



Karl Marx Silva Garcez

**O efeito da pressão sobre transições entre fases desordenadas
do silício líquido**

CAMPINAS
2012



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”

Karl Marx Silva Garcez

**O efeito da pressão sobre transições entre fases desordenadas
do silício líquido**

Orientador: Prof. Dr. Alex Antonelli

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” da UNICAMP para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida pelo aluno Karl Marx Silva Garcez, e orientada pelo Prof. Dr. Alex Antonelli

A handwritten signature in blue ink, reading "Alex Antonelli", positioned above a horizontal line.

CAMPINAS

2012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP**

G164e

Garcez, Karl Marx Silva, 1982-
O efeito da pressão sobre transições desordenadas do silício líquido / Karl Marx Silva Garcez. -- Campinas, SP : [s.n.], 2012.

Orientador: Alex Antonelli.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Silício. 2. Transição líquido-líquido. 3. Fases desordenadas. I. Antonelli, Alex, 1954- II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: The effect of pressure on disordered transitions of liquid silicon

Palavras-chave em inglês:

Silicon

Liquid-liquid transition

Disordered phases

Área de Concentração: Física

Titulação: Doutor em Ciências

Banca Examinadora:

Alex Antonelli [Orientador]

Mário José de Oliveira

Caetano Rodrigues Miranda

Maurice de Koning

Edison Zacarias da Silva

Data da Defesa: 30-08-2012

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **KARL MARX SILVA GARCEZ – RA 069812** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 30 / 08 / 2012.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Alex Antonelli - Orientador do Candidato
DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Mário José de Oliveira – IF/USP

Prof. Dr. Caetano Rodrigues Miranda – CCNH/UFABC

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

Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva – DFMC/IFGW/UNICAMP

Dedicado à Raul Victor Ribeiro Garcez

Agradecimentos

- Ao meu orientador Alex Antonelli, pela amizade, compreensão e motivação necessária para realização deste trabalho.
- À minha esposa *Louislene Ribeiro Garcez* e nosso filho *Raul Victor Ribeiro Garcez*, pelo amor e companheirismo.
- Aos meus familiares e em especial meus pais, *José Salustiano Garcez* e *Mariná Pinto Silva*, pela imensa dedicação à minha educação.
- Aos amigos e companheiros (também de Doutorado): Domingos Silva Jr., Lino Holanda Jr., Olímpio Sá, Samir Coutinho, Silvânia Alves, Daniel Miranda, Lenilson Torres, Braúlio Gabriel, Ranyere Deyler, Zenner Silva e Marcelo Zimmer. Nossas conversas, discussões e histórias ainda ecoarão por um bom tempo pelos corredores do prédio D.
- Aos amigos, Mateus Michellon e Caetano Miranda, por suas frutíferas orientações sobre a metodologia deste trabalho.
- Aos integrantes do coral Unicamp “Zíper na Boca”, em especial à maestrina Vivían Nogueira.
- À Comissão de Pós-Graduação do Instituto de Física “Gleb Wataghin”, pelo apoio institucional e estrutural.
- À Comissão de Aperfeiçoamento do Ensino Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

*Valente na guerra,
Quem há, como eu sou?
Quem vibra o tacape
Com mais valentia?
Quem golpes daria
Fatais, como eu dou?
- Guerreiros, ouvi-me;
- Quem há, como eu sou?*

Gonçalves Dias, “O Canto do Guerreiro”

Resumo

Neste trabalho, investigamos os efeitos da pressão sobre as transições entre as fases líquidas e amorfas em silício sobre regime super-resfriado. A investigação é feita através de simulações computacionais, onde técnicas eficientes para cálculo da energia livre, são implementadas sobre o método Monte Carlo. Nossos cálculos, utilizam um potencial interatômico dependente do ambiente local para o Si e confirmam a existência, na região super-resfriada, de uma transição líquido-líquido, entre um líquido de alta densidade e um líquido de baixa densidade. Este líquido de baixa densidade, se mantido sob resfriamento, sofre uma transição vítrea e torna-se um amorfo de baixa densidade. Em pressão nula, a transição líquido-líquido ocorre a cerca de 325 K abaixo da temperatura de fusão encontrada em nossas simulações. Nossos resultados mostram que temperatura de transição líquido-líquido diminui com o aumento da pressão. O aumento da pressão leva a curva de coexistência líquido-líquido à região onde o líquido de baixa densidade torna-se um vidro. De maneira que para pressões acima de 5 GPa, os resultados mostram que a transição líquido-líquido é suprimida pela dinâmica do sistema vítreo. Nós também descobrimos que acima de 5 GPa, a temperatura de transição vítrea é menor do que em pressões mais baixas, sugerindo que sob estas condições a transição vítrea ocorre entre um líquido de alta densidade e um amorfo de alta densidade.

Abstract

In this study, we investigated the effects of pressure on the transitions between liquids and amorphous phases of silicon on supercooled regime. Research is done through computer simulations, where efficient techniques for calculating the free energy, are implemented on the Monte Carlo method. Our calculations uses an environment-dependent interatomic potential for Si and confirms, in the supercooled region, the existence of a liquid-liquid transition between a high density liquid and a low density liquid. This low density liquid, if kept under cooling, undergoes a glass transition and becomes a low density amorphous. At zero pressure, the liquid-liquid transition occurs at about 325 K below the melting temperature found in our simulations. Our results show that the liquid-liquid transition temperature decreases with increasing pressure. The increased pressure leads the liquid-liquid coexistence curve to a region where the low-density liquid becomes a glass. So that for pressures above 5 GPa, the results show that the liquid-liquid transition is suppressed by the glassy dynamics of system. We also found that above 5 GPa, the glass transition temperature is lower than at lower pressures, suggesting that under these conditions the glass transition occurs between a high density liquid and a high density amorphous.

Sumário

1	Introdução	1
2	Fenomenologia de líquidos super-resfriados	3
2.1	Líquidos Super-resfriados	3
2.1.1	Tempo de relaxação e viscosidade	4
2.1.2	Evitando a Nucleação	6
2.1.3	A espinodal cinética	9
2.2	O Estado vítreo	11
3	Transições entre fases desordenadas	12
3.1	A transição líquido-líquido e o modelo de dois estados	12
3.2	Transições no silício	14
4	Metodologia	20
4.1	Potenciais interatômicos para o silício	20
4.1.1	O potencial EDIP	22
4.2	Simulações Monte Carlo	26
4.2.1	Processos de Markov	28
4.2.2	Implementação do algoritmo de Metropolis	31
4.2.3	Monte Carlo no ensemble isotérmico-isobárico	34
4.3	Técnicas para cálculo de energia livre	36
4.3.1	Integração termodinâmica	36
4.3.2	Ligação adiabática - <i>Adiabatic Switching</i>	38
4.3.3	Escalonamento reversível - <i>Reversible Scaling</i>	40
5	Resultados e discussão	44
5.1	Implementação computacional	44
5.2	Resultados	51

5.2.1	Transições no regime super-resfriado	53
6	Conclusões	65
A	Sistemas de Referência	67
A.1	Referência para sólidos cristalinos	67
A.2	Referência para fases líquidas	68
B	Detalhes do algoritmo	69
	Bibliografia	71

Capítulo 1

Introdução

O conhecimento sobre o processo de crescimento de cristais de silício e as propriedades desse material são de grande importância na indústria de semicondutores. O silício é o material hospedeiro utilizado na maioria das aplicações em semicondutores, e as propriedades de suas fases cristalinas, líquidas e amorfas são de interesse substancial. A estrutura atômica, as propriedades elétricas, ópticas e termofísicas da fase líquida são fatores-chave que determinam a qualidade dos cristais crescidos a partir do silício fundido [1]. Através de simulações numéricas do crescimento de cristais de silício [2], Mito e colaboradores descobriram que dois parâmetros importantes no processo de crescimento são altamente sensíveis à : emissividade, condutividade térmica, coeficiente de temperatura da tensão superficial no líquido. Assim como a emissividade e condutividade térmica do cristal. Por isso a importância do entendimento dos processos físicos que ocorrem no resfriamento da fase líquida. A preparação do silício pode ser feita a partir de semicondutor amorfo que se funde em um estado metálico líquido. A possibilidade da transição reversa (*i. e.* líquido \rightarrow amorfo), tem sido tema de grande debate [3]. Entretanto, para que o líquido torne-se um amorfo, é necessário evitar o processo de cristalização (sob circunstâncias normais de resfriamento, o líquido cristaliza abaixo da temperatura de fusão). Quando consegue-se evitar este processo, a amostra entra no regime super-resfriado metaestável¹. A fase é dita super-resfriada justamente quando ultrapassa a temperatura de fusão T_f sem solidificar-se. E através de um processo de resfriamento rápido, um líquido super-resfriado é levado a tornar-se um *vidro* (amorfo), um estado termodinâmico de não-equilíbrio, ainda desordenado como um líquido, embora com rigidez semelhante ao cristal.

No âmbito experimental, alguns materiais (entre eles o silício) possuem uma grande dificuldade em manter o super-resfriamento, pois o tempo necessário ao processo de cristalização diminui com a queda da temperatura. Por exemplo, o silício, até o presente momento, possui um limite experimental de super-resfriamento de 1345 K [4], o que impede o estudo das propriedades abaixo desta

¹Pois a fase mais estável é a fase cristalina.

temperatura. E impede que se observe também a transição vítrea. Dadas essas dificuldades experimentais, é interessante buscar métodos que permitam estudar regiões que ainda são inacessíveis experimentalmente. As simulações computacionais são uma grande ferramenta para casos desse tipo.

A existência de uma fase intermediária entre o líquido e o amorfo, foi primeiramente proposta por Aptekar [3], que tinha como base argumentos termodinâmicos. Diversos trabalhos em simulação [4–9] indicam a existência de uma outra fase líquida super-resfriada, onde esta fase seria acessível através de uma transição de fase de 1^a ordem. Estes vários trabalhos encontraram a temperatura desta transição em pressão nula. Entretanto, o efeito da pressão sobre o líquido super-resfriado e suas transições ainda não foi devidamente estudado. Por esse motivo, nosso trabalho busca entender as transições entre as fases desordenadas do silício sob pressão hidrostática constante. Para isso utilizamos técnicas de simulações eficientes que permitem determinar uma temperatura de transição de fase de primeira ordem, em diferentes valores de pressão.

Esta tese de doutoramento está disposta da seguinte forma: após esta breve Introdução, iniciamos o capítulo 2 com uma discussão aprofundada sobre os fenômenos que permitem o super-resfriamento. Em seguida, no capítulo 3, demonstramos alguns resultados e discussões recentes sobre as transições líquido-líquido no silício. No capítulo 4, fazemos a apresentação do potencial semi-empírico escolhido para modelar as interações do silício. Apresentamos também, as teorias que regem os diferentes métodos empregados para obter as observáveis do sistema. O capítulo 5 trata dos detalhes computacionais das nossas simulações e traz uma análise dos dados e resultados obtidos. Finalmente, no capítulo 6, concatenamos nossos resultados e interpretações no capítulo de conclusões.

Capítulo 2

Fenomenologia de líquidos super-resfriados

Os líquidos possuem estado termodinâmico estável, com densidade bem definida e próxima à densidade do sólido. Em nível microscópico, o arranjo estrutural das moléculas é aleatório, apesar de haver um certo grau¹ de ordenação local intermolecular na sua estrutura. De maneira mais formal, podemos definir o líquido como um meio condensado com módulo estático de cisalhamento igual a zero, ou seja um meio fluido. Meios condensados desordenados com elasticidade não-nula são considerados sólidos amorfos. Através do processo de resfriamento rápido, um líquido é levado a tornar-se um *vidro* (amorfo), um estado termodinâmico de não-equilíbrio, desordenado como um líquido, embora com rigidez semelhante ao cristal. Neste capítulo, vamos discutir aspectos fundamentais dos líquidos *formadores de vidro*, abordar as condições pertinentes ao processo de formação do vidro e as suas características experimentais.

2.1 Líquidos Super-resfriados

Quando um líquido é resfriado continuamente, em algum ponto este sofrerá uma transição de fase de 1^a ordem, tornando-se um sólido cristalino. Pois abaixo da temperatura de fusão T_f , a fase cristalina é aquela que possui menor energia livre de Gibbs. Porém, sob determinadas condições é possível evitar a cristalização, mantendo o sistema em uma fase metaestável. Assim, o líquido é chamado *super-resfriado* depois de ultrapassar a temperatura de fusão T_f sem solidificar-se.

Pela definição, um líquido super-resfriado está sempre fora do equilíbrio, já que encontra-se abaixo da temperatura de fusão. Entretanto, experimentalmente podemos equilibrar um líquido em sua fase metaestável, de modo que a invariância de translação temporal (e o teorema de Flutuação-Dissipação) seja válida [10]. Nesta situação, uma medida experimental não poderá dizer que o sistema é metaestável.

¹em distâncias curtas, em longas distâncias não há qualquer tipo de ordenamento

Para entender melhor esta afirmação vamos recorrer a equação de Langevin [11] para uma partícula de massa m em um líquido,

$$m\dot{v}(t) = \zeta v(t) + \delta F(t), \quad (2.1)$$

onde ζ é o coeficiente de fricção e o ruído $\delta F(t)$ é a força aleatória que age sobre a partícula. Resolvendo esta equação diferencial, surge uma expressão da velocidade que permite obter uma relação entre a amplitude do ruído e a temperatura,

$$\langle \delta F(t) \delta F(t') \rangle = 2\zeta k_B T \delta(t - t'), \quad (2.2)$$

que é conhecida como o teorema da flutuação-dissipação estático. A função delta indica que não existe correlação entre as medidas em quaisquer intervalos de tempo dt e dt' . Por isso, a invariância de translação temporal é válida.

Entretanto o “vidro” sempre será caracterizado como uma fase *fora do equilíbrio*. Ou seja, trata-se de uma fase onde a invariância de translação temporal está quebrada, de modo que funções de correlação entre dois instantes de tempo não dependem mais apenas da diferença entre os instantes. Assim, o teorema da flutuação-dissipação não é válido. Em um vidro fora do equilíbrio, o tempo de relaxação é muito grande comparado ao tempo experimental disponível.

2.1.1 Tempo de relaxação e viscosidade

Uma forma comum de diferenciar sólidos e líquidos é submete-los a uma tensão de cisalhamento. Nesta situação, o sólido sofre uma deformação, enquanto o líquido flui. Para entender melhor as razões do comportamento diferente, vamos considerar um cilindro sólido de lado L , submetido ao cisalhamento. O efeito do cisalhamento é produzir um deslocamento u_x no eixo x , proporcional a altura y ,

$$u_x = \gamma y, \quad (2.3)$$

onde, $\gamma = \Delta X/L$. Assim quando $y = L$, o deslocamento u_x atinge seu valor máximo ΔX . A deformação de cisalhamento é o componente (x, y) do tensor de deformação u_{xy} , dado por,

$$u_{xy} = \frac{\partial u_x}{\partial y} = \gamma. \quad (2.4)$$

O sólido responde elasticamente à deformação de cisalhamento, trazendo à tona a tensão σ_{xy} proporcional à deformação,

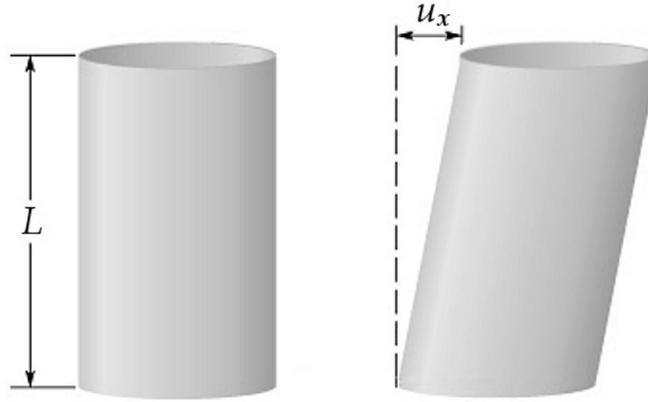


Figura 2.1: Um cilindro submetido a uma tensão de cisalhamento sofre uma deformação proporcional à altura.

$$\sigma_{xy} = Gu_{xy} = G\gamma. \quad (2.5)$$

Esta equação define o módulo elástico de cisalhamento G do sólido: A tensão induzida é proporcional à pequena deformação e o fator de proporcionalidade é o módulo de cisalhamento. A tensão não decai com o tempo. Ou seja, no regime elástico, os sólidos não fluem.

Quando um líquido é submetido ao mesmo cisalhamento no instante t , em um instante posterior $t' > t$ a tensão estará parcialmente relaxada. Considerando que estamos em equilíbrio, de modo que o regime linear é válido. Então podemos generalizar a eq. (2.5) para,

$$\sigma_{xy} = G(t' - t)\gamma, \quad (2.6)$$

onde $G(t' - t)$ é o módulo de cisalhamento dependente do tempo. Em um líquido $G(t) \approx 0$ quando $t \rightarrow \infty$, enquanto em um sólido $G(t)$ decai em um platô para tempos infinitos. Contudo, os líquidos também possuem resposta elástica ao cisalhamento para intervalos de tempo suficientemente curtos. Esta era a idéia de Maxwell: os líquidos comportam-se mecanicamente como sólidos em uma certa escala temporal. Esta escala pode ser escolhida como a definição fundamental do tempo de relaxação de cisalhamento. A forma mais simples de $G(t)$ é dada pelo modelo de Maxwell,

$$G(t) = G_\infty \exp(-t/\tau_R), \quad (2.7)$$

onde G_∞ é o módulo no instante zero. Em líquidos reais, $G(t)$ pode ser escrita como a superposição de várias exponenciais. Para tempos muito menores que τ_R o líquido tem resposta elástica não-nula. Entretanto, para tempos muito maiores que o tempo de relaxação, a tensão é relaxada. Em temperaturas altas, o tempo de relaxação é pequeno ($\sim 10^{-13}s$). Mas em uma fase profundamente

super-resfriada, o tempo de relaxação é muito grande ($\sim 10 - 100s$), então uma amostra desse tipo possui uma resposta elástica em um amplo intervalo de tempo.

Para líquidos que obedecem a equação (2.7), há uma relação entre a viscosidade, módulo de cisalhamento e tempo de relaxação,

$$\eta = G_{\infty} \tau_R. \quad (2.8)$$

Assim temos que a viscosidade está diretamente ligada ao tempo de relaxação do líquido. Dado que o módulo de cisalhamento possui unidades de força/área, a viscosidade tem, no sistema c.g.s, unidades de poise ($1 \text{ poise} = \text{dina} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$).

Observando a viscosidade de vários líquidos sob resfriamento, Angell [12] propôs um esquema para classificar os líquidos. Os líquidos fortes são aqueles que exibem comportamento descrito pela função de Arrhenius $\eta = A \exp(E/k_B T)$. Aqueles que apresentam desvios deste comportamento são chamados líquidos frágeis, como mostra a figura 2.2.

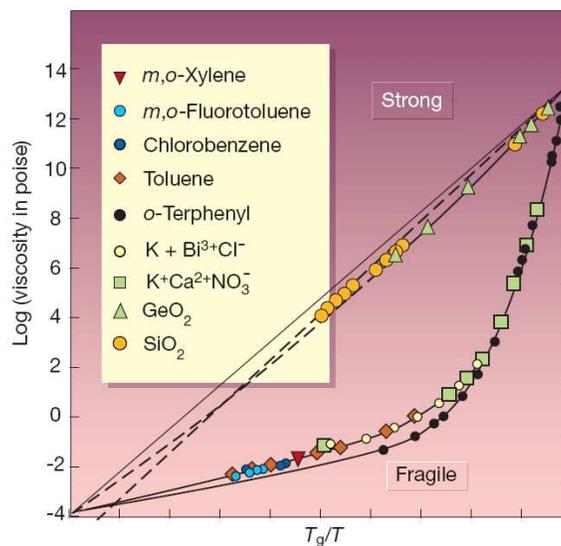


Figura 2.2: Nesta representação, o comportamento do tipo Arrhenius é indicado pela linha reta. Isto é típico dos formadores de vidros fortes. Enquanto o comportamento super-Arrhenius da viscosidade corresponde a formadores de vidros frágeis. Figura retirada da ref. [13]

2.1.2 Evitando a Nucleação

Como sabemos, para atingir a fase super-resfriada e obter o vidro, devemos evitar a formação do cristal. Por isso é necessário entender o processo de formação do núcleo e saber sob quais circunstâncias este se forma. Este problema pode ser entendido através da teoria da nucleação [14, 15]. Nesta subseção, discutiremos apenas a nucleação *homogênea*, que acontece devido as flutuações térmicas. A chamada nucleação *heterogênea* é associada a presença de impurezas.

Abaixo do ponto de fusão T_f a cristalização é favorável, pois o núcleo formado pelas flutuações tem energia livre menor que uma porção líquida com o mesmo número de partículas. O custo de energia livre para formar o núcleo é devido a incompatibilidade entre as fases na interface líquido/cristal. Assim o custo é proporcional a superfície do núcleo. A variação total na energia livre de Gibbs, devido a formação de um núcleo com d dimensões, é dada por,

$$\Delta G = \sigma R^{d-1} - \delta g R^d, \quad (2.9)$$

onde σ é a tensão superficial, δg é a diferença na densidade de energia livre entre as fases. A variação na energia livre de Gibbs possui um termo dependente da superfície e outro do volume. O termo volumétrico favorece a formação do núcleo, enquanto o termo superficial possui um caráter de oposição à nucleação. Para núcleos com raio R pequeno, o termo de superfície é dominante. Mas para um raio R maior que um tamanho crítico do núcleo R_c , o termo de volume é maior e o núcleo é estável. Maximizando a equação (2.9), encontramos o núcleo crítico e a barreira de energia livre para formar um núcleo estável, $\Delta G(R = R_c)$,

$$R_c = \frac{\sigma}{\delta g}, \quad (2.10)$$

$$\Delta G(R = R_c) = \frac{\sigma^d}{\delta g^{d-1}}. \quad (2.11)$$

A partir dessas equações percebemos que em $T = T_f$, o núcleo crítico e barreira de nucleação divergem, pois $\delta g(T = T_f) = 0$. Então, na temperatura de fusão não há vantagem termodinâmica na formação do núcleo, embora ainda haja uma desvantagem superficial. Portanto quando consideramos a nucleação homogênea, a amostra sempre precisará de um certo grau de super-resfriamento para conseguir formar um núcleo estável e assim atingir a fase cristalina. A equação (2.11) demonstra também que barreira de energia livre é inversamente proporcional à uma potência de δg . Em temperaturas abaixo do ponto de fusão a diferença δg aumenta, logo $\Delta G(R = R_c)$ diminui. Ou seja, quanto menor a temperatura, mais fácil torna-se a nucleação.

Para entender melhor o processo de formação do núcleo cristalino, é essencial compreender o tempo de nucleação. O tempo de nucleação é o tempo necessário para formar o núcleo crítico, de tamanho R_c . Para calculá-lo, basta aplicar a fórmula de Arrhenius para processos termicamente ativados, com $\Delta G(R_c)$ no papel de barreira de ativação. Assim temos que o tempo de nucleação,

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta G(R_c)}{k_B T}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{\sigma^d}{k_B T \delta g^{d-1}}\right), \quad (2.12)$$

onde τ_0 é uma constante multiplicativa. Observando a equação (2.12), vemos que τ_N é explicita-

mente dependente de T e sabendo que $\delta g(T = T_f) = 0$, podemos ver que o tempo de nucleação diverge em dois pontos: $T = 0$ K e $T = T_f$. Portanto, entre esses dois pontos haverá uma temperatura onde o tempo de nucleação atinge o mínimo τ_{min} , como mostra a figura 2.3.

Levar uma amostra ao resfriamento, envolve uma mudança de temperatura por intervalo de tempo e esse processo pode ser realizado de várias maneiras. Vamos considerar um sistema resfriado com uma taxa de resfriamento r , que é a variação de temperatura por unidade de tempo,

$$r = \frac{dT}{dt}. \quad (2.13)$$

Se a taxa de resfriamento linear $r(T)$ é constante, então não se pode resfriar mais devagar que uma certa taxa crítica r_c , que é aproximadamente igual ao inverso do tempo de nucleação mínimo,

$$r_c \sim \frac{1}{\tau_{min}}. \quad (2.14)$$

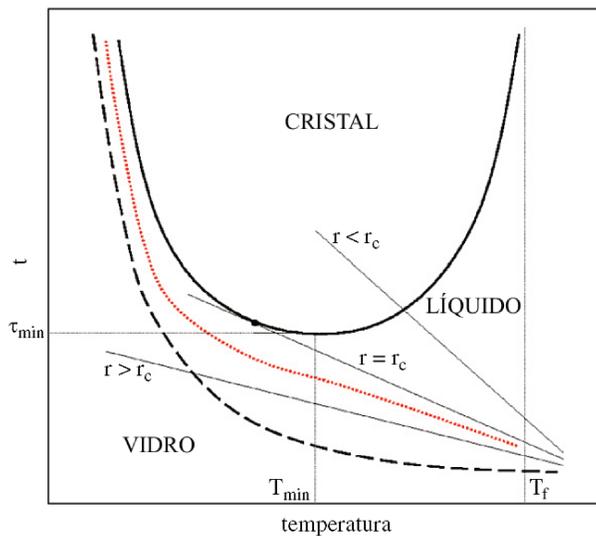


Figura 2.3: O tempo de nucleação (linha cheia) diverge em T_f e $T = 0$, alcançando um mínimo em T_{min} . O tempo de relaxação (linha tracejada) é muito pequeno perto de T_f e aumenta drasticamente à medida em que a temperatura diminui. As retas representam resfriamentos lineares em taxas diferentes. A reta tangente ao tempo de nucleação representa a taxa crítica de resfriamento linear, a menor taxa em que nós podemos evitar cristalização. A linha vermelha pontilhada representa um resfriamento não-linear. Figura adaptada da ref. [10]

Pois para um resfriamento mais lento que a taxa crítica ($r < r_c$), o sistema possui tempo suficiente para formar um núcleo estável, e iniciar a cristalização. Então para evitar a cristalização, devemos resfriar o sistema rapidamente. Do ponto de vista experimental esta tarefa pode ser bem complicada, especialmente quando τ_{min} é muito pequeno e r_c é grande.

Entretanto, a diminuição da temperatura causa um aumento no tempo de relaxação de um líquido super-resfriado. Isso significa que, para manter o sistema em equilíbrio, é preciso resfriá-lo cada vez mais lentamente. E essa exigência é claramente contrária a necessidade de resfriamento rápido para evitar a cristalização. Se mantivermos um resfriamento linear, com $r > r_c$ a fim de evitar a nucleação, a amostra irá inevitavelmente para fora do equilíbrio assim que o tempo de relaxação for superior a r_c^{-1} . Por outro lado, se fixarmos $r < r_c$ para permanecer no equilíbrio, a amostra irá se cristalizar. Por isso, não há maneira de permanecer na fase super-resfriada em temperaturas muito baixas através de resfriamento linear: ou a amostra sai do equilíbrio (tornando-se um vidro) ou ela se cristaliza, como mostra a figura 2.3 .

Por outro lado, o esquema de resfriamento linear não é a única opção. Pode se resfriar rápido em altas temperaturas, e diminuir progressivamente em baixas temperaturas para compensar o aumento no tempo de relaxação do líquido super-resfriado (figura 2.3). Esta estratégia não-linear é realmente necessária para manter a amostra na fase super-resfriada e continuar em equilíbrio. E então para evitar a cristalização, basta identificar o mínimo da curva de nucleação e utilizar este esquema inteligente de resfriamento. Entretanto, existem duas dificuldades principais: Primeiro, τ_{min} e τ_R podem ser tais que, seja impossível, por uma razão ou outra, impedir a cristalização e ainda manter o sistema em equilíbrio. Segundo, a medida do tempo de nucleação é pouco trivial, conseqüentemente, existe a possibilidade concreta de que a curva de nucleação não seja conhecida.

