

# Simulações Atomísticas do Gálio Super-Resfriado

Diego Alejandro Carvajal Jara  
Orientador: Prof. Dr. Maurice De Koning



Dissertação submetida ao Instituto de Física Gleb Wataghin, da  
Universidade Estadual de Campinas  
Para o título de Mestre em Física

IFGW, UNICAMP,  
Campinas, SP, Brasil.  
Março de 2009

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno Diego Alejandro Carvajal Jara e aprovada pela comissão julgadora.

---

Prof. Dr. Maurice De Koning

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

C253s Carvajal Jara, Diego Alejandro  
Simulações atomísticas do gálio super-resfriado / Diego Alejandro Carvajal Jara. -- Campinas, SP : [s.n.], 2009.

Orientador: Maurice De Koning.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Simulações atomísticas. 2. Gálio. 3. Transição líquido-líquido. 4. Transições de fase de primeira ordem. 5. Líquidos super-resfriados. I. Koning, Maurice de. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

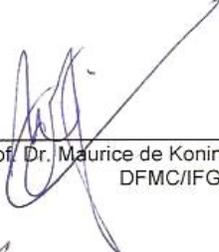
- **Título em inglês:** Atomistic simulations of supercooled gallium
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Atomistic simulations
  2. Gallium
  3. Liquid-liquid transition
  4. First-order phase transition
  5. Supercooled liquid
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**

Prof. Maurice De Koning  
Prof. Antonio Jose Roque da Silva  
Prof. Alex Antonelli
- **Data da Defesa:** 13/04/2009
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE Mestrado DE **DIEGO ALEJANDRO CARVAJAL JARA – RA 069822** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 13 / 04 / 2009.

**COMISSÃO JULGADORA:**



---

Prof. Dr. Maurice de Koning - Orientador do Candidato  
DFMC/IFGW/UNICAMP



---

Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva – IF/USP



---

Prof. Dr. Alex Antonelli - DFMC/IFGW/UNICAMP

*A minha mãe Maria Elena, meu irmão Santiago, minhas tias Hermina Hernandez e Blanca Jara, e demais familiares que muito me apoiaram nas diversas fases da minha vida.*

*A Milena, minha namorada, por ser a mulher mais maravilhosa do mundo e ter preenchido minha vida de felicidade.*

# Agradecimentos

Ao professor Dr. Maurice De Koning, pela orientação, pelas discussões e sugestões e sobre tudo por ter acreditado em meu potencial.

Ao professor Dr. Alex Antonelli pelas discussões e o acompanhamento deste trabalho durante sua realização.

Ao Meu colega de sala Mateus Fontana Michelin por suas recomendações que me ajudaram a esclarecer dúvidas principalmente nos métodos de simulação.

A meu grande amigo Herminso Villarraga por quem sem seu apoio desinteressado, não teria sido possível iniciar este mestrado.

A Aída Milena Alvarez Ayure, por seu carinho imenso, sua paciência, pela compreensão e apoio incondicional em cada etapa deste projeto e sobre tudo por suas palavras de conforto em momentos tristes.

A meus amigos da graduação Alexander Torres e Yeisson Martinez por seus conselhos, e por ensinar-me a ver as coisas de diferentes pontos de vista.

Aos meus colegas da Unicamp por ter feito da minha estadia no Brasil algo mais ameno, especialmente a Angela, Miguel, Yovanny, Francisco, João, Frank, Carlos e Harley.

Aos meus amigos da Musica Rafael, Vinícius, Guilherme, Lucas, Adelino pelo apoio nos momentos difíceis e pelos bons momentos.

Ao Professor Néelson e meu amigo Francisco pelas sextas de esparecimento no ruda.

Aos professores da pós-graduação do IFGW pela formação recebida.

Às secretarias da pós-graduação e do DFMC, pela amabilidade, colaboração e por sua tolerância pelos diferentes problemas de comunicação.

À minha mãe Maria Elena, meu irmão Santiago, minhas tias Herminda e Blanca, e toda minha família por seu apoio econômico, moral, sentimental em cada etapa da minha vida pois a eles devo minha formação pessoal.

Gostaria de agradecer, finalmente, ao CNPq pela sustentação financeira durante dois anos do projeto, e ao CENAPAD-SP pelos cálculos obtidos em seus computadores.

**Muito obrigado!**

# Resumo

Recentemente tem sido proposta a existência de uma transição líquido-líquido em substâncias puras com o propósito de explicar alguns comportamentos anômalos como os incrementos de funções resposta (compressibilidade isotérmica, coeficiente de expansão térmica, calor específico) ao diminuir a temperatura de um líquido. A existência deste tipo de transição foi demonstrada experimentalmente para o fósforo por dispersão de raios X, e através de simulações atomísticas ou de primeiros princípios para a água, o silício, o carbono, etc. A compreensão detalhada deste tipo de transição está intimamente relacionada à questão fundamental de quais fatores físicos controlam as propriedades de um líquido, e portanto o estudo desta é de grande importância para o desenvolvimento de novas tecnologias, a síntese de novos materiais e o controle de suas propriedades.

Neste trabalho realizamos simulações atomísticas sobre um sistema de 1152 partículas de Gálio submetidas a um potencial semi-empírico MEAM, com condições periódicas de contorno. Com estas simulações procuramos uma transição líquido-líquido no Gálio através de um processo de eliminação de três teorias. Inicialmente mostramos que o limite de metaestabilidade do líquido super-aquecido tem um comportamento monótono decrescente no plano de fase P-T. Posteriormente nosso sistema apresenta histerese, uma descontinuidade no volume, estruturas locais diferentes, duas fases que fluem, e um calor latente característico de uma transição de fase de primeira ordem. Por todas estas razões concluímos que o sistema simulado apresenta uma transição líquido-líquido de primeira ordem. Adicionalmente foram realizadas compressões e expansões isotérmicas para temperaturas diferentes, observando que estes processos também apresentam histerese e que ela diminui com o aumento da temperatura, indicando assim a possível existência de um segundo ponto crítico e a finalização da transição líquido-líquido. Finalizamos o trabalho com a obtenção e a caracterização de uma possível nova fase cristalina do Gálio cuja estrutura ainda não tem sido obtida experimentalmente. Esta fase foi obtida por casualidade durante o estudo da existência de uma transição líquido-líquido no Gálio ao tencionar o Gálio a  $-1.6\text{ GPa}$ . Sua estrutura é do tipo ortorrômbica com uma simetria  $Cmcm$  (grupo espacial 63) e sua principal diferença do Gálio-I é a orientação dos dímeros de Gálio, que nesta nova fase estão dispostos paralelamente. Simulações por DFT mostraram que esta nova fase é metaestável a pressão nula e chega a ser estável a pressões negativas abaixo de  $\sim -1.5\text{ GPa}$ .

# Abstract

Recently, the existence of a liquid-liquid transition in pure substances has been proposed as an explanation of anomalous behaviors such as the increase of response functions (isothermal compressibility, coefficient of thermal expansion, specific heat) with decreasing temperature displayed by some liquids. The existence of this type of transition has been demonstrated experimentally for phosphorous by X-ray diffraction, and through atomistic simulations for water, silicon and carbon. The detailed understanding of this type of transition is closely related to the fundamental question of which physical factors control the properties of a liquid. Therefore, the study of this phenomenon is of great importance for the development of new technologies, the synthesis of new materials and the control of their properties.

In this work, we carry out a series of atomistic simulations of a system containing 1152 Gallium atoms described by a semi-empirical Modified Embedded-Atom Model subject to periodic boundary conditions. By means of these simulations we search for a liquid-liquid transition in Gallium by means of a process of elimination of three theories. Initially we show that the limit of metastability of the superheated liquid has a decreasing monotonous behavior in the pressure-temperature phase diagram. Subsequently, our system presents hysteresis, a discontinuity in volume, two phases that have different local atomic structures and display diffusion, and a latent heat, all characteristic of a first-order phase transition. For all these reasons we conclude that the simulated system presents a liquid-liquid phase transition of first-order in the supercooled regime. In addition, we carried out several simulations of isothermal compressions and expansions for different temperatures. These results also show hysteresis although it is found to decrease with increasing temperature, thus indicating the possible existence of a second critical point at which the liquid-liquid transition ends.

We finish our studies with the discovery and characterization of a crystalline phase of Gallium whose structure has not been observed experimentally. This phase was obtained by chance during the study of the existence of a liquid-liquid transition in Gallium under tension of -1.6GPa. Its structure is of the orthorhombic type with Cmc<sub>2</sub>m symmetry (space group 63). Its main difference with respect to the Gallium-I phase is that in the new phase the Gallium dimers are disposed in a parallel fashion. Subsequent DFT simulations show that this new phase is metastable at zero pressure and predict it to become stable with respect to Gallium-I arrives at negative pressures below -1.5GPa.

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Interpretações das anomalias . . . . .	2
1.1.1	Conjectura dos limites de estabilidade . . . . .	2
1.1.2	Transições líquido líquido . . . . .	3
1.1.2.1	Líquidos anômalos . . . . .	4
1.1.2.2	Líquidos normais . . . . .	5
1.1.3	Livre de singularidades . . . . .	6
1.2	Evidências teórico experimentais . . . . .	7
1.2.1	Fósforo . . . . .	7
1.2.2	Água . . . . .	8
1.2.3	Silício . . . . .	9
1.2.4	Nitrogênio . . . . .	10
1.2.5	Carbono . . . . .	11
1.2.6	Óxido de Germânio ( $GeO_2$ ) . . . . .	11
1.3	Para que? . . . . .	11
1.3.1	Interesses Teóricos . . . . .	12
1.3.2	Aplicações Tecnológicas . . . . .	12
1.4	Por que Gálio? . . . . .	13
1.5	Objetivos da Teses . . . . .	15
<b>2</b>	<b>Teoria</b>	<b>17</b>
2.1	Critérios de estabilidade . . . . .	17
2.2	Características de uma transição de primeira ordem . . . . .	22
2.2.1	Descontinuidade no Volume . . . . .	24
2.2.2	Calor latente . . . . .	25
2.2.3	Equação de Clausius-Clapeyron . . . . .	26
2.3	Metaestabilidade . . . . .	27
2.3.1	Conceito Absoluto ou relativo? . . . . .	27
2.3.2	Histerese . . . . .	28
2.3.3	A Spinodal e a TMD (Temperatura de máxima densidade) . . . . .	29
2.4	Simulação atomística . . . . .	31
2.4.1	Condições de fonteira (CF) . . . . .	32
2.4.2	Condições iniciais (CI) . . . . .	32
2.4.3	Cálculo das forças . . . . .	33

<i>CONTEÚDO</i>	ix
2.4.4 Integração das equações de movimento . . . . .	33
2.4.5 Cálculo de propriedades . . . . .	34
<b>3 Simulações e Resultados</b>	<b>37</b>
3.1 Como é a spinodal superaquecida? . . . . .	37
3.2 Procurando uma transição líquido-líquido . . . . .	42
3.3 Tem um segundo ponto crítico no Gálio? . . . . .	48
3.4 Uma nova fase cristalina do Gálio? . . . . .	51
<b>4 Conclusões</b>	<b>57</b>
<b>A Princípio de Máxima Entropia (PME)</b>	<b>65</b>
A.1 Postulados Modernos . . . . .	67
A.1.1 Postulado 1. . . . .	67
A.1.2 Postulado 2. . . . .	68
A.2 Equilíbrio térmico e mecânico . . . . .	68
A.3 Formulações equivalentes do PME . . . . .	70
<b>B Relação de Gibbs-Duhem</b>	<b>75</b>
<b>C THE MODIFIED EMBEDDED ATOM METHOD (MEAM)</b>	<b>77</b>
C.1 Energia de ligação e separação Atômica . . . . .	77
C.2 O papel da densidade eletrônica . . . . .	79
C.3 Inserindo impurezas . . . . .	80
C.4 MEAM . . . . .	82
<b>D Prediction of a Novel Crystalline Phase of Ga by Simulation</b>	<b>87</b>
<b>E Theoretical evidence for a first-order liquid-liquid phase transition in gallium</b>	<b>99</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Falamos de líquidos super-aquecidos quando um líquido é levado a temperaturas superiores à sua temperatura de evaporação mantendo seu estado líquido. Da mesma forma falamos de líquidos super-resfriados quando levamos um líquido abaixo da sua temperatura de fusão sem obter cristalização. Em ambos os casos a comparação com a temperatura de evaporação ou fusão precisa ser feita na mesma pressão do líquido superaquecido ou super-resfriado.

Os líquidos super-aquecidos apresentam limites de estabilidade de pressão e temperatura formando uma curva no plano (P,T) conhecida como spinodal. Esta curva e a linha de coexistência gás-líquido limitam a região na qual os líquidos superaquecidos podem existir.

Entretanto ao contrário dos fluidos, os sólidos opõem resistência às alterações de forma, tal que não é possível generalizar de forma transparente os critérios de estabilidade encontrados para fluidos contínuos macroscópicos. A existência de uma spinodal para líquidos super-resfriados permanece uma questão aberta.

Esta questão tem sido objeto de múltiplos estudos em diferentes sistemas, entre os quais uma das substâncias mais importantes na Terra, a água. Ela apresenta comportamentos anômalos de suas funções resposta (Compressibilidade, capacidade calórica, coeficiente de expansão térmica), como mostra a Figura 1.1. Estas anomalias envolvem, por exemplo, uma expansão térmica negativa e o aumento da compressibilidade e da capacidade térmica com uma redução da temperatura [1, 2, 3].

Um dos pontos mais importantes nestas anomalias é que, aparentemente, sua magnitude aumenta indefinidamente em função do resfriamento como foi notado por Angell [1]. Por exemplo, Angell ajustou a compressibilidade isotérmica da água super-resfriada a uma lei de potência, encontrando uma aparente divergência na temperatura de 228K.  $(T - 228)^{-0.349}$ .

Diferentes interpretações para estes comportamentos têm sido propostas, mas é pouco claro qual descreve a água ou outros líquidos anômalos como Ba, Bi, C, Ce, Cs, Eu, Ga, Ge, I, P, Pu, Rb, S, Sb, Se, Si, Te,  $D_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ . [4, 5, 6, 7, 8, 9].

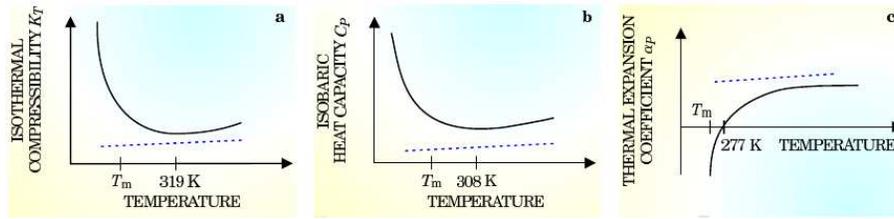


Figura 1.1: Anomalias da água. (a) compressibilidade isotérmica  $K_T$ , (b) Calor específico a pressão constante  $C_P$ , (c) Coeficiente de expansão térmica  $\alpha_P$ . O comportamento da água é indicado pela linha sólida, e o comportamento de um líquido típico pela linha pontilhada. (Adaptado de Debenedetti [10])

## 1.1 Interpretações das anomalias

Em geral podemos falar de três interpretações propostas para explicar os anômalos incrementos nas funções resposta. As três interpretações estão caracterizadas por uma curva no plano (P,T) representando a coleção de pontos que descreve a temperatura de máxima densidade (TMD) para cada valor da pressão. Em outras palavras, é a curva que, para cada pressão, indica o temperatura onde a expansão térmica é nula ( $\alpha_P = 0$ ).

### 1.1.1 Conjectura dos limites de estabilidade

A primeira interpretação, conhecida como a conjectura dos limites de estabilidade, foi proposta originalmente por Speedy [11, 12] para explicar o comportamento da água. Debenedetti e D’Antonio [13, 14] pesquisam as características termodinâmicas gerais de um fluido que apresenta um máximo de densidade, e propuseram a existência de uma curva spinodal (P,T) contínua que sofre uma inversão, limitando os estados super-aquecido, tensionados e super-resfriados do líquido metaestável, e que atribui os incrementos anômalos nas funções resposta à proximidade da curva spinodal.

Para que isto seja possível é preciso que haja uma anomalia na densidade (Máximo de densidade) como já mencionamos. Tal anomalia não estaria isolada no plano (P,T) e estaria representada por uma curva (TMD) contínua como é indicado na Figura 1.2 por “*fae*”. Esta curva somente poderia terminar num limite de estabilidade (Curva Spinodal) e, cuja interseção levaria a que a spinodal do líquido super-aquecido (“*ce*” na Figura 1.2) vira-se para se tornar a spinodal do líquido super-resfriado (“*ef*” na Figura 1.2). Evidentemente esta interseção corresponderia ao máximo de tensão que o líquido pode suportar como é indicado pelo ponto “*e*” da Figura 1.2.

Outras condições necessárias no sistema são que não exiba um mínimo de densidade, e que a inclinação da curva TMD seja sempre negativa, ou em outras palavras que a anomalia na compressibilidade isotérmica permaneça para baixas pressões no líquido. Pois como foi demonstrado por Debenedetti [15, 16] e seus

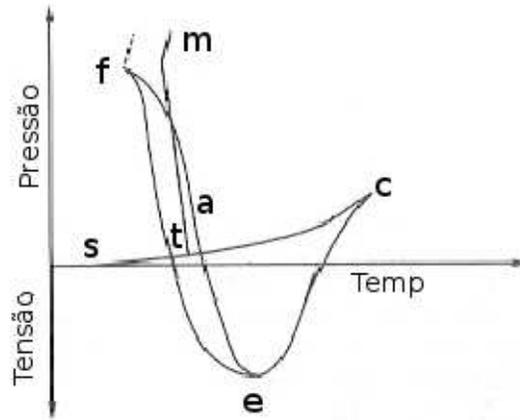


Figura 1.2: Representação esquemática dos limites de estabilidade de Speedy exibindo máximos de densidade mas não mínimos.  $st$  é a curva de sublimação,  $tc$  é a curva de ebulição, e  $tm$  é a curva de fusão.  $c$  é o ponto crítico e  $t$  é o ponto triplo,  $fae$  é a curva de máxima densidade à pressão constante e  $cef$  representa a Spinodal contínua limitando os estado superaquecido e super-resfriados. (Adaptado de Debenedetti [4])

colaboradores o incremento na compressibilidade isotérmica sobre resfriamento é inseparável da inclinação negativa da curva que representa a temperatura de máxima densidade (TMD) no plano P-T.

### 1.1.2 Transições líquido líquido

Uma transição de fase muito comum em misturas binárias, acontece quando dois líquidos miscíveis se separam por variação de parâmetros externos como a temperatura, nestes caso temos uma transição de primeira ordem onde os sistemas se tornam imiscíveis [4, 17]. Por outro lado, para sistemas puros, transições estruturais de primeira ordem são comuns entre fases cristalinas. No entanto, transições líquido-líquido com diferente densidade e a mesma composição são raros. Apesar disso, recentemente tem sido revelado que os fluidos puros podem ter dois estados líquidos. A transição entre esses estados é chamada transição líquido-líquido [18].

A existência de uma transição líquido-líquido em uma substância pura é um dos mais interessantes e desafiantes problemas no estudo dos líquidos e cuja atenção tem aumentado nos últimos anos. Talvez a primeira pessoa em inferir a possível existência de uma transição de um líquido de alta densidade (HDL de sua sigla em inglês High-Density Liquid) a um líquido de baixa densidade (LDL, low-density liquid) foi Aptekar [19], quem propôs tal transição no silício.

### 1.1.2.1 Líquidos anômalos

Recentemente, a possibilidade de uma transição líquido-líquido em líquidos puros tem sido sugerida [20]. Esta hipótese propõe a existência de uma linha de transição de primeira ordem separando dois líquidos diferenciados por sua densidade. Nesta segunda interpretação, a linha que separa a fase mais densa da menos densa possivelmente termina em um ponto crítico, o qual é responsável pelas anomalias das funções resposta. Uma representação desta linha de coexistência e seu ponto crítico se encontra indicado por *LL* na Figura 1.3. Além disso, ao contrário da conjectura dos limites de estabilidade, para que este panorama seja possível é preciso que a curva TMD nunca intercepte a spinodal superaquecida. Por isso, a curva TMD precisa mudar de inclinação para baixas pressões. Desta maneira não se tem razões termodinâmicas para que a spinodal mude o sinal da sua declividade no plano (P,T). (Ver Figura 1.3)

Nesta interpretação, as abruptas e anômalas variações das propriedades estruturais em função de parâmetros termodinâmicos externos (encontradas em diferentes líquidos tais como C, Cs, Ge, P, Rb, Se, Si, Te,  $H_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ) juntamente com o comportamento da TMD, podem ser indicativos de uma transição líquido-líquido [5, 6, 8, 9, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27]. No entanto, como será apresentado na próxima interpretação (seção 1.1.3), estes não são critérios suficientes para a existência de uma transição líquido-líquido.

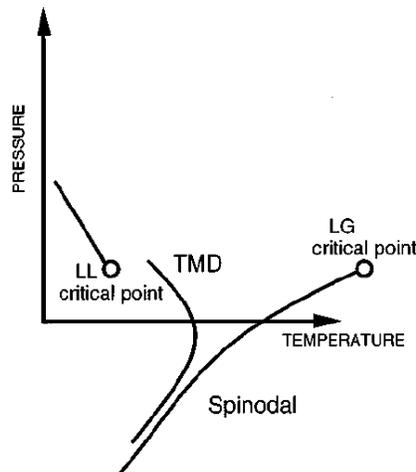


Figura 1.3: Representação esquemática da interpretação líquido líquido para fluidos anômalos. Aqui além do ponto crítico gás-líquido(LG) temos um ponto adicional para a transição líquido-líquido (LL). (Adaptado de Sastry [15])

Ainda que inicialmente tais transições foram encontradas em potenciais anisotrópicos, estudos posteriores de Franzese e seus colaboradores [29] têm demonstrado que um potencial isotrópico com duas distâncias características são suficientes para encontrar a transição.

### 1.1.2.2 Líquidos normais

A possibilidade de uma transição líquido-líquido estimulou o desenvolvimento de diferentes modelos e simulações computacionais. Destes trabalhos temos que destacar alguns para os quais, ao contrario dos argumentos já expostos, não é preciso a existência de comportamentos anômalos para sustentar as transições líquido-líquido. Estes modelos podem-se dividir em dois grupos.

No primeiro grupo temos que destacar os trabalhos de Brazhkin [30], Tanaka e Kurita [27, 31, 32, 33]. Brazhkin supõe que os líquidos a altas pressões são a mistura das duas fases líquidas cujas concentrações relativas dependem de parâmetros externos. Por outro lado, Tanaka argumenta que os líquidos podem apresentar uma mistura de líquido “normal” e estruturas locais com ordenamento de alcance intermediário. Para eles as transições líquido-líquido não são específicas para um material, e podem, em princípio, existir em todos os líquidos.

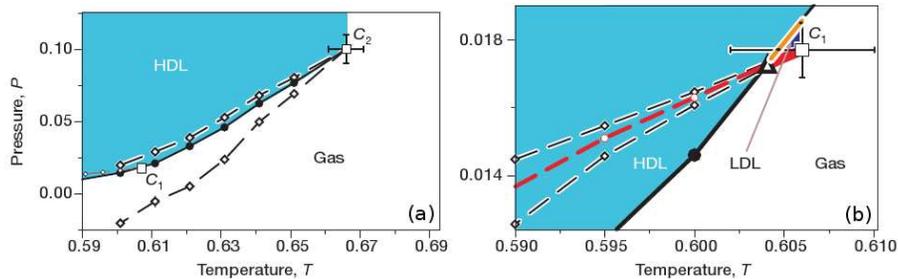


Figura 1.4: Diagrama de fase obtido por Franzese e seus colaboradores para um potencial isotrópico hard-core, soft-core. (b) é a ampliação de “a” na vizinhança do ponto  $C_1$ .  $C_1$  é o ponto crítico da transição gás-LDL, cuja linha de coexistência esta representada pela linha sólida vermelha com uma continuação metaestável (---) em relação à fase HDL.  $C_2$  é o ponto crítico para a transição gás-HDL, cuja linha de coexistência está representada pela linha sólida negra ( $\bullet$ ). A linha laranja representa a linha de coexistência das fases LDL-HDL, e o triangulo representa o ponto triplo gás-LDL-HDL. Finalmente, os limites de estabilidade de cada fase está representada por linhas pontilhadas negras ( $-\diamond-$ ) terminando em cada ponto crítico. (Adaptado de Franzese [29, 34])

No segundo grupo temos que destacar novamente os trabalhos de Franzese e seus colaboradores [29, 34, 35], onde eles apresentam um mecanismo genérico baseado em interações de pares com duas distâncias características e que geram uma transição líquido-líquido. Com a presença de estas distâncias (hard core, soft core) eles conseguem explicar os líquidos anômalos e as transições líquido-líquido, e concluem que não precisa haver uma correlação entre eles. Desta maneira as transições líquido líquido podem em princípio existir em sistemas como metais que não apresentam anomalias na densidade. Neste caso a falta de anomalias na densidade estaria relacionado com a inclinação positiva da linha de coexistência entre as fases menos densas e mais densas no plano P-T,

dando lugar a um ponto triplo entre o líquido denso (HDL) o líquido menos denso (LDL) e o gás, com dois pontos críticos representando o final da linha de coexistência gás-LDL e gás-HDL, como mostra a Figura 1.4.

Finalmente, Franzese e seus colaboradores [7] sugerem que a tetraédricidade não é essencial para o entendimento dos comportamentos anômalos, estudando efeitos de interações intramoleculares. Neste estudo reproduzem não só as transições líquido-líquido entre líquidos anômalos, mas também a nossa próxima interpretação, um sistema livre de singularidades.

### 1.1.3 Livre de singularidades

Esta ultima interpretação, de um sistema livre de singularidades foi apresentada por Sastry, Debenedetti e seus colaboradores [15, 16]. De acordo com esta interpretação as funções resposta permanecem finitas, e exibem extremos mas não singularidades [36, 15]. Neste panorama a linha de TMD da mesma forma que na Figura 1.3, muda de inclinação no plano (P,T) quando intersecta a linha de  $K_T$  extrema ( $dK_T/dT)_P = 0$  (TEC=temperatures of extremal compressibility). Portanto não temos interseção com a spinodal superaquecida, além disso, não acontece nenhuma transição de fase líquido-líquido e, conseqüentemente, não existe um segundo ponto critico.

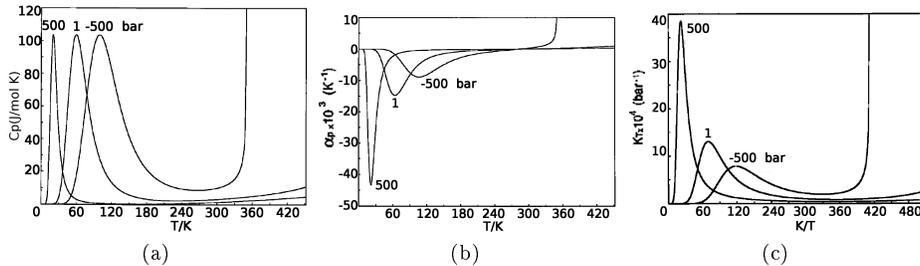


Figura 1.5: Dependência com a temperatura de um “*Lattice model*” compressível para água em três pressões diferentes. (a) Capacidade térmica à pressão constante, (b) Coeficiente de expansão térmica, (c) Compressibilidade isotérmica. (Adaptado de Rebelo [16])

Como pode ser observado na Figura 1.5 as variações nas funções resposta poderiam ser verdadeiramente grandes, tal de serem confundidos com transições de primeira ordem. De fato Robelo, Debenedetti e Sastry destacam este ponto em possíveis experimentos medindo variações de densidade ou entropia. Além disso ressaltam que características termodinâmicas anômalas não podem ser usadas para distinguir comportamentos singulares.

## 1.2 Evidências teórico experimentais

Como já foi mencionado, a possibilidade da existência de uma transição líquido-líquido em uma substância pura e isotrópica é realística. Em princípio qualquer líquido poderia exibir tal transição e em especial limitando-nos a um grupo reduzido dos líquido anômalos temos fortes candidatos como S, Ga, Se, Te,  $I_2$ , Cs, Bi entre outros [28, 37, 38, 39]. Infelizmente as transições têm sido preditas a altas temperaturas e pressões (para líquidos atômicos) ou oculta pela cristalização (por exemplo água), o que dificulta os detalhes experimentais.

### 1.2.1 Fósforo

A mais forte evidência experimental para a existência de uma transição líquido-líquido, foi apresentada inicialmente por Katayama [18] e estendida por Monaco [40].

Katayama descobriu a primeira transição líquido-líquido em fósforo a altas temperaturas e pressões com espalhamento de raios X. Neste estudo foram observadas mudanças estruturais abruptas para variações da pressão em torno de 1GPa numa temperatura de 1050 °C (1323.15K). A mudança reversível envolve uma transição de uma forma molecular a baixa pressão para uma forma polimérica a altas pressões. Além disso a coexistência dos dois líquidos foi observada, sugerindo uma transição de primeira ordem.

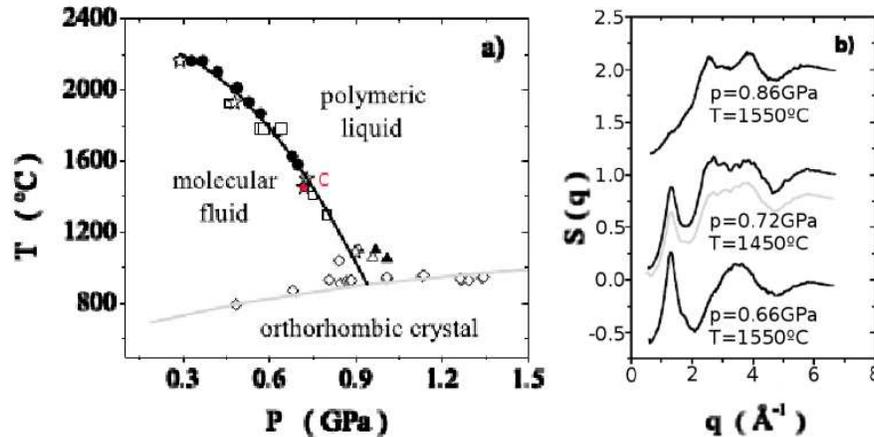


Figura 1.6: (a) Região do diagrama de fase onde a transição líquido-líquido está localizada. Estrelas representam pontos de fases coexistindo, círculos cheios correspondem à fase polimérica e quadrados correspondem à fase molecular. (b) Fator de estrutura das fases coexistindo a 0.72GPa e 1450 °C (★), e comparação com a combinação linear(cinza) de 35% de fase polimérica (superior) e 65% de molecular (inferior). Os gráficos superior e inferior se encontram deslocados verticalmente por  $\pm 1$ , e a média ponderada(cinza) por  $-0.2$ (Adaptado de Monaco [40])

Monaco estendeu o trabalho de Katayama, determinando a linha de coexistência da transição líquido-líquido até 2200K em 0.3 GPa tal como é indicado na Figura 1.6a. Também sugiro a existência de um ponto crítico para esta transição em torno de 2500K. Observo a coexistência de um fluido molecular e um líquido polimérico e concluiu que se tratava de uma transição de primeira ordem (Figura 1.6b).

