

**Determinação de energias livres
através do método de ligação
adiabática usando dinâmica molecular**

Maurice de Koning

Orientador: Prof. Dr. Alex Antonelli

*Este exemplar corresponde à versão final
da tese de doutoramento defendida pelo
Sr. Maurice de Koning e aprovada pela
Comissão Julgadora.*

15 de setembro de 1997

Alex Antonelli

Tese apresentada ao Instituto de Física 'Gleb Wataghin'
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos
requisitos à obtenção do título de Doutor em Ciências -
agosto de 1997



INSTITUTO DE FÍSICA
GLEB WATAGHIN

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DE
MAURICE DE KONING

DATA : 14 / 08 / 97

BANCA EXAMINADORA:

- Prof. Dr. Alex Antonelli (Orientador do Candidato)

- Prof. Dr. Mário José de Oliveira

- Prof. Dr. Munir Salomão Skaf

- Prof. Dr. Bernardo Laks

- Prof. Dr. Amir Ordacgi Caldeira

Ik draag dit proefschrift op aan mijn vader

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, Alex, pela participação e pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho nos últimos quatro anos. Além disso, agradeço pela sua ajuda fundamental na correção da versão portuguesa desta tese.

Agradeço aos amigos da pós-graduação da Física, em particular ao Jordan, Egberto, Jeferson e à Carmen, pela companhia e amizade. Agradeço ainda aos amigos dos Laboratórios de Química Ambiental e de Instrumentação e Automação do Instituto de Química pela amizade. Especialmente agradeço ao Ivo e à Ileana, que me ajudaram na elaboração da versão portuguesa da tese. À CAPES, ao FAEP e ao VSB Bank (Holanda) pelo apoio financeiro.

Agradeço ao Ronald, Massae e Jaqueline Assali pela hospitalidade enorme durante estes anos todos. Muito obrigado! Aos meus pais e à Yvonne pelo apoio incondicional que sempre me deram.

Finalmente, agradeço especialmente à Maggie pelo carinho e apoio de sempre.

Conteúdo

Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	xi
Resumo	xii
Abstract	xiii
1 Introdução	1
1.1 Técnicas de simulação numérica	1
1.2 Determinação de quantidades térmicas através de métodos de simulação numérica	3
1.2.1 Aproximação harmônica	3
1.2.2 Integração Termodinâmica	4
1.2.3 Ligação adiabática	6
1.3 Objetivos	8
2 Princípios de ligação adiabática	13
2.1 Processos adiabáticos perfeitos	14
2.1.1 Análise mecânico-estatística: O invariante de Hertz . .	14
2.1.2 Análise termodinâmica	17
2.2 Processos quase-adiabáticos	22
3 Implementação do método de ligação adiabática através de simulação de dinâmica molecular	28
3.1 Determinação de entropia	29
3.2 Determinação de energia livre de Helmholtz	30

3.3	Determinação de energia livre de Gibbs	39
3.4	Estimativa de erros: Influência do sistema de referência e da função de ligação	41
4	Aplicações	48
4.1	Diferença de energia livre de Helmholtz entre dois cristais de Einstein	49
4.2	Energia livre vibracional de Helmholtz em cobre perfeitamente cristalino	57
4.3	Energia livre vibracional de formação da monovacância em cobre	64
4.4	Transição <i>Brittle-Ductile</i> em silício	68
4.4.1	Configurações de falha de empilhamento instável nos planos de deslizamento {111} do silício	72
4.4.2	O potencial interatômico semi-empírico JBKBY para o silício	78
4.4.3	Organização da célula computacional	80
4.4.4	Simulações	85
4.4.5	Resultados e discussão	89
5	Conclusões	99
	Referências	102

Lista de Figuras

- 1.1 *Representação esquemática de um processo adiabático no espaço de fase. A superfície de energia constante $\sigma(H_{sist}, E_i)$ com volume de espaço de fase $V_{sist}(E_i)$ é transformada em outra superfície de energia constante $\sigma(H_{ref}, E_f)$ com o mesmo volume de espaço de fase $V_{ref}(E_f) = V_{sist}(E_i)$ 8*
- 2.1 *As superfícies de energia constante $\sigma(E_0, \lambda_0)$ e $\sigma(E_0, \lambda_0 + \delta\lambda)$ 16*
- 2.2 *Sistema A composto pelo sistema de interesse A_1 , que está em equilíbrio térmico com o reservatório de calor A_2 a temperatura T . A fonte externa de trabalho realiza trabalho reversível sobre A_1 sem trocar calor. 19*
- 2.3 *Representação esquemática do sistema A composto pelo sistema de interesse A_1 em equilíbrio térmico com o reservatório de calor A_2 a temperatura T e o “reservatório” de pressão A_3 a pressão p . A fonte de trabalho realiza trabalho reversível sobre A_1 sem trocar calor. 21*
- 3.1 *Funções de distribuição no espaço de configuração e momento, geradas pela dinâmica NH para um oscilador harmônico unidimensional, com $m = 1$, $\omega = 1$ e $kT = 1$. a) Distribuição no espaço de configuração. b) Distribuição no espaço de momento. As linhas pontilhadas representam as funções de distribuição exatas, de acordo com o ensemble canônico. 33*

3.2	<i>Funções de distribuição, no espaço de configuração e momento, geradas pela dinâmica CNH para um oscilador harmônico unidimensional, com $m = 1$, $\omega = 1$ e $kT = 1$. a) Distribuição no espaço de configuração. b) Distribuição no espaço de momento. As linhas pontilhadas representam as funções de distribuição exatas, de acordo com o ensemble canônico.</i>	36
3.3	<i>Funções de distribuição, no espaço de configuração e momento, de um oscilador harmônico unidimensional ($m = 1$, $\omega = 1$ e $kT = 1$) de um sistema contendo 10 osciladores, geradas pela dinâmica CNH utilizando uma cadeia de 10 termostatos. a) Distribuição no espaço de configuração. b) Distribuição no espaço de momento. As linhas pontilhadas representam as funções de distribuição exatas, de acordo com o ensemble canônico.</i>	37
3.4	<i>Evolução de uma função δ inicial de distribuição de energia, devido a processos adiabáticos e não-adiabáticos</i>	43
3.5	<i>A função de ligação $C_1(x)$ e a correspondente derivada temporal que é simétrica com respeito a um espelho posicionada a $t = t_s/2$</i>	47
4.1	<i>Funções de ligação $C_1(x)$ e $C_2(x)$.</i>	50
4.2	<i>Diferença de energia livre de Helmholtz entre dois cristais de Einstein compostos por 100 osciladores harmônicos independentes e iguais, em função do tempo de ligação t_s. Cristal inicial: $m = 1$, $\omega_1 = 0.5$; cristal final: $m = 1$, $\omega_2 = 4$. Unidade da energia térmica: $kT = 1$. Os resultados são mostrados para ambas as funções $C_1(x)$ e $C_2(x)$.</i>	51
4.3	<i>Função de autocorrelação temporal $C_\lambda(t)$ para $\lambda = 0.7$</i>	52
4.4	<i>$\text{var}(\partial U_{sw}/\partial \lambda)$ em função de λ. Os círculos representam os dados numéricos; a linha representa os valores exatos da expressão (4.5).</i>	53
4.5	<i>Tempos de retardamento τ_{corr} em função de λ.</i>	53
4.6	<i>Função erro para $C_1(x)$</i>	54

4.7	<i>Função erro para $C_2(x)$</i>	55
4.8	<i>Parâmetro de rede a pressão zero do cobre, em função da temperatura. Os círculos abertos representam dados obtidos através das simulações. A curva sólida representa os dados experimentais das Refs. [44,45]</i>	61
4.9	<i>Energia livre de Gibbs g_0 a pressão zero com relação ao estado padrão à $T = 298$ K de um átomo no cobre perfeitamente cristalino em função da temperatura. Os círculos representam os dados obtidos nas simulações; a curva sólida representa os dados experimentais correspondentes à Ref. [46]</i>	62
4.10	<i>Entropia S a pressão zero, de um átomo no cobre perfeitamente cristalino em função da temperatura. Os círculos representam os dados obtidos nas simulações; a curva sólida representa os dados experimentais correspondentes à Ref. [46]</i>	62
4.11	<i>Energia livre de Gibbs a pressão zero associada à formação de uma vacância no cobre em função da temperatura. A reta pontilhada é um ajuste de regressão linear aos dados experimentais da Ref. [44]. A reta sólida é uma regressão linear aos resultados das simulações. O triângulo representa um resultado experimental, que foi incluído no gráfico para indicar a ordem de grandeza dos erros experimentais.</i>	67
4.12	<i>Representação esquemática unidimensional da “superfície” de energia da falha de empilhamento generalizada (FEG) para uma estrutura cúbica simples com parâmetro de rede a_0. a) Estrutura cristalina perfeita sem deslizamento. b) A configuração de FEI correspondente ao deslizamento $\delta = a_0/2$. c) Deslizamento $\delta = a_0$ correspondente à estrutura da rede cristalina perfeita. d) Energia de excesso γ em função do deslizamento δ. O extremo γ_{us} representa a energia da configuração de FEI.</i>	74
4.13	<i>A estrutura cristalina de diamante do silício.</i>	75

4.14	<i>Superfície relaxada de energia de FEG do conjunto shuffle. A configuração de FEI é formada quando uma parte do cristal é deslocada com relação à outra, de acordo com o vetor de deslocamento $\vec{f} = \frac{1}{4}[10\bar{1}]a_0$ (a_0 constante de rede).</i>	76
4.15	<i>Superfície relaxada de energia de FEG do conjunto glide. A configuração de FEI é formada quando uma parte do cristal é deslocada com relação à outra, de acordo com o vetor de deslocamento $\vec{f} = \frac{1}{12}[1\bar{2}1]a_0$.</i>	77
4.16	<i>Projeção (10$\bar{1}$) do bloco básico de construção da célula computacional utilizada para a criação da configuração de FEI no conjunto glide. Os vetores indicam a maneira em que as condições periódicas são aplicadas. A figura à esquerda representa silício perfeito. A figura do lado direito mostra a criação da configuração de FEI no conjunto glide.</i>	82
4.17	<i>Projeção (1$\bar{2}$1) do bloco básico de construção da célula computacional utilizada para a criação da configuração de FEI no conjunto shuffle. Os vetores indicam a maneira em que as condições periódicas são aplicadas. A figura à esquerda representa silício perfeito. A figura do lado direito mostra a criação da configuração de FEI no conjunto shuffle.</i>	84
4.18	<i>Convergência de γ_{us}, para os conjuntos glide e shuffle em função do número de blocos básicos na direção $\langle 111 \rangle$ da célula computacional.</i>	86
4.19	<i>Relaxação de volume ao longo da direção $\langle 111 \rangle$ para a configuração de FEI do conjunto glide. O gráfico mostra γ_{us} em função da relaxação na direção $\langle 111 \rangle$. A origem do eixo horizontal refere-se ao volume ideal.</i>	87
4.20	<i>Relaxação de volume ao longo da direção $\langle 111 \rangle$ para a configuração de FEI do conjunto shuffle. O gráfico mostra γ_{us} em função da relaxação na direção $\langle 111 \rangle$. A origem do eixo horizontal refere-se ao volume ideal.</i>	88

4.21	<i>Energias livres de Helmholtz absolutas em função da temperatura das células computacionais referentes às configurações de FEI dos conjuntos glide e shuffle no silício.</i>	91
4.22	<i>Entalpia, a pressão zero, em função da temperatura, das células computacionais referentes às configurações de FEI dos conjuntos glide e shuffle.</i>	93
4.23	<i>Diferença de entropia entre as configurações de FEI dos conjuntos glide e shuffle em função da temperatura.</i>	93
4.24	<i>Diagrama de fase no plano (P,T) descrevendo a transição shuffle-glide, usando o potencial JBKBY. Para valores (P,T) abaixo (acima) da curva, o conjunto glide (shuffle) tem energia livre de empilhamento instável maior (menor). A curva inferior representa os resultados obtidos com o potencial JBKBY original e a curva superior representa aqueles obtidos após a correção para a discrepância nos valores de γ_{us}.</i>	95
4.25	<i>Curvas de coexistência separando a nucleação preferencial de deslocamentos sobre os planos shuffle da nucleação sobre os planos glide. A linha pontilhada representa os resultados da TFD de Juan e Kaxiras [22]. A outra representa os resultados obtidos usando o potencial JBKBY após a correção para a diferença superestimada dos valores de γ_{us}.</i>	96

Lista de Tabelas

4.1	<i>Resultados das simulações de DM-LA.</i>	55
4.2	<i>Melhores parâmetros.</i>	81
4.3	<i>Valores estáticos (0 K) da energia de empilhamento instável γ_{us} para vários níveis de relaxação para os conjuntos shuffle e glide nos planos de deslizamento {111} do silício. Todos os valores estão expressos em Jm^{-2}. Os resultados da TFD são de Kaziras e Duesbery [21] e Juan e Kaziras [22].</i>	90

Resumo

A determinação de quantidades térmicas (energia livre, entropia) usando o método de ligação adiabática através de dinâmica molecular (DM) é investigada. A base teórica do método está enraizada nas expressões termodinâmicas macroscópicas da termodinâmica de processos reversíveis. A técnica de DM, utilizando conjuntos adequados de equações clássicas de movimento, pode ser usada para a simulação de tais processos sob diversas condições. Devido ao tempo limitado de computação, os processos gerados pela DM são sujeitos à dissipação de energia causando erros na determinação das quantidades térmicas. Desenvolvemos procedimentos para a correção simples e rápida destes erros.

O desempenho do método é investigado em várias aplicações envolvendo sistemas e processos físicos com características diferentes. O método é aplicado ao cálculo da diferença de energia livre de Helmholtz entre dois cristais harmônicos (Einstein) com frequências diferentes. Em seguida, o método é utilizado para o cobre com o objetivo de calcular a energia livre do cristal perfeito e a energia livre de formação de uma vacância em função da temperatura. Finalmente, aplicamos o método para estudar os aspectos energéticos relacionados ao papel da nucleação de deslocamentos em planos de deslizamento $\{111\}$ do silício na transição *brittle-ductile*.

A avaliação do desempenho do método de ligação adiabática através de dinâmica molecular mostra que este método é uma ferramenta muito flexível e poderosa na determinação, de maneira eficiente e quantitativamente confiável, de quantidades térmicas em uma grande variedade de sistemas e processos físicos.

Abstract

The determination of thermal quantities (free energy, entropy) using the molecular dynamics (MD) adiabatic switching method is investigated. The theoretical basis of the method is rooted in the macroscopic thermodynamic relations of reversible processes, and the MD technique, using suitable sets of classical equations of motion, can be used for the simulation of such processes under several conditions. Due to the limited computer time, the processes generated by MD are subject to energy dissipation, causing errors in the determination of thermal quantities. We develop procedures for the simple and fast correction of these errors.

The performance of the method is investigated in various applications involving several physical systems and processes with different characteristics. The method is applied to the calculation of the Helmholtz free energy difference between harmonic (Einstein) crystals with different frequencies, after which it is utilized to calculate the bulk, and vacancy formation free energies in copper as a function of temperature. Finally, the method is applied to study energetic aspects related to the role of dislocation nucleation on $\{111\}$ slip planes in the brittle-ductile transition in silicon.

The evaluation of the performance of the MD adiabatic switching method shows that it is a very flexible and powerful tool for the quantitatively reliable and efficient determination of thermal quantities in a wide variety of physical systems and processes.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Técnicas de simulação numérica

Durante as duas últimas décadas, o progresso das técnicas de simulação numérica para o tratamento de sistemas de muitos corpos baseado na mecânica estatística clássica tem sido enorme. Uma importante motivação para o desenvolvimento destas técnicas é o fato que, exceto em alguns casos específicos como o cristal de osciladores harmônicos (cristal de Einstein), soluções analíticas para estes problemas geralmente não são disponíveis. Além disso, é bastante difícil, a partir da forma analítica do modelo complexo descrevendo o sistema de muitos corpos, obter aproximações *a priori* ou julgar se os métodos aproximados existentes são satisfatórios. Por isso, resultados 'exatos' são desejáveis para verificar aproximações existentes ou indicar novos caminhos. Neste contexto, os métodos de simulação numérica são muito úteis, visto que fornecem resultados essencialmente exatos (sujeitos somente a erros estatísticos) explorando toda a complexidade do modelo físico. Por outro lado, resultados de simulações podem ser comparados diretamente com experimentos reais. Em primeiro lugar, isto fornece um teste para o modelo no qual a simulação foi baseada e, segundo, se o modelo provou ser satisfatório, a simulação pode auxiliar os experimentais na interpretação de novos resultados.

Uma contribuição crucial para o estado atual de desenvolvimento das técnicas de simulação numérica tem a sua origem na tecnologia de computadores. Devido ao progresso enorme representado pelo aumento constante

da velocidade dos processadores, paralelismo e a disponibilidade de grandes memórias de acesso rápido, a escala dos sistemas físicos estudados com técnicas de simulação atingiu o nível mesoscópico, i.e., sistemas compostos de um número de partículas da ordem de 10^6 . Principalmente devido a este progresso tecnológico e o desenvolvimento de algoritmos eficientes, a simulação numérica tornou-se uma ferramenta extremamente poderosa no estudo mecânico-estatístico de sistemas de muitos corpos.

As técnicas de simulação numérica podem ser divididas, a grosso modo, em duas categorias: os métodos de Monte Carlo (MC) e de dinâmica molecular (DM) [1-5]. A característica que as duas técnicas tem em comum é o fato de que ambas são baseadas numa descrição molecular do sistema; o modelo físico que descreve as interações entre as partículas constituindo o sistema. Os métodos de MC são algoritmos para uma amostragem direta de uma distribuição de probabilidade correspondendo ao ensemble apropriado da mecânica estatística de equilíbrio. As simulações de DM são baseadas na integração de um conjunto de equações clássicas de movimento, compatível com o ensemble estatístico de interesse, propagando o estado microscópico do sistema pelo espaço de fase. Neste sentido, técnicas de MC estão associadas à mecânica estatística de equilíbrio de Gibbs, onde observáveis são determinadas em termos de médias sobre ensembles estatísticos. Por outro lado, a DM representa uma realização da mecânica estatística do ponto de vista de Boltzmann porque as quantidades observáveis são calculadas como médias temporais sobre trajetórias no espaço de fase. A equivalência dessas duas abordagens requer a ergodicidade do sistema de equações que está sendo integrado. Dessa forma a equivalência das duas médias, temporal e canônica, fica garantida.

Uma outra diferença fundamental entre os dois métodos é o fato de que a DM pode ser utilizada para o estudo de processos explicitamente dependentes do tempo. As técnicas de MC, ao contrário, não contêm a parte de momento do espaço de fase. Por isso, procedimentos de MC não contêm elementos dinâmicos e a aplicação deles à processos dependentes do tempo é uma tarefa complicada. Neste contexto, a DM é, em princípio, a técnica mais poderosa.

1.2 Determinação de quantidades térmicas através de métodos de simulação numérica

Uma das principais aplicações de MC e de DM refere-se à determinação de propriedades termodinâmicas de líquidos e sólidos. Quantidades como a entalpia e a pressão, que são funções explícitas das coordenadas do espaço de fase do sistema de muitos corpos, podem ser determinadas de uma maneira relativamente fácil através do cálculo de médias de trajetória ou ensemble das funções de fase associadas a estas propriedades. No entanto, quantidades térmicas como a entropia e a energia livre, que são funções do volume total do espaço de fase acessível ao sistema, são muito mais difíceis de avaliar porque não podem ser escritas como médias sobre funções de fase. Apesar disso, o cálculo destas propriedades é de grande importância porque elas têm um papel crucial em vários fenômenos físicos como transições de fase e em uma variedade de processos de formação de defeitos em sólidos cristalinos. Por causa da grande relevância destes parâmetros, esforços consideráveis têm sido dedicados ao desenvolvimento de métodos computacionais direcionados à determinação quantitativa de entropias e energias livres através de técnicas de MC e de DM. Nas seções seguintes apresentaremos alguns dos mais importantes dentre estes métodos.

1.2.1 Aproximação harmônica

Em muitas aplicações relatadas na literatura [6–9], métodos baseados na aproximação harmônica têm sido utilizados para a determinação de energias livres em sistemas cristalinos. A idéia básica do conceito da aproximação harmônica é a expansão da energia de rede U até segunda ordem em termos dos desvios dos átomos das respectivas posições de equilíbrio. Nesta aproximação, a descrição completa do sistema é dada pela matriz dinâmica D .

$$D_{i\alpha,j\beta} = \frac{\partial^2 U}{\partial r_i^\alpha \partial r_j^\beta}, \quad (1.1)$$

onde U é a energia estática da rede e r_i^α é a componente Cartesiana α do vetor de deslocamento do átomo i . Os $3N$ modos de vibração ω_i da rede correspondem às autofreqüências da matriz dinâmica que podem ser encontradas através de técnicas de diagonalização. Assim, a energia livre de Helmholtz pode ser escrita na forma

$$F = U_0 + kT \sum_{i=1}^{3N} \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega_i}{2kT} \right) \right], \quad (1.2)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e U_0 representa a energia estática de rede do sistema a 0 K . Na chamada aproximação quase-harmônica, todas as correlações vibracionais interatômicas são levadas em conta resultando numa matriz dinâmica de dimensões $3N \times 3N$. Uma simplificação adicional é a aproximação harmônica local onde estas correlações são desprezadas e todos os átomos são considerados osciladores independentes de Einstein. Desta maneira, a dispendiosa diagonalização de uma matriz $3N \times 3N$ é reduzida para o problema da diagonalização de N matrizes 3×3 [8]. A principal desvantagem dos métodos baseados na aproximação harmônica, além do alto custo computacional dos procedimentos de diagonalização, é o fato de que eles desprezam quaisquer efeitos anarmônicos. No caso de sólidos perfeitos, estes efeitos são pequenos e aproximações harmônicas estabelecem uma descrição suficientemente apropriada [8]. Mas, na presença de defeitos ou sob condições próximas de uma transição de fase, efeitos anarmônicos tornam-se importantes e as aproximações harmônicas não fornecem mais uma descrição satisfatória dos modos vibracionais do sistema.

1.2.2 Integração Termodinâmica

Um método alternativo e livre de aproximações, é o da Integração Termodinâmica (IT) [10–12]. Este método é baseado no acoplamento do sistema de interesse a um sistema de referência, do qual é conhecida a energia livre. O acoplamento é estabelecido através da introdução de uma Hamiltoniana acoplada da forma:

$$H(\lambda) = (1 - \lambda)H_{ref} + \lambda H_{sist}, \quad (1.3)$$

onde λ é o parâmetro de acoplamento variando entre 0 e 1. H_{ref} representa a Hamiltoniana do sistema de referência e H_{sist} é a Hamiltoniana do sistema de interesse. Desta forma $H(0) = H_{ref}$ e $H(1) = H_{sist}$. A energia livre de Gibbs do sistema composto descrito por (1.3) é dada por:

$$G(P, T, \lambda) = -kT \ln Z(P, T, \lambda), \quad (1.4)$$

onde $Z(P, T, \lambda)$ é a função de partição isotérmica-isobárica:

$$Z(P, T, \lambda) = \int \int \int \exp\left(-\frac{H(\lambda) + PV}{kT}\right) dV d^3p^N d^3q^N. \quad (1.5)$$

P e V indicam a pressão e o volume, respectivamente. Derivando $G(P, T, \lambda)$ com respeito a λ resulta em:

$$\frac{\partial G(P, T, \lambda)}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda}, \quad (1.6)$$

onde as chaves indicam a média sobre o ensemble isotérmico-isobárico correspondendo a um valor λ . Integrando (1.6) em λ , encontraremos a diferença de energia livre entre os sistemas de interesse e referência:

$$G(P, T, 1) - G(P, T, 0) = G_{sist} - G_{ref} = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda. \quad (1.7)$$

A relação (1.7) é a base do método de IT. Ela expressa a diferença de energia livre entre os sistemas de interesse e de referência como uma integral no parâmetro de acoplamento λ da média sobre o ensemble da função de fase $\partial H/\partial \lambda$. A avaliação numérica desta integral requer um conjunto de simulações de equilíbrio baseado na Hamiltoniana acoplada (1.3) para vários valores fixos de λ entre 0 e 1. Ao longo de cada simulação, a média sobre o ensemble $\langle \partial H/\partial \lambda \rangle_{\lambda}$ correspondendo ao valor específico de λ é determinada através de técnicas padrão de MC ou de DM.

Embora a IT não contenha quaisquer aproximações e seja essencialmente exata, o método é, do ponto de vista computacional, um tanto envolvente. Isto é motivado pelo fato de que a fim de estimar a integral (1.7) de uma maneira suficientemente precisa, várias simulações de equilíbrio para vários valores diferentes de λ precisam ser realizadas, cada uma delas necessitando tempos suficientemente longos de equilíbrio e de amostragem.

1.2.3 Ligação adiabática

Um terceiro método, que será assunto de estudo desta tese, é o *adiabatic switching* ou ligação adiabática (LA). Este método foi proposto por Watanabe e Reinhardt [13] em 1990 e baseia-se nos invariantes adiabáticos de sistemas dinâmicos que sofrem alterações lentas. Hertz [14] mostrou que uma superfície de energia constante de uma dinâmica Hamiltoniana ergódica é transformada numa superfície de energia constante de uma outra dinâmica, satisfazendo as mesmas condições se ambos os sistemas forem relacionados através de uma transformação adiabática. Do ponto de vista da mecânica estatística, adiabaticidade implica que em todos os instantes durante a transformação, o ensemble de sistemas está em equilíbrio estatístico. Sob estas condições, estamos lidando com mecânica estatística de equilíbrio e o teorema de Liouville é válido [15]. Este teorema garante a conservação do volume do espaço de fase acessível ao sistema, o que implica que a superfície de energia constante final contém o mesmo volume que a superfície inicial.

Watanabe e Reinhardt reconheceram que a simulação numérica de transformações adiabáticas, ligando a dinâmica Hamiltoniana de um sistema de interesse à dinâmica Hamiltoniana de um sistema de referência, pode ser utilizada para determinar a relação entropia-energia do sistema de interesse. Obviamente, não é possível realizar a simulação destes processos adiabáticos através de técnicas de MC porque processos explicitamente dependentes do tempo estão envolvidos. Por isso, não consideraremos mais os métodos de MC e nos dedicaremos exclusivamente às técnicas de DM. Para uma discussão detalhada de todos os aspectos da técnica de DM, referimo-nos aos livros de Allen e Tildesley [1], Frenkel e Smit [3] e Rapaport [5] e às referências mencionadas nestes.

A aplicação original do método de LA por Watanabe e Reinhardt considerou a determinação da relação entropia-energia de um sistema utilizando transformações adiabáticas no ensemble microcanônico através de DM. Tendo isto em vista, é conveniente introduzir o sistema Hamiltoniano explicitamente dependente do tempo

$$H(t) = (1 - \lambda(t))H_{ref} + \lambda(t)H_{sist}. \quad (1.8)$$

As equações canônicas de movimento correspondentes constituem a base para as simulações de DM da LA. H_{ref} representa a Hamiltoniana do sistema de referência e H_{sist} é a Hamiltoniana do sistema de interesse. Geralmente, H_{ref} é integrável de modo que a relação entropia-energia $S_{ref}(E)$ pode ser avaliada analiticamente. Exemplos de tais sistemas são o gás ideal e o cristal harmônico de Einstein. O parâmetro $\lambda(t)$, a função de ligação, é função do tempo, satisfazendo $\lambda(0) = 1$ e $\lambda(t_s) = 0$, onde t_s é o tempo de ligação. Se a função $\lambda(t)$ for suave e variar de forma suficientemente lenta com o tempo, $H(t)$ descreve um processo adiabático transformando H_{sist} em H_{ref} . Suponhamos que o estado inicial do sistema $H(t = 0)$ se encontre na superfície de energia constante $\sigma(H_{sist}, E_i)$ com energia E_i e volume de espaço de fase

$$V_{sist}(E_i) = \int d^3p^N d^3q^N \Theta[E_i - H_{sist}(p, q)] \quad (1.9)$$

onde Θ é a função degrau. Esta transformação está representada esquematicamente na Figura 1.1. Pelo teorema de Hertz, depois que a transformação é concluída, o estado final do sistema encontra-se na outra superfície de energia constante $\sigma(H_{ref}, E_f)$ com uma energia diferente E_f mas com o *mesmo* volume de espaço de fase $V_{ref}(E_f) = V_{sist}(E_i)$. A relação entre entropia e o volume de espaço de fase no ensemble microcanônico é definida através

$$S = k \ln \Omega_0, \quad (1.10)$$

onde

$$\Omega_0 = \frac{V(E)}{h^{3N}} \quad (1.11)$$

(h é a constante de Planck). Devido ao fato de que conhecemos a relação entropia-energia do sistema de referência, a energia final E_f determina a entropia do sistema no final do procedimento de ligação. Como a entropia é uma quantidade conservada ao longo do processo temos:

$$S_{sist}(E_i) = S_{ref}(E_f). \quad (1.12)$$

É importante observar que qualquer estado na superfície de energia constante inicial é mapeado exatamente na mesma superfície de energia constante final. Devido a esta propriedade, o mapeamento da superfície inicial para a final é feito de uma maneira pontual.

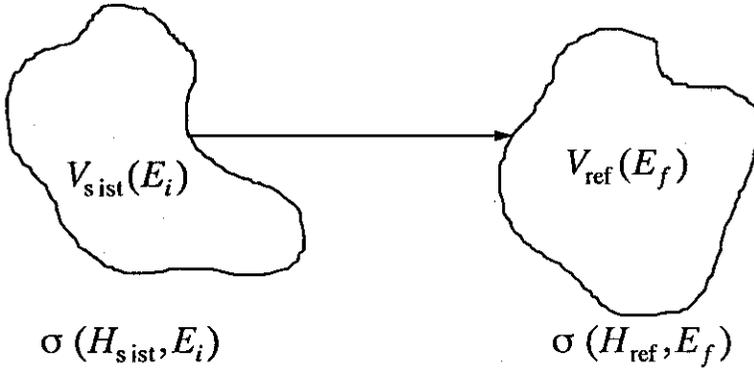


Figura 1.1: *Representação esquemática de um processo adiabático no espaço de fase. A superfície de energia constante $\sigma(H_{sist}, E_i)$ com volume de espaço de fase $V_{sist}(E_i)$ é transformada em outra superfície de energia constante $\sigma(H_{ref}, E_f)$ com o mesmo volume de espaço de fase $V_{ref}(E_f) = V_{sist}(E_i)$.*

O método de LA é bastante eficiente do ponto de vista computacional pelo fato de que, em princípio, apenas uma trajetória de DM é suficiente para determinar a quantidade desejada por causa da propriedade de mapeamento pontual a superfícies de energia constante. Além disso, como veremos adiante, o método também é útil no contexto de outros ensembles estatísticos. Se uma transformação adiabática for feita sob condições de temperatura constante (ensemble canônico), é possível determinar a energia livre de Helmholtz através de uma única trajetória de DM. Equivalentemente, se a ligação adiabática for executada sob condições de temperatura e pressão constantes, a energia livre de Gibbs pode ser calculada de maneira similar.