2.1.3 A espinodal cinética

O protocolo de resfriamento não é o único fator que afeta o quanto podemos super-resfriar um líquido. Existem sistemas que cristalizam abaixo de uma dada temperatura, independente do esquema utilizado no resfriamento. Esta temperatura é conhecida como *espinodal cinética*, T_{sp} .

Como visto na subseção anterior, para alcançar o grau máximo de super-resfriamento temos que manter a amostra entre as curvas de nucleação e relaxação, uma região que torna-se estreita em baixas temperaturas. No entanto, se o comportamento qualitativo do tempo de relaxação, $\tau_R(T)$ versus tempo de nucleação $\tau_N(T)$, for sempre o representado no painel esquerdo da figura 2.4, haveria teoricamente sempre uma maneira de super-resfriar o sistema a uma baixa temperatura arbitrária. No entanto, nem sempre é o caso. Em alguns materiais o tempo de relaxação pode exceder o tempo de nucleação abaixo de uma certa temperatura, como mostrado na figura 2.4. Esta temperatura é a espinodal cinética, que é definida pela relação,

$$\tau_N(T_{sp}) = \tau_R(T_{sp}). \quad (2.15)$$

Como mostra a figura 2.4, as curvas podem cruzar de duas maneiras diferentes. No *inset* do

painel direito, vemos uma espinodal fácil de detectar: o tempo de nucleação é decrescente quando se cruza com o tempo de relaxação. Assim, uma extrapolação simples dos dados de nucleação e relaxamento indica claramente que a existência da espinodal cinética é iminente. No painel principal, vemos uma espinodal difícil de detectar: ambos os tempos estão aumentando neste caso. Se temos apenas dados até $T > T_{sp}$, uma extrapolação dificilmente pode afirmar a possível existência de T_{sp} . Por esta razão, em geral é muito difícil de descartar a existência de uma espinodal cinética. Se uma espinodal cinética existe, nenhuma medida de equilíbrio pode ser realizada na amostra super-resfriada abaixo de T_{sp} , porque $\tau_N(T_{sp}) < \tau_R(T_{sp})$, de modo que a cristalização inicia-se antes de equilíbrio ser alcançado na fase líquida.

A espinodal marca o limite da metaestabilidade da fase super-resfriada: abaixo deste ponto o líquido super-resfriado em equilíbrio deixa de existir. Acima de T_{sp} ainda há cristalização se esperarmos o tempo suficiente. Abaixo de T_{sp} , por outro lado, isso não é possível: há uma superposição dos regimes de relaxação e nucleação que torna impossível definir uma fase de equilíbrio. De fato, é importante entender que a espinodal cinética não depende do protocolo experimental, mas é sim uma propriedade intrínseca da amostra. Abaixo de T_{sp} , a fase de equilíbrio é apenas a cristalina. As configurações vítrea e policristalina podem ser obtidas com resfriamento rápido ou lento o suficiente, respectivamente.

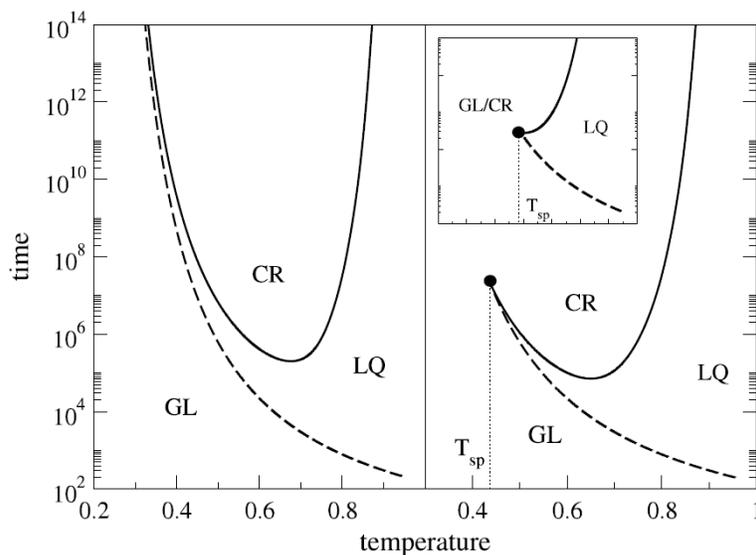


Figura 2.4: Painel esquerdo: Se os tempos de nucleação (linha cheia) e relaxação (linha tracejada) não se cruzam, não há espinodal. Painel Direito: No entanto, se as linhas se cruzam, o sistema tem uma espinodal cinética T_{sp} . As siglas CR, LQ e GL, indicam respectivamente, as fases cristalina, líquida e vítrea. Figura retirada da ref. [10]

2.2 O Estado vítreo

A diminuição contínua da temperatura levará o sistema a atingir uma temperatura onde o tempo de relaxação excede o tempo experimental disponível para medidas. Abaixo desta temperatura, é impossível equilibrar o sistema: a amostra está fora de equilíbrio na escala de tempo experimental, formou-se um *vidro*. Assim a chamada transição vítrea dinâmica (ou transição vítrea cinética, ou simplesmente de transição vítrea) ocorre em T_g , temperatura onde o tempo de relaxação excede o tempo experimental, $\tau_R > \tau_{exp}$.

Do ponto de vista experimental, podemos usar a definição utilizada por Jones [16]: uma substância no estado vítreo é aquela formada pelo resfriamento do seu estado líquido normal e que não mostrou nenhuma mudança descontínua em propriedades termodinâmicas de 1ª ordem (como volume, entalpia ou entropia), mas tornou-se rígida através do aumento progressivo da sua viscosidade. Descontinuidades são observadas, ainda que em propriedades termodinâmicas de maior ordem (como calor específico ou coeficiente de expansão térmica).

A figura 2.5 ilustra o comportamento do volume (ou entalpia) de um líquido em pressão constante [17]. A temperatura T_g marca a distinção entre o vidro e o líquido. O comportamento exibido não é característico de uma transição de 1ª ordem, pois não há descontinuidade. Quanto maior a taxa de resfriamento, maior o valor de T_g [18, 19]. As propriedades do vidro, então dependem do seu processo de formação. Ainda que na prática essa dependência seja bastante fraca, pois T_g muda entre 3K e 5K quando a taxa de resfriamento muda uma ordem de grandeza [20].

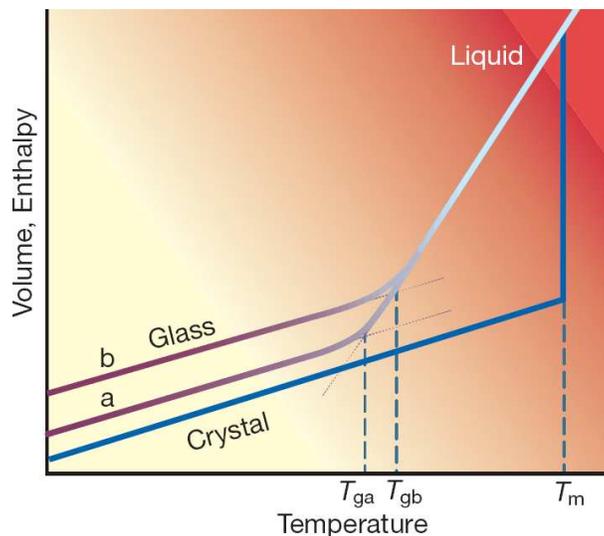


Figura 2.5: A dependência da temperatura do volume V ou entalpia H de um líquido, a pressão constante. Aqui T_m é a temperatura de fusão. A taxa de resfriamento lento produz uma transição vítrea em T_{ga} ; uma taxa mais rápida leva a uma transição vítrea em T_{gb} . Figura retirada da ref. [13]

Capítulo 3

Transições entre fases desordenadas

As transições de fase ocorrem através da alteração de parâmetros externos, como pressão ou temperatura, em um sistema. Sob transição uma substância pode sofrer mudanças tênues ou abruptas em suas propriedades e estrutura. A teoria das transições de fase classifica mudanças descontínuas na densidade e entropia de um material como *transições de fase de primeira ordem*. Quando a mudança ocorre continuamente nas primeiras derivadas da energia livre, classificamos como uma *transições de fase de segunda ordem*. Transições de primeira ordem entre diferentes estados cristalinos foram bem estudadas, tanto experimental quanto teoricamente. A possibilidade de um sólido cristalino ser encontrado em diferentes estruturas cristalinas, é chamada de *polimorfismo*. O polimorfismo é potencialmente encontrado em qualquer material cristalino incluindo polímeros, minérios e metais.

Investigações recentes revelaram a existência, em uma ampla variedade de sistemas amorfos e líquidos, de duas ou mais estruturas distintas [21–23]. Este fenômeno, chamado de *poliamorfismo*, têm sido bastante estudado, especialmente em substâncias com coordenação tetraédrica, como a água, sílica e silício [24–27]. Esta configuração molecular aberta pode ser um fator chave das transformações poliamórficas [21]. Este capítulo traz os principais resultados do estudos sobre o poliamorfismo no silício, buscando compreender as transições entre as fases poliamórficas.

3.1 A transição líquido-líquido e o modelo de dois estados

Em geral, a fusão do cristal resulta em aumento do volume, pois a mobilidade dos átomos, faz com que estes ocupem mais espaço do que ocupariam em um sólido ordenado. Entretanto existem vários compostos líquidos que exibem uma densidade maior que sua fase cristalina: água, silício, Ga, Ge, Ti, Pu, Li_2MoO_4 . Nestes materiais, a temperatura de fusão em função da pressão $T_f(P)$ (curva de fusão) apresenta uma inclinação negativa [28].

O estado líquido possui maior liberdade em seus mecanismos de compressibilidade, comparado

ao cristal. Pois o cristal deve se reorganizar como um todo, para garantir a simetria de translação. Como não há essa exigência no caso líquido, a estrutura líquida permite a coexistência de domínios com densidades diferentes. Para estudar líquidos com coexistência de configurações de baixa e alta densidade na mesma estrutura, foi desenvolvida uma família de modelos de líquidos de “dois estados”, “duas espécies” ou “dois domínios” [29–31].

Em um líquido de dois estados, presume-se que a proporção dos domínios de alta densidade aumente com a pressão, de forma que a densidade do líquido eventualmente ultrapasse a do sólido correspondente, e a curva de fusão $T_m(P)$ então passe por um máximo e em seguida por uma região anômala de curvatura negativa.

As propriedades termodinâmicas do modelo são determinadas por um modelo de mistura com componentes de alta e baixa densidade, ou com diferentes tipos de ligação química [32, 33], mas a mesma composição química. A presença simultânea destes domínios dentro do líquido deverá ter um efeito sobre a entalpia do sistema, de modo que um modelo de mistura de *solução regular*¹ é mais adequado.

Uma característica essencial dos modelos de solução regular é que eles resultam no aparecimento de um ponto crítico (T_c) em baixa temperatura. De modo que, se a cristalização for evitada, temos que abaixo deste ponto no espaço $P - T$, o líquido desenvolve dois mínimos nas suas relações de energia livre, causando uma separação em um líquido de baixa densidade (LDL - *Low Density Liquid*) e um líquido de alta densidade (HDL - *High Density Liquid*). Os dois estão separados por uma linha de transição de fase de primeira ordem. Em um líquido que passa por uma transição líquido-líquido (TLL), os poliamorfos de baixa e alta densidade ocupam paisagens configuracionais distintas que estão separadas por uma barreira de energia, que determina o valor de T_c [21, 24, 34].

A figura 3.1 mostra as duas possibilidades quanto a pressão do ponto crítico: positiva ou “negativa”. A “pressão negativa” corresponde a um regime metaestável tênsil, onde apenas a fase gasosa é termodinamicamente estável [35], mas que pode ser alcançado na matéria condensada pela aplicação de tensões mecânicas abaixo do limite de estabilidade tênsil [29, 36]. Para a água, o ponto crítico proposto situa-se em $T_c \approx 220$ K e $P_c \approx 100$ MPa [24], correspondendo ao esquema da fig. 3.1(a). Enquanto que para o silício, os valores devem ser $T_c \approx 1100$ K e $P_c \approx -1$ GPa [37], o que corresponde ao esquema da fig. 3.1(b).

O fenômeno do poliamorfismo ocorre entre formas de amorfas de baixa e alta densidade, e tem sido discutido para materiais vítreos como SiO_2 , GeO_2 e H_2O . Assim como para os semicondutores amorfos Si e Ge [3, 26, 38–44]. As fases de baixa e alta densidade, são denominadas (LDA - *Low Density Amorphous*) e (HDA - *High Density Amorphous*) respectivamente. O comportamento de amostras vítreas ou amorfas mimetiza o comportamento das transições de fase líquido-líquido, que se espera

¹Em uma solução deste tipo, a entropia de mistura é a mesma da *solução ideal*. Entretanto, a variação da entalpia é não nula.

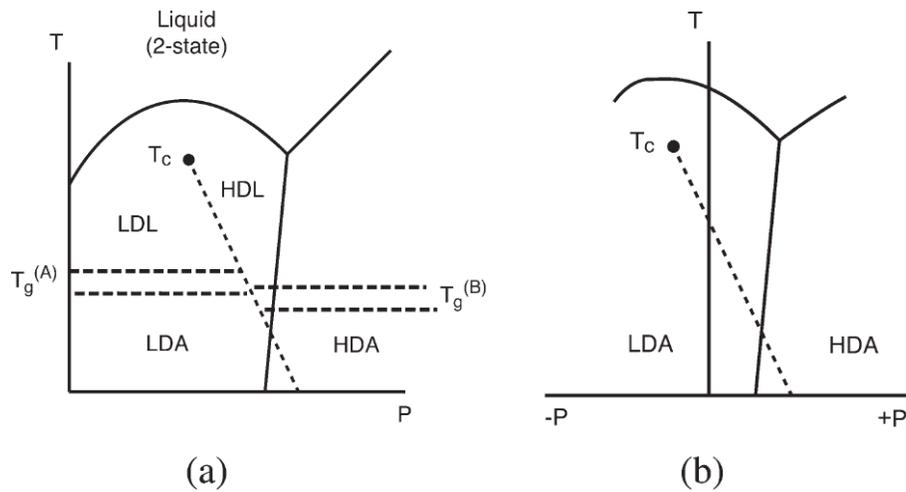


Figura 3.1: Diagrama de fase $P - T$ generalizado: (a) Um máximo na curva de fusão pode ocorrer se o líquido contém dois componentes com densidades diferentes. Abaixo do ponto crítico T_c , o líquido separa-se nas fases LDL e HDL, separados por uma linha de transição de fase de primeira ordem. Geralmente espera-se que os LDL e HDL possuam diferentes transições vítreas, $T_g^{(A)}$ e $T_g^{(B)}$, indicadas esquematicamente na faixa pontilhada. Abaixo de T_g , as fases líquidas super-resfriadas transformam-se nos estados amorfos LDA e HDA. (b) Nos casos em que uma inclinação negativa de fusão inicial é observada, espera-se que o máximo na curva de fusão e T_c ocorram em pressão negativa. Neste caso, uma TLL poderia ocorrer à pressão atmosférica se um grau suficiente de super-resfriamento puder ser alcançado. Adaptado da ref. [22].

ocorrer nos líquidos correspondentes, acima da transição vítrea.

Embora o modelo de dois estados sirva para ilustrar os motivos da transição líquido-líquido, sabemos que este é uma simplificação do líquido real.

3.2 Transições no silício

O crescimento de cristais de silício e suas propriedades cristalinas são importantes na indústria de semicondutores. O silício é o material base para a maioria das aplicações em semicondutores, e as propriedades de suas fases cristalina, amorfa e líquida são de interesse essencial. A estrutura atômica, as propriedades elétricas, ópticas e térmicas da fase líquida são fatores chave que determinam a qualidade dos cristais crescidos a partir da fusão [1]. O silício pode ser preparado como um semicondutor amorfo que derrete e torna-se um líquido metálico. A possibilidade da transição inversa tem sido assunto de considerável especulação. A existência de uma fase intermediária, que poderia facilitar essa transição, foi sugerida primeiramente por Aptekar em 1979, por razões termodinâmicas, com uma transição de fase adicional ocorrendo em torno de 1500 K [3].

Em 1996, Angell [5] e colaboradores realizaram um trabalho de simulação utilizando o potencial SW [45], e obtiveram resultados satisfatórios em relação a observações experimentais do silício

líquido. Na fase super-resfriada os resultados mostraram uma queda na coordenação e com super-resfriamento profundo, uma transição de primeira ordem para um estado amorfo tetra-coordenado, com coordenação em torno de 4,2. A sugestão recebeu o apoio das medidas de difração de raios-X (DRX) feitas por Ansell e colaboradores [46, 47] na região super-resfriada, eles mostraram que o número de coordenação e as distâncias interatômicas diminuíram com a queda da temperatura. Estes resultados foram limitados a um grau modesto de super-resfriamento (140 K abaixo de T_f).

Posteriormente, Angell e Borick [4] argumentaram que a fase imediatamente seguida da transição não era a amorfa, mas um líquido viscoso que se transformou em fase sólida amorfa em temperatura mais baixa. Portanto, a transição foi uma transição líquido-líquido (TLL) a partir de um líquido de alta densidade (HDL) para um líquido de baixa densidade (LDL), que eles propuseram acontecer em uma temperatura em torno de 1345 K, o limite de super-resfriamento observado experimentalmente (figura 3.2). Este valor é consistente com os estudos calorimétricos de aquecimento de silício amorfo, as medidas feitas por Donovan *et al.* [48] que indicam $T_{ll} = 1420$ K. Enquanto que, Thompson e colaboradores [49], obtiveram $T_{l-l} = 1480 \pm 50$ K a partir de medições transientes de condutância, com aquecimento a laser.

Em simulações de Dinâmica Molecular² (DM) com o potencial SW, Luedtke e Landman [6] observaram que a transição amorfo-líquido se realizava em 1435 K, a uma taxa de aquecimento muito rápida ($\sim 10^{10}$ K/s) e em 1082 K, a um ritmo muito lento no qual a amostra simulada foi posta em equilíbrio nos sucessivos passos de temperatura. Posteriormente, Luedtke e Landman [7] consideraram a transição inversa em 1060 K. Concordando com a temperatura de transição líquido-amorfo obtida nas simulações de Angell e Borick [4], que também foi 1060 K.

Outra demonstração da existência de uma TLL de primeira ordem em uma simulação com o potencial SW foi dada por Sastry e Angell [8], que encontraram uma dependência não-monotônica da entalpia com temperatura, resultante do calor latente de transformação. Ao estudar a função de espalhamento intermediário $I(Q, t)$, eles mostraram que a TLL marcou uma mudança no caráter dinâmico de um líquido frágil para um líquido forte, como observado em água super-resfriada confinada [50] e outros líquidos de coordenação tetraédrica. Os resultados para a difusividade encontraram uma dependência do tipo não-Arrhenius na temperatura acima da TLL, outra característica de um líquido frágil. Miranda e Antonelli [9], utilizando o método *Reversible Scaling* em simulações com o potencial EDIP, encontraram uma TLL de primeira ordem fraca em 1135K e uma transição contínua líquido - amorfo em 843 K. Em 2005, Beaucage e Mousseau [51] descobriram que pequenas mudanças no potencial SW podem suprimir a existência do líquido de baixa densidade, como aumentar a intensidade da força de três corpos em 5%. Muito recentemente, utilizando

²A Dinâmica molecular é uma simulação de computador dos movimentos de átomos e moléculas. Onde as trajetórias das moléculas e átomos são determinadas pela resolução numérica das equações de Newton para um sistema de partículas interagentes, e a interação é descrita por um potencial modelo adequado.

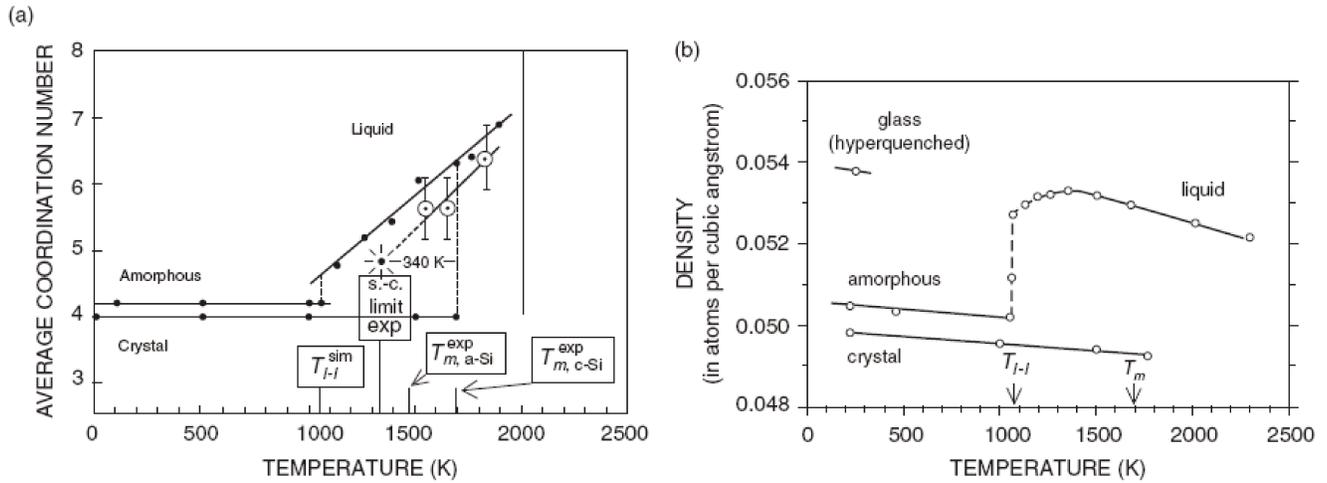


Figura 3.2: (a) Número de coordenação do Si líquido, a partir de simulações com o potencial SW (●), em comparação com os valores experimentais obtidos a partir de medidas de DRX em amostras líquidas levitadas (○). A temperatura de fusão do a-Si e os pontos de fusão experimentais e simulados no equilíbrio do Si cristalino, são os mesmos dentro da incerteza da simulação, estão indicados por setas. T_{l-l}^{sim} é a temperatura da TLL obtida nas simulações, um pouco menor que a real, tida como próxima do limite experimental de super-resfriamento. (b) Densidade do Si líquido normal e super-resfriado simulada com o potencial SW, mostrando a densidade máxima em 1350 K, juntamente com aquela observada no cristal. Figura retirada da ref. [4]

simulações com o potencial SW, Vasisht e colaboradores estimaram a localização do segundo ponto crítico em $T_c \sim 1120 \pm 12\text{K}$ e $P_c \sim -0,60 \pm 0,15\text{ GPa}$ [52].

A previsão de uma queda no número de coordenação com o super-resfriamento e suas implicações para uma possível TLL estimulou mais estudos de difração do silício líquido super-resfriado. Em 2001, Kimura e colaboradores [53] realizaram medidas de difração de raios-X por dispersão de energia com levitação eletromagnética (LEM), e assim obtiveram um fator de estrutura e função de correlação de pares que confirmaram qualitativamente as características predominantes observadas em medições anteriores. Entretanto, eles notaram que em região de alta temperatura, os valores do número de coordenação que eram menores que 5,0. E a medida em que o líquido aproximava-se da temperatura de 1400 K, seus valores aproximavam-se de 6,0. Esta tendência na dependência da temperatura no número de coordenação foi oposta à obtida por Ansell e colaboradores [46,47]. Em temperaturas elevadas, a coordenação de 4,9 estava em discordância com aquele obtido em estudos experimentais e simulações prévios, cujos valores são por volta de 6,0 ou mais.

Em 2005, Higuchi e colaboradores também utilizaram LEM e obtiveram números de coordenação entre 5,0 e 5,2 sem nenhuma dependência sistemática da temperatura [54]. Enquanto o trabalho de Kim e colaboradores [55], utilizando a técnica de levitação eletrostática, mostrou um valor essencialmente constante de 6,0 na faixa de temperatura estudada, entre 1400 e 1800 K.

O uso de simulações AIMD³ (*Ab Initio Molecular Dynamics*) deveria, em princípio, fornecer uma previsão mais confiável do comportamento do líquido a medida que este sofre grandes alterações na densidade durante a transição. Em 2006, os resultados das simulações AIMD de Morishita [57] demonstraram uma queda significativa na coordenação com a diminuição da temperatura, a partir de $T \sim 1300$ K, em contraste com os resultados AIMD, obtidos em 2003, por Jakse e colaboradores [58], esses resultados são demonstrados na figura 3.3, juntamente com vários resultados experimentais.

No trabalho de Jakse *et al.*, a queda na coordenação inicia em temperatura maior. Suas medições foram feitas usando levitação em agulha cônica, sobre silício líquido normal e super-resfriado em uma faixa de temperatura de 1767K no líquido normal até 1458K (um super-resfriamento de 227 K). Os resultados confirmaram as descobertas de Ansell *et al.*, que previam uma diminuição no número de coordenação sob super-resfriamento [46]. Além disso, a dependência da temperatura observada no número de coordenação também teve boa concordância com sua simulação AIMD.

Segundo Morishita, a diferença com os resultados de Jakse *et al.* deve-se a um exagero na contribuição da ligação covalente. Em um trabalho posterior, do ano de 2007, Jakse e Pasturel [59] atribuíram a discrepância à taxa de *quenching*⁴ usada nas simulações de Morishita, que foi duas ordens de grandeza maior. Jakse e Pasturel estudaram as propriedades dos líquidos acima e abaixo da TLL e encontraram uma diferença de entalpia semelhante aquela obtida com o potencial SW, confirmando a natureza de primeira ordem da transição. Estes também encontraram uma diminuição na difusividade por um fator 20, devido a TLL. Em artigo do ano de 2005, Morishita, com simulações AIMD, verificou que a difusividade aumenta com a pressão de forma anômala na região abaixo da TLL, mas sob pressão ambiente obteve uma diferença por um fator de 3 entre o LDL a 1100K e o HDL a 1500K [60].

Em suas simulações AIMD, Ganesh e Widom estimaram o ponto crítico localizado em $T_c \approx 1232$ K e $P_c \approx -12$ kBar [61]. Mas discrepâncias também são encontradas nas previsões de propriedades eletrônicas: Ganesh e Widom afirmam que o líquido de baixa densidade é um semimetal com *pseudogap* na densidade eletrônica de estados [61], em concordância com o resultado de Ashwin [62]. Enquanto que nas simulações de Jakse e Pasturel, o LDL continua a ser um líquido metálico [59]. Entretanto, o experimento realizado por Beye e colaboradores em 2010 [63], confirma que a estrutura eletrônica observada concorda com o resultados de Ganesh e Widom. Em artigo posterior, Sastry argumenta que a fase LDL, proposta por Beye *et al.*, possa ser apenas uma fase transiente com densidade de estados parecida com a densidade de estados do LDL [64]. Muito recentemente, as medidas de raios-X de Okada *et al.* mostraram a coexistência de duas espécies distintas de ligação: covalente e metálica [65]. O que é uma condição para a existência da TLL no silício líquido

³Nas técnicas AIMD, a distribuição eletrônica do sistema é recalculada a cada movimento das posições atômicas. É comum a utilização destes métodos para investigar materiais como líquidos e vidros [56].