Tal transição de primeira ordem foi sustentada por simulações de primeiros princípios realizados por Morishita [41] e Senda [42] obtendo fatores de estrutura em excelente acordo com os observados por Katayama.

### 1.2.2 Água

Esta substância, apesar de ser tão comum em nossas vidas, não é tão entendida e ainda não temos uma evidência experimental de uma transição líquido-líquido, apesar de diferentes estudos sugerirem a existência de tal transição. A literatura é bastante extensa e inclui trabalhos teórico computacionais com diferentes potenciais. Entre eles encontramos os trabalhos pioneiros de Poole que propõem a existência de dois pontos críticos na água [20, 43, 44], e os trabalhos de Stanley, Brazhkin e Mishima [45, 46, 47] que mostram a coincidência da linha de coexistência das duas fases amorfas da água e a suposta linha de transição líquido-líquido, conforme mostra a Figura 1.7b.

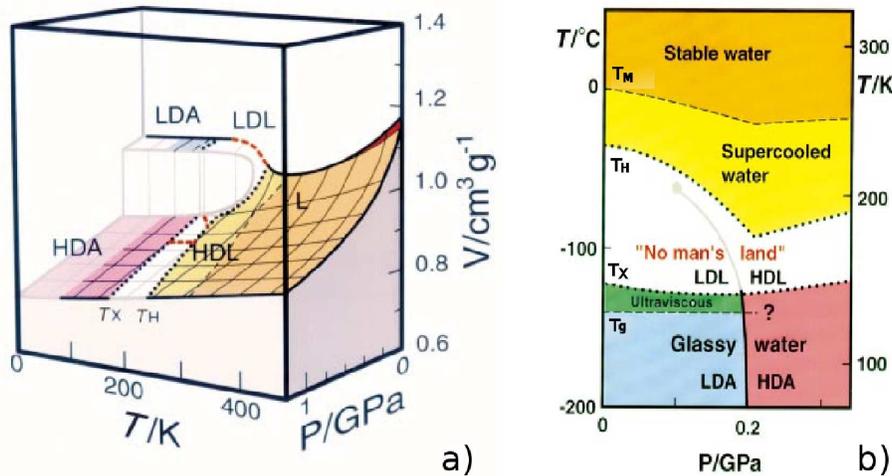


Figura 1.7: Projeção da linha de coexistência das duas fases amorfas da água na região que não podemos alcançar experimentalmente, tal transição se torna uma transição líquido-líquido terminando em um ponto crítico de 0.1GPa e 220K.(a) Equação de estado derivada experimentalmente por Mishima[47].(b) Representação da equação de estado das diferentes fases da água líquida no plano (P,T). (Adaptado de Stanley [46])

Outros trabalhos computacionais com os potenciais ST2, TIP4P, TIP5P também sugerem a transição líquido-líquido. Por exemplo, no trabalho de Harrington [26] as duas fases diferem em estruturas, densidades e mobilidades, com uma diferença de 15% em densidade. E Yamada [48] determina a posição do ponto crítico em  $217 \pm 3K$  a uma pressão de  $340 \pm 20MPa$  e uma densidade  $1.13 \pm 0.04g/cm^3$  para o potencial TIP5P.

### 1.2.3 Silício

Embora Aptekar [19] fez a predição da transição líquido líquido no silício ( $T_{melting} = 1685K$ ) há 30 anos, a existência de tal transição ainda é uma questão aberta.

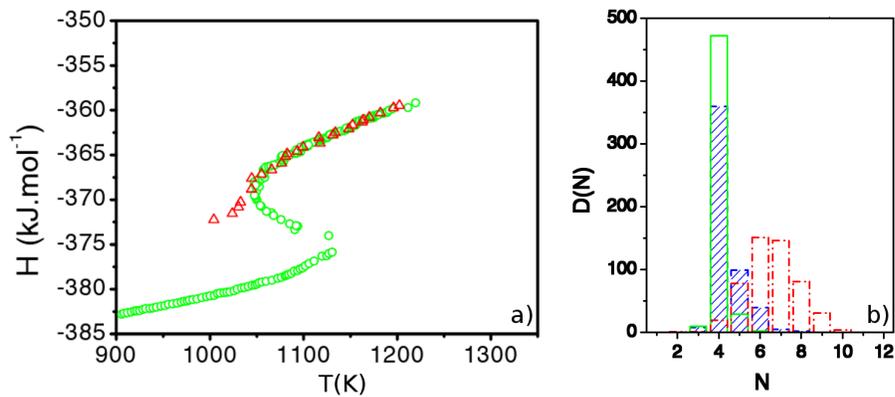


Figura 1.8: Evidência de uma transição de primeira ordem com a mudança na coordenação para um sistema de silício modelado com um potencial Stillinger-Weber. (a) O comportamento não monótono da temperatura em função da entalpia para a simulação NPH a diferentes taxas indica a presença de uma transição de primeira ordem.(b) Histograma de coordenação para diferentes temperaturas, em  $T=1750K$  linha vermelha (pontos e linhas) o valor médio da coordenação é  $\langle N_C \rangle = 6.4 \pm 0.04$ , em  $T=1070K$  linha verde (sólida)  $\langle N_C \rangle = 4.08 \pm 0.04$  e em  $T=1050K$  linha azul pontilhada (caixas preenchidas)  $\langle N_C \rangle = 4.36 \pm 0.04$ .(Adaptado de Jakse [51])

Alguns trabalhos interessantes tentando resolver este mistério são os trabalhos de Sastry [49] Ashwin [50] e Jakse [51], onde resultados clássicos e de primeiros princípios predizem a existência da transição líquido-líquido no silício (perto de 1060K e pressão zero) junto com transições líquido frágil-forte<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>Quando um líquido se aproxima da sua temperatura de transição vítrea, o tempo de relaxação estrutural ( $\tau$ ) incrementa dramaticamente. Este incremento pode ser classificado entre forte ou frágil, usando  $T_g$  como parâmetro de escala. Os líquidos no qual  $\tau$  obedece uma lei de Arrhenius  $\{\tau = A \exp(BT_g/T)\}$  são chamados de fortes (comportamento comum dos líquidos estáveis), enquanto líquidos frágeis tem um comportamento super-Arrhenius [4, 65, 32].

metal-semicondutor que mais estão ligados a mudanças na estrutura atômica do que de densidade.

No entanto experimentalmente o panorama tem sido outro. Por exemplo, Ansell [52] e Jakse [53] reforçam a idéia de uma transição líquido-líquido com medidas de raios X num intervalo de 1767K a 1458K, encontrando uma variação na coordenação de 6.3 a 5.6. Entretanto, Kimura [54] reporta um incremento na coordenação de 5.5 em 1793K a 6.1 em 1403K. Por outro lado, Higuchi [55] e Kim [56] não reportam variações na coordenação com a temperatura.

### 1.2.4 Nitrogênio

Outra das tantas substâncias estudadas recentemente na procura de uma transição líquido-líquido é o Nitrogênio. É de esperar tal transição no nitrogênio, pela semelhança que apresenta com o fósforo, tendo propriedades eletrônicas similares por pertencerem ao mesmo grupo na tabela periódica.

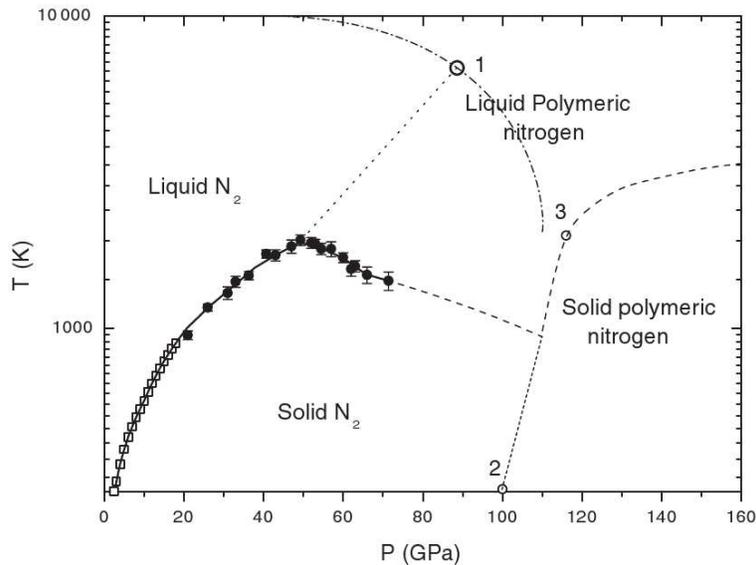


Figura 1.9: Diagrama de fase proposto por Mukherjee [63] apresentando um máximo na curva de fusão em 1920K e 50GPa e uma possível linha de coexistência líquido-líquido entre este máximo e o ponto 1. Os quadrados e círculos representam dados experimentais. (Adaptado de Mukherjee [63])

Dois artigos enfocados nestes objetivo são os artigos de Ross e Rogers [62] e Mukherjee e Boehler [63]. No primeiro, predizem um diagrama de fase para o nitrogênio similar ao diagrama do fósforo, o qual tem um máximo na curva de fusão e uma transição líquido-líquido a altas temperaturas e pressões. No segundo determinaram a curva de fusão para o Nitrogênio ate uma pressão de 71GPa, encontrando uma temperatura máxima de 1920K a 50GPa onde

a inclinação ( $dT/dP$ ) tem uma forte variação. Este comportamento sugere a existência de uma transição líquido-líquido começando em 50GPa a 1920K e passando através de 90GPa a 7000K.

### 1.2.5 Carbono

Os primeiros estudos com dinâmica molecular realizados para o carbono baseados em potenciais semi-empíricos de Brenner [57, 58] apresentam uma linha de coexistência líquido-líquido começando na linha de fusão do grafite a 5133K e 1.88GPa (ponto triplo) e terminando em um ponto crítico em 8801K e 10.56GPa. Nesta simulação desenvolvida por Glosli [6] o líquido menos denso (LDL) tem uma estrutura local diferente do líquido mais denso (HDL). Entretanto subsequentes simulações ab initio e clássicas com potenciais empíricos melhorados não encontraram evidência para isso [59, 60, 61]. Estas discrepâncias mostram a dificuldade dos potenciais empíricos para descrever os efeitos eletrônicos nas fases condensadas de carbono.

### 1.2.6 Óxido de Germânio ( $GeO_2$ )

Finalmente, terminamos nossa exploração da literatura com o Oxido de germânio. Recentemente Hoang [64] realizou simulações de dinâmica molecular em  $GeO_2$ , encontrando uma transição líquido-líquido no sistema. Na transição a estrutura varia de uma forma tetraédrica a uma octaédrica. O Potencial interatômico utilizado apresenta uma interação de Coulomb e uma interação de curto alcance tipo Morse

$$U_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{r} + D_0 \left\{ \exp \left[ \gamma \left( 1 - \frac{r}{R_0} \right) \right] - 2 \exp \left[ \frac{1}{2} \gamma \left( 1 - \frac{r}{R_0} \right) \right] \right\}. \quad (1.1)$$

Na Eq 2.4,  $q_i$  e  $q_j$  representam a carga dos íons  $i$  e  $j$ . Para o átomo de germânio  $q_{Ge} = +2.0e$  e para os átomos de oxigênio  $q_O = -1.0e$ , onde  $e$  é a carga elemental e  $r$  denota as distâncias interatômicas entre os átomos  $i$  e  $j$ .

Interação	$D_0(eV)$	$\gamma$	$R_0(\text{Å})$
Ge-Ge	0.014	15.3700	3.600
Ge-O	3.700	8.6342	1.760
O-O	0.044	10.4112	4.400

Tabela 1.1: Parâmetros do potencial tipo Morse para o Oxido de germânio (Adaptado de Hoang[64])

## 1.3 Para que?

Nesta seção pretendemos abordar a dúvida que sempre nos alcança: Por que estudar transições líquido-líquido? O que ganhamos com o estudo das transições

líquido líquido?. Nas subseqüentes subseções pretendemos proporcionar uma resposta a estas questões.

### 1.3.1 Interesses Teóricos

Em primeiro lugar um dos interesses teóricos mais relevantes é a questão fundamental de quais fatores físicos controlam as propriedades de um líquido e de um vidro, como foi sugerido por Kurita e Tanaka [32, 33]. Tal interesse esta baseado em diferentes mudanças de propriedades físicas que acompanham as transições líquido-líquido de substâncias puras. Algumas dessas mudanças já foram mencionados anteriormente. Por exemplo, no silício além da variação na densidade, a transição está acompanhada de transições metal-semicondutor e líquido frágil-forte. Variações contínuas de fragilidade em um líquido também foram reportados no estudo do TPP (triphenyl phosphite) [32]. Neste estudo Kurita e Tanaka controlam a fragilidade de um líquido usando uma transição líquido-líquido e fato de que a transição entre o líquido mais frágil e o mais forte do TPP requer um pouco mais de  $10h = 3.6 \times 10^4 s$ . Com esta propriedade eles obtém valores intermediários de fragilidade entre os líquidos, ao resfriar o sistema em diferentes etapas da transição, levando-lo para um estado vítreo com diferentes propriedades (Ver Tanaka [32]). Desta maneira Kurita e Tanaka concluem que a fragilidade não é uma quantidade específica de um material, ou seja; não está diretamente relacionado ao tipo de potencial entre as partículas. Contrário à interpretação comum proposta por Angell, onde a paisagem de energia potencial determina a fragilidade do líquido, onde um líquido forte é caracterizado por uma paisagem com baixa densidade de mínimos separados por barreiras potenciais altas, e os líquidos frágeis se caracterizam por uma alta densidade de mínimos na paisagem de energia [4, 65]. Outras variações possíveis na transição líquido-líquido poderiam ser o índice de refração óptico, a viscosidade e as propriedades químicas como foi reportado por Kurita e Tanaka em suas simulações sobre a cinética da transição líquido-líquido [33].

Finalmente, outros interesses teóricos são conhecer a estrutura do diagrama de fase de um sistema, como a presença ou não de um segundo ponto critico, a inclinação da curva TMD e a curva de fusão, e suas correlações com a presença duma transição líquido-líquido.

### 1.3.2 Aplicações Tecnológicas

Em relação às aplicações tecnológicas, esta é uma área ainda a ser explorada. No entanto, o estudo das transições líquido-líquido está intimamente relacionado com estudos experimentais a altas temperaturas e altas pressões, ou estudos em regiões metaestáveis como líquidos super-resfriados e líquidos a baixa tensão. Por isso, além de possíveis aplicações diretas das transições líquido-líquido por variações em suas propriedades internas (índice de refração óptico, viscosidade, propriedades eletrônicas, fragilidade, etc) como, por exemplo, a fabricação de novos vidros, também temos aplicações indiretas ligadas a avanços experimentais para aprofundar o estudo das transições. Esta compreensão detalhada de

fases metaestáveis poderá levar ao desenho e a síntese de novos materiais, tais como os baseados em clatrato de silício [66]. Pelo fato de os estados metaestáveis nem sempre possuírem tempos de vida curtos, como é o caso do diamante (fase metaestável do carbono).

Outras aplicações indiretas incluem bombas de pressão negativa (líquidos tensionados), inovadores métodos de irrigação, novas aproximações a técnicas não destrutivas medindo adesão em superfícies planas, armazenamento de proteínas e células em líquidos super-resfriados, e a modificação artificial do clima [14, 4, 67, 68].

## 1.4 Por que Gálio?

Neste ponto da Introdução é possível visualizar a importância teórica que tem o estudo das transições líquido-líquido, e das fases metastáveis. Além disso, este conhecimento talvez poderá levar ao desenvolvimento de novas tecnologias no futuro [66].

Por isso, no presente trabalho estamos interessados em procurar uma transição líquido-líquido num sistema ainda não explorado: Gálio (Ga). O Gálio é um forte candidato a uma transição líquido-líquido pois de acordo com a discussão na literatura:

- Algumas teorias sustentam que uma transição líquido-líquido pode existir em qualquer sistema.
- E outras sustentam que estão ligadas a anomalias nas funções resposta.

De sistemas que apresentam anomalias como a água, é de esperar apresentem uma transição líquido-líquido. Este é o caso do Si, Ge, Sb, Bi, Ga, InSb, GaAs, GaP, HgTe, CdTe, CdSe entre outros [31, 4].

Destes sistemas que se expandem ao congelar-se dois deles são bastante interessantes, o Gálio e o arseneto de Gálio (GaAs). Este último é utilizado extensivamente na construção de circuitos integrados, e de dispositivos optoeletrônicos como diodos de laser e diodos LED aplicados à leitura de DVD's, e CD's, e painéis solares entre outras aplicações [71, 72, 73, 74].

Por outra parte o Gálio elemental, direta ou indiretamente, é utilizado na construção de espelhos, ligas metálicas, termômetros, etc (ver [74]), e apresenta a propriedade incomum de ser facilmente super-resfriado, conservando-se no estado metaestável por meses [75, 76, 77]. Este comportamento anormal poderia facilitar o estudo experimental da transição líquido-líquido caso este grau de metaestabilidade permaneça na vizinhança desta transição. No entanto um estudo detalhado ainda não foi realizado, mas recentemente Tien [78] em um estudo experimental do Gálio super-resfriado interpretou seus dados em termos da possível existência de duas fases líquidas.

Uma ultima razão da escolha do Gálio como o sistema a ser estudado, é que recentemente Baskes e seus colaboradores [79] desenvolveram um potencial

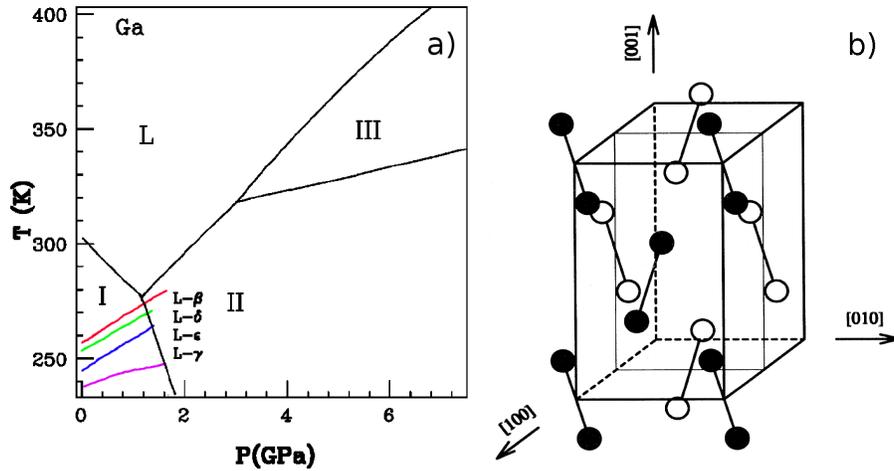


Figura 1.10: (a) Diagrama de fase do Gálio apresentando as linhas de coexistência Líquido-Sólido l-Ga (I), l-Ga (II), l-Ga (III) estáveis, e  $l-\beta$ ,  $l-\delta$ ,  $l-\epsilon$ ,  $l-\gamma$  metaestáveis, como também as linhas de coexistência sólido-sólido Ga(I)-Ga(II), Ga(II)-Ga(III). Destas linhas a coexistência líquido-Ga(III) apresenta muita incerteza. (Adaptado de Comez [69]). (b) Célula unitária da fase estável do Gálio ( $GaI^3$ ) a temperatura e pressão ambiente, estrutura ortorrômbica formada pela “molécula” covalente  $Ga_2$  com um total de 8 átomos por célula. Círculos cheios representam átomos no plano (100) em  $x=a$ , entretanto os círculos abertos estão no plano  $x=a/2$ . Os átomos no plano  $x=0$  estão na mesma posição dos átomos em  $x=a$  mas estes não são mostrados. (Adaptado de Bernasconi [70])

semiempírico para o Gálio (MEAM<sup>2</sup>, Apêndice C) descrevendo razoavelmente as propriedades qualitativas e quantitativas das fases GaI, GaII, GaIII, GaIV, hcp e o Gálio líquido. Por exemplo, para as fases do nosso interesse ( $GaI^3$ , Gálio Líquido) a difusividade, viscosidade e o calor específico tem o mesmo comportamento qualitativo com a temperatura que o experimento. Além disso, o volume, a energia, o coeficiente de expansão térmica, a função de distribuição radial  $g(r)$  entre outras, apresentam um excelente comportamento quantitativo. (Ver Tabela 1.2)

<sup>2</sup>“Modified Embedded Atom Method” é um potencial baseado na teoria do funcional da densidade (DFT) e é escrito como  $E = \sum_i \left( F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi(R_{ij}) \right)$  onde o primeiro termo é a energia de incrustamento na densidade eletrônica do fundo  $\rho_i$  (com uma dependência angular), e o segundo termo é a interação em pares entre os átomos  $i$  e  $j$  cuja separação é dada por  $R_{ij}$ .

<sup>3</sup>Também conhecido como Fase  $\alpha$  e A11. Sua temperatura de fusão é de  $T_m = 302.9K$  e é 3.2% menos denso que a fase líquida, como é inferido da inclinação negativa da linha de coexistência l-Ga(I) [75, 80, 70].

	T(K)	MEAM	Experimental	diferença%
$E_c(eV/atom)$	0	-2.994	-2.969	0.84%
$v \left( \overset{\circ}{\text{Å}}^3/atom \right)$	0	19.39	19.47	0.41%
Longitude $Ga_2 \left( \overset{\circ}{\text{Å}}^3 \right)$	0	2.456	2.444	0.49%
$\alpha_p (10^{-6}/K)$	300	58	55	5.45%
$C_p (J/K mol)$	300	$24.9 \pm 0.1$	25.8	3.49%
$\Delta H(eV/atom)$	$T_m$	0.063	0.058	8.62%
$\Delta V/V$	$T_m$	-2.5%	-3.2%	

Tabela 1.2: Algumas propriedades preditas pelo MEAM para a fase Ga(I). Algumas quantidades presentes são a energia de coesão  $E_c$ , o volume atômico  $v$ , o coeficiente de expansão térmica  $\alpha_p$ , o calor de fusão  $\Delta H$  e o cambio do volume  $\Delta V/V$  na transição (Adaptado de Baskes [79]).

## 1.5 Objetivos da Teses

Depois desta contextualização, finalizamos esta Introdução com os objetivos deste trabalho. Existem muitas perguntas a serem respondidas, por exemplo:

1. O Gálio possui uma transição de fase de primeira ordem desconhecida?
2. Esta é uma transição líquido-líquido?
3. Se existir, tal transição termina em um ponto critico ou um ponto triplo?
4. Esta transição está acompanhada de uma transição líquido frágil-forte, metal-semicondutor ou algum outra propriedade além da densidade?
5. As funções resposta divergem ou permanecem finitas?
6. A spinodal superaquecida é reentrante?
7. Etc.

Neste trabalho de mestrado focamos a nossa atenção às primeiras duas questões. Para abordar elas, utilizaremos a dinâmica molecular e o modelo MEAM proposto por Baskes [79]. Este modelo, que como já foi mencionado, reproduz em grande parte o comportamento do Gálio qualitativamente e quantitativamente. A razão desta escolha está sustentada na praticidade, como é comentado por Baskes[79], para entender um fenômeno complexo os cálculos a primeiros princípios são demasiadamente lentos. Este é o caso das transições de fase onde as taxas de resfriamento ou de aquecimento precisam ser da ordem de 20~200K/ns. Por isso Jakse [51] trabalha com um híbrido de dinâmica molecular clássica e primeiros princípios, obtendo a precisão dos primeiros princípios com a velocidade dos métodos clássicos. No caso do Gálio, cálculos de primeiros princípios

são inviáveis pelo fato do alto número de elétrons de valência(13) e o alto raio de corte de energia cinética das ondas planas.

## Capítulo 2

# Teoria

Neste capítulo serão apresentadas as ferramentas mínimas necessárias para a contextualização e compreensão das transições líquido-líquido. Como foi mencionado na Introdução, o tema central de discussão são os critérios de estabilidade do líquido super-resfriado (metaestável). Esta discussão provocou a proposta da existência de uma transição líquido-líquido de primeira ordem cujo parâmetro de ordem é a densidade. Por tudo isto é preciso aprofundar-se nos critérios termodinâmicos de estabilidade para fluidos puros, as características de uma transição de primeira ordem e a definição de metaestabilidade. Finalmente, por razões metodológicas apresentamos uma pequena discussão de métodos de simulação atômica com o fim de compreender os procedimentos empregados em nossa pesquisa.

Antes de iniciar esta exposição teórica é preciso esclarecer que este é só um resumo que pode ser encontrado em qualquer livro de termodinâmica como o Callen [81, 82], Debenedetti [4], Zárate [83] entre outros. A exposição à seguir e dos apêndices foram baseados nestes três textos.

### 2.1 Critérios de estabilidade

A estabilidade de um sistema está intimamente relacionado à segunda lei da termodinâmica (Apêndice A) que diz que se um sistema isolado sem restrições internas está em equilíbrio, então qualquer flutuação ou alteração sobre o sistema ainda isolado tem que levar a uma diminuição da entropia (ou nenhuma mudança na entropia). Em símbolos

$$[\Delta S]_{U,V,N} \leq 0. \quad (2.1)$$

Onde  $S$ ,  $U$ ,  $V$ ,  $N$  denotam a entropia, a energia, o volume, e o número de moles do sistema. Em particular, a estabilidade de um sistema se encontra relacionado com o fato da entropia ser um máximo. Como é mencionado no apêndice A.2, o fato de ser um extremo só fala dos critérios de equilíbrio entre sistemas ou subsistemas, mas não da informação da estabilidade de um estado.

Para tentar desvendar as condições necessárias para que um sistema seja estável, suponhamos dois sistemas idênticos, cada um com uma equação fundamental  $S=S(U,V,N)$ , separados por uma parede totalmente restritiva. Se removemos uma quantidade de energia  $\Delta U$  do primeiro subsistema e adicionamos a mesma quantidade ao segundo subsistema, a entropia total do conjunto tem que mudar de seu valor inicial  $2S(U,V,N)$  para  $S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N)$ . A questão é o que acontece se a barreira adiabática entre os sistemas fosse retirada?. A resposta a esta pergunta se encontra no princípio de máxima entropia, de tal maneira que se o sistema inicial fosse estável, então o conjunto total teria que retornar a este estado inicial aumentando sua entropia e por tanto

$$2S(U, V, N) \geq S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N), \quad (2.2)$$

é a condição de estabilidade. Esta condição nos diz que a entropia tem que ser uma função concava em relação à energia.

As mesmas considerações se aplicam à transferência de volume e de qualquer outro parâmetro extensivo. Por exemplo, através de uma parede móvel diatérmica poderíamos transferir volume de um subsistema ao outro, mantendo a energia de cada um constante. Novamente se nosso sistema inicial é mais estável que o final, então ao liberar a parede os dois sistemas tenderiam a nivelar seus volumes aumentando sua entropia, ou seja que

$$2S(U, V, N) \geq S(U, V + \Delta V, N) + S(U, V - \Delta V, N). \quad (2.3)$$

Desta maneira, se obtemos equações fundamentais que não satisfazem as condições de concavidade, como resultado de cálculos de mecânica estatística ou a extrapolação de dados experimentais, então nossa equação fundamental sera construída pela curva envelope de linhas tangentes acima de nossa equação original. Um exemplo disto é ilustrado na Figura 2.1 onde o segmento  $BCDEF$  da equação original é substituída pelo segmento  $BHF$ . Neste caso um sistema homogêneo representado pelos pontos sobre a curva  $BCDEF$  é menos estável que uma mistura de subsistemas em  $B$  e  $F$ . A perda de homogeneidade é o marco de uma transição de fase de primeira ordem.

Em geral, para um espaço de fase termodinâmico de dimensão  $n$ , a equação de estado estável estaria representado pela hiper-superfície envelope de hiperplanos tangentes acima da hiper-superfície de entropia original.

Uma forma menos restritiva das equações 2.2 e 2.3 é obtida quando tomamos o caso  $\Delta U \rightarrow 0$  e  $\Delta V \rightarrow 0$ , obtendo a forma diferencial

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} \leq 0; \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)_{U,N} \leq 0. \quad (2.4)$$

Nestas relaciones temos critérios de estabilidade locais mas não globais. Exemplos disto são as porções de curva  $BC$  e  $EF$  na Figura 2.1. Nesta região um estado pode manter a sua homogeneidade enquanto as flutuações de volume, energia, etc não atingem a região  $CDE$ . No entanto uma grande flutuação, por exemplo agitação mecânica sobre o recipiente pode precipitar a transição.