1.3 Objetivos

De acordo com a subseção anterior, o método de ligação adiabática ideal é um método bastante flexível e, em princípio, muito eficiente do ponto de vista computacional o que seria uma vantagem importante sobre o método IT. Porém, apesar das características computacionais promissoras do método de LA ideal, a aplicação deste numa situação realística de simulação de DM a-

presenta alguns problemas que representam a violação das condições teóricas fundamentais nas quais o método é baseado.

Em primeiro lugar, temos o aspecto da condição de ergodicidade. A princípio, a validade do teorema de Hertz exige que a dinâmica seja ergódica em qualquer momento do procedimento de ligação. Geralmente, a satisfação desta condição não pode ser garantida devido ao uso de sistemas de referência integráveis. Como foi observado por Watanabe e Reinhardt, a falta de ergodicidade resulta na perda da propriedade de mapeamento pontual do invariante de Hertz. Isto implica em que duas trajetórias iniciando na mesma superfície de energia constante terão geralmente energias finais diferentes. Mesmo assim, o cálculo da média de um número relativamente pequeno de trajetórias diferentes ainda fornece uma boa estimativa da energia final "real", sujeita apenas a erros estatísticos que podem ser medidos facilmente.

Um outro aspecto fundamental está relacionado à natureza do teorema de Hertz. O teorema é válido apenas para sistemas *Hamiltonianos* adiabaticamente dependentes do tempo. Isto significa que sua base teórica restringe a aplicação do método ao enfoque do ensemble microcanônico. Partindo-se deste ponto de vista, o método de ligação adiabática somente seria significativo para sistemas físicos representados por dinâmicas Hamiltonianas. Conseqüentemente, transformações adiabaticamente lentas no contexto de outros ensembles como o canônico e o isotérmico-isobárico, geralmente representados por conjuntos de equações de movimento não-Hamiltonianos, não caberiam dentro do enfoque do teorema de Hertz. Apesar disto, existe o interesse em processos adiabaticamente lentos nestes ensembles porque eles possivelmente oferecem ferramentas para a determinação de energias livres de Helmholtz e Gibbs. Por isso, temos que avaliar até que ponto os processos adiabaticamente lentos, representados por simulações de DM não-Hamiltonianas e, portanto, fora do teorema de Hertz, poderão ser utilizados para o cálculo de parâmetros térmicos.

O problema final está ligado à questão da adiabaticidade. A simulação numérica de um processo realmente adiabático é virtualmente impossível. Rigorosamente, a adiabaticidade requer tempos de ligação infinitos. Obviamente, simulações de DM nunca poderão satisfazer esta condição devido

ao tempo limitado de computação disponível. O principal efeito da não-adiabaticidade é a produção irreversível de entropia ou dissipação. Este efeito dá origem a erros sistemáticos que, em princípio, não podem ser estimados de uma maneira simples. Uma questão fortemente ligada à questão da adiabaticidade é de que maneira a escolha particular da forma funcional da função de ligação poderá afetar esta dissipação.

Os problemas mencionados nos últimos parágrafos serão objeto de estudo nesta tese. É nosso objetivo encontrar as respostas para estas questões fundamentais e aplicar o método de LA via a DM para a determinação de parâmetros térmicos numa variedade de processos físicos da física da matéria condensada para ilustrar todos os aspectos importantes do método. A primeira parte desta Tese será dedicada a um estudo teórico do método de LA. Na segunda parte apresentaremos os resultados da aplicação do método a três sistemas físicos diferentes.

No capítulo 2, uma análise teórica aprofundada do método de LA é dada. Em primeiro lugar, os processos microscópicos adiabáticos descritos pelo teorema de Hertz serão considerados. Depois consideraremos os processos adiabaticamente lentos do ponto de vista da termodinâmica macroscópica e deduziremos as relações termodinâmicas que servirão como base para a determinação de propriedades térmicas, utilizando simulações de DM destes processos. Finalmente, faremos um estudo dos efeitos da não-adiabaticidade intrínseca das simulações e os relacionaremos à produção de entropia em processos termodinâmicos irreversíveis.

No capítulo 3, discutiremos como os processos descritos no capítulo 2 podem ser simulados usando técnicas de DM e como estas simulações podem ser usadas para determinar quantidades térmicas com confiabilidade quantitativa e eficiência computacional.

No capítulo 4, apresentaremos três diferentes exemplos de aplicações do método de LA que mostram os aspectos discutidos nos capítulos 2 e 3. Como primeiro exemplo, aplicaremos o método para determinar a diferença de energia livre de Helmholtz entre dois cristais de Einstein com a mesma estrutura configuracional, mas com frequências diferentes. Esta aplicação é bastante interessante porque todos os resultados poderão ser comparados com os re-

sultados analíticos exatos. Estes resultados foram publicados no *Physical Review E* de janeiro de 1996 [16].

O segundo exemplo considera um problema físico menos trivial e mais realístico: a determinação da energia livre de Helmholtz de cobre perfeito e a energia livre de formação de um defeito pontual no cobre em função da temperatura. As simulações são baseadas em um potencial semi-empírico de *tight binding* que tem mostrado uma descrição bastante boa das curvas de dispersão de fônons, constantes elásticas e volumes de formação de defeitos pontuais em cobre. As energias livres associadas ao cobre perfeito e à formação de uma monovacância, obtidas através de LA, serão comparadas diretamente a dados experimentais. Estes resultados foram publicados no *Physical Review B* de janeiro de 1997 [17].

O exemplo final é a aplicação do método de LA ao problema da transição *brittle-ductile* (BD) em silício. Este problema é de grande interesse tanto do ponto de vista científico como tecnológico e tem recebido uma atenção substancial em anos recentes. A temperaturas baixas, o silício é um material quebradiço (*brittle*), i.e., não apresenta deformação plástica sob a aplicação de tensão externa e quebra de maneira caótica quando as tensões atingem um valor crítico. No entanto, para temperaturas em torno de 873 K [18, 19], o silício torna-se bruscamente um material plasticamente deformável ou maleável (*ductile*). A explicação deste fenômeno está relacionada à maneira em que a ponta de uma fissura responde à aplicação de tensões externas. Se estas tensões induzirem a nucleação de deslocações móveis, o material é basicamente maleável e sofrerá deformação plástica. Porém, no caso da ausência de nucleação de deslocações móveis a ponta da fissura conseguirá se propagar sem a emissão de deslocações causando um comportamento quebradiço. No silício existem dois tipos de planos de deslizamento $\{111\}$ para a nucleação de deslocações. Estes planos são chamados planos “*glide*” e “*shuffle*” respectivamente [20]. Nos planos *shuffle*, a mobilidade de deslocações é menor do que nos planos *glide*. Recentes estudos, baseados em cálculos a usando a teoria de funcional densidade (TFD) [21, 22] determinaram as energias livres para a emissão de deslocações nos dois tipos de planos. Os resultados indicaram que para temperaturas baixas a emissão de deslocações ocorre, preferencialmente,

nos planos *shuffle*. No entanto, para temperaturas próximas de 1000 K e sob aplicação de tensões extensíveis da ordem de 15 kbar, ocorre uma transição e a emissão de deslocações passa a ocorrer nos planos *glide*. Estes resultados indicam que esta transição poderá ter uma conexão com a transição BD em silício.

Todos os cálculos da TFD acima referidos foram feitos a temperatura 0 K e a variação da entropia para temperaturas finitas foi estimada através da aproximação harmônica para a teoria de estados de transição de Vineyard [23]. O motivo para a escolha deste tipo de método, que é computacionalmente dispendioso, foi a falta de disponibilidade de um potencial semi-empírico efetivo adequado para a descrição de defeitos extensos em silício. Se tal potencial existisse, o uso de técnicas padrão de DM se tornaria possível e simulações dinâmicas a temperatura finita seriam viáveis. Assim, a determinação das energias livres, incluindo todos os efeitos anarmônicos, seria mais simples e rápida.

Recentemente, um novo potencial semi-empírico foi proposto por Justo *et al* [24]. Este potencial foi construído com o objetivo de fornecer uma boa descrição de uma variedade de defeitos extensos em silício. Usaremos este potencial em simulações de DM de LA para o cálculo das energias livres envolvidas nos processos de nucleação de deslocações em planos *glide* e *shuffle*. Nestes cálculos todos os efeitos dinâmicos estão sendo levados em conta e a comparação dos resultados com os cálculos da TFD, além de fornecer um teste adicional do potencial, poderá fornecer indicações sobre a influência dos efeitos anarmônicos na transição BD em silício.

Finalmente, após a discussão das aplicações, terminaremos esta Tese com a apresentação das conclusões gerais dos nossos estudos no capítulo 5.

Capítulo 2

Princípios de ligação adiabática

Neste capítulo apresentamos os aspectos teóricos do método LA. Na primeira seção, descrevemos as propriedades de processos perfeitamente adiabáticos. Primeiramente, consideramos processos adiabáticos no enfoque do ensemble microcanônico por meio da demonstração do teorema de Hertz. Em seguida, consideramos processos adiabáticos do ponto de vista termodinâmico e veremos que este teorema fornece uma base microscópica para processos reversíveis em sistemas físicos macroscópicos isolados. Além da análise de processos reversíveis em sistemas físicos simples isolados, estudamos tais processos em sistemas físicos em equilíbrio com um reservatório térmico e um “reservatório” de pressão. Esta análise revela expressões termodinâmicas que relacionam as mudanças da energia livre com as mudanças da energia interna total.

Na segunda seção, estudamos processos quase-adiabáticos e consideramos os efeitos da não-adiabaticidade nos resultados do método LA. Consideramos desvios pequenos da adiabaticidade perfeita e usamos o teorema de flutuação-dissipação para calcular a energia dissipada. A dissipação é responsável pela produção de entropia devido à irreversibilidade intrínseca dos processos não-adiabáticos.

2.1 Processos adiabáticos perfeitos

2.1.1 Análise mecânico-estatística: O invariante de Hertz

Consideremos o sistema descrito pela Hamiltoniana ergódica

$$H = H(p, q, \lambda), \quad (2.1)$$

que depende explicitamente do parâmetro externamente controlável λ . Para qualquer λ fixo, as equações de movimento correspondentes a equação (2.1) propagam o estado (p, q) do sistema por todos os estados da superfície de energia constante $\sigma(E, \lambda)$, de acordo com o ensemble microcanônico.

Vamos considerar a superfície de energia constante $\sigma(E_0, \lambda_0)$ com volume de espaço de fase Ω_0 , explorada pela dinâmica, fixando o parâmetro λ no valor λ_0 . Suponhamos uma mudança adiabática infinitesimal $\delta\lambda$. De que forma a superfície inicial de energia constante se altera? Para responder esta questão, calculamos primeiramente a mudança de energia correspondente ao aumento adiabático $\delta\lambda$. Para isto, dividimos o aumento total $\delta\lambda$ em inúmeros incrementos menores $\delta\lambda_i$, de modo que

$$\delta\lambda = \sum_i \delta\lambda_i. \quad (2.2)$$

Os incrementos $\delta\lambda_i$ são efetuados em intervalos de tempo muito curtos com relação à escala de tempo ergódica. Por outro lado, para garantir a adiabaticidade, os intervalos de tempos entre dois incrementos consecutivos $\delta\lambda_i$ são escolhidos de tal modo que sejam muito maiores do que a escala ergódica.

Com um incremento individual $\delta\lambda_i$, a energia de um dado estado (p, q) mudará de maneira praticamente instantânea, de acordo com

$$\delta E_i = \delta\lambda_i \left. \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right|_{E_i, \lambda_i}, \quad (2.3)$$

onde a derivada é calculada no estado instantâneo (p, q) da superfície instantânea de energia constante $\sigma(E_i, \lambda_i)$. Após a realização de todos os incrementos, a mudança total da energia é

$$\delta E = \sum_i \delta\lambda_i \left. \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right|_{E_i, \lambda_i}. \quad (2.4)$$

Permitindo erros de segunda ordem infinitesimalmente pequenos nos incrementos $\delta\lambda_i$, podemos substituir (2.4) por

$$\delta E = \sum_i \delta\lambda_i \left. \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right|_{E_0, \lambda_0}, \quad (2.5)$$

calculando todas as derivadas na superfície inicial de energia constante. A princípio, as mudanças de energia são diferentes para todos os estados na superfície inicial, devido ao fato da derivada da energia com respeito a λ ser uma função de (p, q) . Porém, lembrando que o intervalo de tempo entre dois incrementos consecutivos é muito longo e a dinâmica é ergódica, vemos que ao longo do processo do aumento total todos os argumentos (p, q) da derivada na superfície $\sigma(E_0, \lambda_0)$ são percorridos. Por isso, podemos escrever (2.5) como

$$\delta E = \left\langle \left. \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right|_{E_0, \lambda_0} \right\rangle \sum_i \delta\lambda_i = \left\langle \left. \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right|_{E_0, \lambda_0} \right\rangle \delta\lambda, \quad (2.6)$$

onde $\left\langle \left. \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right|_{E_0, \lambda_0} \right\rangle$ é a média no ensemble microcanônico da função de fase $\partial H / \partial \lambda$ sobre a superfície de energia constante $\sigma(E_0, \lambda_0)$. Vemos que todos os estados (p, q) inicialmente na superfície $\sigma(E_0, \lambda_0)$ têm a mesma energia final, formando uma nova superfície de energia constante $\sigma(E_0 + \delta E, \lambda_0 + \delta \lambda)$. Deste modo, a superfície inicial $\sigma(E_0, \lambda_0)$ é mapeada exatamente na superfície final $\sigma(E_0 + \delta E, \lambda_0 + \delta \lambda)$.

Qual é o volume do espaço de fase da superfície final? A derivada total do volume do espaço de fase Ω , com respeito a λ , pode ser escrita da forma

$$\frac{d\Omega}{d\lambda} = \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} + \frac{\partial \Omega}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial \lambda}. \quad (2.7)$$

Primeiramente, calculamos $\partial \Omega / \partial \lambda$. Considerando a Figura 2.1, onde duas superfícies de energia constante $\sigma(E_0, \lambda_0)$ e $\sigma(E_0, \lambda_0 + \delta \lambda)$ são mostradas, podemos verificar que a diferença de volume de espaço de fase $\delta \Omega$ entre as duas superfícies é dada por:

$$\begin{aligned} \delta \Omega &= \int_{\sigma(E_0, \lambda_0)} \vec{d}\vec{n} \cdot \vec{d}\vec{\sigma} \\ &= \int_{\sigma(E_0, \lambda_0)} \vec{d}\vec{n} \cdot \frac{(\vec{\nabla} H)_{p_0, q_0, \lambda_0}}{\left| (\vec{\nabla} H)_{p_0, q_0, \lambda_0} \right|} d\sigma, \end{aligned} \quad (2.8)$$

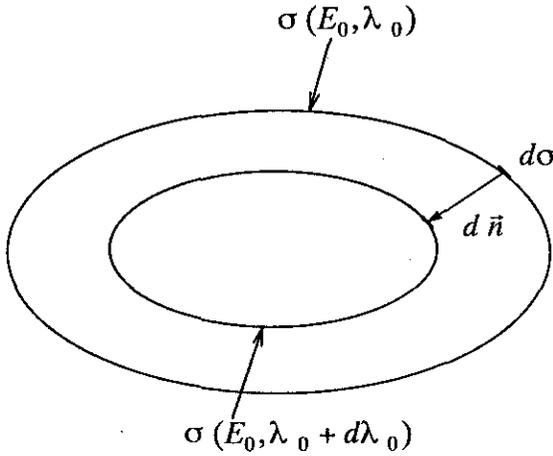


Figura 2.1: As superfícies de energia constante $\sigma(E_0, \lambda_0)$ e $\sigma(E_0, \lambda_0 + \delta\lambda)$

onde $\vec{d}\vec{n}$ é o vetor perpendicular a $\sigma(E_0, \lambda_0)$, ligando seus estados (p_0, q_0) aos estados (p_1, q_1) da superfície $\sigma(E_0, \lambda_0 + \delta\lambda)$, $\vec{d}\sigma$ é um elemento de superfície, multiplicado pelo vetor normal correspondente e o operador $\vec{\nabla}$ representa o gradiente 2n-dimensional das coordenadas do espaço de fase. Para avaliar o produto escalar em (2.8), calculamos a energia $H(p_1, q_1, \lambda_0 + \delta\lambda)$ através de uma expansão de Taylor em torno de $H(p_0, q_0, \lambda_0) = E_0$. Assim, temos

$$\begin{aligned}
 H(p_1, q_1, \lambda_0 + \delta\lambda) &= E_0 + \vec{d}\vec{n} \cdot (\vec{\nabla}H)_{p_0, q_0, \lambda_0} \\
 &+ \delta\lambda \left. \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right|_{p_0, q_0, \lambda_0} = E_0. \quad (2.9)
 \end{aligned}$$

E, portanto

$$\vec{d}\vec{n} \cdot (\vec{\nabla}H)_{p_0, q_0, \lambda_0} = -\delta\lambda \left. \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right|_{p_0, q_0, \lambda_0}. \quad (2.10)$$

Inserindo (2.10) em (2.8) temos

$$\left. \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} \right|_{E_0, \lambda_0} = - \int_{\sigma(E_0, \lambda_0)} \frac{d\sigma}{\left| (\vec{\nabla}H)_{p_0, q_0, \lambda_0} \right|} \left. \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right|_{p_0, q_0, \lambda_0}. \quad (2.11)$$

Não considerando a normalização, a integral de superfície em (2.11) é exatamente igual à média no ensemble microcanônico da função de fase $\partial H / \partial \lambda$ sobre a superfície de energia constante $\sigma(E_0, \lambda_0)$. Conseqüentemente, (2.11)

pode ser escrita na forma

$$\left. \frac{\partial \Omega}{\partial \lambda} \right|_{E_0, \lambda_0} = -\omega(E_0, \lambda_0) \left\langle \left. \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right|_{E_0, \lambda_0} \right\rangle, \quad (2.12)$$

onde

$$\omega(E_0, \lambda_0) = \left. \frac{\partial \Omega}{\partial E} \right|_{E_0, \lambda_0} \quad (2.13)$$

é a função de estrutura do ensemble microcanônico e representa a normalização. Inserindo (2.12), (2.13) e (2.6) em (2.7), temos

$$\left. \frac{d\Omega}{d\lambda} \right|_{E_0, \lambda_0} = 0. \quad (2.14)$$

Vemos que a transformação adiabática deixa inalterado o volume total do espaço de fase acessível ao sistema, o que, obviamente, era o resultado esperado. De acordo com a definição mecânico-estatística de um processo adiabático, o sistema está em equilíbrio estatístico em todos os instantes da transformação. Por isso, o teorema de Liouville é válido e a conservação do volume do espaço de fase é garantida em qualquer processo adiabático.

2.1.2 Análise termodinâmica

O teorema do invariante de Hertz, apresentado na seção anterior, considera transformações adiabáticas do ponto de vista microscópico usando a mecânica estatística clássica Hamiltoniana do ensemble microcanônico. O teorema baseia-se nas características microscópicas das equações de movimento que propagam o estado do sistema através do espaço de fase. Mas, processos adiabaticamente lentos podem ser vistos dentro de um enfoque macroscópico mais amplo. Ao invés de considerar os detalhes específicos do conjunto de equações de movimento utilizado, é plausível afirmar que os significados físicos importantes dos processos caracterizados pela adiabaticidade *microscópica* estão embutidos nas condições termodinâmicas *macroscópicas* que este conjunto representa. Em outras palavras, dois conjuntos *diferentes* de equações dinâmicas de movimento, caracterizados pela adiabaticidade microscópica, mas que representam as *mesmas* condições termodinâmicas

macroscópicas, devem produzir resultados idênticos, de acordo com as mesmas relações termodinâmicas macroscópicas. Neste contexto, é muito útil estudar processos adiabaticamente lentos do ponto de vista da termodinâmica macroscópica. Este estudo resultará em relações termodinâmicas que são válidas para *qualquer* conjunto de equações de movimento de DM compatível com as condições termodinâmicas macroscópicas, não obstante as características microscópicas específicas.

Consideremos um sistema simples A em equilíbrio térmico, que está isolado do resto do universo. O isolamento implica que a delimitação do sistema é composta por paredes impermeáveis ao calor ou a fluxos de partículas. O estado termodinâmico deste sistema é completamente determinado através das quantidades (N, V, E) que, respectivamente, indicam o número de partículas (neste caso da mesma espécie química), o volume e a energia interna. A entropia do sistema é uma função somente destas variáveis:

$$S = S(N, V, E). \quad (2.15)$$

Agora, removemos parte do isolamento e acionamos uma fonte externa que realiza trabalho reversível sobre A , não permitindo a troca de calor ou uma mudança no número de partículas. A reversibilidade termodinâmica implica que o sistema permanece em equilíbrio térmico em todos os instantes do processo e, conseqüentemente, a entropia S não se modifica [25].

Vemos, portanto, a conexão entre o invariante de Hertz e o processo termodinâmico descrito acima: o invariante de Hertz, que considera transformações adiabáticas em sistemas descritos pelo ensemble microcanônico, fornece a base microscópica para processos termodinamicamente reversíveis em sistemas macroscópicos isolados. Em outras palavras, a adiabaticidade microscópica é intimamente ligada à reversibilidade no nível macroscópico.

De acordo com a primeira lei da termodinâmica, a relação entre a mudança da energia interna dE , devido ao trabalho reversível infinitesimal dW_{ext} realizado pela fonte externa, é simplesmente

$$dE = dW_{ext}, \quad (2.16)$$

já que a reversibilidade do processo garante $dS = 0$. Após desligar a fonte externa, o aumento total da energia interna de A é exatamente igual ao

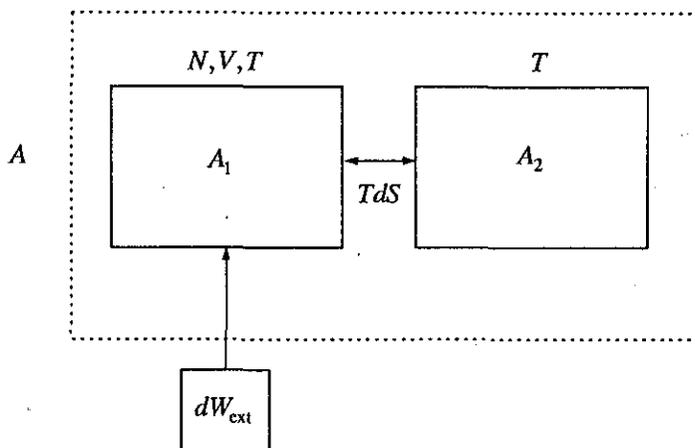


Figura 2.2: Sistema A composto pelo sistema de interesse A_1 , que está em equilíbrio térmico com o reservatório de calor A_2 a temperatura T . A fonte externa de trabalho realiza trabalho reversível sobre A_1 sem trocar calor.

trabalho total realizado pela fonte:

$$\Delta E = \Delta W_{ext}. \quad (2.17)$$

Como extensão da análise anterior, incluímos um reservatório de calor com o intuito de estudar processos reversíveis isotérmicos. Consideramos um sistema A , isolado do resto do universo, composto por um sistema físico de interesse A_1 , que está em equilíbrio com o reservatório de calor A_2 a temperatura T , como mostrado na Figura 2.2. Num dado instante, abrimos o sistema e acionamos uma fonte externa que realiza trabalho reversível sobre o sistema de interesse A_1 sem que haja troca de calor. De que modo as energias internas (E_1, E_2), entropias (S_1, S_2) e energias livres de Helmholtz (F_1, F_2) de A_1 e A_2 mudam durante este processo isotérmico reversível? Vamos considerar a mudança destas quantidades devido à realização de trabalho reversível dW_{ext} sobre A_1 . De acordo com a primeira lei da termodinâmica temos

$$dE_1 = TdS_1 + dW_{ext} \quad (2.18)$$

$$dE_2 = TdS_2, \quad (2.19)$$

observando que o reservatório não realiza qualquer tipo de trabalho. Além disso, devido ao fato do processo ser reversível, a mudança da entropia total

satisfaz

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0. \quad (2.20)$$

As mudanças nas energias livres de Helmholtz dos subsistemas A_1 e A_2 são:

$$dF_1 = dE_1 - TdS_1 \quad (2.21)$$

$$dF_2 = dE_2 - TdS_2. \quad (2.22)$$

Somando (2.21) e (2.22) obtemos

$$dF_1 + dF_2 = dE_1 + dE_2 - T(dS_1 + dS_2). \quad (2.23)$$

A mudança da energia livre de Helmholtz do reservatório térmico é dada por $dF_2 = 0$, o que pode ser visto através de (2.19) e (2.22). Inserindo esta informação e a equação (2.20) em (2.23) temos

$$dF_1 = dE_1 + dE_2. \quad (2.24)$$

Assim, vemos que a mudança da energia livre de Helmholtz do subsistema A_1 é igual à mudança da energia interna total do sistema composto A . Para o processo completo, a mudança total da energia livre de Helmholtz do sistema físico é dada por:

$$\Delta F_1 = \Delta E_1 + \Delta E_2. \quad (2.25)$$

Concluindo esta análise termodinâmica, estudamos processos isotérmicos-isobáricos reversíveis. Consideremos o sistema isolado A , composto por o sistema físico de interesse A_1 , um reservatório térmico A_2 a temperatura T e um “reservatório” de pressão A_3 a pressão p . A estrutura de A é ilustrada esquematicamente na Figura 2.3. O sistema físico A_1 troca calor exclusivamente com o reservatório térmico A_2 e a transferência de trabalho mecânico se realiza somente entre A_1 e o reservatório de pressão A_3 . O sistema A está isolado do resto do universo, de modo que a energia interna permanece constante. Em um dado instante, abrimos o sistema e ligamos uma fonte externa, que realiza trabalho sobre A_1 , sem trocar calor. Durante este processo, A_1 troca calor e trabalho mecânico com A_2 e A_3 , respectivamente, de tal maneira que sua temperatura e pressão sejam mantidas constantes. Para estudar o comportamento das energias internas (E_1, E_2, E_3) , entropias (S_1, S_2, S_3) e

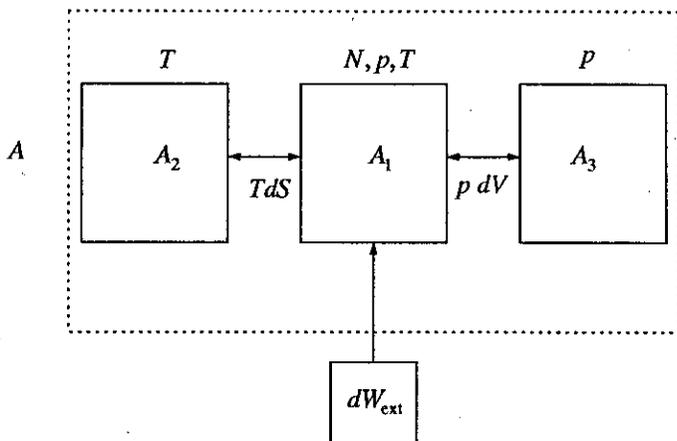


Figura 2.3: Representação esquemática do sistema A composto pelo sistema de interesse A_1 em equilíbrio térmico com o reservatório de calor A_2 a temperatura T e o “reservatório” de pressão A_3 a pressão p . A fonte de trabalho realiza trabalho reversível sobre A_1 sem trocar calor.

energias livres de Gibbs (G_1, G_2, G_3), consideremos a mudança destas propriedades em função de uma quantidade infinitesimal de trabalho dW_{ext} realizado sobre A_1 .

De acordo com a primeira lei da termodinâmica, temos

$$\begin{aligned} dE_1 &= TdS_1 - pdV + dW_{ext}, \\ dE_2 &= TdS_2, \\ dE_3 &= pdV. \end{aligned} \tag{2.26}$$

Obviamente, temos que $dS_3 = 0$, devido ao fato de A_3 absorver trabalho mecânico sem trocar calor. As mudanças correspondentes nas energias livres de Gibbs dos subsistemas, são dadas por:

$$\begin{aligned} dG_1 &= dE_1 + pdV - TdS_1, \\ dG_2 &= dE_2 - TdS_2, \\ dG_3 &= dE_3 - pdV. \end{aligned} \tag{2.27}$$

Somando as expressões de (2.27) e incluindo a condição de reversibilidade

$$dS_1 + dS_2 = 0, \tag{2.28}$$

obtemos

$$dG_1 + dG_2 + dG_3 = dE_1 + dE_2 + dE_3. \quad (2.29)$$

Substituindo as expressões de (2.26) em (2.27), temos:

$$dG_2 = dG_3 = 0. \quad (2.30)$$

Portanto:

$$dG_1 = dE_1 + dE_2 + dE_3. \quad (2.31)$$

Após desligar a fonte externa, a mudança total da energia livre de Gibbs do sistema de interesse A_1 será

$$\Delta G_1 = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3. \quad (2.32)$$

Desta maneira, após um processo isobárico-isotérmico reversível, a mudança da energia livre de Gibbs do sistema físico de interesse é igual à mudança da energia interna total do sistema composto A .

2.2 Processos quase-adiabáticos

Na seção anterior, discutimos processos perfeitamente adiabáticos ao nível microscópico e a conexão destes com processos termodinâmicos reversíveis em sistemas macroscópicos isolados. Tais processos são caracterizados por taxas infinitamente lentas e, portanto, podem ser considerados seqüências contínuas de estados de equilíbrio. No entanto, processos físicos realísticos ou as simulações numéricas correspondentes, geralmente não podem ser considerados perfeitamente adiabáticos ou reversíveis. Mesmo quando um processo ocorre de maneira extremamente lenta, as taxas são finitas e, portanto, o processo não poderá ser analisado através da teoria da subseção anterior. Apesar disso, a teoria adiabática é bastante útil no sentido de que fornece uma descrição correta de tais processos, no limite de taxas infinitamente lentas. No caso em que as taxas do processo são finitas, porém, bastante lentas, é possível deduzir uma correção para a teoria adiabática perfeita através de uma expansão em termos de potências das taxas do processo.