⁴resfriamento rápido de uma amostra

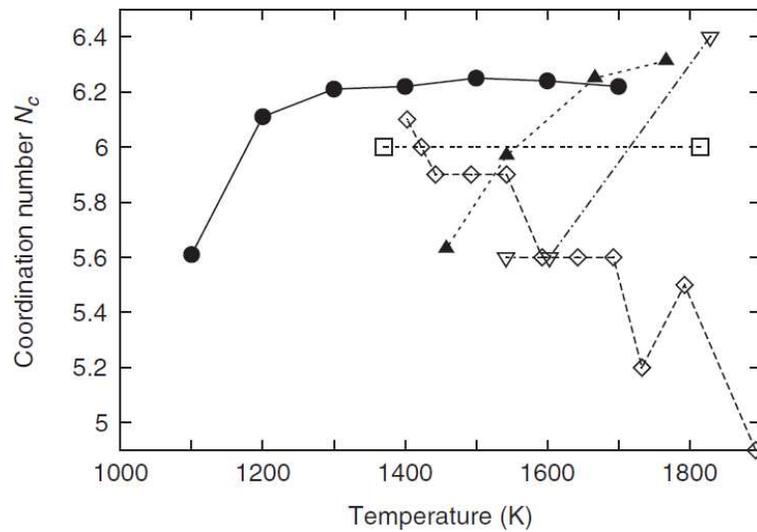


Figura 3.3: Número de coordenação N_c em Si líquido obtido em simulações AIMD por: Morishita (●) [57] e Jakse *et al.* (▲) [58]. Comparado aos resultados experimentais de: Ansell *et al.* (▼) [46], Kimura *et al.* (◇) [53] e Kim *et al.* (□) [55]. Os resultados experimentais de Jakse *et al.* encontram-se bastante próximos de seus resultados AIMD. Figura adaptada da ref. [57].

super-resfriado.

O silício sob pressão

No silício cristalino, com estrutura cristalina do diamante em temperatura ambiente, a fase semicondutora contrai uniformemente com o aumento da pressão e se transforma com 12 GPa [66] na estrutura do estanho branco metálico (β -Sn). E com pressão de 16 GPa, o silício entra em uma fase do tipo hexagonal simples metálica [67, 68].

O aumento da pressão também muda a estrutura local do silício líquido, e este pode ser submetido a outra TLL em alta pressão, como observado em experimentos de difração de raios X por Funamori e Tsuji [69] e investigado em simulações AIMD por Delisle e colaboradores [70]. Determinando a estrutura estática a partir de uma análise dos fatores de estrutura $S(Q)$ do Si líquido em pressões de 4, 8, 14 e 23 GPa e temperaturas de cerca de 50 K acima do ponto de fusão em cada pressão, Funamori e Tsuji [69] concluíram que o líquido sofre mudanças estruturais drásticas, entre 8 e 14 GPa, tornando-se uma estrutura com o número de coordenação próximo a 9,0 e similar ao estanho líquido em pressão ambiente. Esse líquido muito denso (VHDL - *Very High Density Liquid*) é semelhante a uma fase sólida amorfa do silício em alta pressão, encontrada em simulações AIMD por Durandurdu e Drabold, que possui número de coordenação de 8,6 [27]. Todos estes estudos sugerem que a transição HDL - VHDL e a correspondente transição HDA - VHDA no estado amorfo são contínuas e não transições de primeira ordem. Benmore e colaboradores apontaram similaridades estruturais das formas LDA, HDL e VHDL no silício e germânio com aquelas da água e

gelo amorfo e sugeriram que estes padrões podem ser característicos de líquidos tetra-coordenados em geral [71].

Outra manifestação da inclinação negativa da curva de fusão é a ocorrência da chamada “amorfização induzida por pressão” (AIP) [31]. Este fenômeno incomum constitui a transformação espontânea de um material cristalino em um sólido desordenado mediante compressão, geralmente a baixa temperatura. A AIP ocorre quando a extensão metaestável da curva de fusão de uma fase cristalina de baixa densidade é interceptada durante uma compressão isotérmica [31].

Através de espectroscopia Raman em silício poroso, Deb et al. observaram uma AIP que resulta na formação de um amorfo HDA, que se transforma em LDA sob descompressão. A amorfização ocorre à temperatura $T = 300$ K e $P \approx 14$ GPa, como mostra a figura 3.4. O silício HDA é formado diretamente abaixo da temperatura de transição vítrea T_g pela AIP. Durante a descompressão da amostra, uma transição HDA-LDA é encontrada a 300 K em 10-11 GPa. Neste trabalho Deb et al. situa T_g entre 900 K e 1300K. [26].

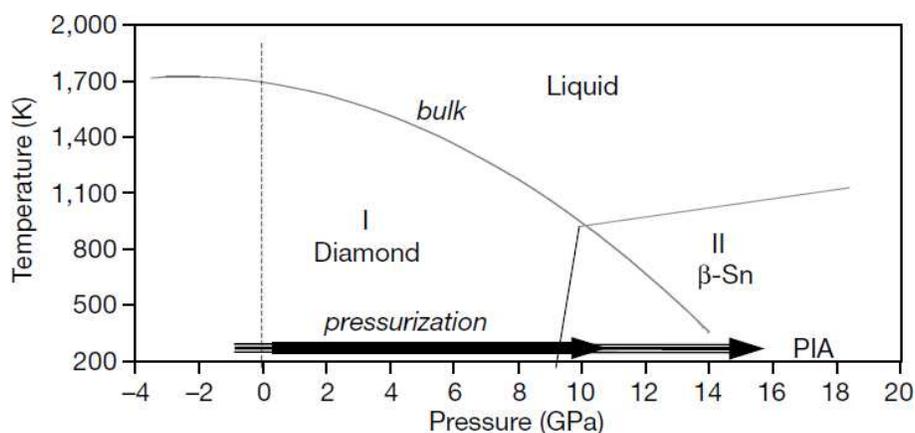


Figura 3.4: Diagrama temperatura-pressão ($T - P$) calculado para o Si, mostrando a inclinação negativa da curva de fusão para Si *bulk* (estrutura de diamante), e a sua extrapolação metaestável na região da fase β -Sn (Si-II) metálica. A AIP ocorre experimentalmente em 10-15 GPa durante a compressão metaestável a 300 K. A extensão metaestável da curva de fusão intercepta a linha de pressurização em $P \approx 14$ GPa. Figura adaptada da ref. [26]

A transição amorfa LDA - HDA é compreendida como análoga a transição líquido-líquido HDL - LDL [22]. Pois a transformação HDA-LDA observada está abaixo da transição vítrea em ambos os líquidos (HDL e LDL).

Em 2004, Hedler e colaboradores, através do bombardeio de íons pesados em uma amostra sólida LDA, estimaram a temperatura de transição vítrea do Si como $T_g \approx 1000$ K [72]. Recentemente, uma transição líquido-vidro (HDL-LDA) foi observada no germânio [73].

Capítulo 4

Metodologia

Nosso trabalho, de maneira geral, se propõe a discutir o comportamento termodinâmico das fases desordenadas do silício sob pressão. Para isso, utilizamos uma grandeza física de importância fundamental, a energia livre de Gibbs. Este capítulo apresenta os métodos aplicados (de maneira direta ou indireta) na busca pela energia livre. Inicialmente, apresentaremos como o potencial interatômico EDIP fornece uma boa descrição do silício *bulk*. Em seguida, teremos uma visão geral da metodologia utilizada para obtenção de médias termodinâmicas, o método Monte Carlo (MC). Entretanto, a aplicação direta do Monte Carlo não fornece medidas da energia livre. Por esta razão, na última seção, descrevemos como podemos obter medidas eficientes de energia livre através da simulação de processos fora do equilíbrio.

4.1 Potenciais interatômicos para o silício

A ciência de materiais moderna busca compreender fenômenos macroscópicos em termos de propriedades e comportamentos microscópicos. Estas características microscópicas estão essencialmente ligadas à maneira de como os átomos “preferem” unir-se uns aos outros. Ou seja, quais são as interações interatômicas envolvidas na coesão do material.

As interações podem ser entendidas a partir de métodos de primeiros princípios (*ab initio*), resolvendo as equações da mecânica quântica para os elétrons e núcleos atômicos constituintes. Estes métodos são bastante confiáveis, mas uma solução *ab initio* do movimento atômico exige um grande custo computacional em seus cálculos. Por essa razão, é interessante procurar descrições mais simples, que possuam um custo computacional menor.

Com modelos clássicos mais simples, os *potenciais interatômicos empíricos*¹ desconsideram os movimentos eletrônicos e a energia do sistema é função apenas das posições nucleares [74]. A mecânica

¹também conhecidos como métodos de *Campo de força* ou *Mecânica Molecular*

molecular é usada para executar cálculos em sistemas contendo um número significativo de átomos. Em alguns casos, os potenciais podem fornecer respostas tão precisas quanto aquelas obtidas em cálculos quânticos de alto nível, em uma fatia de tempo computacional bem menor. Naturalmente, os métodos empíricos não podem fornecer propriedades que envolvam grandes alterações na distribuição eletrônica em uma molécula.

Um potencial empírico deve possuir uma forma funcional adequada para descrição das principais interações do sistema. E parâmetros ajustados de maneira que o modelo consiga reproduzir determinadas propriedades com boa acurácia. Por exemplo, podemos ajustar os parâmetros de um potencial para que a energia de uma fase cristalina seja idêntica ao valor experimental. Além disso, é desejável que este potencial possua uma boa *transferabilidade*, ou seja, permita que um conjunto de parâmetros ajustados para um pequeno número de fases seja aplicado para um grupo mais abrangente de sistemas. Um exemplo seria um potencial que foi ajustado para fase cristalina, mas que fornece uma boa descrição em problemas de superfície.

Entre os vários potenciais modelados para o silício, podemos destacar o pioneiro potencial de Stillinger e Weber (SW). Este possui apenas oito parâmetros e foi ajustado para algumas propriedades experimentais do silício na fase sólida cristalina (diamante cúbico) e líquida [45]. Neste modelo a energia total de uma configuração atômica é expressa como uma combinação linear de termos de dois e três corpos.

A interação entre pares representa a força restauradora que age no alongamento de ligações covalentes do tipo sp^3 . O termo de três corpos captura a natureza direta das ligações sp^3 , modelada de maneira a favorecer a rede do diamante sobre as demais estruturas empacotadas. Embora os vários termos percam seu significado físico quando as distorções da rede (do diamante) são grandes o suficiente para destruir a hibridização sp^3 , o potencial SW fornece descrição razoável de muitos estados experimentalmente relevantes, como defeitos pontuais, algumas estruturas de superfície, e as fases líquida e amorfa [75].

O potencial empírico Tersoff possui três versões, normalmente referidas como T1 [76], T2 [77], e T3 [77]. A versão original T1 possui apenas seis parâmetros ajustados para um pequeno banco de dados de polítipos do Si, as versões posteriores incluíram mais sete parâmetros para melhorar propriedades elásticas. A forma funcional de Tersoff também é descrita em termos de interações de dois e três corpos (embora neste modelo, a intensidade da ligação seja afetada pela presença de átomos próximos). Assim, a energia dos termos é dada pela soma de uma interação repulsiva e uma atrativa dependente do ambiente local da ligação. A parte angular da interação de três corpos é qualitativamente diferente daquela presente no modelo SW, possuindo mínimos em valores diferentes.

Em 1992, Balamane e colaboradores fizeram um estudo comparativo de vários potenciais de muitos corpos para o silício [75]. Eles verificaram que cada potencial tem suas vantagens e limitações,

mas que nenhum deles é totalmente transferível e superior aos outros. Ainda segundo Balamane *et al*, apesar do fato de nenhum dos potenciais modelarem a ligação covalente π , a limitação na transferibilidade se origina na descrição inadequada das forças angulares. Entretanto, estes potenciais podem contribuir na investigação de fenômenos que sejam intratáveis experimentalmente ou através de métodos *ab initio*. De todos estes modelos referidos no trabalho de Balamane *et al*, o Stillinger e Weber [45] (SW) e os potenciais Tersoff [76–78] são os mais utilizados.

Neste trabalho utilizamos o EDIP (*Environment-Dependent Interatomic Potential* - Potencial Interatômico Dependente do Ambiente), um potencial empírico para o silício obtido pelo ajuste de dados *ab initio*, com apenas 13 parâmetros [79]. Este potencial representa uma melhoria considerável em relação aos modelos existentes na descrição de estruturas locais e defeitos estendidos. Fornece uma boa descrição de defeitos pontuais e propriedades elásticas do *bulk* [80]. Além disso, estruturas desordenadas e transições de fase também são bem descritas, particularmente a fase amorfa, cuja modelagem por meio de simulações dinâmicas usando o EDIP fornece resultado melhor do que por qualquer método de preparação empírica anterior [80].

4.1.1 O potencial EDIP

O potencial EDIP fornece a energia total de uma configuração atômica² $\{\mathbf{R}_i\}$, através da soma da contribuição da energia E_i de cada átomo, $E = \sum_i E_i$. A energia do átomo i é expressa como a soma de interações de dois e de três corpos,

$$E_i = \sum_{j \neq i} V_2(R_{ij}, Z_i) + \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, k > j} V_3(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{R}_{ik}, Z_i), \quad (4.1)$$

onde $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$ e $R_{ij} = |\mathbf{R}_{ij}|$. O termo de pares $V_2(R_{ij}, Z_i)$ representa a intensidade da ligação entre os átomos i e j , enquanto o funcional de três corpos $V_3(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{R}_{ik}, Z_i)$ é a interação entre os átomos i , j e k centralizada no átomo i representando as forças angulares.

O número de coordenação efetiva Z_i descreve o ambiente local do átomo i , de acordo com a expressão

$$Z_i = \sum_{m \neq i} f(R_{im}), \quad (4.2)$$

onde $f(R_{im})$ é uma função de corte que mede a contribuição do átomo vizinho m à coordenação do átomo i em termos do comprimento da ligação R_{im} . No modelo do EDIP, o ambiente local do átomo é descrito de acordo com seu número de vizinhos. Os átomos compreendidos até uma distância $r < c$ são considerados vizinhos completos, enquanto os vizinhos localizados na região $c < r < a$

²onde cada átomo possui um vetor posição \mathbf{R}_i .

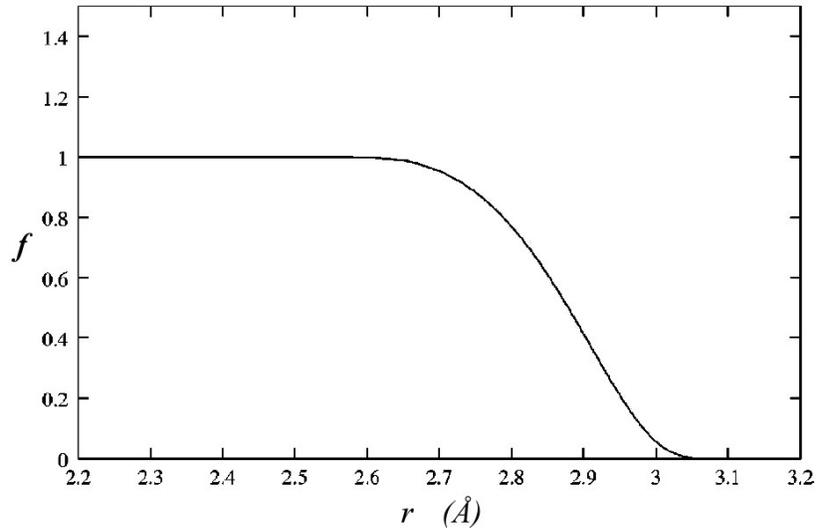


Figura 4.1: A função $f(r)$ determina a contribuição de cada vizinho à coordenação efetiva Z . Extraído da ref. [80].

contribuem parcialmente a Z_i , como mostra a figura 4.1. O valor da função de corte é dado de acordo com:

$$f(r) = \begin{cases} 1 & \text{se } r < c \\ \exp\left(\frac{\alpha}{1-x^3}\right) & \text{se } c < r < a, \\ 0 & \text{se } r > a, \end{cases} \quad (4.3)$$

onde $x = (r - c)/(a - c)$. Os raios de corte a e c foram ajustados para reproduzir a coordenação de estruturas cristalinas importantes. Por exemplo, na rede do diamante um átomo tem $Z = 4$.

Para o termo de dois corpos, o EDIP usa a mesma forma funcional do potencial SW, que inclui interações atrativas e repulsivas,

$$V_2(r, Z) = A \left[\left(\frac{B}{r}\right)^\rho - p(Z) \right] \exp\left(\frac{\sigma}{r-a}\right), \quad (4.4)$$

que tornam-se nulas quando $r = a$. A intensidade da ligação adapta-se a mudanças no ambiente local do átomo, dando origem a função $p(Z)$. Esta função é motivada por cálculos teóricos que demonstraram que o aumento da coordenação enfraquece a atração entre os pares e causa um aumento no comprimento da ligação [79, 81, 82]. Estes estudos demonstraram um ombro na função $p(Z)$ na coordenação ideal $Z_0 = 4$, onde ocorre a transição de uma ligação covalente ($Z \leq Z_0$) a uma metálica ($Z \geq Z_0$). Esta dependência teórica pode ser descrita por uma função gaussiana,

$$p(Z) = \exp(-\beta Z^2). \quad (4.5)$$

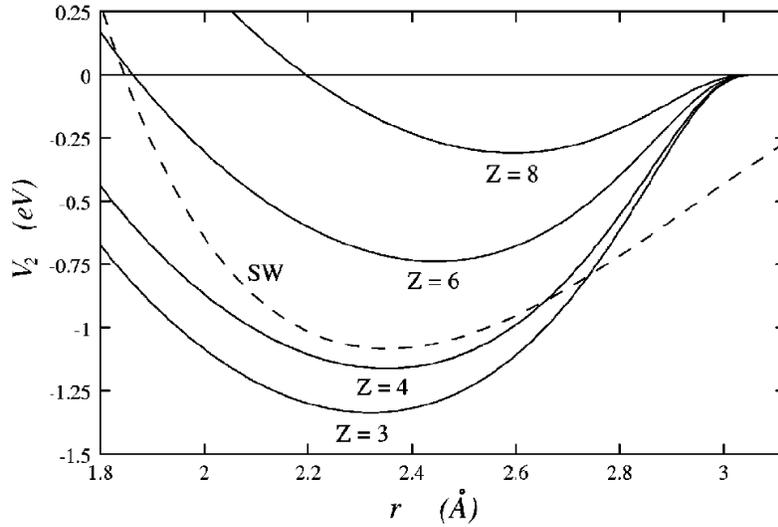


Figura 4.2: A função de dois corpos $V_2(r, Z)$ como função da separação r com diferentes coordenações comparada com a interação de pares do potencial SW. Extraído da ref. [80].

A figura 4.2 mostra o termo $V_2(r, Z)$ para algumas coordenações em comparação ao termo de dois corpos do potencial SW. Podemos perceber que com o aumento da coordenação, a curva torna-se mais rasa, devido ao enfraquecimento da ligação.

O funcional de três corpos do EDIP é expresso como um produto separável de uma função radial $g(r)$ para as ligações e uma função angular $h(\theta, Z)$,

$$V_3(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{R}_{ik}, Z_i) = g(R_{ij})g(R_{ik})h(l_{ijk}, Z_i), \quad (4.6)$$

onde $l_{ijk} = \cos \theta_{ijk} = \mathbf{R}_{ij} \cdot \mathbf{R}_{ik} / R_{ij}R_{ik}$. A função radial possui a seguinte forma

$$g(r) = \exp\left(\frac{\gamma}{r-a}\right), \quad (4.7)$$

e vai a zero suavemente na distância de corte a . A função angular $h(l, Z)$, dada por

$$h(l, Z) = \lambda \left\{ 1 - e^{-Q(Z)(l+\tau(Z))^2} + \eta Q(Z) [l + \tau(Z)]^2 \right\}, \quad (4.8)$$

onde $Q(Z) = Q_0 e^{-\mu Z}$, controla a intensidade das forças angulares como função da coordenação. Com o aumento da coordenação, as forças angulares ficam mais fracas, correspondendo a transição da ligação covalente à ligação metálica. A função $\tau(Z) = -l_0(Z) = -\cos[\theta_0(Z)]$ controla o ângulo de equilíbrio da interação de três corpos como função da coordenação, é dada pela expressão

$$\tau(Z) = u_1 + u_2(u_3 e^{-u_4 Z} - e^{-2u_4 Z}), \quad (4.9)$$

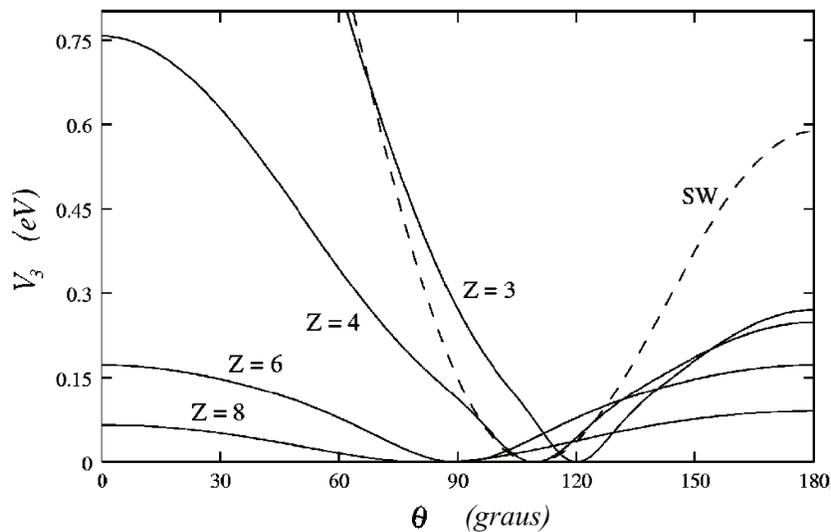


Figura 4.3: A interação de três corpos $V_3(r, r', \cos \theta, Z)$ para um par de ligações de comprimento $r = 2.35$ Å com um ângulo interno θ , para diferentes coordenações e comparada com a interação de três corpos do potencial SW. Extraído da ref. [80].

com parâmetros sendo $u_1 = -0.165799$, $u_2 = 32.557$, $u_3 = 0.286198$ e $u_4 = 0.66$. Os parâmetros foram escolhidos de maneira que o ângulo mínimo $\theta_0(Z) = \cos^{-1}[\tau(Z)]$ seja interpolado suavemente entre valores de interesse. Os parâmetros foram escolhidos de maneira que a função $\tau(Z)$ interpole suavemente os pontos especiais ($Z = 2, 3, 4, 6$). Isto torna possível modelar adequadamente a hibridização do átomo em ambientes diferentes [79]. Se um átomo de silício é tri-coordenado ou tetra-coordenado, este irá preferir formar ligações híbridas sp^2 ou sp^3 com ângulos de equilíbrio $\theta_0(3) = 120^\circ$ e $\theta_0(4) = 109.471^\circ$, respectivamente. Para coordenações com $Z = 2$ ou $Z = 6$, temos $\tau(2) = \tau(6) = 0$ ou $\theta_0(2) = \theta_0(6) = 90^\circ$. Para coordenação dupla, esta escolha representa a preferência por ligações ao longo dos dois estados ortogonais p com estados não-ligantes de baixa energia s totalmente ocupados. Para coordenação hexa, a escolha reflete o caráter p das ligações.

A figura 4.3 mostra o termo de três corpos $V_3(\mathbf{R}_{ij}, \mathbf{R}_{ik}, Z_i)$ para três átomos separados por uma distância 2.35 Å, e com coordenações diferentes. Nós também comparamos o termo de três corpos do potencial SW. A forma angular do SW penaliza as configurações com ângulos menores do que 90 graus, com uma grande contribuição positiva. Em contraste, a função angular do EDIP dá uma interação muito mais fraca em pequenos ângulos.

A forma funcional contém informações relevantes sobre a ligação química do silício *bulk* retiradas diretamente de estudos teóricos [80]. O potencial possui derivadas de primeira e segunda ordem contínuas com relação aos vetores posição dos átomos. A implementação do silício *bulk* possui 13 parâmetros ajustáveis, descritos na tabela 4.1.

$A = 7.9821730 \text{ eV}$	$B = 1.5075463 \text{ \AA}$	$\rho = 1.2085196$
$a = 3.1213820 \text{ \AA}$	$c = 2.5609104 \text{ \AA}$	$\sigma = 0.5774108 \text{ \AA}$
$\lambda = 1.4533108 \text{ eV}$	$\gamma = 1.1247945 \text{ \AA}$	$\eta = 0.2523244$
$Q_0 = 312.1341346$	$\mu = 0.6966326$	$\beta = 0.00070975$
$\alpha = 3.1083847$		

Tabela 4.1: Valores dos parâmetros do potencial EDIP [80]

4.2 Simulações Monte Carlo

No final da 2ª guerra, von Neumann, Ulam e Metropolis desenvolveram o método Monte Carlo (MC) para estudo da difusão de neutrões em materiais fissionáveis [83]. O nome “Monte Carlo”, inspirado pelo casino de mesmo nome, foi escolhido por Metropolis em 1947 devido ao uso frequente de números aleatórios nos cálculos, e por isso utilizado no título do artigo descrevendo o trabalho feito no Laboratório de Los Alamos [84]. Esta seção apresenta alguns dos aspectos matemáticos fundamentais para funcionamento correto do método Monte Carlo, como pode ser verificado no livro de Newman e Barkema [85].

O objetivo usual de uma simulação Monte Carlo é o calcular o valor médio $\langle Q \rangle$ de alguma observável Q , como a energia interna em um modelo de um gás, ou a magnetização em um modelo magnético. A mecânica estatística de equilíbrio descreve essas médias como

$$\langle Q \rangle = \frac{\sum_{\mu} Q_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}}{\sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}}, \quad (4.10)$$

onde a soma é sobre todos os estados μ do sistema, E_{μ} é a energia do estado μ , k_B é a constante de Boltzmann com $\beta = 1/k_B T$. Entretanto, a maioria dos problemas em mecânica estatística não pode ser resolvida analiticamente e número de estados acessíveis torna impraticável o cálculo dessas médias.

Uma saída, é obter a média sobre um subconjunto dos estados, embora isso necessariamente introduza algumas imprecisões no cálculo. Técnicas de Monte Carlo trabalham escolhendo aleatoriamente um subconjunto de estados a partir de alguma distribuição de probabilidade p_{μ} . Para um subconjunto de M estados $\{\mu_1 \dots \mu_M\}$, a estimativa da quantidade Q será dada por

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{\mu_i} p_{\mu_i}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_i}}}{\sum_{j=1}^M p_{\mu_j}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_j}}}, \quad (4.11)$$

onde Q_M é chamado de *estimador* de Q . Quanto maior for o número M de estados amostrados, melhor é a estimativa de $\langle Q \rangle$. De maneira que, para $M \rightarrow \infty$ temos $Q_M = \langle Q \rangle$.

Para calcular o estimador devemos escolher uma distribuição de probabilidade p_{μ} . A opção mais

simples é designar a todos os estados a mesma probabilidade. Ou seja, todos os p_μ serão iguais. Substituindo em (4.11), teremos

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{\mu_i} e^{-\beta E_{\mu_i}}}{\sum_{j=1}^M e^{-\beta E_{\mu_j}}}. \quad (4.12)$$

Mas infelizmente, esta não é uma abordagem viável para o cálculo do valor esperado, devido ao grande número de configurações que têm fatores de Boltzmann muito pequenos (efetivamente zero), contribuindo com uma quantia insignificante mesmo quando somamos todos eles juntos. Este efeito é particularmente evidente em baixas temperaturas, onde essas somatórias podem ser dominadas por um grupo pequeno de estados e a temperatura baixa não é suficiente para elevar a energia térmica do sistema para estados mais excitados, e dessa forma a maior contribuição vem do estado fundamental e dos estados excitados mais baixos.

Uma maneira de contornar esse impasse é saber quais estados fazem contribuições importantes para as somatórias na equação (4.10) e assim fazer a amostragem a partir apenas destes estados, ignorando todos os outros. Dessa forma, se obtém uma estimativa muito boa de $\langle Q \rangle$ com um pequeno número de termos. Esta é a idéia essencial por trás dos métodos de Monte Carlo. A técnica utilizada para escolher os estados importantes entre o grande número de possibilidades é chamada de *amostragem de importância*.