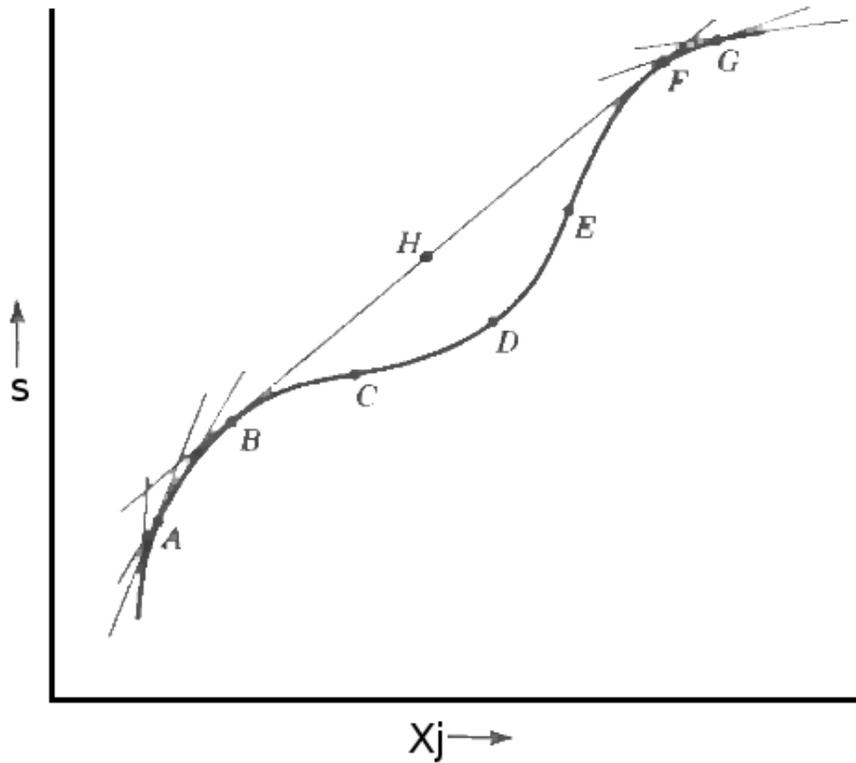


Figure 2.1: Reconstrução de uma equação fundamental em acordo com o critério global de concavidade para a entropia. A relação inicial ABCDEFG (instável) é trocada pela relação ABHFG, onde a linha BHF representa uma fase não homogênea composta das fases homogêneas B e F. (Adaptado de Callen [81])

Devido às diferentes formulações equivalentes do Princípio de máxima entropia (Apêndice A.3) é de esperar que para a energia interna ( $U$ ), a energia livre de Gibbs ( $G$ ), a entalpia ( $H$ ) e a energia livre de Helmholtz ( $A$ ) a condição de estabilidade seja a convexidade respeito a seus parâmetros extensivos. Isto pelo fato de estas funções serem um mínimo no estado de equilíbrio mantendo os parâmetros intensivos constantes, e não um máximo como a entropia. Assim, por exemplo,

$$U(S + \Delta S, V + \Delta V, N) + U(S - \Delta S, V - \Delta V, N) \geq 2U(S, V, N) \quad (2.5)$$

é a expressão de estabilidade global. E, portanto a convexidade local é dada por

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_{V,N} \geq 0; \quad \left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_{S,N} = - \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{S,N} \geq 0,$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \Big|_{V,N} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \Big|_{S,N} - \left( \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{S,N} \right) \Big|_{V,N} \right)^2 \geq 0 \quad (2.6)$$

onde a última expressão leva em conta variações conjuntas de S e V. Por outro lado, também é possível falar dos parâmetros intensivos, levando em conta que os potenciais termodinâmicos estão relacionados através de transformadas de Legendre

$$y^{(i)} = U - \sum_{j=1}^i \xi_j X_j = y^{(i)}(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, X_{i+1}, X_{i+2}, \dots, X_{n+2}) \quad (2.7)$$

com

$$\xi_j = \frac{\partial U}{\partial X_j} \quad e \quad X_j = -\frac{\partial y^{(i)}}{\partial \xi_j} \quad \text{Com } j \leq i, \quad (2.8)$$

onde as variáveis  $\xi_j$  representam parâmetros intensivos (pressão, temperatura, etc) enquanto as variáveis  $X_i$  representam parâmetros extensivos (entropia, volume, etc), e  $n$  é o número de componentes. Por esta razão

$$\frac{\partial X_j}{\partial \xi_j} = -\frac{\partial^2 y^{(i)}}{\partial \xi_j^2} = \frac{1}{\frac{\partial^2 U}{\partial X_j^2}} \quad \text{Com } j \leq i, \quad (2.9)$$

onde o sinal de  $\partial^2 y^{(i)} / \partial \xi_j^2$  é o oposto do sinal de  $\partial^2 U / \partial X^2$ . Portanto, como U é uma função convexa dos parâmetros extensivos, então suas transformadas de Legendre (Energia de Gibbs, Entalpia, Energia de Helmholtz) são funções concavas dos parâmetros intensivos. Ou seja,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \Big|_{V,N} &\leq 0; & \frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \Big|_{T,N} &\geq 0, \\ \frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \Big|_{S,N} &\leq 0; & \frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \Big|_{P,N} &\geq 0, \\ \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \Big|_{P,N} &\leq 0; & \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \Big|_{T,N} &\leq 0. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Em resumo, para  $N$  constante os potenciais termodinâmicos são funções convexas de seus parâmetros extensivos e concavas de seus parâmetros intensivos.

No entanto, temos que lembrar que as derivadas em relação aos parâmetros intensivos sempre podem ser re-escritas em termos de parâmetros extensivos (equação 2.9) e, portanto, todos os critérios de estabilidade podem ser escritos na forma

$$\left( \frac{\partial \xi_2}{\partial X_2} \right)_{\xi_1, X_3} \geq 0, \quad (2.11)$$

ou, como é mostrado por DeBenedetti [4], para um sistema com  $n$  componentes na forma

$$\left( \frac{\partial^2 y^{(n)}}{\partial X_{n+1}^2} \right)_{\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n, X_{n+2}} = \left( \frac{\partial \xi_{n+1}}{\partial X_{n+1}} \right)_{\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n, X_{n+2}} > 0 \quad (2.12)$$

para qualquer ordem das variáveis  $\xi_i$  ( $i = 1, \dots, n+1$ ) e  $X_j$  ( $j = n+1, n+2$ ). Por outro lado, não podemos esquecer que todos estes critérios, são a expressão matemática de um mesmo princípio (máxima entropia) e portanto são equivalentes. Logo estas desigualdades são todas satisfeitas ou violadas simultaneamente.

De todas as desigualdades obtidas por 2.11 as duas mais úteis são

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_P &= \frac{T}{C_p} > 0 \\ \left( -\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T &= \frac{1}{V K_T} > 0 \end{aligned} \quad (2.13)$$

as quais podem ser expressadas em quantidades medíveis como o calor específico a pressão constante e a compressibilidade isotérmica. Estas desigualdades nos dizem que a condição necessária e suficiente para estabilidade de um fluido puro é que seu calor específico a pressão constante ( $c_p$ ) ou sua compressibilidade isotérmica ( $K_T$ ) sejam positivos. Em outras palavras, o sistema é estável ou metaestável se a adição de calor ao sistema incrementa a temperatura a pressão constante, ou se uma compressão isotérmica implica um incremento na pressão.

Fisicamente estes critérios garantem que qualquer flutuação sobre subsistemas de nosso fluido são restauradas no equilíbrio. Por exemplo, se dois porções de nosso sistema se desviam do equilíbrio com temperaturas diferentes  $T_1$  e  $T_2$ , onde  $T_1$  é maior que  $T_2$ . Então ou fluxo de calor do subsistema de temperatura mais alta  $T_1$  ao subsistema  $T_2$ , equilibrará as temperaturas se o sistema satisfaz a condição de que a introdução de calor aumenta a temperatura. Por outra parte se imaginamos dois pequenos subsistemas (em comparação com o sistema total) separados por uma parede imaginária móvel e diatérmica. Então cada subsistema mantém sua temperatura constante ao manter contato com o resto do sistema que atua como reservatório de calor. Se as pressões dos subsistemas não são iguais, então as paredes se movem da região de mais alta pressão à mais baixa, aumentando o volume para o subsistema de alta pressão e diminuindo para o sistema de baixa pressão, processo que se equilibrara se o sistema satisfaz a condição de que uma expansão isotérmica implica uma diminuição da pressão.

## 2.2 Características de uma transição de primeira ordem

Como foi mencionado na seção anterior, cálculos baseados na mecânica estatística os quais assumem que um sistema é homogêneo, ou a extrapolação (ou interpolação) de dados experimentais, podem levar a equações fundamentais (Entropia, Energia de Gibbs,...) que não satisfazem o critério de estabilidade de concavidade (ou convexidade). Quando isto acontece, sabemos que nossa suposição de homogeneidade é incorreta e portanto nosso sistema se divide em duas ou mais porções, rompendo a homogeneidade. Esta separação é chamada de transição de fase e está associada com uma região linear em nossa relação fundamental (Como BHF em 2.1). Em particular chamamos de transição de primeira ordem aquelas nas quais os estados entre os que acontece a transição (B e F) são distintos, correspondendo a regiões separadas do espaço de configuração.

Nesta seção estamos interessados em apresentar algumas características básicas das transições de fase entre fluidos, tais como a descontinuidade no volume, a presença de um calor latente (descontinuidade na entropia) e a relação entre um fluido que se expande (ou contrai) durante uma transição de fase e sua linha de coexistência no plano de fase P-T.

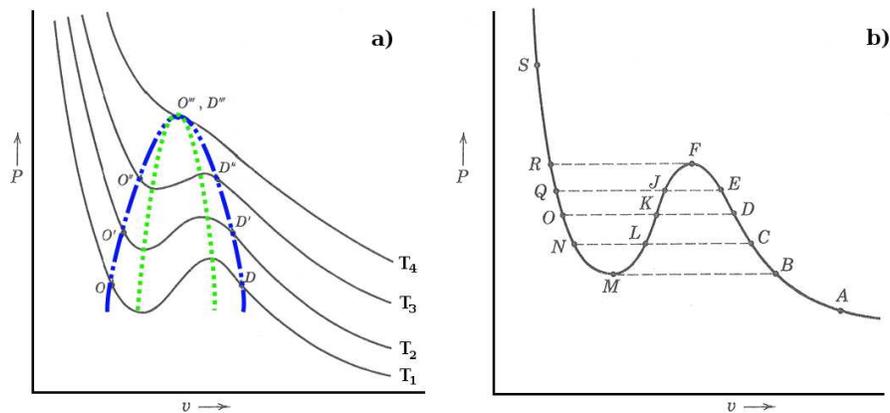


Figura 2.2: Isotermas da equação de estado descrita por la equação de Van der Waals. (a) Pressão como função do volume molar para diferentes temperaturas ( $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$ ), curva binodal ( $- \cdot -$ ) e curva spinodal ( $\cdot \cdot \cdot$ ) da transição. (b) Representação individual da isoterma  $T_1$ . (Adaptado de Callen [82])

Como já foi mencionado estamos interessado em transições de primeira ordem em fluidos puros ( $n=1$ ). A transição de interesse é uma transição entre dois fluidos (líquido-gás, líquido-líquido). Estas transições podem ter equações de estado de formas complexas, mas por fins pedagógicos e sem perdas de gen-

eralidade trabalharemos com uma equação de estado de tipo Van der Waals<sup>1</sup>.

A Figura 2.2.a ilustra esquematicamente o comportamento das isotermas deste sistema que suponhamos ser homogêneo, e como um caso específico ilustramos uma das isotermas na Figura 2.2.b. Nesta é possível observar que nossa suposição de homogeneidade esta errada para os estados representados pela porção da curva FKM, pois esta região não satisfaz o critério 2.13. Portanto nossa suposição de homogeneidade tem um limite de estabilidade (Spinodal) pela direita (estado F) e um limite pela esquerda (estado M). No entanto esses estados homogêneos não são estáveis despeito a qualquer flutuação ou impureza e alguns destes são metaestáveis (Seção 2.3) como acontecia com o estados BC e EF da Figura 2.1. De todos estes estados homogêneos os estados estáveis são aqueles que satisfazem os critérios de estabilidade global. Desta forma, para determinar a isoterma que representa os estados de equilíbrio, é preciso forçar nossa equação de estado a ser consistente com os critérios de estabilidade.

Com o objetivo de realizar isto, determinamos a função de Gibbs, através da relação de Gibbs-Duhem (Apêndice B)

$$\mu = -sdT + vdP \tag{2.14}$$

e integrando à temperatura constante obtemos

$$\mu = \int vdP + \phi(T) \tag{2.15}$$

que para nosso caso tem a forma representada na Figura 2.3.

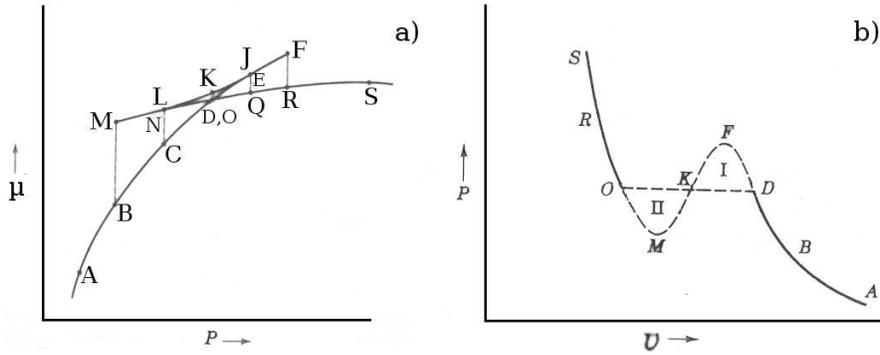


Figure 2.3: (a) Representação esquemática do potencial químico obtido a partir da equação 2.15 para uma temperatura constante. (b) Isotherma de equilíbrio globalmente estável *ABDKORS* obtida a partir do critério de áreas iguais Área I=Área II. (Adaptado de Callen [82])

Com a ajuda da Figura 2.2.b e a Figura 2.3.a, é possível determinar as isotermas dos estados de equilíbrio termodinâmico. Para isso temos que observar

<sup>1</sup>Equação de Van der Waals  $P = NRT/(V - bN) - N^2a/V^2 = RT/(v - b) - a/V^2 = RT/(v - b) - a_1^2/V^2$

que para pressões menores que a pressão em  $B$  e a pressões maiores que a pressão  $R$ , um sistema homogêneo com pressão e temperatura constante apresenta um único valor do volume. Entretanto, para pressões intermédias temos três estados disponíveis, como é o caso de  $C$ ,  $L$  e  $N$ . No entanto, só um destes é o estado de equilíbrio global. Este estado não pode ser  $L$  pois não satisfaz o critério local de estabilidade. Dos dois outros estados, o estado de equilíbrio é aquele que é mínimo global da função de Gibbs. Neste caso, é o estado  $C$ , conforme mostra a Figura 2.3.a.

Mantendo este mesmo raciocínio para todos os estados com pressões entre  $P_B$  e  $P_R$ , chegamos à conclusão que a isoterma procurada é  $ABCDOQRS$ , onde os estados entre  $O$  e  $D$  estão unidos por uma linha horizontal na Figura 2.2.b cujos pontos representam misturas das duas fases  $O$  e  $D$ . Além disso seus potenciais químicos são iguais  $\mu_O = \mu_D$ , ou seja que

$$\int_D^O v(P)dP = 0, \quad (2.16)$$

separando esta integral em quatro partes, temos que

$$\int_D^F v(P)dP + \int_F^K v(P)dP + \int_K^M v(P)dP + \int_M^O v(P)dP = 0, \quad (2.17)$$

e rearranjando obtemos que

$$\int_D^F v(P)dP - \int_K^F v(P)dP = \int_M^K v(P)dP - \int_M^O v(P)dP, \quad (2.18)$$

que nos diz que os pontos  $O$  e  $D$  dividem nossa curva em regiões I (delimitada por DEFJKD) e II (delimitada por ONMLKO) de forma que

$$AreaI = AreaII, \quad (2.19)$$

ver Figura 2.3.b.

### 2.2.1 Descontinuidade no Volume

Como foi visto na subseção anterior, quando nosso sistema se encontra com uma pressão igual à pressão da transição, então não é possível ter estados homogêneos diferentes de  $O$  e  $D$ , com volumes intermediários a  $v_O$  e  $v_D$ . Mostrando que o volume específico apresenta uma descontinuidade nesta pressão para sistemas estáveis homogêneos. Fisicamente esta descontinuidade é preenchida com estados não-homogêneos de volumes molares médios  $v_T$  compreendidos entre  $v_O$  e  $v_D$ . Estes valores médios são calculados por uma média ponderada que leva em conta as frações de cada fase ( $x_D, x_O$ ) homogênea presente no sistema não homogêneo.

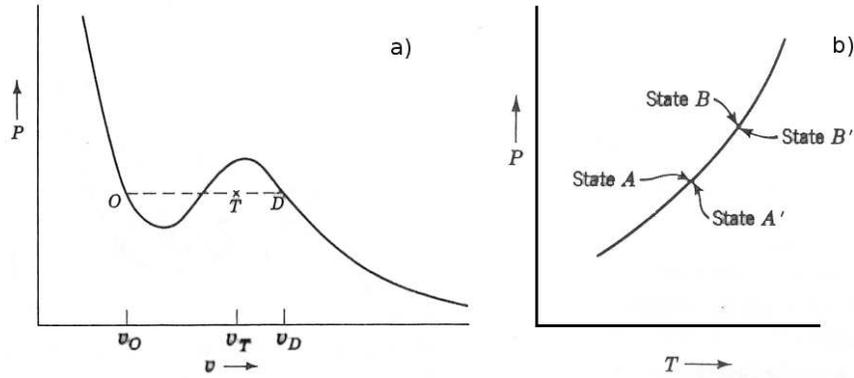


Figure 2.4: (a) Representação dum estado  $v_T$  não homogêneo regido pela regra da balança. (b) Fragmento da linha de coexistência das duas fases. (Adaptado de Callen [82])

Desta maneira, para o estado  $T$  da Figura 2.4.a, teríamos que

$$v_T = x_D v_D + x_O v_O, \quad (2.20)$$

onde

$$x_D + x_O = 1. \quad (2.21)$$

Por conseguinte, conhecendo o volume do estado não homogêneo e o volume das duas fases homogêneas que o compõem, é possível saber a fração de cada subsistema homogêneo. Esta fração é determinada através da regra da balança<sup>2</sup>

$$x_O(v_T - v_O) = (v_D - v_T)x_D \quad (2.22)$$

onde a relação foi obtida a partir de

$$(x_D + x_O)v_T = x_D v_D + x_O v_O. \quad (2.23)$$

Nesta regra,  $(v_T - v_O)$  representa a distância  $OT$  enquanto  $(v_D - v_T)$  representa a distancia  $TD$  da Figura . Além disto notamos que  $\mu_T = x_O \mu_O + x_D \mu_D = \mu_O = \mu_D$ .

### 2.2.2 Calor latente

A descontinuidade do volume molar mencionada anteriormente não é a única descontinuidade presente na transição, pois intuitivamente é de esperar que todo potencial termodinâmico que apresente uma dependência explícita do volume

<sup>2</sup>Por ser parecido com a condição de equilíbrio de duas massas nos extremos de uma balança de braços diferentes.

seja descontínuo. Este é o caso da Entropia( $S$ ), da energia livre de Helmholtz ( $A$ ) e a energia interna( $U$ ).

A variação na entropia, pode ser calcula integrando

$$ds = \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv, \quad (2.24)$$

onde a relação  $P=P(T,v)$  é conhecida, para a isoterma hipotética OMKFD (Figura 2.2.b). O resultado é que  $\Delta s = s_D - s_O \neq 0$  e, portanto, a transição entre uma fase homogênea  $O$  a uma fase homogênea  $D$ , se caracteriza por uma transferência de calor  $l = T\Delta s$  (calor latente) entre o sistema e o reservatório. Este calor é emitido por um mol de material ao realizar a transição de  $D$  para  $O$  (Figura 2.4.a).

Para a energia livre de Helmholtz por mol, temos associada uma descontinuidade  $P\Delta v$  associada ao trabalho realizado pelo sistema ao expandir seu volume molar  $\Delta v = v_D - v_O$  e, conseqüentemente, temos uma variação total de energia molar dado por

$$\Delta u = u_D - u_O = T\Delta s - P\Delta v. \quad (2.25)$$

### 2.2.3 Equação de Clausius-Clapeyron

Para um sistema puro é característico que para uma dada temperatura, só temos uma pressão na qual pode acontecer a transição de fase estudada. Esta pressão  $P_{OD}$  varia com a temperatura do sistema como é ilustrado na Figura 2.2.a. A transição de primeira ordem desaparece num ponto  $O'''$  no qual as descontinuidades desaparecem. Este ponto é conhecido como ponto crítico.

O conjunto de pressões e temperaturas nas quais acontece uma transição de fase de primeira ordem dão forma a uma curva no plano P-T conhecida como linha de coexistência. Esta curva de coexistência pode ser relacionada ao calor latente e a descontinuidade do volume através da relação

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T\Delta v}, \quad (2.26)$$

onde a diferença de volumes é calculada como  $v' - v$ , onde o volume  $v'$  corresponde à fase na transição que é homogênea ao aumentar a temperatura. Por isto, conhecendo a inclinação desta curva é possível predizer se o sistema se expande ou se contrai ao leva-lo da fase de menor temperatura à de maior temperatura.

Para obter esta equação podemos considerar quatro estados  $A$ ,  $A'$ ,  $B$  e  $B'$  como é ilustrado na Figura 2.4.b, onde os estados  $A$  e  $B$  correspondem aos estados  $O$  da Figura 2.2.a e os estados  $A'$  e  $B'$  aos estados  $D$ . Além disso,  $\mu_A = \mu_{A'}$  e  $\mu_B = \mu_{B'}$  e portanto

$$\mu_B - \mu_A = \mu_{B'} - \mu_{A'} \quad (2.27)$$

Desta maneira, para estados  $A$  e  $B$  tais que  $P_B - P_A = dP$  e  $T_B - T_A = dT$  temos que

$$\mu_B - \mu_A = -sdT + vdP, \quad (2.28)$$

$$\mu_{B'} - \mu_{A'} = -s'dT + v'dP, \quad (2.29)$$

onde usamos a relação de Gibbs-Duhem (Apêndice B), e representamos as entropias molares de cada fase por  $s$  e  $s'$ , e os volumes por  $v$  e  $v'$ . Ao substituir estas equações na equação 2.27 obtemos

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s' - s}{v' - v}. \quad (2.30)$$

Empregando a definição do calor latente  $l = T\Delta s$ , obtemos a relação 2.26, que é conhecida como a relação de Clausius-Clapeyron.

## 2.3 Metaestabilidade

Como já foi mencionado em seções anteriores, é possível ter estados termodinâmicos os quais satisfazem os critérios locais de estabilidade mas não os critérios globais. Estes estados podem existir se não estão sujeitos a grandes flutuações ou se não tem impurezas ou sementes da nova fase que precipitem a transição para a fase que satisfaz o critério global de estabilidade. Estes estados podem ser estudados experimentalmente se seu tempo de vida  $\tau$  é mais longo que o tempo de observação  $\tau_{obs}$ . Além disso é possível realizar um tratamento termodinâmico a estes se o tempo de relaxação estrutural  $\tau_{rel}$  é menor que o tempo de observação e, por tanto,  $\tau > \tau_{obs} \gg \tau_{rel}$ .

Talvez um dos materiais metaestáveis mais importantes na indústria é o diamante por sua grande dureza, revelando que os tempos de vida de uma fase metaestável podem chegar a ser muito longos. Por isso o estudo de estados metaestáveis é de grande importância tecnológica, pois a sua compreensão pode levar à elaboração de novos materiais na indústria.

### 2.3.1 Conceito Absoluto ou relativo?

Quando falamos de metaestabilidade pensamos em um sistema que, por interações com agentes externos ou por processos internos, pode evoluir a um estado estável em relação a qualquer flutuação sobre o sistema. No entanto a estabilidade não é um conceito absoluto, pois é preciso definir em relação a qual condição um dado sistema é metaestável, de modo que o estado estável que é alcançado pelo sistema depende das condições externas.

Para esclarecer isto podemos considerar um sistema metaestável  $N$  (Figura 2.5.a) que decai a um estado estável  $C$  quando está restrito a manter sua temperatura e pressão constantes. Quando está limitado a manter o volume e temperatura constantes, o sistema evolui para o estado não homogêneo  $X$  que tem os mesmos valores de  $V$  e  $T$ .

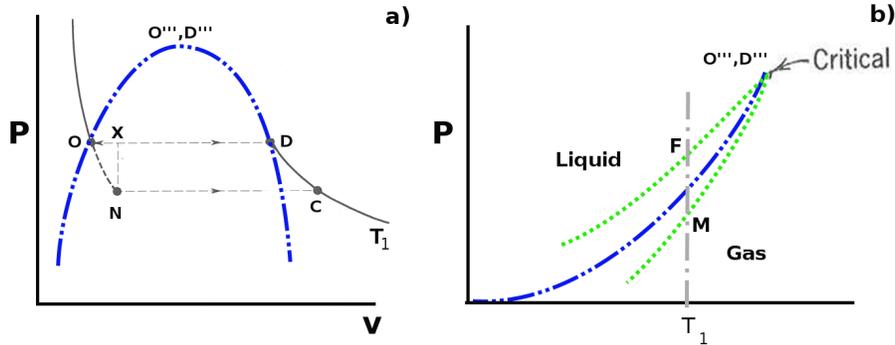


Figure 2.5: (a) Conceito relativo da metaestabilidade. Um estado metaestável  $N$  cai ao estado  $X$  se esta limitado a manter  $v, T$  constantes, mas se sua limitação é manter a  $P$  e  $T$  constantes então ele vai para o estado  $C$ . (b) Representação esquemática da spinodal ( $\cdots$ ) e a linha de coexistência (binodal  $-\cdot-\cdot-$ ) de duas fases fluidas no plano  $P$ - $T$ . A linha spinodal limita a histerese do sistema ao variar a temperatura ou a pressão.

Esta propriedade da metaestabilidade é de grande utilidade em simulações atomísticas, pois é comum levar um sistema a estados metaestáveis como  $N$  partindo de algum estado inicial homogêneo (por exemplo  $S$ ). Posteriormente, este sistema pode ser precipitado à nova fase  $C$  através do relaxamento do sistema mantendo a pressão, temperatura e número de partículas constantes (NPT).

### 2.3.2 Histerese

Ao utilizar a equação da Van der Waals para modelar uma transição líquido-gás, um gás pode ser resfriado além de sua temperatura de evaporação (gás super-resfriado) ou pode ser comprimido abaixo de seu volume estável, mantendo-se em forma metaestável. Isto com a condição de não exceder a curva verde da Figura 2.2.a obtida como a coleção de estados  $F$  a diferentes temperaturas da Figura 2.2.b. Estes estados  $F$  satisfazem

$$\left(-\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{V K_T} = 0. \quad (2.31)$$

Esta coleção de estados define uma curva chamada de Spinodal, que limita a estabilidade do gás super-resfriado, e que esta caracterizada por ter uma função resposta  $K_T$  divergente. Portanto o gás super-resfriado está delimitado à região compreendida pela curva spinodal e a curva binodal formada pela coleção de pontos  $D$  para diferentes temperaturas.

De forma semelhante é possível aquecer (ou expandir) um líquido acima de sua temperatura (volume) de evaporação, mantendo-o no estado líquido. Este estado é conhecido como líquido super-aquecido e se encontra limitado à região

restringida pelo braço direito da curva binodal (coleção de pontos O) e a curva Spinodal (Coleção de pontos M) da Figura 2.2.a. Uma representação destas curvas no plano P-T é apresentada na Figura 2.5.b, na qual podemos observar que a transição termina em um ponto onde a binodal a spinodal se intersectam. Neste ponto crítico a descontinuidade do volume desaparece e, conforme estamos mais perto deste ponto a histerese da transição desaparece. Um exemplo disto está baseado nas Figuras 2.2. Um sistema pode ser comprimido de um volume  $v_A$  a um volume  $v_S$  com uma certa taxa de compressão tal que o sistema se mantem homogêneo até o estado metaestável  $E$ . Neste ponto o sistema sofre a transição ao estado  $Q$  e, continuando a compressão, finalmente atinge o volume  $v_S$ . No entanto, se tentamos expandir o sistema com a mesma ou outra taxa é possível que o sistema se mantenha homogêneo até um estado metaestável  $N$  antes de sofrer a transição ao estado  $C$ , onde ao continuar o processo de expansão alcançará o volume  $v_A$ . Nestes dois processos o estado percorre caminhos diferentes  $ABCDEQRS$  e  $SRQONCBA$  englobando uma área  $CDEQONC$  que diminui conforme ficamos mais perto do ponto crítico. Um processo similar acontece quando mantemos a pressão constante e variamos a temperaturas do sistema com taxas de aquecimento (ou resfriamento) não nulas. Aqui as linhas Spinodais da Figura 2.5.b delimitam este processo de histerese. Processo que também se encontra afetado pela magnitude das taxas (aquecimento-resfriamento, compressão-expansão) que conduzem a transição, de tal forma que com uma taxa lenta o sistema tem mais tempo para se relaxar que com uma taxa maior, desta forma a histerese diminui conforme mais lenta seja a taxa.

### 2.3.3 A Spinodal e a TMD (Temperatura de máxima densidade)

Como foi apresentado na subseção anterior para uma transição líquido-gás tipo Van der Waals, os estados metaestáveis super-aquecidos e super-resfriados exibem um limite de estabilidade além do qual não podem existir. Neste limite (spinodal) a função resposta  $k_T$  diverge (equação 2.31).

Este limite de estabilidade nos leva à seguinte pergunta, “*Estão os estados metaestáveis de toda transição limitados por uma curva spinodal?*”. Esta é a principal questão desta subseção e talvez umas das questões mais importantes neste trabalho. A resposta a esta questão aparentemente ingenua, tem sido fonte de inumeráveis discussões e artigos científicos (Ver Introdução).

Em especial o foco das discussões (problema aberto), recai na possibilidade de generalizar os critérios de estabilidade termodinâmicos<sup>3</sup> dos fluidos, quando a nova fase é sólida. Esta discussão fisicamente se baseia no fato de os sólidos oferecer resistência às variações de forma, variável que é irrelevante para os líquidos. Portanto, enquanto para um fluido com massa fixa, temos

$$dU = TdS - PdV, \quad (2.32)$$

<sup>3</sup>Critérios fundamentados em um sistema macroscópico e contínuo.

para um sólido

$$dU = TdS - V_0\sigma_{ik}du_{ik}, \quad (2.33)$$

onde  $\sigma_{ik}$  e  $u_{ik}$  são os tensores de *stress* (Tensão) e *strain* (distorção), que leva em conta que a forma de um sólido pode variar por forças de cisalhamento ou perpendiculares às suas superfícies, torcendo e alongando o sólido original de volume  $V_0$ . Logo os critérios 2.13 da instabilidade da fase líquida super-resfriada não podem ser os critérios relevantes, pois estes descrevem a estabilidade de um fluido em relação à formação de outra fase fluida. Uma mostra disso está em que muitos líquidos super-resfriados não apresentam incrementos anômalos de sua compressibilidade isotérmica ( $k_T$ ) e sua capacidade calorífica a pressão constante ( $C_P$ ).