Recentemente, Tsao, Sheu e Mou [26] derivaram esta correção que estima a dissipação ao longo de um processo quase-adiabático. Entretanto, esta derivação não é válida para todos os processos quase-adiabáticos, devido ao fato de que ela se baseia em um argumento de estabilidade termodinâmica referente a uma categoria específica de processos. Nesta subseção, deduzimos a expressão de correção de Tsao, Sheu e Mou de uma forma mais geral, e mostramos que ela é válida em qualquer processo quase-adiabático, adotando uma descrição *microscópica* da dissipação de energia. A dedução é baseada no teorema fundamental de flutuação-dissipação da mecânica estatística de não-equilíbrio. A única suposição adotada é que os estados de não-equilíbrio, que aparecem devido à não-adiabaticidade do processo, sempre permanecem “próximos” do equilíbrio, no sentido de que a teoria de resposta linear é válida. Esta suposição é razoável, pois numa simulação de DM usando o método LA, podemos chegar arbitrariamente próximos da adiabaticidade perfeita do processo, reduzindo as taxas de ligação. Obviamente, nesta redução estamos limitados pelos recursos computacionais disponíveis na situação.

Consideremos um sistema descrito por uma Hamiltoniana ergódica $H(\lambda_0)$, onde λ_0 é um parâmetro fixo e suponhamos que este sistema esteja em contato térmico com um reservatório de calor a temperatura T . No passado distante, uma perturbação infinitesimal $d\lambda$ foi aplicada alterando levemente a dinâmica Hamiltoniana original do sistema, estabelecendo uma dinâmica nova, descrita pela Hamiltoniana $H(\lambda_0 + d\lambda)$. Suponhamos que a perturbação foi mantida por um tempo suficientemente longo, permitindo ao sistema atingir o equilíbrio térmico e seja a distribuição estatística de equilíbrio correspondente dada por $\rho(\lambda_0 + d\lambda)$. No instante $t = 0$, então, desligamos a perturbação instantaneamente, de modo que a dinâmica original, descrita por $H(\lambda_0)$, seja restabelecida. Exatamente neste momento, a distribuição de estados $\rho(\lambda_0 + d\lambda)$, estabelecida sob os efeitos da perturbação, torna-se uma distribuição de não-equilíbrio. A questão agora é determinar de que modo esta distribuição de não-equilíbrio relaxa em direção do equilíbrio e calcular a energia absorvida pelo sistema durante esta relaxação.

A energia total do sistema perturbado é dada por

$$H(\lambda_0 + d\lambda) = H(\lambda_0) + d\lambda \left. \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right|_{\lambda_0}. \quad (2.33)$$

No momento $t = 0$, a média da função de fase $\partial H/\partial \lambda|_{\lambda_0}$, sobre a distribuição de não-equilíbrio, é igual à média sobre o ensemble de equilíbrio $\rho(\lambda_0 + d\lambda)$, estabelecido na presença da perturbação:

$$\overline{\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{\lambda_0}} (t = 0) = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda_0 + d\lambda}. \quad (2.34)$$

A barra indica uma média de não-equilíbrio e as chaves representam uma média sobre um ensemble de equilíbrio. Após $t = 0$, sob a influência da dinâmica descrita por $H(\lambda_0)$, a média de não-equilíbrio inicia a relaxação em direção à média correspondente à distribuição de equilíbrio $\rho(\lambda_0)$. Como a perturbação da energia total em (2.33) é pequena, a teoria de resposta linear poderá ser aplicada e a relaxação pode ser escrita da forma [27]:

$$\overline{\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{\lambda_0}} (t) = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda_0} - \frac{d\lambda}{kT} C_{\lambda_0}(t), \quad (2.35)$$

onde as médias de equilíbrio foram avaliadas no ensemble canônico. $C_{\lambda_0}(t)$ representa a função de autocorrelação

$$C_{\lambda_0}(t) = \left\langle \delta \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{\lambda_0} (0) \delta \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{\lambda_0} (t) \right\rangle_{\lambda_0}, \quad (2.36)$$

onde $\delta \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{\lambda_0} (t)$ é a flutuação instantânea e espontânea do equilíbrio,

$$\delta \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{\lambda_0} (t) = \frac{\partial H}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda_0} (t) - \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda_0}. \quad (2.37)$$

A relação (2.35) é uma versão do teorema de flutuação-dissipação e fornece uma representação matemática da hipótese de regressão de Onsager [28]. Esta hipótese diz que, quando um sistema de não-equilíbrio se encontra perto do equilíbrio, a relaxação de qualquer propriedade mecânica é descrita pela função de autocorrelação apropriada.

A energia total dW_{λ_0} absorvida, após a relaxação total dos estados de não-equilíbrio, é dada por:

$$dW_{\lambda_0} = d\lambda \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \overline{\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{\lambda_0}} (t) dt. \quad (2.38)$$

Inserindo (2.35), obtemos

$$\begin{aligned} dW_{\lambda_0} &= d\lambda \left[\left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda_0} - \frac{d\lambda}{kT} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau C_{\lambda_0}(t) dt \right] \\ &= d\lambda \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda_0}, \end{aligned} \quad (2.39)$$

onde supomos a convergência da integral. Este resultado implica que, se for permitido ao sistema relaxar totalmente, não há dissipação de energia e a mudança de energia do sistema é exatamente igual ao trabalho reversível realizado. Obviamente, esta situação corresponde a uma transformação adiabática.

Consideremos, então, uma transformação quase-adiabática, na qual a dinâmica $H(\lambda(t))$ é transformada de maneira contínua através do parâmetro $\lambda(t)$, que varia monotonicamente com o tempo t e satisfaz as condições $\lambda(0) = 1$ e $\lambda(t_s) = 0$. A energia total absorvida pelo sistema ao longo da transformação é

$$\Delta W = \int_1^0 d\lambda \frac{dW_\lambda}{d\lambda}. \quad (2.40)$$

Substituindo a primeira expressão em (2.39) para dW , esta integral torna-se em

$$\begin{aligned} \Delta W &= \int_1^0 d\lambda \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda - \\ &\quad \int_1^0 \frac{d\lambda}{kT} \left\{ \frac{d\lambda}{\tau(\lambda)} \int_0^{\tau(\lambda)} C_\lambda(t) dt \right\}. \end{aligned} \quad (2.41)$$

O primeiro termo representa o trabalho reversível realizado durante a transformação. No segundo termo, devido as taxas finitas do processo, que impedem a relaxação total dos estados de não-equilíbrio, não devemos mais tomar o limite $\tau \rightarrow \infty$ como em (2.39). Conseqüentemente, este termo não desaparece mais mas, de fato, descreve a dissipação causada pela irreversibilidade.

O tempo de relaxação local $\tau(\lambda)$ é relacionado à taxa de ligação como

$$\frac{d\lambda}{\tau(\lambda)} \sim \left| \frac{d\lambda}{dt} \right| = -\frac{d\lambda}{dt}. \quad (2.42)$$

Além disso, suponhamos que a função de autocorrelação (2.43) decai de maneira exponencial:

$$\begin{aligned} C_\lambda(t) &= C_\lambda(0) \exp(-t/\tau_{corr}(\lambda)) \\ &= \text{var} \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_\lambda \exp(-t/\tau_{corr}(\lambda)), \end{aligned} \quad (2.43)$$

onde $\tau_{corr}(\lambda)$ representa o tempo de correlação característico e “var” indica a variância de equilíbrio no ensemble canônico. Inserindo (2.42) e (2.43) em (2.41) e supondo $\tau(\lambda) \gg \tau_{corr}(\lambda)$, que é justificado pela quase-adiabaticidade do processo, obtemos

$$\begin{aligned} \Delta W &= \int_1^0 d\lambda \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda + \\ &\quad \frac{1}{kT} \int_1^0 d\lambda \left. \frac{d\lambda}{dt} \right|_\lambda \tau_{corr}(\lambda) \text{var} \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_\lambda. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Transformando em integrais sobre o intervalo de tempo de ligação, temos

$$\begin{aligned} \Delta W &= \int_0^{t_s} dt \left. \frac{d\lambda}{dt} \right|_t \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_t + \\ &\quad \frac{1}{kT} \int_0^{t_s} dt \left(\left. \frac{d\lambda}{dt} \right|_t \right)^2 \tau_{corr}(t) \text{var} \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_t \\ &= \Delta E + E_{diss}. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Nesta expressão, ΔE representa o trabalho reversível associado à transformação e E_{diss} é a energia dissipada devido às taxas finitas de ligação. Observamos que o integrando na segunda integral da equação (2.45), chamado de função erro, é sempre positivo, o que, de acordo com a segunda lei da termodinâmica, garante que a energia dissipada seja sempre positiva. A taxa de produção de entropia correspondente, devido à irreversibilidade do processo, é dada por:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{kT^2} \left(\left. \frac{d\lambda}{dt} \right|_t \right)^2 \tau_{corr}(t) \text{var} \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_t. \quad (2.46)$$

Esta análise mostra, através da equação (2.45), que a correção para a teoria adiabática perfeita, em casos de processos quase-adiabáticas, é dada por uma integral sobre o intervalo de tempo de ligação da função de erro correspondente, que é proporcional ao quadrado das taxas instantâneas de ligação e aos tempos característicos instantâneos de relaxação dos estados de não-equilíbrio. Esta integral será fundamental na determinação de erros sistemáticos causados pelas taxas finitas empregadas nas simulações de DM do método LA.

Capítulo 3

Implementação do método de ligação adiabática através de simulação de dinâmica molecular

Neste capítulo, apresentamos os detalhes das técnicas de DM, utilizadas para a simulação dos conceitos considerados no capítulo anterior. Discutimos os algoritmos específicos, empregados para a simulação de processos adiabáticos reversíveis sujeitos a três condições diferentes. Em primeiro lugar, consideramos a simulação de processos reversíveis em sistemas físicos isolados e discutimos a determinação correspondente da relação entropia-energia. Em seguida, examinamos a simulação de processos reversíveis sob condições externas específicas. Discutimos a simulação de processos reversíveis em sistemas físicos sujeitos a condições de temperatura e pressão constantes e explicamos como as energias livres de Helmholtz e Gibbs destes sistemas podem ser determinadas através destas simulações. Finalmente, consideramos os erros sistemáticos e estatísticos envolvidos nas simulações de DM-LA, discutimos a influência da escolha da função de ligação $\lambda(t)$ e do sistema de referência e explicamos como os erros podem ser estimados quantitativamente, de maneira simples e eficiente.

3.1 Determinação de entropia

Como vimos anteriormente, a aplicação mais simples do método LA refere-se a transformações lentas no âmbito do ensemble microcanônico. Tais transformações representam processos termodinamicamente reversíveis em sistemas isolados, com simulação relativamente simples, empregando-se técnicas de simulação de DM no ensemble microcanônico. No caso de um sistema isolado, o conjunto de equações de movimento que governa a simulação de DM é dado por

$$\begin{aligned}\dot{q}_i &= \frac{p_i}{m}, \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial U(\vec{q})}{\partial q_i},\end{aligned}\quad (3.1)$$

onde $U(\vec{q})$ é a função da energia potencial do sistema e os momentos p_i e as posições q_i são variáveis unidimensionais. Esta dinâmica gera trajetórias de acordo com o ensemble microcanônico, com energia

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\vec{q}).\quad (3.2)$$

No método LA, é necessário que o sistema físico de interesse seja transformado, de maneira lenta, em um sistema de referência. A maneira mais simples para a realização de tal processo é baseada na definição de uma função de energia potencial dependente do tempo $U_{sw}(\vec{q}, \lambda(t))$, escrita da forma

$$U_{sw}(\vec{q}, \lambda(t)) = (1 - \lambda(t))U_{ref} + \lambda(t)U_{sist},\quad (3.3)$$

onde U_{sist} e U_{ref} são as funções de energia potencial do sistema de interesse e de referência, respectivamente. $\lambda(t)$ é a função de ligação, que decresce lenta e monotonicamente de 1 a 0, em um intervalo de tempo de ligação t_s . Uma simulação de DM-LA no ensemble microcanônico consiste em substituir (3.3) nas equações de movimento (3.1) e integrá-las numericamente no tempo.

Se a função garantir a adiabaticidade da transformação, o processo é termodinamicamente reversível e a entropia é conservada durante o processo. Desta forma, por meio da comparação das energias inicial e final da trajetória de DM-LA, o conhecimento da relação entropia-energia do sistema

de referência permite a determinação direta da relação entropia-energia do sistema de interesse, como foi mostrado na seção 1.2.3.

3.2 Determinação de energia livre de Helmholtz

Veremos agora que o método de DM-LA também se mostra bastante útil no enfoque de ensembles estatísticos diferentes do microcanônico. Um exemplo importante diz respeito a transformações reversíveis sujeitas a condições de temperatura constante (ensemble canônico). A análise termodinâmica do capítulo anterior mostrou que, em processos reversíveis isotérmicos em sistemas isolados, a mudança da energia livre de Helmholtz do sistema físico é igual à mudança da energia interna total do sistema físico e do reservatório térmico:

$$\Delta F_{sist} = \Delta E_{sist} + \Delta E_{term}. \quad (3.4)$$

Do ponto de vista termodinâmico, simulações de DM-LA no ensemble canônico representam tais processos e, portanto, a equação (3.4) é de importância fundamental, pois ela fornece a base para a determinação de energias livres de Helmholtz através de técnicas de DM-LA.

Infelizmente, a implementação prática destas técnicas é mais complicada do que no caso microcanônico. O motivo é a necessidade de um conjunto especial de equações de movimento, capaz de gerar trajetórias no espaço de fase, compatíveis com a condição de temperatura constante, de acordo com o ensemble canônico. Durante os últimos 15 anos, esforços consideráveis têm sido dedicados ao desenvolvimento de tais conjuntos de equações de movimento. Um dos métodos mais importantes é o da dinâmica de Nosé-Hoover (NH) [29–31], que é definida através do conjunto:

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{p_i}{m}, \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial U(\vec{q})}{\partial q_i} - p_i \frac{p_\eta}{Q}, \\ \dot{\eta} &= \frac{p_\eta}{Q}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\dot{p}_\eta = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - NkT.$$

Conforme indicado, a coordenada extra p_η representa a interação entre um reservatório de calor a temperatura T e o sistema físico descrito por N momentos p_i e coordenadas q_i unidimensionais. Q atua como um “momento de inércia” para o movimento da coordenada p_η do reservatório térmico e a variável η , que de fato está desacoplada da dinâmica, é incluída por conveniência. O conjunto de equações dinâmicas (3.5), se for ergódico, gera a seguinte função de distribuição:

$$\rho(\vec{p}, \vec{q}, p_\eta) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[U(\vec{q}) + \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{p_\eta^2}{2Q} \right] \right\}. \quad (3.6)$$

A prova é baseada em um argumento de conservação de probabilidade. Se definirmos o vetor $\vec{\Gamma} = (\vec{p}, \vec{q}, p_\eta)$, a dinâmica satisfaz a equação generalizada de Liouville:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_{\vec{\Gamma}} \cdot (\dot{\vec{\Gamma}} \rho) = 0, \quad (3.7)$$

a qual implica que a função de distribuição (3.6) é estacionária sob o efeito da dinâmica. Desta maneira, o método NH, se for ergódico, gera momentos e posições canonicamente distribuídos para o sistema físico. Uma outra propriedade da dinâmica, que justifica a inclusão da variável η em (3.5), é o fato de que ela conserva a quantidade:

$$H_{NH}^*(\vec{p}, \vec{q}, p_\eta, \eta) = U(\vec{q}) + \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{p_\eta^2}{2Q} + NkT\eta. \quad (3.8)$$

O símbolo H_{NH}^* indica que a equação (3.8) não representa uma Hamiltoniana verdadeira, mas apenas uma pseudo-Hamiltoniana, devido ao fato de que a dinâmica NH não pode ser deduzida a partir de 3.8, usando a receita Hamiltoniana usual da mecânica clássica.

A conservação da pseudo-Hamiltoniana (3.8) da dinâmica NH é de importância fundamental para a aplicação do método de DM-LA visando a determinação de energias livres de Helmholtz. A pseudo-Hamiltoniana representa a soma das energias internas do sistema físico e do reservatório térmico. Por isso, a dinâmica NH representa o sistema composto por um sistema

físico em equilíbrio térmico e um reservatório térmico a temperatura T , isolados do resto do universo. Assim, as modificações adiabaticamente lentas na dinâmica do sistema físico no esquema NH representam processos reversíveis isotérmicos do ponto de vista termodinâmico. Portanto, a determinação da energia livre de Helmholtz do sistema físico de interesse é relativamente fácil. Com o objetivo de transformar este sistema físico de interesse em um de referência, escolhemos a função da energia potencial do sistema físico, de maneira tal que seja explicitamente dependente do tempo como em:

$$U_{sw}(\vec{q}, \lambda(t)) = (1 - \lambda(t))U_{ref} + \lambda(t)U_{sist},$$

utilizando-a no conjunto de equações (3.5). A integração numérica deste conjunto estabelece uma simulação de DM-LA relativa ao ensemble canônico. Se a ligação for adiabática, o processo representa uma transformação reversível adiabática do ponto de vista termodinâmico, de modo que a relação (3.4) é válida. Por sua vez, a diferença entre as energias livres de Helmholtz do sistema físico de interesse e do sistema de referência é igual à mudança da energia interna total do sistema composto, descrito por (3.8). Assim teremos:

$$F_{ref}(T) - F_{sist}(T) = H_{NH}^*(t_s) - H_{NH}^*(0), \quad (3.9)$$

onde t_s é o tempo total de ligação.

A princípio, a dinâmica NH é uma ferramenta apropriada para o controle da temperatura em uma simulação de DM-LA. Apesar disto, existe um problema prático que, em muitos casos, impede o uso da técnica NH. Geralmente, os sistemas de referência utilizados em uma simulação de DM-LA são sistemas simples, desacoplados e integráveis, como o gás ideal e o cristal harmônico de Einstein. Para tais sistemas, a dinâmica NH falha e não gera momentos e posições distribuídos de acordo com o ensemble canônico. Na Figura 3.1 são mostradas as funções de distribuição geradas pela dinâmica NH, para um oscilador harmônico unidimensional, com $m = 1$, $\omega = 1$ e $kT = 1$. A diferença entre as distribuições geradas pela dinâmica NH e as distribuições canônicas desejadas é muito grande. Para esclarecer esta questão, vários autores têm estudado métodos alternativos [32–35]. O método mais atraente, que resolveu o problema da aplicação em sistemas integráveis, foi proposto

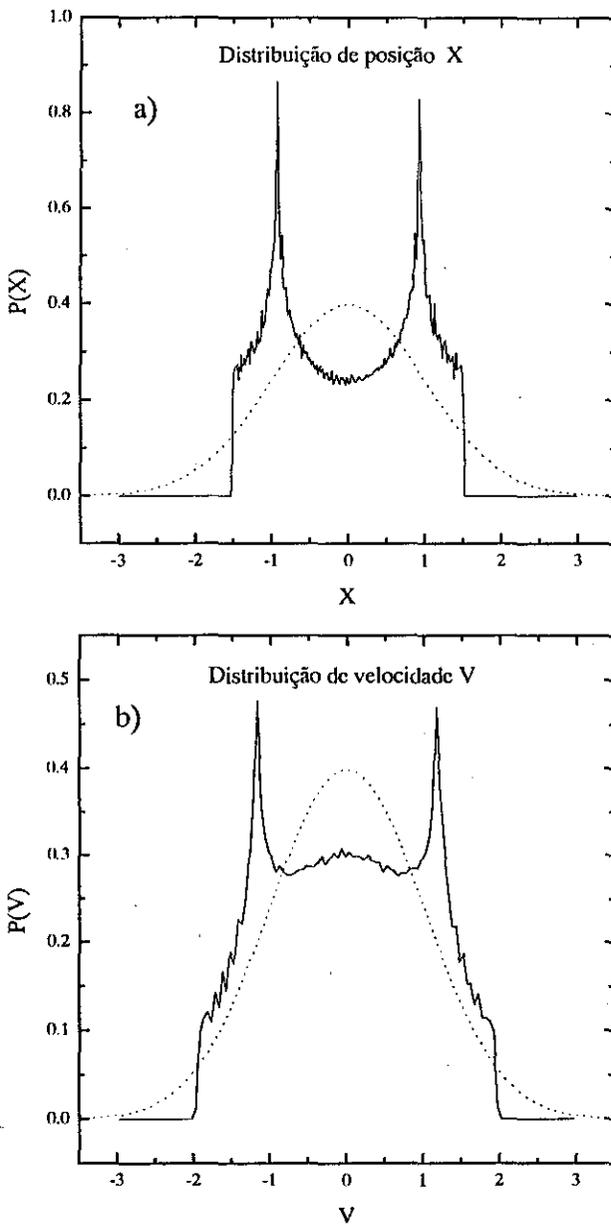


Figura 3.1: Funções de distribuição no espaço de configuração e momento, geradas pela dinâmica NH para um oscilador harmônico unidimensional, com $m = 1$, $\omega = 1$ e $kT = 1$. a) Distribuição no espaço de configuração. b) Distribuição no espaço de momento. As linhas pontilhadas representam as funções de distribuição exatas, de acordo com o ensemble canônico.

em 1992 por Martyna, Klein e Tuckerman [35]. Este método, o algoritmo de cadeia de Nosé-Hoover (CNH), apresenta uma estrutura similar ao enfoque do método NH original. A diferença é que, em vez de usar apenas uma coordenada externa para a representação do reservatório, estes pesquisadores introduziram uma cadeia linear de termostatos com o intuito de aumentar a ergodicidade da dinâmica. As equações de movimento da dinâmica CNH podem ser expressas como:

$$\begin{aligned}
 \dot{q}_i &= \frac{p_i}{m_i}, \\
 \dot{p}_i &= -\frac{\partial U(\vec{q})}{\partial q_i} - p_i \frac{p_{\eta_1}}{Q_1}, \\
 \dot{\eta}_i &= \frac{p_{\eta_i}}{Q_i}, \\
 \dot{p}_{\eta_1} &= \left[\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - NkT \right] - p_{\eta_1} \frac{p_{\eta_2}}{Q_2}, \\
 \dot{p}_{\eta_j} &= \left[\frac{p_{\eta_{j-1}}^2}{Q_{j-1}} - kT \right] - p_{\eta_j} \frac{p_{\eta_{j+1}}}{Q_{j+1}}, \\
 \dot{p}_{\eta_M} &= \left[\frac{p_{\eta_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - kT \right],
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

onde p_i e q_i são os N graus de liberdade do sistema físico, m_i são as massas correspondentes e os p_{η_i} representam as coordenadas dos M termostatos. Não participando da dinâmica, as variáveis η_i foram incluídas apenas por conveniência, como veremos abaixo. Os parâmetros Q_i atuam como “momentos de inércia” para a dinâmica dos termostatos. Para ajustar as frequências dos termostatos às do sistema físico, estes parâmetros devem ser escolhidos de acordo com $Q_1 = NkT/\omega^2$ e $Q_i = kT/\omega^2$, onde ω é uma frequência característica do sistema físico.

Investigando a estrutura do conjunto de equações (3.10), podemos ver que os M termostatos formam uma cadeia linear, onde o primeiro termostato p_{η_1} está acoplado diretamente ao sistema físico. Obviamente, para $M = 1$, o algoritmo CNH se reduz à dinâmica NH. O método CNH gera estados $(\vec{p}, \vec{q}, \vec{p}_\eta)$ conforme a função de distribuição

$$\rho(\vec{p}, \vec{q}, \vec{p}_\eta) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[U(\vec{q}) + \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} \right. \right.$$

$$+ \left. \sum_{i=1}^M \frac{p_{\eta_i}^2}{2Q_i} \right\}, \quad (3.11)$$

Isto pode ser mostrado através do mesmo argumento de conservação de probabilidade (3.7), utilizado no caso da dinâmica NH. De modo equivalente ao método NH, a dinâmica CNH conserva a pseudo-Hamiltoniana

$$H_{NHC}^*(\vec{p}, \vec{q}, \vec{p}_\eta, \vec{\eta}) = U(\vec{q}) + \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^M \frac{p_{\eta_i}^2}{2Q_i} + NkT\eta_1 + \sum_{i=2}^M kT\eta_i, \quad (3.12)$$

que representa a soma das energias internas do sistema físico e dos termostatos.

A dinâmica CNH, usando uma cadeia composta por dois termostatos ($M = 2$), é capaz de gerar posições e momentos distribuídos de acordo com o ensemble canônico para um oscilador harmônico unidimensional. Isto é mostrado na Figura 3.2, onde as funções de distribuição para um oscilador harmônico unidimensional ($m = 1$, $\omega = 1$ e $kT = 1$), geradas pelo algoritmo CNH, são apresentadas. As funções de distribuição geradas pelo método CNH mostram uma concordância muito boa com as distribuições exatas do ensemble canônico.

Apesar do método CNH funcionar bem para a geração das distribuições canônicas de um oscilador harmônico unidimensional, ele falha para sistemas compostos por mais de um oscilador harmônico independente. Mesmo aumentando o número de termostatos na cadeia, o problema não é resolvido, como podemos observar na Figura 3.3. Nesta figura, apresentamos as funções de distribuição correspondentes a um dos 10 osciladores ($N = 10$) do sistema, geradas pela dinâmica CNH (3.10), usando uma cadeia de 10 termostatos. A solução para este problema é a introdução de N cadeias independentes, contendo dois termostatos cada. Ao invés de usar uma única cadeia para o sistema como um todo, acoplamos uma cadeia individual a cada oscilador harmônico unidimensional. As equações de movimento deste método, denominado algoritmo da cadeia massiva de Nosé-Hoover (CMNH), são dadas

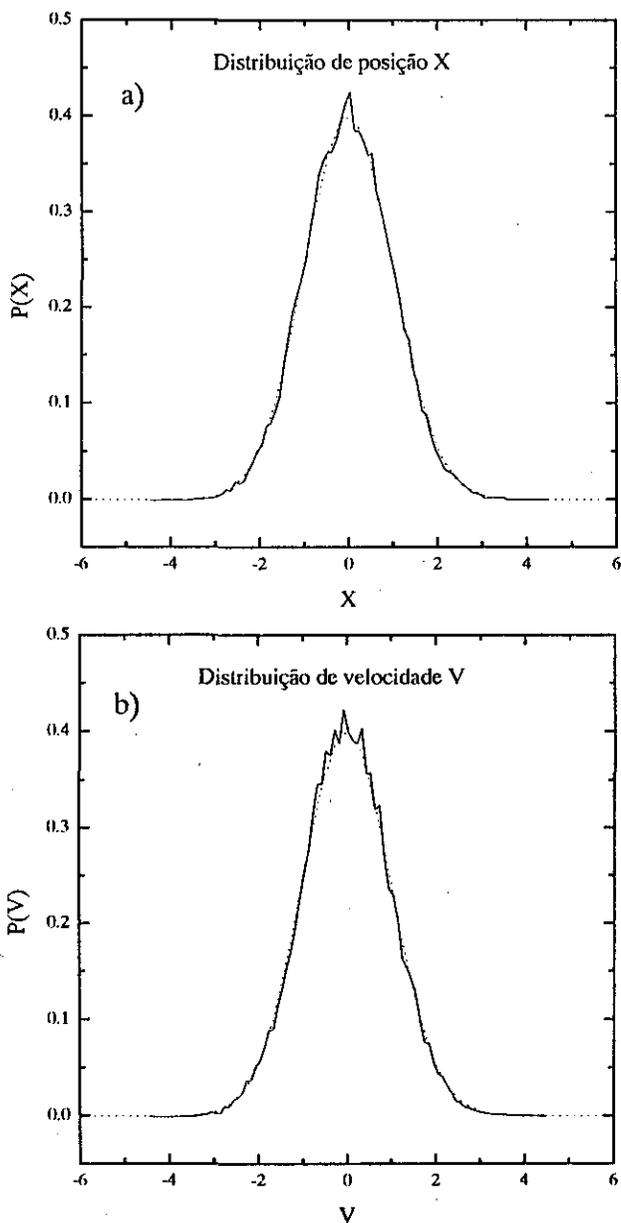


Figura 3.2: Funções de distribuição, no espaço de configuração e momento, geradas pela dinâmica CNH para um oscilador harmônico unidimensional, com $m = 1$, $\omega = 1$ e $kT = 1$. a) Distribuição no espaço de configuração. b) Distribuição no espaço de momento. As linhas pontilhadas representam as funções de distribuição exatas, de acordo com o ensemble canônico.