No método de Metropolis, a amostragem de importância segue a estratégia de escolher a probabilidade de atingir um estado μ como sendo dada pela *distribuição de Boltzmann*, $p_\mu = Z^{-1} e^{-\beta E_\mu}$. Onde $Z = \sum_\mu e^{-\beta E_\mu}$ é a função de partição. Então o estimador para a média $\langle Q \rangle$, torna-se apenas

$$Q_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M Q_{\mu_i}. \quad (4.13)$$

Como os fatores de Boltzmann foram cancelados do estimador na parte superior e inferior, a expressão torna-se bastante simples. Esta definição de Q_M funciona muito melhor do que aquela dada pela equação (4.12), especialmente quando o sistema gasta a maior parte de seu tempo em um pequeno número de estados (os mais baixos por exemplo, quando estamos a baixas temperaturas), uma vez que estes são precisamente os estados que nós escolhemos com maior frequência, e a frequência relativa com que nós escolhemos eles correspondem exatamente à quantidade de tempo que o sistema real, iria gastar nesses estados. A técnica da amostragem de importância só favorece estados que fazem uma contribuição substancial para médias do ensemble, tais como a energia. Por tal razão esta técnica não permite, somar sobre todos os estados possíveis do sistema e portanto, calcular a função de partição Z . Consequentemente, a amostragem de importância não possibilita obter diretamente as propriedades estatísticas do sistema, tais como a energia livre $F = -k_B T \ln Z$,

e a entropia S . Entretanto, existem métodos específicos para calcular a energia livre, como veremos na seção 4.3.

4.2.1 Processos de Markov

A amostragem de importância faz uso do chamado processo de Markov. Para nossos propósitos, este processo é um mecanismo que, dado um sistema em um estado μ , gera um novo estado ν no sistema. Este processo ocorre de maneira aleatória e não gera o mesmo estado novo cada vez que o estado inicial é μ .

A probabilidade de gerar o estado ν a partir de dado um estado μ é chamada de probabilidade de transição $P(\mu \rightarrow \nu)$. Para um processo de Markov verdadeiro todas as probabilidades de transição devem satisfazer duas condições: (1) não devem variar ao longo do tempo, e (2) devem depender somente das propriedades atuais dos estados μ e ν . Além disso, as probabilidades de transição $P(\mu \rightarrow \nu)$ também devem satisfazer a restrição

$$\sum_{\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = 1, \quad (4.14)$$

já que o processo de Markov deve gerar algum estado ν quando um sistema sai do estado anterior μ . No entanto, a probabilidade de transição $P(\mu \rightarrow \mu)$, que é a probabilidade de que o novo estado gerado será o mesmo que o antigo, não precisa ser nula. Isso equivale a dizer que pode haver uma probabilidade finita que o processo de Markov só vai ficar no estado μ .

Em uma simulação de Monte Carlo, usamos um processo de Markov repetidamente para gerar uma cadeia de Markov de estados, ou simplesmente uma *cadeia de Markov*. Começando com um estado μ usamos o processo para gerar um novo estado ν , repetimos o processo e em seguida temos um outro estado λ , e assim por diante. Vamos considerar as cadeias de Markov como um conjunto finito de estados, através do qual o sistema evolui em uma série de passos discretos n . As probabilidades de mudança para novos estados diferentes em uma cadeia de Markov dependem apenas do estado atual. Em geral, os sistemas que não possuem “memória” de sua história são chamados Markovianos.

O processo de Markov é escolhido especialmente de maneira que quando seja executado por um tempo suficiente a partir de qualquer estado do sistema, este irá, eventualmente, produzir uma sucessão de estados que aparecem com probabilidades dadas pela distribuição de Boltzmann.

A chamada condição de *ergodicidade* é necessária para alcançar a geração de estados com probabilidades de Boltzmann corretas. É a exigência de que deve ser possível para o processo de Markov para atingir qualquer estado do sistema a partir de qualquer outro estado, se executá-lo por tempo suficiente.

A condição de ergodicidade permite que algumas das probabilidades de transição do processo de Markov sejam iguais a zero, entretanto deve haver pelo menos um caminho de probabilidades de transição não-nulas entre dois estados quaisquer. Na prática, a maioria dos algoritmos de Monte Carlo designam como nulas quase todas as probabilidades de transição, e devemos ter cuidado para que ao fazê-lo não criar um algoritmo que viola a ergodicidade.

Balanço Detalhado

A outra condição que colocamos em nosso processo de Markov é o *balanço detalhado*. Esta condição é aquela que, após o sistema ter chegado ao equilíbrio, garante que a distribuição de probabilidade gerada é a distribuição de Boltzmann, ao invés de outra distribuição. Vamos considerar o sistema em equilíbrio, como consequência a taxa de transições para dentro e fora de qualquer μ estado deve ser igual. Matematicamente³, podemos expressar isso como

$$\sum_{\nu} p_{\mu} P(\mu \rightarrow \nu) = \sum_{\nu} p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu), \quad (4.15)$$

utilizando a relação de soma, dada pela equação (4.14), temos

$$p_{\mu} = \sum_{\nu} p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu). \quad (4.16)$$

Para qualquer conjunto de probabilidades de transição que satisfaça esta equação, a distribuição de probabilidade p_{μ} será uma distribuição de equilíbrio na dinâmica do processo de Markov. Infelizmente, apenas satisfazer esta equação não é suficiente para garantir que a distribuição de probabilidade irá tender para p_{μ} a partir de qualquer estado do sistema se o processo for executado por tempo suficiente. Podemos demonstrar isso da seguinte maneira. As probabilidades de transição $P(\mu \rightarrow \nu)$ podem ser pensadas como elementos de uma matriz \mathbf{P} , chamada de matriz de Markov. Seja $w_{\mu}(t)$ a probabilidade de encontrar o sistema no estado μ , num determinado instante t . Se medimos o tempo em etapas ao longo da nossa cadeia de Markov, a probabilidade então $w_{\nu}(t+1)$ de estar no estado ν no instante $t+1$ é dada por

$$\begin{aligned} w_{\nu}(t+1) &= \sum_{\mu} P(\nu \rightarrow \mu) w_{\mu}(t), \\ \mathbf{w}(t+1) &= \mathbf{P} \cdot \mathbf{w}(t), \end{aligned} \quad (4.17)$$

onde $\mathbf{w}(t)$ é o vetor com elementos $w_{\mu}(t)$. Se o processo markoviano alcança um estado de equilíbrio

³esta é uma forma particular da *equação mestra*

$\mathbf{w}(\infty)$ quando $t \rightarrow \infty$, então o estado satisfaz

$$\mathbf{w}(\infty) = \mathbf{P} \cdot \mathbf{w}(\infty). \quad (4.18)$$

No entanto, também é possível para o processo chegar a um equilíbrio dinâmico, no qual a distribuição de probabilidade \mathbf{w} gira em torno de um certo número de valores diferentes. Esse tipo de rotação é chamado de ciclo limite. Neste caso, $\mathbf{w}(\infty)$ satisfaria

$$\mathbf{w}(\infty) = \mathbf{P}^n \cdot \mathbf{w}(\infty), \quad (4.19)$$

onde n é o comprimento do ciclo limite. Se as probabilidades de transição satisfazem a equação (4.16) a cadeia de Markov terá uma distribuição de equilíbrio p_μ , mas esta também pode ter qualquer número de limites cíclicos na forma (4.19). Isto significa que não há garantia de que os estados gerados estejam de acordo com a distribuição de probabilidade desejada.

Nós contornamos este problema através da aplicação de uma condição adicional para nossas probabilidades de transição, assim:

$$p_\mu P(\mu \rightarrow \nu) = p_\nu P(\nu \rightarrow \mu). \quad (4.20)$$

Esta é a condição de balanço detalhado. É claro que qualquer conjunto de probabilidades de transição que preencham essa condição também satisfazem a equação (4.15)⁴. A equação de balanço detalhado, diz que o fluxo de probabilidade do estado μ para ν equilibra o fluxo de probabilidade contrário ($\nu \rightarrow \mu$). E assim em média, o sistema deve ir de μ para ν apenas com a frequência que vai de ν para μ .

E como foi dito a condição remove comportamentos cíclicos. Dado que em um ciclo limite, temos que a probabilidade de ocupação de alguns ou todos os estados muda de forma cíclica, deve haver estados em que a condição de balanço detalhado é violada em alguma etapa da cadeia de Markov. Pois, para que a probabilidade de ocupação de um determinado estado aumente, deve haver mais transições para dentro do estado do que fora dele, em média. A condição de balanço detalhado proíbe dinâmicas deste tipo e portanto, proíbe ciclos limites.

Sem os ciclos limite, podemos demonstrar que o sistema sempre tenderá para a distribuição de probabilidade p_μ quando $t \rightarrow \infty$. A medida que $t \rightarrow \infty$, $\mathbf{w}(t)$ tende exponencialmente para o autovetor correspondente ao maior autovalor de \mathbf{P} . A demonstração dessa afirmação pode ser encontrada na seção 3.3.2 do livro de Newman e Barkema [85].

Olhando para a equação (4.18), vemos que o maior autovalor da matriz de Markov deve de fato ser um. Analisando a equação (4.16) em notação matricial, temos

⁴Para provar, basta somar os dois lados da equação (4.20) sobre ν .

$$\mathbf{p} = \mathbf{P} \cdot \mathbf{p}. \quad (4.21)$$

Em outras palavras, se a equação (4.16) (ou equivalentemente a condição de balanço detalhado) é válida para o nosso processo de Markov, então o vetor \mathbf{p} cujos elementos são as probabilidades p_μ é precisamente aquele autovetor corretamente normalizado da matriz de Markov, que tem autovalor um. Juntando isto com a equação (4.18), vemos que a distribuição de probabilidades de equilíbrio $\mathbf{w}(\infty)$ sobre os estados é nada menos que \mathbf{p} , e portanto, $\mathbf{w}(\infty)$ deve tender exponencialmente a \mathbf{p} quando $t \rightarrow \infty$.

Então, podemos organizar a distribuição de probabilidades de estados gerada pelo nosso processo de Markov para atender a qualquer distribuição p_μ desejada, pela escolha de um conjunto de probabilidades de transição que satisfaçam a equação (4.20). Uma vez que desejamos que a distribuição de equilíbrio seja distribuição de Boltzmann, os valores de p_μ devem ser as probabilidades de Boltzmann. Seguindo a equação de balanço detalhado, as probabilidades de transição devem satisfazer

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_\nu}{p_\mu} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}. \quad (4.22)$$

Esta equação e a equação (4.14) são as restrições à nossa escolha de probabilidades de transição $P(\mu \rightarrow \nu)$. Satisfazendo a estas equações e a condição de ergodicidade, então a distribuição dos estados de equilíbrio em nosso processo de Markov será a distribuição de Boltzmann.

Qualquer probabilidade de transição que satisfaça o balanço detalhado é aceitável. A primeira escolha usada na física estatística foi a forma de Metropolis [86]:

$$P(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta\Delta E}, & \Delta E > 0, \\ 1, & \Delta E < 0, \end{cases} \quad (4.23)$$

onde $\Delta E = E_\nu - E_\mu$ é a diferença de energia entre os estados. Ou seja, as transições para estados de menor energia são sempre favorecidas. Enquanto as transições para estados mais altos acontecem com probabilidade $e^{-\beta\Delta E}$.

4.2.2 Implementação do algoritmo de Metropolis

O método Monte Carlo é também utilizado para sistemas atômicos e moleculares. Nesse caso, a expressão para média estatística (4.10) possui a forma análoga clássica

$$\langle Q \rangle_{NVT} = \frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N Q(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}}{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}}, \quad (4.24)$$

onde \mathbf{r}^N corresponde as coordenadas das N partículas, e \mathbf{p}^N corresponde aos momentos. A função $\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$ é a Hamiltoniana do sistema. Que expressa a energia total como função das coordenadas e momentos das partículas: $\mathcal{H} = K + U$, onde K é a energia cinética das partículas e U é a energia potencial. Considerando que o sistema possui N partículas em uma caixa de volume V em equilíbrio térmico a uma dada temperatura T . O que corresponde ao ensemble canônico (NVT constante) da mecânica estatística. Fazendo a separação da hamiltoniana, os momentos das partículas se cancelam nas médias estatísticas de qualquer observável Q , então

$$\langle Q \rangle_{NVT} = \frac{\int d\mathbf{r}^N Q(\mathbf{r}^N) e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}}{\int d\mathbf{r}^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}}, \quad (4.25)$$

Como visto na subseção anterior, médias desse tipo podem ser obtidas com o uso de estimadores. O método de Metropolis usa a equação (4.23) como condição para aceitar um novo estado. No sistema atômico a energia potencial depende da posição de cada partícula e cada configuração possui um valor de energia potencial. Sendo assim, cada configuração corresponde a um estado do sistema. A implementação do algoritmo pode ser resumida pelos seguintes passos:

- (1) Definir uma configuração inicial (por exemplo, distribuir as partículas nos sítios de uma rede cristalina).
- (2) Escolher aleatoriamente uma partícula i , e efetuar um pequeno deslocamento em sua posição: $\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i + \delta$.
- (3) Calcular a variação de energia ΔU resultante desse deslocamento.
- (4) Se $\Delta U < 0$ o movimento e a configuração resultante são aceitos; ir para (2).
- (5) Se $\Delta U > 0$, um número aleatório ξ é escolhido tal que $0 < \xi < 1$.
- (6) Se $\xi < \exp(-\beta \Delta U)$, o movimento é aceito. Se o movimento é rejeitado, a configuração antiga é mantida e contabilizada novamente no cálculo da média; ir para (2).

A escolha da partícula a ser movida também pode ser feita de acordo com uma seqüência pré-determinada (Ex: 1,2,...,N). Dessa forma a simulação requer um conjunto menor de números aleatórios. Um passo de Monte Carlo é definido pela execução das etapas de (2) a (6). O comprimento de uma simulação MC é convenientemente medido em *ciclos*, onde um ciclo corresponde a N passos.

A mudança de coordenadas da partícula escolhida, é chamada de *movimento tentativa*. Os números ξ são produzidos usando um gerador de números aleatórios. No movimento tentativa as

coordenadas da partícula (onde $x_j = x, y, z$) sofrem as seguintes variações:

$$x'_j = x_j + (2\xi - 1)\delta r_{max}, \quad (4.26)$$

onde δr_{max} é o deslocamento máximo possível em qualquer direção. O deslocamento máximo δr_{max} é um parâmetro ajustável, cujo valor normalmente é escolhido para que aproximadamente 50% dos movimentos tentativa sejam aceitos. Se δr_{max} for muito pequeno, muitos movimentos serão aceitos e os estados serão muito semelhantes entre si e assim o espaço de fase será explorado de forma muito lenta. Para um valor muito grande de δr_{max} a maioria das tentativas será rejeitada porque levarão o sistema a sobreposições desfavoráveis energeticamente. O deslocamento máximo pode ser ajustado automaticamente enquanto o programa está sendo executado para atingir a razão de aceitação desejada, analisando a porcentagem de movimentos aceitos.

Para calcular a energia da nova configuração, nem sempre é necessário o cálculo da energia de todo o sistema. Podemos calcular apenas a energia da partícula que acaba de ser movida. Em caso mais geral, devemos envolver também as partículas contidas na vizinhança da partícula selecionada.

Uma simulação de Monte Carlo é composta por uma fase de equilíbrio seguida de uma fase de produção. Durante a equilíbrio, quantidades termodinâmicas e estruturais, tais como a energia total, deslocamento médio quadrático e parâmetros de ordem (quando apropriado), são monitoradas até atingirem valores estáveis e então a fase de produção pode ter início. Algoritmos-modelo para a simulação MC-NVT são encontrados e bem discutidos no livro de Allen e Tildesley [83], uma implementação equivalente é encontrada no livro de Frenkel e Smit [87].

Condições de Contorno e Convenção de Mínima Imagem

Simulações MC em sistemas atômicos ou moleculares geralmente visam fornecer informações sobre as propriedades macroscópicas destes sistemas. Entretanto, a maioria das simulações amostra as propriedades estruturais e termodinâmicas de um sistema de poucas centenas a algumas milhares de partículas. E este número ainda é distante do limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$). De maneira geral, não se pode assumir que para sistemas pequenos a escolha das condições de contorno (por exemplo, livre, rígida ou periódica) tem um efeito desprezível sobre as propriedades do sistema. Para um sistema tridimensional com N partículas sem condições de contorno, a fração de todas as moléculas situadas na superfície é proporcional a $N^{-1/3}$. Por exemplo, em um cristal cúbico simples de 1000 átomos, cerca de 49% dos átomos estão na superfície, e para 10^6 átomos esta fração é reduzida para apenas 6%.

A fim de simular a matéria condensada, é essencial escolher condições de contorno que imitem a presença de um *bulk* infinito rodeando o nosso modelo de N partículas. Isso geralmente é conseguido

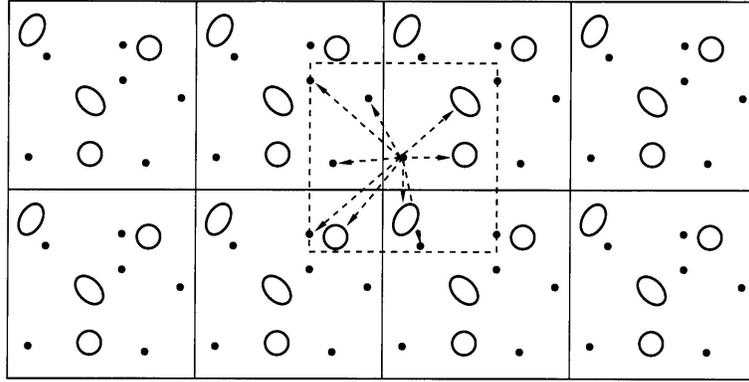


Figura 4.4: Representação esquemática das condições de contorno periódicas e convenção de mínima imagem. Extraído da ref. [87].

através do emprego de condições de contorno periódicas. O volume contendo as N partículas é tratado como a célula primitiva (ou caixa de simulação) de uma rede infinita periódica de células idênticas (ver Figura 4.4). Utilizando a *convenção de mínima imagem*, a interação de uma partícula i é calculada apenas com a imagem periódica mais próxima das outras partículas j (caixa tracejada na figura 4.4). Devemos levar em conta as condições de contorno periódicas e a convenção de mínima imagem ao gerar novas configurações e calcular suas energias.

4.2.3 Monte Carlo no ensemble isotérmico-isobárico

O ensemble isobárico-isotérmico (com pressão P e temperatura T constantes) é amplamente utilizado em simulações de Monte Carlo. Isto não é surpreendente porque a maioria dos experimentos reais, também é realizado sob condições de pressão e temperatura controladas. Muitas vezes é conveniente para o uso de Monte Carlo NPT (MC-NPT), simular sistemas nas proximidades de uma transição de fase de primeira ordem, porque em pressão constante, o sistema está livre para transformar-se completamente no estado de menor Energia livre de Gibbs G ($G = F + PV$) [87]. Uma média de uma observável Q no ensemble NPT constante é dada por

$$\langle Q \rangle_{NPT} = \frac{\int_0^\infty dV e^{-\beta PV} \int d\mathbf{r}^N Q(\mathbf{r}^N) e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}}{\int_0^\infty dV e^{-\beta PV} \int d\mathbf{r}^N e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}}. \quad (4.27)$$

Assumindo que o sistema esteja contido em uma caixa cúbica de lado $L = V^{1/3}$, é conveniente reescrever a equação acima, definindo um conjunto de coordenadas escalonadas \mathbf{s}^N , onde

$$\mathbf{r}_i = L\mathbf{s}_i, \quad (4.28)$$

para $i = 1, 2, \dots, N$. Inserindo as coordenadas escalonadas na equação (4.27), podemos escrever

$$\begin{aligned}
 \langle Q \rangle_{NPT} &= \frac{\int_0^\infty V^N dV \int d\mathbf{s}^N Q(\mathbf{s}) \exp[-\beta(U(\mathbf{s}) + PV)]}{Z_{NPT}} \\
 &= \frac{\int_0^\infty dV \int d\mathbf{s}^N Q(\mathbf{s}) \exp\{-\beta[U(\mathbf{s}) + PV] + N \ln V\}}{Z_{NPT}}, \tag{4.29}
 \end{aligned}$$

Observando a equação (4.29), vemos que o fator de Boltzmann tradicional é adicionado de alguns termos, envolvendo uma variável extra, $V = L^3$. Podemos interpretar o argumento da exponencial como uma Hamiltoniana generalizada com um grau de liberdade extra. Assim, movimentos tentativa envolvendo V devem ser realizados, e estes devem obedecer as mesmas regras dos movimentos tentativa nas posições $\{\mathbf{s}_i\}$ das partículas. A tentativa de mudar o volume é feita da seguinte forma

$$V' = V + (2\xi - 1)\delta V_{max}, \tag{4.30}$$

onde δV_{max} governa a mudança máxima no volume da caixa, ξ é um número aleatório e $V' = L'^3$. Aqui a condição de aceitação utilizada é ligeiramente diferente daquela utilizada em uma simulação no ensemble canônico (NVT constante). A quantidade ⁵ a seguir é calculada:

$$\Delta H = \Delta U + P(V' - V) - N\beta^{-1} \ln\left(\frac{V'}{V}\right). \tag{4.31}$$

Se ΔH for negativo então o movimento é aceito; caso contrário, $\exp(-\beta\Delta H)$ é comparado com um número aleatório ξ (entre 0 e 1) e o movimento é aceito de acordo com:

$$\xi \leq \exp(-\beta H). \tag{4.32}$$

Usualmente, os movimentos no volume devem ser tentados a cada N movimentos tentativa. Sendo assim, um ciclo de MC no ensemble NPT corresponde a $(N + 1)$ passos. Com uma simulação MC-NPT é possível calcular propriedades como volume e entalpia, e além disso várias propriedades relacionadas às suas flutuações. Assim como a simulação NVT constante, este método amostra apenas regiões importantes do espaço de fase e por isso não é possível calcular a propriedades estatísticas como a energia livre de Gibbs G .

⁵Esta quantidade está relacionada a entalpia termodinâmica $H = U + PV$

4.3 Técnicas para cálculo de energia livre

A energia livre representa um papel importante no entendimento das propriedades térmicas de um material. A partir dela podemos obter várias propriedades: energia interna, volume, entropia, etc. Além de determinar a estabilidade relativa entre fases distintas. Entretanto, existe uma dificuldade em calcular a energia livre absoluta de um material, exceto para sistemas relativamente simples (por exemplo, sólido harmônico ou gás ideal). Isto porque a energia livre de Helmholtz

$$F = -k_B T \ln Z, \quad (4.33)$$

está relacionada com a função de partição Z . E esta envolve a integração de todas as posições e momentos no sistema e, em geral, não pode ser calculada diretamente. Por isso a importância de buscar métodos eficientes para calcular a energia livre. Várias técnicas estão bem descritas no livro de Frenkel e Smit [87]. Nesta seção ilustraremos alguns métodos utilizados para cálculo de energia livre e discutiremos com maior profundidade aqueles aplicados em nosso trabalho.

4.3.1 Integração termodinâmica

A *Integração termodinâmica* envolve o cálculo das diferenças de energia livre entre dois sistemas caracterizados por Hamiltonianas distintas. O método baseia-se no cálculo do trabalho realizado ao longo de um processo quase-estático [88] em que a Hamiltoniana de um sistema é transformada em outra [87].

Este processo quase-estático, definido como uma seqüência contínua de estados de equilíbrio, é descrito por uma Hamiltoniana acoplada $\mathcal{H}(\lambda)$, que além da dependência usual das coordenadas e momentos das partículas, é também uma função da coordenada generalizada λ . Então a energia livre deste sistema acoplado será

$$F(\lambda) = -k_B T \ln Z(\lambda) = -k_B T \ln \left[\int d\Gamma e^{-\beta \mathcal{H}(\lambda)} \right], \quad (4.34)$$

onde $Z(\lambda)$ é a função de partição, e a integração é feita por todo o espaço de fase Γ . A derivada de $F(\lambda)$ em relação a λ é dada por

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \frac{\int d\Gamma \left(\frac{\partial \mathcal{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right) e^{-\beta \mathcal{H}(\lambda)}}{Z(\lambda)} = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda}, \quad (4.35)$$

os brackets $\langle \rangle_{\lambda}$ denotam uma média no ensemble para o sistema descrito por λ . Ou seja, a equação (4.35) mostra que, apesar da energia livre não ser uma média termodinâmica, sua derivada em relação a um parâmetro λ é uma média termodinâmica, e por isso pode ser obtida empregando

técnicas convencionais de simulação.

Usando as definições (4.34) e (4.35), podemos estabelecer a diferença de energia livre entre dois sistemas distintos, denominados *sistema de interesse* e *sistema de referência*,

$$\begin{aligned} F(\lambda_b) - F(\lambda_a) &= \int_{\lambda_a}^{\lambda_b} d\lambda \frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} \\ &= \int_{\lambda_a}^{\lambda_b} d\lambda \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} \equiv W_{qs}, \end{aligned} \quad (4.36)$$

onde λ_a e λ_b representam os sistemas de interesse e de referência, respectivamente. Então a diferença de energia entre dois sistemas é igual ao trabalho W_{qs} ao longo do processo quase-estático, que é obtido pela integração das médias $\langle \rangle_{\lambda}$ ao longo da coordenada λ . É importante ressaltar que a relação da equação (4.36) é válida para qualquer forma de $\mathcal{H}(\lambda)$. Esta característica permite escolher um processo quase-estático conveniente. A sequência de estados λ deve ser tal que o sistema acoplado não passe por uma transição de fase, pois isso implicaria em histerese, de forma que o caminho escolhido seria reversível.

Na integração termodinâmica, λ é um parâmetro de ligação que permite transmutar o sistema de interesse em um sistema de referência. Este processo é realizado com a seguinte hamiltoniana acoplada,

$$\mathcal{H}(\lambda) = \lambda \mathcal{H}_{sis} + (1 - \lambda) \mathcal{H}_{ref}. \quad (4.37)$$

Esta equação permite que o sistema acoplado transforme-se a partir do sistema de interesse ao sistema de referência a medida em que λ varia de 1 a 0. Em termos dos limites de integração da equação (4.36), teremos $\lambda_a = 0$ correspondendo ao sistema de referência, enquanto $\lambda_b = 1$ corresponde ao sistema de interesse. A aplicação da equação (4.37) na eq. (4.34) mostra que a derivada da energia livre é dada por

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \langle U_{sis}(\mathbf{r}) - U_{ref}(\mathbf{r}) \rangle_{\lambda}, \quad (4.38)$$

onde $U_{sis}(\mathbf{r})$ e $U_{ref}(\mathbf{r})$ são as energias potenciais dos sistemas de interesse e de referência. Então podemos substituir (4.38) em (4.36) e escrever o trabalho reversível na integração termodinâmica:

$$W_{rev} = \int_0^1 d\lambda \langle U_{sis}(\mathbf{r}) - U_{ref}(\mathbf{r}) \rangle_{\lambda} \quad (4.39)$$

Na prática, queremos descobrir o valor da energia livre F_{sis} do sistema de interesse. Então basta

escolher um sistema de referência com energia livre conhecida e somar com o trabalho reversível W_{rev} . Ou seja,

$$F_{sis} = F_{ref} + W_{rev}. \quad (4.40)$$

Para o cálculo do trabalho reversível, usamos um conjunto discreto de valores de λ contidos no intervalo $[0,1]$. Em cada valor λ_i é executada uma simulação de equilíbrio com a Hamiltoniana $\mathcal{H}(\lambda_i)$, de onde resulta a média $\langle U_{sis}(\mathbf{r}) - U_{ref}(\mathbf{r}) \rangle_{\lambda_i}$. Então a integral na equação (4.39) é resolvida com algum método numérico de integração.