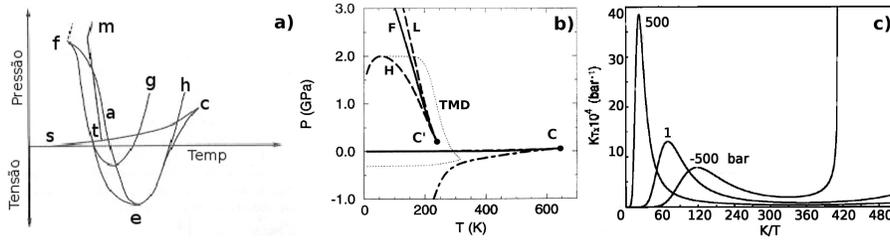


Figure 2.6: Representação esquemática das três explicações existentes para as anomalias e aparentes divergências das funções resposta de alguns líquidos. (a) A Spinodal super aquecida  $ce$  se interseca com a TMD ( $fae$ , corresponde com o mínimo das isócoras  $g,h$ ) ocasionando que a spinodal vire para converti-se no limite de estabilidade do líquido super-resfriado  $ef$ . (b) As aparentes divergências são explicadas por a cercania à spinodal do líquido mais denso  $H$  e o novo ponto crítico  $C'$ , em uma transição líquido líquido (binodal  $F$ ). (c) Variações abruptas mas finitas das funções resposta como exemplo  $k_T$ . Na Figura b) e c) a TMD não interseca a spinodal super-aquecida.[4, 44, 16]

Por outra parte, temos líquidos anômalos como a água, o Gálio, entre outros que expandem ao resfriar, apresentando comportamentos anômalos em suas funções resposta (por exemplo  $k_T$ ). Este comportamento como já foi mencionado na Introdução tem sido explicado de 3 formas diferentes que resumimos na continuação:

1. Existe uma linha spinodal contínua para líquidos super-resfriados. Esta linha é a continuação da spinodal super-aquecida e cuja mínima pressão (Tensão) acontece quando a linha super-aquecida intersecta outra linha de máxima densidade a pressão constante (TMD) no plano  $P - T$ . Esta spinodal super-resfriada é responsável das aparentes divergências ( $k_T \rightarrow \infty$ ) e representa um limite de estabilidade (Figura 2.6.a ou 1.2) . [14]
2. Existe uma transição entre dois fluidos (líquido-líquido) diferenciados por sua densidade. Tal transição termina em um ponto crítico e seus estados

estão limitados por uma spinodal. A região da spinodal que limita o estado de maior temperatura, junto com o ponto crítico são os responsáveis pelas divergências. Além disso, nesta explicação a TMD não intersecta a spinodal super-aquecida tal como é ilustrado na Figura 2.6.b (ou 1.3). [20, 84, 43, 44]

3. Finalmente, na última explicação não aparecem divergências. Nesta não temos nem uma spinodal super-resfriada nem uma transição líquido líquido, só temos um incremento abrupto das funções resposta que permanece finito. Nesta explicação a TMD também não intersecta a spinodal super-aquecida (Figura 2.6.c ou 1.5). [15, 16]

Em todos estes cenários a TMD joga um papel importante, dividindo o plano P-T em duas regiões onde o fluido tem um comportamento normal,  $\alpha_P > 0$  e um comportamento anômalo,  $\alpha_P < 0$ . Esta última é a região de maior interesse.

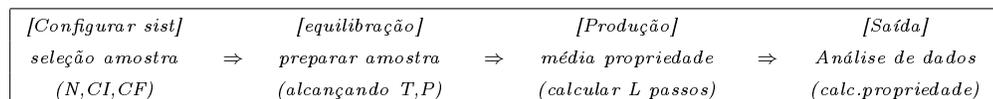
## 2.4 Simulação atomística

Finalmente concluímos este Capítulo com uma idéia geral do método de dinâmica molecular clássica utilizado neste trabalho. Para começar, podemos dizer que este é um método computacional que, como muitos, tenta modelar o comportamento das molecular em diferentes áreas do conhecimento como a química, biologia e a ciência de materiais.

Neste método o estado do sistema é especificado em termos das posições e momentos das partículas constituintes. Este conhecimento em função do tempo oferece a possibilidade de estudar muitos observáveis de interesse, possibilitando testar conceitos teóricos, comparar resultados com experimentos reais, ou determinar quantidades que são difíceis de determinar experimentalmente ou teoricamente. Em resumo, este método pode ser usado para entender uma questão geral ou para responder questões específicas sobre um dado sistema de matéria condensada.

Neste método geramos a trajetória de um sistema de  $N$  partículas clássicas pela integração numérica das equações de movimento (Newton, Lagrange, Hamilton) para um potencial interatômico específico, com certas condições iniciais ( $CI$ ) e condições de fronteira ( $CF$ ). Um exemplo deste tipo de partículas são átomos ou moléculas leves com vibração, rotação ou translação onde  $k_B T \gg h\nu$ , e  $\nu$  é a frequência vibracional.

Em geral, uma simulação de dinâmica molecular pode ser tratada como um experimento onde o fluxograma do processo é:



Neste fluxograma (experimento virtual) a essência do fluxo está no cálculo das

forças e na integração das equações de movimento. Entretanto, não seria possível obter dados para análise, se não fosse pelas condições iniciais e as condições de fronteira.

### 2.4.1 Condições de fronteira (CF)

As condições de fronteira principalmente são duas. Em primeiro lugar, condições periódicas de contorno e em segundo sistema livre. Além disso é possível misturar estas duas.

Na primeira condição, a caixa de simulação tem imagens periódicas contíguas infinitas entorno do sistema inicial. Desta maneira, uma partícula de qualquer imagem pode interagir não só com partículas da mesma imagem, mas também com partículas de imagens adjacentes (ver Figura 2.7).

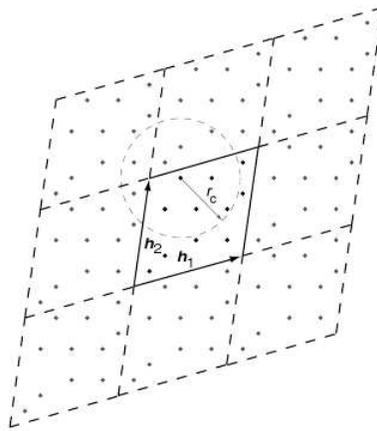


Figure 2.7: Representação esquemática das condições periódicas de contorno. O sistema de  $N$  partículas é replicado em todas as direções com os vectores  $h_1$ ,  $h_2$  e  $h_3$  que também definem a célula original. Em estas condições uma partícula interatua com partículas mais próximas que uma distancia  $r_c$ , inclusive com algumas partículas replicadas (Adaptado de Ju Li[85]).

Um sistema livre, não apresenta condições periódicas e, conseqüentemente, as partículas só podem interagir com os átomos da própria caixa, com forças externas bem definidas (gravitação,...) e com reservatórios termodinâmicos (Pressão, Temperatura,...). Finalmente o sistema misto por exemplo em forma de caixa, pode ter condições periódicas em algumas direções e não periódicas em outras.

### 2.4.2 Condições iniciais (CI)

Se lembramos que as equações de Newton são equações diferenças de segunda ordem, então é de esperar que para querer simular um sistema de  $N$  partícu-

las é preciso conhecer suas posições e velocidades inicialmente. Para sistemas cristalinos as posições podem ser fornecidas por configurações fcc, bcc, cs, etc. Para as velocidades atribuímos às diferentes partículas velocidades que obedecem uma distribuição Maxwell-Boltzmann, eliminando a velocidade do centro de massa. Esta distribuição de velocidades terá designada uma temperatura média de acordo com o princípio de equipartição da energia,

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{d k_B N}. \quad (2.34)$$

Para sistemas líquidos as melhores condições iniciais são obtidas ao fundir uma estrutura cristalina, e para sólidos amorfos o melhor é resfriar um líquido rapidamente evitando a cristalização.

### 2.4.3 Cálculo das forças

A parte da simulação que geralmente consome o maior tempo de CPU, é o cálculo da força total atuando sobre cada partícula. Evidentemente, este cálculo difere para os distintos tipos de potenciais, mas em potenciais aditivos entre pares o cálculo da força é:

$$\mathbf{f}_i = \sum_{i \neq j} \left( -\frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \Big|_{r=r_{ij}} \right) \hat{r}_{ij} = \sum_{j \neq i} \mathbf{f}_{ij} \quad (2.35)$$

onde  $\hat{r}_{ij}$  é um vector unitário entre a partícula  $j$  e a partícula  $i$ , e  $\mathbf{f}_{ij}$  a força sobre o átomo  $i$  devido ao átomo  $j$ . Onde  $\mathbf{f}_{ji} = -\mathbf{f}_{ij}$  pois  $\hat{r}_{ji} = -\hat{r}_{ij}$ , simetria que geralmente é utilizada para reduzir os tempos de computação à metade. Além de utilizar as simetrias para reduzir os tempos de cálculo, também existem técnicas eficientes para aumentar velocidade de avaliação das forças de curto<sup>4</sup> e longo alcance [86]. Por exemplo, para sistemas com interações de curto alcance é de costume utilizar um radio de corte  $r_c$  para determinar as interações intermoleculares do sistema. Este parâmetro tem que ser menor que a metade das dimensões da caixa quando trabalhamos com condições periódicas, e é escolhido de modo que o aumento deste não leva a grandes variações da energia do sistema. Também é de costume realizar uma lista de vizinhos, que é uma outra medida para reduzir o custo computacional [86, 87, 94].

### 2.4.4 Integração das equações de movimento

Neste ponto, usamos as posições e velocidades de todas as partículas no presente, com conhecimento das forças atuando sobre elas para predizer as posições no próximo passo temporal ( $\Delta t$ )

<sup>4</sup>Curto alcance significa que a energia potencial total de uma partícula é dominada por a interação com os vizinhos mais próximos que uma distancia  $r_c$ . Simbolicamente precisamos que o termo de correção  $\frac{N\rho}{2} \int_{r_c}^{\infty} dr u(r) 4\pi r^2$  seja pequeno e finito ou seja que o potencial decaia mais rápido que  $r^{-3}$ .

$$x^{3N}(t_0) \rightarrow x^{3N}(t_0 + \Delta t) \rightarrow x^{3N}(t_0 + 2\Delta t) \rightarrow \dots \rightarrow x^{3N}(t_0 + L\Delta t).$$

Este procedimento pode ser realizado por diferentes algoritmos como Verlet, leap-frog, velocity Verlet, Beeman algorithm, predictor-corrector, etc [87, 86, 88, 89, 90]. Por exemplo no algoritmo de Verlet para a velocidade, começamos com  $x^{3N}(t_0)$  e  $v^{3N}(t_0)$ , então,

$$x_i(t_0 + \Delta t) = x_i(t_0) + v_i(t_0)\Delta t + \frac{1}{2} \left( \frac{f_i(t_0)}{m_i} \right) (\Delta t)^2, \quad (2.36)$$

avaliamos  $f^{3N}(t_0 + \Delta t)$ , e depois,

$$v_i(t_0 + \Delta t) = v_i(t_0) + \frac{1}{2} \left( \frac{f_i(t_0)}{m_i} + \frac{f_i(t_0 + \Delta t)}{m_i} \right) \Delta t, \quad (2.37)$$

e assim avançamos um passo.

Estes métodos de integração em geral podem ser usados em qualquer tipo de equação de movimento em especial nas equações de Newton como já foi mostrado. No entanto, estas equações podem ser derivadas de uma Hamiltoniana e portanto conservam a energia. Por outro lado, nem sempre se trabalha com a energia de um sistema constante e sem flutuações. Este é o caso de sistemas a pressão constante ou temperatura constante, por exemplo. Para modelar sistemas sujeitos a outras condições termodinâmicas é preciso modificar as equações de movimento. Estes métodos reformulam as equações de movimento do sistema, introduzindo parâmetros e variáveis adicionais associadas a uma dinâmica fictícia do reservatório em contato (termostato Nose-Hoover). Esta dinâmica especial forma uma nuvem no espaço de fase que tem a distribuição de densidade desejada [91, 92, 93].

### 2.4.5 Cálculo de propriedades

O cálculo das propriedades pode ser realizado durante a simulação ou ao finalizar esta. Aqui nosso propósito é calcular médias de ensemble de propriedades físicas. Mas para que isso seja possível, temos que ter a possibilidade de expressar essas quantidades como função das posições e dos momentos do sistema. As possíveis propriedades para calcular, podem ser agrupadas em quatro categorias:

1. Caracterização estrutural: Por exemplo a função de distribuição radial  $g(r)$ , o fator de estrutura  $S(q)$ , etc
2. Equação de estado: Por exemplo energia livre, diagramas de fase, funções resposta como o coeficiente de expansão térmica, etc
3. Transporte: Como a viscosidade, difusividade, condutividade térmica, funções de correlação, etc.
4. Respostas fora do equilíbrio: por exemplo deformação plástica<sup>5</sup>, etc.

<sup>5</sup>Deformação permanente de um corpo que por tanto não segue a lei de Hooke.

Alguns exemplos de propriedades calculadas são a temperatura a pressão e o deslocamento quadrático médio (MSD), onde seus valores instantâneos são dados por

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{d k N} \quad (2.38)$$

$$P(t) = \frac{N k_B T(t)}{V(t)} + \frac{\sum_i^N \mathbf{r}_i(t) \bullet \mathbf{f}_i(t)}{d V(t)} \quad (2.39)$$

$$r^2(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2. \quad (2.40)$$

A última equação é uma definição enquanto as outras são propriedades clássicas baseadas no princípio de equipartição e no teorema do virial. Nestas  $N$  é o número de partículas,  $m_i$  é a massa da partícula  $i$  com velocidade  $v_i$ , posição  $r_i$  e com uma força total  $f_i$ .  $V$  representa o volume do sistema,  $k_B$  a constante de Boltzmann e  $d$  a dimensionalidade do sistema (2d ou 3d).

Além de calcular propriedades instantâneas, também é possível calcular seus valores de equilíbrio (termodinamicamente falando). Para isto deixamos que propriedades termodinâmicas instantâneas ( $P$ ,  $T$ ,  $V$ ,  $U$ , etc) se estabilizem, até flutuarem em torno de um valor médio, e calculamos a média temporal. Se assume que esta media corresponde aos valores médios medidos experimentalmente sobre escalas de tempo diferentes. Por isso é preciso que este valor não seja muito afetado ao incrementar o tempo de integração, nem por mudar as condições iniciais. Simbolicamente temos que

$$\overline{F(\mathbf{r})} = \frac{1}{t_{sim}} \int_0^{t_{sim}} dt' F(\mathbf{r}; t') = \frac{1}{t_{exp}} \int_0^{t_{exp}} dt' F(\mathbf{r}; t') \quad (2.41)$$

onde  $F$  é a propriedade de interesse,  $t_{sim}$  é o tempo para realizar a média sobre a simulação e  $t_{exp}$  e o tempo utilizado para realizar uma medida experimental. Neste procedimento, implicitamente está que os tempos de simulação devem ser da ordem ou maiores que os tempos de relaxação do sistema, estabelecendo um limite inferior à temperatura do sistema estudado <sup>6</sup>.

O leitor interessado em aprofundar-se em termodinâmica, sistemas metaestáveis e métodos de simulação é convidado a ler textos mais profundos como o Callen[81, 82], Zarate [83], Debenedetti [4], Ju Li [85], Frenkel [86], Allen [87] nos quais está baseado este Capítulo.

---

<sup>6</sup>Geralmente os tempos de relaxação aumentam conforme desce a temperatura.



## Capítulo 3

# Simulações e Resultados

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos por dinâmica molecular ao simular o Gálio ( $69.72 \text{ u.m.a}$ ) com o potencial semi-empírico de Baskes [79]. Todas as simulações foram realizadas com o código de dinâmica molecular clássico LAMMPS [94].

Em todas essas simulações, trabalhamos com condições periódicas de fronteira, um algoritmo de integração tipo Verlet para as velocidades e um tempo de integração de  $\Delta t = 1.5 \text{ fs}$ . Outros parâmetros adicionais foram um raio de corte de  $r_c = 5 \text{ \AA}$ , e alguns parâmetros dos ensembles foram  $Pdamp=1$ ,  $Tdamp=0.07$ ,  $drag=0$  (ver LAMMPS [94]).

Nosso ponto de partida em cada uma das discussões apresentadas a seguir esta na suposição que o Gálio líquido satisfaz algum dos três comportamentos expostos anteriormente para líquidos anômalos (Seções 1.1, 2.3.3), entre estes a possibilidade de o Gálio apresentar uma transição líquido-líquido.

### 3.1 Como é a spinodal superaquecida?

Se nossa suposição for certa e o Gálio apresentar uma transição líquido-líquido, então no contexto das três teorias expostas, a curva de máxima densidade TMD e a spinodal superaquecida nunca se intersectariam. Por isso nosso primeiro objetivo na procura de uma transição líquido-líquido é observar e analisar o comportamento destas duas curvas.

Com este intuito realizamos diversas simulações para identificar ambas. A primeira destas simulações consistiu em realizar expansões isotérmicas do Gálio líquido a diferentes temperaturas. Tais expansões foram realizadas mantendo o sistema em contato com um reservatório de temperatura, e mantendo o volume fixo durante um período de 61.2ps. Após este período variamos o volume da caixa, relaxamos durante 61.2ps, e repetimos o ciclo para diferentes valores do volume. Ou objetivo deste procedimento é determinar a spinodal superaquecida, encontrando pontos PVT (pressão, volume, temperatura) nos quais atingimos os limites de estabilidade (equação 2.31). Nesta condição, o sistema

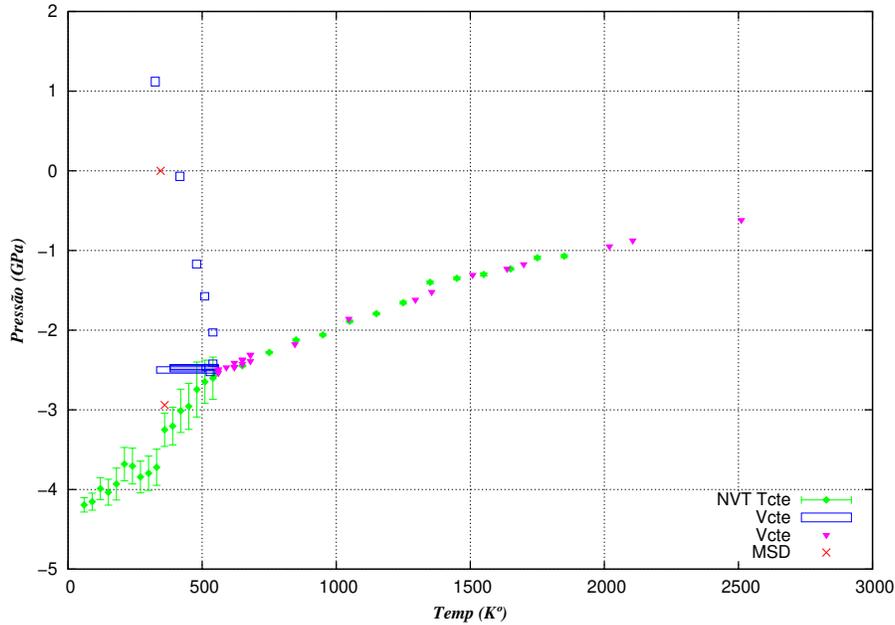


Figura 3.1: Diagrama da spinodal super-aquecida e da curva TMD obtidas com dinâmica molecular. A spinodal super-aquecida foi obtida por expansão isotérmica do Gálio líquido e o Gálio líquido super-resfriado ( $\blacklozenge$ ), e também por resfriamento do Gálio líquido a volume constante ( $\blacktriangledown$ ). A curva TMD ( $\square$ ) foi obtida também por resfriamento do Gálio líquido a volume constante, mas para valores do volume menores. Os pontos  $\times$  representam pontos de pressão e temperatura fixas nos quais foi calculado o deslocamento quadrático médio (MSD).

teria que experimentar uma descontinuidade na pressão devido à coexistência líquido-vapor. Um exemplo de tal descontinuidade para uma temperatura de 750K é apresentada na Figura (3.2a).

Este procedimento foi repetido para temperaturas de 850K, 950K, ..., 1850K com uma configuração inicial de Gálio fundido à pressão zero. Para cada uma destas simulações foi medida a pressão na qual o sistema atinge o limite de estabilidade e a coleção destes pontos (P,T) estão representados na Figura 3.1 pelos diamantes verdes( $\blacklozenge$ ). No entanto foi preciso ampliar a região estudada a regiões super-resfriadas com o propósito de ficar cada vez mais perto da curva TMD. Para isto fundimos o GaI levando-o a uma temperatura de 4550K e uma pressão de 16GPa. Relaxamos esta estrutura e, em seguida, diminuimos a temperatura a valores de 60,90,...540,550,650K mantendo o volume constante. Após disto utilizamos estes sistemas como condições iniciais para uma expansão isotérmica como foi descrita anteriormente, e novamente medimos os limites de estabilidade. Tais resultados são descritos também por diamantes verdes na

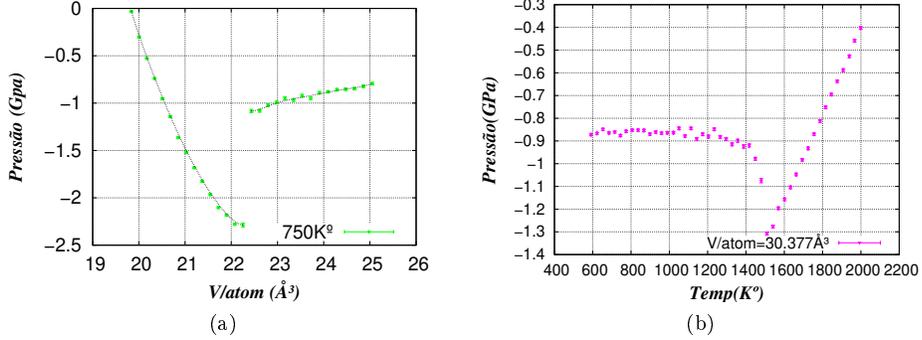


Figura 3.2: Representação gráfica dos métodos utilizados para determinar a curva spinodal líquido-vapor, métodos que minimizam as flutuações no volume ao manter o volume constante sobre cada patamar, permitindo ficar mais perto de nossa curva spinodal. (a) Expansão isotérmica do Gálio líquido a uma temperatura de 750K, e (b) resfriamento isocórico do Gálio líquido com um volume de  $30.377\text{Å}^3$  por átomo.

Figura 3.1. Para temperaturas abaixo de 540K os erros aumentam devido à lentidão da dinâmica. Mesmo assim, os resultados aparentemente indicam que a spinodal líquido-vapor não vira em algum ponto para se tornar um limite de estabilidade dos líquidos super-resfriados. Apesar disso não podemos ter certeza de isto para temperaturas muito baixas pois intuitivamente esperamos que a dinâmica do sistema seja cada vez mais lenta conforme diminui a temperatura. Desta forma é possível que estes resultados estejam afetados por esta dinâmica. Por isto realizamos outro conjunto de simulações para determinar a spinodal por um segundo caminho. Neste procedimento partimos de Gálio líquido a volume constante e em contato com um reservatório térmico. Posteriormente, resfriamos o sistema de 1152 partículas com volume constante a uma taxa média de  $\Delta T/\Delta t = 30.6K/0.12ns = 255K/ns$ , e novamente determinamos os pontos PVT nos quais o sistema alcança a spinodal ao determinar a temperatura na qual a pressão apresenta uma descontinuidade pela coexistência das fases vapor-líquido (ver Figura 3.2b).

Este mesmo procedimento foi repetido para diferentes volumes iniciais do estado líquido e a coleção de dados P-T obtidos para a spinodal por este método se encontram representados pelos triângulos magenta na Figura 3.1. Nesta é possível reconhecer a similaridade destes dados com os obtidos por uma expansão isotérmica, e esta semelhança para temperaturas superiores a 540K nos permite ter confiança na curva spinodal por ter obtido esta por dois métodos diferentes. Um exemplo da coexistência vapor-líquido obtida pelas descontinuidades descritas nos métodos anteriores é apresentada na Figura 3.3.

Apesar destes resultados ainda não temos certeza dos resultados para a spinodal a baixas temperaturas. Por isso, nosso seguinte procedimento foi determi-

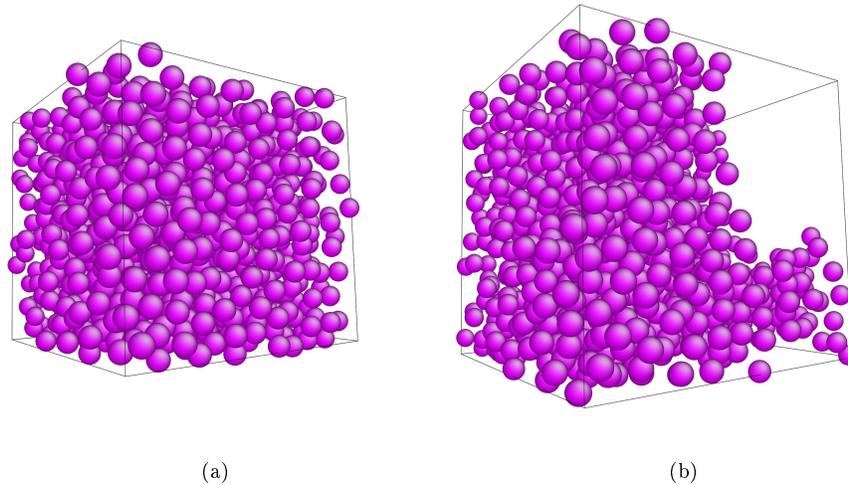


Figura 3.3: Distribuição de partículas obtida para o Gálio líquido antes e depois das discontinuidades na pressão apresentadas na Figura 3.2. (a) Gálio líquido e (b) Coexistência vapor-líquido.

nar o comportamento da curva TMD. Tal curva foi obtida levando em conta que à pressão constante ela define a temperatura na qual o sistema apresenta a máxima densidade. Equivalentemente, a volume constante representa a temperatura de pressão mínima. Deste maneira continuamos resfriando o Gálio líquido a volume constante, com volumes cada vez menores obtendo Figuras como a apresentada em 3.4. Nestas Figuras determinamos a pressão e a temperatura na qual obtemos o mínimo de pressão e representamos estes valores por quadrados azuis na Figura 3.1. Quadros que ficam mais perto da linha spinodal apresentam um maior erro, pois os mínimos de pressão (Figura 3.4) são mais difíceis de determinar.

Ao fazer a comparação da linha spinodal com a TMD, não temos muita certeza da interseção destas dois. Infelizmente, não foi possível obter mais precisão por conta das flutuações na pressão e temperatura das simulações NVT. No entanto, temos uma informação adicional ao comparar estas curvas e é um possível ponto de interseção. Se a spinodal e a TMD se intersectam, então a spinodal teria que virar no plano P-T e portanto o líquido não poderia existir para pressões e temperaturas menores ao ponto de interseção. O contrário é o caso quando estas duas curvas não se intersectam. De acordo com este raciocínio um ponto “ $x$  ( $360K$ ,  $-2.94GPa$ )” como o indicado na Figura 3.1, é um ponto chave na nossa discussão. Para obter este ponto realizamos uma expansão isotérmica de um líquido super-resfriado inicialmente a uma pressão de  $2.3GPa$  e uma temperatura de  $360K$ . Estando neste ponto fixamos a pressão

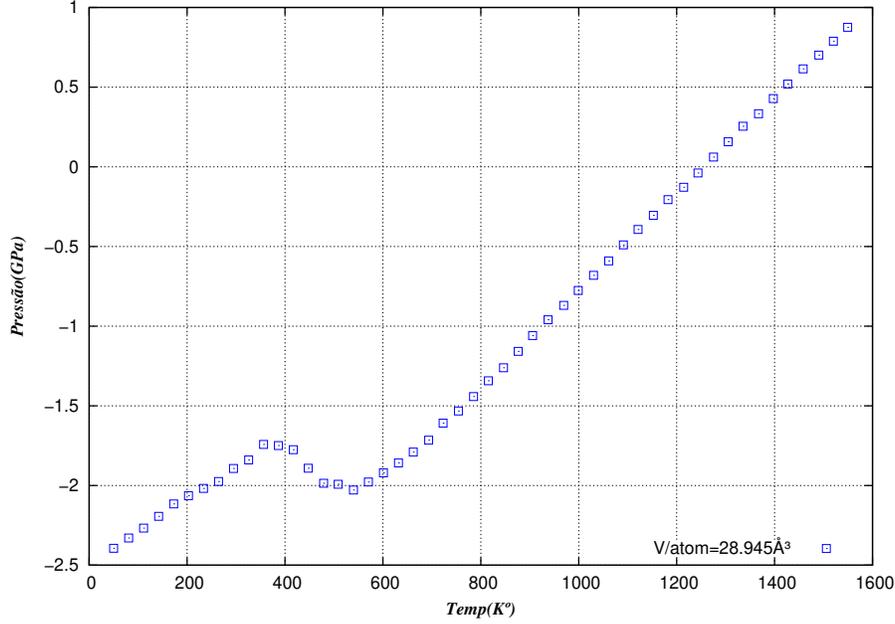


Figura 3.4: Método para a determinação da TMD ao examinar o mínimo de pressão das isócoras contínuas do Gálio líquido no plano P-T.

e a temperatura e deixamos o sistema relaxar observando seu volume e a sua difusão em função do tempo.

Os resultados obtidos neste processo são apresentados nas Figuras 3.5. Nestas é possível observar que rapidamente o volume toma seu valor de equilíbrio mantendo um valor médio em torno de  $22.5 \text{ \AA}^3$  por átomo (Figura 3.5a). Além disso, da Figura 3.5b é possível observar que o sistema também apresenta difusão, obtendo um deslocamento quadrático de  $\sim 14 \text{ \AA}^2$  em  $30 \text{ ns}$ . Ao comparar este deslocamento com a separação média entre partículas obtemos que

$$\sqrt[3]{\bar{V}} = 2.82 \text{ \AA} < 3.74 = \sqrt{MSD},$$

indicando que neste ponto o sistema se mantém no estado líquido, uma vez que durante este intervalo, cada partícula difunde mais que a separação média entre partículas.