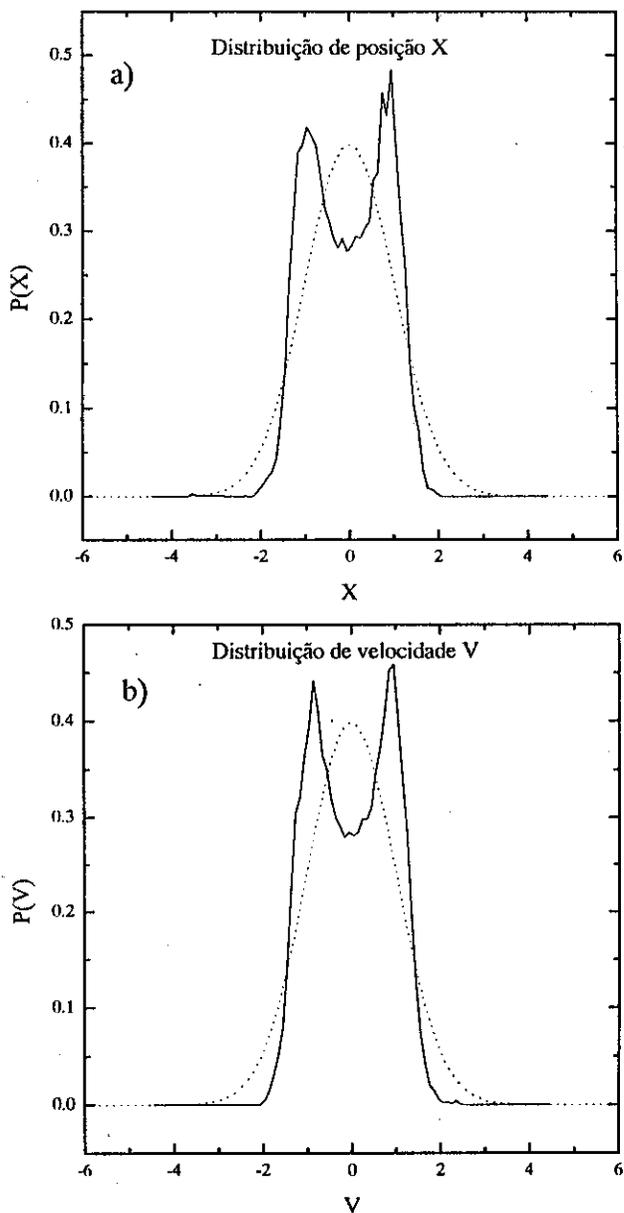


Figura 3.3: Funções de distribuição, no espaço de configuração e momento, de um oscilador harmônico unidimensional ($m = 1$, $\omega = 1$ e $kT = 1$) de um sistema contendo 10 osciladores, geradas pela dinâmica CNH utilizando uma cadeia de 10 termostatos. a) Distribuição no espaço de configuração. b) Distribuição no espaço de momento. As linhas pontilhadas representam as funções de distribuição exatas, de acordo com o ensemble canônico.

por (cadeias de dois termostatos):

$$\begin{aligned}
 \dot{q}_i &= \frac{p_i}{m_i}, \\
 \dot{p}_i &= -\frac{\partial U(\vec{q})}{\partial q_i} - p_i \frac{p_{\eta_{i,1}}}{Q_i}, \\
 \dot{\eta}_{i,1} &= \frac{p_{\eta_{i,1}}}{Q_i}, \\
 \dot{\eta}_{i,2} &= \frac{p_{\eta_{i,2}}}{Q_i}, \\
 \dot{p}_{\eta_{i,1}} &= \frac{p_i^2}{m_i} - kT - p_{\eta_{i,1}} \frac{p_{\eta_{i,2}}}{Q_i}, \\
 \dot{p}_{\eta_{i,2}} &= \frac{p_{\eta_{i,1}}^2}{Q_i} - kT,
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

que geram a distribuição

$$\begin{aligned}
 \rho(\vec{p}, \vec{q}, \vec{p}_\eta) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{kT} \left[U(\vec{q}) + \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} \right. \right. \\
 \left. \left. + \sum_{i=1}^N \frac{p_{\eta_{i,1}}^2 + p_{\eta_{i,2}}^2}{2Q_i} \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

e conservam a pseudo-Hamiltoniana

$$\begin{aligned}
 H_{MNH}^*(\vec{p}, \vec{q}, \vec{p}_\eta, \vec{\eta}) = U(\vec{q}) + \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^N \frac{p_{\eta_{i,1}}^2 + p_{\eta_{i,2}}^2}{2Q_i} \\
 + \sum_{i=1}^N kT (\eta_{i,1} + \eta_{i,2}).
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

O método CMNH é capaz de gerar distribuições canônicas para uma coleção de osciladores harmônicos como o cristal de Einstein. Como este representa um sistema de referência muito importante para a aplicação de processos de LA, principalmente no caso de sistemas referentes à matéria condensada, o método CMNH é o mais apropriado para o controle da temperatura em processos de LA a temperatura constante. A determinação da energia livre de Helmholtz do sistema físico de interesse é completamente análoga ao caso da dinâmica de NH. A ligação do sistema físico de interesse ao sistema de referência pode ser estabelecida através da introdução da função de energia potencial dependente do tempo, conforme indicado na equação (3.3) que, por sua vez, deverá ser utilizada no conjunto de equações (3.13).

A integração numérica destas equações estabelece uma simulação de DM-LA na abordagem do ensemble canônico. Para uma transformação adiabática perfeita, a diferença entre as energias livres de Helmholtz do sistema físico de interesse e do sistema de referência é igual à mudança na energia interna total do sistema completo. Desta forma, temos:

$$F_{ref}(T) - F_{sist}(T) = H_{MNHC}^*(t_s) - H_{MNHC}^*(0), \quad (3.16)$$

onde t_s é o tempo de ligação.

3.3 Determinação de energia livre de Gibbs

A determinação da energia livre de Gibbs usando a técnica de DM-AL é completamente análoga ao cálculo da energia livre de Helmholtz, descrito na sub-seção anterior. Ao invés de executar o processo adiabático sob as condições do ensemble canônico, a ligação é feita sob as condições de temperatura e pressão constantes do ensemble isotérmico-isobárico. A análise termodinâmica da seção 2.1.2 mostrou que, em processos isotérmicos-isobáricos reversíveis em sistemas isolados, a mudança da energia livre de Gibbs do sistema físico de interesse é igual à soma das mudanças das energias internas do sistema físico, do reservatório térmico e do “reservatório” de pressão:

$$\Delta G_{sist} = \Delta E_{sist} + \Delta E_{term} + \Delta E_{press}. \quad (3.17)$$

Esta relação fornece a base para o cálculo da energia livre de Gibbs através do método de DM-LA. De acordo com as discussões anteriores, precisamos de um conjunto de equações de movimento capaz de gerar trajetórias compatíveis com o ensemble isotérmico-isobárico. Em 1980, Andersen introduziu um método para simulações de DM à pressão constante, definido pelas equações de movimento:

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{p_i}{m_i} + \frac{1}{3} q_i \frac{pV}{MV}, \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial U(\vec{q})}{\partial q_i} - \frac{1}{3} p_i \frac{pV}{MV}, \\ \dot{V} &= \frac{pV}{M}, \\ \dot{pV} &= P - P_{ext}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Neste conjunto, p_V representa o momento de um pistão de massa M , que controla as flutuações isotrópicas do volume V do sistema físico. P_{ext} é a pressão hidroestática aplicada externamente e P é a pressão interna instantânea que, pelo teorema virial [1], é dada por:

$$P = \frac{1}{3V} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N q_i \cdot F_i \right), \quad (3.19)$$

onde F_i é a força interna total, exercida sobre o grau de liberdade i do sistema físico. A dinâmica conserva a pseudo-Hamiltoniana:

$$H^*(\vec{p}, \vec{q}, p_V, V) = U(\vec{q}) + \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{p_V^2}{2M} + pV, \quad (3.20)$$

que, dentro dos limites das flutuações de energia cinética do pistão $p_V^2/2M$, gera trajetórias compatíveis com o ensemble isentálpico-isobárico.

A combinação do algoritmo de Andersen com um método de DM para temperaturas constantes possibilita a geração de trajetórias de DM compatíveis com o ensemble isotérmico-isobárico. Por exemplo, a combinação do método de Andersen com a dinâmica CMNH (cadeias de dois termostatos) resulta no seguinte conjunto de equações de movimento:

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{p_i}{m_i} + \frac{1}{3} q_i \frac{p_V}{MV}, \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial U(\vec{q})}{\partial q_i} - p_i \left(\frac{p_{\eta_{i,1}}}{Q_i} + \frac{1}{3} \frac{p_V}{MV} \right), \\ \dot{\eta}_{i,1} &= \frac{p_{\eta_{i,1}}}{Q_i}, \\ \dot{\eta}_{i,2} &= \frac{p_{\eta_{i,2}}}{Q_i}, \\ \dot{p}_{\eta_{i,1}} &= \frac{p_i^2}{m_i} - kT - p_{\eta_{i,1}} \frac{p_{\eta_{i,2}}}{Q_i}, \\ \dot{p}_{\eta_{i,2}} &= \frac{p_{\eta_{i,1}}^2}{Q_i} - kT, \\ \dot{V} &= \frac{p_V}{M}, \\ \dot{p}_V &= P - P_{ext}, \end{aligned} \quad (3.21)$$

onde a pressão P é dada por (3.19). A técnica CMNH-Andersen gera trajetórias de DM conforme o ensemble isotérmico-isobárico (dentro dos limites

das flutuações de energia cinética do pistão) e conserva a quantidade:

$$\begin{aligned}
 H_{P_{ext}, T}^*(\vec{p}, \vec{q}, \vec{p}_\eta, \vec{\eta}, p_V, V) &= U(\vec{q}) \\
 &+ \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^N \frac{p_{\eta_{i,1}}^2 + p_{\eta_{i,2}}^2}{2Q_i} \\
 &+ \sum_{i=1}^N kT (\eta_{i,1} + \eta_{i,2}) \\
 &+ \frac{p_V^2}{2M} + P_{ext} V.
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

Desta forma, o método CMNH-Andersen representa um sistema físico em equilíbrio térmico com um reservatório a temperatura T e um “reservatório” de pressão a pressão P_{ext} . Como um todo, este sistema está isolado do resto do universo.

A determinação da energia livre de Gibbs de um sistema de interesse, usando simulações de DM-LA, é completamente análoga à da energia livre de Helmholtz. A transformação do sistema físico de interesse em sistema de referência pode ser feita através da introdução de uma função de energia potencial dependente do tempo como descrita em (3.3). A integração numérica das equações de movimento (3.21) usando esta função de energia potencial estabelece uma simulação de DM-LA isotérmica-isobárica. Se a transformação for perfeitamente adiabática, a diferença entre as energias livres de Gibbs do sistema físico de interesse e do sistema de referência é igual à mudança da energia interna total após a conclusão da ligação. Conseqüentemente, temos:

$$G_{ref}(P_{ext}, T) - G_{sist}(P_{ext}, T) = H_{P_{ext}, T}^*(t_s) - H_{P_{ext}, T}^*(0), \tag{3.23}$$

onde t_s é o tempo de ligação.

3.4 Estimativa de erros: Influência do sistema de referência e da função de ligação

Nas seções anteriores, mostramos de que maneira os diversos parâmetros térmicos podem ser calculados através de simulação de DM-LA. Porém, todos os métodos são baseados na suposição de que os processos são perfeitamente adiabáticos ou reversíveis. A princípio, esta condição requer tempos

infinitamente longos de ligação. Obviamente, isto não é factível, uma vez que os tempos de computação utilizados para efetuar as simulações de DM são finitos, causando a irreversibilidade intrínseca destes processos. Apesar disto, as trajetórias de DM-LA podem se aproximar da adiabaticidade perfeita, diminuindo as taxas de ligação, sempre respeitando os limites computacionais, através de incrementos do tempo de ligação t_s . Tais incrementos tornam a ligação mais lenta, de modo que os estados de não-equilíbrio permanecem próximos ao equilíbrio e a teoria da resposta linear é válida. Mesmo assim, como vimos na seção 2.2, qualquer processo quase-adiabático está sujeito à produção irreversível de entropia, que aparece na forma de dissipação de energia. Por isso, as relações fundamentais que fornecem a base para a determinação das quantidades térmicas não são válidas e, a princípio, não poderiam ser usadas. Felizmente, para processos de DM-LA quase-adiabáticos, os erros introduzidos pela não-adiabaticidade permanecem pequenos, de modo que estas relações ainda fornecem uma estimativa razoável para as quantidades térmicas.

Como vimos nas seções anteriores, o cálculo das propriedades térmicas através do método de DM-LA baseia-se na determinação da diferença entre os valores iniciais e finais da função de energia interna total. Devido à não-adiabaticidade intrínseca das trajetórias, a estimativa desta diferença está sujeita a dois tipos de erros. Primeiro, temos o erro sistemático devido à dissipação de energia, que é sempre positiva. Com isto, a estimativa da diferença de energia através de uma trajetória de DM-LA é sempre maior que o valor adiabático. O outro erro é de natureza estatística. Se determinamos as diferenças de energia para um número de trajetórias com condições iniciais diferentes, mas a mesma energia inicial, observamos um espalhamento estatístico nas energias finais. A diferença entre as ligações adiabática e a não-adiabática está representada esquematicamente na Figura 3.4.

No caso de ligação adiabática perfeita, a função delta inicial de distribuição de energia é mapeada exatamente na correspondente função delta final de distribuição, geralmente com uma energia diferente. Para a ligação não-adiabática, a função delta inicial de distribuição de energia, se difunde em uma distribuição Gaussiana de largura finita. A média desta Gaussiana

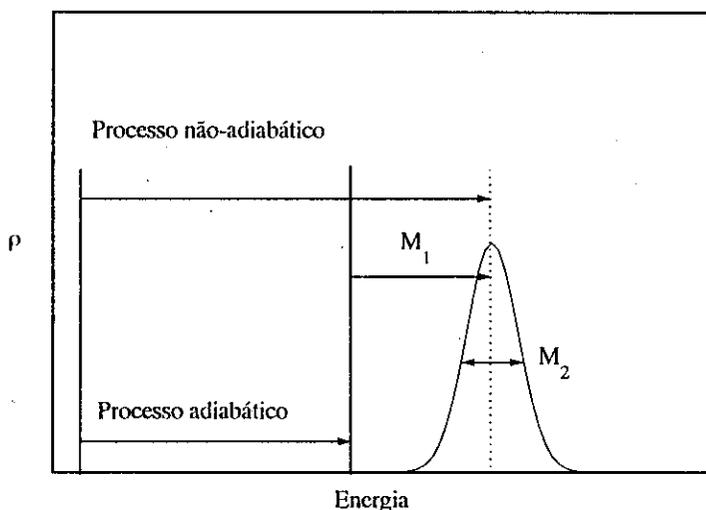


Figura 3.4: *Evolução de uma função δ inicial de distribuição de energia, devido a processos adiabáticos e não-adiabáticos*

é deslocada por uma quantidade M_1 , com relação à função delta final de distribuição adiabática. Este deslocamento representa o erro sistemático do processo e a largura M_2 da distribuição final é o erro estatístico.

Para garantir a confiabilidade quantitativa do método de DM-LA, é de fundamental importância estimar quantitativamente o erro sistemático M_1 e estatístico M_2 . A determinação do erro estatístico M_2 é relativamente simples. A simulação de algumas trajetórias com condições iniciais diferentes, mas com energias iniciais iguais, permite o cálculo da média e do desvio padrão M_2 da distribuição Gaussiana da Figura 3.4. A média, que representa a energia final não corrigida do processo de ligação, precisa ser corrigida para a dissipação de energia M_1 , que é uma tarefa não trivial.

No capítulo 2, deduzimos uma expressão para a dissipação de energia em processos quase-adiabáticos. De acordo com (2.45), a energia dissipada pode ser escrita da forma:

$$E_{diss} = \frac{1}{kT} \int_0^{t_s} dt \left(\frac{d\lambda}{dt} \Big|_t \right)^2 \tau_{corr}(t) \text{var} \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_t. \quad (3.24)$$

Nesta expressão, $\tau_{corr}(t)$ denota o tempo instantâneo de correlação e $\text{var} \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_t$ representa a variância instantânea referente ao ensemble canônico da função

de fase $\partial H/\partial\lambda$, onde H representa a energia interna total. Como podemos constatar através de (3.24), tanto a função de ligação quanto o sistema de referência (através do termo de variância) têm uma contribuição significativa na energia dissipada. Considerando a eficiência computacional, seria melhor escolher o sistema de referência e a função de ligação de maneira tal que a energia dissipada seja mínima. Neste caso, a convergência das simulações de DM-LA com o tempo de ligação se torna a mais rápida e a eficiência computacional do método seria a melhor possível.

Geralmente, poucas opções estão disponíveis para a escolha do sistema de referência. Considerando-se os casos em que o sistema de interesse pertence à matéria condensada, o cristal de Einstein é a escolha mais apropriada. O principal argumento para isto é que o uso deste sistema não provoca discontinuidades ao longo do processo de ligação devido às transições de fase e os correspondentes calores latentes. Ao contrário, se usarmos o gás ideal como sistema de referência no lugar do sólido de Einstein, tais transições serão inevitáveis e a interpretação correta do processo se torna complicada. Na tentativa de diminuir os efeitos da dissipação, é melhor escolher as propriedades vibracionais do cristal de Einstein, de maneira tal que sejam similares às do sistema de interesse. Na prática, isto é realizado escolhendo-se a frequência característica dos osciladores harmônicos da mesma ordem de um dos principais modos de fónon do sistema de interesse.

A princípio, é possível encontrarmos a função de ligação $\lambda(t)$, que minimiza (3.24) para um dado sistema de referência. Considerando a integral de dissipação, vemos que ela é um funcional de λ e $d\lambda/dt$. Desta maneira, temos o problema de encontrar a função $\lambda_m(t)$, sujeita às condições fixas de contorno para $\lambda_m(0)$ e $\lambda_m(t_s)$, que minimiza este funcional. Obviamente, este problema é de natureza variacional e a solução está contida na equação correspondente de Euler-Lagrange. Infelizmente, para a construção desta equação, um significativo esforço computacional é necessário, pois as funções $\tau_{corr}(t)$ e $\text{var}(\partial H/\partial\lambda)_t$, ambas dependentes do tempo através de $\lambda(t)$, precisam ser avaliadas no intervalo de tempo $[0, t_s]$.

A determinação da função $\tau_{corr}(t)$ é uma tarefa trabalhosa. No capítulo 2, vimos que $\tau_{corr}(t)$ representa um tempo de correlação que caracteriza a es-

cala de tempo em que os estados próximos do equilíbrio relaxam em direção ao equilíbrio. Em outras palavras, os $\tau_{corr}(t)$ representam os tempos em que as configurações se retardam em relação à dinâmica instantânea do sistema. O problema agora é encontrar uma maneira apropriada para estimar estes tempos de retardamento. Recentemente, Wood [37] utilizou o princípio de Onsager para realizar este objetivo. O princípio de Onsager estabelece que, quando um sistema está próximo do equilíbrio, qualquer propriedade mecânica A satisfaz:

$$\frac{\Delta A(t)}{\Delta A(0)} = \frac{C(t)}{C(0)}, \quad (3.25)$$

onde

$$\Delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle_{E_0} = \delta A(t) \quad (3.26)$$

corresponde à flutuação espontânea e instantânea, e

$$C(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau d\bar{t} \delta A(\bar{t}) \delta A(\bar{t} + t) \quad (3.27)$$

é a função de auto-correlação temporal no equilíbrio. Desta maneira, podemos medir os tempos de retardamento $\tau_{corr}(t)$ a partir das funções de auto-correlação temporais no equilíbrio da função de fase $\partial H / \partial \lambda$.

Devido ao fato de que as equações de movimento são explicitamente dependentes do tempo através do parâmetro de acoplamento $\lambda(t)$, temos que avaliar estas funções de autocorrelação para um número de instantes diferentes no intervalo $[0, t_s]$. Para podermos ter uma descrição suficientemente precisa da variação temporal dos tempos de retardamento, precisamos efetuar um número suficientemente grande de simulações de equilíbrio de DM, usando os conjuntos instantâneos de equações de movimento, correspondentes a diferentes valores de t (ou $\lambda(t)$) no processo de ligação. A partir destas simulações, podemos determinar, simultaneamente, as variâncias de equilíbrio $\text{var}(\partial H / \partial \lambda)_t$. Posteriormente, podemos resolver a equação de Euler-Lagrange numericamente, de modo a encontrar a função de ligação que minimiza a dissipação. Além disso, podemos calcular a dissipação de energia explicitamente, integrando (3.24) numericamente.

O procedimento descrito acima fornece um método para encontrar a melhor função de ligação possível e avaliar o erro sistemático correspondente

para um dado sistema de referência. Contudo, do ponto de vista computacional, este procedimento é caro, já que, além das simulações de DM-LA que fornecem as estimativas não corrigidas da quantidade térmica desejada, diversas simulações complementares de equilíbrio precisam ser efetuadas, para determinarmos a melhor função de ligação e calcularmos o erro sistemático.

Ao invés de direcionarmos toda a atenção ao problema de encontrar a melhor função de ligação, prova-se muito melhor escolher uma função que tenha certas propriedades globais de simetria. Mostramos agora que, se escolhermos uma função de ligação, cuja derivada temporal seja simétrica com respeito a um espelho posicionado a $t = t_s/2$, será muito mais simples de estimar a energia dissipada em uma simulação de DM-LA. Apesar da dissipação ser geralmente maior que no caso ideal, será muito mais fácil efetuarmos a sua correção, obtendo confiabilidade quantitativa com muito menos esforço computacional. Para exemplificar esta situação, consideremos o processo de ligação adiabática estabelecida através de uma função de ligação com a propriedade de simetria mencionada acima. Um exemplo de tal função é $C_1(x)$:

$$\begin{aligned}\lambda(x) &= \lambda(t/t_s) = C_1(x) \\ &= 1 - x^5(70x^4 - 315x^3 + 540x^2 - 420x + 126)\end{aligned}\quad (3.28)$$

que é mostrada na Figura 3.5, onde x é a variável escalonada t/t_s ; que varia de 0 a 1 para cada processo de ligação. Suponhamos que efetuamos um processo fechado de ligação no qual transformamos a dinâmica do sistema de interesse na do sistema de referência, seguida pelo processo oposto. As diferenças de energia medidas após ambas as fases do processo completo (incluindo dissipação) são ΔW_1 e ΔW_2 , respectivamente. Visto que a derivada temporal da função de ligação tem a propriedade de simetria mencionada acima, é fácil ver através de (3.24) que

$$\begin{aligned}\Delta W_1 &= \Delta E + E_{diss}, \\ \Delta W_2 &= -\Delta E + E_{diss},\end{aligned}\quad (3.29)$$

onde ΔE é o trabalho reversível. Desta forma, a histerese $\Delta W_1 + \Delta W_2$ do processo adiabático completo é exatamente igual a $2E_{diss}$. Ainda que a dissipação possa ser significativa para ambos os estágios e a eficiência do

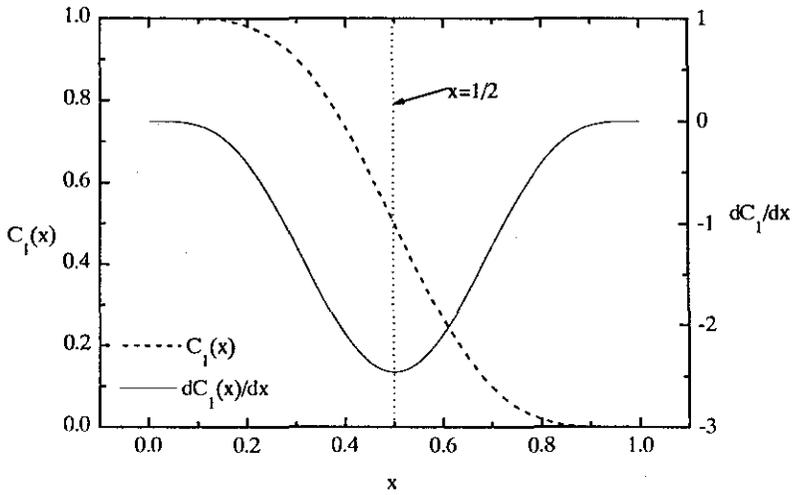


Figura 3.5: A função de ligação $C_1(x)$ e a correspondente derivada temporal que é simétrica com respeito a um espelho posicionada a $t = t_s/2$

processo possa não ser a melhor possível, podemos eliminar o erro sistemático de maneira bastante simples, subtraindo ΔW_1 e ΔW_2 . Este procedimento é bastante eficiente, pois, a princípio, somente duas trajetórias de DM-LA são necessárias.

Capítulo 4

Aplicações

Neste capítulo, apresentamos três aplicações do método de DM-LA. Na primeira seção, aplicamos o método para determinar a diferença de energia livre de Helmholtz entre dois cristais de Einstein com frequências características diferentes. Obviamente, o cálculo da energia livre de uma coleção de osciladores harmônicos clássicos é um problema trivial, mas, no contexto dos nossos estudos, esta aplicação fornece um teste adequado do método de DM-LA, devido à possível comparação dos resultados numéricos obtidos com os resultados exatos analíticos disponíveis. Além disso, esta aplicação fornece um teste do cristal de Einstein como sistema de referência em simulações de DM-LA a temperatura constante. Isto é de fundamental importância, pois o cristal de Einstein é o sistema ideal de referência em casos de aplicação do método a sólidos realísticos.

Na segunda seção, aplicamos o método de DM-LA a temperatura constante para determinar a energia livre vibracional de Helmholtz do cobre perfeitamente cristalino em função da temperatura. A descrição das interações interatômicas entre os átomos de cobre é feita através de um potencial semiempírico baseado no modelo *tight binding*. O sistema de referência utilizado é um cristal de Einstein com a mesma estrutura fcc do cobre e com a frequência característica escolhida de maneira tal que seja da mesma ordem das principais frequências de fônon em cobre cristalino. Em seguida, aplicamos o método de DM-LA a temperatura e a pressão constantes para calcular a energia livre vibracional de formação de uma monovacância em cobre a pressão zero, em função da temperatura. Nas simulações de ligação, as interações de

um único átomo de cobre são lentamente desligadas, formando um defeito pontual simples no cristal. O mesmo modelo *tight binding* é utilizado para a descrição das interações interatômicas.

Na última seção, aplicamos o método de DM-LA a temperatura constante ao problema da transição *brittle-ductile* (TBD) no silício. Determinamos a energia livre de Helmholtz envolvida no processo de nucleação de deslocamentos nos planos (111) *glide* e *shuffle* na estrutura cristalina de diamante. O modelo utilizado para a descrição das interações entre os átomos de silício é um potencial semi-empírico recentemente desenvolvido, cuja forma funcional é motivada teoricamente através de tendências químicas e físicas e é baseado em interações de dois e três corpos.

4.1 Diferença de energia livre de Helmholtz entre dois cristais de Einstein

Nesta seção, apresentamos os detalhes computacionais e os resultados correspondentes obtidos nos cálculos da diferença de energia livre de Helmholtz entre dois cristais de Einstein com frequências características diferentes. O primeiro cristal de Einstein é composto por 100 osciladores harmônicos unidimensionais e iguais, com massas $m = 1$ e frequências características $\omega_1 = 0.5$. O segundo cristal é idêntico ao primeiro, com exceção da frequência característica, que é $\omega_2 = 4$. A unidade de energia térmica kT é escolhida $kT = 1$.

A diferença de energia livre de Helmholtz entre os dois cristais de Einstein foi determinada através do método de DM-LA a temperatura constante, usando a dinâmica CMNH definida pelas equações (3.13) e a função de energia potencial dependente do tempo

$$U_{sw}(\vec{q}, \lambda(t)) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(\lambda(t) \omega_1^2 + (1 - \lambda(t)) \omega_2^2 \right) q_i^2. \quad (4.1)$$

O valor dos momentos de inércia Q_i dos reservatórios térmicos utilizados nas simulações foi escolhido de acordo com a frequência intermediária $\omega = 2$, de

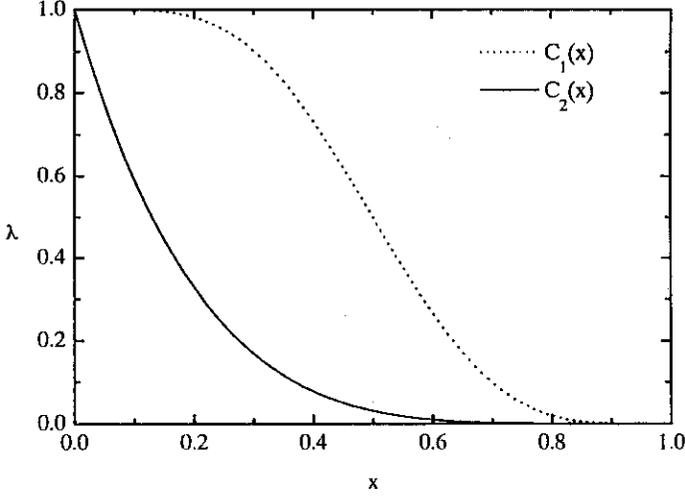


Figura 4.1: Funções de ligação $C_1(x)$ e $C_2(x)$.

modo que

$$Q_i = \frac{kT}{\omega^2} = \frac{1}{4},$$

garantindo que os momentos gerados durante o processo de ligação foram distribuídos de acordo com o ensemble canônico. As equações de movimento do método CMNH foram integrados através do algoritmo *leapfrog* [38], usando um passo de tempo $\Delta t = 0.01$.

Com o objetivo de estudar os efeitos da escolha da função de ligação nos resultados das simulações de DM-LA, consideramos as duas funções de ligação:

$$\lambda(t/t_s) = C_1(t/t_s) = C_1(x) = 1 - x^5(70x^4 - 315x^3 + 540x^2 + 126) \quad (4.2)$$

e

$$\lambda(t/t_s) = C_2(x) = (1 - x)^5. \quad (4.3)$$

que são mostradas na Figura 4.1 e têm características diferentes. A Figura 4.2 mostra a diferença de energia livre de Helmholtz entre os dois cristais de Einstein, dada pela expressão (3.9), para ambas as funções de ligação em função do tempo de ligação t_s . Os erros estatísticos associados a cada tempo de ligação t_s foram estimados através de cinco trajetórias com condições iniciais diferentes.

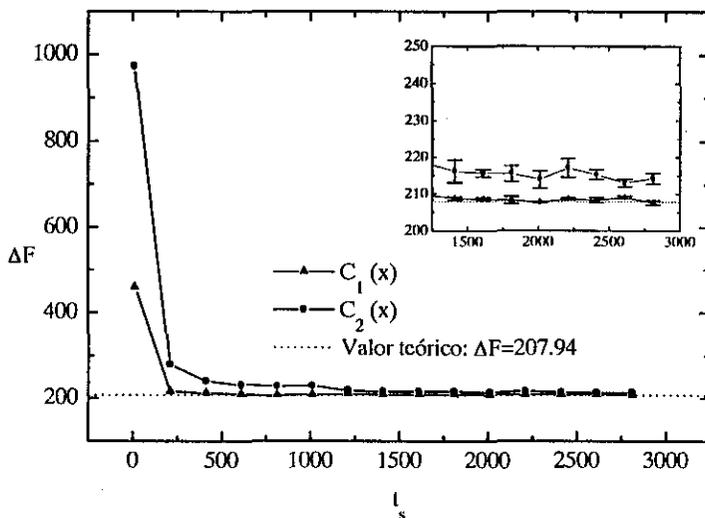


Figura 4.2: Diferença de energia livre de Helmholtz entre dois cristais de Einstein compostos por 100 osciladores harmônicos independentes e iguais, em função do tempo de ligação t_s . Cristal inicial: $m = 1$, $\omega_1 = 0.5$; cristal final: $m = 1$, $\omega_2 = 4$. Unidade da energia térmica: $kT = 1$. Os resultados são mostrados para ambas as funções $C_1(x)$ e $C_2(x)$.

Observamos que o processo de ligação usando a função $C_1(x)$ converge mais rapidamente que o processo estabelecido através de $C_2(x)$. Além disso, vemos que a diferença de energia livre convergida, calculada usando $C_1(x)$, tem uma concordância melhor com o valor analítico

$$\Delta F = 100 \ln \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right) = 207.94,$$

do que a estimativa convergida obtida usando a função $C_2(x)$, que é obviamente mais alta. Aparentemente, a dissipação do processo estabelecido usando a função $C_2(x)$ é maior. Além do erro sistemático devido à dissipação, os erros estatísticos representados pelas barras de erro na Figura 4.2 também são maiores para o cálculo usando a função $C_2(x)$.