Para que o procedimento funcione, o sistema de referência deve possuir uma certa similaridade com o sistema de interesse. Para cálculos de energia livre em sistemas sólidos, uma boa referência é o sólido harmônico, também conhecido como sólido de Einstein, onde cada átomo está ligado a um sítio por um potencial harmônico. Embora esta não seja uma boa referência para sistemas líquidos, para este caso existem referências como o potencial Lennard-Jones [89] ou o potencial inverso 12 [90], que possuem sua energia livre catalogada em uma vasta faixa de temperatura e densidade. No estudo de sistemas gasosos, podemos usar o gás ideal como referência.

4.3.2 Ligação adiabática - *Adiabatic Switching*

Baseado no princípio da invariância ergódica de Hertz [91], Watanabe e Reinhardt propuseram em 1990, o método da Ligação adiabática (*Adiabatic Switching* - AS) [92]. O método demonstra que podemos obter uma estimativa precisa da diferença de energia livre ΔF entre dois sistemas, através de uma única simulação com a Hamiltoniana $\mathcal{H}(\lambda)$, dada pela equação (4.37). Mas, de maneira diferente do acontece no método da integração termodinâmica, o parâmetro de ligação será uma função explícita do tempo⁶ $\lambda(t)$, que mudará durante a simulação. E assim, substitui-se a sequência de estados λ de equilíbrio por uma sequência dinâmica de estados fora do equilíbrio. Como consequência, a integral da equação (4.39) torna-se

$$W_{irr} = \int_0^{t_{sim}} dt \frac{d\lambda}{dt} \{ U_{sis}[\mathbf{r}(t)] - U_{ref}[\mathbf{r}(t)] \}, \quad (4.41)$$

onde $\lambda(t)$ é tal que $\lambda(0) = 0$ e $\lambda(t_{sim}) = 1$. A função $\lambda(t)$ muda monotonicamente entre 0 e 1 em um tempo de simulação t_{sim} . Definimos W_{irr} como o trabalho irreversível (ou trabalho dinâmico) realizado no processo de ligação. Este trabalho está sujeito a um erro sistemático ΔE_{diss} , que surge devido a utilização de taxas finitas de ligação (não-adiabáticas) [93]. Se tivéssemos $t_{sim} \rightarrow \infty$, o resultado seria o próprio trabalho reversível W_{rev} .

⁶O “tempo” t nem sempre deve ser interpretado como o tempo real. Em simulações MC, t é apenas uma variável que ordena a sequência de amostragens, medida em ciclos.

Devido a essa dissipação, uma medida de W_{irr} é deslocada em relação ao valor do trabalho reversível W_{rev} , como ilustra a figura 4.5. Este efeito é causado pela produção de entropia dissipativa, característica dos processos irreversíveis [94]. Analisando a figura 4.5, vemos que para tempos de simulação curtos os erros estatísticos e sistemáticos são maiores, e que podemos diminuir a dissipação utilizando tempos de simulação longos.

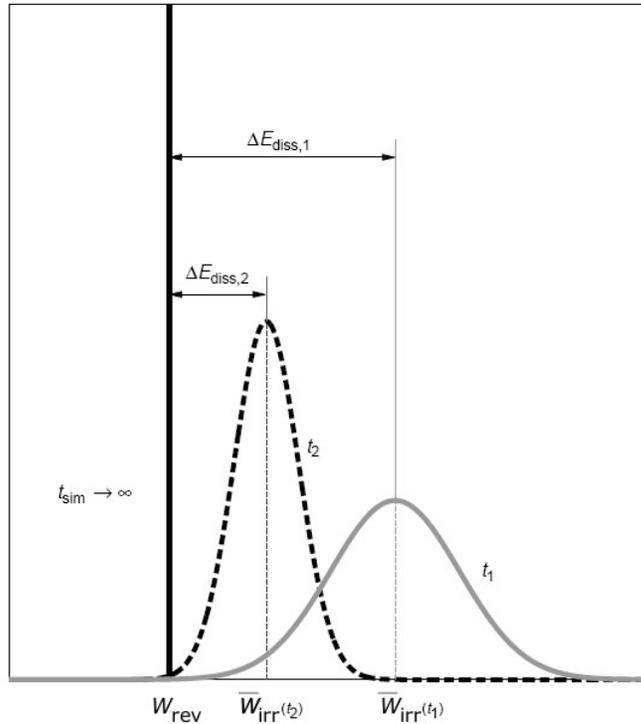


Figura 4.5: Distribuições estatísticas típicas para medidas fora do equilíbrio de W_{irr} para diferentes valores de t_{sim} . Se $t_{sim} \rightarrow \infty$ a distribuição é uma função delta de Dirac centralizada em W_{rev} . Para valores finitos t_1 e t_2 , com $t_1 < t_2$, as distribuições são aproximadamente gaussianas com variância finita e sua média deslocada em relação a W_{rev} por um erro sistemático E_{diss} . Para t_1 , os erros estatísticos e sistemáticos são maiores do que em t_2 , devido maior irreversibilidade e dissipação. Extraído da ref. [94].

Como a entropia sempre aumenta, o erro sistemático ΔE_{diss} é sempre positivo, de modo que uma medida do trabalho dinâmico W_{irr} é um limite superior para o trabalho W_{rev} ao longo do processo quase-estático correspondente :

$$W_{irr}(t_{sim}) = W_{rev} + \Delta E_{diss}(t_{sim}). \quad (4.42)$$

A equação 4.42 é válida apenas quando a ligação é realizada lentamente de forma que o sistema esteja próximo do equilíbrio e a aproximação da resposta linear seja válida [95].

De maneira análoga, podemos estimar o limite inferior para W_{rev} . Para isso basta realizar o processo *inverso*, que consiste em transformar o sistema de referência em sistema de interesse, ou

seja variar λ de 1 até 0. Então a medida do trabalho irreversível W_{irr}^{volta} deste processo é

$$W_{irr}^{volta}(t_{sim}) = -W_{rev} + \Delta E_{diss}(t_{sim}). \quad (4.43)$$

Realizando vários processos de ida e de volta, obtemos as médias $\langle W_{irr} \rangle_{volta}$ e $\langle W_{irr} \rangle_{ida}$. E levando em consideração que a dissipação é sempre positiva, temos que o trabalho reversível será:

$$W_{rev} = \frac{1}{2} [\langle W_{irr} \rangle_{ida} - \langle W_{irr} \rangle_{volta}]. \quad (4.44)$$

Assim como é feito na integração termodinâmica (subseção anterior), a escolha do sistema de referência deve ser feita de acordo com sistema de interesse. Essa escolha, será fundamental para uma boa medida de W_{irr} e uma baixa dissipação. Uma opção interessante, é utilizar de uma função de ligação $\lambda(t)$ que assegure uma boa convergência e minimize ΔE_{diss} [95]. A função pode ser linear, mas funções polinomiais de maior ordem também são utilizadas [93, 96].

4.3.3 Escalonamento reversível - *Reversible Scaling*

Em 1999, de Koning, Antonelli e Yip propuseram o método do Escalonamento reversível (*Reversible Scaling*) [97]. O método mostrou ser possível calcular a energia livre em um grande intervalo de temperatura a partir de uma única simulação. Seu desenvolvimento é baseado na equivalência formal que existe entre escalonar a temperatura de um sistema e escalonar a função energia potencial que o descreve.

Primeiro vamos considerar um sistema clássico, com N partículas monoatômicas de massa m , definido por uma Hamiltoniana

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (4.45)$$

onde $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ é a energia potencial do sistema. A função de partição clássica no ensemble canônico (NVT constante) para este sistema é

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{p}^N \exp \left[-\frac{|\mathbf{p}|^2}{2mk_B T} \right] \int d\mathbf{r}^N \exp \left[-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T} \right], \quad (4.46)$$

o fator $N!$ desaparece quando as partículas não são mais indistinguíveis. O valor da Hamiltoniana depende das $3N$ posições e dos $3N$ momentos das partículas no sistema. A integral sobre os momentos pode ser feita analiticamente, de maneira que a função de partição pode ser escrita:

$$\begin{aligned}
 Z &= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \int d\mathbf{r}^N \exp \left[-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T} \right] \\
 &= \frac{1}{N! \Lambda^{3N}(T)} \int d\mathbf{r}^N \exp \left[-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B T} \right],
 \end{aligned} \tag{4.47}$$

onde $\Lambda(T) = \sqrt{h^2/2m\pi k_B T}$, é o chamado *comprimento de onda térmico de de Broglie*.

Como foi dito na seção 4.3.1, a Hamiltoniana $\mathcal{H}(\lambda)$ pode ser de qualquer forma. No método RS, a Hamiltoniana acoplada é definida como uma Hamiltoniana escalonada a partir de \mathcal{H}_0 pela multiplicação de um *fator de escalonamento* $\lambda > 0$ na função potencial $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$:

$$\mathcal{H}_{RS}(\lambda) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \lambda U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \tag{4.48}$$

Substituindo a Hamiltoniana na equação (4.47), temos que a função de partição do sistema escalonado em uma temperatura T_0 é dada por

$$\begin{aligned}
 Z_{RS}(\lambda) &= \frac{1}{N! \Lambda^{3N}(T_0)} \int d\mathbf{r}^N \exp \left[-\frac{\lambda U(\mathbf{r}^N)}{k_B T_0} \right] \\
 &= \frac{\lambda^{3N/2}}{N! \Lambda^{3N}(T_0/\lambda)} \int d\mathbf{r}^N \exp \left[-\frac{U(\mathbf{r}^N)}{k_B (T_0/\lambda)} \right].
 \end{aligned} \tag{4.49}$$

Observando a expressão acima, vemos que esta possui uma certa semelhança com a equação (4.47). Por isso, vamos impor a seguinte condição para a temperatura T_0

$$T_0 = \lambda T, \tag{4.50}$$

substituindo as equações (4.50) e (4.47) em (4.49), teremos a seguinte relação entre as duas funções de partição:

$$Z_{RS} = \lambda^{3N/2} \cdot Z. \tag{4.51}$$

Ou seja, a menos de um fator multiplicativo $\lambda^{3N/2}$, a função de partição do sistema escalonado em temperatura (T_0/λ) é idêntica àquela do sistema não-escalonado em temperatura T . Escrevendo a energia livre do sistema escalonado teremos:

$$\begin{aligned}
F_{RS}(\lambda, T_0) &= -k_B T_0 \ln(\lambda^{3N/2} \cdot Z) \\
&= -k_B T_0 \ln Z - \frac{3}{2} N k_B T_0 \ln \lambda.
\end{aligned} \tag{4.52}$$

Aplicando na equação a energia livre do sistema não-escalonado, equação (4.33), podemos escrever uma relação entre as energias livres dos dois sistemas:

$$\frac{F(T)}{T} = \frac{F_{RS}(\lambda, T_0)}{T_0} + \frac{3}{2} N k_B \ln \lambda. \tag{4.53}$$

Esta relação demonstra que calcular a energia livre $F(T)$ de um sistema \mathcal{H}_0 é equivalente a calcular a energia livre de um sistema escalonado $F_{RS}(\lambda, T_0)$ como função de λ para o sistema \mathcal{H}_{RS} . Então podemos estimar $F_{RS}(\lambda, T_0)$ escolhendo uma energia livre de referência tal que $F_{ref} \equiv F_{RS}(\lambda_{min}, T_0)$, se o valor F_{ref} é conhecido *a priori*⁷. E ao aplicar as equações (4.35) e (4.36) no sistema escalonado \mathcal{H}_{RS} , com $\lambda_a = \lambda_{min}$ e $\lambda_b = \lambda_{max}$. Teremos

$$F_{RS}(\lambda, T_0) = F_{ref} + W_{rev}(\lambda), \tag{4.54}$$

onde

$$W_{rev}(\lambda) = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} d\lambda' \langle U_0 \rangle_{\lambda'}, \tag{4.55}$$

representa o trabalho reversível realizado durante o processo quase-estático entre o estado de referência e o estado λ na temperatura fixa T_0 . Aqui, temos que a função $W_{rev}(\lambda)$ possui significado físico para cada valor de λ . Para obter uma estimativa de $W_{rev}(\lambda)$, o fator de escalonamento $\lambda = \lambda(t)$ varia dinamicamente durante a simulação. De maneira que o processo inicia no estado de referência $\lambda(0) = \lambda_{min}$ e termina no estado final $\lambda(t_{sim}) = \lambda_{max}$. Então o trabalho realizado é dado por

$$W_{irr}(t) = \int_0^t dt' \dot{\lambda} U_0[\mathbf{r}(t')]. \tag{4.56}$$

Ou seja, ao invés de executar uma sequência de simulações de IT ou AS para obter a energia livre do sistema de interesse em um conjunto discreto de temperaturas dentro da faixa de temperatura desejada, podemos executar um único cálculo do tipo *adiabatic switching*⁸ do sistema escalonado em uma temperatura apropriada T_0 , e simplesmente variar quase-continuamente o parâmetro λ no intervalo $[\lambda_{min}, \lambda_{max}]$ (ou vice-versa). Note que na equação (4.56) cada valor de t leva um

⁷Este pode ser obtido via métodos como integração termodinâmica ou AS

⁸*i.e.* transmutar o sistema em outro, e o calcular o trabalho irreversível correspondente dinamicamente.

novo valor de W_{irr} , que através da equação (4.53), leva a uma estimativa de $F(T)$ em temperatura $T = T_0/\lambda$. E no final do processo teremos a energia livre de sistema não escalonado numa faixa quase-contínua de temperatura no intervalo $[T_0/\lambda_{min}, T_0/\lambda_{max}]$.

Como visto na seção anterior, a medida do trabalho dinâmico está sujeita a erros sistemáticos e estatísticos causados pela dissipação irreversível. Estes erros vão aparecer nos valores de $F(T)$. Entretanto, a magnitude desses erros decai rapidamente com o aumento do tempo de simulação t_{sim} (para um mesmo intervalo de λ) [94]. Podemos estimar os erros usando o mesmo procedimento aplicado no método AS.

Reversible Scaling no ensemble isotérmico-isobárico

O método RS foi apresentado no ensemble canônico, mas pode ser utilizado também no ensemble isotérmico-isobárico [98]. Nesta formulação é necessário escalonar não apenas a energia potencial, mas também a pressão P do sistema, de modo que a pressão do sistema escalonado é $P_{RS} = \lambda P$. Então a equação (4.53) será torna-se

$$\frac{G(T, P)}{T} = \frac{G_{RS}[T_0, P_{RS}(\lambda)]}{T_0} + \frac{3}{2} N k_B \ln \lambda, \quad (4.57)$$

relacionando as energias livres de Gibbs do sistemas escalonado e não-escalonado. Onde

$$G_{RS}(\lambda, T_0) = G_{ref} + W_{irr}(\lambda), \quad (4.58)$$

com o trabalho irreversível sendo

$$W_{irr}^{NPT}(\lambda) = \int_0^t dt' \dot{\lambda} \left\{ U_0[\mathbf{r}(t')] + \frac{dP_{RS}(\lambda)}{d\lambda} V(t') \right\}, \quad (4.59)$$

onde W_{irr}^{NPT} é obtido com cálculo de *adiabatic switching* sobre condição isobárica-isotérmica.

O RS-NPT fornece um procedimento eficiente para calcular pontos de coexistência entre fases diferentes de um dado material. Usando a técnica podemos obter a energia livre de Gibbs de duas fases diferentes, em pressão constante P , em uma faixa de temperatura onde está localizado o ponto de coexistência. A temperatura onde as duas energias livres coincidem é por definição a temperatura de coexistência das duas fases em pressão P .

Capítulo 5

Resultados e discussão

As técnicas de simulação apresentadas nos capítulos anteriores foram implementadas em um código totalmente autoral escrito em Fortran 90. Utilizamos essa linguagem, devido a sua fácil implementação e ótima precisão numérica. As versões finais do código foram otimizadas para diminuir o tempo de execução. Neste capítulo abordamos os detalhes de implementação e da metodologia empregada, para em seguida iniciarmos a discussão dos resultados obtidos.

5.1 Implementação computacional

Nosso trabalho pretende, em geral, estudar a termodinâmica do silício em fases não-cristalinas. As propriedades termodinâmicas são obtidas a partir da energia livre de Gibbs, calculada de modo eficiente por uma combinação das técnicas *Adiabatic Switching* (AS) e *Reversible Scaling* (RS), ambas apresentadas na seção (4.3). As simulações computacionais exigidas pelo métodos AS e RS fazem a amostragem do espaço de fase utilizando o método Monte Carlo (MC). Implementamos o MC com o algoritmo de Metropolis [84], nos ensembles canônico (NVT constante) e isobárico-isotérmico (NPT constante), os detalhes do método podem ser vistos na seção (4.2). Utilizamos uma caixa de simulação cúbica com 1000 átomos, aplicando condições periódicas de contorno para evitar efeitos de superfície. Para diminuir o custo computacional das simulações, utilizamos o método das lista de Verlet [99].

As interações interatômicas do Si são modeladas pelo potencial EDIP [79,80], conforme estudado na seção (4.1). Como maneira de checar os resultados da nossa implementação do potencial EDIP realizamos o seguinte teste: Preparamos uma amostra na fase líquida e executamos o MC-NPT em pressão nula para diferentes valores de temperatura. Os valores médios de volume são comparados ao resultados das simulações em dinâmica molecular de Koblinski *et al* [100], como mostra a figura 5.1. Como podemos ver, há uma boa concordância com os resultados de Koblinski *et al*.

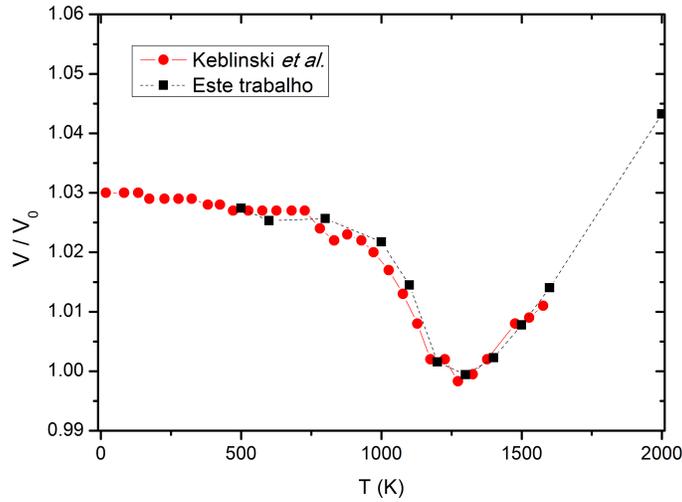


Figura 5.1: Volume normalizado como função da temperatura, o volume é normalizado pelo volume cristalino em $T = 0$ K. As linhas são guias para os olhos. Comparação com os dados de Kebabinski e colaboradores [100].

Os valores de energia livre que usamos para determinar propriedades termodinâmicas são calculados através do método RS, que permite obter uma curva quase-contínua de energia de livre em um intervalo finito de temperatura. É requisito desta técnica conhecer, *a priori*, uma energia livre de referência em uma temperatura T definida. Em nosso trabalho, esta energia livre de referência foi obtida pela aplicação do método AS. Este método, por sua vez, exige um sistema de referência com energia livre conhecida. O sistema de referência do AS é acoplado ao sistema de interesse (em nosso caso o EDIP). Por exemplo, para obter a energia livre do Si cristalino, escolhemos como sistema de referência o chamado “sólido de Einstein”, uma coleção de osciladores harmônicos. Para as fases líquidas (normal e super-resfriada) do Si, o sistema de referência escolhido foi o fluido inverso 12. Este sistema pode ser descrito como um fluido Lennard-Jonnes com apenas o termo repulsivo. Maiores detalhes sobre a teoria dos potenciais de referência utilizados podem ser encontradas no apêndice A.

O processo de ligação do AS, exige que o parâmetro de acoplamento λ seja função do tempo de simulação t . Para as simulações AS executadas no cristal e líquido comum, utilizamos uma função $\lambda(t)$ linear. Entretanto, as simulações executadas na fase líquida super-resfriada exigiram a escolha de outra função de ligação, que diminuísse a dissipação como mostra a figura 5.3. Assim, utilizamos uma modificação da chamada função C_2 [96]:

$$\lambda(\tau) = \tau^5 - 5\tau^4 + 10\tau^3 - 10\tau^2 + 5\tau, \quad (5.1)$$

onde $\tau = t/t_{sim}$ e t_{sim} é o tempo total da simulação. A figura 5.2 mostra como a diferença $(U_{sis} - U_{ref})$ muda com o parâmetro de ligação λ em uma típica simulação AS. O processo de *ida*

corresponde em variar λ de 1 a 0. O processo de *volta* corresponde em variar λ de 0 a 1. Durante cada processo calculamos a integral das curvas, para obter uma estimativa do trabalho irreversível W_{irr} .

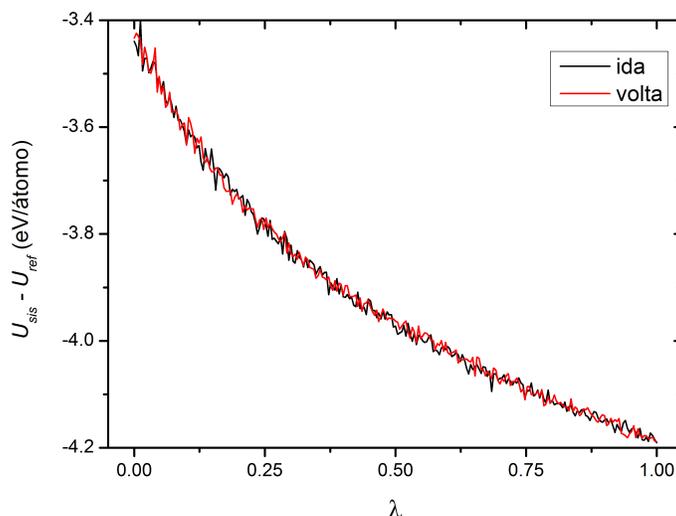


Figura 5.2: Diferença entre as energias do sistema de interesse (EDIP) e do sistema de referência (Inverso 12). O gráfico é resultado de uma simulação AS, com duração de 25 mil ciclos, no líquido em $T = 2000$ K.

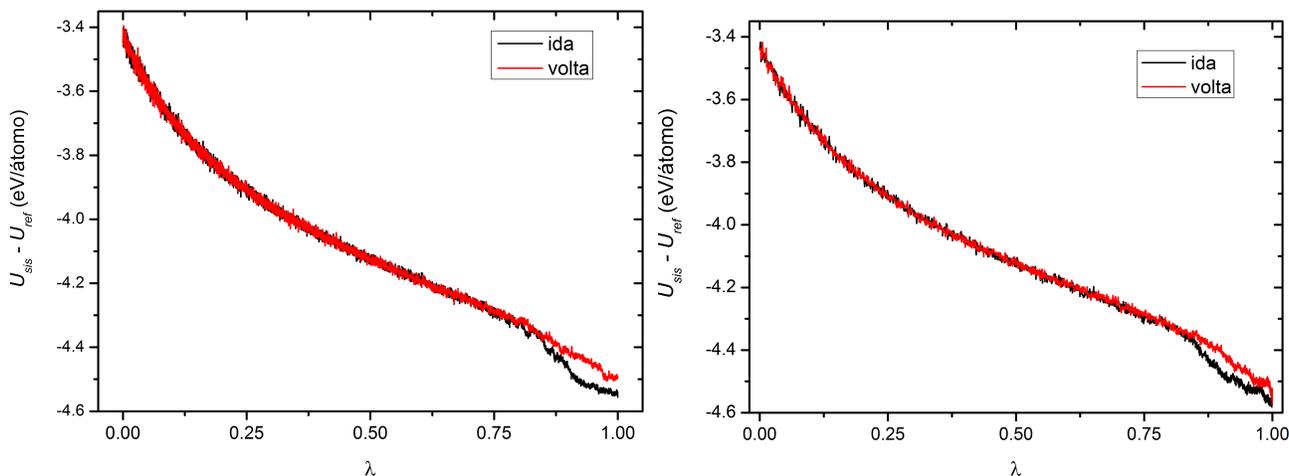


Figura 5.3: Diferença entre as energias, em uma simulação AS no líquido super-resfriado em $T = 1100$ K. No painel esquerdo temos uma simulação com função $\lambda(t)$ linear. No painel direito, a simulação foi executada com a função dada pela equação 5.1. Ambas simulações tiveram 4×10^5 ciclos.

O método RS, por sua vez, trabalha com uma função de escalonamento $\lambda(t)$, usualmente linear com o tempo de simulação t . Com a função linear, a diferença entre dois valores consecutivos de λ é sempre constante ($\Delta\lambda = \lambda_{i+1} - \lambda_i = \lambda_{i+2} - \lambda_{i+1}$). Por isso, a relação de escalonamento $T = T_0/\lambda$, faz com que a temperatura seja uma função não-linear do tempo. E como consequência direta, temos

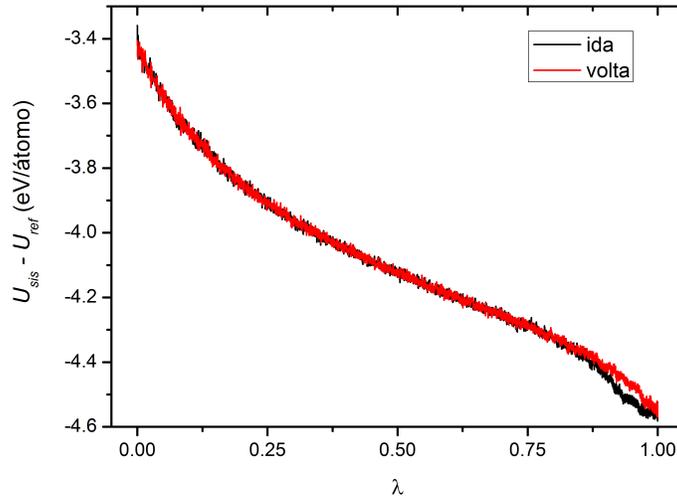


Figura 5.4: Diferença entre as energias, em uma simulação AS no líquido super-resfriado em $T = 1100$ K. Aqui a simulação foi executada com a função dada pela equação 5.1, com duração de 1×10^6 ciclos.

que a diferença entre dois valores consecutivos de T , ΔT não será constante ($T_{i+1} - T_i \neq T_{i+2} - T_{i+1}$). E a curva quase-contínua de energia livre será mais densa em uma determinada região (os pontos estarão mais próximos) do que em outra. Afim de manter os intervalos ΔT constantes, utilizamos uma função $\lambda(t)$ não-linear durante método RS :

$$\lambda(t) = \frac{1}{At + B}, \quad (5.2)$$

onde A e B são constantes determinadas de acordo com os valores de λ_{min} , λ_{max} e do tempo total de simulação t_{sim} . A utilização da equação 5.2 permite uma separação $\Delta T = T_{i+1} - T_i$ constante entre dois valores da energia livre de Gibbs. A figura 5.5 mostra como a escolha da função ligação causa uma mudança bastante sutil na curva de energia livre gerada. No final do processo de resfriamento, com $T = 400$ K, temos que a diferença entre as energias livres é de aproximadamente 10^{-4} eV/átomo.