Baseados nestes resultados podemos concluir que em nosso sistema de 1152 partículas de Gálio, modelado pelo potencial de Baskes a spinodal super-aquecida e a curva de máxima densidade não se intersectam no plano P-T.

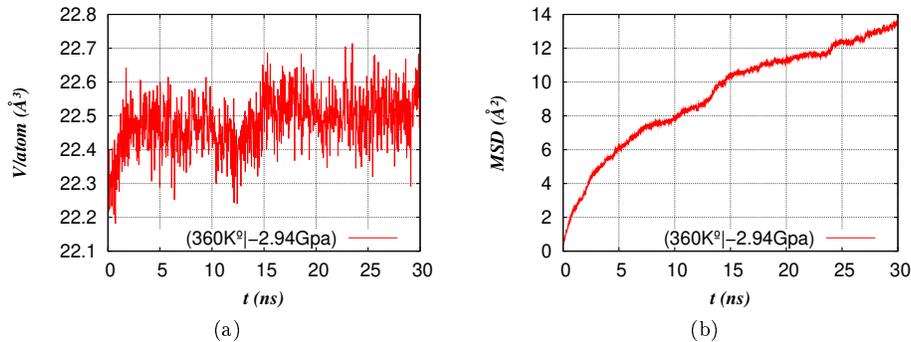


Figura 3.5: Argumento final que corrobora que no potencial de Baskes, o Gálio apresenta uma spinodal superaquecida que não vira no plano P-T, permitindo manter Gálio líquido de forma metaestável a pressões e temperaturas menores ao possível ponto de intersecção da TMD e a spinodal na Figura 3.1.

## 3.2 Procurando uma transição líquido-líquido

Apesar de saber que a spinodal e a TMD não se intersectam, ainda não é possível saber se o sistema apresenta uma transição líquido-líquido, ou é um sistema livre de singularidades. Por isso é preciso procurar a transição de primeira ordem em nosso sistema.

Para começar, se tal transição existe e seu diagrama de fase tem o mesmo comportamento que o diagrama de fase proposto por Poole para a água (Figura 2.6b), então é de esperar que o Gálio líquido apresente histerese ao realizar um resfriamento e aquecimento a pressão contante ou ao realizar uma expansão e uma compressão isotérmica (ver seção 2.3.2). Caso contrário, o sistema estaria livre de singularidades e portanto não teria uma transição líquido-líquido.

De acordo com este raciocínio, o primeiro passo a seguir é procurar histerese no Gálio líquido estável ou metaestável. Por isso a primeira simulação feita foi fundir Gálio I, e posteriormente resfriar e aquecer o Gálio líquido a pressão zero para um sistema de 1152 partículas e uma taxa de resfriamento e aquecimento de 166.6K/ns. Os resultados desta simulação se encontram representados na Figura 3.6, onde mostramos os dados obtidos pelos três processos descritos anteriormente. O processo de fundir o Gálio sólido se encontra indicado pelo símbolo (+), onde é possível observar a transição sólido líquido por uma abrupta variação no volume perto de 750K, posteriormente ao alcançar uma temperatura de 1050K o Gálio líquido foi resfriado até 50K (sinal  $\diamond$ ) e novamente aquecido até 1050K (sinal  $\square$ ). Ao realizar estes dois processos é possível observar, entre 250K e 410K, um processo de histerese característico de uma transição de primeira ordem. Esta transição que poderia estar associada a uma possível transição líquido-líquido na região super-resfriada. Se isto for correto o seguinte objetivo é verificar se o sistema à menor temperatura é um líquido e, conseqüentemente,

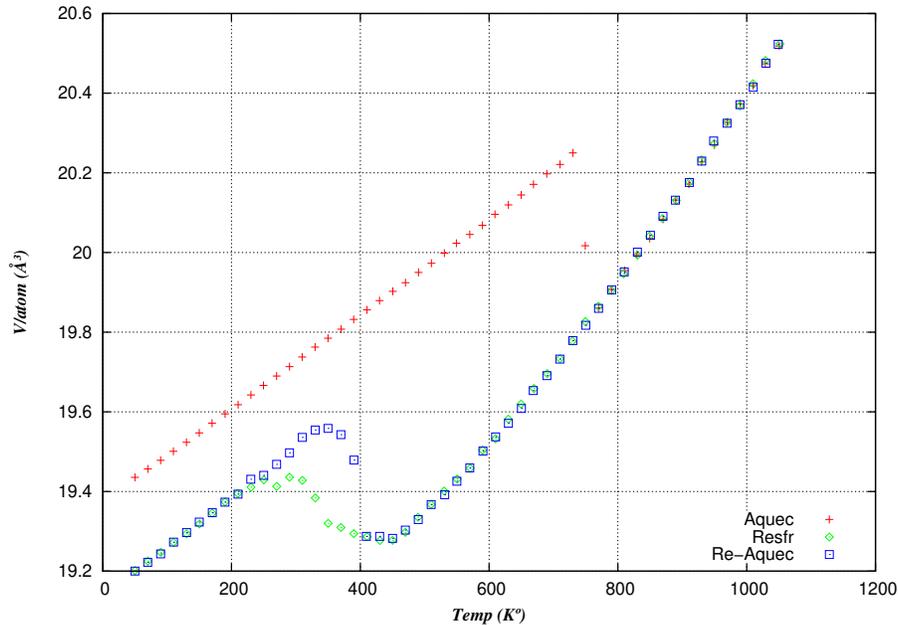


Figura 3.6: Evidência de histereses entre 250K e 410K no Gálio super-resfriado ao resfriar e re-aquecer Gálio líquido inicialmente a uma temperatura de 1050K, com uma taxa de 166.6K/ns. O símbolo (+) representa a etapa de aquecer e fundir o Gálio I, o símbolo (◇) a etapa de resfriar o Gálio líquido e o símbolo (□) a etapa de re-aquecimento.

apresenta difusão. Com este intuito foram selecionadas quatro temperaturas no processo de re-aquecimento na região da histerese. Estas quatro temperaturas foram 311.72K, 336.89K, 362.06K e 387.23K e para cada uma delas o sistema foi relaxado mantendo a pressão, o número de partículas e a temperatura fixas (NPT). A primeira grandeza que temos que observar é o comportamento do volume em função do tempo. Este comportamento é apresentado nas Figuras 3.7, que tem três características a ressaltar. A primeira são os tempos de relaxação dos diferentes sistemas em cada temperatura. Assim, por exemplo, para as duas temperaturas mais baixas foi preciso realizar uma simulação durante 720ns para obter um sistema com poucas variações em seu volume. Por outro lado, para as temperaturas de 362.06 e 387.23K o sistema só foi simulado durante 25 ns, relaxando rapidamente. Ao comparar estes sistemas a altas e baixas temperaturas o primeiro que podemos dizer é que a temperaturas mais baixas a dinâmica do sistema é cada vez mais lenta. Desta maneira, para tentar ter informação de forma eficiente para estas duas fases, o melhor é trabalhar com sistemas quentes, em nosso caso 336.89K e 387.23K. Outra característica marcante é a variação abrupta do volume com a temperatura, variação que possibilita manter a ideia de uma transição líquido-líquido de primeira ordem (ver seções 2.2.1 e 2.3.3).

Finalmente, uma última característica destas duas fases, é que a fase menos densa tem um volume molar maior que o volume da fase sólida. Portanto, a idéia de ter coexistência do Gálio líquido mais denso ( $T=362.06\text{K}$ ,  $387.23\text{K}$ ) com Gálio sólido está descartada pois uma mistura destas teria que dar um volume intermediário aos dois (seção 2.2.1). No entanto, não pode ser descartada a ideia de coexistência entre uma fase menos densa e outra fase mais densa.

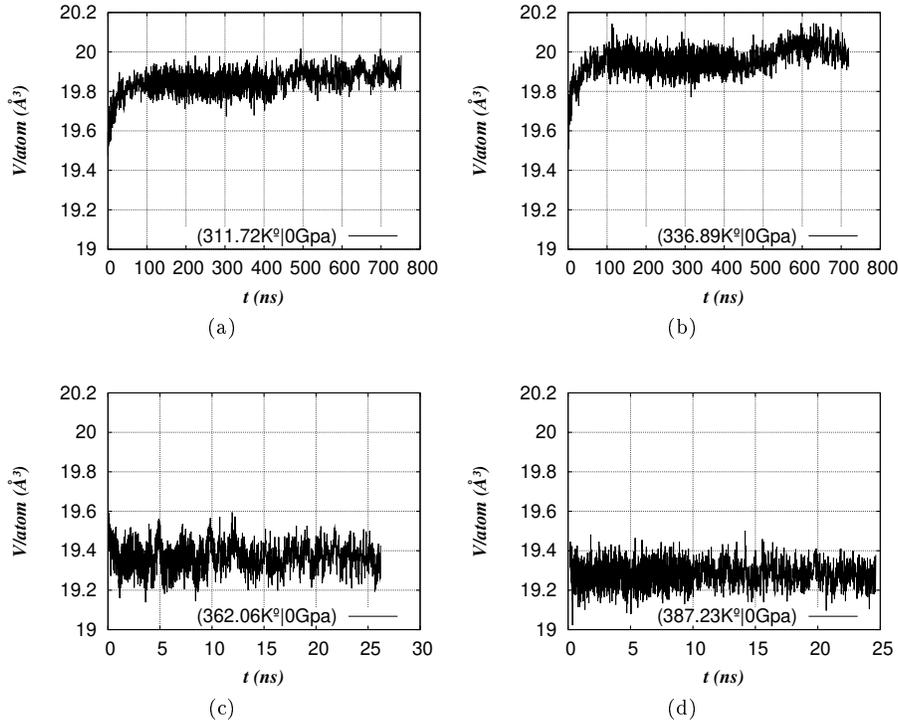


Figura 3.7: Processo de relaxação de quatro configurações de Gálio no processo de re-aquecimento em temperaturas localizadas na região com histerese. As duas configurações menos densas (a) e (b) apresentam um dinâmica lenta e um volume molar maior do que a fase sólida, adicionalmente uma descontinuidade no volume é evidente ao comparar com as duas fases mais densas (c) e (d).

Antes de proceder a verificar corroborar esta conjectura, observamos o comportamento do deslocamento quadrático médio em função do tempo do sistema à  $336.89\text{K}$  e  $387.23\text{K}$ . Na Figura 3.8 representamos estes comportamentos durante o processo de relaxação, e novamente podemos observar, ao comparar as escalas temporais e espaciais, que a dinâmica do sistema menos denso ( $336.89\text{K}$ ) é extremadamente lenta em comparação com o sistema mais denso. No entanto, apesar da lentidão o sistema menos denso consegue difundir  $\sqrt{120\text{\AA}^2} = 10.95\text{\AA}$ , e tal difusão evidentemente é maior que a separação média entre partículas

$\sqrt[3]{20\text{Å}^3} = 2.71\text{Å}$ . Portanto, se este comportamento crescente se mantém para o sistema a baixa temperatura podemos dizer do sistema menos denso que este é um líquido.

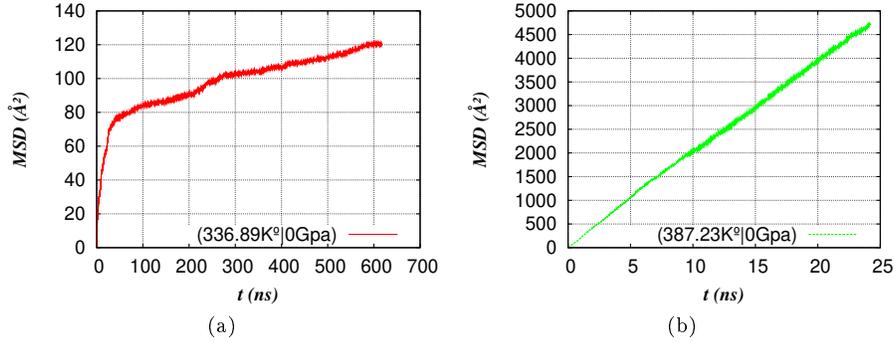


Figura 3.8: Deslocamento quadrático médio em função do tempo, para a fase menos densa (a) a uma temperatura de 336.89K e para a fase mais densa (b) a uma temperatura de 387.23K. A dinâmica do sistema menos denso é muito lenta, mas se o comportamento crescente do deslocamento quadrático se mantém, então este sistema representa um líquido com grande viscosidade.

Este líquido menos denso evidentemente é diferente do líquido mais denso. Estas diferenças estruturais podem ser observadas ao comparar a função de distribuição radial  $g(r)$ , dos sistemas a altas e baixas temperaturas. Tal comparação é realizada ao fazer uma média sobre 1000 configurações ao longo dos últimos  $1.5ns$  dos processos de relaxação apresentados na Figura 3.7. Os resultados da distribuição radial obtidos por este método são apresentados na Figura 3.9a onde é possível observar a semelhança entre as distribuições dos dois sistemas menos densos (311.72K, 336.89K) e do mesmo jeito a semelhança entre os dois sistemas mais densos. No entanto, ao comparar os sistemas menos densos com os mais densos observamos uma diferença significativa que nos permite dizer que o sistema menos denso é mais estruturado pela profundidade de seus mínimos e a altura de seus picos. Tal estrutura foi estudada ao determinar o histograma de primeiros vizinhos dos dois sistemas. Este histograma, também foi determinado ao longo dos últimos  $1.5 ns$  do processo de relaxação e sobre um total de 1000 configurações.

O histograma calculado se encontra esquematizado na Figura 3.9b e mede a proporção dos átomos com  $N$  vizinhos a uma distância que corresponde ao primeiro mínimo da  $g(r)$  e que é conhecida como a primeira camada de solvatação do líquido. Desta Figura é possível observar que a variação da densidade do sistema na transição é devida à re-estruturação interna dos líquidos. Especificamente, o líquido menos denso tem uma estrutura local com oito (8) vizinhos em sua primeira camada, enquanto o líquido mais denso tem nove (9).

Para ver dinamicamente esta re-estruturação temos que levar em conta que

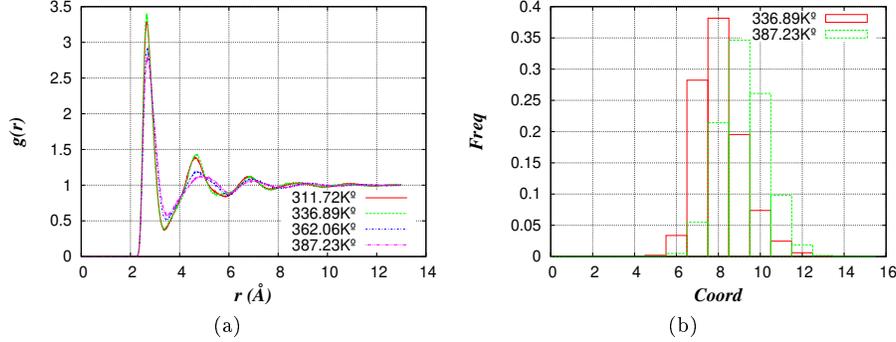


Figura 3.9: Diferenças estruturais entre a fase menos densa e a fase mais densa do Gálio super-resfriado. (a) função de distribuição radial  $g(r)$  tendo uma pequena diferença nos mínimos e máximos das duas fases. (b) Histograma de coordenação calculado na primeira camada das duas fases mostrando um cambio de coordenação de oito para nove entre a fase menos densa e a mais densa.

o sistema pode estar no início da relaxação a partir de um estado  $N$  como o indicado na Figura 2.5a. Se isto for correto, a escolha de um sistema em contato com um reservatório de pressão e temperatura (NPT) justifica o aumento do volume enquanto o sistema relaxa em direção ao estado homogêneo  $C$  (ver seção 2.3.1). Na Figura 3.10 apresentamos a distribuição radial do  $N$ -ésimo vizinho de um átomo a uma temperatura de 336.89K, 387.23K e 810K. O procedimento seguido em cada uma das Figuras foi fixar o volume do sistema durante o período de relaxação (NPT) evitando possíveis flutuações no volume e garantindo a proporção constante das diferentes fases caso de existam. Mudando esta restrição para (NVT), o sistema foi mantido durante um período de  $1.5ns$ . Usando 1000 configurações, determinamos a distribuição radial dos  $N$ -ésimos vizinhos. No primeiro caso (Figura 3.10a) o sistema à temperatura 336.89K foi relaxado durante 10.2 ns e posteriormente calculada a distribuição radial de vizinhos. Para fins de comparação também foi realizado o mesmo procedimento para duas temperaturas mais altas (387.23 K e 810K) no estágio final da relaxação (Figuras 3.10b e 3.10c). Destas três Figuras é possível observar que para temperaturas altas a distribuição dos primeiros, segundos, até décimo quartos vizinhos tem uma forma gaussiana como é de esperar de um sistema homogêneo de partículas. No entanto, ao observar o nono vizinho do sistema a 336.89K vemos que nosso sistema é uma mistura de duas fases, pois temos dois picos nesta distribuição e não um como acontece com os sistemas à maior temperatura. Estes dois picos estariam associados às fases homogêneas equivalentes às fases  $N$  e  $C$  da Figura 2.5a. Assim, ao acompanhar o processo de relaxação o sistema teria que mudar a proporção de cada fase até alcançar o estado  $C$ . Por isso também foi realizada uma medida da distribuição radial do nono vizinho em função do tempo durante o processo de relaxação. A evolução desta distribuição é apresentada na Figura

3.10d, e nesta é possível ver que o aumento no volume do sistema menos denso está associado ao incremento da nova fase em relação à antiga. Este incremento é observado na variação do primeiro e segundo pico da distribuição, mostrando que o nono vizinho na nova fase (menos densa) é obtido a uma distância maior que na fase mais densa, tal como já tinha sido encontrado no histograma de vizinhos (Figura 3.9b). Adicionalmente foi observado que este histograma não apresenta maiores mudanças depois de  $75\text{ ns}$ , mantendo um pequeno pico da fase mais densa até  $670.2\text{ ns}$  como mostra a Figura. Apesar disso, é evidente que a transição entre as duas fases de diferentes densidades é tal como se esperava de um estado metaestável numa transição de primeira ordem com as restrições de manter o número de partículas, a pressão e a temperatura fixas (NPT). O problema deste método é que é preciso aguardar o tempo necessário para a transição ocorrer, problema que talvez poderia ser acelerado extraíndo calor do sistema e forçando ao sistema a realizar a transição.

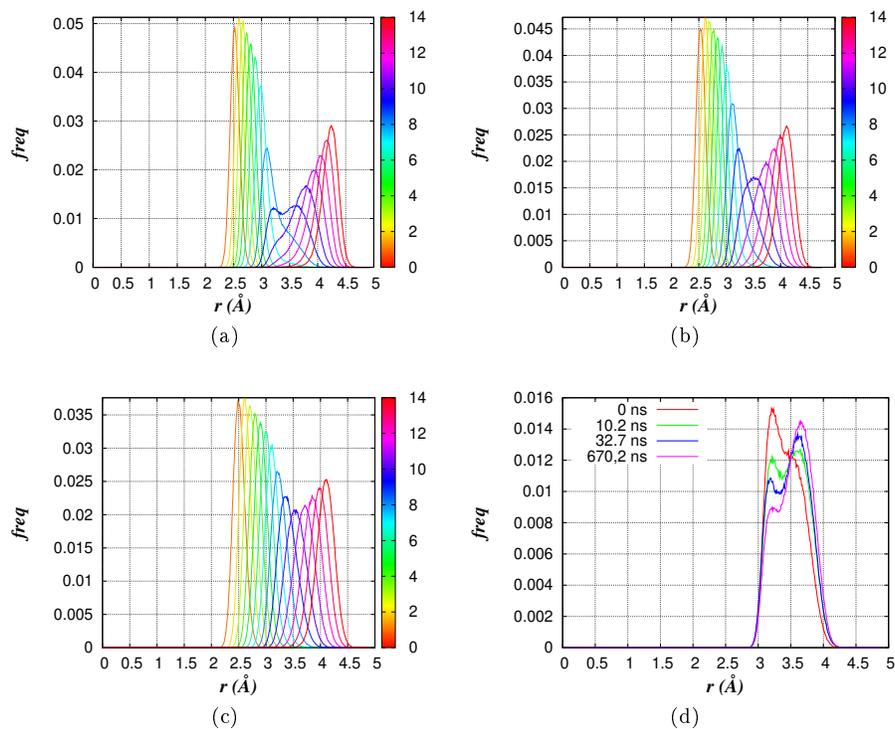


Figura 3.10: Distribuição radial dos primeiro catorze vizinhos em diferentes estágios do processo de relaxação (NPT). (a) Distribuição obtida fixando NVT aos  $10.2\text{ ns}$  após o início da relaxação da configuração em  $336.89\text{K}$ . (b) e (c) Distribuição obtida depois de relaxar o sistema a  $387.23\text{K}$  e  $810\text{K}$ . (d) Variação temporal da distribuição radial do nono vizinho durante o processo de relaxação, mostrando a transição entre as duas fases, da mais densa à menos densa.

Finalmente, depois de ter mostrado que nosso sistema demonstra histerese, que possui uma descontinuidade no volume, que o sistema menos denso difunde, e que os dois sistemas se diferenciam por suas estruturas locais, só faz falta verificar que temos um calor latente para termos certeza que a transição entre os dois estados é de primeira ordem (ver capítulo 2). Para alcançar tal objetivo seguimos o procedimento adotado por Sastry e Angel [49], como também por Jakse [51] para obter a assinatura de um calor latente (ver Figura 1.8). Neste procedimento o sistema é resfriado por extraindo calor do sistema com uma dada taxa. O resfriamento é realizado mantendo o número de partículas, a pressão e a entalpia constantes (NPH) depois de extrair uma pequena quantidade de calor. Este procedimento é repetido sobre diferentes patamares de entalpia e os resultados obtidos por este método para duas taxas de  $0.21eV/ms$  e  $2.5eV/ms$  estão representados na Figura 3.11 pelos símbolos ■ e ☉ respectivamente. Nesta Figura também apresentamos a temperatura em função da entalpia por átomo para um sistema de Gálio com 1152 partículas limitado a manter NPT fixo sobre diferentes patamares de temperatura e com uma taxa média de aquecimento (ou resfriamento) de  $166.6K/ns$ . Com esta taxa o Gálio sólido foi fundido até alcançar uma temperatura de 1050K, resfriado até 50K e novamente aquecido até 1050K. Estes três procedimentos estão representados por +, ◇ e □ respectivamente. Dos últimos dois é possível observar uma pequena inflexão com um pouco de histerese na região onde acontece a transição. No entanto, uma melhor visualização é obtida pelas simulações limitadas a manter NPH constante. Nestas simulações essa pequena inflexão é cada vez mais pronunciada com a diminuição da taxa de extração de calor, observando que para a taxa de  $0.21eV/ms$  a temperatura apresenta um comportamento não monótono associado à liberação de calor pela fase mais densa que, consequentemente, aumenta a temperatura pois o sistema precisa manter a entropia total constante em cada patamar. Por esse comportamento não monótono podemos dizer que temos um calor latente e, portanto, uma transição de primeira ordem no Gálio super-resfriado descrito com o potencial de Baskes [79]. Um último ponto a destacar na Figura 3.11 está em que o sistema relaxado a 336.89K (\*) sujeito à limitação NPT fixos, não coincide com o sistema simulado com as limitações NPH. Como já foi mencionado isto se deve ao fato de que no sistema NPT temos que aguardar a transição acontecer espontaneamente, enquanto no sistema NPH forçamos ao sistema a realizar a transição. Por outro lado, é possível que o sistema NPH a temperatura de 336.89K ainda não esteja totalmente relaxado pois o processo de liberação de calor pelo sistema mais denso talvez não tenha terminado. Tal estado final poderia ser alcançado extraindo calor com uma taxa mais lenta ou novamente relaxando o sistema mantendo NPT fixos.

### 3.3 Tem um segundo ponto crítico no Gálio?

Finalmente para testar nossa suposição de uma transição líquido-líquido descrita pelo diagrama de fase proposto por Poole (Figura 2.6b), é preciso dar

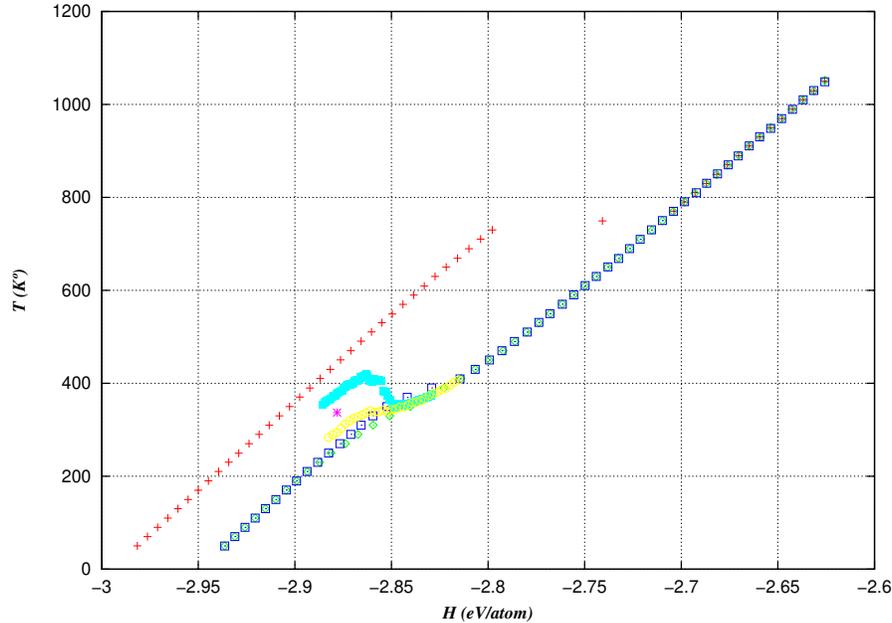


Figura 3.11: Evidência da presença de um calor latente e, portanto, de uma transição de primeira ordem no Gálio super-resfriado simulado pelo potencial de Baskes. O processo de aquecimento (+), resfriamento (◇) e re-aquecimento (□) descrito na Figura 3.6 é indicado novamente neste diagrama de temperatura em função da entalpia. Adicionalmente o estado final da relaxação (NPT) para a temperatura de 336.89K também é apresentado (\*). O ponto chave desta Figura está nos sistemas simulados no ensemble NPH, pois ao diminuir a taxa de extração de calor de 2.5eV/ms (⊙) a 0.21eV/ms (■) o sistema apresenta um comportamento não monótono característico de um calor latente.

indícios de um segundo ponto crítico. Até agora só temos certeza da existência de uma transição de primeira ordem que acontece na região super-resfriada. Entretanto, como já tem sido mencionado, se tal transição existe e é descrita pelo diagrama da Figura 2.6b nosso sistema tem que apresentar histerese quando o líquido super-resfriado é expandido e comprimido isotericamente. Agora, se a transição apresenta um ponto crítico então é de se esperar que o sistema reduza a histerese conforme se aproxime deste. Para testar essa proposta foram realizadas 4 simulações expandindo e comprimindo o Gálio super-resfriado em quatro temperaturas diferentes de 330, 360, 390 e 420K. O procedimento seguido foi fundir o Gálio sólido até alcançar uma temperatura de 4550K e uma pressão de 16GPa. Posteriormente, o sistema foi super-resfriado a uma temperatura de 330, 360, 390 ou 420K mantendo NV fixos. Em seguida, a pressão foi configurada a tomar o valor inicial de 2.5GPa. Partindo destas configurações iniciais o sistema foi expandido, variando a pressão de 2.5GPa a -2.5GPa durante 7.5ns.

Após, o sistema foi relaxado mantendo NPT fixos durante  $60ps$ . Finalmente o sistema foi comprimido, variando a pressão de  $-2.5GPa$  a seu valor inicial de  $2.5GPa$  em  $7.5ns$ . O resultado destas simulações se encontra representado nos diagramas de pressão em função do volume apresentados na Figura 3.12.

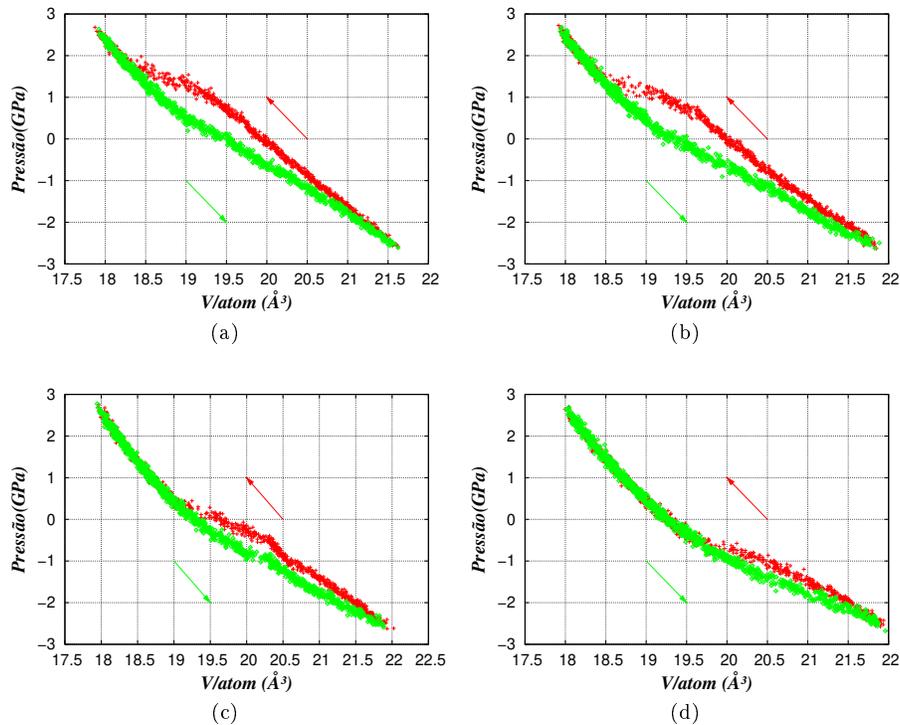


Figura 3.12: Resposta do volume molar do Gálio super-resfriado modelado com o potencial de Baskes durante compressão (setas ascendentes) e expansão (setas descendentes) isotérmica. A diminuição da histerese é um indicativo da proximidade de um ponto crítico. (a)  $330K^o$  (b)  $360K^o$  (c)  $390K^o$  (d)  $420K^o$ .