Com o objetivo de entender a razão pela qual $C_2(x)$ causa uma dissipação maior do que $C_1(x)$, calculamos a integral de dissipação

$$E_{diss} = \frac{1}{kT} \int_0^{t_s} dt \left(\frac{d\lambda}{dt} \Big|_t \right)^2 \tau_{corr}(t) \text{var} \left(\frac{\partial U_{sw}}{\partial \lambda} \Big|_t \right), \quad (4.4)$$

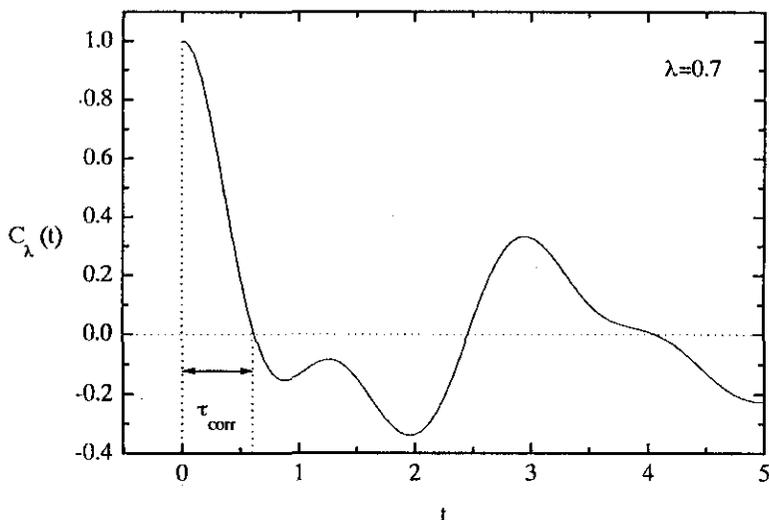


Figura 4.3: Função de autocorrelação temporal $C_\lambda(t)$ para $\lambda = 0.7$

explicitamente, para ambas as funções. O tempo de ligação escolhido para este cálculo foi $t_s = 2800$, o que garante a convergência de ambos os processos. Com a intenção de calcular todos os fatores no integrando da equação (4.4), executamos diversas simulações de equilíbrio a temperatura constante, usando vários valores fixos diferentes do parâmetro de acoplamento λ correspondentes aos diferentes instantes t do processo de ligação. Destas simulações estimamos, em função do parâmetro λ ¹, as variâncias de equilíbrio $\text{var}(\partial U_{sw}/\partial \lambda)$ e calculamos as funções de autocorrelação temporais $C_\lambda(t)$ correspondentes à função de fase $\partial U_{sw}/\partial \lambda$, para determinar os tempos de retardamento τ_{corr} . Como exemplo, mostramos a função de autocorrelação temporal obtida para $\lambda = 0.7$ na Figura 4.3. Definimos o tempo de retardamento como o tempo correspondente à primeira interseção com o eixo de tempo, como indicado na figura. Apesar desta definição, possivelmente, não corresponder ao tempo de retardamento “real”, ela não é ambígua e fornece uma estimativa razoável das ordens de grandeza envolvidas. Na Figura 4.4, representamos graficamente a variância $\text{var}(\partial U_{sw}/\partial \lambda)$ em função de λ . Os círculos representam os dados numéricos determinados através das simulações

¹A conversão da dependência funcional de λ para o tempo t como o variável independente é dada pela função de ligação $\lambda(t)$

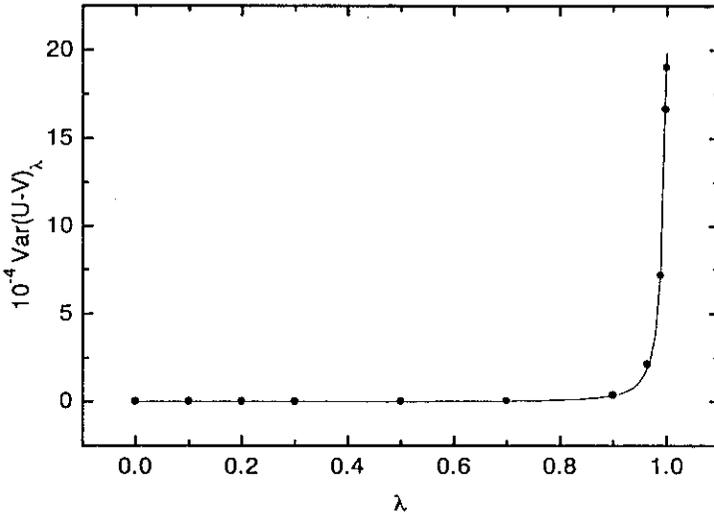


Figura 4.4: $\text{var}(\partial U_{sw}/\partial \lambda)$ em função de λ . Os círculos representam os dados numéricos; a linha representa os valores exatos da expressão (4.5).

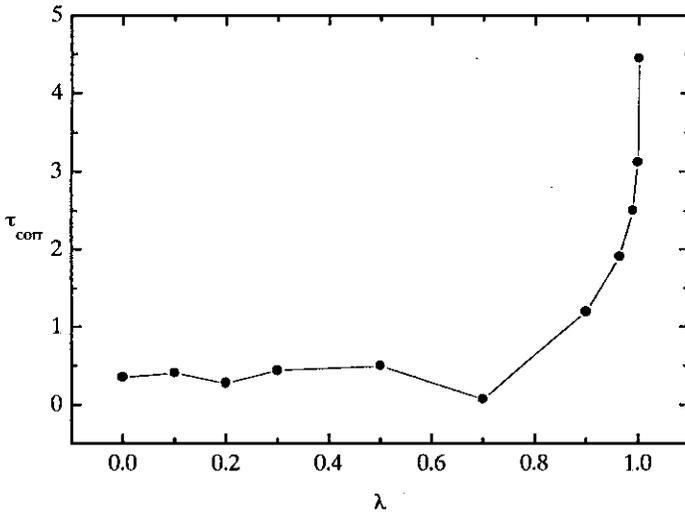


Figura 4.5: Tempos de retardamento τ_{corr} em função de λ .

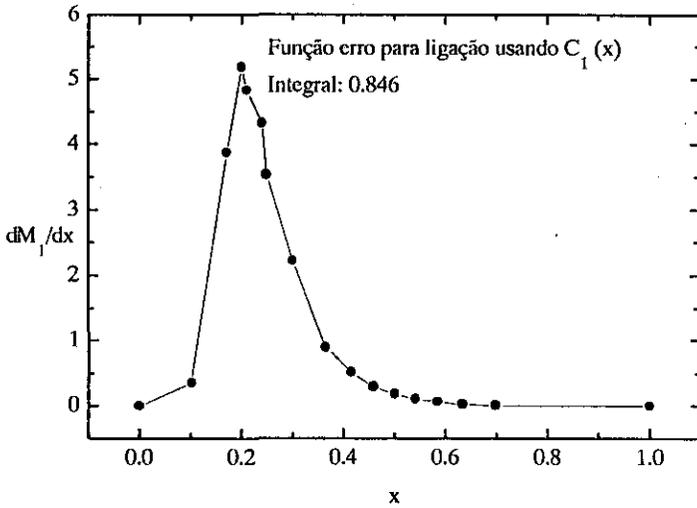


Figura 4.6: Função erro para $C_1(x)$

e a linha representa os valores exatos analíticos, dados pela expressão

$$\text{var} \left(\frac{\partial U_{sw}}{\partial \lambda} \right) = \frac{1}{2} N k^2 T^2 \left(\frac{\omega_1^2 - \omega_2^2}{\lambda \omega_1^2 + (1 - \lambda) \omega_2^2} \right)^2, \quad (4.5)$$

onde ω_1 e ω_2 são, respectivamente, as frequências inicial e final do processo de ligação. A concordância entre os valores exatos e os resultados numéricos é excelente, indicando a confiabilidade das simulações. Na Figura 4.5, apresentamos o tempo de retardamento τ_{corr} em função de λ . Este tempo é maior no início do processo de ligação ($\lambda = 1$) e decresce monotonicamente até o final do processo ($\lambda = 0$). A explicação disto é que, no início do processo, a frequência predominante no sistema é a mais baixa ($\omega_1 = 0.5$) e, ao introduzir a componente com a frequência maior ($\omega_2 = 4$), o sistema precisa de um tempo maior para se ajustar a esta componente mais rápida. Já no final do processo, onde a componente predominante tem a frequência maior ($\omega_2 = 4$), o sistema precisa de um tempo bem mais curto para se ajustar à remoção da componente com frequência baixa ($\omega_1 = 0.5$).

Baseado nos resultados mostrados nas Figuras 4.4 e 4.5, calculamos a função erro (o integrando na expressão (4.4)) em função do tempo t para ambas as funções de ligação. Os resultados são mostrados nas Figuras 4.6 e 4.7. A partir destas figuras, torna-se clara a razão pela qual o processo de ligação baseado na função $C_2(x)$ está sujeito a uma dissipação de energia

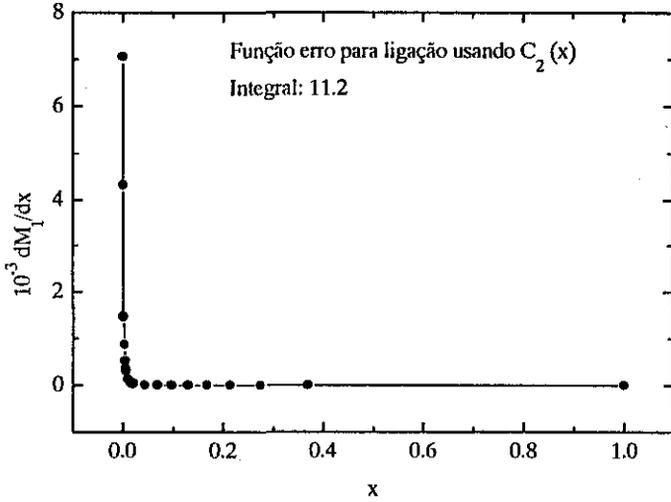


Figura 4.7: *Função erro para $C_2(x)$*

maior que no caso da função $C_1(x)$. Na Figura 4.4, vemos que a variância no início do processo de ligação (próximo a $\lambda = 1$) é o fator predominante na função erro. Devido à propriedade que a derivada tende à zero no início do processo, a função $C_1(x)$ consegue controlar a função erro. A função de ligação $C_2(x)$ tem uma derivada finita no início da ligação e, portanto, não consegue prevenir a quase-singularidade da função erro próximo de $t = 0$. Podemos ver que a escala usada na Figura 4.7 tem um fator 10^3 superior àquela usada na Figura 4.6. Integramos ambas as funções erro entre $t = 0$ e $t = t_s$ com o objetivo de encontrar estimativas para os erros sistemáticos. Para a função $C_1(x)$ também utilizamos a análise de histerese e comparamos o resultado com o cálculo explícito da integral de dissipação. Os resultados são resumidos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: *Resultados das simulações de DM-LA.*

$\lambda(t)$	ΔF não corrigido	M_1 (explícito)	M_1 (histerese)	M_2	ΔF corrigido
$C_1(\tau)$	208.88	0.85	0.70	0.85	208.18 ± 0.85
$C_2(\tau)$	218.1	11.2	-	2.8	206.9 ± 2.8

Podemos ver que o desvio dos resultados numéricos em relação ao valor exato analítico 207.94 é menor que 0.5 % para ambas as funções, o que é uma concordância muito boa e ratifica a confiabilidade quantitativa do método de DM-LA. Além disso, este resultado mostra que o cristal de Einstein funciona bem como sistema de referência em simulações de DM-LA a temperatura constante.

Comparando o desempenho das duas funções de ligação, podemos concluir que, para este caso em particular, a função $C_1(x)$ é melhor que $C_2(x)$, pois a dissipação e o erro estatístico são 10 e 3 vezes menores, respectivamente. Como vimos acima, o motivo desta superioridade é a diferença das derivadas no início do processo entre as duas funções de ligação. Para $C_1(x)$ esta derivada tende a zero, reprimindo a dissipação, enquanto, devido à sua derivada finita, a função $C_2(x)$ causa grandes taxas de dissipação no início do processo. Apesar desta classificação, é importante afirmar que não é possível falar, em termos globais, de “boas” ou “más” funções de ligação. A virtude de uma função de ligação é diferente para cada processo específico de ligação e, a princípio, isto deve ser avaliado para cada caso considerado.

Para concluir, comparamos os dois diferentes cálculos do erro sistemático induzido pelo uso da função de ligação, com a derivada simétrica $C_1(x)$ no processo de ligação: a integração explícita da integral de dissipação e a análise da histerese. Apesar da comparação quantitativa rigorosa não ser justa, devido ao fato de que apenas as ordens de grandeza dos tempos de retardamento na integral de dissipação possam ser estimadas, a diferença entre os dois é pequena, indicando uma boa concordância.

Do ponto de vista computacional, o método da análise da histerese tem uma vantagem óbvia sobre a avaliação explícita da integral de dissipação. Isto deve-se ao fato de que, a princípio, apenas duas trajetórias precisam ser calculadas para a análise da histerese, enquanto o cálculo da integral de dissipação requer muito mais esforço computacional. Neste sentido, como já afirmamos anteriormente, a procura da melhor função de ligação possível para cada situação não é vantajosa. Ao invés disso, é muito mais eficiente usar uma função simétrica como $C_1(x)$, sem considerar quaisquer detalhes do processo de ligação. Desta maneira, indiferentemente do processo específico

considerado, a estimativa do erro sistemático é muito mais simples e rápida.

4.2 Energia livre vibracional de Helmholtz em cobre perfeitamente cristalino

Nesta seção, apresentamos os detalhes e os resultados correspondentes obtidos nas simulações de DM-LA efetuadas para a determinação, em função da temperatura, da energia livre e da entropia vibracional a pressão zero do cobre perfeitamente cristalino. A aplicação do método a um sistema realístico como o cobre é uma expansão natural do trabalho apresentado na seção anterior, onde sistemas idealizados foram considerados. Escolhemos exatamente o cobre como o nosso sistema de interesse, pois é um material muito estudado, tanto teórica quanto experimentalmente, de modo que potenciais interatômicos confiáveis estão à disposição para a descrição das interações atômicas em simulações de DM. Por isso, a aplicação do método de DM-LA ao cobre fornece um teste apropriado do desempenho do método.

Para a descrição das interações entre os átomos de cobre, utilizamos o potencial de muitos-corpos *tight-binding* (TB) de Cleri e Rosato [39], que foi desenvolvido especificamente para os metais de transição e as correspondentes ligas. O potencial é baseado no modelo TB na aproximação do segundo momento, onde a energia coesiva total do sistema pode ser escrita como a soma da energia potencial repulsiva E_R e da energia atrativa de banda E_B :

$$E_{coes} = E_R + E_B. \quad (4.6)$$

Devido ao fato de que a origem da interação repulsiva vem do *overlap* das densidades de carga de átomos vizinhos, esta interação pode ser escrita como uma soma de potenciais repulsivos de pares. No modelo de Cleri-Rosato, este potencial repulsivo é da forma da repulsão iônica de Born-Mayer:

$$E_R(i, j) = A \exp[-p(r_{ij}/r_0 - 1)], \quad (4.7)$$

onde A e p são parâmetros ajustados de acordo com dados experimentais. r_0 é a distância entre primeiros vizinhos na rede cristalina a 0 K e r_{ij} representa a distância interatômica entre os átomos i e j .

A natureza da energia atrativa de banda em metais de transição é diferente daquela dos metais simples, pois a densidade de estados é caracterizada por uma banda d estreita parcialmente preenchida, sobreposta a uma banda $s-p$ larga, típica dos metais simples. Uma tendência notável na série dos metais de transição é a variação aproximadamente parabólica com o número de elétrons d da energia coesiva, do *bulk modulus* e do volume de equilíbrio. O modelo de Friedel [40], que representa a densidade estreita de estados d de forma retangular, reproduziu esta variação parabólica para a energia coesiva, indicando que essas tendências estão ligadas ao preenchimento parcial da banda d . No modelo Cleri-Rosato, a energia atrativa de banda é determinada através da aproximação da segundo momento da densidade local de estados d . Nesta aproximação, a contribuição do sítio i à energia de banda é proporcional à raiz quadrada do segundo momento $\mu_i^{(2)}$

$$E_B^i \propto -\sqrt{\mu_i^{(2)}}, \quad (4.8)$$

onde $\mu_i^{(2)}$ é definido através de

$$\mu_i^{(2)} = \int_{-\infty}^{\infty} (E - \epsilon_i)^2 d_i(E) dE. \quad (4.9)$$

Nesta expressão, ϵ_i é o centro da densidade local de estados d , $d_i(E)$, do átomo i . O segundo momento $\mu_i^{(2)}$ é uma medida da largura desta densidade de estados. De acordo com o teorema de momentos [40, 41], o n -ésimo momento da densidade local de estados do átomo i pode ser escrito como a soma de todos os caminhos de n hops, iniciando e terminando no sítio i . Conseqüentemente, o segundo momento $\mu_i^{(2)}$ é dado pela soma dos quadrados absolutos das integrais de hopping β_{ij} , que representam o hopping de um elétron do sítio i para o j (ou vice-versa):

$$\mu_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} |\beta_{ij}|^2. \quad (4.10)$$

No modelo de Cleri-Rosato, β_{ij} é representada pela função

$$\beta_{ij} = \xi \exp[-q(r_{ij}/r_0 - 1)], \quad (4.11)$$

que incorpora o decaimento rápido destas integrais com a distância interatômica. Os parâmetros ξ e q são escolhidos através de um procedimento de ajuste a

dados experimentais. Combinando as equações (4.11), (4.10) e (4.8), encontramos a contribuição do átomo i à energia de banda:

$$E_B^i = - \left\{ \sum_{j \neq i}^N \xi^2 \exp[-2q(r_{ij}/r_0 - 1)] \right\}^{1/2}. \quad (4.12)$$

No modelo de Cleri-Rosato, a energia coesiva total do sistema é escrita como uma soma das contribuições repulsivas e atrativas, descritas em (4.7) e (4.12), respectivamente:

$$E_{coes} = \sum_{i=1}^N (E_R^i + E_B^i). \quad (4.13)$$

Cleri e Rosato ajustaram esta expressão a valores experimentais da energia coesiva, do parâmetro de rede e das constantes elásticas a $T = 0$ K. Neste procedimento, a somatória sobre j nas equações (4.7) e (4.12) foi limitada aos 5 vizinhos mais próximos. Os valores para os parâmetros de cobre determinados através deste procedimento são: $A = 0.0855$ eV, $\xi = 1.224$ eV, $p = 10.960$ e $q = 2.278$.

O objetivo é calcular a energia livre a pressão zero, do cobre perfeitamente cristalino em função da temperatura. Seria mais conveniente aplicar o método de DM-LA sob condições de temperatura e pressão constantes, incluindo explicitamente os efeitos da expansão térmica. Infelizmente, sob estas condições, o uso do cristal de Einstein, o único sistema de referência apropriado nesta situação, apresenta um problema inconveniente. Como a técnica de DM isotérmica-isobárica permite flutuações no volume, as posições de equilíbrio dos osciladores harmônicos não podem ser mantidas fixas, como em uma simulação a volume constante. Do ponto de vista técnico isto é bastante inconveniente. Para evitar este tipo de problema, efetuamos uma série de simulações de equilíbrio no ensemble isotérmico-isobárico através da dinâmica CMNH-Andersen, com o objetivo de determinar o parâmetro de rede de equilíbrio do cobre perfeito a pressão zero em função da temperatura. Estes parâmetros de rede foram usados em simulações de DM-LA a temperatura e a volume constantes, determinando a energia livre em função da temperatura.

Todas as simulações foram efetuadas usando uma célula computacional composta por 500 átomos posicionados na rede fcc. A célula foi submetida a condições periódicas convencionais para simular a extensão infinita do cristal. As simulações de equilíbrio no ensemble isotérmico-isobárico foram baseadas na técnica CMNH-Anderson (3.21), usando a expressão (4.13) como função de energia potencial para determinar as forças interatômicas. Pelo procedimento de tentativa e erro, o momento de inércia M do pistão foi selecionado em $M = 3.32 \times 10^{10} \text{ kg m}^4$ e os momentos de inércia dos reservatórios térmicos foram escolhidos todos iguais, de acordo com $Q = kT/\omega^2$ e com frequência $\omega = 19.6 \text{ THz}$, que é da ordem das frequências principais de fônon em cobre. As equações de movimento foram integradas através do algoritmo de *leapfrog*, usando um passo de tempo de $\Delta t = 1 \text{ fs}$.

Na Figura 4.8 apresentamos graficamente o parâmetro de rede de equilíbrio a pressão zero do cobre perfeito em função da temperatura, determinado através das simulações de DM de equilíbrio, usando a técnica de CMNH-Andersen. A linha sólida representa os dados experimentais correspondentes [44, 45]. A descrição das interações interatômicas através do potencial Cleri-Rosato resulta em parâmetros de rede que são sistematicamente maiores que os valores experimentais. A uma temperatura de $T = 1300 \text{ K}$, a discrepância é de aproximadamente 2%. O coeficiente de expansão térmica previsto pelo potencial, tem uma discrepância ainda maior com relação às observações experimentais. A uma temperatura de $T = 600 \text{ K}$, o coeficiente dado pelo modelo é $\alpha = 2.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ e o valor experimental correspondente é $\alpha = 1.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, o que representa uma diferença de aproximadamente 15 %. Estes resultados estão em concordância com as observações de Cleri e Rosato no artigo original. Os parâmetros de rede de equilíbrio, determinados através do potencial TB de Cleri e Rosato, foram utilizados nas simulações do DM-LA a temperatura constante, governadas pelas equações (3.13) e pela função de energia potencial dependente do tempo

$$U_{sw}(\vec{q}, \lambda(t)) = \lambda(t) E_{coes} + \frac{1}{2} (1 - \lambda(t)) \sum_{i=1}^N m\omega^2 (\vec{q}_i - \vec{q}_{i, fcc})^2. \quad (4.14)$$

Esta função representa um processo de ligação em que os átomos de cobre (massas m) são transformados em osciladores harmônicos independentes cen-

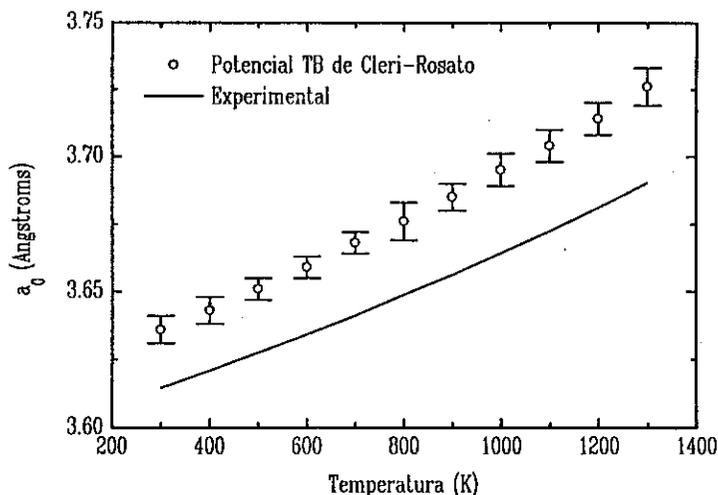


Figura 4.8: *Parâmetro de rede a pressão zero do cobre, em função da temperatura. Os círculos abertos representam dados obtidos através das simulações. A curva sólida representa os dados experimentais das Refs. [44,45]*

trados nos sítios fcc da rede cristalina de cobre. Todos os 500 osciladores tridimensionais têm a mesma frequência característica $\omega = 19.6$ THz. Através desta escolha, feita com o intuito de estabelecer uma convergência razoável, as características vibracionais do sistema de referência permanecem “próximas” às do sistema de interesse. A função de ligação utilizada foi $C_1(x)$. Para estimar a dissipação envolvida no processo, simulamos 5 trajetórias fechadas de ligação para cada temperatura. Os erros sistemáticos que foram encontrados eram menores que 1 % em relação aos valores absolutos das diferenças de energia. Os erros sistemáticos absolutos correspondentes eram desprezíveis e, portanto, não houve necessidade de correção.

A energia livre de Gibbs com relação ao estado padrão a $T = 298$ K e a entropia, calculadas através das simulações, são mostradas nas Figuras 4.9 e 4.10. A entropia foi calculada diretamente através dos resultados da energia livre de Gibbs das simulações de ligação e as entalpias determinadas nas simulações de equilíbrio usadas para a determinação dos parâmetros de rede de equilíbrio. Os dados da energia livre no gráfico foram calculados como médias das 5 trajetórias independentes de ligação, usando um tempo

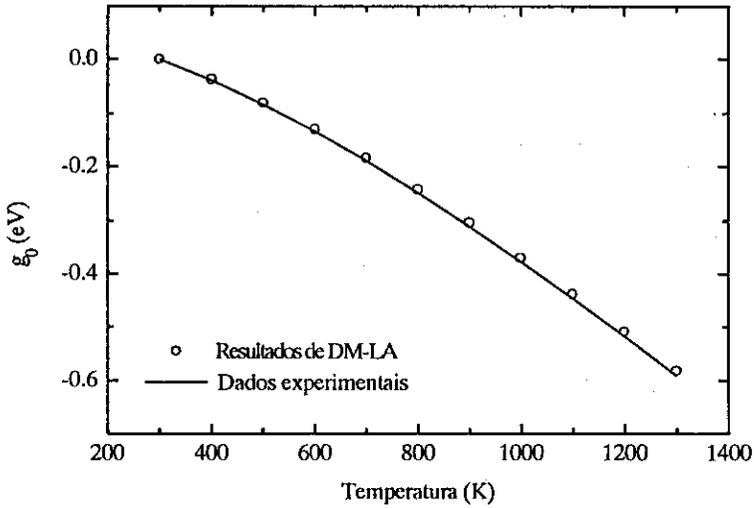


Figura 4.9: Energia livre de Gibbs g_0 a pressão zero com relação ao estado padrão à $T = 298$ K de um átomo no cobre perfeitamente cristalino em função da temperatura. Os círculos representam os dados obtidos nas simulações; a curva sólida representa os dados experimentais correspondentes à Ref. [46]

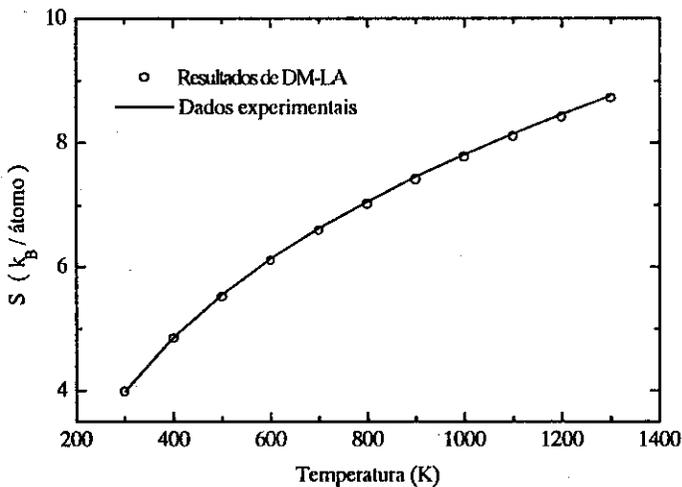


Figura 4.10: Entropia S a pressão zero, de um átomo no cobre perfeitamente cristalino em função da temperatura. Os círculos representam os dados obtidos nas simulações; a curva sólida representa os dados experimentais correspondentes à Ref. [46]

de ligação $t_s = 8.65$ ps para cada temperatura. Não incluímos barras de erro (representando os erros estatísticos) porque elas são menores que os símbolos usados no gráfico. O tempo necessário para a simulação de uma trajetória de ligação numa máquina Digital Alpha 3000/900 foi de aproximadamente 70 minutos. A concordância com os dados experimentais [46] é excelente em toda a extensão do eixo de temperatura. A maior discrepância é de aproximadamente 1.5 % para a energia livre e menor que 1 % para a entropia, a $T = 1300$ K.

4.3 Energia livre vibracional de formação da monovacância em cobre

Na seção anterior, aplicamos o método de DM-LA à determinação de energias no cobre perfeitamente cristalino. Agora, descrevemos a determinação da energia livre vibracional envolvida na criação de um defeito simples em cobre, a monovacância. Contribuições devidas à entropia configuracional não são consideradas.

A energia livre de Gibbs g^f de formação de uma monovacância é definida como:

$$g^f = G(N, p, T, n = 1) - G(N, p, T, n = 0). \quad (4.15)$$

Nesta definição, N representa o número de átomos presentes no sistema, que consideramos ser muito grande, p é a pressão, T é a temperatura e n é o número de sítios desocupados da rede cristalina. Para poder calcular esta energia de formação através de DM-LA, precisamos estabelecer um processo de LA em que o estado termodinâmico do sistema é modificado de acordo com

$$(N, p, T, 0) \rightarrow (N, p, T, 1). \quad (4.16)$$

Numa situação prática de simulação DM, não é factível projetar tal processo. A razão é que a introdução de um sítio desocupado, mantendo fixo o número de átomos, resulta em alterações de simetria que não podem ser representadas em uma célula computacional sujeita a condições periódicas de contorno. Por causa deste problema não podemos determinar os parâmetros de formação de vacância de forma direta. Ao invés disso, podemos definir processos de LA que representam transformações

$$(N, p, T, 0) \rightarrow (N - 1, p, T, 1), \quad (4.17)$$

onde as interações de um único átomo, associado a um dado sítio da rede cristalina, são desligadas, introduzindo um sítio desocupado e reduzindo em uma unidade o número de átomos no sistema. Efetuando tais transformações de maneira adiabática, a temperatura e a pressão constantes, a diferença de

energia livre de Gibbs

$$\Delta G^S = G(N - 1, p, T, 1) - G(N, p, T, 0) \quad (4.18)$$

entre os respectivos estados termodinâmicos pode ser determinada de maneira simples. Observamos que ΔG^S pode ser identificado como o potencial químico $\mu(p, T)$. A relação entre a energia de formação g^f e ΔG^S pode ser vista lembrando que a definição expressa em (4.15) é estabelecida no limite termodinâmico para valores grandes de N . Desta maneira, também podemos escrever esta definição como

$$g^f = G(N - 1, p, T, 1) - G(N - 1, p, T, 0). \quad (4.19)$$

Combinando as expressões (4.15), (4.18) e (4.19) é simples ver que

$$g^f = \Delta G^S + g_0, \quad (4.20)$$

onde

$$g_0 = G(N, p, T, 0) - G(N - 1, p, T, 0) \quad (4.21)$$

representa a energia livre de Gibbs de um átomo de cobre no material perfeitamente cristalino.

