. Reinhardt, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3301 (1990).
- [19] M. de Koning, Antonelli, and S. Yip, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3973 (1999).
- [20] S. Kirkpatrick, C. D. Gellat Jr., M. P. Vecchi, *Science* **220**, 671 (1983).
- [21] G. Martyna, M. Klein and M. Tuckerman, *J. Chem. Phys.* **97**, 4, 2635 (1992).
- [22] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, Oxford (1989).
- [23] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulations*, John Wiley and Sons, Inc. (1992).
- [24] P. V. Mohan Rao, K. Satynarayana Murthy, S. V. Suryanarayana and S. V. Nager Naidu, *J. Appl. Cryst.* **26**, 670 (1993).
- [25] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- [26] S. Nosé, *Phys. Rev. E* **47**, 164 (1993).
- [27] H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384 (1980).
- [28] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **3**, 300 (1935).
- [29] G. H. Vineyard, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 121 (1957).
- [30] R. Kikuchi, *Phys. Rev* **81**, 988 (1951).

- [31] R. W. Zwanzig *J. Chem. Phys.* **22**, 1420 (1954).
- [32] B. Widom *J. Chem. Phys.* **39**, 2808 (1963).
- [33] T. H. K. Barron and M. L. Klein, in *Dynamical Properties of Solids*, edited by G. K. Horton and A. A. Maradudin (North-Holland, Amsterdam, 1974), Vol. 1, pp. 391-450.
- [34] R. Lesar, R. Najafabadi and D. J. Srolovitz, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 624 (1989).
- [35] C. H. Bennett, *J. Comput. Phys.* **22**, 245 (1976).
- [36] G. M. Torrie and J. P. Valleau, *J. Comput. Phys.* **23**, 187 (1977).
- [37] A. M. Ferrenberg and R. H. Swendsen, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1195 (1989).
- [38] A. M. Ferrenberg and R. H. Swendsen, *Comput. Phys.* **3**, 101 (1989).
- [39] U. C. Singh, F. K. Brown, P. A. Bash and P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1607 (1987).
- [40] D. A. Hendrix and C. Jarzynski, *J. Chem. Phys.* **114**, 5974 (2001).
- [41] M. de Koning and A. Antonelli, *Phys. Rev. E* **53**, 465 (1996).
- [42] M. de Koning and A. Antonelli, *Phys. Rev. B* **55**, 735 (1997).
- [43] A. P. Sutton, *Electronic Structure of Material*, Claredon Press, Oxford (1994), p. 172.
- [44] A. R. Yavari and B. Bochu, *Phil. Mag. A* **59**, 697 (1989).
- [45] K. Sumiyama, Y. Hirose, Y. Nakamura, *Phys. Stat. Sol. A* **114**, 693 (1989).
- [46] S. Gialanella, S. B. Newcomb, and R. W. Cahn, in *Ordering and Disordering in Alloys*, editado por A. R. Yavari (Elsevier, London 1992), p. 67.
- [47] H. B. Liu, Z. Q. Hu and G. Y. An, *Phil. Mag. B* **79**, 981 (1999).
- [48] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993); **49**, 14251 (1994).

- [49] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996), . *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [50] D.M.Cerpeley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45** 566 (1980).
- [51] J. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [52] Singh, S., *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method*, Kluwer Academic (1994).
- [53] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [54] J. C. Phillips and L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287, 880 (1959).
- [55] D. R. Hamann, M. Schlüter and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [56] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [57] G.Kresse end D.Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [58] P. E. Blöchl, PRB 50, **24**,17953 (1994).
- [59] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [60] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [61] B. I. Min, A. J. Freeman and H. J. F. Jansen, *Phys. Rev. B* **37**, 6757 (1988).
- [62] J. J. M. Franse, M. Rosen and E. P. Wohlfarth, *Physica B+C* **86-88B**, 317 (1977).
- [63] F. X. Kayser and C. Sassis, *Phys. Status Solidi A* **64**, 335 (1981).
- [64] M. de Koning,C. R. Miranda and A. Antonelli, *Phys. Rev. B* **66**, 104110 (2002).
- [65] M. Hagen and M. W. Finnis, *Phil. Mag. A* **77**, 447 (1998).
- [66] K. Badura-Gergen and H. E. Schaefer, *Phys. Rev. B* **56**, 3032 (1997).

Apêndice A

Concentrações de defeitos pontuais

Os cálculos apresentados neste apêndice são baseados na metodologia de Hagen e Finnis [65]. Vamos considerar uma liga ordenada do tipo A_mB_n , onde temos m sítios da sub-rede A e n da sub-rede B. Cada sítio tem uma sub-rede associada a ele. A liga possuindo uma composição A_xB_{1-x} pode desviar ligeiramente da estequiometria $x = m/(m+n)$, mas m/n deve-se manter constante para garantir a identidade estrutural da liga. Supondo que N é o número de células convencionais encontra-se que Nm é o número de sítios da sub-rede A e Nn o da sub-rede B.

Definindo seis concentrações sobre os sítios da rede é possível definir o problema de ocupar a rede cristalina¹. Estas concentrações são,

- c_A : concentração de átomos de A na sub-rede A
- c_B : concentração de átomos de B na sub-rede do B
- c_A^V : concentração de vacâncias na sub-rede do A
- c_B^V : concentração de vacâncias na sub-rede do B
- c_A^A : concentração de átomos de A na sub-rede B (antisítio de B)
- c_B^A : concentração de átomos de B na sub-rede A (antisítio de A)

¹Lembre-se que estamos desprezando interstícios.