Nestes diagramas o processo de compressão está representado por pontos vermelhos enquanto o processo de expansão é representado por pontos verdes. Ao comparar esses dois processos para cada isoterma, observamos que o sistema apresenta histerese como era esperado de uma transição de primeira ordem. Agora, esta histerese diminui com o aumento da temperatura, chegando quase a zero em uma temperatura de  $420K$ . Este comportamento é um forte sinal da presença de um ponto crítico. Cálculos adicionais precisam ser realizados para a localização deste ponto no plano P-T. Uma proposta para esta localização deste ponto está em realizar expansões e compressões isotérmicas a diferentes temperaturas, com o fim de localizar a temperatura na qual a histerese desaparece totalmente, assim localizando a temperatura do ponto crítico. Por outro lado,

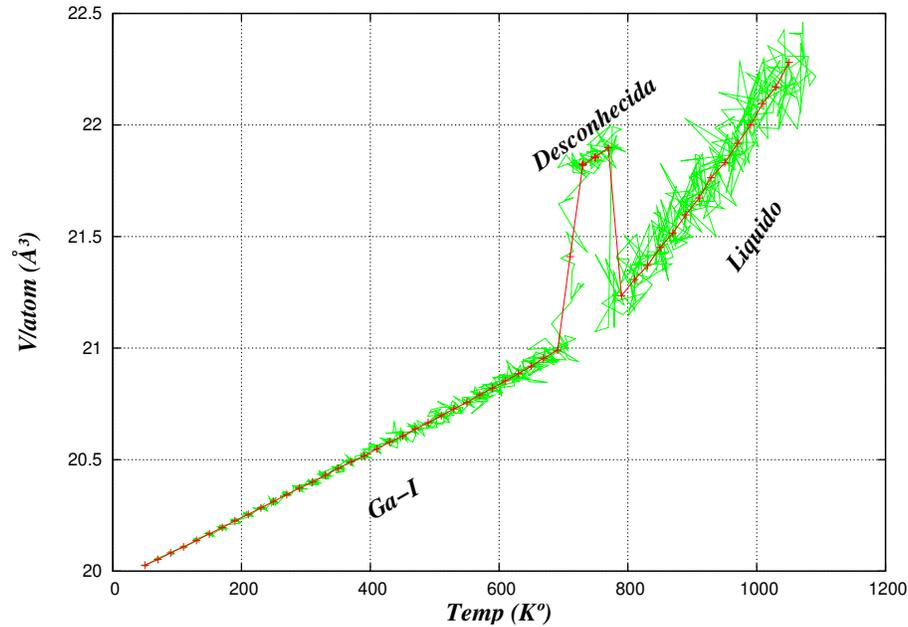


Figura 3.13: Volume molecular do Gálio em função da temperatura instantânea obtido por simulações de dinâmica molecular com um potencial MEAM [79] (linha verde). Taxa média de aquecimento de  $166.6K/ns$  para uma pressão de  $-1.6GPa$ . Linha vermelha é uma guia para o olho.

para localizar a pressão crítica uma possibilidade é resfriar e re-aquecer o Gálio líquido para diferentes pressões encontrando o valor da pressão no qual a histerese também desaparece.

### 3.4 Uma nova fase cristalina do Gálio?

Para finalizar este Capítulo mencionamos que durante o processo de busca de histerese na transição líquido-líquido diferentes simulações foram realizadas para diferentes pressões começando do estado sólido, aquecendo (fundindo), resfriando e voltando a aquecer. Durante este processo um fato curioso foi observado ao tentar fundir Gálio I com uma pressão de  $-1.6GPa$  e uma taxa de aquecimento de  $\Delta T/\Delta t = 20K/0.12ns = 166.6K/ns$ . Tal comportamento se encontra representado na Figura 3.13, e nesta é possível ver que antes do Gálio sólido fundir, existe um aumento descontínuo do volume entre um conjunto de temperaturas de 690 e 770K. A primeira idéia a pensar é que se trata de cavitação. No entanto, ao observar a Figura 3.1, notamos que este conjunto de temperaturas se encontram longe da spinodal super-aquecida, por isso essa idéia não parece ser viável. No entanto, para descartá-la totalmente observamos

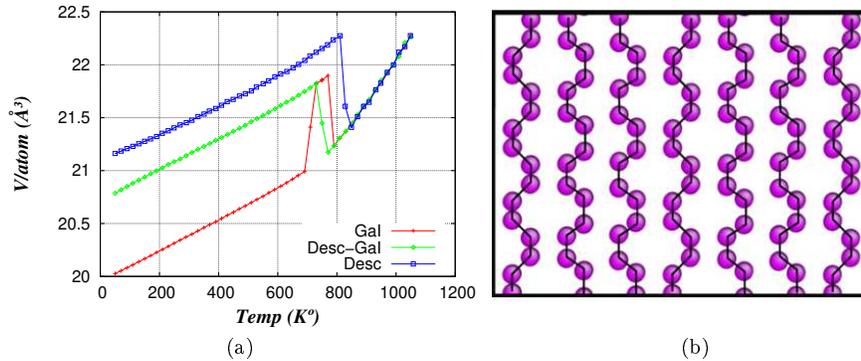


Figura 3.14: (a) Comportamento do volume em função da temperatura a uma pressão de  $-1.6\text{GPa}$  para a fase cristalina Ga-I (linha vermelha), fase desconhecida (linha azul) e uma mistura das duas fases (linha verde). (b) Relaxação da fase mista por gradientes conjugados obtida na descontinuidade do Ga-I a  $750\text{K}$ .

e comparamos as estruturas antes e depois da descontinuidade. Por exemplo, ao observar três direções perpendiculares do Gálio I obtemos visualizações semelhantes a **b**, **b**, e **d** na Figura 3.15. Agora, ao observar as mesmas três direções depois da descontinuidade a uma temperatura de  $750\text{K}$  obtemos visualizações semelhantes a **a**, **b** na Figura 3.15 e **b** na Figura 3.14. Está claro que não temos cavitação durante a descontinuidade de volume. De fato, trata-se de uma transição entre Gálio I e outra fase cristalina do mesmo. Como podemos ver da Figura 3.15d o Gálio I está caracterizado por uma disposição das partículas tipo “onda harmônica” sobre planos verticais onde as ondas em todos os planos se encontram em fase. No entanto, na estrutura a  $750\text{K}$  (ver Figura 3.14b) isto nem sempre acontece, pois temos planos em fase e planos “fora de fase” tal como é indicado pelas linhas verticais desenhadas para observar as diferenças mencionadas. De acordo com o anterior podemos conjecturar que a estrutura obtida a  $750\text{K}$  que posteriormente foi relaxada a seu mínimo local pelo método de gradientes conjugados, é uma mistura de duas fases sólidas onde uma delas é Gálio I e a outra é uma estrutura por enquanto desconhecida, onde a visualização dos três planos perpendiculares nesta fase é da forma **a**, **b**, **c** na Figura 3.15. Para fortalecer esta proposta um sistema de 144 partículas de Gálio com estas posições iniciais foi simulado submetido a uma tensão de  $-1.6\text{GPa}$  variando sua temperatura entre  $50\text{K}$  e  $1050\text{K}$  a uma taxa média de  $166.6\text{K/ns}$ . Além disso o sistema encontrado depois de relaxar por gradientes conjugados a partir da configuração a  $750\text{K}$  e  $-1.6\text{GPa}$ , também foi aquecido de  $50\text{K}$  a  $1050\text{K}$  com a mesma taxa de  $166.6\text{K/ns}$ . Os resultados obtidos nestas simulações são comparados com os resultados obtidos para Gálio I e apresentados na Figura 3.14a. Nesta Figura temos o volume molecular em função da temperatura para as três

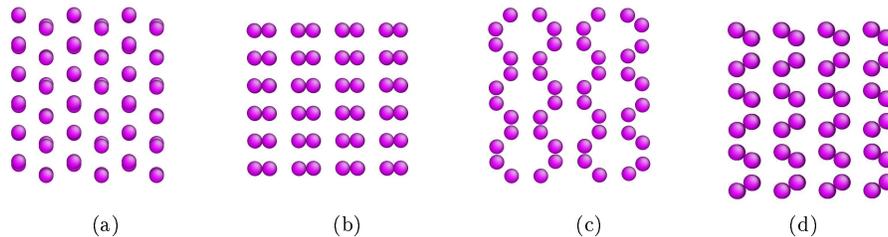


Figura 3.15: Comparação das estruturas cristalinas do Ga-I e a fase desconhecida observando que a nova fase não apresenta cavitação. Três visões perpendiculares  $(x,y,z)$  das duas fases puras são obtidas como  $(a,b,c)$  para a fase desconhecida e  $(b,b,d)$  para Ga-I.

simulações e observamos que as três configurações se mantem sólidas a temperaturas menores a  $\sim 800K$ . Adicionalmente é possível ver que o volume da fase desconhecida é maior que o volume da fase Ga I (azul), e que a descontinuidade obtida no Gálio I a  $750K$  em realidade é uma mistura da fase desconhecida com Gálio I.

Antes de prosseguir com uma análise de estabilidade, para essa fase desconhecida analisamos sua função de distribuição radial e comparamos estas com distribuições obtidas para fases conhecidas do Gálio, este procedimento foi realizado para as fases estáveis GaI [75], GaII [75, 95, 96], GaIII [95], GaIV [97], GaV [96] e para as fases metaestáveis  $\beta$  [98],  $\gamma$  [99],  $\delta$  [100]. Não foi possível realizar para a fase  $\epsilon$  [95, 101] pois sua estrutura cristalina ainda é desconhecida. Os resultados destas comparações se encontram representados na Figura 3.17 onde a fase desconhecida é descrita pela curva verde. Ao observar estas Figuras é evidente que a fase desconhecida não esta descrita por nenhuma das estruturas cristalinas conhecidas do Gálio. Portanto desta fase só podemos realizar duas conjecturas, a primeira que esta fase corresponde à fase metaestável  $\epsilon$  e a segunda que esta é uma nova fase cristalina do Gálio.

Infelizmente, não temos a possibilidade de corroborar estas conjecturas, uma vez que a fase  $\epsilon$  continua desconhecida. No entanto, uma vez que a fase  $\epsilon$  é metaestável a pressão zero, realizamos um aquecimento de nossas três configurações (GaI, mistura, desconhecida) a pressão zero para observar sua estabilidade quando a taxa de aquecimento é de  $166.6K/ns$ . Os resultado de tal aquecimento se encontram na Figura 3.16a, onde é observado que cada configuração se mantem estável e diferente até  $750K$  posteriormente cada uma delas funde no mesmo líquido.

Para obter uma maior informação da estabilidade das duas fases puras (GaI, desconhecida) foi determinada a energia por átomo como função do volume atômico através do método DFT, a pressão e temperatura nula. Estes resul-

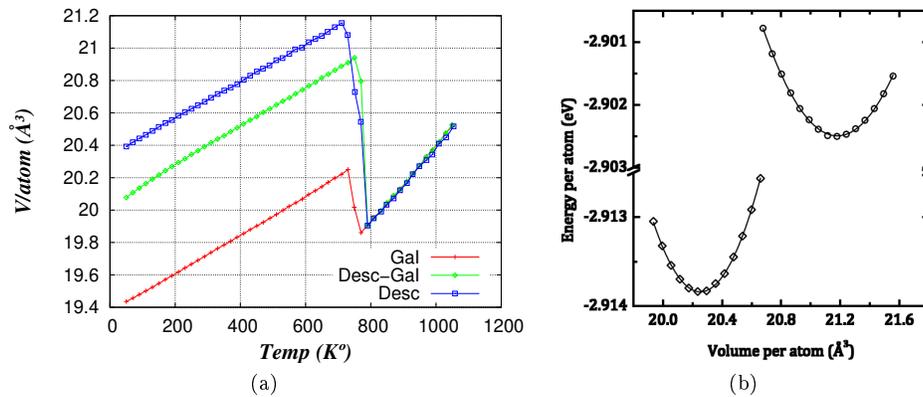


Figura 3.16: Estabilidade da fase desconhecida a pressão zero. a) Volume em função da temperatura para a fase desconhecida, Ga-I e a fase mista obtida por gradientes conjugados. b) Energia total por átomo como função do volume atômico do Ga-I ( $\diamond$ ) e a fase desconhecida ( $\odot$ ), obtida por DFT.

tados se encontram expostos na Figura 3.16b, onde os resultados para a fase Ga I estão representados por diamantes, e os resultados para a nova fase estão representados por círculos. Deste diagrama é possível ver que a nova fase é metaestável ao compará-la com a fase GaI, pois sua energia de coesão em valor absoluto é menor que a energia de coesão do Ga I. Por isso, como já tinha sido mencionado, a possibilidade de termos encontrado a fase  $\epsilon$  segue presente. Finalmente, a estrutura desta nova fase cristalina é ortorrômbica com uma simetria  $Cmcm$  (grupo espacial 63). Os detalhes dos estudos podem ser encontrados no artigo intitulado “*Prediction of a Novel Crystalline Phase of Ga by Simulation*” que foi submetido para publicação em *Physical Review B* e encontra-se no Apêndice D.

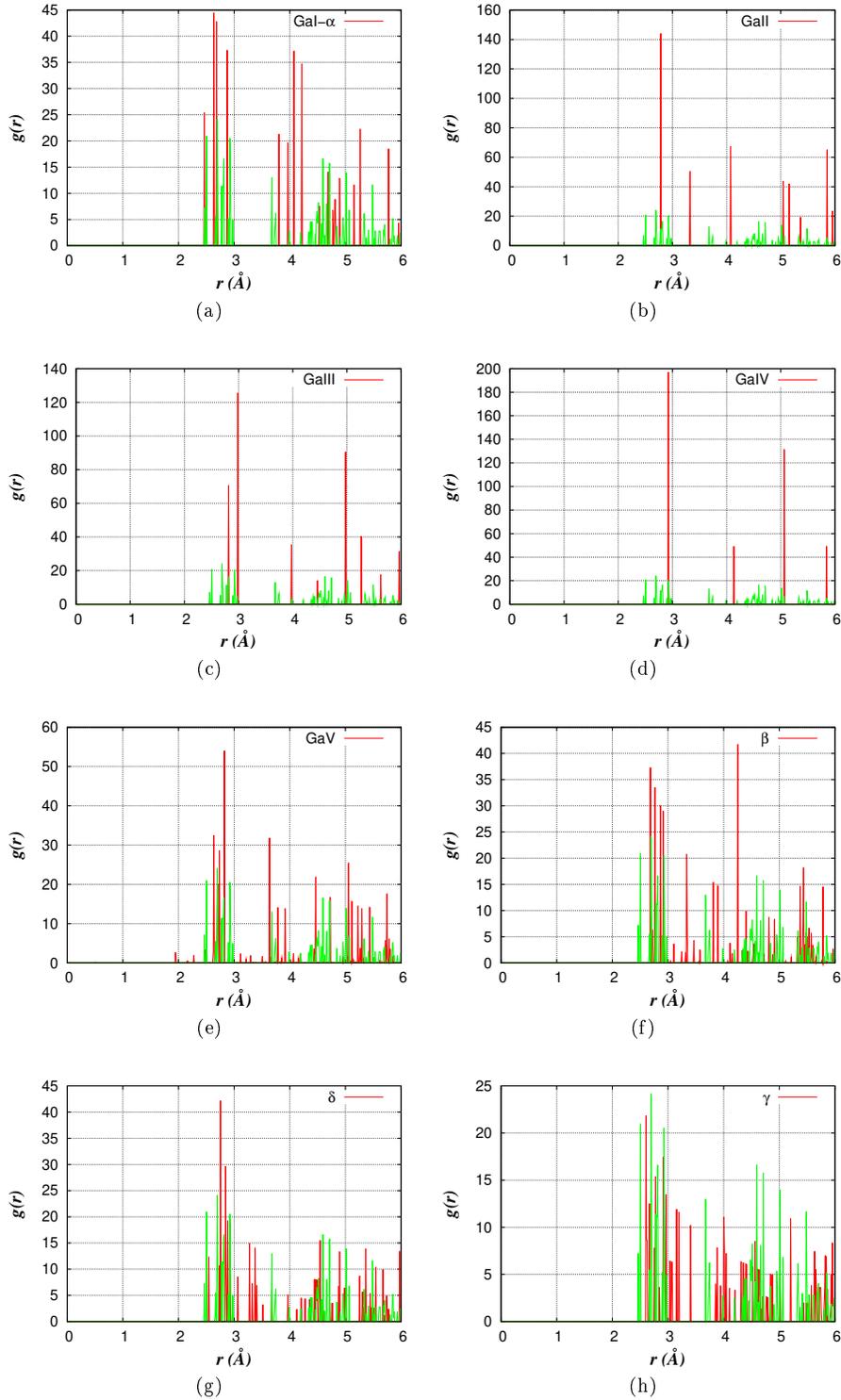


Figura 3.17: Comparação da função de distribuição radial de pares de partículas  $g(r)$  para as diferentes estruturas cristalinas conhecidas do Gálio e a fase desconhecida obtida por simulações de dinâmica molecular para o potencial MEAM[79].



## Capítulo 4

# Conclusões

Temos desenvolvido diferentes simulações com o código de dinâmica molecular LAMMPS [94], e o modelo de interação de átomos de Gálio MEAM proposto por Baskes [79]. Destas simulações com 1152 partículas de Gálio, um raio de 5Å e um passo de simulação de 1.5fs, podemos dizer que, de acordo com o potencial semiempírico estudado, o diagrama de fase do Gálio corresponde com o proposto por Poole[44], onde a spinodal superaquecida nunca reentra a baixas temperaturas para formar parte da região de pressões positivas. Ou seja:

1. Temos uma transição líquido-líquido de primeira ordem como foi finalmente corroborado nas simulações NPH onde um comportamento não monótono da temperatura em função da entalpia é a evidência da presença de um calor latente. Além disso, o processo de relaxação demonstrou que ambas fases difundem.
2. Por outra parte simulações NPT com temperatura fixa, apresentam histerese no processo de compressão e expansão. O fato de que a histerese diminui com o aumento da temperatura, sugere a presença de um ponto crítico.
3. Finalmente, encontramos uma nova fase cristalina do Gálio, através de simulações NPT no sistema tensionado a -1.6Gpa. A fase que se mantém estável a pressão zero.

Como possíveis trabalhos futuros seria interessante determinar a posição do ponto crítico, realizar estudos a primeiros princípios para determinar mudanças eletrônicas na transição, procurar transições metal-semicondutor, etc.

Também seria interessante estudar o arseneto de Gálio GaAs por suas fortes implicações tecnológicas e investigar a existência de uma transição líquido-líquido.



# Referências Bibliográficas

- [1] R.J. Speedy, C.A. Angell, *J.Phys.Chem.* 65,851(1976).
- [2] C.A.Angell, M.Oguni, W.J.Sichina. *J.Phys.Chem* 86,998(1982).
- [3] D.E.Hare, C.M. Sorensen. *J.Chem.Phys.* 84,5085(1986).
- [4] P.G.Debenedetti - *Metastable Liquids* (Princeton,1996).
- [5] C.J.Roberts, A.Z. Panagiotopoulos, and P.G. Debenedetti, *Phys. Rev. Lett.* 77, 4386 (1996).
- [6] J.H. Glosli, F.H. Ree, *Phys. Rev. Lett.* 82, 4659 (1999).
- [7] G. Franzese, M.I. Marquez, H.E. Stanley, *Phys. Rev. E* 67, 011103 (2003).
- [8] K.Tsuji, *J.Phys. Condens. Matter* 16, S989 (2004).
- [9] S.Falconi, *Phys. Rev. Lett.* 94, 125507(2005); *Phys.Rev. B* 73, 184204(2006).
- [10] P.G. Debenedetti, H.E. Stanley, *Physics Today*, 56[6], 40–46, 2003.
- [11] R. J. Speedy, *J. Phys. Chem.* 86, 982 (1982).
- [12] R.J. Speedy. *J. Chem.Phys.* 86,3002(1982).
- [13] M. C. D'Antonio and P. G. Debenedetti, *J. Chem. Phys.* 86, 2229 (1987).
- [14] P. G. Debenedetti and M. C. D'Antonio, *AIChE. J.* 34, 447 (1988).
- [15] S.Sastry, P.G. Debenedetti, F. Sciortino, H.E. Stanley, *Phys. Rev. E* 53, 6144 (1996).
- [16] L.P.N. Rebelo, P.G. Debenedetti, S. Sastr, *J.Chem.Phys.* 109,626(1998).
- [17] W.J. Gaw, R.L. Scott, *J. Chem. Thermodyn.* 3: 335 (1971).
- [18] Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, and K. I. Funakoshi, *Nature (London)* 403, 170 (2000).
- [19] L.I Aptekar, *Sov. Phys. Dokl.* 24, 993 (1979).

- [20] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann, and H. E. Stanley, *Nature (London)* 360, 324 (1992).
- [21] K.H. Smith, E.Shero, A. Chizmeshya, and G.H. Wolf, *J. Chem. Phys.* 102,6851(1995).
- [22] C.A. Angell, *Science* 267, 1924 (1995).
- [23] M. Yao and H. Endo, *J. Non-Cryst. Solids* 205-207, 85 (1996).
- [24] P.H. Poole, T. Grande, C.A.Angell, and P.F. McMillan, *Science* 275, 322 (1997).
- [25] P.H. Poole, M. Hemmati, and C.A. Angell. *Phys.Rev.Lett.* 79, 2281(1997).
- [26] S.Harrington, R. Zhang, P.H. Poole, F. Sciortino, and H.E Stanley, *Phys.Rev.Lett.* 78, 2409(1997).
- [27] H.Tanaka, *Phys. Rev. E* 62, 6968(2000).
- [28] K. Tsuji, *J. Noncryst. Solids* 117-118, 27 (1990).
- [29] G. Franzese, G. Malescio, A. Skibinsky, S.V. Buldyrev, H.E. Stanley, *Nature (London)* 409 (2001) 692.
- [30] V.V. Brazhkin, S.V. Popova, R.N. Voloshin, *High Pressure Res.* 15 (1997) 267-305.
- [31] H.Tanaka, *Phys.Rev. B* 66, 064202 (2002).
- [32] R.Kurita and H.Tanaka, *Phys. Rev. Letter*, 95, 065701 (2005).
- [33] R.Kurita and H.Tanaka, *J.Chem.Phys.* 126, 204505(2007).
- [34] S.V.Buldyrev, G.Franzese, N. Giovambattista, G.Malesco, M.R. Sadr-Lahijany, A.Skibinsky, H.E. Stanley, *Phys. A* 3004 (2002) 23-42.
- [35] A. Skibinsky, S. V. Buldyrev, G. Franzese, G. Malescio, H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* 69, 061206(2004).
- [36] H. E. Stanley and J. Teixeira, *J. Chem. Phys.* 73, 3404 (1980).
- [37] V. V. Brazhkin, R. N. Voloshin, S. V. Popova, and A. G. Umnov, *Phys. Lett. A* 154, 413 (1991).
- [38] V. V. Brazhkin, S. V. Popova, R. N. Voloshin, and A. G. Umnov, *High Press. Res.* 6, 363 (1992).
- [39] K. Yaoita et al., *ibid.* 156-158, 157 (1993); 150, 25 (1992).
- [40] G.Monaco, S. Falconi, W.A. Crichton, M. Mezouar, *Phys. Rev. Lett.* 90, 255701 (2003).

- [41] T. Morishita, Phys. Rev. Lett. 87, 105701 (2001).
- [42] Y.Senda, F. Shimojo, K.Hoshino, J.Non-Cryst. Solids 312-314(2002) 80-84.
- [43] H.E. Stanley, C.A, U.Essmann, M.Hemmati, P.H.Poole, F. Sciortino. Phys A 205 (1994) 122-139.
- [44] P.H.Poole,F.Sciortino,T.Grande,H.E. Staley, e C.A. Angell. 1994."Effect of Hydrogen Bonds on the Thermodynamics Behavior of Liquid Water." *Phys.Rev.Lett.* 73: 1632.
- [45] V.V. Brazhkin, E.L. Gromnitskaya, O.V. Stalgorova, A.G. Lyapin, Rev. High Pressure Sci. Tech. 7 (1998) 1129–1131.
- [46] H. E. Stanley, S. V. Buldyrev, M. Canpolat, O. Mishima, M. R. Sadr-Lahijany, A. Scala, and F. W. Starr, Phys. Chem. Chem. Phys. 2, 1551 (2000).
- [47] O.Mishima, H.E. Stanley. Nature 392,164 (1998).
- [48] M. Yamada, S. Mossa, H.E. Stanley, F. Sciortino, Phys. Rev. Lett. 88, 195701 (2002).
- [49] S.Sastry, C.A.Angell, Nat.Mat. 2,739 (2003).
- [50] S. S. Ashwin, U. V. Waghmare and S.Sastry., Phys.Rev.Lett. 92,175701(2004).
- [51] N.Jakse, A. Pasturel. Phys. Rev. Lett. 99,205702 (2007).
- [52] S.Ansell, S. Krishnan, J.J. Felten, D.L. Price, J. Phys. Condens. Matter 10, L73 (1998).
- [53] N. Jakse,L. Hennet, D.L.Price, S.Krishnan, T.Key, E.Artacho, B.Glorieux, A.Pasturel, M-L. Saboungi,Appl. Phys. Lett. 83, 4734 (2003).
- [54] H.Kimura, M.Watanabe, K.Izumi, T.Hibiya, D.Holland-Moritz, T.Schenk, K.R.Bauchspieß, S.Schneider, I.Egry, K.Funakoshi, K.Funakoshi, Appl. Phys. Lett. 78, 604 (2001).
- [55] K. Higuchi, K. Kimura, A. Mizuno, M. Watanabe, Y. Katayama, and K. Kuribayashi, Meas. Sci. Technol. 16, 381 (2005).
- [56] T. H. Kim, G. W. Lee, B. Sieve, A. K. Gangopadhyay, R. W. Hyers, T. J. Rathz, J. R. Rogers, D. S. Robinson, K. F. Kelton, A. I. Goldman. Phys. Rev. Lett. 95, 085501(2005).
- [57] D. W. Brenner, Phys. Rev. B 42, 9458 (1990); 46, 1948(1992).
- [58] D. W. Brenner, J. H. Harrison, C. T. White, and R. J. Colton, Thin Solid Films 206, 220 (1991).

- [59] C.J. Wu, J.N. Glosli, G.Galli, F.H. Ree, Phys. Rev. Lett. 89, 135701 (2002).
- [60] X.Wang, S. Scandolo, R. Car, Phys. Rev. Lett. 95, 185701(2005).
- [61] L. M. Ghiringhelli, J. H. Los, E. J. Meijer, A. Fasolino, and D. Frenkel, Phys. Rev. B 69, 100101 (2004).
- [62] M. Ross and F. Rogers, Phys. Rev. B 74, 024103 (2006).
- [63] G.D Mukherjee, R Boehler, Phys. Rev. Lett. 99, 225701(2007).
- [64] V.V. Hoang, N.H.T. Ang, H.Zung Phys. B 390 (2007) 17-22.
- [65] P.G. Debenedetti, F.H. Stillinger, Nature 410,259 (2001).
- [66] P. F. McMillan, Nature Mater. 1, 19–24 (2002).
- [67] R.B. Bulman, “Effective Rainfall”, Bushby, Carlisle, England (1969).
- [68] A.T.J. Hayward, “Negative pressure in liquids: Can it be Harnessed to Serve Man?” Am. Scientist, 59, 434 (1971).
- [69] L.Comez, A.D.Cicco, J.P. Itié, A.Polian, Phys. Rev. B 65, 014114 (2001).
- [70] M.Bernasconi, G.L.Chiarotti, E.Tosstti, Phys. Rev. B 52, 9988 (1995).
- [71] D. Crispa, A. Pathare, R.C. Ewell, Acta Astronautica 54 (2003) 83–101.
- [72] R.R. Moskalyk. Minerals Engineering 16 (2003) 921–929.
- [73] <http://en.wikipedia.org/wiki/Gallium#Applications>
- [74] <http://pt.wikipedia.org/wiki/G%C3%A1lio>
- [75] E. L. Gromnitskaya, O. F. Yagafarov, O. V. Stalgorova, V. V. Brazhkin, and A. G. Lyapin PRL 98, 165503 (2007).
- [76] A. Di Cicco, Phys. Rev. Lett. 81, 2942 (1998).
- [77] <http://es.wikipedia.org/wiki/Gálio#Aplicaciones>
- [78] C. Tien, E. V. Charnaya, W. Wang, Y. A. Kumzerov, and D. Michel, Phys. Rev. B 74, 024116 (2006).
- [79] M. I. Baskes, S. P. Chen, F. J. Cherne. Phys. Rev. B 66, 104107 (2002).
- [80] R.Poloni, S.D.Panfilis, A.D.Cicco, G.Pratesi, E.Principi, A.Trapananti, A.Filipponi, Phys. Rev. B 71, 184111 (2005).
- [81] H.B.Callen- Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics (2nd Edition)
- [82] H.B.Callen-Thermodynamics (4th Edition).

- [83] S.R. Zárate, G. Vega, A. Ferrat- Fundamentos Físicos de la Termodinámica (3<sup>a</sup> edición, 1976).
- [84] P.H.Poole, U.Essmann, F.Sciortino, H.E. Stanley, Phys. Rev. E 48, 4605 (1993).
- [85] Ju Li, “*HandBook of Materials Modeling*”, 565-588 (2005).
- [86] D. Frenkel, B. Smit, “Understanding molecular simulation: from algorithms to applications,” 2nd ed., Academic Press, San Diego, 2002.
- [87] M. Allen and D. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, New York, 1987.
- [88] C. Gear, Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equation, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971.
- [89] T. Schlick, Molecular Modeling and Simulation, Springer, Berlin, 2002.
- [90] M.E. Tuckerman and G.J. Martyna, “Understanding modern molecular dynamics: techniques and applications,” J. Phys. Chem. B, 104, 159–178, 2000.
- [91] Hoover, Phys Rev A, 31, 1695 (1985).
- [92] Hoover, Phys Rev A, 34, 2499 (1986).
- [93] Melchionna, Ciccotti, Holian, Molecular Physics, 78, 533-44 (1993).
- [94] <http://lammmps.sandia.gov/>
- [95] L. Bosio, J. Chem. Phys. 68, 1221 (1978).
- [96] O. Degtyareva, M. I. McMahon, D. R. Allan, R. J. Nelmes, Phys. Rev. Lett. 93, 205502 (2004).
- [97] O. Schulte, W. B. Holzapfel, Phys. Rev. B 55, 8122 (1997).
- [98] L. Bosio, A. Defrain, H. Curien, A. Rimsky, Acta Crystallographica Section B 25, 995 (1969).
- [99] L. Bosio, H. Curien, M. Dupont, A. Rimsky, Acta Crystallographica Section B 28, 1974 (1972).
- [100] L. Bosio, H. Curien, M. Dupont, A. Rimsky, Acta Crystallographica Section B 29, 367 (1973).
- [101] B. F. Soares, K. F. MacDonald, V. A. Fedotov, N. I. Zheludev, Nano Letters 5, 2104 (2005).