Efetuamos simulações de transformações reversíveis da forma expressa em (4.17) para o cobre em função da temperatura. Utilizamos o potencial TB de Cleri-Rosato (4.13) para a descrição das interações interatômicas entre os átomos de cobre. Para a realização da criação de uma vacância no cristal, introduzimos parâmetros de acoplamento λ_i na expressão da energia coesiva total do sistema. As contribuições repulsivas e atrativas de átomo i à energia foram modificadas de acordo com

$$E_R^i(\vec{\lambda}) = \lambda_i \sum_{j \neq i}^N \lambda_j A \exp[-p(r_{ij}/r_0 - 1)] \quad (4.22)$$

e

$$E_B^i(\vec{\lambda}) = - \left\{ \lambda_i \sum_{j \neq i}^N \lambda_j \xi^2 \exp[-2q(r_{ij}/r_0 - 1)] \right\}^{1/2}. \quad (4.23)$$

Nestas expressões, $\vec{\lambda}$ é um vetor contendo todos os parâmetros de acoplamento. A energia coesiva total do sistema é dada por:

$$E_{coes}(\vec{\lambda}) = \sum_{i=1}^N (E_R^i(\vec{\lambda}) + E_B^i(\vec{\lambda})). \quad (4.24)$$

O parâmetro de acoplamento λ_i , que varia entre 0 and 1, determina em que grau o átomo i interage com os outros átomos. Quando $\lambda_i = 1$, o átomo i interage de maneira completa com os outros átomos, enquanto quando $\lambda_i = 0$, nenhuma interação existe e o átomo i pode ser considerado livre.

A simulação do processo de formação de uma vacância foi realizado através da técnica de DM-LA a temperatura e a pressão constantes, usando as equações de movimento do método CMNH-Andersen (3.21) e a função de energia potencial dependente do tempo

$$U_{sw}(\vec{q}, \lambda_1(t)) = E_{coes}(\lambda_1(t)) + \frac{1}{2} (1 - \lambda_1(t)) m\omega^2 (\vec{q}_1 - \vec{q}_{1,fcc})^2. \quad (4.25)$$

Esta função representa o processo em que as interações do átomo com índice 1 são desligadas lentamente, transformando o átomo de cobre em um oscilador harmônico tri-dimensional independente, com frequência característica $\omega = 19.6$ THz. Com este objetivo, o parâmetro de acoplamento λ_1 correspondente ao átomo 1, varia com o tempo de acordo com a função de ligação $C_1(x)$ e os outros parâmetros de acoplamento são mantidos fixos no valor de 1.

Como na seção anterior, a célula computacional usada é composta por 500 átomos, o que é grande suficiente para evitar interações de primeira ordem entre as imagens periódicas da vacância e diminuir os erros devido ao tamanho finito do sistema. As equações de movimento foram integradas usando um passo de tempo de $\Delta t = 1$ fs. Os valores dos momentos de inércia M e Q empregados nestas simulações são os mesmos usados na seção anterior.

Para uma escolha apropriada do tempo de ligação t_s , e para avaliar os efeitos da dissipação, calculamos a média de 20 trajetórias individuais fechadas para diferentes tempos t_s , usando a função $C_1(x)$. O tempo necessário encontrado para a convergência do processo foi da ordem de 2 ps, o que é relativamente curto. O erro sistemático encontrado nas trajetórias foi desprezível. Os valores da histerese de energia encontrados para as 20 trajetórias foram aleatoriamente positivas e negativas, indicando que o erro sistemático era menor do que o ruído numérico nos resultados, devido às pequenas diferenças de energia consideradas (~ 1 eV para o sistema total de 500 átomos).

As diferenças ΔG^S a pressão zero em função da temperatura foram determinadas através do cálculo da média de 20 trajetórias individuais de ligação

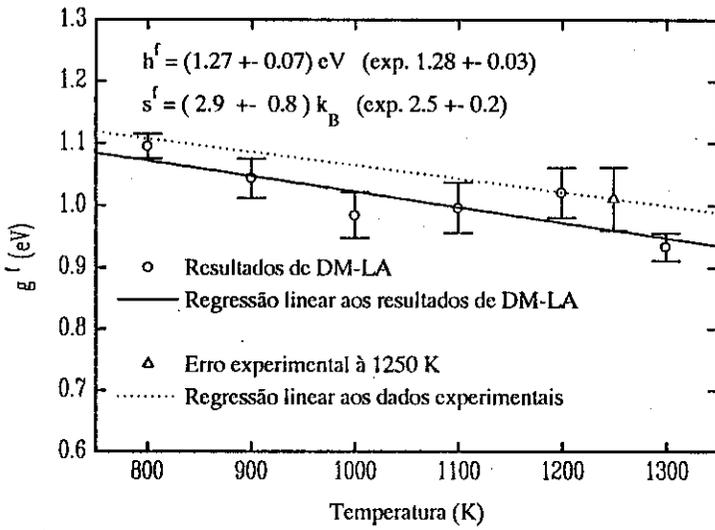


Figura 4.11: Energia livre de Gibbs a pressão zero associada à formação de uma vacância no cobre em função da temperatura. A reta pontilhada é um ajuste de regressão linear aos dados experimentais da Ref. [44]. A reta sólida é uma regressão linear aos resultados das simulações. O triângulo representa um resultado experimental, que foi incluído no gráfico para indicar a ordem de grandeza dos erros experimentais.

com um tempo de ligação $t_s = 2.5$ ps. A Figura 4.11 mostra a energia livre de Gibbs a pressão zero associada à formação de uma vacância no cobre em função da temperatura calculada através da relação (4.20). A reta traçada representa um ajuste de regressão linear aos dados experimentais [44], de acordo com a expressão

$$g^f = h^f - T s^f, \quad (4.26)$$

onde h^f e s^f são a entalpia e entropia de formação respectivamente. O triângulo representa um resultado experimental, o qual foi incluído no gráfico para indicar a ordem de grandeza dos erros experimentais. Devido à dependência linear de g_f com relação a temperatura, h^f e s^f são independentes da temperatura. Apesar do espalhamento dos dados e das largas barras de erro causados pelo grande ruído numérico, os resultados do método de DM-LA têm uma concordância boa com os dados experimentais. A entalpia e a entropia de formação encontradas através das simulações, (1.27 ± 0.07) eV e

$(2.9 \pm 0.8)k$, respectivamente, são bastante próximas dos dados experimentais $((1.28 \pm 0.03) \text{ eV}$ e $(2.5 \pm 0.2)k$, respectivamente). Neste ponto, uma comparação com os resultados obtidos por Zhao, Najafabadi e Srolovitz [8] é interessante. Eles determinaram os parâmetros de formação de uma vacância em cobre a partir do método harmônico local (HL), usando potenciais *embedded atom*, que mostraram fornecer uma boa descrição das interações interatômicas em cobre [42, 43]. As suas estimativas da entalpia e da entropia de formação de vacância em cobre foram 1.29 eV e 0.9 k , respectivamente. A entalpia de formação está em boa concordância com os resultados de DM-LA e os dados experimentais. Porém, a entropia de formação é muito menor que o valor obtido com o método de DM-LA. Esta discrepância é provavelmente causada porque o método HL despreza quaisquer efeitos anarmônicos que na presença de uma vacância podem se tornar importantes. O método de DM-LA inclui todos estes efeitos e, conseqüentemente, fornece uma estimativa melhor da entropia de formação.

4.4 Transição *Brittle-Ductile* em silício

Nesta seção, aplicamos o método de DM-LA ao problema da transição *Brittle-Ductile* (TBD) em silício. No silício, uma transição brusca de comportamento quebradiço (*brittle*) a maleável (*ductile*) é observada a uma temperatura de 873 K [18, 19]. A TBD em um material cristalino está relacionada a uma mudança drástica das propriedades mecânicas. Esta modificação está intimamente ligada à questão de como a ponta de uma fissura aguda reage à aplicação de tensões externas. O problema da TBD é de considerável interesse, tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico e tem recebido uma atenção substancial nos últimos anos.

Em materiais maleáveis, as tensões induzem a nucleação de deslocações móveis na ponta de uma fissura aguda, causando o abrandamento da ponta da fissura. Conseqüentemente, a ponta da fissura não consegue se propagar e o material pode ser considerado resistente. Materiais quebradiços mostram um comportamento completamente diferente. As tensões não induzem a nucleação de deslocações móveis e, portanto, a fissura se propaga através do

material, causando a fratura de maneira caótica.

Recentemente, vários estudos teóricos, considerando a probabilidade de emissão de deslocações móveis a partir de uma fissura aguda em função de pressão externa, foram publicados por Rice e colaboradores [47-51]. A análise destes pesquisadores considera a emissão de deslocações a partir de uma fissura aguda, na abordagem do conceito de tensão de Peierls. Nesta análise, a energia de empilhamento instável, γ_{us} , foi identificada como uma medida da resistência à nucleação de deslocações a partir de uma fissura aguda. A energia de empilhamento instável é definida como a barreira mais baixa a ser atravessada, quando uma parte de um cristal perfeito desliza com respeito à outra parte sobre um plano de referência de interesse, completando um deslocamento total igual a um vetor de rede. A configuração de falha de empilhamento instável (FEI), correspondente a γ_{us} , é um extremo da superfície de energia da falha de empilhamento generalizada (FEG), $\gamma(\vec{f})$. Esta superfície determina o excesso de energia, por unidade de área, de um deslocamento relativo \vec{f} das duas metades infinitas do cristal sobre o plano de deslizamento.

Infelizmente, a energia de empilhamento instável γ_{us} não pode ser determinada experimentalmente e, por isso, o cálculo explícito é necessário para obter informações com respeito a este parâmetro. Para esta finalidade, dois caminhos distintos, ambos de natureza atomística, são disponíveis. O primeiro é baseado em uma descrição quântica de primeiros princípios das energias do sistema de interesse. O outro conta com o uso de potenciais interatômicos semi-empíricos. A vantagem de métodos de primeiros princípios é que estes são livres de parâmetros e fornecem uma descrição quântica completa das configurações. Por outro lado, o esforço computacional envolvido é uma séria desvantagem. O cálculo das propriedades do estado fundamental a 0 K é, em geral, bem demorado e a inclusão de efeitos ligados a temperatura finita é ainda mais exigente. De acordo com este ponto de vista, o uso de potenciais semi-empíricos, que descrevem a energia de uma configuração com uma simples função das coordenadas das partículas, é mais eficiente. Um exemplo muito recente de uma aplicação bem sucedida do uso de um potencial semi-empírico para a descrição do processo de abrandamento

da ponta de uma fissura aguda em um material maleável como o cobre foi publicado por Zhou *et al* [52]. Neste trabalho, este processo foi simulado dinamicamente através da técnica de DM, usando uma célula computacional contendo 35×10^6 átomos. Não obstante este caso particular, para muitos outros materiais não existe um potencial semi-empírico adequado e o uso das técnicas de primeiros princípios ainda é necessário.

Kaxiras e Duesbery [21] e Juan e Kaxiras [22] utilizaram a abordagem da energia de empilhamento instável para estudar a energética envolvida na nucleação de deslocações a partir da ponta de uma fissura no silício. Com este objetivo, eles analisaram as configurações de FEG em planos de deslizamento $\{111\}$ em silício na estrutura de diamante. Nesta estrutura, existem dois tipos distintos de planos de deslizamento $\{111\}$, denominados conjuntos “*glide*” e “*shuffle*”, para a nucleação de deslocações. Sobre os planos do conjunto *shuffle*, a nucleação de deslocações é mais fácil do que sobre os planos do conjunto *glide*, mas a mobilidade delas é mais baixa. Esta mobilidade é maior no conjunto de planos *glide*.

Kaxiras e Duesbery utilizaram cálculos de primeiros princípios a 0 K , baseados na teoria de funcional densidade (TFD), para determinar a superfície de energia de FEG e a energia de empilhamento instável correspondente γ_{us} , para ambos os conjuntos de planos *glide* e *shuffle* no silício. Nas configurações de FEI, tanto a relaxação atômica quanto a do volume foram levadas em conta. Os resultados destes cálculos indicaram que o valor de γ_{us} referente ao conjunto de planos *glide* é maior do que o referente ao conjunto de planos *shuffle*. Este resultado sugere que a nucleação de deslocações acontece preferencialmente nos planos *shuffle*, o que, devido à baixa mobilidade das deslocações nestes planos, implica um comportamento quebradiço.

Com o objetivo de estudar a influência dos efeitos de temperatura e pressão finitas, a energia livre de Gibbs associada a γ_{us} , que é um parâmetro estático de 0 K , tem de ser considerada. Conseqüentemente, a entropia associada às configurações de FEI precisa ser incluída nos cálculos. Kaxiras e Duesbery utilizaram a teoria das taxas de transição de estados de Vineyard [23] para estimar a entropia em função da temperatura, usando a superfície de FEG estático a 0 K , $\gamma(\vec{f})$. Na determinação desta superfície, a relaxação

atômica não foi levada em conta. A teoria de Vineyard é, basicamente, uma aproximação harmônica à teoria das taxas de transição de estados [53], de modo que contribuições anarmônicas à entropia são omitidas.

Os resultados indicaram que a entropia associada à configuração de FEI referente ao conjunto de planos *glide* é maior do que a referente ao conjunto de planos *shuffle*. Visto que a entropia entra na expressão da energia livre com um sinal negativo, a energia livre associada à nucleação de deslocamentos pode, sob certas condições críticas, se tornar *mais baixa* para o conjunto *glide* (deslocamentos móveis). Kaxiras e Duesbery construíram um diagrama de fase, comparando as energias livres associadas à nucleação de deslocamentos referentes aos conjuntos *shuffle* e *glide* em função da temperatura e da tensão de tração. Este diagrama indica uma transição do conjunto *shuffle* para o *glide*, para temperaturas da ordem de $10^3 K$ e tensões de tração da ordem de 30 kbar. Mais tarde, Juan e Kaxiras melhoraram estes cálculos, incluindo a relaxação atômica completa da superfície de energia de FEG, permitindo uma avaliação mais precisa das entropias associadas às configurações de FEI. O diagrama de fase correspondente indica transições para temperaturas da ordem de $10^3 K$ e tensões de tração da ordem de 10 kbar.

Como mencionamos anteriormente, todos os cálculos efetuados por Kaxiras e Duesbery e Juan e Kaxiras foram baseados numa descrição quântica de primeiros princípios das configurações de FEI. A razão pela qual eles usaram este tipo de técnica foi porque os potenciais semi-empíricos disponíveis na época dos trabalhos não foram desenvolvidos para fornecer uma descrição apropriada das propriedades estruturais complexas de defeitos extensos no silício.

Há muito pouco tempo, um novo potencial semi-empírico para o silício foi desenvolvido por Justo, Bazant, Kaxiras, Bulatov e Yip (JBKBY) [24]. Este potencial foi projetado com objetivo de fornecer uma boa descrição de vários defeitos extensos no silício. O nosso objetivo é utilizar este potencial para o estudo da TBD no enfoque da teoria de Rice e comparar os resultados com aqueles obtidos através dos cálculos de primeiros princípios de Kaxiras e Duesbery e Juan e Kaxiras. Aplicamos o método de simulação de DM-LA a temperatura constante, para determinar as energias livres associadas

às configurações de FEI de ambos os conjuntos de planos de deslizamento $\{111\}$ no silício em função da temperatura. Usando este método, todos os efeitos dinâmicos e anarmonicidades são incluídos sem um significativo custo computacional adicional. A comparação dos resultados com aqueles dos trabalhos da TFD fornece um teste interessante para o potencial JBKBY e poderá oferecer algumas noções referentes à influência de anarmonicidades na TBD no silício.

O restante desta seção está organizada da seguinte maneira. Na primeira subseção, fornecemos uma descrição mais detalhada dos conceitos mencionados na introdução acima. Discutimos os conceitos da superfície de energia de FEG e a correspondente configuração de FEI e indicaremos as diferenças configuracionais entre os conjuntos *glide* e *shuffle* correspondentes aos planos de deslizamento $\{111\}$ na estrutura de diamante. Na segunda subseção, discutimos alguns detalhes referentes ao novo potencial semi-empírico JBKBY para o silício utilizado nas simulações. Em seguida, descrevemos a organização específica das células computacionais e as medidas técnicas necessárias para a simulação das configurações de FEI no silício. Na quarta subseção, descrevemos todos os detalhes das simulações preliminares e as simulações de DM-LA efetuadas para a determinação das energias livres associadas às configurações de FEI. Finalmente, apresentamos os resultados destes cálculos e comparamos estes com os resultados da TFD de Kaxiras e Duesbery e Juan e Kaxiras.

4.4.1 Configurações de falha de empilhamento instável nos planos de deslizamento $\{111\}$ do silício

No trabalho recente de Rice [47], a energia de empilhamento instável γ_{us} foi identificada como uma medida da resistência à nucleação de deslocações a partir da ponta de uma fissura aguda. De acordo com a definição, γ_{us} é a barreira mais baixa a ser atravessada, quando uma parte de um cristal perfeito desliza com respeito a outra parte, sobre um plano de referência de interesse, completando um deslocamento total igual a um vetor de rede. A configuração de FEI com energia γ_{us} é um extremo da denominada superfície

de energia de falha de empilhamento generalizado (FEG). Esta superfície de energia descreve o excesso de energia, por unidade de área, em função do vetor de deslocamento relativo \vec{f} que separa as duas metades cristalinas perfeitas ao longo do plano de deslizamento referencial. Esta superfície de energia de FEG é representada pela função $\gamma(\vec{f})$. Para ilustrar estas idéias, consideramos a Figura 4.12. Na parte a), temos uma estrutura cristalina cubica simples, com parâmetro de rede a_0 . Suponhamos que introduzimos um corte no cristal ao longo da linha tracejada e deslocamos, paralelamente a esta linha, a metade superior com relação à inferior sobre uma distância δ . Na parte b), mostramos a configuração atingida após um deslocamento de $\delta = a_0/2$. Na parte c), temos a configuração associada a um deslocamento $\delta = a_0$ e que corresponde à estrutura de rede cristalina perfeita. O gráfico na parte d) mostra o excesso de energia por unidade de área γ , em função do deslocamento δ da parte superior em relação à parte inferior. Em outras palavras, este gráfico representa a “superfície” unidimensional de energia de FEG para deslocamentos paralelos à linha tracejada. Na configuração cristalina original, representadas pelas situações mostradas em a) e c), esta energia é, obviamente, igual à zero. Mas, na situação mostrada na parte b), esta energia atinge o máximo. Exatamente neste ponto, criamos uma configuração de FEI.

Agora investigamos a estrutura de diamante do silício cristalino e estudamos as propriedades dos planos de deslizamento $\{111\}$. Consideremos a figura 4.13, onde uma projeção no plano $(10\bar{1})$ da estrutura de diamante do silício é mostrada. A direção vertical coincide com a direção cristalográfica $\langle 111 \rangle$ e a horizontal corresponde à direção $\langle 1\bar{2}1 \rangle$. A direção perpendicular ao papel é a direção $\langle 10\bar{1} \rangle$. Os planos de deslizamento $\{111\}$ são os planos perpendiculares à direção cristalográfica $\langle 111 \rangle$. Observando a figura, torna-se claro que existem dois tipos possíveis de planos de deslizamento $\{111\}$ na rede de diamante do silício. O primeiro refere-se ao conjunto de planos que cortam as ligas covalentes paralelas à direção $\langle 111 \rangle$. Este conjunto, denominado *shuffle*, separa planos com uma distância interplana igual ao comprimento de uma ligação covalente e quebra uma ligação por átomo. O outro conjunto, denominado *glide*, separa planos com uma

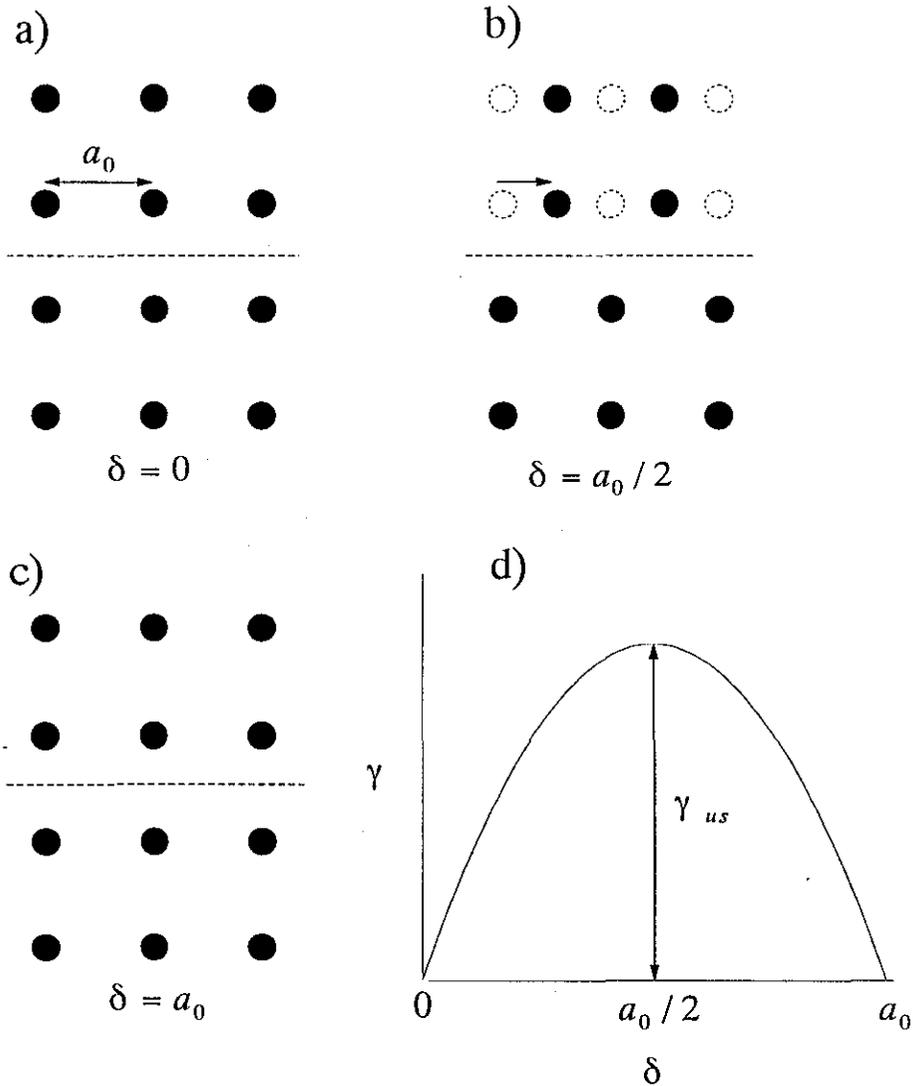


Figura 4.12: Representação esquemática unidimensional da “superfície” de energia da falha de empilhamento generalizada (FEG) para uma estrutura cúbica simples com parâmetro de rede a_0 . a) Estrutura cristalina perfeita sem deslizamento. b) A configuração de FEI correspondente ao deslizamento $\delta = a_0/2$. c) Deslizamento $\delta = a_0$ correspondente à estrutura da rede cristalina perfeita. d) Energia de excesso γ em função do deslizamento δ . O extremo γ_{us} representa a energia da configuração de FEI.

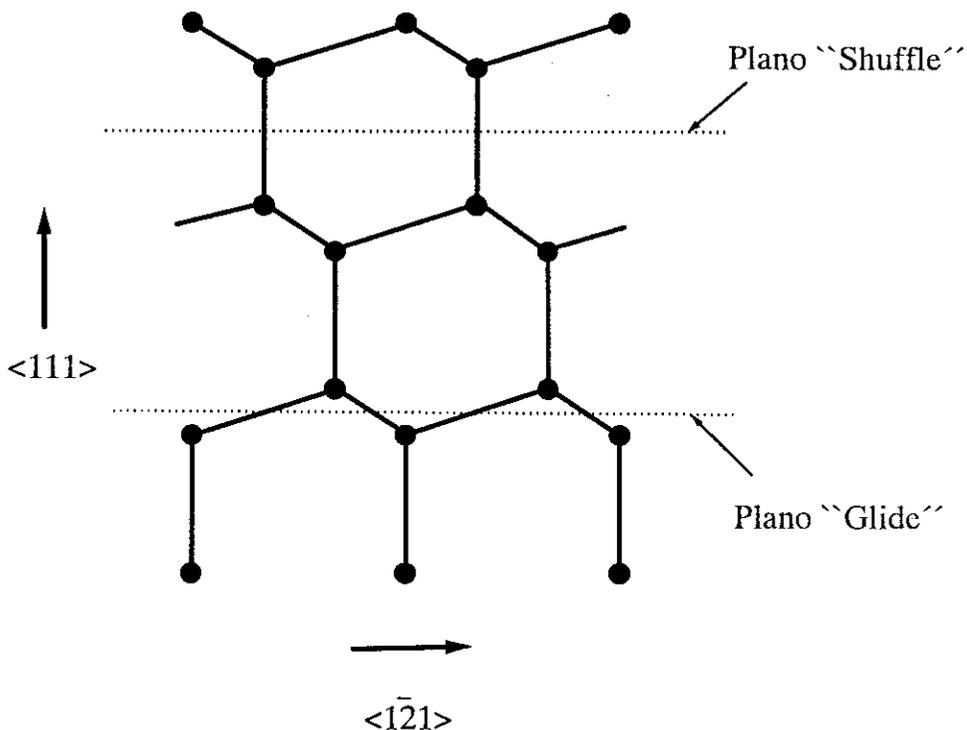


Figura 4.13: A estrutura cristalina de diamante do silício.

distância interplanar igual à $1/3$ do comprimento de uma ligação covalente e quebra 3 ligações por átomo.

Estamos interessados nas configurações de FEI de ambos os conjuntos de planos de deslizamento. Para ilustrar as correspondentes configurações de deslizamento, mostramos as superfícies de energia de FEG calculadas por Juan e Kaxiras através da TFD. A Figura 4.14 mostra a superfície de energia de FEG (Jm^{-2}) do conjunto *shuffle*, incluída a relaxação atômica total. Os vetores de deslocamento correspondentes aos quatro cantos e ao centro do plano (111) mostrado representam os vetores de rede. Conseqüentemente, a energia de excesso nestes pontos é igual a zero. A configuração de FEI é formada quando uma parte do cristal é deslocada, com relação à outra, de acordo com o vetor de deslocamento $\vec{f} = \frac{1}{4}[10\bar{1}]a_0$ (a_0 constante de rede). No gráfico, este ponto está posicionado exatamente no centro do eixo $\langle 10\bar{1} \rangle$. A superfície relaxada de energia de FEG do conjunto *glide* é mostrada na Figura 4.15. A configuração de FEI é formada quando uma parte do cristal

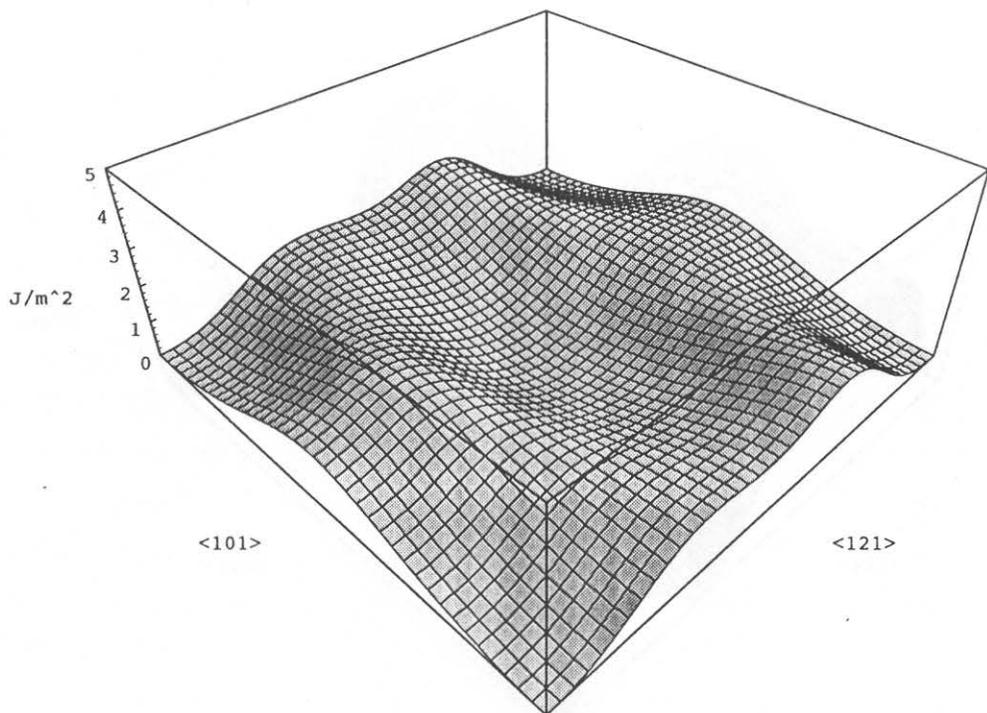


Figura 4.14: Superfície relaxada de energia de FEG do conjunto shuffle. A configuração de FEI é formada quando uma parte do cristal é deslocada com relação à outra, de acordo com o vetor de deslocamento $\vec{f} = \frac{1}{4}[10\bar{1}]a_0$ (a_0 constante de rede).

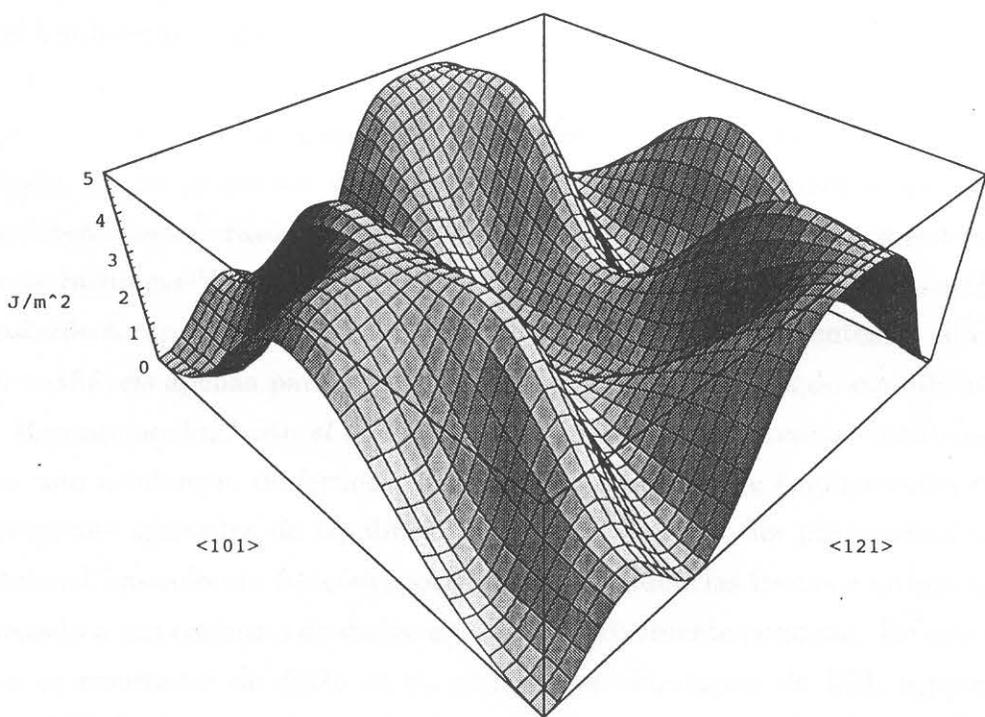


Figura 4.15: Superfície relaxada de energia de FEG do conjunto glide. A configuração de FEI é formada quando uma parte do cristal é deslocada com relação à outra, de acordo com o vetor de deslocamento $\vec{f} = \frac{1}{12}[1\bar{2}1]a_0$.