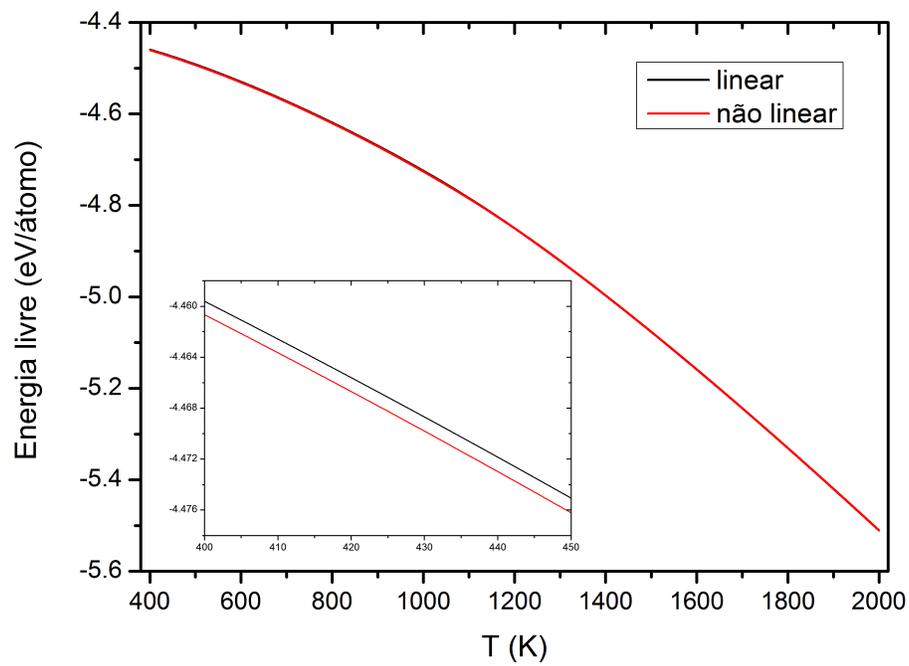


Figura 5.5: Energia livre do líquido obtida por processo RS, em dois processos com funções de ligação distintas. No inset pode-se perceber a sutil diferença entre as curvas.

Roteiro das simulações

Em nossa investigação geramos configurações com o silício nas fases cristalina e líquida. O sólido é gerado como um cristal na fase cúbica do diamante. Enquanto o líquido é gerado em uma simulação com temperatura de 3000 K a partir de uma configuração inicial cristalina. Nesta temperatura, em algumas centenas de passos MC, a estrutura perde todo o seu caráter cristalino. Em seguida, usamos a configuração obtida para equilibrar o líquido em 2000 K. A partir destas amostras produzidas, podemos obter a energia livre de Gibbs de acordo com o seguinte roteiro:

- (1) Escolhemos a temperatura (T_i) e pressão (P) de acordo com a fase desejada.
- (2) Executamos o MC-NPT e obtemos uma média $\langle V \rangle$
- (3) Realizamos MC-NVT com volume médio obtido $\langle V \rangle$.
- (4) Utilizamos o método AS para obter a energia livre de referência $F_0 \equiv F(T_i)$:
 - (a) A partir de uma configuração comum com volume $\langle V \rangle$, usamos 1000 ciclos MC para produzir 8 configurações distintas.
 - (b) Simulamos os processos direto e inverso para cada uma das configurações geradas.
 - (c) Medimos o trabalho irreversível $\langle W_{irr} \rangle$ e estimamos os erros.
- (5) A partir do valor $G_0 = F_0 + P \langle V \rangle$ e da config. obtida em (3), iniciamos o RS-NPT:
 - (a) Escolhemos os valores λ_{min} e λ_{max} de acordo com o intervalo $[T_i, T_f]$.
 - (b) Executamos o processo de ida (direto) ($T_i \rightarrow T_f$)
 - (c) Executamos o processo de volta (inverso) ($T_f \rightarrow T_i$)

As simulações foram executadas com um número de ciclos que fosse grande o suficiente para minimizar as dissipações inerentes aos métodos fora do equilíbrio (ver figura 4.5 na seção (4.3)). A tabela 5.1 mostra a duração das simulações do nosso trabalho.

Método	Ciclos
MC	2×10^5
AS	$2,5 \times 10^4$
RS	4×10^6

Tabela 5.1: Número de ciclos utilizado em cada tipo de simulação. Nas simulações AS e RS, estes números correspondem apenas a um processo, direto ou inverso.

Para as simulações AS, os erros estatísticos e sistemáticos associados ao método, foram determi-

nados considerando os oito processos independentes e medindo o trabalho irreversível em ambas direções [94]. O erro total na medida da energia livre é calculado pela fórmula,

$$\epsilon_{total} = \sqrt{\epsilon_{est.}^2 + \epsilon_{sis.}^2}, \quad (5.3)$$

onde $\epsilon_{est.}$ e $\epsilon_{sis.}$ correspondem ao erros estatístico e sistemático, respectivamente. O erro estatístico é obtido pelo cálculo do desvio padrão, enquanto consideramos a energia dissipada ΔE_{diss} como o erro sistemático. O valor do erro total ajuda a estimar o erro de observáveis obtidas pela energia livre calculada por RS.

Como já foi explicado, o processo RS consiste em obter a energia livre em intervalo de temperatura. Se neste intervalo, temperatura inicial é menor que a temperatura final ($T_i < T_f$), o processo corresponde a um aquecimento. Do contrário ($T_i > T_f$), o processo corresponde a um resfriamento. Nosso interesse foi calcular a energia livre em diferentes intervalos de temperatura, de acordo a fase estudada, como mostra a tabela 5.2.

Fase	T_i	T_f
Sólida	300 K	1900 K
Líquida	2000 K	400 K

Tabela 5.2: Intervalo da curva de energia livre $G(T)$ para as fases do Si. O cálculo RS inicia na temperatura inicial T_i e termina na temperatura final T_f .

5.2 Resultados

A energia livre de Gibbs das fases cristalina e líquida do EDIP-Si é exibida na figura 5.6. O cruzamento entre as energias livres do líquido e do cristal mostra que a temperatura de fusão encontrada é $T_f = 1525 \pm 5K$. O erro na temperatura de fusão foi estimado variando a energia livre de referência do RS (aquela obtida através dos processos AS) em $T = 300$ K (sólido cristalino, fase *dc*) e $T = 2000$ K (líquido) de acordo com suas respectivas barras de erro.

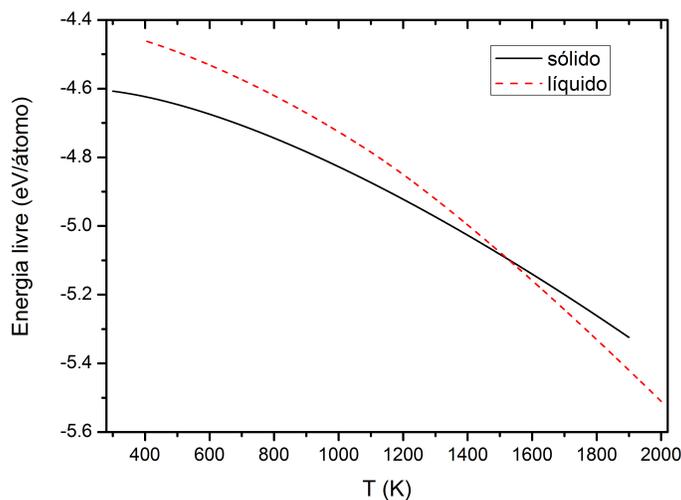


Figura 5.6: Resultados do RS para energia livre de Gibbs como função da temperatura em pressão nula. O Cruzamento das curvas indica uma temperatura de fusão $T_f = 1525 \pm 5K$.

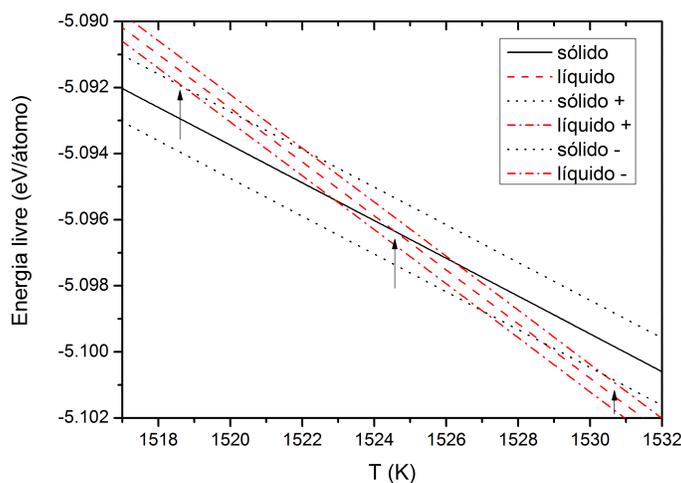


Figura 5.7: Para cada fase temos três curvas de energia livre. Cada uma inicia de um valor de referência distinto: $\langle G \rangle$; $[\langle G \rangle + \epsilon]$ e $[\langle G \rangle - \epsilon]$, onde ϵ é o erro total. As setas indicam os limites superior e inferior da temperatura de fusão.

O valor encontrado está em acordo com o valor de 1530 ± 20 K obtido por Koblinski e colaboradores em simulações da interface líquido-cristal [100]. Entretanto, os resultados obtidos em simulações RS de Kaczmariski *et al.* [101] e de Miranda e Antonelli [9], foram de 1572 K e 1582 ± 25 K respectivamente. Esta diferença pode ser atribuída, as diferenças metodológicas entre nossos trabalhos. Por exemplo, Kaczmariski e colaboradores calcularam a energia livre de referência do RS para o líquido, aplicando o método da Integração Termodinâmica (visto na seção 4.3.1), e utilizaram como potencial de referência o fluido Lennard-Jones (LJ). Uma comparação com os resultados de Kaczmariski e colaboradores pode ser vista na figura 5.8. Por outro lado, as simulações RS de Miranda e Antonelli, possuem uma metodologia bastante parecida (combinação de AS e RS) com a empregada neste trabalho, mas em geral possuem simulações mais curtas. Entretanto, vale ressaltar que todos os resultados da T_f do EDIP-Si encontrados até hoje, são sempre menores que o valor experimental de 1687 K [102, 103].

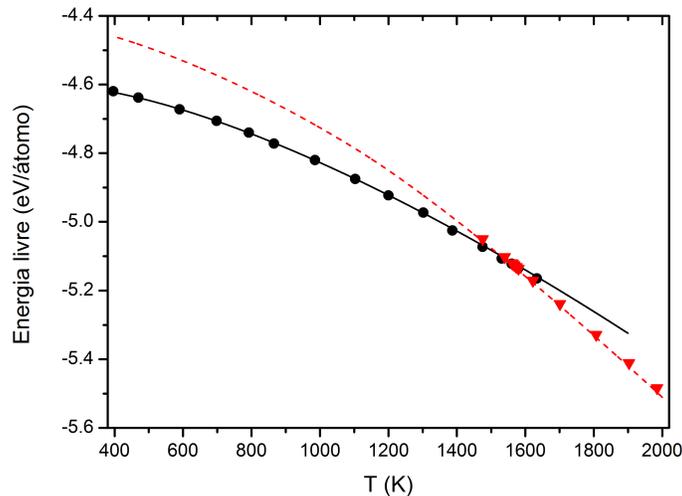


Figura 5.8: Comparação com a energia livre obtida por Kaczmariski e colaboradores [104]. As linhas são correspondentes as nossas simulações, a linha cheia corresponde ao sólido e linha tracejada ao líquido. Os resultados de Kaczmariski para as fases sólida e líquida são denotados pelos símbolos (●) e (▼), respectivamente. A pequena diferença entre as energias livres do líquido causa a discrepância entre os valores da temperatura de fusão.

5.2.1 Transições no regime super-resfriado

Como visto na subseção anterior, empregamos simulações RS para determinar a energia livre do líquido, no intervalo de 2000 K até 400 K, correspondendo formalmente ao resfriamento do sistema. As simulações (como informado em nosso *roteiro*) também são feitas no sentido inverso (de 400 K até 2000 K), o que corresponde ao aquecimento do sistema. Além do cálculo de energia livre, podemos monitorar outras propriedades físicas do sistema, obtidas diretamente por MC. Observar as diversas variáveis é importante para entender como o resfriamento (ou aquecimento) modifica o sistema.

Para suavizar as oscilações do volume, próprias das simulações MC-NPT, aplicamos o método Savitzky-Golay com polinômio de segunda ordem para cada 1000 pontos. A figura 5.9 mostra o volume atômico em função da temperatura para dois valores de pressão externa: 0 GPa e 3 GPa. O gráfico de pressão zero na figura (esquerda), mostra que na curva de resfriamento o volume atômico inicialmente diminui com a temperatura como esperado, no entanto, em cerca de 1200 K há um forte aumento de cerca de $0,4 \text{ \AA}^3$ no volume específico. A curva de aquecimento, por outro lado, não retorna pelo mesmo “caminho” da curva de resfriamento, a queda brusca no volume atômico ocorre em uma temperatura mais alta, mostrando que há uma histerese nos processos de aquecimento e resfriamento. As mudanças abruptas no volume juntamente com a histerese são uma clara indicação de uma transição de fase de primeira ordem. A segunda mudança de curvatura, que acontece na região próxima de 900 K, não apresenta um caráter abrupto e pode ser encarada com uma transição líquido-amorfo.

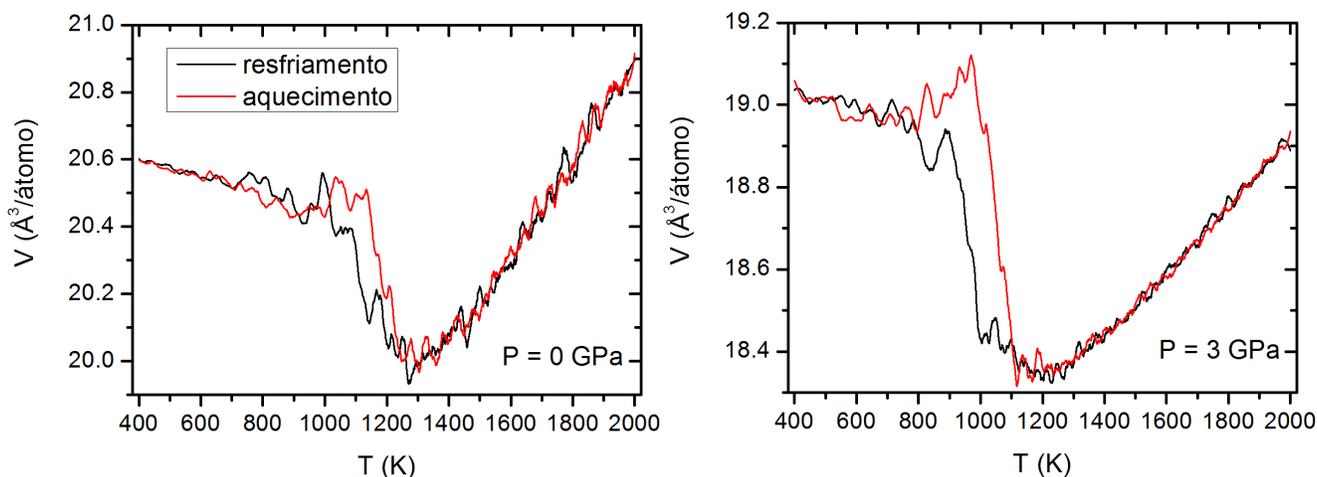


Figura 5.9: Volume específico como função da temperatura para os processos de resfriamento e aquecimento em 0 e 3 GPa.

Este resultado é consistente com as conclusões do estudo de Miranda e Antonelli [9], que encontrou uma transição líquido-líquido (TLL) de primeira ordem em 1135 K. O gráfico da direita mostra

os mesmos processos de resfriamento e aquecimento, desta vez com pressão de 3 GPa. As diferenças notáveis entre as duas figuras são: a redução do volume devido à pressão externa aplicada e, mais importante, o deslocamento da histerese para temperaturas mais baixas por cerca de 150 K.

Isso significa que a pressão diminui a temperatura da TLL. Este efeito é análogo a diminuição do ponto de fusão do Si pela pressão, pois o líquido em temperatura mais alta é o próprio HDL. Nos resultados de Miranda e Antonelli [9], verificou-se que uma transição líquido-amorfo do EDIP-Si ocorre em 843 K. Vamos apresentar os efeitos da pressão sobre esta transição mais tarde. Ambos os painéis na figura 5.9 mostram que o amorfo apresenta um coeficiente de expansão térmica negativa. Esse comportamento anômalo do potencial modelo já foi identificado e discutido antes na literatura [100]. No entanto, devemos enfatizar que esse comportamento não representa nenhum papel nas conclusões deste trabalho.

Observando o processo a partir do ponto de vista microscópico, percebemos outro indicativo da TLL. Na figura 5.10, nós mostramos a evolução da coordenação atômica a medida em que o sistema é resfriado. Os gráficos da coordenação foram montados, calculando a coordenação média da configurações a cada 100K. A coordenação de cada átomo no sistema é obtida pelo arredondamento da coordenação efetiva Z do modelo EDIP [79, 80] para o número inteiro mais próximo.

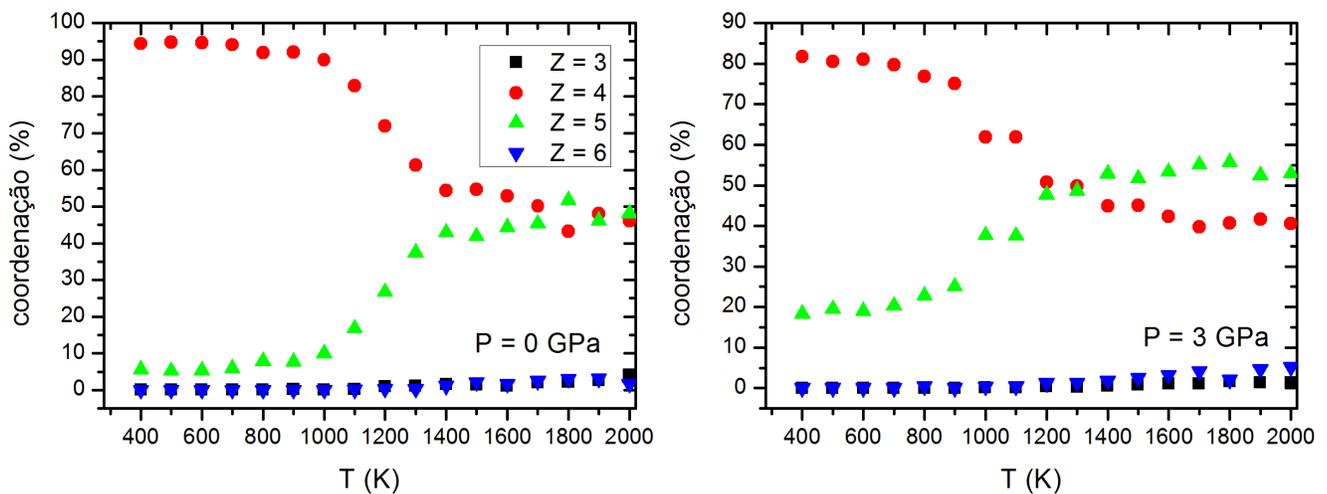


Figura 5.10: Coordenação atômica como função da temperatura em pressões de 0 e 3 GPa, durante o processo de resfriamento.

O gráfico esquerdo da figura 5.10 exibe os resultados para a pressão zero, e mostra que o líquido inicia numa configuração que em média possui a mesma porcentagem de átomos tetra-coordenados ($Z = 4$) e penta-coordenados ($Z = 5$). Abaixo de 1300 K, aproximadamente no mesmo intervalo de temperatura onde o ciclo de histerese do volume está localizado, a quantidade de átomos tetra-coordenados começa a aumentar rapidamente, enquanto o número de átomos penta-coordenados diminui na mesma proporção. O número de átomos tetra-coordenados e penta-coordenados estabiliza-

se apenas em cerca de 900 K, e no final do processo, o sistema possui cerca de 95 % de tetracoordenação. O rápido aumento na diferença entre o número de átomos tetra e penta-coordenados evidencia a ocorrência da TLL. A arranjo final da coordenação indica que o sistema se encontra em fase amorfa. Pois, o silício amorfo corresponde a um arranjo tetra-coordenado com ligações em orientação aleatória. Justo e colaboradores mostraram que o EDIP é capaz de gerar amorfos de alta qualidade (com cerca de 94 % de tetra-coordenados) [80].

Quanto ao gráfico direito da figura 5.10, que ilustra a coordenação atômica para o sistema sob uma pressão externa de 3 GPa durante o resfriamento, pode-se ver um comportamento similar ao que acontece em pressão nula, mas agora as mudanças abruptas no número de átomos tetra-coordenados começam a acontecer em uma temperatura mais baixa, em 1100 K, e estabilizam-se entre 700 K e 800 K. Confirmando que a TLL ocorre em temperatura mais baixa. No entanto, a diferença mais importante entre os dois painéis é que, para o caso de pressão zero, em baixas temperaturas cerca de 95% dos átomos são tetracoordenados e cerca de 5% de pentacoordenados. Enquanto isso, para 3 GPa a proporção entre os átomos tetra e penta-coordenados é de 82% e 18%, respectivamente. Portanto, além de mudar a TLL, a pressão também desempenha um papel importante na estrutura do LDL. Os resultados da evolução da coordenação para as pressões de 1 GPa e 2 GPa são demonstram um comportamento semelhante ao visto na figura 5.10.

Para caracterizar as mudanças na estrutura local que ocorrem no processo de resfriamento ou aquecimento do RS, consideramos também a função de distribuição radial $g(r)$. Onde $4\pi r^2 g(r) dr$ é a probabilidade de que um átomo possa ser encontrado a uma distância entre r e $r + dr$ a partir de um átomo de referência. A função $g(r)$ pode ser decomposta de acordo com as contribuições feitas por sucessivos átomos que são os vizinhos mais próximos de um determinado átomo, rotulados em ordem crescente de distância. Assim, as funções parciais de distribuição radial $g_i(r)$ [41] são definidas como a distribuição de distâncias do i -ésimo vizinho mais próximo a um dado átomo, e normalizada tal que $g(r) = \sum_i g_i(r)$. Onde $4\pi r^2 g_i(r) dr$ é a probabilidade de que o i -ésimo vizinho de um determinado átomo seja encontrado a uma distância entre r e $r + dr$. Por exemplo a função $g_5(r)$ é a contribuição para a função de distribuição radial feita por átomos que são os quintos vizinhos mais próximos de um átomo. O cálculo da função de distribuição radial é facilmente implementado em simulações MC-NVT [87].

Para entender como o super-resfriamento afeta a estrutura local do silício, primeiramente devemos considerar sua estrutura enquanto líquido em equilíbrio. Em $T = 2000$ K, temos que $g(r)$ exibe apenas um pico estreito e seu valor rapidamente converge para 1 (figura 5.11). Usamos a posição do pico em $g(r)$ como uma referência, para localizar a primeira camada de coordenação, situada aproximadamente em $2,4 \text{ \AA}$. A distribuição dos quintos vizinhos $g_5(r)$ indica um “ombro” no pico da distribuição. Além disso, o quintos vizinhos estão situados em uma distância compatível com o pico da distribuição $g(r)$, indicando que a maioria deles se encontra na primeira camada de coordenação.

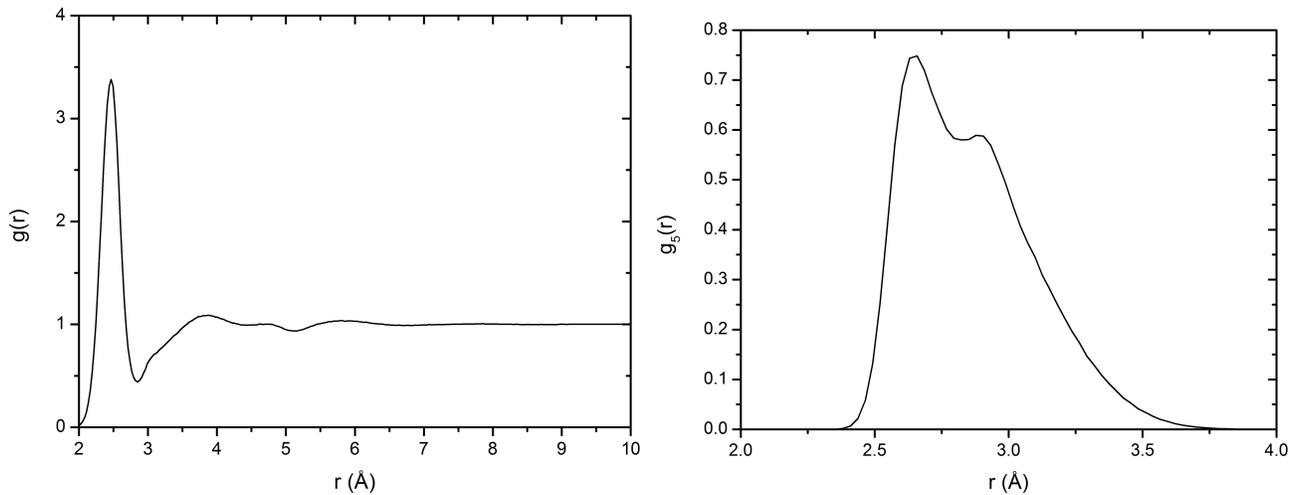


Figura 5.11: Distribuição radial $g(r)$ e distribuição radial dos quintos vizinhos $g_5(r)$ em $P = 0$ GPa, para o líquido em equilíbrio a $T = 2000$ K.

Para analisar o líquido super-resfriado, escolhemos duas configurações salvas durante uma simulação RS. Em seguida, realizamos uma simulação MC-NVT para obter as distribuições $g(r)$ e $g_5(r)$. Na figura 5.12, observamos a $g(r)$ para configurações distintas. Ambas obtidas em pressão nula, sendo uma referente ao processo de resfriamento (ida) do RS quando $T = 1200$ K e a outra referente ao aquecimento (volta) quando $T = 1100$ K. Nota-se que a diminuição da temperatura causa uma acentuação nos picos e, além disso, o surgimento de um segundo pico na fase super-resfriada.

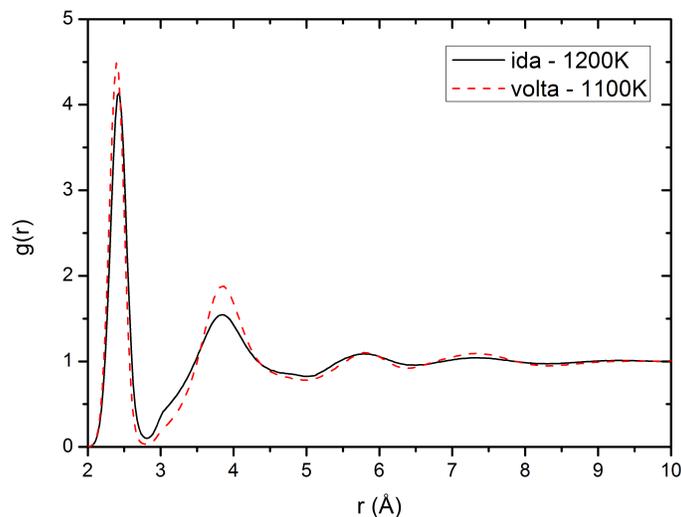


Figura 5.12: Distribuição radial $g(r)$ em $P = 0$ GPa, para a configuração atômica em $T = 1200$ K no processo de resfriamento. E em $T = 1100$ K para configuração do processo de aquecimento.

Na figura 5.13, temos $g_5(r)$ para as mesmas configurações. Aqui, a mudança em $g_5(r)$ com a

temperatura revela maiores detalhes sobre a estrutura. A distribuição $g_5(r)$ é bimodal¹, o “ombro” na figura 5.11 torna-se um segundo pico. O primeiro pico situado em região consistente com a primeira camada de coordenação e o segundo pico fora desta. É fácil notar que o resfriamento atenua o pico situado na primeira camada de vizinhos, tornando este menor o que segundo pico quando $T = 1100$ K. Ou seja, os quintos vizinhos são “expulsos” da primeira camada para a segunda. O aumento da distância entre um átomo e seu quinto vizinho mais próximo indica um fortalecimento da geometria tetraédrica. Além disso, a distribuição indica que existem duas populações distintas de átomos de Si: aqueles tendo quatro átomos na primeira camada de vizinhos, e aqueles que têm cinco. Assim, o líquido super-resfriado, como esperado, se comporta como uma mistura de duas “espécies” de Si, com ambientes de coordenação distintos. De maneira geral esse comportamento confirma o aumento na porcentagem de átomos tetra-coordenados, conforme mostrado na figura 5.10 (direita).