## Apêndice A

# Princípio de Máxima Entropia (PME)

Nosso ponto de partida são os motores reversíveis<sup>1</sup> e irreversíveis. Aqui a chave para a formulação final da segunda lei da termodinâmica é a conhecida desigualdade de Clausius.

$$\begin{aligned} \sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 & \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Ciclos que intercambiam uma quantidade de} \\ \text{calor finita } Q_i \text{ com uma fonte a Temperatura } T_i. \end{array} \right. \\ \oint \frac{dQ}{T} \leq 0 & \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Ciclos que intercambiam uma quantidade} \\ \text{infinitesimal de calor com cada uma das fontes.} \end{array} \right. \quad (\text{A.1}) \end{aligned}$$

Desigualdade apoiada na formulação da segunda lei da termodinâmica formulada para motores e refrigeradores e que em resumo estabelece que nenhum motor (refrigerador) funcionando entre dois focos térmicos<sup>2</sup> pode ser mais eficiente que um motor (refrigerador) de Carnot (reversível) que trabalhe entre os mesmos focos. Portanto com dois motores reversível ( $R$ ) e irreversível ( $I$ ) que funcionem entre os mesmos focos e absorbam a mesma quantidade de calor, o trabalho neto no motor de Carnot terá que ser maior que no motor irreversível e para isto se deve cumprir que  $|Q_{Entregado\ I}| > |Q_{Entregado\ R}|$  logo se temos a igualdade de Clausius (??) para ciclos reversíveis teríamos a desigualdade para ciclos irreversíveis, tendo em conta que em um ciclo os motores absorvem e entregam calor de focos térmicos a altas e baixas temperaturas.

A importância desta desigualdade radica na informação dos processos reversíveis e irreversíveis (não só dos ciclos) oculta em ela. Por exemplo em um

---

<sup>1</sup>Um processo é reversível se o sistema e seus arredores podem ser restaurados a seus respectivos estados iniciais

<sup>2</sup>Foco térmico ou fonte térmica é um corpo que não varia sua temperatura independente do calor entregue ou extraído.

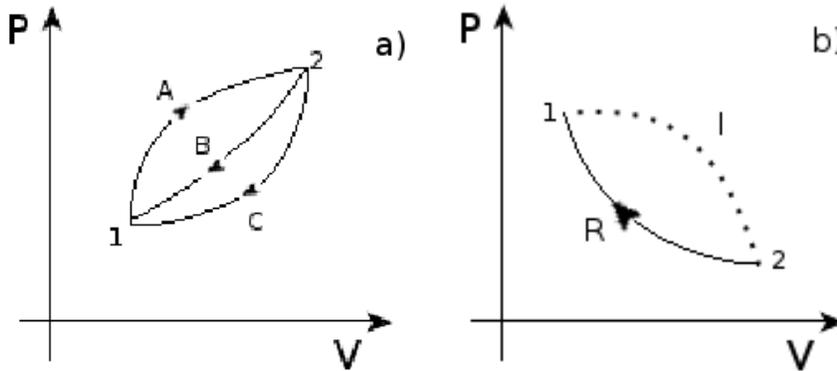


Figura A.1: Representação de dois ciclos termodinâmicos. (a) a direita temos a representação dum ciclo reversível e (b) a esquerda temos a representação de um ciclo irreversível cuja parte irreversível esta representada pela linha pontilhada indicando que esta não pode ser representada no plano P-T pois seus estados intermédios não são estados de equilíbrio termodinâmico.

processo reversível (A) um sistema que se encontra em um estado de equilíbrio (1) é levado a um estado de equilíbrio (2) e regressado ao estado inicial mediante dois processos reversíveis diferentes B e C (ver Figura A.1.a). Para cada ciclo AB e AC a igualdade de Clausius é satisfeita pois o ciclo completo é reversível

$$\begin{aligned} \left( \int_1^2 \frac{dQ}{T} \right)_A + \left( \int_2^1 \frac{dQ}{T} \right)_B &= 0 \\ \left( \int_1^2 \frac{dQ}{T} \right)_A + \left( \int_2^1 \frac{dQ}{T} \right)_C &= 0 \end{aligned}$$

Ao comparar estas equações obtemos que

$$\Delta S_{2 \rightarrow 1} = \left( \int_2^1 \frac{dQ}{T} \right)_B = \left( \int_2^1 \frac{dQ}{T} \right)_C \quad (\text{A.2})$$

Logo, chegamos á conclusão que a integral  $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$  tem um valor independente do processo sempre que este seja efetuado de forma reversível. Se a esta integral a chamamos  $\Delta S$  podemos chegar á conclusão que S é uma função de estado<sup>3</sup> pois  $\Delta S$  não depende da trajetória seguida. Tal função de estado a

<sup>3</sup>O valor de uma função de estado só depende do estado termodinâmico em que se encontra o sistema sem importar como chego a este.

chamaremos entropia e sua variação só pode ser calculado através de processos reversíveis, por isso para calcular a variação de entropia em um processo irreversível qualquer, imaginamos um o mais processos reversíveis levando o sistema do mesmo estado inicial ao mesmo estado final e calculamos  $\Delta S$  sobre estes processos reversíveis. Em outras palavras a integral  $\left(\int_1^2 \frac{dQ}{T}\right)_{Irrev}$  sobre um processo irreversível não avalua os câmbios de nossa função de estado entropia, não obstante esta sempre pode ser calculada sobre qualquer processo reversível e irreversível. Por exemplo suponhamos um sistema isolado<sup>4</sup> efetua um processo irreversível de um estado 1 a um estado 2 representado em la Figura (A.1.b), se regressamos o sistema a seu estado inicial mediante um processo reversível, o ciclo total é irreversível, porque um dos processos é irreversível. Então segundo a desigualdade de Clausius se tem que:

$$\left(\int_1^2 \frac{dQ}{T}\right)_{Irrev} + \left(\int_2^1 \frac{dQ}{T}\right)_{Rev} < 0$$

Mas  $\left(\int_1^2 \frac{dQ}{T}\right)_{Irrev} = 0$  pois o processo irreversível esta isolado e portanto não temos intercambio de calor. Logo a desigualdade se reduz a

$$\Delta S_{2 \rightarrow 1} = S_1 - S_2 = \left(\int_2^1 \frac{dQ}{T}\right)_{Irrev} < 0$$

Pois a integral é avaliada sobre um processo reversível. Desta maneira a entropia no estado 2 é maior que no estado 1 ( $S_2 > S_1$ ) indicando que em um processo irreversível isolado a entropia aumenta. Finalmente se o sistema estudado não é isolado e interatua com outros sistemas, então é possível considerar um novo sistema isolado composto do sistema original e os sistemas com os quais interatua, deste jeito um processo irreversível neste sistema aumentara a entropia. Neste novo sistema o cambio total de entropia é a suma dos câmbios de entropia de cada sistema que compõe o sistema total , como é de esperar da definição dada pela equação A.2.

## A.1 Postulados Modernos

Depois desta breve contextualização estamos prontos para estabelecer dois postulados essenciais no estudo termodinâmico das transições de fase e dos sistemas em equilíbrio.

### A.1.1 Postulado 1.

Existe uma função de estado  $S$  de parâmetros extensivos chamada entropia, esta função esta definida para qualquer sistema composto e para todos os estados de

<sup>4</sup>Fronteira rígida, adiabática e impermeável impedindo a realização de trabalho , intercambio de calor e partículas por ou sobre o sistema.

equilíbrio com a seguinte propriedade. Os valores assumidos pelos parâmetros extensivos (em equilíbrio) na ausência de restrições internas são aqueles que maximizam a entropia sobre todos os possíveis estados permitidos.

De maneira equivalente podemos dizer que em um sistema isolado fora do equilíbrio com processos adiabáticos espontâneos, a entropia tem que aumentar para alcançar o estado de equilíbrio. Estes processos podem acontecer sobre sistemas isolados ao remover um restrição interna, por exemplo ao eliminar uma membrana semipermeável ou uma partição rígida.

Outra formulação deste postulado poderia ser que se um sistema isolado sem restrições internas está em equilíbrio, então qualquer flutuação ou cambio sobre o sistema ainda isolado tem que levar a uma diminuição na entropia (ou nenhum cambio em entropia). Em símbolos,

$$[\Delta S]_{U,V,N} \leq 0, \quad (\text{A.3})$$

Onde  $S$ ,  $U$ ,  $V$  e  $N$  denotam respectivamente a entropia, energia, volume, e número de moles do sistema.

### A.1.2 Postulado 2.

A entropia de um sistema composto é aditiva sobre os sistemas constituintes. A entropia é uma função contínua, diferenciável e monotonamente crescente com a energia.

## A.2 Equilíbrio térmico e mecânico

Nesta seção pretendemos apresentar algumas interessantes implicações do princípio de máxima entropia, em especial que a entropia é um extremo ( $dS=0$ ) para sistemas em equilíbrio.

Antes de ver as implicações desta condição é preciso definir alguns parâmetros intensivos como a temperatura e a pressão de um sistema. Nossa definição intuitiva se encontra sustentada no fato que a variação da energia de um fluido de massa constante está dada por

$$dU = TdS - PdV$$

Ou seja que

$$\begin{aligned} \frac{1}{T}(U, V, N) &= \frac{\partial S}{\partial U}_{V,N} \\ \frac{P}{T}(U, V, N) &= \frac{\partial S}{\partial V}_{U,N} \end{aligned}$$

onde  $S, U, T, V, P, N$  representam a entropia, energia, temperatura, volume, pressão e o número de moles do sistema.

Com estas definições e com o fato de que a entropia é um extremo, podemos considerar um sistema fechado composto por dois subsistemas separados por uma parede móvel, diatérmica e impermeável<sup>5</sup>. Por tanto temos que

$$dU^1 + dU^2 = 0 \quad (\text{A.4})$$

$$dV^1 + dV^2 = 0 \quad (\text{A.5})$$

Onde os sobrescritos 1 e 2 etiquetam cada subsistema. Ademais um processo infinitesimal virtual consistindo de uma transferência de calor e deslocamento das paredes teria uma variação na entropia dada por

$$dS = \left( \frac{\partial S^1}{\partial U^1} \right)_{V^1, N^1} dU^1 + \left( \frac{\partial S^1}{\partial V^1} \right)_{U^1, N^1} dV^1 + \left( \frac{\partial S^2}{\partial U^2} \right)_{V^2, N^2} dU^2 + \left( \frac{\partial S^2}{\partial V^2} \right)_{U^2, N^2} dV^2 \quad (\text{A.6})$$

Onde tivemos em conta que a entropia é aditiva. Finalmente se a entropia total do sistema é um extremo ( $dS=0$ ), teríamos para estes processos infinitesimais que

$$dS = \left( \frac{1}{T^1} - \frac{1}{T^2} \right) dU^1 + \left( \frac{P^1}{T^1} - \frac{P^2}{T^2} \right) dV^1 = 0 \quad (\text{A.7})$$

onde tivemos em conta as equações A.4, A.5 e A.6. E como esta expressão deve desaparecer para variações arbitrárias e independentes de  $dU^1$  e  $dV^1$ , então temos que ter

$$\begin{aligned} \frac{1}{T^1} - \frac{1}{T^2} &= 0 \\ \frac{P^1}{T^1} - \frac{P^2}{T^2} &= 0 \end{aligned}$$

onde temos o caso particular  $dV^1 = 0$  para uma parede fixa diatérmica, pois a variação de energia só poder ser por transferência de calor, neste caso obtemos que

$$\frac{1}{T^1} - \frac{1}{T^2} = 0$$

Por outra parte se a parede é móvel e adiabática então a variação da energia em cada subsistema é da forma

$$dU^1 = -P^1 dV^1; \quad dU^2 = -P^2 dV^2, \quad (\text{A.8})$$

<sup>5</sup>Que não permite o fluxo de matéria entre os sistemas.

por tanto ao substituir na equação A.6 a quantidade  $dS$  desaparece como é de esperar pois  $S^1$  e  $S^2$  se mantem constante pois não temos intercambio de calor entre os subsistemas. Assim não temos informação alguma do equilíbrio dos subsistemas, não obstante este problema pode ser solucionado tendo em conta que a energia e o volume total do sistema são constantes A.4, A.5, deste jeito ao substituir as equações A.8 em A.4 temos que

$$P^1 = P^2$$

Condição que também pode ser inferida do princípio de mínima energia apresentado na próxima seção.

Em resumo quando dois sistemas se encontram em contacto por uma parede diatérmica a condição de equilíbrio térmico é que suas temperaturas sejam iguais, se ademais a parede é móvel então também suas pressões são iguais, e finalmente se temos uma parede adiabática e móvel o que podemos dizer dos dois sistemas em equilíbrio é que suas pressões são iguais.

### A.3 Formulações equivalentes do PME

No obstante a desigualdade 2.1 é uma condição necessária e suficiente para o equilíbrio. Experimentalmente nem sempre queremos trabalhar com um sistema de  $U$ ,  $V$ ,  $N_i$  constante e isolado. Por exemplo resulta interessante trabalhar com sistemas a temperatura constante e pressão constante ou outros sistemas com volume constante e temperatura constante, entre outros. Por isso é preciso reformular nosso princípio de máxima entropia em formas equivalentes para sistemas com diferentes restrições de Temperatura, entropia, pressão, volume, etc.

Para começar afirmaremos que o princípio de máxima entropia que afirma que “O valor de equilíbrio de um parâmetro interno sem restrições é tal que maximiza a entropia para um dado valor da energia total” é equivalente a um princípio de mínima energia expressado assim: “O valor de equilíbrio de um parâmetro interno sem restrições é tal que minimiza a energia para um dado valor de entropia total.”[81], simbolicamente

$$[\Delta U]_{S,V,N} \geq 0$$

Para provar esta afirmação assumamos, que um sistema se encontra em equilíbrio mas sua energia não é a mais pequena para um dado valor de entropia. Por tanto é possível extrair energia do sistema (em forma de trabalho) mantendo a entropia total constante, posteriormente é possível retornar esta energia ao sistema em forma de calor, e por tanto a entropia do sistema tem que aumentar ( $dQ = TdS$ ). O resultado final é um sistema com a mesma energia inicial e uma entropia maior, o qual é inconsistente com o princípio de máxima entropia pois o sistema se encontrava inicialmente em equilíbrio. Portanto é preciso concluir que o sistema inicial em equilíbrio tem que ter a mínima energia possível correspondente com seu valor de entropia.

Outras possíveis formulações equivalentes podem ser propostas se o sistema interatua com agentes externos, como por exemplo grandes reservatórios. Um destes pode ser, um reservatório térmico<sup>6</sup>, o qual não realiza trabalho e interage com o sistema através de uma fronteira rígida e impermeável. Outro reservatório de interesse é o mecânico<sup>7</sup>, neste reservatório o sistema aumenta ou diminui sua energia unicamente por trabalho intercambiado com o reservatório. Para cada um dos diferentes casos no qual o sistema estudado interatua ou não com algum ou os dois reservatórios, temos que o conjunto inteiro se encontra isolado.

Nosso primeiro caso de interesse é quando o sistema estudado interatua<sup>8</sup> com o reservatório de calor. Neste caso a temperatura do sistema e do reservatório são iguais, a energia total do sistema e reservatório são constantes, e se o conjunto se encontram em equilíbrio e isolado, então qualquer variação da entropia total tem que decrescer ou permanecer constante, deste jeito temos que

$$\Delta S + \Delta S^\tau \leq 0, \quad (\text{A.9})$$

$$\Delta U + \Delta U^\tau = 0, \quad (\text{A.10})$$

Onde o reservatório térmico é denotado pelo sobrescrito  $\tau$ , e o sistema de interesse não tem sobrescrito. Adicionalmente tivemos em conta que a entropia e a energia é aditiva para os dois sistemas. Logo como o reservatório não realiza trabalho temos que o cambio em sua energia esta dada por

$$\Delta U^\tau = T \Delta S^\tau \quad (\text{A.11})$$

e finalmente substituindo A.11 entre A.10, multiplicando A.9 por T e subtraendo, obtemos que

$$\Delta U - T \Delta S \geq 0, \quad (\text{A.12})$$

que é a condição de equilíbrio de um sistema com temperatura, volume e Número de moles fixo. Definindo  $A=U-TS$ , temos

$$[\Delta A]_{T,V,N} \geq 0. \quad (\text{A.13})$$

Ou seja, em equilíbrio a energia de Helmholtz (A) de um sistema impermeável é um mínimo com respeito a estados resultantes de variações que não cambiem seu volume nem temperatura.

Outro sistema de interesse é um sistema de temperaturas e pressão constante, este sistema pode ser pensado como um sistema que interage com um

<sup>6</sup>Um reservatório térmico ou de calor, é uma fonte reversível de calor tal que é um sistema contido por paredes rígidas e impermeáveis, e caracterizado por tempos de relaxação curtos. O único possível fluxo de energia para um reservatório térmico é da forma  $dU=dQ=TdS$ .

<sup>7</sup>Um reservatório de trabalho permite o intercambio de energia entre dois sistemas só através de trabalho adiabático, este esta caracterizado por estar contido em paredes adiabáticas, impermeáveis e por ter tempos de relaxação demasiado curtos.

<sup>8</sup>A parede que permite o fluxo de energia entre dois sistemas é conhecida como não adiabática ou diatérmica.

reservatório de calor e um de trabalho através de uma parede impermeável, não adiabática com o reservatório de calor, e móvel com o reservatório de trabalho. Novamente se este conjunto de sistemas se encontra isolado e em equilíbrio. Então qualquer variação sobre o sistema tem que diminuir a entropia total, mantendo a energia e o volume total constante, ou seja

$$\begin{aligned}\Delta S + \Delta S^\tau &\leq 0, \\ \Delta U + \Delta U^\tau + \Delta U^\pi &= 0,\end{aligned}\tag{A.14}$$

$$\Delta V + \Delta V^\pi = 0.\tag{A.15}$$

Neste caso o reservatório mecânico é denotado pelo sobrescrito  $\pi$ . Além disso tivemos em conta que o reservatório térmico mantém seu volume constante e o reservatório mecânico mantém sua entropia constante. Lembrando que um cambio de energia do reservatório térmico é dado pela equação A.11 em quanto o cambio no reservatório mecânico é dado por

$$\Delta U^\pi = -P\Delta V^\pi = P\Delta V\tag{A.16}$$

podemos substituir A.11 e A.16 em A.14 e subtrair A.9 multiplicado por T, obtendo que

$$\Delta U - T\Delta S + P\Delta V \geq 0\tag{A.17}$$

definindo  $G=U-TS+PV$ , teríamos que

$$[\Delta G]_{T,P,N} \geq 0.\tag{A.18}$$

Ou seja que em equilíbrio para nosso sistema de interesse, a energia de Gibbs (G) é um mínimo com respeito a qualquer dos estados resultantes de variações que não cambiem sua pressão o temperatura.

Finalmente se nosso sistema só interatua com o reservatório mecânico e não com o reservatório de calor, então a entropia a massa e o volume do sistema inteiro permanecem constantes, e novamente se consideramos variações longe dos estados de equilíbrio para um dado estado, teríamos que a energia do sistema composto teria que aumentar o permanecer igual, ou seja

$$\begin{aligned}\Delta U + \Delta U^\pi &\geq 0, \\ \Delta V + \Delta V^\pi &= 0.\end{aligned}\tag{A.19}$$

Onde o cambio de energia do reservatório mecânico esta dado pela equação A.16, e por tanto substituindo na equação A.19, temos

$$\Delta U + P\Delta V \geq 0,\tag{A.20}$$

e definindo  $H=U+PV$ , teríamos que

$$[\Delta H]_{S,P,N} \geq 0, \quad (\text{A.21})$$

que em resumo diz, que a entropia de um sistema fechado é um mínimo respeito aos estados resultantes das variações que não mudem sua pressão nem sua entropia.



## Appendix B

# Relação de Gibbs-Duhem

Em acordo com a primeira lei da termodinâmica temos que

$$dU = TdS - PdV + \mu_1 dN_1 + \dots + \mu_n dN_n = TdS + \sum_{j=1}^{n+1} P_j dX_j, \quad (\text{B.1})$$

Não obstante dada a aditividade da energia(ou entropia), sempre é possível replicar um sistema um número  $\lambda$  de vezes, e nossa energia (ou entropia) serão  $\lambda$  vezes o valor de um de estes subsistemas originais. Simbolicamente temos que

$$\begin{aligned} S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_n) &= \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_n) \\ U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_n) &= \lambda U(S, V, N_1, \dots, N_n) \end{aligned}$$

se posteriormente derivamos esta equação com respeito a  $\lambda$ , temos que

$$\frac{\partial U(\dots \lambda X_k \dots)}{\partial(\lambda S)} S + \dots + \frac{\partial U(\dots \lambda X_k \dots)}{\partial(\lambda X_j)} X_j + \dots = U(S, X_1, \dots, X_{n+1}).$$

Onde esta equação é satisfeita para qualquer  $\lambda$  e em especial  $\lambda = 1$ , tomando a forma

$$U = \frac{\partial U}{\partial S} S + \dots + \frac{\partial U}{\partial X_j} X_j + \dots = TS + \sum_{j=1}^{n+1} P_j X_j. \quad (\text{B.2})$$

Sem embargo como esta relação é satisfeita sempre, então sua forma diferencial tem que estar de acordo como a primeira lei B.1, logo tomando a diferencial de B.2, obtemos

$$dU = TdS + SdT + \sum_{j=1}^{n+1} P_j dX_j + \sum_{j=1}^{n+1} X_j dP_j$$

e por comparação com B.1, encontramos a conhecida relação de Gibbs-Duhem

$$SdT + \sum_{j=1}^{n+1} X_j dP_j = 0,$$

que para sistemas puros (uma componente), tem a forma particular

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0$$

ou

$$d\mu = -sdT + vdP$$

que nos diz que a variação do potencial químico<sup>1</sup>, temperatura e pressão não são independentes. Em vista disso sempre é possível calcular a variação de uma delas em função das outras dois.

---

<sup>1</sup>Para o caso particular de sistemas puros temos que  $\mu = G/N = (U - TS + PV)/N$ , onde  $N$  é o número total de partículas.

## Apêndice C

# THE MODIFIED EMBEDDED ATOM METHOD (MEAM)

Neste apêndice apresentamos as ferramentas principais para entender o método semi-empírico MEAM o qual foi utilizado no estudo do Gálio apresentado nesta Teses. Um desenvolvimento matemático profundo pode ser consultado no reporte de Gullet [1], ou também poder ser obtido das diferentes referencias apresentadas neste apêndice.

O apêndice se encontra dividido em quatro partes das quais as primeiras três correspondem às bases teóricas do Método (MEAM) e na ultima apresentamos as ideias principais do método.

### C.1 Energia de ligação e separação Atômica

Começamos este apêndice com um breve resumo de dois artigos de Rose e seus colaboradores [2, 3] que trata da energia coesiva dos átomos em metais, como também da energia adesiva entre dois superfícies metálicas. Nestes artigos Rose e seus colaboradores sugerem a existência de uma função universal  $E^*(a^*)$  que pode ser dimensionada para ajustar as curvas de energia adesiva entre dois metais ou a energia coesiva dos átomos de um metal. Portanto as energias estão representadas de uma forma geral por

$$E(r_{ws}) = \Delta E E^*(a^*), \quad (\text{C.1})$$

onde  $\Delta E$  corresponde com a energia de coesão de equilíbrio,  $r_{ws}$  com o radio de Wigner-Sietz<sup>1</sup>, e  $a^*$  com a longitude dimensionada determinada por

---

<sup>1</sup>Radio de uma esfera com o mesmo volume atômico médio.

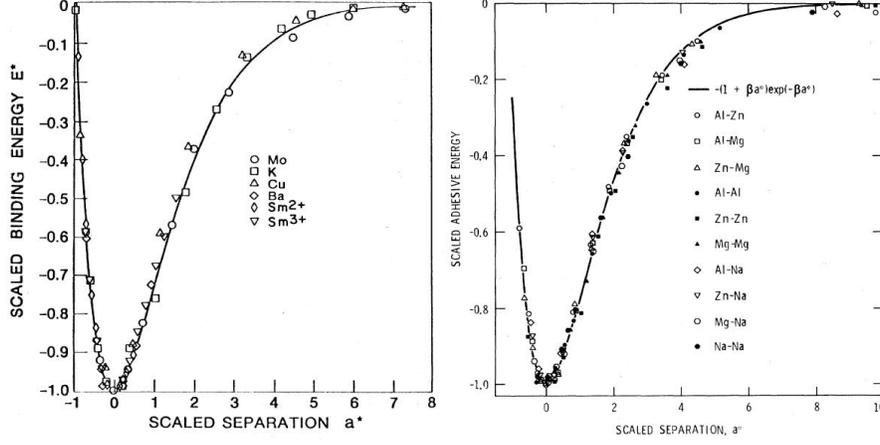


Figura C.1: Energia coesiva (direita) e energia Adesiva (esquerda) entre diferentes metais, ajustadas a uma função universal  $E^*(a^*)$ . (Adaptado de Rose [2, 3])

$$a^* = (r_{ws} - r_{wse})/l = \alpha (r_{ws}/r_{wse} - 1), \quad (C.2)$$

onde  $r_{wse}$  é o radio de equilíbrio e  $l$  é um fator de escala introduzido. Por convenção a função universal  $E^*(a^*)$  tem as seguintes propriedades em equilíbrio ( $a^* = 0$ ).  $E^*(a^* = 0) = -1$ ,  $E^{*'}(0) = 0$  e  $E^{*''}(0) = 1$  onde as linhas denotam derivadas com respeito a  $a^*$ . Um exemplo deste tipo de função é apresentada na figura C.1 onde a energia de coesão foi escala a uma função universal com as propriedades já mencionadas para diferentes metais.

Como pode ser observado desta figura a função universal tem um excelente ajuste para cada metal. Ao observar as equações C.1 e C.2 notamos que para definir completamente  $E(r_{ws})$ , é preciso conhecer  $\Delta E$ ,  $r_{wse}$  e  $l$ . Destes três parâmetros ainda não é conhecido  $l$ , mas  $l$  esta completamente determinado pelo módulo volumétrico de elasticidade  $B$ , definido como

$$B = -V[\partial P/\partial V]_T = -\Omega[\partial P/\partial \Omega]_T, \quad (C.3)$$

onde  $T$ ,  $P$ ,  $V$  e  $\Omega$  são a temperatura, a pressão, o volume total e atômico respectivamente.  $B$  também pode ser definido através da energia  $E(r_{ws})$  como

$$\Omega[\partial^2 E(r_{ws})/\partial \Omega^2]_{T=0, \Omega=\Omega_e} \quad (C.4)$$

determinado  $B$  desta forma e tendo em conta as propriedades  $E^*(a^*)$  no equilíbrio. Obtemos que

$$B = \frac{\Delta E}{12\pi l^2 r_{wse}} \quad (C.5)$$

e portanto

$$l = \left[ \frac{\Delta E}{12\pi B r_{wse}} \right]^{1/2} = \left[ \frac{\Delta E r_{wse}^2}{9B\Omega_e} \right]^{1/2} \quad (\text{C.6})$$

onde  $\Omega_e = 4\pi r_{wse}^3/3$ . Ademais ou determinar a variação deste módulo volumétrico com a pressão obtemos que em  $T = 0K$ ,

$$\left. \frac{\partial B}{\partial P} \right|_T = 1 - \frac{r_{wse}}{3l} \frac{E^{*'''(0)}}{E^{*''(0)}}. \quad (\text{C.7})$$

Finalmente o comportamento analítico da função  $E^*(a^*)$  proposto por Rose é do tipo

$$E^*(a^*) \approx f^*(a^*) \exp(-a^*) \quad (\text{C.8})$$

e para  $a^* < 1$  é assumido que

$$f^*(a^*) \approx f_0^* + f_1^* a^* + f_2^* a^{*2} + f_3^* a^{*3} \quad (\text{C.9})$$

onde cada constante  $f_i^*$  ( $i = 0-2$ ) é determinada univocamente pelas condições nas derivas impostas para a função  $E^*(a^*)$  no equilíbrio, e  $f_3^*$  é ajustado para obter a derivada correta do módulo volumétrico de elasticidade com respeito ao volume (equação C.7). Portanto  $E(r_{ws})$  fica

$$E(r_{ws}) = -\Delta E (1 + a^* + f_3^* a^{*3}) \exp(-a^*) \quad (\text{C.10})$$

## C.2 O papel da densidade eletrônica

Nesta segunda parte do apêndice apresentamos uma demonstração desenvolvida por Hohenberg e Kong [4] na qual a energia do estado fundamental de um sistema de electrones é um funcional da densidade eletrônica do estado base.

Para realizar a demonstração Hohenberg considero um gás de elétrons sometido a um potencial externo  $v(r)$ , potencial que no caso de um cristal pode ser o potencial dos núcleos positivos. A Hamiltoniana tem a forma

$$H = T + V + U, \quad (\text{C.11})$$

Com  $T$ ,  $V$  e  $U$  as contribuições de energia cinética, potencial externa e de Coulomb. Denotando a densidade eletrônica do estado base  $\Psi$  por

$$n(r) \equiv (\Psi, \psi^*(r)\psi(r)\Psi), \quad (\text{C.12})$$

O qual é um funcional do potencial externo  $v(r)$ . Mas como foi demonstrado por Hohenberg por redução ao absurdo, o contrario também é verdade, ou seja que  $v(r)$  fica univocamente determinado por  $n(r)$ , salvo uma constante.