é deslocada, com relação à outra, de acordo com o vetor de deslocamento $\vec{f} = \frac{1}{12}[1\bar{2}1]a_0$. Na figura, este ponto está localizado em 1/6 do eixo $\langle 1\bar{2}1 \rangle$. Os valores relaxados da energia de FEI γ_{us} são 1.84 e 2.51 J m⁻² para os conjuntos *shuffle* e *glide*, respectivamente.

4.4.2 O potencial interatômico semi-empírico JBKBY para o silício

Nesta subseção, dedicamos a atenção ao novo potencial interatômico semi-empírico para o silício, utilizado para o cálculo das energias livres das configurações de FEI em planos de deslizamento {111}. Durante a última década, foram propostos vários potenciais semi-empíricos para a descrição das interações interatômicas no silício. Os mais importantes são os potenciais de Stillinger-Weber [54] e Tersoff [55–57]. Embora esses potenciais têm mostrado a capacidade de descrever várias configurações diferentes no silício, são confiáveis apenas para descrever configurações próximas do equilíbrio.

Recentemente, Justo *et al* [24] propuseram um novo potencial semi-empírico com a intenção de fornecer uma melhor descrição de configurações relativamente afastadas do equilíbrio. Com este objetivo eles propuseram um potencial baseado em funções motivadas por tendências físicas e químicas e ajustado a um conjunto de dados *ab initio* relativamente pequeno. De acordo com os resultados de Justo *et al*, obtidos por simulações de DM, o potencial JBKBY é o primeiro capaz de descrever as propriedades de núcleo de deslocações parciais de 30° e 90° no conjunto *glide* de planos {111} no silício.

O potencial é composto por uma soma de termos de interação de dois e três corpos, incluindo explicitamente o número de coordenação Z_i :

$$E_{JBKBY} = \sum_{i \neq j} V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j, Z_i) + \sum_{i < j < k} V_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k, Z_i). \quad (4.27)$$

Nesta equação, $V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j, Z_i)$ representa a interação de dois corpos entre os átomos i e j , $V_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k, Z_i)$ é a interação de três corpos entre os átomos i , j e k , centralizada no átomo i e Z_i é a coordenação efetiva do átomo i . O termo de três corpos é incluído com o intuito de levar em conta a ligação covalente fortemente direcional no silício. Devido a este tipo de ligação, a

estrutura cristalina de equilíbrio é relativamente aberta e, por este motivo, o uso de apenas um potencial de pares, que favorece a formação de estruturas mais fechadas (*close-packed*), não é apropriado.

O número de coordenação efetiva do átomo i é determinado através de:

$$Z_i = \sum_{m \neq i} f(r_{im}), \quad (4.28)$$

onde $f(r_{im})$ é uma função de corte que determina a contribuição de todos os vizinhos m à coordenação do átomo i . Esta função é dada por:

$$f(r) = \begin{cases} 1 & \text{if } r < c \\ e^{\alpha/(1-1/x^3)} & \text{if } c < r < b \\ 0 & \text{if } r > b \end{cases}$$

onde $x = \pi(r - c)/(b - c)$. Um vizinho do átomo i a uma distância $r < c$ é considerado um vizinho integral, enquanto vizinhos à distâncias entre b e c representam apenas uma contribuição parcial ao Z_i . É claro que, para a estrutura cristalina perfeita de diamante do silício, a coordenação de cada átomo é igual a 4. A forma analítica desta função foi escolhida de maneira tal que o corte seja estabelecido sem descontinuidades na função e nas suas derivadas, o que é importante para aplicações de DM.

O termo de dois corpos é dado por:

$$V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j, Z_i) = A \left[\left(\frac{B}{r_{ij}} \right)^p - e^{-\beta Z_i^2} \right] e^{\sigma/(r_{ij}-a)}. \quad (4.29)$$

A escolha desta forma funcional específica para a interação de dois corpos é motivada pelas tendências físicas e químicas da ligação. É um fato bem conhecido que a interação atrativa decresce com a coordenação de acordo com $1/\sqrt{Z}$. Com o objetivo de levar em conta este efeito, o fator exponencial decrescente com Z_i é incluído.

O termo de três corpos é representado por uma função separável em uma parte radial $R(r_{ij}, r_{ik})$ e em outra angular $G(\theta_{jik}, Z_i)$:

$$V_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k, Z_i) = R(r_{ij}, r_{ik}) G(\theta_{jik}, Z_i). \quad (4.30)$$

A função radial é dada por um produto de exponenciais:

$$R(r_{ij}, r_{ik}) = e^{\gamma/(r_{ij}-b)} e^{\gamma/(r_{ik}-b)} \quad (4.31)$$

e a função radial é da forma:

$$G(\theta_{jik}, Z_i) = \lambda \left[1 - e^{-Q(Z_i)(\cos(\theta_{jik}) + \tau(Z_i))^2} \right], \quad (4.32)$$

onde $\tau(Z_i)$ and $Q(Z_i)$ controlam, respectivamente, o ângulo de equilíbrio e o nivelamento da função de três corpos em função da coordenação Z_i . A função $Q(Z) = Q_0 e^{-\mu Z}$ controla a rigidez da ligação angular. Com a coordenação crescente, o termo angular de três corpos se torna mais achatado, descrevendo a transição da ligação covalente à metálica.

A função $\tau(Z_i)$ foi incluída para levar em conta os vários tipos de hibridização para átomos em ambientes diferentes. Átomos com coordenação dupla formam ligações ao longo de dois estados p , ortogonais mantendo o estado s ocupado. Por isso, o ângulo de equilíbrio esperado é $\theta_{eq}(Z = 2) = 90^\circ$. Para coordenação tripla, o átomo formará uma hibridização sp^2 com ângulo de equilíbrio $\theta_{eq}(Z = 3) = 120^\circ$. Para coordenação quádrupla, o átomo forma uma hibridização sp^3 , com um ângulo de equilíbrio $\theta_{eq}(Z = 4) = 109.47^\circ$. Para coordenação sêxtupla, as ligações são formadas ao longo de orbitais p , de modo que $\theta_{eq}(Z = 6) = 90^\circ$.

Baseado nestes quatro ângulos de equilíbrio, a função $\tau(Z)$ foi escolhida da forma:

$$\tau(Z) = u_1 + u_2(u_3 e^{-u_4 Z} - e^{2u_4 Z}). \quad (4.33)$$

O melhor conjunto de parâmetros u_n encontrado através de um ajuste destes 4 ângulos foi $u_1 = -0.165799$, $u_2 = 32.557$, $u_3 = 0.286198$ e $u_4 = 0.66$.

O número total de parâmetros ajustáveis no potencial é 13: A , B , ρ , β , σ , a , b , c , λ , γ , Q_0 , μ e α . O potencial foi ajustado a um conjunto de dados *ab initio*, incluindo propriedades do cristal perfeito como energia coesiva e parâmetro de rede, defeitos pontuais como a vacância e interstícios tetraédicos e hexagonais, além de configurações de FEG e constantes elásticas experimentais. Os resultados do procedimento de ajuste estão resumidos na Tabela 4.2.

4.4.3 Organização da célula computacional

Nesta subseção, discutimos os detalhes referentes à organização das células computacionais utilizadas nas simulações de DM de configurações de FEI no

Tabela 4.2: *Melhores parâmetros.*

$A = 12.360638 \text{ eV}$	$B = 1.6039258 \text{ \AA}$	$\rho = 1.3950202$
$a = 3.4557809 \text{ \AA}$	$b = 3.1640691 \text{ \AA}$	$c = 2.50 \text{ \AA}$
$\sigma = 1.3386900 \text{ \AA}$	$\lambda = 0.4610305 \text{ eV}$	$\gamma = 0.2037403 \text{ \AA}$
$Q_0 = 135.14236$	$\mu = 0.7468472$	$\beta = 0.0063757$
$\alpha = 4.0$		

silício. Esta organização inclui medidas necessárias para garantir a estabilidade das configurações durante as simulações.

Existem dois importantes problemas técnicos na simulação de uma configuração de FEI. Primeiro, as posições atômicas na célula computacional necessárias para a criação da configuração de FEI. Felizmente, este problema pode ser resolvido de maneira relativamente simples, através da escolha de condições de contorno apropriadas, compatíveis com a configuração em questão. Estas condições serão ilustradas abaixo.

Um problema mais complicado é que, como o próprio nome indica, a configuração de FEI é intrinsecamente instável. Sem impor restrições a certos graus de liberdade, é impossível manter o sistema na configuração de FEI. Durante uma simulação de DM, o sistema físico procura ajustar a configuração de maneira tal que a energia compatível com as condições externas (por exemplo temperatura e/ou pressão) seja mínima. Visto que a energia correspondente à configuração de FEI é um máximo local (ponto de sela), o sistema, com liberdade total, não ficará nesta configuração. O sistema atingirá a estabilidade somente quando a configuração de energia mínima for alcançada. A solução deste problema, como veremos abaixo, é a restrição de certos graus de liberdade dos átomos nos dois planos atômicos adjacentes ao plano de deslizamento.

Em primeiro lugar, discutiremos a organização da célula computacional e os condições periódicas de contorno correspondentes. Consideremos a Figura 4.16, onde é mostrada a projeção (10 $\bar{1}$) do bloco básico de construção da célula computacional, utilizada para a criação da configuração de FEI no

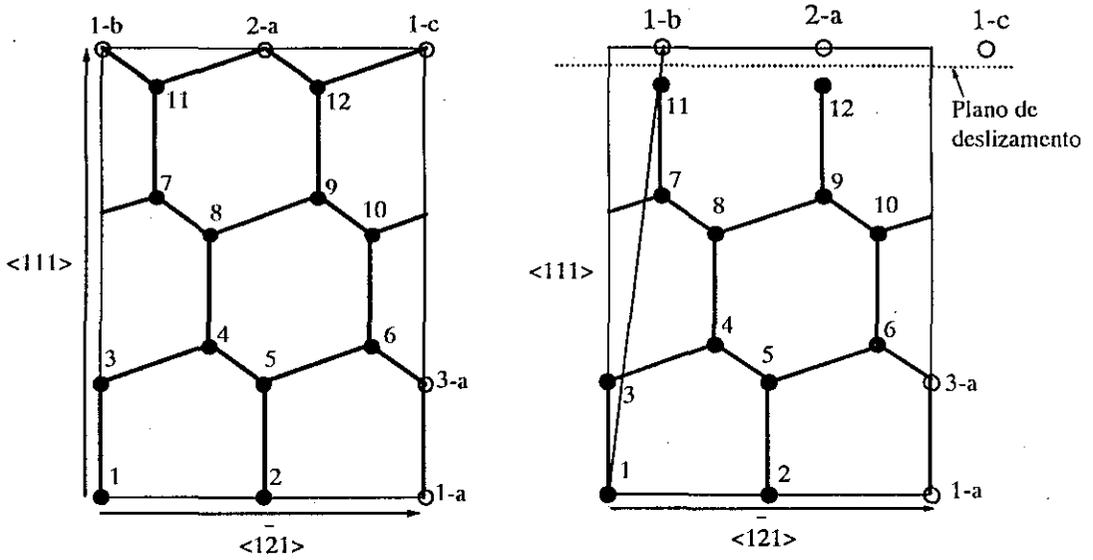


Figura 4.16: *Projeção $(10\bar{1})$ do bloco básico de construção da célula computacional utilizada para a criação da configuração de FEI no conjunto glide. Os vetores indicam a maneira em que as condições periódicas são aplicadas. A figura à esquerda representa silício perfeito. A figura do lado direito mostra a criação da configuração de FEI no conjunto glide.*

conjunto *glide*. Em simulações realísticas, o tamanho da célula computacional é muito maior do que o bloco básico da Figura. Apesar disso, a célula computacional realística sempre contém um número inteiro de blocos básicos e as condições periódicas de contorno agem de maneira similar às condições mostradas na Figura. Por isso, uma discussão do bloco básico e as condições periódicas de contorno correspondentes é representativo para qualquer célula computacional composta por um número inteiro de blocos básicos.

O bloco tem forma retangular com as arestas paralelas às direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 10\bar{1} \rangle$ e $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ no silício. Cada bloco contém 12 átomos formando os 6 planos distintos (111) da estrutura cristalina do diamante. No bloco particular mostrado na Figura 4.16, as posições atômicas com relação às bordas horizontais (111) são arranjadas de maneira tal que as posições relativas do bloco e da imagem criadas pelas condições periódicas, criam um corte ao longo do plano de deslizamento *glide*. Os círculos pretos indicam os

12 átomos e as linhas grossas pretas representam as correspondentes ligações covalentes.

Consideramos a figura do lado esquerdo. As condições periódicas de contorno são representadas por três vetores ortogonais de deslocamento, apontando nas direções $\langle 111 \rangle$, $\langle 10\bar{1} \rangle$ e $\langle 1\bar{2}1 \rangle$. Os comprimentos destes vetores são iguais às arestas correspondentes do bloco. Na projeção utilizada na figura, somente os vetores referentes às direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ são mostrados. Os círculos abertos representam imagens periódicas dos átomos na célula. Por exemplo, 1-a é a primeira imagem periódica do átomo 1 na direção $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ e 1-b é a primeira imagem na direção $\langle 111 \rangle$. Similarmente, 1-c é a imagem periódica do átomo 1, criada através da ação combinada das condições de contorno nas direções $\langle 111 \rangle$ e $\langle 1\bar{2}1 \rangle$. Usando estas condições ortogonais de contorno, as imagens periódicas estabelecem a estrutura infinita perfeita da rede de diamante do silício.

Na figura ao lado direito, ao vetor de deslocamento na direção $\langle 111 \rangle$ foi adicionada uma componente $\frac{1}{12}\sqrt{6}a_0$ ao longo da direção $\langle 1\bar{2}1 \rangle$. Desta forma, as imagens periódicas na direção $\langle 111 \rangle$ são deslocadas de uma distância $\frac{1}{12}\sqrt{6}a_0$ na direção $\langle 1\bar{2}1 \rangle$. Conseqüentemente, o plano (111), definido pelas imagens 1-b, 2-a e 1-c, é deslocado com relação ao plano (111) original definido pelos átomos 1, 2 e 1-a. Em outras palavras, o deslocamento do vetor na direção $\langle 111 \rangle$ estabelece um corte na célula ao longo do plano de deslizamento *glide*, indicado pela linha pontilhada. A quantidade de deslizamento $\frac{1}{12}\sqrt{6}a_0$ corresponde exatamente à configuração de FEI no conjunto *glide*. Este procedimento cria uma configuração de FEI por célula computacional. A princípio, é possível que as imagens periódicas das configurações FEI interajam entre si. Porém, se escolhermos o tamanho da célula computacional na direção $\langle 111 \rangle$ de maneira que ele seja grande o suficiente, estas interações tornam-se desprezíveis. Retornaremos a discutir este aspecto mais adiante.

Na Figura 4.17, é mostrada a projeção $(1\bar{2}1)$ do bloco básico para a construção da célula computacional, utilizada para a criação da configuração de FEI no conjunto *shuffle*. O bloco tem as mesmas dimensões que aquele utilizado para o conjunto *glide*. A única diferença entre eles é o arranjo das

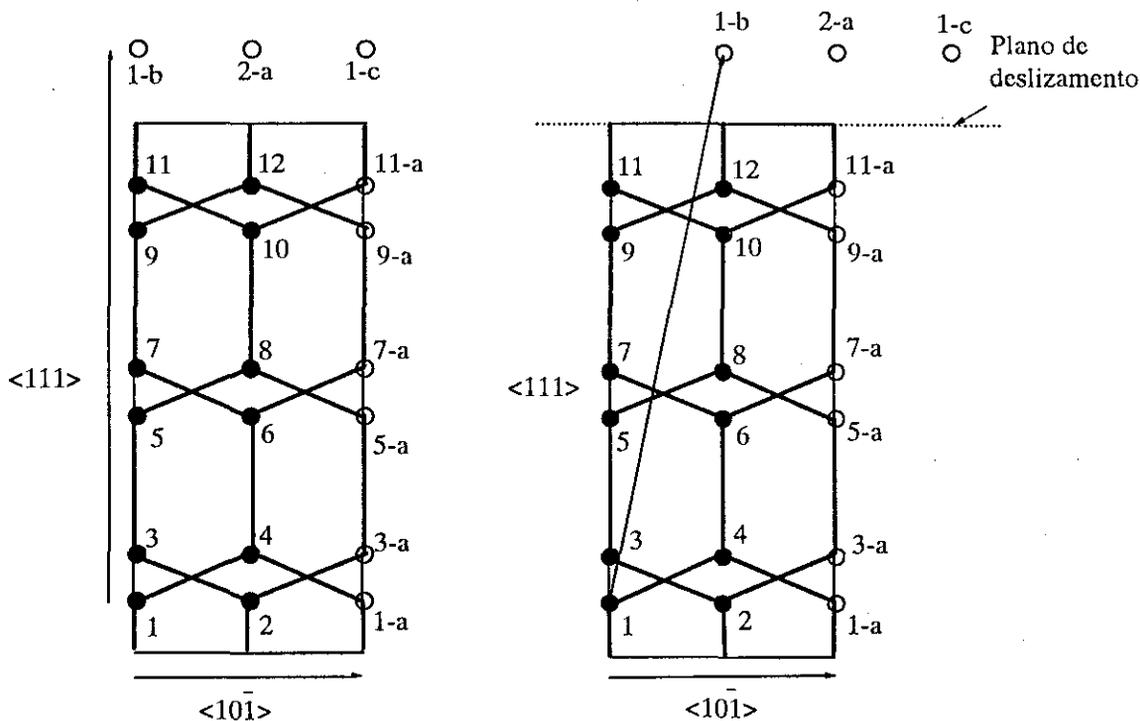


Figura 4.17: *Projeção $(\bar{1}2\bar{1})$ do bloco básico de construção da célula computacional utilizada para a criação da configuração de FEI no conjunto shuffle. Os vetores indicam a maneira em que as condições periódicas são aplicadas. A figura à esquerda representa silício perfeito. A figura do lado direito mostra a criação da configuração de FEI no conjunto shuffle.*

posições dos 12 átomos na célula. As condições periódicas ortogonais de contorno mostradas na figura ao lado esquerdo geram a estrutura infinita da rede perfeita do diamante. Na figura ao lado direito, ao vetor de deslocamento inicialmente apontando na direção $\langle 111 \rangle$ foi adicionada uma componente $\frac{1}{4}\sqrt{2}a_0$ ao longo da direção $\langle 10\bar{1} \rangle$. Este deslocamento estabelece um corte na célula ao longo do plano de deslizamento *shuffle*, indicado pela linha pontilhada. A quantidade de deslizamento $\frac{1}{4}\sqrt{2}a_0$ corresponde exatamente à configuração de FEI do conjunto *shuffle*.

A introdução de deslizamento no vetor de deslocamento das condições periódicas de contorno na direção $\langle 111 \rangle$ provoca a introdução de tensões de cisalhamento no sistema. Permitindo liberdade total ao sistema, este

tentará relaxar estas tensões na forma de distorções de cisalhamento. Para manter o sistema na configuração de FEI, este efeito tem de ser evitado. O método mais adequado para este fim é restringir o movimento dos átomos dos dois planos adjacentes ao corte. A razão desta restrição é que a relaxação das tensões de cisalhamento no plano do corte se propaga a partir deste plano para as camadas mais afastadas na parte perfeita do cristal, localizada no centro da célula. Evitando a relaxação dos átomos dos planos adjacentes ao corte, a relaxação das tensões através de distorções de cisalhamento é impedida e o sistema pode ser mantido no ponto de sela.

Com o objetivo de prevenir as distorções de cisalhamento e manter o sistema na configuração de FEI, os movimentos dos átomos dos planos adjacentes do corte são restringidos à direção $\langle 111 \rangle$, perpendicular à direção das tensões de cisalhamento. Desta forma, qualquer tipo de relaxação paralela à direção das tensões se torna impossível de modo que distorções de cisalhamento não ocorrerão. Considerando as Figuras 4.16 e 4.17, esta restrição implica que, durante as simulações, a relaxação dos átomos 1,2 e 11,12 da célula computacional é permitida somente na direção vertical. Os demais átomos são permitidos relaxar livremente nas três direções.

4.4.4 Simulações

Nesta subseção descrevemos os detalhes de todas as simulações de DM efetuadas para calcular as energias livres associadas às configurações de FEI no silício. Todas as simulações foram baseadas nas equações de movimento da dinâmica CMNH (3.13) e suas integrações numéricas foram feitas através do algoritmo *leapfrog* usando um passo temporal $\Delta t = 0.5$ fs.

Inicialmente, efetuamos vários testes para determinar o melhor tamanho da célula computacional na direção $\langle 111 \rangle$ para evitar interações entre as imagens periódicas das configurações de FEI. Com este objetivo, efetuamos simulações de DM de equilíbrio, a temperatura constante, para temperaturas muito baixas ($T = 0.5 K$), variando o número de blocos básicos (6 planos (111) por bloco) na direção $\langle 111 \rangle$ da célula computacional. A relaxação do volume não foi levada em conta e o número de blocos básicos nas direções

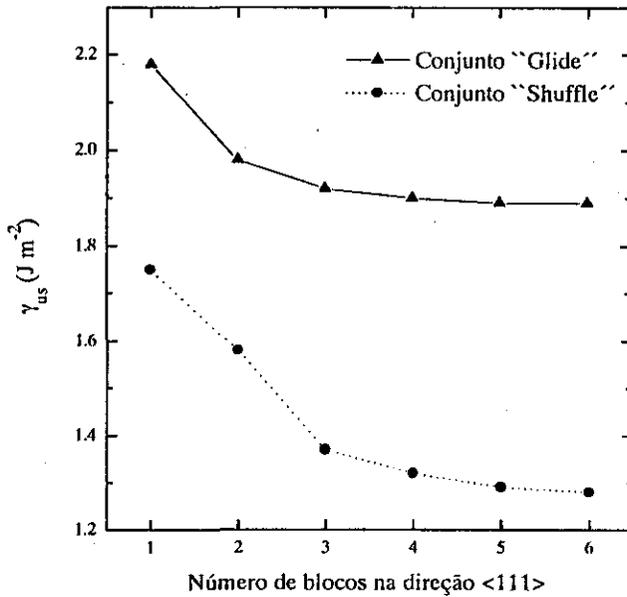


Figura 4.18: Convergência de γ_{us} , para os conjuntos glide e shuffle em função do número de blocos básicos na direção $\langle 111 \rangle$ da célula computacional.

$\langle 10\bar{1} \rangle$ e $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ foi fixado em 3.

Estudamos a convergência de γ_{us} , incluindo a relaxação atômica, em função do número de blocos básicos na direção $\langle 111 \rangle$, para ambos os conjuntos *glide* e *shuffle*. Os resultados são mostrados na Figura 4.18. A convergência da energia de FEI γ_{us} é relativamente lenta para ambos os conjuntos *glide* e *shuffle*, indicando uma interação considerável entre as configurações de FEI e as correspondentes imagens periódicas. Observamos que a convergência para o conjunto *shuffle* é mais lenta que no caso do conjunto *glide*. Além disso, a diferença absoluta entre os valores iniciais e os convergidos de γ_{us} é maior para o conjunto *shuffle*. Estes resultados indicam que a interação entre a configuração de FEI do conjunto *shuffle* e as correspondentes imagens periódicas é maior que para o conjunto *glide*.

Considerando a convergência de γ_{us} para ambos os conjuntos *glide* e *shuffle*, podemos observar que 6 é o número mínimo de blocos na direção $\langle 111 \rangle$ da célula computacional para evitar efeitos significativas de interação. Por este motivo, todas as simulações de DM foram efetuadas utilizando uma célula contendo 6 blocos básicos na direção $\langle 111 \rangle$. Como comentado ante-

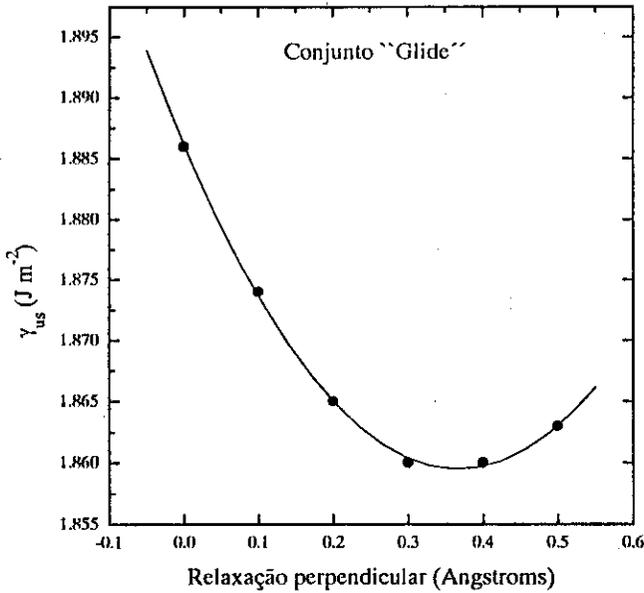


Figura 4.19: Relaxação de volume ao longo da direção $\langle 111 \rangle$ para a configuração de FEI do conjunto glide. O gráfico mostra γ_{us} em função da relaxação na direção $\langle 111 \rangle$. A origem do eixo horizontal refere-se ao volume ideal.

riormente, o número de blocos escolhido nas direções $\langle 10\bar{1} \rangle$ e $\langle 1\bar{2}1 \rangle$ foi 3. Assim, a célula computacional utilizada para os cálculos da energia livre é composta por $6 \times 3 \times 3 = 54$ blocos básicos, o que corresponde à 648 átomos de silício.

Além dos efeitos devido às interações entre as imagens periódicas, investigamos a relaxação do volume na direção $\langle 111 \rangle$ para ambas as configurações de FEI. Com este objetivo, efetuamos simulações de DM de equilíbrio a temperatura constante $T = 0.5 K$, usando a célula computacional com 648 átomos. Para variar a distância entre os dois planos adjacentes ao plano de deslizamento (planos formados pelos átomos 1-2, e 11-12 nas Figuras 4.16 e 4.17), a componente na direção $\langle 111 \rangle$ do vetor de deslocamento das condições periódicas de contorno foi variada em torno do valor correspondente ao volume ideal. Os resultados são mostrados nas Figuras 4.19 e 4.20, onde os valores de γ_{us} em função da relaxação paralela à direção $\langle 111 \rangle$ são mostrados para as configurações de FEI dos conjuntos *glide* e *shuffle*,

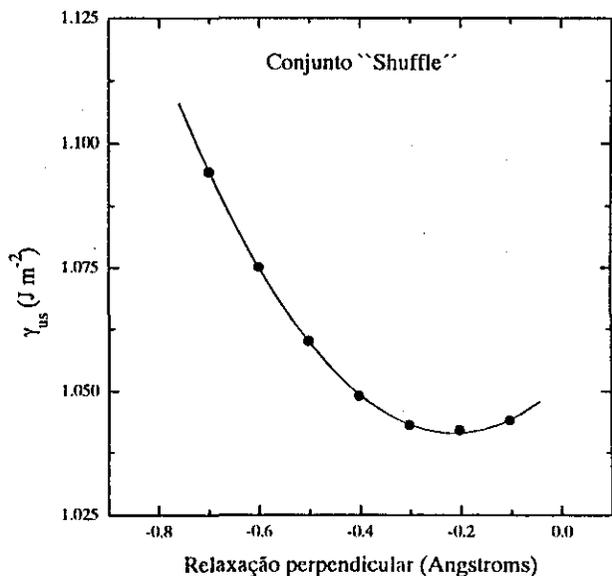


Figura 4.20: Relaxação de volume ao longo da direção $\langle 111 \rangle$ para a configuração de FEI do conjunto shuffle. O gráfico mostra γ_{us} em função da relaxação na direção $\langle 111 \rangle$. A origem do eixo horizontal refere-se ao volume ideal.

respectivamente. A origem do eixo horizontal em ambas as figuras corresponde ao volume ideal. As figuras mostram que a configuração de FEI do conjunto *glide* tem a tendência de se expandir, enquanto a do conjunto *shuffle* tende a se contrair. Os valores mínimos de γ_{us} para as configurações de FEI dos conjuntos *glide* e *shuffle* correspondem a relaxações ao longo da direção $\langle 111 \rangle$ de aproximadamente 0.35 \AA e -0.22 \AA , respectivamente. Para incluir os efeitos da relaxação de volume nos cálculos da energia livre, os componentes $\langle 111 \rangle$ das condições periódicas de contorno das células computacionais foram ajustados de acordo com estes valores.

As simulações de DM-LA foram baseadas na dinâmica CMNH (3.13) a volume e a temperatura constantes e na função de energia potencial dependente do tempo

$$U_{sw}(\vec{q}, \lambda(t)) = \lambda(t) E_{JBKBY}(\vec{q}) + \frac{1}{2} (1 - \lambda(t)) \sum_{i=1}^N m\omega^2 (\vec{q}_i - \vec{q}_{i,eq})^2, \quad (4.34)$$

que representa um processo no qual os átomos de silício interagentes são

transformados lentamente em osciladores harmônicos independentes. As origens destes osciladores foram centradas nas posições de equilíbrio dos átomos de silício na configuração de FEI obtidas após a relaxação completa e a frequência característica dos osciladores foi escolhida em $\omega = 19.6$ THz. As células computacionais utilizadas foram as descritas acima (incluindo a relaxação do volume). Com o objetivo de simular os efeitos do cristal perfeito no centro da célula, os 6 planos (111) no centro das células foram mantidos congelados. Os osciladores nos planos adjacentes aos planos de deslizamento, foram permitidos vibrar somente na direção $\langle 111 \rangle$. Os osciladores referentes aos átomos dos centros das células computacionais foram mantidos congelados durante as transformações. As simulações foram efetuadas para várias temperaturas entre 200 e 1400 K. Os efeitos da expansão térmica foram incluídos usando os parâmetros de rede, determinados através de simulações de equilíbrio para o silício perfeito. A dependência da relaxação do volume das configurações de FEI em função da temperatura obtida é desprezível. De acordo com esta observação, o ajuste absoluto da componente $\langle 111 \rangle$ das condições periódicas de contorno foi fixado nos valores determinados através das relaxações a baixa temperatura, mostradas nas Figuras 4.19 e 4.20.