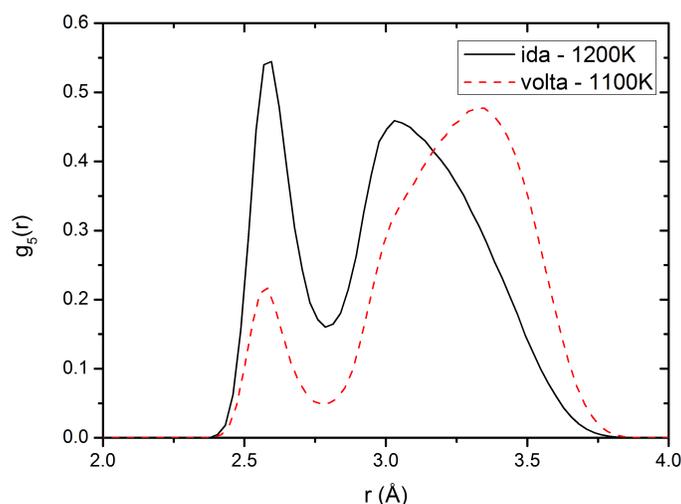


Figura 5.13: Distribuição radial dos quintos vizinhos $g_5(r)$ em $P = 0$ GPa, para a configuração atômica em $T = 1200$ K no processo de resfriamento. E em $T = 1150$ K para configuração do processo de aquecimento.

Repetimos os cálculos das funções de distribuição radial, desta vez com $P = 3$ GPa, para configurações obtidas em processo de resfriamento com $T = 1100$ K e de aquecimento com $T = 1000$ K. Na figura 5.14, a função $g_5(r)$ é novamente bimodal, mas desta vez o resfriamento diminui a intensidade dos picos sem inverter a altura dos mesmos. Enquanto a altura dos dois picos diminui, a largura do segundo pico aumenta. Isto significa que uma proporção razoável dos penta-coordenados passa para tetra-coordenados, mas ainda assim uma quantidade permanece penta-coordenada. Assim, o aumento da pressão parece favorecer a existência de átomos penta-coordenados. Evidência também indicada na figura 5.10 (esquerda).

As mudanças abruptas e diferenças estruturais exibidas durante o processo de resfriamento nos permitem caracterizar duas fases líquidas: Temos um líquido de alta densidade (HDL), uma extensão

¹uma distribuição com duas modas

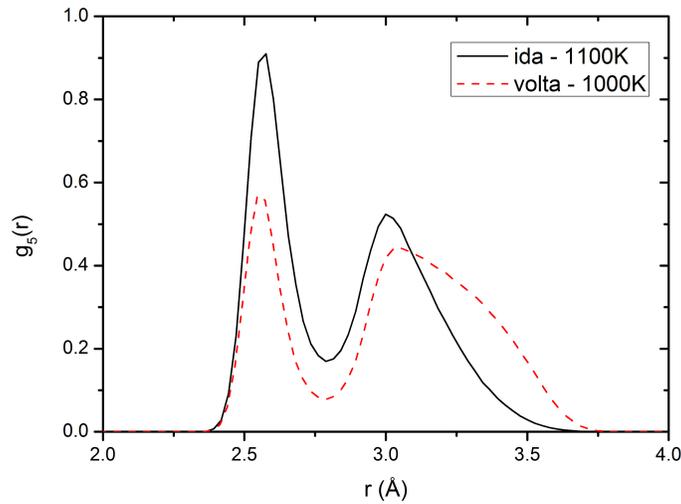


Figura 5.14: Distribuição radial dos quintos vizinhos $g_5(r)$ em $P = 3$ GPa, para a configuração atômica em $T = 1100$ K no processo de resfriamento. E em $T = 1000$ K para configuração do processo de aquecimento.

super-resfriada do líquido comum (em equilíbrio). E um líquido de baixa densidade (LDL), formado após a TLL. Este LDL possui coordenação mais baixa e volume atômico maior (figuras 5.9 e 5.10). O amorfo gerado no final do processo é claramente um vidro, visto que foi formado pelo resfriamento rápido de um líquido super-resfriado (ver seção 2.2). Como o vidro é originado de um líquido LDL, este é denominado amorfo de baixa densidade (LDA - *Low Density Amorphous*).

Na figura 5.15 mostramos o comportamento do volume do sistema sob a pressão de 4 GPa e 5 GPa. Estes números mostram um comportamento muito distinto do observado na figura 5.9. Com pressão de 4GPa durante o processo de resfriamento, o volume atômico começa a subir em 1000 K e para de aumentar em cerca de 700K. No entanto, durante o aumento do volume pode-se observar grandes oscilações. A curva de aquecimento também mostra grandes oscilações e um aumento ainda maior no volume do que aquele observado na curva de resfriamento. A curva de aquecimento começa a refazer o caminho do resfriamento em cerca de 1000 K. Em contraste com as mudanças bruscas no volume vistas em pressões menores (figura 5.9), as alterações vistas aqui são menores.

Apesar da histerese estar presente, o seu ciclo não está bem definido neste caso. No caso da pressão de 5GPa, não há indicação de uma TLL. O volume diminui monotonicamente durante o resfriamento, inicialmente mostrando oscilações que podem ser interpretadas como flutuações térmicas. No entanto, abaixo de 900 K a amplitude destas oscilações aumenta substancialmente e parece diminuir quando abaixo de 700 K. Em média, o volume no processo de resfriamento se assemelha ao de um líquido simples passando por uma transição vítrea, com o volume diminuindo monotonicamente com a temperatura até perto da transição vítrea, onde a inclinação da curva muda. A curva de aquecimento, em média, remonta o mesmo caminho da curva de resfriamento. Neste caso, como o vidro é formado diretamente a partir do HDL, o resultado é um amorfo de alta densidade (HDA -

High Density Amorphous).

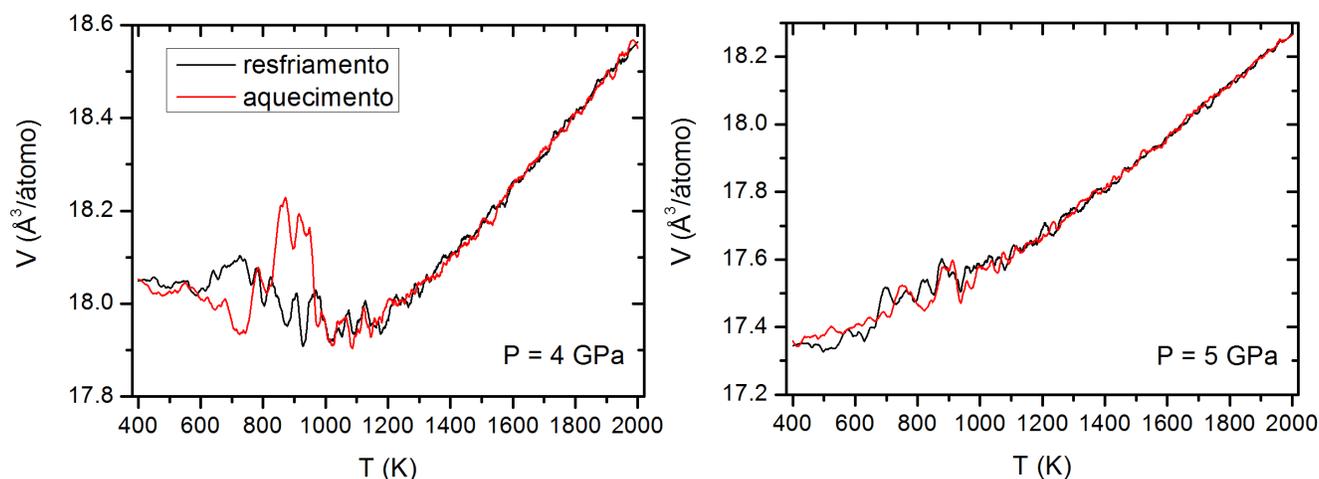


Figura 5.15: Volume específico como função da temperatura para os processos de resfriamento e aquecimento com pressões de 4 e 5 GPa.

A figura 5.16 mostra os resultados para a coordenação atômica para 4 GPa e 5 GPa. O gráfico mostra que em 4GPa a porcentagem de átomos tetra-coordenados começa a aumentar rapidamente abaixo de 1000 K, enquanto a quantidade de átomos penta-coordenados diminui proporcionalmente. O comportamento exibido é semelhante ao observado na figura 5.10. Embora neste caso, a tetra-coordenação tenha uma porcentagem bem menor, cerca de 65 %. Por outro lado, quando temos pressão externa de 5 GPa, o comportamento é bem diferente, o número de átomos tetra-coordenados e penta-coordenados flutua, mas o resfriamento não causa aumento acentuado na quantidade de tetra-coordenados. E no final do processo, a concentração de átomos tetra-coordenados e penta-coordenados é aproximadamente a mesma. Ou seja, o amorfo produzido com pressão de 5 GPa (HDA) é estruturalmente diferente dos amorfos produzidos com pressões menores (LDA), pois cada amorfo origina-se de um líquido distinto.

A explicação para esses resultados é que, a medida em que a pressão aumenta, a temperatura da TLL é empurrada para baixo, em direção à transição vítrea. Perto da transição vítrea, a dinâmica do líquido torna-se muito lenta, a chamada dinâmica vítrea. Como a TLL é uma transição de primeira ordem, esta ocorre através do processo de nucleação, que por sua vez requer rearranjos atômicos que são significativamente afetados pela dinâmica lenta dentro da escala de tempo da simulação.

Na pressão de 4 GPa, a TLL ainda pode ser observada, mas é significativamente perturbada pela dinâmica vítrea. Com a pressão de 5 GPa, a dinâmica é tão lenta que a TLL é praticamente suprimida. As oscilações observadas na faixa de 700 K para 900 K são tentativas frustradas de nucleação da fase LDL. Oscilações semelhantes, nessa faixa de temperatura, também podem ser vistas na coordenação atômica.

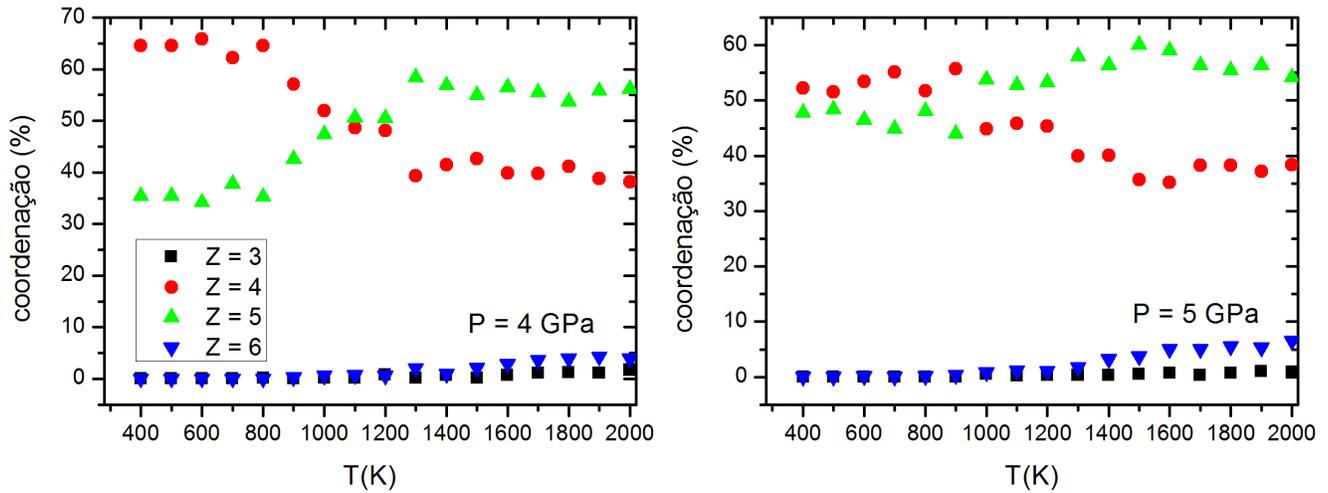


Figura 5.16: Coordenação atômica como função da temperatura em pressões de 4 e 5 GPa, durante o processo de resfriamento.

Podemos verificar a nossa conclusão observando que, para pressão de 7,5 GPa, as oscilações que são observadas no volume durante o processo de resfriamento com pressão de 5 GPa, diminuem substancialmente, como pode ser visto na figura 5.17. Em 7,5 GPa, a temperatura de transição de primeira ordem está abaixo da temperatura de transição vítrea e portanto a TLL não é observável, pois neste caso a nucleação também não é permitida. Além disso, na figura 5.17 pode-se notar que em 7,5 GPa uma mudança na inclinação do volume em função da temperatura ocorre cerca de 650 K, que indica a transição vítrea para esta pressão, o que será confirmado a seguir pelos nossos cálculos do excesso de entropia.

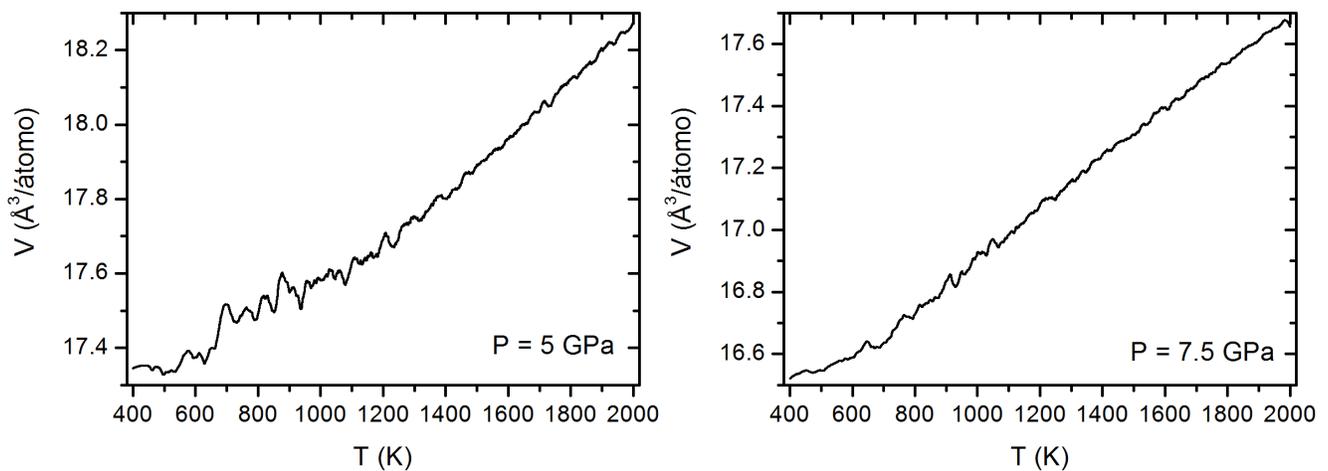


Figura 5.17: Volume específico como função da temperatura para os processos de resfriamento em pressões de 5 GPa e 7,5 GPa.

Determinação das temperaturas de transição

Como verificamos através da observação do volume e da coordenação, no processo de super-resfriamento do silício líquido em baixa pressão, aparecem fases líquidas distintas (HDL e LDL) e uma fase amorfa (LDA). Em pressões acima de 5 GPa, temos apenas uma fase líquida e uma amorfa (HDA). A fim de determinar de maneira mais precisa as temperaturas onde ocorrem a TLL e a transição vítrea, voltamos aos cálculos de energia livre.

As entropias do líquido e do cristal podem ser obtidas numericamente a partir da energia livre, pois $S = -\partial G/\partial T$. Depois do cálculo numérico, aplicamos o método Savitzky-Golay com polinômio de segunda ordem para cada 1000 pontos, para suavização das curvas. Com este procedimento, podemos apresentar o excesso de entropia do líquido (S_l) em relação a entropia do cristal (S_c), $\Delta S = S_l - S_c$ em função da temperatura durante o processo de resfriamento, para dois valores de pressão: 0 GPa e 5 GPa, como mostra a figura 5.18.

O excesso de entropia inicialmente diminui monotonicamente com a temperatura em ambos os casos, mas a uma dada temperatura ($\approx 900\text{K}$ no gráfico esquerdo e $\approx 650\text{K}$ no gráfico direito) ele para de diminuir e então torna-se praticamente constante. A temperatura de transição vítrea T_g marca o início da mudança no comportamento do excesso de entropia do líquido. A medida que a temperatura é diminuída, a entropia do líquido diminui a uma taxa superior à do cristal. No entanto, quando o líquido sofre a transição vítrea e o sistema começa a se comportar como um sólido. A difusão cessa e os átomos vibram apenas em torno de posições de equilíbrio.

Após a transição vítrea, o excesso de entropia torna-se aproximadamente constante com a temperatura. O que pode ser explicado através da análise da entropia do amorfo. A entropia do amorfo é composta basicamente por duas contribuições: vibracional e configuracional. A parte vibracional diminui com a temperatura aproximadamente na mesma taxa da entropia cristalina. Entretanto, a entropia configuracional, que é a entropia configuracional do líquido super-resfriado no momento da transição vítrea, permanece “congelada” na estrutura do amorfo. Esta entropia configuracional do amorfo é também chamada de entropia residual.

É interessante notar que os excessos de entropia do amorfo para ambos os valores de pressão são semelhantes. A razão para isso, é que em alta temperatura, a entropia do líquido em 5GPa é menor do que aquela em pressão zero. No entanto, como veremos, esta diferença de entropia é compensada pelo calor latente liberado pelo líquido na pressão zero durante a TLL.

Para determinar a temperatura T_{l-l} onde ocorre a transição líquido-líquido (TLL), precisamos cruzar as energias livres dos dois líquidos. Como a energia livre do líquido comum (HDL) já havia sido calculada, foi necessário obter também a energia livre do líquido LDL. E para isso usamos basicamente a mesma combinação de AS e RS. Embora para este líquido LDL, a temperatura de referência tenha sido diferente, assim como o intervalo onde a energia livre foi calculada.

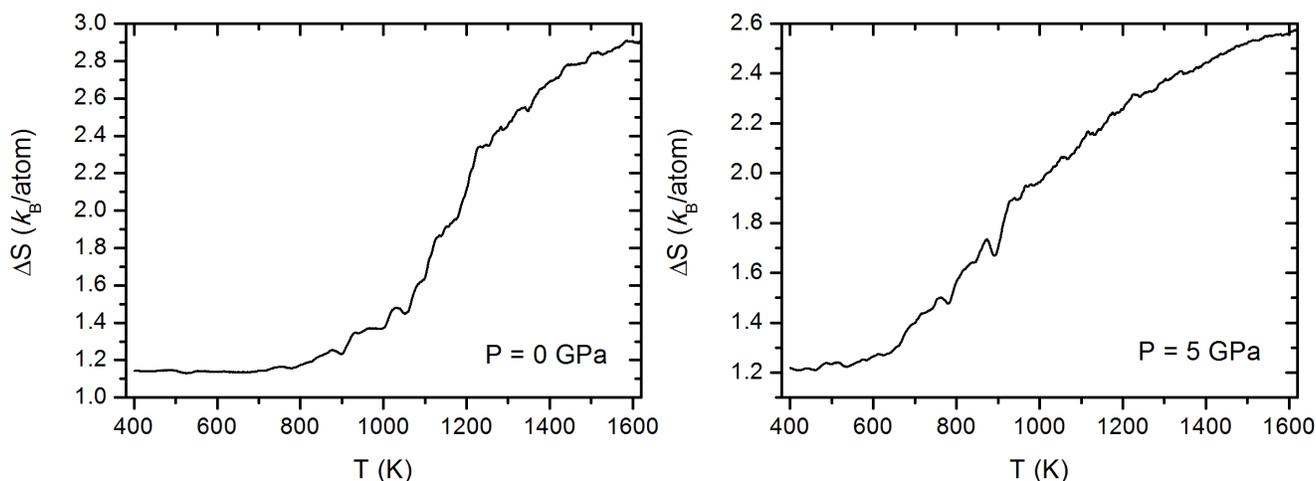


Figura 5.18: Excesso de entropia como função da temperatura para os processos de resfriamento em 0 GPa e 5 GPa.

A partir dos resultados obtidos para o líquido comum, fomos capazes de estimar uma temperatura de referência adequada para o cálculo da energia livre do LDL. A temperatura escolhida deve estar abaixo da faixa de temperatura onde o ciclo de histerese ocorre, e acima da temperatura de transição vítrea. Devido à dinâmica lenta do líquido nesta faixa de temperatura, no cálculo da energia livre de referência, as simulações AS foram mais extensas, contando com 1×10^6 ciclos MC. Pois verificamos que um número menor de ciclos resulta em uma dissipação muito grande, o que comprometia a qualidade dos resultados. A escolha de outra função de ligação, também foi motivada pela dinâmica do líquido LDL. A função polinomial escolhida permite que para valores de $\tau \approx 0$, quando a principal contribuição é dada pelo fluido inverso 12, a função de ligação varie mais rapidamente. Enquanto que para $\tau \approx 1$, quando a principal contribuição vem do modelo EDIP, a função varia muito lentamente para cuidar da dinâmica lenta do sistema.

As curvas de energia livre obtidas pelo método RS, neste caso foram menores, contando com 2×10^6 ciclos MC. No entanto, é importante ressaltar que o intervalo de temperatura dos cálculos² é a metade do intervalo utilizado nos cálculos de RS anteriores (sólido cristalino e líquido comum). Na figura 5.19, mostramos o cruzamento entre as duas curvas indica uma temperatura de TLL de 1203 ± 10 K em pressão nula. Utilizando os valores de entropia obtidos numericamente, pudemos calcular o calor latente da transição,

$$L_{l-l} = -T_{l-l} (S_{HDL} - S_{LDL}) = 0,037 \text{ eV/átomo}, \quad (5.4)$$

o que corresponde em 1203 K a uma entropia de $0,36 k_B/\text{átomo}$. Estes resultados para a tempe-

²usualmente, este intervalo inicia em 1100 K e termina em 1900 K.

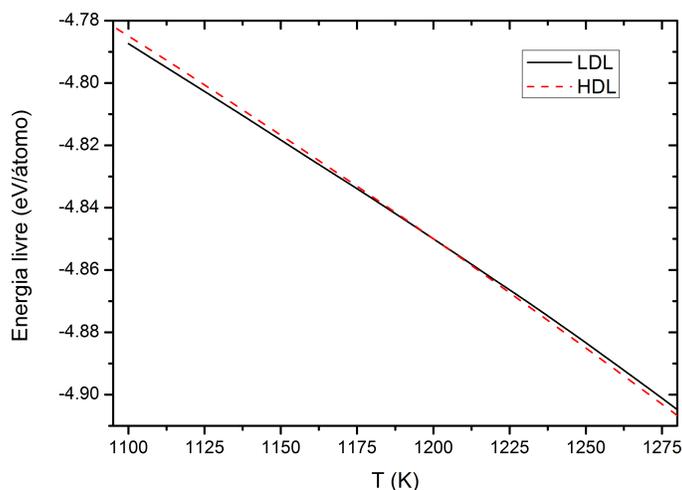


Figura 5.19: Energia livre como função da temperatura para os líquidos HDL e LDL em pressão nula.

ratura de transição e calor latente estão de acordo com os cálculos de Miranda e Antonelli [9], as discrepâncias relativamente pequenas são devidas às diferenças metodológicas (já expostas) nos dois cálculos.

Repetimos os procedimentos para encontrar as temperaturas T_g e T_{l-l} em outros valores de pressão, lembrando que a partir da pressão de 5 GPa a TLL não é observada. E assim reunimos as temperaturas obtidas na figura 5.20 na forma de um diagrama de fases pressão-temperatura. Além destes resultados, a figura exhibe também nossos resultados para a curva de fusão do EDIP-Si. Podemos ver que o modelo mostra a inclinação negativa inicial esperada na curva de fusão. A curva da TLL exhibe um comportamento semelhante, com inclinação negativa. Uma vez que a determinação da transição vítrea é afetada por algumas incertezas, as áreas sombreadas indicam a localização da transição vítrea. A curva da TLL cessa antes de entrar na região sombreada, porque em alta pressão a transição de primeira ordem é impedida pela dinâmica vítrea do sistema.

A figura 5.20 também mostra que os líquidos LDL e HDL possuem diferentes temperaturas de transição vítrea, como esperado [22]. Concordando com a conjectura que a T_g do HDL deve ser menor do que a T_g do LDL [105].

Nossos resultados são consistentes com o trabalho de Bhat *et al.* [73], que obteve HDA por *quenching*³ do Ge líquido sob uma pressão de 7,5 GPa. Além disso, o nosso diagrama de fases é consistente com as estimativas de Deb e colaboradores para o diagrama de fases meta-estáveis do Si líquido super-resfriado [26].

³resfriamento rápido de um material.

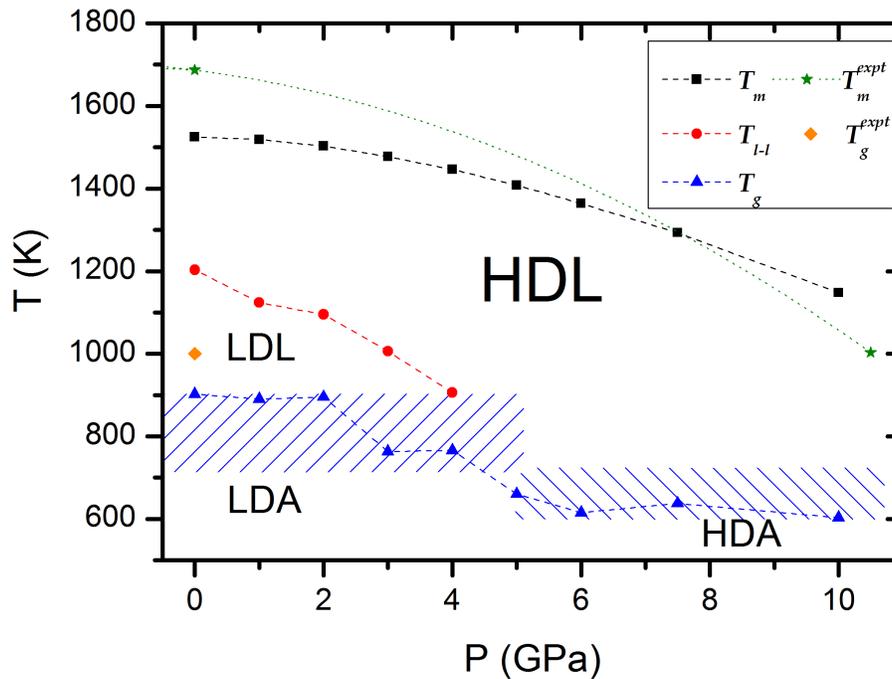


Figura 5.20: Diagrama de fases do silício líquido super-resfriado. Os símbolos quadrados indicam a coexistência líquido-cristal, as estrelas indicam coexistência líquido-cristal experimental. Os círculos indicam a coexistência HDL-LDL, os triângulos a transição vítrea calculada e o diamante corresponde a transição vítrea experimental [72]. As barras de erro nos resultados são iguais ou menores do que os símbolos. As linhas que passam sobre os resultados de simulação são guias para os olhos. A linha pontilhada, que passa através dos pontos experimentais de fusão, é um ajuste polinomial de três pontos localizados nas pressões de 0 GPa [103], 10,5 GPa [106] e -2,5 GPa [36] (o último não está representado na figura). As áreas sombreadas indicam a região da localização da transição vítrea.