Agora temos sete incógnitas, que incluem as seis concentrações e o valor de N que varia de acordo com a temperatura e criação/aniquiação de vacâncias. É possível definir quatro vínculos para o sistema, que são,

$$c_A + c_A^V + c_A^A = 1, \quad (\text{A.1})$$

$$c_B + c_B^V + c_B^A = 1 \quad (\text{A.2})$$

e também,

$$N(mc_A + nc_B^A) = n_A, \quad (\text{A.3})$$

$$N(nc_B + mc_A^A) = n_B. \quad (\text{A.4})$$

Considerando que os defeitos não interagem entre si a energia do sistema é dada por,

$$E = Nm(c_A e_A + c_A^V e_A^V + c_B^A e_B^A) + Nn(c_B e_B + c_B^V e_B^V + c_A^A e_A^A), \quad (\text{A.5})$$

onde e_A e e_B representam as energias coesivas das espécies A e B respectivamente², e_A^V e e_B^V são as energias de formação de vacâncias e e_B^A e e_A^A são as energias de formação de anti-sítios. A entropia configuracional do sistema é dada por,

$$S_{config} = -mNk_B(c_A \ln(c_A) + c_A^A \ln(c_A^A) + c_A^V \ln(c_A^V)) - nNk_B(c_B \ln(c_B) + c_B^A \ln(c_B^A) + c_B^V \ln(c_B^V)). \quad (\text{A.6})$$

A energia livre do sistema é dada por,

$$G = E - TS_{config}. \quad (\text{A.7})$$

Agora basta minimizar a energia livre em relação as concentrações, e para fazer isso vamos utilizar multiplicadores de Lagrange, associados as condições de vínculos (A.1-A.2), que serão λ_a e λ_b , e μ_a e μ_b associados as equações (A.3-A.4). Com isto é possível obter o seguinte sistema de equações,

$$Nme_A + Nmk_B T(1 + \ln c_A) - \lambda_a - Nm\mu_a = 0, \quad (\text{A.8})$$

$$Nme_B^A + Nmk_B T(1 + \ln c_B^A) - \lambda_a - Nm\mu_b = 0, \quad (\text{A.9})$$

$$Nme_A^V + Nmk_B T(1 + \ln c_A^V) - \lambda_a = 0, \quad (\text{A.10})$$

²A escolha de e_A e e_B é arbitrária.

$$Nne_B + Nnk_B T(1 + \ln c_B) - \lambda_b - Nn\mu_b = 0, \quad (\text{A.11})$$

$$Nne_A^A + Nnk_B T(1 + \ln c_A^A) - \lambda_b - Nn\mu_a = 0, \quad (\text{A.12})$$

$$Nne_B^V + Nnk_B T(1 + \ln c_B^V) - \lambda_b = 0, \quad (\text{A.13})$$

$$G - \mu_a n_a - \mu_b n_b = 0, \quad (\text{A.14})$$

e como este é um sistema de sete equações contendo sete variáveis é possível obter todas as incógnitas do problema. Para facilitar a notação vamos introduzir as seguintes variáveis,

$$k_1 = \exp - \frac{\beta(me_A^V + ne_B^V)}{n}, \quad (\text{A.15})$$

$$k_2 = \exp - \beta(e_A^V - e_B^V + e_A^A - e_A), \quad (\text{A.16})$$

$$k_3 = \exp - \beta(e_B^V - e_A^V + e_B^A - e_B), \quad (\text{A.17})$$

$$x = \frac{n_a}{n_a + n_b}, \quad (\text{A.18})$$

onde $\beta = 1/k_B T$. Sendo assim, é possível obter do sistema de equações um polinômio de ordem $2(m+n)/n$ em c_A^V ,

$$\begin{aligned} mk_3(c_A^V)^{\frac{2(m+n)}{n}} + k_1(m - mx + mk_2k_3x - mk_3)(c_A^V)^{2+\frac{m}{n}} \\ - k_1(m - mx + mk_2k_3x - nx - nk_2k_3 + nk_2k_3x)(c_A^V)^{1+\frac{m}{n}} \\ + nk_1^2(1-x)(1-k_2k_3)c_A^V - nk_1^2k_2 = 0. \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Após encontrar o valor de c_A^V , é possível encontrar as outras concentrações através das seguintes fórmulas,

$$c_B^V = \frac{k_1}{(c_A^V)^{m/n}}, \quad (\text{A.20})$$

$$c_B^A = \frac{n_a}{Nm} \left(\frac{c_B^V}{c_A^V} \right) \left[\frac{k_2}{1 + (\frac{n}{m})(c_B^V/c_A^V)k_2} \right], \quad (\text{A.21})$$

$$c_A^A = \frac{n_b}{Nn} \left(\frac{c_A^V}{c_B^V} \right) \left[\frac{k_3}{1 + (\frac{m}{n})(c_A^V/c_B^V)k_3} \right], \quad (\text{A.22})$$

$$N = \frac{n_a + n_b}{m(1 - c_A^V) + n(1 - c_B^V)}. \quad (\text{A.23})$$

Para resolver o polinômio na equação (A.19) basta utilizar métodos numéricos e tomar a raiz no intervalo entre 0 e 1.