Como função de ligação, utilizamos a função $C_1(x)$, o que permite a determinação dos erros sistemáticos a partir de uma análise de histerese das trajetórias de DM-LA. Para cada temperatura, efetuamos 5 trajetórias fechadas (silício \rightarrow cristal de Einstein seguida por cristal de Einstein \rightarrow silício) para eliminar a dissipação e estimar os erros estatísticos envolvidos. Para todas as trajetórias, o tempo de ligação foi de $t_s = 7$ ps, o que é suficientemente longo para a convergência das diferenças de energia medidas e curto suficiente para garantir eficiência computacional.

4.4.5 Resultados e discussão

Nesta subseção, apresentamos os resultados dos cálculos de DM-LA das energias livres associadas à criação de configurações de FEI em planos de deslizamento $\{111\}$ no silício. Comparamos estes com os resultados da TFD de

Tabela 4.3: Valores estáticos (0 K) da energia de empilhamento instável γ_{us} para vários níveis de relaxação para os conjuntos *shuffle* e *glide* nos planos de deslizamento {111} do silício. Todos os valores estão expressos em Jm^{-2} . Os resultados da TFD são de Kaxiras e Duesbery [21] e Juan e Kaxiras [22].

	Conjunto <i>Shuffle</i>	Conjunto <i>Glide</i>
Sem relaxação		
TFD	1.84	2.51
Este trabalho	1.98	3.28
Relaxação atômica		
TFD	1.81	2.02
Este trabalho	1.28	1.89
Relaxação atômica+volumétrica		
TFD	1.67	1.91
Este trabalho	1.04	1.86

Kaxiras e Duesbery [21] e Juan e Kaxiras [22].

Na Tabela 4.3, resumimos os valores estáticos a 0 K dos γ_{us} obtidos, usando o potencial JBKBY para os conjuntos *shuffle* e *glide* no silício. Comparamos estes com os resultados da TFD de Kaxiras e Duesbery [21] e Juan e Kaxiras [22]. A concordância quantitativa entre os resultados da TFD e as simulações de DM-LA baseadas no potencial JBKBY não é muito boa. Apesar do fato do potencial semi-empírico predizer corretamente que o valor de γ_{us} para o conjunto *glide* é maior que aquele do conjunto *shuffle*, as discrepâncias quantitativas com os resultados da TFD são significativas. É interessante observar que a discrepância entre os resultados da TFD e aqueles do potencial JBKBY aumenta com o nível de relaxação para o conjunto *shuffle*. O valor não relaxado de γ_{us} mostra um desvio de 7 % do resultado da TFD. Incluindo a relaxação atômica, esta diferença aumenta para 29 % e a inclusão da relaxação completa causa um aumento adicional para 38 %. Para o con-

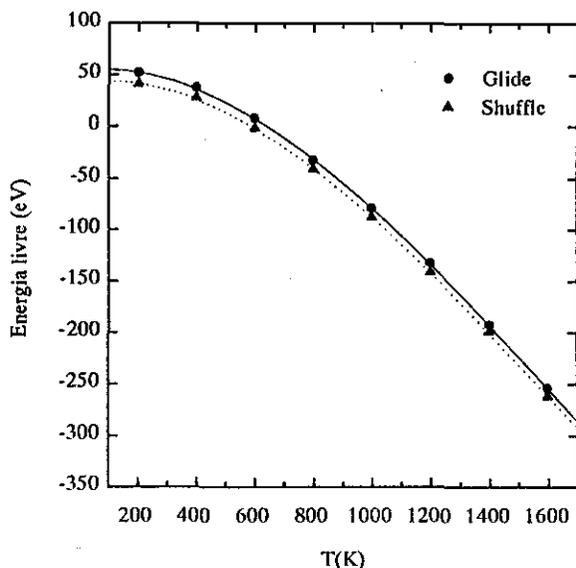


Figura 4.21: *Energias livres de Helmholtz absolutas em função da temperatura das células computacionais referentes às configurações de FEI dos conjuntos glide e shuffle no silício.*

junto *glide*, acontece exatamente o oposto. Enquanto o valor não-relaxado desvia-se do dado da TFD em 30 %, a inclusão da relaxação atômica diminui esta diferença para 24 %. Permitindo-se as relaxações atômica e volumétrica totais, a discrepância com o resultado da TFD torna-se muito pequena, cerca de 3 %. Considerando as tendências dos efeitos dos vários níveis de relaxação, observamos que, apesar da falta de concordância quantitativa, o potencial JBKBY é capaz de descrever estes efeitos qualitativamente. Os resultados da TFD mostram que a influência da relaxação atômica para o conjunto *glide* é maior que para o *shuffle*. Por outro lado, a relaxação volumétrica adicional é maior para o conjunto *shuffle* que para o *glide*. Na Tabela 4.3, observamos que os resultados baseados na potencial JBKBY estão em concordância qualitativa com este comportamento.

Na Figura 4.21 mostramos as energias livres de Helmholtz absolutas das células computacionais referentes às configurações de FEI dos conjuntos *glide* e *shuffle* no silício. As barras de erro correspondentes aos erros estatísticos não foram incluídas por serem menores que os símbolos utilizados no gráfico.

É claro que a energia livre associada à configuração de FEI do conjunto *glide* é maior que a da configuração de FEI do conjunto *shuffle*, em toda a extensão do eixo de temperatura. Apesar disto, podemos observar que a separação entre as duas curvas diminui com a temperatura. A uma temperatura $T = 200K$, a diferença é de 10.8 eV, enquanto para $T = 1600K$ esta separação diminuiu para 7.7 eV. Para estudar a origem deste efeito, calculamos as entalpias referentes às células computacionais das configurações de FEI em função da temperatura e as subtraímos das curvas de energias livre para estimar a diferença de entropia entre as configurações de FEI dos conjuntos *glide* e *shuffle*. Na Figura 4.22 mostramos a entalpia, em função da temperatura, das células computacionais referentes às configurações de FEI dos conjuntos *glide* e *shuffle*. Incluímos a entalpia para o silício perfeito como referência. O aumento da entalpia com a temperatura se comporta de maneira bastante similar, tanto para ambas as configurações de FEI dos conjuntos *glide* e *shuffle* quanto para o silício perfeito. O fato de que as 3 curvas mostram desvios da linearidade muito pequenos, sugere que os efeitos anarmônicos na energia interna são relativamente pequenos e similares para ambas as configurações de FEI dos conjuntos *glide* e *shuffle*. Na Figura 4.23, mostramos a diferença de entropia entre as configurações de FEI dos conjuntos *glide* e *shuffle* em função da temperatura. Como esperado, a entropia para a configuração de FEI do conjunto *glide* é maior que a do conjunto *shuffle*. A diferença ΔS decresce rapidamente com a temperatura para baixas temperaturas, mas se estabiliza próxima ao valor $\Delta S = 1.0 \times 10^{-4} \text{ J m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ para temperaturas mais altas.

Com o objetivo de investigar a influência da aplicação de pressão externa nas energias livres das configurações de FEI dos conjuntos *glide* e *shuffle*, estimamos o termo $P\Delta V$ que deverá ser incluído nas energias livres de Gibbs. Neste termo, ΔV representa a relaxação do volume das configurações de FEI. A diferença entre as energias livres de Gibbs das configurações de FEI dos conjuntos *glide* e *shuffle* é dada por:

$$\Delta G(P, T) = \Delta F(T) + P (\Delta V_{gl} - \Delta V_{sh}), \quad (4.35)$$

onde $\Delta F(T)$ é a diferença de energia livre de Helmholtz e ΔV_{gl} e ΔV_{sh} repre-

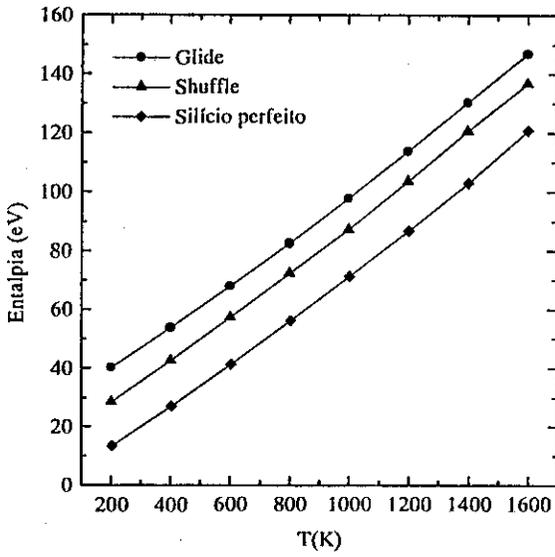


Figura 4.22: Entalpia, a pressão zero, em função da temperatura, das células computacionais referentes às configurações de FEI dos conjuntos glide e shuffle.

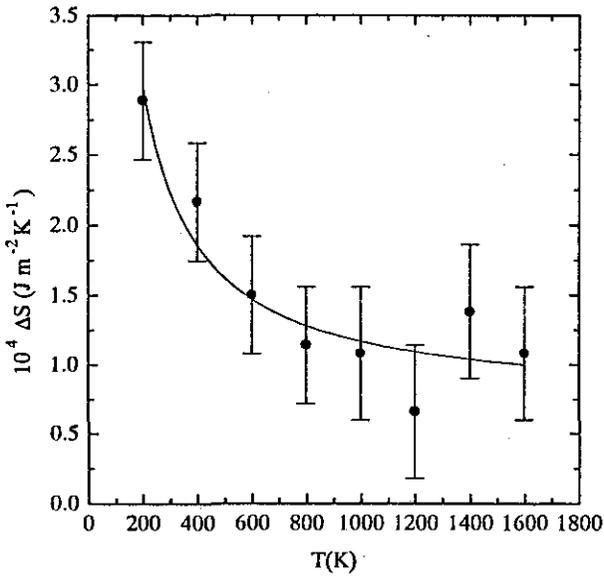


Figura 4.23: Diferença de entropia entre as configurações de FEI dos conjuntos glide e shuffle em função da temperatura.

sentam a relaxação volumétrica na configuração de FEI dos conjuntos *glide* e *shuffle*, respectivamente. Como vimos na subseção anterior, a configuração de FEI do conjunto *glide* tende a se expandir ($\Delta V_{gl} > 0$), enquanto que a do conjunto *shuffle* tende a se contrair ($\Delta V_{sh} < 0$). Conseqüentemente, a diferença entre estas contribuições de relaxação volumétrica é positiva e pressões negativas são necessárias para diminuir a diferença de energia livre de Gibbs.

Baseados na estimativa da relaxação volumétrica apresentada anteriormente e nas energias livres de Helmholtz mostradas na Figura 4.21, determinamos o diagrama de fase no plano (P, T) que descreve a transição da nucleação preferencial de deslocamentos dos planos *shuffle* para os planos *glide*. A curva de coexistência, i.e., a curva que contém todos os pontos no diagrama de fase do plano (P, T) , onde a energia livre de Gibbs é igual para ambas as configurações de FEI, é determinada através da relação:

$$\Delta F(T) + P \Delta V = 0, \quad (4.36)$$

onde $\Delta V = \Delta V_{gl} - \Delta V_{sh}$. O resultado está na Figura 4.24 onde duas curvas de coexistência são mostradas. A curva inferior corresponde ao potencial JBKBY original. Para valores (P, T) abaixo (acima) da curva, o conjunto *glide* (*shuffle*) tem energia livre de empilhamento instável maior (menor). De acordo com o diagrama determinado por esta curva de coexistência, somente condições extremas podem provocar a transição de *shuffle* para *glide* no modelo original JBKBY. Na temperatura de $T = 1600 K$, pressões da ordem de -90 kbar são necessárias. Isto ocorre porque o potencial JBKBY superestima a diferença entre os valores de γ_{us} para os conjuntos *glide* e *shuffle*. Na Tabela 4.3 podemos observar que a diferença absoluta (relaxações atômica e volumétrica) prevista pelo potencial JBKBY é de 0.82 J m^{-2} , enquanto os cálculos da TFD indicam uma diferença de apenas 0.24 J m^{-2} . Devido ao fato de que γ_{us} entra na expressão da energia livre através da entalpia, esta diferença superestimada aparece diretamente nas diferenças de energia livre. Conseqüentemente, pressões negativas muito grandes são necessárias para provocar a transição.

Para comparar os resultados obtidos usando o potencial JBKBY com os

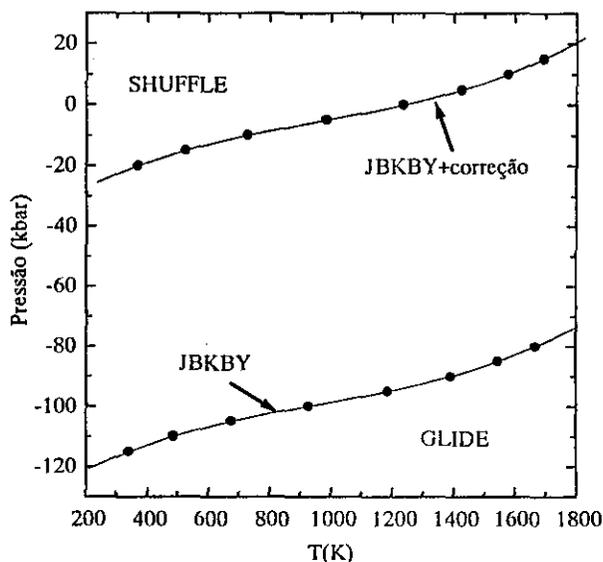


Figura 4.24: Diagrama de fase no plano (P, T) descrevendo a transição shuffle-glide, usando o potencial JBKBY. Para valores (P, T) abaixo (acima) da curva, o conjunto glide (shuffle) tem energia livre de empilhamento instável maior (menor). A curva inferior representa os resultados obtidos com o potencial JBKBY original e a curva superior representa aqueles obtidos após a correção para a discrepância nos valores de γ_{us} .

resultados da TFD de Juan e Kaxiras, precisamos efetuar uma correção para esta discrepância. Um procedimento adequado para este fim é o de uma translação rígida ao longo do eixo da energia de uma das curvas de energia livre, mostradas na Figura 4.21. O objetivo desta translação é garantir que a diferença de energia livre entre as configurações de FEI dos conjuntos *glide* e *shuffle* à $T = 0 K$, seja exatamente igual à diferença entre os valores de γ_{us} encontrada nos cálculos da TFD. Esta translação modifica a diferença de energia estática à $0 K$ entre as superfícies de energia de FEG dos conjuntos *glide* e *shuffle*, mas não afeta a dinâmica definida pelo potencial. Após este procedimento, as curvas de energia livre de Helmholtz transladas são usadas na expressão (4.35) para avaliar a curva de coexistência corrigida. Os resultados deste procedimento são representados pela curva de coexistência superior na Figura 4.24. Fica claro que a diferença absoluta entre os valores

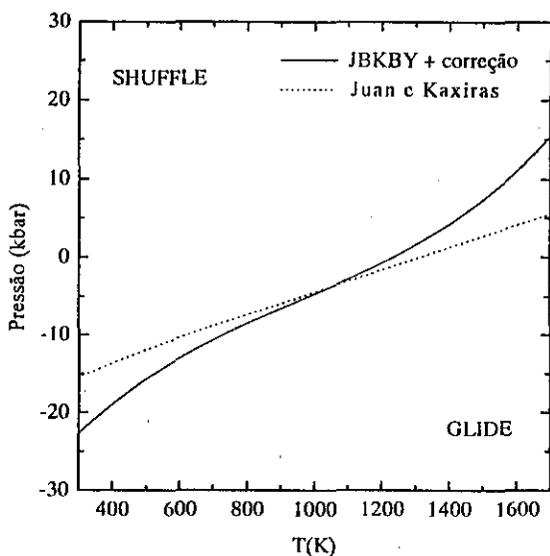


Figura 4.25: Curvas de coexistência separando a nucleação preferencial de deslocamentos sobre os planos shuffle da nucleação sobre os planos glide. A linha pontilhada representa os resultados da TFD de Juan e Kaxiras [22]. A outra representa os resultados obtidos usando o potencial JBKBY após a correção para a diferença superestimada dos valores de γ_{us} .

de γ_{us} tem uma influência enorme no diagrama de fase. Após esta correção, pressões da ordem de -10 kbar são suficientes para provocar uma transição a temperaturas relativamente baixas.

Na Figura 4.25, o diagrama de fase corrigido é comparado com o diagrama de fase TFD calculado por Juan e Kaxiras. A concordância entre as duas curvas é razoável. Para ambas as curvas a derivada dP/dT é positiva, pois tanto a entropia quanto o volume referentes às configurações de FEI do conjunto *glide* são maiores do que para o conjunto *shuffle*. Além disso, as duas curvas de coexistência se cruzam com derivadas praticamente iguais para uma temperatura próxima a 1100 K. Apesar disso, podemos observar uma diferença qualitativa interessante entre as duas curvas de coexistência. O diagrama obtido através do potencial JBKBY mostra um ponto de inflexão exatamente na temperatura onde as duas curvas se cruzam, enquanto a curva TFD não mostra tal ponto. Neste ponto de inflexão, a segunda

derivada d^2P/dT^2 muda de sinal.

O motivo para o aparecimento deste ponto de inflexão é a dependência explícita da diferença de entropia entre as configurações de FEI dos conjuntos *glide* e *shuffle*. Para compreender isto, reconsideramos a equação (4.36) que estabelece a curva de coexistência através da relação

$$P(T) = -\frac{\Delta F(T)}{\Delta V} = -\frac{\Delta H(T) - T\Delta S(T)}{\Delta V}, \quad (4.37)$$

onde $\Delta H(T)$ e $\Delta S(T)$ são, respectivamente, as diferenças de entalpia a pressão zero e de entropia entre as configurações de FEI dos conjuntos *glide* e *shuffle*. Supondo a diferença de volume ΔV constante, a segunda derivada da equação (4.37) com relação à T é dada por:

$$\frac{d^2P}{dT^2} = \frac{1}{\Delta V} \left(2\frac{d\Delta S}{dT} + T\frac{d^2\Delta S}{dT^2} \right), \quad (4.38)$$

onde, baseado nas curvas da Figura 4.22, desprezamos a dependência em função da temperatura da diferença de entalpia ΔH a pressão zero.

A partir da Figura 4.23, é fácil observar que a primeira derivada da diferença de entropia com relação a temperatura, $d\Delta S/dT$, é negativa, enquanto a segunda derivada, $d^2\Delta S/dT^2$, é positiva. Para temperaturas baixas, a primeira derivada negativa é dominante na equação (4.38), de modo que $d^2P/dT^2 < 0$, devido a $\Delta V > 0$. Mas, para temperaturas maiores que um certo valor crítico, a segunda derivada positiva multiplicada por T compensa este termo negativo de modo que a segunda derivada da curva de coexistência se torna positiva, i.e., $d^2P/dT^2 > 0$.

De acordo com esta discussão, as características qualitativas distintas das duas curvas de coexistência na Figura 4.25 é causada pelas diferentes dependências da diferença de entropia ΔS com a temperatura. Além de possíveis diferenças entre o potencial semi-empírico JBKBY e o método de primeiros princípios TFD na descrição dos modos vibracionais em silício, estes efeitos podem ser causados por efeitos anarmônicos. Nos cálculos *ab initio* da TFD de Kaxiras e Duesbery e Juan e Kaxiras, todos os efeitos anarmônicos foram omitidos pelo uso da teoria harmônica de Vineyard, enquanto as simulações de DM-LA apresentadas levam todos estes efeitos em consideração.

Resumindo, concluímos que a concordância entre o método da TFD e o potencial semi-empírico JBKBY para a descrição da transição de nucleação de deslocamentos a partir da ponta de uma fissura aguda do conjunto *shuffle* para o conjunto *glide*, na abordagem da teoria de Rice, é bastante razoável. Apesar das diferenças qualitativas nos diagramas de fase, provavelmente causadas por anarmonicidades, ambas as curvas de coexistência permanecem próximas e exibem condições de transição quantitativamente similares.

Capítulo 5

Conclusões

Neste capítulo, apresentamos as principais conclusões que podem ser obtidas do trabalho descrito nesta tese.

A primeira conclusão refere-se à base teórica do método de DM-LA descrita no capítulo 2. A proposta original e a primeira aplicação do método por Watanabe e Reinhardt foram baseadas no teorema de Hertz, que considera transformações adiabaticamente lentas em sistemas Hamiltonianos, na abordagem do ensemble microcanônico. Neste contexto, a aplicação do método estaria restrita somente a sistemas físicos representáveis por equações Hamiltonianas de movimento. A análise termodinâmica no capítulo 2 mostrou que a invariante de Hertz fornece uma descrição microscópica de processos macroscópicos termodinamicamente reversíveis em sistemas físicos isolados. A conservação microscópica do volume do espaço de fase, descrita no teorema de Hertz, corresponde à conservação de entropia da termodinâmica de processos reversíveis. Desta forma, a base do método de DM-LA não tem origem nos detalhes específicos das equações microscópicas de movimento, como na invariante de Hertz, mas nas condições macroscópicas termodinâmicas que estas equações representam. Por isso, o método de DM-LA é baseado nas relações termodinâmicas macroscópicas de processos reversíveis. A aplicação do método para a determinação da diferença de energia livre de Helmholtz entre dois cristais de Einstein com frequências diferentes, descrita no capítulo 4 fornece um bom exemplo disso. Apesar da dinâmica CMNH utilizada para estabelecer o procedimento de ligação a temperatura constante *não* ser Hamiltoniana, o procedimento representa as condições termodinâmicas de

processos reversíveis isotérmicos e por isso as simulações satisfazem a relação termodinâmica macroscópica correspondente.

Em segundo lugar, os resultados desta Tese mostram que a dinâmica CMNH proposta por Martyna, Klein e Tuckerman possibilita o uso do cristal de Einstein como sistema de referência em simulações de DM-LA a temperatura constante. O desenvolvimento deste conjunto de equações de movimento resolveu os problemas apresentados pelo oscilador harmônico em outras técnicas de DM a temperatura constante e, como mostrado pelas aplicações apresentadas no capítulo 4, abriu o caminho para a aplicação do método de DM-LA para determinar energias livres em sistemas de interesse em matéria condensada.

A terceira conclusão considera a confiabilidade quantitativa e a eficiência computacional do método de DM-LA. Devido à irreversibilidade intrínseca de trajetórias de DM-LA, os resultados obtidos usando este método estão sujeitos a erros sistemáticos e estatísticos. A estimativa do ruído estatístico é relativamente simples, avaliando os resultados de um número pequeno de trajetórias independentes. A eventual dificuldade estaria na correção do erro sistemático causado pela dissipação. Contudo, a derivação da expressão da dissipação de energia no capítulo 2 mostrou que a eliminação do erro sistemático através de uma análise de histerese é bastante simples e eficiente. Além disso, o método não incorpora qualquer aproximação física e, como confirmado pelas aplicações ao cristal de Einstein e cobre no capítulo 4, o método é quantitativamente confiável. Além disso, devido à disponibilidade de procedimentos simples para a correção dos erros e ao fato de que poucas trajetórias são suficientes para a estimativa das quantidades desejadas, o método é eficiente do ponto de vista computacional.

Um outro aspecto refere-se à flexibilidade do método. As aplicações apresentadas no capítulo 4 mostraram que o método pode ser aplicado a uma variedade de sistemas e processos físicos com características muito diferentes. Devido à flexibilidade enorme no estabelecimento de processos de ligação adiabática, o método pode ser aplicado a todos os tipos de sistemas físicos. Para sistemas cristalinos, por exemplo, a energia livre de basicamente qualquer defeito estendido pode ser calculado de maneira simples,

através da invenção de um processo de ligação adiabática adequado. Como conclusão final, afirmamos que o método de DM-LA é uma ferramenta extremamente flexível e poderosa para a determinação eficiente e quantitativamente confiável de quantidades térmicas envolvidas em uma grande variedade de sistemas e processos físicos. Neste contexto, o método é superior a diversos métodos alternativos de simulação disponíveis, como a Integração Termodinâmica e métodos baseados em aproximações harmônicas.

Referências

- [1] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- [2] *Simulation of liquids and solids*, edited by G.Ciccotti, D. Frenkel and I.R. McDonald (North-Holland, Amsterdam, 1987).
- [3] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, San Diego, 1996).
- [4] *Molecular Dynamics simulation of Statistical-Mechanical Systems*, edited by G. Ciccotti and W.G. Hoover (North-Holland, Amsterdam, 1986).
- [5] D.C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [6] R. LeSar, R. Najafabadi and D.J. Srolovitz, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 624 (1989).
- [7] T.H.K Barron and M.L. Klein, in *Dynamical Properties of Solids*, Vol.1, p. 391-450, edited by G.K. Horton and A.A Maradudin (North-Holland, Amsterdam, 1974).
- [8] L. Zhao, R. Najafabadi and D.J. Srolovitz, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **1**, 539 (1993).
- [9] R. Najafabadi, D.J. Srolovitz and R. LeSar, *J. Mater. Res.* **5**, 2663 (1990).
- [10] D. Frenkel and A.J.C. Ladd, *J. Chem. Phys.* **81**, 3188 (1984).

- [11] S.M. Foiles, Phys. Rev. B **49**, 14930 (1994).
- [12] T.P. Straatsma, H.J.C. Berendsen and J.P.M. Postma, J. Chem. Phys. **11**, 6720 (1986).
- [13] M. Watanabe and W.P. Reinhardt, Phys. Rev. Lett. **65**, 3301 (1990).
- [14] P. Hertz, Ann. Phys. **33**, 537 (1910).
- [15] R.C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics* (Dover, New York, 1979).
- [16] M. de Koning and A. Antonelli, Phys. Rev. E **53**, 465 (1996).
- [17] M. de Koning and A. Antonelli, Phys. Rev. B **55**, 735 (1997).
- [18] J. Samuels and S.G. Roberts, Proc. R. Soc. London A **421**, 1 (1989).
- [19] P.B. Hirsch, S.G. Roberts and J. Samuels, Proc. R. Soc. London A **421**, 25 (1989).
- [20] J.P. Hirth and J. Lothe, *Theory of dislocations* (Wiley, New York, 1982).
- [21] E. Kaxiras and M.S. Duesbery, Phys. Rev. Lett. **70**, 3752 (1993).
- [22] Y-M Juan and E. Kaxiras, Phil Mag. A **74**, 1367 (1996).
- [23] G.H. Vineyard, J. Phys. Chem. Solids **3**, 121 (1957).
- [24] J.F. Justo, M. Bazant, E. Kaxiras, V.V. Bulatov, and S. Yip, to be published.
- [25] H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (Wiley, New York, 1985).
- [26] L.W. Tsao, S.Y. Sheu and C.Y. Mou, J. Chem. Phys. **101**, 2302 (1994).
- [27] D. Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics* (Oxford University Press, Oxford, 1987).
- [28] L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931).

- [29] S. Nosé, J. Chem. Phys. **81**, 511 (1984).
- [30] W.G. Hoover, Phys. Rev. A **31**, 1695 (1985).
- [31] S. Nosé, Prog. Theor. Phys. Supp. **103**, 1 (1991).
- [32] D. Kusnezov, A. Bulgac and W. Bauer, Ann. Phys. (N.Y.) **204**, 155 (1990).
- [33] I.P. Hamilton, Phys. Rev. A **42**, 7467 (1990).
- [34] R.G. Winkler, Phys. Rev. A **45**, 2250 (1992).
- [35] G.J. Martyna, M.L. Klein and M. Tuckerman, J. Chem. Phys. **97**, 2635 (1992).
- [36] H.C. Andersen, J. Chem. Phys. **72**, 2384 (1980).
- [37] R.H. Wood, J. Phys. Chem. **95**, 4838 (1991).
- [38] S. Toxvaerd, Phys. Rev. E **47**, 343 (1993).
- [39] F. Cleri and V. Rosato, Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
- [40] A.P. Sutton, *Electronic Structure of Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [41] F. Cyrot-Lackmann, J. Phys. Chem. Solids **29**, 1235 (1968).
- [42] S.M. Foiles and J.B. Adams, Phys. Rev. B **40**, 5909 (1989).
- [43] M.S. Daw, S.M. Foiles and M.I. Baskes, Mat. Sc. Rep. **9**, 251 (1993).
- [44] P.A. Varotsos and K.A. Alexopoulos, *Thermodynamics of Point Defects and their Relation with Bulk Properties* (North-Holland, Amsterdam, 1989).
- [45] W.B. Pearson, *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys* (Pergamon, Oxford, 1958).

- [46] R. Hultgreen, R.L. Orr, P.D. Anderson, and K.K. Kelley, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys* (John Wiley and Sons, New York, 1963).
- [47] J.R. Rice, *J. Mech. Phys. Solids* **40**, 239 (1992).
- [48] G.E. Beltz and J.R. Rice, *Modeling the Deformation of Crystalline Solids: Physical Theory, Applications and Experimental Comparisons*, edited by T.C. Lowe, A.D. Rollett, P.S. Follansbee and G.S. Dehn, (Warrendale: TMS Minerals, Metals and Materials Society, 1991); *Acta Metall.* **40**, S321 (1992).
- [49] J.R. Rice and G.E. Beltz, *J. Mech. Phys. Solids* **42**, 333 (1994).
- [50] J.R. Rice, G.E. Beltz and Y. Sun, *Topics in Fracture and Fatigue*, edited by A.S. Argon (Springer, Berlin, 1992).
- [51] Y. Sun, G.E. Beltz, *Mater. Sci. Eng.* **A170**, 67 (1993).
- [52] S.J. Zhou, D.M. Beazley, P.S. Lomdahl and B.L. Holian, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 479 (1997).
- [53] P. Hänggi, P. Talkner and Mikhal Borkovec, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 251 (1990).
- [54] F.H. Stillinger and T.A. Weber, *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
- [55] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 632 (1986).
- [56] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **37**, 6991 (1988).
- [57] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **38**, 9902 (1988).