Capítulo 6

Conclusões

Através de simulações computacionais, fomos capazes de investigar como a pressão afeta as transições entre fases desordenadas do silício líquido em regime super-resfriado. Para cumprir esta finalidade, aplicamos em nossa metodologia uma combinação dos métodos *Adiabatic Switching* (AS) e *Reversible Scaling* (RS), para obter a energia livre de Gibbs em um intervalo finito de temperatura, onde a amostragem do espaço de fase exigida pelos métodos AS e RS foi feita com o método Monte Carlo (MC). Durante os processos de RS, o sistema entra em resfriamento (ou aquecimento), pudemos também observar variáveis importantes, como entalpia, volume e coordenação atômica. Analisando todas estas observáveis percebemos que nos processos de resfriamento do líquido havia indicativos de transições de fase, como mudanças bruscas de inclinação e histerese.

Após reunir e analisar os resultados obtidos, podemos afirmar que nossas conclusões definem dois panoramas distintos, um situado na região de baixa pressão (abaixo de 5 GPa) e outro na região de alta pressão (acima de 5 GPa). Na região de baixa pressão, quando submetida a resfriamento isobárico, a fase líquida sofre duas transformações: Uma transição líquido-líquido (TLL) seguida de uma transição vítrea. Ou seja, o líquido de alta densidade (HDL) sofre uma transição de fase de 1ª ordem e torna-se um líquido de baixa densidade (LDL). Este por sua vez, com resfriamento contínuo, sofre uma transição vítrea e torna-se um amorfo de baixa densidade (LDA). Quando o processo de resfriamento isobárico acontece em região de alta pressão, a fase líquida super-resfriada sofre apenas uma transformação vítrea. Após esta, seria esperado que se observasse uma transição amorfo-amorfo (TAA) correspondente. Entretanto, a dinâmica vítrea do sistema não permitiu observar a TAA nesta região. Em região de alta pressão, observamos o líquido HDL tornar-se um amorfo de alta densidade (HDA), com propriedades distintas do amorfo LDA. Esta diferença deve-se ao fato de os amorfos se originarem de fases líquidas também estruturalmente distintas. Recentemente, Bhat e colaboradores também observaram, por meio de resfriamento rápido, uma fase HDA do Ge líquido em pressão de 7,5 GPa [73].

Os cálculos mostraram que a temperatura da TLL (T_{l-l}) diminui com o aumento da pressão, passando de 1203 K em pressão nula para cerca de 900 K quando a pressão é igual a 4 GPa. Nessa região a T_{l-l} começa se aproximar da temperatura de transição vítrea T_g , e a partir de 5 GPa, não pudemos observar a TLL, devido a dinâmica vítrea em que o sistema se encontra. Os líquidos LDL e HDL demonstraram diferentes valores de temperatura de transições vítreas, confirmando ainda a hipótese de que a T_g do HDL é menor do que a T_g do LDL, como indicado por McMillan [22]. Nosso diagrama de fases é consistente com o diagrama de fases meta-estáveis do Si apresentado por estimativas de Deb *et al.* [26]. Grande parte dos resultados deste trabalho pode ser encontrada em nosso recente artigo [107].

Apesar da verificação da TLL permanecer inacessível para as técnicas experimentais atuais, experimentos recentes forneceram resultados que dão suporte para existência da transição [63, 65]. Assim, quando as dificuldades experimentais forem superadas, os resultados deste trabalho poderão servir como referência para medidas no silício super-resfriado sob pressão. Além disso, os resultados motivam uma investigação mais profunda do líquido sob pressão. Por exemplo, caracterizar os estados eletrônicos das fases observadas neste trabalho. Tal lacuna poderá ser explorada em trabalhos futuros com uma metodologia *Ab Initio*. Existem também outras possibilidades de trabalhos futuros como: simulação da “Amorfização Induzida por Pressão” (em preparação) e simulação *Reversible Scaling* da equação de Clausius-Clapeyron.

Apêndice A

Sistemas de Referência

Os métodos de Integração Termodinâmica e Adiabatic Switching (AS) calculam a diferença de energia livre entre dois sistemas, como visto nas seções 4.3.1 e 4.3.2. Um destes sistemas, o chamado sistema de referência, deve possuir energia livre conhecida. Para que se possa obter a energia livre do sistema de interesse. É desejável também que o sistema de referência possua significado físico adequado a fase estudada.

A.1 Referência para sólidos cristalinos

Em uma fase cristalina em baixíssimas temperaturas, podemos considerar que os átomos estão fixos nos sítios da rede cristalina. Com o aumento da temperatura, os átomos vibram em torno de suas posições de equilíbrio, sem entrar em regime difusivo. Por tal razão, uma boa escolha para potencial de referência para um cristal é o chamado “sólido de Einstein” [108]. Neste modelo, cada átomo é descrito como um oscilador harmônico simples, com massa m e frequência angular ω . A energia potencial deste sistema é dada por

$$U = \frac{1}{2} \sum m\omega^2 (|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^{eq}|)^2, \quad (\text{A.1})$$

onde \mathbf{r}_i é a posição do átomo e \mathbf{r}_{eq} a posição de equilíbrio do átomo. Como parâmetros em nosso problema, utilizamos m igual a massa atômica do silício e frequência angular igual a frequência de Debye¹, $\omega = 84,44 \times 10^{12} \text{ rad/s}$. A energia livre de Helmholtz para este sistema:

$$F = 3Nk_B T \log \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right), \quad (\text{A.2})$$

¹relacionada a temperatura de Debye

onde k_B é a constante de Boltzmann, N é o número de átomos e \hbar é a constante de Planck reduzida ($\hbar = h/2\pi$).

A.2 Referência para fases líquidas

Em um sistema líquido, os átomos não possuem posições de equilíbrio e a estrutura do sistema é desordenada. Para descrever um líquido, uma opção óbvia seria utilizar o potencial Lennard-Jones (LJ). Entretanto, escolhemos como sistema de referência, o fluido inverso 12, um potencial com apenas o termo repulsivo do potencial LJ:

$$\phi(r) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12}. \quad (\text{A.3})$$

Os parâmetros do fluido inverso 12 foram escolhidos para reproduzir o primeiro pico da função de distribuição radial $g(r)$ em pressão nula e temperatura igual a 2000 K: $\epsilon = 4,0$ eV e $\sigma = 1,8$ Å. A motivação principal para escolha do potencial inverso 12, foi a maior facilidade no cálculo da energia livre, que envolve poucos parâmetros na função de energia livre de excesso, se comparada ao número de parâmetros do potencial LJ.

A energia livre deste fluido é a soma das contribuições da energia livre do gás ideal e da energia livre de excesso, $F_{inv12} = F_{id} + F_{exc}$. Temos que a energia livre do gás ideal [109] é dada por,

$$F_{id} = Nk_B T \left[\ln(\rho \Lambda^3 - 1) \right], \quad (\text{A.4})$$

onde ρ é a densidade do fluido, Λ é o comprimento de onda térmico de de Broglie. Em seu trabalho, Young e Rogers encontraram uma expressão para energia livre de excesso [90]:

$$F_{exc} = Nk_B T \left(B_2 z + \frac{1}{2} B_3 z^2 + \frac{1}{3} B_4 z^3 + \frac{1}{4} B_5 z^4 + \frac{1}{5} B_6 z^5 \right), \quad (\text{A.5})$$

onde a quantidade adimensional z é dada por,

$$z = \left(\frac{\rho \sigma^3}{\sqrt{2}} \right) \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad (\text{A.6})$$

Onde os coeficientes são $B_2 = 3,6296$; $B_3 = 7,5816$; $B_4 = 9,9792$; $B_5 = 8,4520$ e $B_6 = 4,4$.

Ao trabalhar com o fluido inverso 12 deve-se garantir que este esteja na fase desejada (neste trabalho, a fase líquida), pois o fluido congela em $z = 0.813$ [110].

Apêndice B

Detalhes do algoritmo

O nosso código, como explicado ao longo desta tese, utiliza o método Monte Carlo (MC) para obter médias termodinâmicas como energia e volume. Além disso, implementamos os métodos de Adiabatic Switching (AS) e Reversible Scaling (RS). A entrada do programa é composta por três arquivos texto:

- `box.dat` : Traz informações do número de átomos e lados da caixa de simulação
- `out.dat` : Configuração atômica com as coordenadas (x,y,z) de cada átomo
- `input.dat` : Descrição da simulação desejada

Caso não haja uma configuração anterior, o programa pode gerar as seguintes redes cristalinas: Cúbica de face centrada (*fcc*), Cúbica de corpo centrado (*bcc*), cúbica simples e diamante (*dc*). Os arquivos de saída do programa dependem do cálculo escolhido (MC, AS ou RS). Entretanto para qualquer que seja o cálculo, o programa grava a configuração final em formato texto e também em formato `*.xyz` próprio para visualização de configurações moleculares.

O código é separado em vários arquivos de texto, cada um deles contendo subrotinas relacionadas à execução de uma tarefa. O arquivo principal, `edipv9.f90`, contém a estrutura geral do código, incluindo subrotinas para calcular a energia potencial, montar listas de vizinhos, gerar arquivos de saída, entre outras funcionalidades. Os arquivos abaixo estão anexos no arquivo principal através do comando `INCLUDE` :

- `param.inc` : Inclui os parâmetros do potencial EDIP
- `makecrys.inc` : Rotinas para gerar as estruturas cristalinas
- `radio.inc` : Calcula a função de distribuição radial $g(r)$

- `g5.inc` : Calcula a a função de distribuição radial parcial $g_5(r)$
- `mcarlo.inc` : Algoritmo de Metropolis, Tenta mudar posições de átomos
- `mcvols.inc` : Tenta mudar o volume da caixa
- `as.inc` : Efetua o Adiabatic Switching
- `rs.inc` : Efetua o Reversible Scaling
- `mcLJ.inc` : Rotinas referentes a energia do fluido inverso-12
- `mceins.inc` : rotinas referentes a energia do cristal de Einstein

Devido sua separação em várias subrotinas, o código pode ser facilmente adaptado para trabalhar com outro potencial semi-empírico (ao invés do EDIP). Da mesma forma, podemos implementar outros sistemas de referência para serem utilizados nas simulações de AS.

Bibliografia

- [1] David L. Price. *High-temperature Levitated Materials*. Cambridge Press, New York, 2010.
- [2] Mitsumasa Mito, Takao Tsukada, Mitsunori Hozawa, Chiaki Yokoyama, You-Rong Li, e Nobuyuki Imaishi. Sensitivity analyses of the thermophysical properties of silicon melt and crystal. *Meas. Sci. Technol.*, 16:457, 2005.
- [3] L. Aptekar. Phase transitions in non-crystalline germanium and silicon. *Sov. Phys. Dokl.*, 24:993, 1979.
- [4] C. A. Angell e S. S. Borick. Comment on 'structure of supercooled liquid silicon'. *J. Phys.: Condens. Matt.*, 11:8163, 1999.
- [5] C. A. Angell, J. Shao, e M. Grabow. Polyamorphism and first order transitions between strong and fragile in liquid states. In M. Giordano, D. Leporini, e M. P. Tosi, editors, *Non-Equilibrium Phenomena in Supercooled Fluids, Glasses and Amorphous Materials*, page 50, Singapore, 1996. World Scientific.
- [6] W. D. Luedtke e U. Landman. Preparation and melting of amorphous silicon by molecular dynamics simulations. *Physical Review B*, 37:4656, 1988.
- [7] W. D. Luedtke e U. Landman. Preparation, structure, dynamics and energetics of amorphous silicon: a molecular dynamics study. *Physical Review B*, 40:1164, 1989.
- [8] S. Sastry e C. A. Angell. Liquid-liquid phase transition in supercooled silicon. *Nature Materials*, 2:739, 2003.
- [9] Caetano R. Miranda e Alex Antonelli. Transitions between disordered phases in supercooled silicon. *Journal of Chemical Physics*, 120:11672–11677, 2004.
- [10] A. Cavagna. Supercooled liquids for pedestrians. *Physics Reports*, 476:51–124, 2009.
- [11] Robert Zwanzig. *Nonequilibrium Stastical Mechanics*. Oxford University Press, New York, 2001.

- [12] C. A. Angell. In K. Ngai e G. B. Wright, editors, *Relaxations in Complex Systems*. National Technical Information Service, 1985.
- [13] Pablo G. Debenedetti e Frank H. Stillinger. Supercooled liquids and the glass transition. *Nature*, 410:259–267, 2001.
- [14] D. Turnbull e J.C. Fisher. *Journal of Chemical Physics*, 17:71, 1949.
- [15] D. Turnbull. *Contemp. Phys.*, 10:473, 1969.
- [16] A. E. Owen. *Glass*. Chapman and Hall, London, 1971.
- [17] P. G. Debenedetti. *Metastable Liquids. Concepts and Principles*. Princeton Univ. Press, Princeton, 1996.
- [18] C. T. Moynihan et al. The glass transition and the nature of glassy state. *Ann. NY Acad. Sci.*, 279:15–36, 1976.
- [19] R. Brüning e K. Nagel. The glass transitions on long time scales. *Physical Review B*, 46:318–322, 1992.
- [20] M. D. Ediger, C. A. Angell, e S. R. Nagel. Supercooled liquids and glasses. *Journal of Physical Chemistry*, 100:13200–13212, 1996.
- [21] P. H. Poole, T. Grande, C. A. Angell, e P. F. McMillan. Polymorphic phase transitions in liquids and glasses. *Science*, 275:322, 1997.
- [22] P. F. McMillan. Polyamorphic transformations in liquids and glasses. *J. Mater. Chem.*, 14:1506, 2004.
- [23] V. V. Brazhkin e A. G. Lyapin. High-pressure phase transformations in liquids and amorphous solids. *J. Phys. : Condens. Matter*, 15:6059–6084, 2003.
- [24] O. Mishima e H. E. Stanley. *Nature*, 396:329, 1998.
- [25] Daniel J. Lacks. First-order amorphous-amorphous transformation in silica. *Physical Review Letters*, 84:4629–4632, 2000.
- [26] S. K. Deb, M. Wilding, M. Somayazulu, e P. F. McMillan. Pressure-induced amorphisation and an amorphous-amorphous transition in densified porous silicon. *Nature*, 414:528, 2001.
- [27] M. Durandurdu e D. A. Drabold. Ab initio simulation of first-order amorphous-to-amorphous phase transition of silicon. *Physical Review B*, 64:014101, 2001.

- [28] L.-G. Liu e W. A. Basset. *Elements, Oxides, Silicates: High-Pressure Phases with Implications for the Earth's Interior*. Oxford University Press, New York, 1986.
- [29] E. Rapoport. Model for melting curve maxima at high pressure. *Journal of Chemical Physics*, 46:2891, 1967.
- [30] E. Rapoport. Melting-curve maxima at high pressure. ii. liquid cesium. resistivity, hall effect, and composition of molten tellurium. *Journal of Chemical Physics*, 46:1433, 1968.
- [31] E. G. Ponyatovsky e O. I. Barkalov. Pressure-induced amorphous phases. *Mater. Sci. Rep.*, 8:147, 1992.
- [32] C. T. Moynihan. Two species/nonideal solution models for amorphous/amorphous phase transitions. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 455:411–425, 1997.
- [33] C. T. Moynihan e C. A. Angell. Bond-lattice or excitation model analysis of the configurational entropy of molecular liquid. *J. Non-Cryst. Solids*, 274:131–138, 2000.
- [34] C. A. Angell. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science*, 267:1924, 1995.
- [35] A. Imre, K. Martinás, e L. P. N. Rebelo. Thermodynamics of negative pressure. *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 23:351–374, 1998.
- [36] P. F. McMillan. New materials from high pressure experiments. *Nature Materials*, 1:19–25, 2002.
- [37] P. McMillan, M. Wilson, D. Daisenberger, e D. Machon. A density-driven phase transition between semiconducting and metallic polyamorphs of silicon. *Nature Materials*, 4:680–684, 2005.
- [38] O. Mishima, L. D. Calvert, e E. Whalley. An apparently first order transition between two amorphous phases of ice induced by pressure. *Nature*, 314:76–78, 1985.
- [39] O. Shimomura, S. Minomura, N. Sakai, K. Asami, K. Tamura, J. Fukushima, e H. Endo. Pressure-induced semiconductor-metal transitions in amorphous Si and Ge. *Philos. Mag.*, 29:547–558, 1974.
- [40] K. H. Smith, E. Shero and A. Chizmeshya, e G. H. Wolf. The equation of state of polyamorphic germania glass: two-domain description of the viscoelastic response. *Journal of Chemical Physics*, 102:6851–6857, 1995.

- [41] L. Saika-Voivod, F. Sciortino, e P. H. Poole. Computer simulations of liquid silica: equation of state and liquid-liquid phase transition. *Physical Review E*, 63:111202–11210, 2001.
- [42] S. P. Marsh, editor. *LASL Shock Hugoniot Data*. University of California Press, Berkeley, California, 1980.
- [43] G. A. Lyzenga e T. J. Ahrens. Shock temperatures of SiO_2 and their geophysical implications. *J. Geophys. Res.*, 88:2431–2444, 1983.
- [44] C. A. Angell, R. D. Bressel, M. Hemmatti, E. J. Sare, e J. C. Tucker. Water and its anomalies in perspective: tetrahedral liquids with and without liquid-liquid phase transitions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2:1559–1566, 2000.
- [45] Frank H. Stillinger e Thomas A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Physical Review B*, 31(8):5262–5271, 1985.
- [46] S. Ansell, S. Krishnan, J. J. Felten, e D. L. Price. Structure of supercooled liquid silicon. *J. Phys.: Condens. Matter*, 10:L73, 1998.
- [47] S. Ansell, S. Krishnan, J. J. Felten, e D. L. Price. Reply to the comment of Angell and Borick. *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:8163, 1999.
- [48] E. P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J. M. Poate, e D. C. Jacobson. Calorimetric studies of crystallization and relaxation of amorphous silicon and germanium prepared by ion implantation. *J. Appl. Phys.*, 57:1795, 1985.
- [49] Michael O. Thompson, G. J. Galvin, J. W. Mayer, P. S. Peercy, J. M. Poate, D. C. Jacobson, A. G. Cullis, e N. G. Chew. Melting temperature and explosive crystallization of amorphous silicon during pulsed laser irradiation. *Physical Review Letters*, 52:2360, 1984.
- [50] L. Liu, S. H. Chen, A. Faraone, C.-W. Yen, e C.-Y. Mou. Pressure dependence of fragile-to-strong transition and a possible second critical point in supercooled confined water. *Physical Review Letters*, 95:117802, 2005.
- [51] P. Beaucage e N. Mousseau. Liquid-Liquid phase transition in Stillinger-Weber silicon. *J. Phys.: Condens. Matter*, 17:2269, 2005.
- [52] Vishwas V. Vasisht, Shibu Saw, e Srikanth Sastry. Liquid-liquid critical point in supercooled silicon. *Nat. Phys.*, 7:549, 2011.
- [53] H. Kimura, M. Watanabe, K. Izumi, e et al. X-ray diffraction study of undercooled molten silicon. *Applied Physics Letters*, 78:604, 2001.

- [54] K. Higuchi, K. Kimura, A. Mizuno, e et al. Precise measurement of density and structure of undercooled molten silicon by using synchrotron radiation combined with electromagnetic levitation technique. *Meas. Sci. Technol.*, 16:381, 2005.
- [55] T. H. Kim, G. W. Lee, B. Sieve, e et al. In situ high-energy x-ray diffraction study of the local structure of supercooled liquid si. *Physical Review Letters*, 95:085501, 2005.
- [56] R. Car e M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical Review Letters*, 55:2471, 1985.
- [57] T. Morishita. How does tetrahedral structure grow in liquid silicon upon supercooling? *Physical Review Letters*, 97:165502, 2006.
- [58] N. Jakse, L. Hennet, e D. L. Price et al. Structural changes on supercooling liquid silicon. *Applied Physics Letters*, 83:4734, 2003.
- [59] N. Jakse e A. Pasturel. Liquid-liquid phase transformation in silicon: evidence from first-principles molecular dynamics simulations. *Physical Review Letters*, 99:205702, 2005.
- [60] T. Morishita. Anomalous diffusivity in supercooled liquid silicon under pressure. *Physical Review E*, 72:021201, 2005.
- [61] P. Ganesh e M. Widom. Liquid-liquid transition in supercooled silicon determined by first-principles simulation. *Physical Review Letters*, 102:075701, 2009.
- [62] S. S. Ashwin, U.V. Waghmare, e Srikanth Sastry. Metal-to-semimetal transition in supercooled liquid silicon. *Physical Review Letters*, 92:175701, 2004.
- [63] Martin Beye, Florian Sorgenfrei, William F. Schlotter, Wilfried Wurth, e Alexander Föhlich. The liquid-liquid phase transition in silicon revealed by snapshots of valence electrons. *Proceedings of National Academy of Sciences*, 107:16772, 2010.
- [64] S. Sastry. Illuminating liquid polymorphism in silicon. *Proceedings of National Academy of Sciences*, 107:17063, 2010.
- [65] J. T. Okada, P. H.-L. Sit, Y. Watanabe, Y. J. Wang, B. Barbiellini, T. Ishikawa, M. Itou, Y. Sakurai, A. Bansil, R. Ishikawa, M. Hamaishi, T. Masaki, P.-F. Paradis, K. Kimura, T. Ishikawa, e S. Nanao. Persistence of covalent bonding in liquid silicon probed by inelastic x-ray scattering. *Physical Review Letters*, 108:067402, Feb 2012.
- [66] J. C. Jamieson. Crystal structures at high pressures of metallic modifications of compounds of indium, gallium, and aluminum. *Science*, 139:762, 1963.

- [67] H. Olijnyk, S. K. Sikka, e W. B. Holzapfel. *Physics Letters A*, 103:137, 1984.
- [68] J. Z. Hu e I. L. Spain. *Solid State Commun.*, 51:236, 1984.
- [69] N. Funamori e K. Tsuji. Pressure-induced structural change of liquid silicon. *Physical Review Letters*, 88:255508, 2002.
- [70] A. Delisle, D. J. González, e M. J. Stott. Pressure-induced structural and dynamical changes in liquid si - an ab initio study. *J. Phys.: Condens. Matter*, 18:3591, 2006.
- [71] C. J. Benmore, R. T. Hart, Q. Mei, D. L. Price, J. Yarger, C. A. Tulk, e D. D. Klug. Intermediate range chemical ordering in amorphous and liquid water, Si, and Ge. *Physical Review B*, 72(13):132201, 2005.
- [72] A. Hedler, S. L. Klaumünzer, e W. Wesch. Amorphous silicon exhibits a glass transition. *Nature Materials*, 3:804, 2004.
- [73] M. H. Bhat, V. Molinero, E. Soignard, V. C. Solomon, S. Sastry, J. L. Yarger, e C. A. Angell. Vitrification of a monatomic metallic liquid. *Nature*, 448(7155):787–790, 2007.
- [74] Andrew R. Leach. *Molecular Modelling*. Prentice Hall, Essex, 2001.
- [75] H. Balamane, T. Halicioglu, e W. A. Tiller. Comparative study of silicon empirical interatomic potentials. *Physical Review B*, 46(4):2250–2279, 1992.
- [76] J. Terssof. *Physical Review Letters*, 56:632, 1986.
- [77] J. Terssof. *Physical Review B*, 37:6991, 1988.
- [78] J. Terssof. *Physical Review B*, 38:9902, 1988.
- [79] Martin Z. Bazant, Efthimios Kaxiras, e J. F. Justo. Environment-dependent interatomic potential for bulk silicon. *Physical Review B*, 56:8542, 1997.
- [80] João F. Justo, Martin Z. Bazant, Efthimios Kaxiras, V. V. Bulatov, e Sidney Yip. Interatomic potential for silicon defects and disordered phases. *Physical Review B*, 58:2539, 1998.
- [81] A. E. Carlsson, P. A. Fedders, e C. W. Myles. *Physical Review B*, 41:1247, 1990.
- [82] M. Z. Bazant e E. Kaxiras. *Physical Review Letters*, 77:4370, 1996.
- [83] M. P. Allen e D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [84] N. Metropolis e S. Ulam. The monte carlo method. *J. Amer. Stat. Assoc.*, 44:335, 1949.

- [85] M. E. J. Newman e G. T. Barkema. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Claredon Press, Oxford, 2001.
- [86] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, e E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, 21:1087–1092, 1953.
- [87] D. Frenkel e B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego, 1996.
- [88] Herbert B. Callen. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. Wiley, New York, 1960.
- [89] J. Karl Johnson, John A. Zollweg, e Keith E. Gubbins. The Lennard-Jones equation of state revisited. *Molecular Physics*, 78:591–618, 1993.
- [90] D. A. Young e F. J. Rogers. Variational fluid theory with inverse 12th power reference potential. *Journal of Chemical Physics*, 81:2789, 1984.
- [91] P. Hertz. *Ann. Phys.*, 33:537, 1910.
- [92] M. Watanabe e W. P. Reinhardt. *Physical Review Letters*, 65:3301, 1990.
- [93] M. de Koning e A. Antonelli. *Physical Review E*, 53:465, 1996.
- [94] Maurice de Koning, Wei Cai, Alex Antonelli, e Sidney Yip. Efficient free-energy calculations by the simulations of nonequilibrium processes. *COMPUTING IN SCIENCE & ENGINEERING*, 2:88–96, 2000.
- [95] M. de Koning e A. Antonelli. Adiabatic switching applied to realistic crtystalline solids: Vacancy-formation free energy in copper. *Physical Review B*, 55:735, 1997.
- [96] L. W. Tsao, S. Y. Sheu, e C. Y. Mou. *Journal of Chemical Physics*, 101:2302, 1994.
- [97] M. de Koning, A. Antonelli, e S. Yip. Optimized free-energy using a single reversible-scaling simulation. *Physical Review Letters*, 83:3973, 1999.
- [98] Maurice de Koning, Alex Antonelli, e Sidney Yip. Single-simulation determination of phase boundaries: A dynamica clausius-clapeyron integration method. *Journal of Chemical Physics*, 115:11025, 2001.
- [99] L. Verlet. Computer “experiments” on classical fluids. I. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, 159:98, 1967.

-
- [100] P. Keblinski, M. Z. Bazant, R. K. Dash, e M. M. Treacy. Thermodynamic behavior of a model covalent material described by the environment-dependent interatomic potential. *Physical Review B*, 66:064104, 2002.
- [101] M. Kaczmariski, R. Rurali, e E. Hernández. Reversible scaling simulations of the melting transition in silicon. *Physical Review B*, 69:214105, 2004.
- [102] I. Barin e O. Knacke. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. SpringerSan Diego, Berlin, 1977.
- [103] R. Hull, editor. *Properties of Crystalline Silicon*. Inspec, London, 1999.
- [104] M. Kaczmariski, R. Rurali, e E. Hernández. Reversible scaling simulations of the melting transition in silicon. *Physical Review B*, 69:214105, 2004.
- [105] Paul F. McMillan, Mark Wilson, Martin C. Wilding, Dominik Daisenberger, Mohamed Mezouar, e G. Neville Greaves. Polyamorphism and liquid-liquid phase transitions: challenges for experiment and theory. *J. Phys.: Condens. Matter*, 19:415101, 2007.
- [106] G. A. Voronin, C. Pantea, T. W. Zerda, L. Wang, e Y. Zhao. In situ x-ray diffraction study of silicon at pressures up to 15.5 GPa and temperatures up to 1073 K. *Physical Review B*, 68:020102, 2003.
- [107] K. M. S. Garcez e A. Antonelli. Pressure effects on the transitions between disordered phases in supercooled liquid silicon. *Journal of Chemical Physics*, 135:204508, 2011.
- [108] Silvio R. A. Salinas. *Introdução a Física Estatística*. Edusp, São Paulo, 2005.
- [109] James P. Sethna. *Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters, and Complexity*. Oxford University Press, Oxford, 2006.
- [110] W. G. Hoover, M. Ross, K. W. Johnson, D. Henderson, J. A. Barker, e B. C. Brown. *Journal of Chemical Physics*, 53:4931, 1970.