Assumindo que existe outro potencial  $v'(r)$ , com com um estado base  $\Psi'$  para o qual se tem a mesma densidade eletrônica  $n(r)$ . Então este estado difere

do estado  $\Psi$  (a menos que  $v'(r) - v(r) = cte$ ) pois satisfazem equações de Schrödinger diferentes. Denotando com  $H'$  e  $E'$  a Hamiltoniana e a energia de este novo estado base, então para estados base não degenerados, a energia do estado base tem que ser a menor entre os diferentes estados quânticos, assim

$$E' = (\Psi', H'\Psi') < (\Psi, H'\Psi) = (\Psi, (H + V' - V)\Psi) \quad (C.13)$$

portanto

$$E' < E + \int [v'(r) - v(r)] n(r) dr. \quad (C.14)$$

Intercambiando as quantidades com linhas pelas quantidades sem linhas obtemos

$$E < E' + \int [v(r) - v'(r)] n(r) dr. \quad (C.15)$$

Adicionado estas quantidades se obtém uma inconsistência.

$$E + E' < E + E' \quad (C.16)$$

Em resumo  $v(r)$  é um funcional de  $n(r)$ , excepto por uma constante. Portanto o estado base de todas as partículas é um funcional de  $n(r)$ .

### C.3 Inserindo impurezas

Esta parte da apêndice concerne à energia de um átomo que é adicionado em um sistema eletrônico arbitrário (Stott e Zaremba [5]). Considerando um sistema anfitrião com uma densidade eletrônica  $n_0(\vec{r})$ , submetido a um campo externo devido a uma distribuição rígida de carga positiva  $n_0^+(\vec{r})$ . Então a energia total do estado fundamental do sistema anfitrião é escrito com um funcional de  $n_0(\vec{r})$  pois o estado fundamental é um funcional de  $n_0(\vec{r})$ , como foi provado na seção anterior.

$$E_0 = E_0[n_0(\vec{r})] \equiv (\Phi, (T + V + U)\Phi). \quad (C.17)$$

Este funcional pode ser dividido em duas partes, a primeira correspondente com um termo que se espera seja de curto alcance correspondente à energia cinética, energia de exchange e de correlação  $G[n_0]$ . A segunda parte corresponde com os termos de longo alcance, que para o sistema considerado são os termos de Coulomb da interação elétron-elétron e a interação com o campo externo. Desta forma  $E_0$  pode ser escrito como

$$E_0 = G[n_0] - \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{n_0(\vec{r}_1) n_0^+(\vec{r}_2)}{r_{12}} + \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{n_0(\vec{r}_1) n_0(\vec{r}_2)}{r_{12}}. \quad (C.18)$$

Considerando a introdução de uma carga positiva  $Z$  com uma distribuição  $\Delta n_z^+(\vec{r})$ , junto com  $Z$  elétrons. Localizando as cargas positivas em pontos fixos

sobre a rede cristalina, e desprezando a relaxação da rede cristalina entorno à impureza, observamos que a nova distribuição eletrônica para o estado fundamental fica expressado como

$$n_z(\vec{r}) = n_0(\vec{r}) + \Delta n_z(\vec{r}), \quad (\text{C.19})$$

onde  $\Delta n_z(\vec{r})$  é a contribuição eletrônica da impureza ao anfitrião e que pode estar localizado entorno ao núcleo  $Z$  ou pode contribuir à superfície. A energia total para o anfitrião e a impureza fica como

$$\begin{aligned} E_z &= G[n_z] - \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{n_z(\vec{r}_1) [n_0^+(\vec{r}_2) + \Delta n_z^+(\vec{r}_2)]}{r_{12}} \\ &+ \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{n_z(\vec{r}_1) n_z(\vec{r}_2)}{r_{12}} + \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{n_0^+(\vec{r}_1) \Delta n_z^+(\vec{r}_2)}{r_{12}}, \end{aligned} \quad (\text{C.20})$$

onde as interações de Coulomb correspondem com a interação elétron-Próton, elétron-elétron e Próton-Próton respectivamente. Calculando a variação da energia associada com a introdução da impureza temos que

$$\begin{aligned} E_z &= \left( G[n_z] - G[n_0] - \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\Delta n_z(\vec{r}_1) \Delta n_z^+(\vec{r}_2)}{r_{12}} \right. \\ &+ \left. \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\Delta n_z(\vec{r}_1) \Delta n_z(\vec{r}_2)}{r_{12}} \right) + \int d\vec{r} \phi_z(\vec{r}) [n_0(\vec{r}) - n_0^+(\vec{r})], \end{aligned} \quad (\text{C.21})$$

onde

$$\phi_z(\vec{r}) = \int d\vec{r}_1 \frac{\Delta n_z(\vec{r}_1) - \Delta n_z^+(\vec{r}_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|}, \quad (\text{C.22})$$

é o potencial eletrostático associado com a impureza. O termo em parenteses na equação C.21 pode ser visto como a auto-energia da impureza. Auto-energia que fica determinada por especificar  $\Delta n_z(\vec{r})$  e  $n_0(\vec{r})$ . No obstante  $\Delta n_z(\vec{r})$  é funcional do potencial  $v_0(\vec{r})$  associado com a distribuição de cargas positivas no sistema anfitrião. Sem embargo  $v_0(\vec{r})$ , é um funcional da densidade eletrônica  $n_0(\vec{r})$  do sistema anfitrião. Portanto,  $\Delta n_z(\vec{r})$  e  $\Delta E$  são funcionais de  $n_0(\vec{r})$ .

O termo adicional na equação C.21 tem em conta a interação explícita da impureza com o sistema anfitrião. Este termo desaparece se a distribuição de carga positiva é espalhada uniformemente no sistema anfitrião (Jellium), obtendo

$$\begin{aligned} \Delta E[n_0] &= \mathfrak{F}[n_0] = G[n_z] - G[n_0] - \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\Delta n_z(\vec{r}_1) \Delta n_z^+(\vec{r}_2)}{r_{12}} \\ &+ \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \frac{\Delta n_z(\vec{r}_1) \Delta n_z(\vec{r}_2)}{r_{12}}, \end{aligned} \quad (\text{C.23})$$

No obstante um sólido real difere do jellium em que a distribuição de carga de fundo não é uniforme. Portanto é preciso ter em conta o termo de interação entre a impureza e a rede.

## C.4 MEAM

Finalmente, estamos prontos para entender as ideias básicas do MEAM. Método que permite obter diversas propriedades de materiais com bandas metálicas e covalentes. Algumas das propriedades calculadas para diversos materiais são o parâmetro de rede, as constantes elásticas, a energia de sublimação, entre outras. Diversos trabalhos tem sido desenvolvidos com este potencial, abrangendo mais de 26 materiais com elementos quimicamente ativos e inertes. Nestes materiais encontramos estruturas fcc, bcc e diamante, também tem sido tratados materiais com dímeros e materiais gasosos [1, 7, 8, 9, 10, 11].

A ideia principal do método consiste em ver cada átomo de um sólido como uma impureza inserida num sistema anfitrião compreendido pelos outros átomos do sólido. Como foi apresentado na seção anterior a energia de incrustamento de esta impureza no sistema anfitrião esta determinada pela densidade eletrônica do sistema anfitrião antes de adicionar a impureza. No caso do jellium a energia de incrustamento é um funcional da densidade eletrônica do sistema anfitrião  $\mathfrak{F}_{3,\mathfrak{R}}[n_0]$ . Mas o funcional é universal é independente do sistema anfitrião. A forma do funcional é desconhecida, e provavelmente complicada. Por isso uma aproximação local é assumida, esta aproximação consiste em assumir que a energia de incrustamento depende só do entorno imediato que limita a impureza [5, 6]. De acordo a esta suposição a energia de incrustamento de uma impureza no jellium deixa de ser um funcional da densidade eletrônica de todo o sistema anfitrião, e vira uma função da densidade local do sistema anfitrião. De forma simbólica

$$\Delta E_i = \mathfrak{F}_{3,\mathfrak{R}_i}[n_0] \simeq F_{Z_i}(n_0(R_i)) = F_i(n_{0,i}), \quad (\text{C.24})$$

onde estamos calculando a energia de incrustamento no jellium de um átomo  $i$ , com carga positiva  $Z_i$ , na posição  $R_i$ . De acordo com esta aproximação a energia total do sistema corresponde a

$$E_{tot} = \sum_i F_i(n_{0,i}) = \sum_i F_i(\rho_i), \quad (\text{C.25})$$

ou seja, é calculada como a soma individual das contribuições. Nesta equação mudamos a notação de forma que  $n_{0,i} = \rho_i$  corresponde com a densidade eletrônica do sólido na posição  $i$  ( $R_i$ ) sem o átomo  $i$ .

Como já foi mencionado um sólido real difere do jellium em que a distribuição de carga de fundo não é uniforme. Portanto é preciso ter em conta o termo de interação entre a impureza e a rede. Ao considerar este termino para todos os átomos, vemos que este termino corresponde com a interação dos diferentes núcleos com screening devido à nuvem eletrônica entorno. Esta interação pode ser modelada por um potencial efetivo de curto alcance  $\phi_{i,j}$  entre diferentes pares de núcleos  $i, j$ .

Em resumo a energia total dum sólido real neste método esta dado por

$$E_{tot} = \sum_i \left( F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{i,j}(R_{ij}) \right), \quad (C.26)$$

onde o termo  $\frac{1}{2}$  tem em conta a dobre contagem no potencial  $\phi_{i,j}$ . Neste ponto podemos ver que considerando um sistema mono-atômico ( $Z_i = Z$ , para todo  $i$ ). Os subíndices  $i, j$  nas funções  $F$  e  $\phi$  não são necessários. Por tanto a equação C.26 fica da forma

$$E_{tot} = \sum_i \left( F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi(R_{ij}) \right), \quad (C.27)$$

onde o termo

$$E^u = F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi(R_{ij}) \quad (C.28)$$

pode ser interpretado como a energia de cada átomo. Se consideramos que a energia de cada átomo esta principalmente afectado por seus primeiros  $n_1$  vizinhos (curto alcance) obtemos que

$$E^u(R) = F(\rho_i) + \frac{1}{2} n_1 \phi(R), \quad (C.29)$$

e portanto

$$\phi(R) = \frac{2}{n_1} \{E^u(R) - F(\rho_i)\} = \Phi(R). \quad (C.30)$$

Uma melhor aproximação para este potencial pode ser obtida considerando um numero maior de vizinhos, no caso de considerar os primeiros  $s$ -vizinhos temos que

$$\phi(R) = \Phi(R) - \sum_{s \neq 1} \frac{n_s}{n_1} \Phi(a_s R) + \left( \frac{n_s}{n_1} \right)^2 \Phi(a_s^2 R), \quad (C.31)$$

aqui  $R$  é a distancia ao primeiro vizinho, e  $a_s R$  é a distancia ao  $s$ -ésimo vizinho. Evidentemente para poder determinar este potencial de interação é preciso conhecer a energia por átomo  $E^u(R)$  e a função  $F(\rho)$ . A primeira destas  $E^u(R)$  pode ser obtida de cálculos de primeiros princípios ou pode ser tomada como a equação de estado universal de Rose (equação C.10), assim

$$E(r) = -E_c \left( 1 + a^* + \frac{r_e}{r} \delta a^{*3} \right) \exp(-a^*), \quad (C.32)$$

com

$$a^* = \alpha \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \quad (C.33)$$

e

$$\alpha^2 = \frac{9\Omega B}{E_c} \quad (\text{C.34})$$

com  $E_c$ ,  $r_e$ ,  $\Omega$  e  $B$  a energia coesiva, a distancia ao primeiro vizinho, o volume atômico, e o módulo volumétrico de elasticidade, respectivamente, avaliados na estrutura de referencia de equilíbrio.

A segunda função  $F$ , foi determinada por Baskes [9] como

$$F(\rho) = AE_c \rho \ln \rho \quad (\text{C.35})$$

onde  $A$  é um parâmetro ajustável.

Finalmente para ter um descrição completa do método, é preciso conhecer a densidade eletrônica de fundo  $\rho_i$ . Esta densidade em uma primeira aproximação pode ser obtida como a superposição das densidades eletrônicas dos átomos ( $\rho^a$ ) vizinhos

$$\rho_i = \rho^{(0)} = \sum_{j \neq i} \rho^{a(0)}(R_{ij}) \quad (\text{C.36})$$

Esta primeira suposição é conhecida como Embedded-Atom Method (EAM), em esta aproximação a densidades eletrônicas de fundo tem simetria esférica, enquanto no método MEAM a densidade de fundo apresenta uma dependência angular que se assume tem uma pequena correção ao EAM. Para o caso do Gálio esta correção e tomada como

$$\rho_i = \rho^{(0)} \sqrt{1 + \Gamma}, \quad (\text{C.37})$$

com

$$\Gamma = \sum_{l=1}^3 t^{(l)} \left( \rho^{(l)} / \rho^{(0)} \right)^2, \quad (\text{C.38})$$

$$\left( \rho^{(1)} \right)^2 = \sum_{\alpha} \left[ \sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha} \rho^{a(1)}(R_{ij})}{R_{ij}} \right]^2, \quad (\text{C.39})$$

$$\left( \rho^{(2)} \right)^2 = \sum_{\alpha, \beta} \left[ \sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha} R_{ij}^{\beta} \rho^{a(2)}(R_{ij})}{R_{ij}^2} \right]^2 - \frac{1}{3} \left[ \sum_{j \neq i} \rho^{a(2)}(R_{ij}) \right]^2, \quad (\text{C.40})$$

$$\left( \rho^{(3)} \right)^2 = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left[ \sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha} R_{ij}^{\beta} R_{ij}^{\gamma} \rho^{a(3)}(R_{ij})}{R_{ij}^3} \right]^2 - \frac{3}{5} \sum_{\alpha} \left[ \sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha} \rho^{a(3)}(R_{ij})}{R_{ij}} \right]^2, \quad (\text{C.41})$$

$$\rho^{a(l)}(R) = \exp - \left[ \beta^{(l)}(R/r_e) - 1 \right], \quad (\text{C.42})$$

APÊNDICE C. THE MODIFIED EMBEDDED ATOM METHOD (MEAM)85

aqui  $R_{ij}^\alpha$  é a projeção de  $R_{ij}$  na direção  $\alpha$ . A estrutura de referencia para o modelo do Gálio foi a estrutura fcc (GaIV) e os valores dos parâmetros do potencial MEAM para o Gálio são

Parâmetros	Valor				
$E_c$ (eV/atom)	2.897	$\beta^{(0)}$	4.80	$t^{(1)}$	2.72
$r_e$ (Å)	4.247	$\beta^{(1)}$	3.10	$t^{(2)}$	2.06
$\alpha$	4.42	$\beta^{(2)}$	6.00	$t^{(3)}$	-4.00
$A$	0.97	$\beta^{(3)}$	0.50	$\delta$	0.097

Esta tabla foi adaptada do artigo de Baskes e seus colaboradores [11]. O leitor interessado em aprofundar seus conhecimentos no MEAM, poder ler os artigos [1, 8, 10].

# Referências Bibliográficas

- [1] Gullet, Wagner, Slepoy, SANDIA Report 2003-8782 (2003), <http://www.prod.sandia.gov/cgi-bin/techlib/access-control.pl/2003/038782.pdf>
- [2] J.H. Rose, J.R. Smith, F. Guinea, J. Ferrante, Phys. Rev B 29, 2963 (1984).
- [3] J.H. Rose, J. Ferrante, J.R. Smith, Phys. Rev. Lett. 47, 675 (1981).
- [4] P. Hohenberg, W. Kong, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [5] M.J. Stott, E. Zaremba, Phys. Rev. B 22, 1564(1980).
- [6] J.K. Nørskov, Phys.Rev. B 26, 2875(1982).
- [7] Murray S. Daw and M.I Baskes, Phys. Rev. Lett. 50, 1285(1983).
- [8] Murray S. Daw and M.I Baskes, Phys. Rev. B 29,6443 (1984).
- [9] M.I Baskes, Phys. Rev. Lett. 59, 2666(1987).
- [10] M.I Baskes, Phys. Rev. B 46, 2727 (1992).
- [11] M.I Baskes, S.P. Chen, F.J. Cherne, Phys. Rev. B 66, 104107 (2002).

## Apêndice D

# Prediction of a Novel Crystalline Phase of Ga by Simulation

Maurice de Koning, Alex Antonelli and Diego Alejandro Carvajal Jara  
*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas,  
Unicamp, Caixa Postal 6165, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil*

(Dated: March 18, 2009)

## Abstract

We report evidence for a novel crystalline phase of Gallium by the combination of classical molecular dynamics (MD) simulations and density-functional theory (DFT) calculations. The MD simulations, based on a modified embedded-atom (MEAM) potential, reveal the new crystalline form through a first-order phase transition originating from the  $Cmca$  symmetric Ga-I phase under hydrostatic tension. Subsequently, the DFT calculations are employed to verify its stability and determine its electronic structure. The structure of the orthorhombic phase is described by symmetry group  $Cmcm$  and shows a dimer arrangement resemblant of the Ga-I phase. A first-order phase transition from Ga-I to the new phase is estimated to occur at  $(-1.6 \pm 0.2)$  GPa.

PACS numbers: 61.50.Ah, 61.66.Bi, 71.20.-b

The element Ga is of fundamental technological importance, being an essential building block in the semiconductor industry [1]. So far, the application of this element has concentrated mostly on its use in compounds such as GaN and GaAs, which are employed in opto-electronic devices. Recently, however, it has been shown that even elemental Ga may be prove useful in a technological context, demonstrating potential as a phase-change material. Such materials have recently become the topic of considerable interest due to their potential application in non-volatile and low-power electronic memory devices [2–7]. The fundamental property of such systems is that they feature rapid transitions between different phases. While phase-change materials typically feature transitions between a crystalline and an amorphous phase [6, 7], in the case of Ga it was shown that a nanoparticle can be made to pass through a sequence of 4 different metastable crystalline phases [3, 5]. Accordingly, the potential of elemental Ga as a phase-change material is closely related to our understanding of its phase diagram.

Ga is known to be highly polymorphic, fostered by the coexistence of covalent and metallic bonding types. In addition to the zero pressure stable Ga-I [8] phase (also referred to as  $\alpha$ -Ga) and the liquid/vapor, it contains at least four crystalline phases that are stable at elevated pressure, namely Ga-II [8, 9, 11], Ga-III [9] Ga-IV [12], and Ga-V [11]. Furthermore, there are at least four metastable phases in the low-pressure regime known as  $\beta$ -Ga [13],  $\delta$ -Ga [14]  $\gamma$ -Ga [15] and  $\epsilon$ -Ga [9], respectively. Curiously, while the latter phase is observed in the phase-change sequence in Ga [3], its crystal structure and most basic physical properties remain unknown [9, 10].

In this paper we present evidence for the existence of a new crystalline phase of elemental Ga. The evidence is entirely rooted in simulation results, based on a combination classical molecular dynamics (MD) simulations using the modified embedded-atom model (MEAM) for Ga [16] and density-functional-theory (DFT) calculations. After the initial observation of the new phase in a classical MD simulation during which Ga-I is heated under hydrostatic tension, the new-found structure is optimized using the DFT approach at zero external pressure and temperature. The new structure is found to be metastable under these conditions. A comparison between the specific enthalpies of Ga-I and the new phase suggests that the latter becomes stable with respect to the former at a negative pressure of  $(-1.6 \pm 0.2)$  GPa.

Figure 1 shows results of the classical MD simulations [17] based on the MEAM potential. The simulations were carried out using a cell containing 1152 Ga atoms initially arranged on

the *Cmca* symmetric Ga-I lattice. The cell was first equilibrated within the NPT ensemble at a temperature of 50 K and a hydrostatic pressure of -1.6 GPa. Subsequently, the system was heated at constant pressure, ramping its temperature to 1050 K in  $4 \times 10^6$  MD steps of 1.5 fs each. Figure 1 shows the volume per atom as a function of the instantaneous kinetic temperature. The result clearly shows the occurrence of two abrupt transitions. The first is a transition from the Ga-I phase to the unknown phase near 690 K, involving an increase of the atomic volume by almost 4%. Upon further heating the latter then transforms into the liquid phase at  $T \approx 800$ K.

The identification of the unknown phase as being crystalline is made by conjugate-gradient quenching of a corresponding atomic configuration. The result of the quench is depicted in Figure 2, which shows a view perpendicular to the c-axis [18] of the original Ga-I phase. Panel a) shows how the structure can be seen as a succession of wave-like patterns. When considering adjacent "waves", one observes two possibilities. In one case, neighboring waves are "in phase", while in the other they are 180 degrees out of phase. The former pattern is characteristic of Ga-I, whereas the latter reveals a previously unknown structure. The novel structure also features the presence of Ga dimers. When looking at the configuration of Panel a) from this point of view, as shown in panel b), it is clear that the computational cell obtained after the quench is a mixture of the two phases. There are two domains of Ga-I and the novel phase each, separated by four planar defects. The main difference between Ga-I and the novel phase is that while in the former case the dimers have alternating orientations, in the latter they are all aligned.

Although the MEAM description predicts the existence of this novel crystalline phase of elemental Ga, transferability is always an issue when it comes to using semi-empirical models of interatomic interaction. Therefore, to verify the robustness of the finding, we subsequently subject the novel phase to a first-principles study. To this end we employ the state-of-the-art DFT implementation of the Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [19–21], using the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [22] generalized-gradient approximation (GGA) [23] and the projector-augmented-wave (PAW) [21] approach. We use a plane-wave kinetic-energy cutoff of 650 eV, a  $5 \times 5 \times 5$   $k$ -point mesh in the Brillouin zone and the Methfessel-Paxton integration scheme with a smearing width of 0.2 eV. All configurations were optimized at zero external pressure, adjusting both atomic and cell degrees of freedom. In the final configuration the forces on all atoms were smaller than  $0.001$  eV/Å. All total-energy values

were obtained using the tetrahedron integration method with Blöchl corrections.

First, to assess the quality of this computational scheme, we applied it to the Ga-I phase, for which experimental data [24, 25] as well as previous DFT results [18] are available. A summary of the results is shown in Table I (lattice parameters and the internal coordinates  $u$  and  $v$  are named according to Ref. [18]). A plot of the total energy per atom as a function of the atomic volume is shown in Figure 3. As discussed earlier [18], one of the problems of the local-density approximation (LDA) to DFT is the underestimate of the atomic volume and overestimate of the bulk modulus by  $\sim 10\%$  with respect to the experimental values. Indeed, the present GGA calculations lead to a significant improvement of the atomic volume, giving a discrepancy of less than 5%. The structural parameters also show improvement and are in good agreement with the experimental data, which is also the case for the cohesive energy. The GGA bulk modulus is significantly lower than the LDA value, giving an underestimate of  $\sim 10\%$  compared to the experimental value.

Next we used the same DFT approach for the novel crystalline phase. The calculations were carried out using a supercell that was obtained by cutting an 8-atom orthorhombic periodic cell from the conjugate-gradient-relaxed 1152-atom cell used in the MEAM-based MD simulations. Indeed, the novel phase is found to be stable within (GGA) DFT and Figure 3 shows its total energy per atom as a function of the volume per atom. Inspection of the two curves in Figure 3 shows that the novel phase is metastable with respect to Ga-I at zero external pressure. Analysis of the atomic arrangement reveals that it is an orthorhombic phase with  $Cmcm$  symmetry (space group 63). The orthorhombic unit cell (twice the size of the primitive unit cell) corresponding to the minimum of Figure 3 is characterized by the lattice parameters  $a = 7.8849 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.6404 \text{ \AA}$  and  $c = 4.6271 \text{ \AA}$ , and the 8 atomic positions (8g Wyckoff positions)

$$\begin{aligned} & (x, y, \frac{1}{4}) , (x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}) \\ & (\bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4}) , (\bar{x} + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}) \\ & (\bar{x}, y, \frac{1}{4}) , (\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}) \\ & (x, \bar{y}, \frac{3}{4}) , (x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, \frac{3}{4}), \end{aligned}$$

with  $x = 0.160584$  and  $y = 0.174307$ , respectively. Its cohesive energy at equilibrium at zero pressure is  $E_0 = -2.902 \text{ eV}$  per atom and its bulk modulus is estimated at  $(460 \pm 40)$  kbar. Comparison of these results with the data in Table I shows that the novel phase is

elastically softer and has a higher cohesive energy and atomic volume compared to Ga-I. This implies that, while the latter is the stable crystalline phase at zero external pressure, a phase transition in which Ga-I transforms into the new phase is conceivable at negative pressures, as was seen in the classical MD simulations. To estimate the conditions under which this transition is expected to occur, we use the DFT data of the total energy vs. volume curves of and compute the specific enthalpy,  $h = u + Pv$ , as a function of pressure at  $T = 0$  K for both phases. The results show a cross-over at a negative pressure of  $P = (-1.6 \pm 0.2)$  GPa, suggesting that the novel structure becomes stable with respect to Ga-I for pressures below this value. Interestingly, the DFT-derived transition pressure is essentially equal to the value used in the MEAM-based classical MD simulations. From an experimental standpoint, such tensile conditions are accessible using modern growth and processing techniques [26, 27], allowing an experimental validation of this prediction. Moreover, the conjecture that the novel phase be metastable even at zero pressure may further facilitate such a verification.

Despite the above thermodynamic differences, the novel and Ga-I phase show striking similarities from the structural point of view. The most captivating resemblance is the fact that each atom has only a single nearest neighbor, forming  $\text{Ga}_2$  dimers with essentially equal lengths of  $2.529\text{\AA}$  and  $2.530\text{\AA}$  for the novel and Ga-I phases respectively. In addition, in both phases each atom is further surrounded by six additional nearest-neighbor pairs at similar distances of  $2.713\text{\AA}$ ,  $2.796\text{\AA}$ ,  $2.823\text{\AA}$  (novel phase) and  $2.711\text{\AA}$ ,  $2.769\text{\AA}$ ,  $2.807\text{\AA}$  (Ga-I), respectively. The fact that these particular structural features are thought to be responsible for the mixed metallic-covalent character of the bonding in Ga-I suggests that the electronic structure of the novel phase may also be similar to that of Ga-I. A comparison of the electronic densities of states and charge densities of the two phases, as depicted in Figures 4, shows that this is indeed the case. The electronic densities of states of the two phases are essentially the same, both showing distinct pseudogaps at the Fermi level, which is indicative for the coexistence of metallic and covalent bonding characteristics [28]. Furthermore, the charge-density plots for both structures also show strong similarities, with a clear concentration of electronic charge between the pairs of atoms forming the Ga dimers.

As a final point, we discuss the possibility of a connection between the present finding and the unknown  $\epsilon$ -Ga phase observed in the phase-change experiments [3]. In view of the fact that the new-found structure is predicted to be metastable at zero pressure, it is conceivable that it may in fact correspond to the unknown  $\epsilon$ -Ga phase. Unfortunately, however, given

the lack of structural experimental information on the  $\epsilon$ -Ga phase, it is impossible to verify this possibility at present. In this context, experimental efforts directed toward unraveling the crystallographic structure of  $\epsilon$ -Ga and/or Ga phases at negative pressures are essential.

In summary, we present evidence for the existence of a new crystalline form of elemental Ga. This finding, based on a combination of classical MD simulations and DFT calculations, extends our knowledge of the phase diagram of elemental Ga into the negative-pressure regime. The phase is characterized by  $Cmcm$  symmetry and, similar to the Ga-I phase, features the presence of Ga dimers. As a consequence of this structural similarity, the electronic structure of the novel phase is resemblant of that of Ga-I, having a density of states with a pronounced pseudogap at the Fermi level. A comparison of the specific enthalpies of the novel and Ga-I forms at  $T = 0K$  suggests a transition pressure of  $(-1.6 \pm 0.2)$  GPa. Such tensile conditions are accessible using modern growth and processing techniques, allowing an experimental validation of this prediction. Moreover, the conjecture that the novel phase be metastable even at zero pressure may further facilitate such a verification. While it is conceivable that the new-found structure corresponds to the unknown metastable  $\epsilon$ -Ga phase, the lack of experimental information regarding the latter precludes us, at present, to verify this possibility.

The work was supported by the Brazilian agencies FAPESP, CNPq and CAPES. Part of the computations were executed at CENAPAD-SP.

- 
- [1] R. R. Moskalyk, *Minerals Engineering* **16**, 921 (2003).
  - [2] M. H. R. Lankhorst, B. W. S. M. M. Ketelaars, and R. A. M. Wolters, *Nat Mater* **4**, 347 (2005).
  - [3] B. F. Soares, K. F. MacDonald, V. A. Fedotov, and N. I. Zheludev, *Nano Letters* **5**, 2104 (2005).
  - [4] W. Welnic, S. Botti, L. Reining, and M. Wuttig, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 236403 (2007).
  - [5] B. F. Soares, F. Jonsson, and N. I. Zheludev, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 153905 (2007).
  - [6] D. Lencer, M. Salinga, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, and M. Wuttig, *Nat Mater* **7**, 972 (2008).
  - [7] K. Shportko, S. Kremers, M. Woda, D. Lencer, J. Robertson, and M. Wuttig, *Nat Mater* **7**,

- 653 (2008).
- [8] E. L. Gromnitskaya, O. F. Yagafarov, O. V. Stalgorova, V. V. Brazhkin, and A. G. Lyapin, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 165503 (2007).
  - [9] L. Bosio, *J. Chem. Phys.* **68**, 1221 (1978).
  - [10] A. Defrain, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **74**, 851 (1977).
  - [11] O. Degtyareva, M. I. McMahon, D. R. Allan, and R. J. Nelmes, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 205502 (2004).
  - [12] O. Schulte and W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B* **55**, 8122 (1997).
  - [13] L. Bosio, A. Defrain, H. Curien, and A. Rimsky, *Acta Crystallographica Section B* **25**, 995 (1969).
  - [14] L. Bosio, H. Curien, M. Dupont, and A. Rimsky, *Acta Crystallographica Section B* **29**, 367 (1973).
  - [15] L. Bosio, H. Curien, M. Dupont, and A. Rimsky, *Acta Crystallographica Section B* **28**, 1974 (1972).
  - [16] M. I. Baskes, S. P. Chen, and F. J. Cherne, *Phys. Rev. B* **66**, 104107 (2002).
  - [17] S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
  - [18] M. Bernasconi, G. L. Chiarotti, and E. Tosatti, *Phys. Rev. B* **52**, 9988 (1995).
  - [19] G. Kresse and J. FurthMüller, *Comp. Mat. Sc.* **6**, 15 (1996).
  - [20] G. Kresse and J. FurthMüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
  - [21] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
  - [22] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
  - [23] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).
  - [24] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. I (Wiley, New York, 1962), 2nd ed.
  - [25] E. A. Brandes, *Metals Reference Book* (Butterworths, London, 1983).
  - [26] M. Wilson and P. F. McMillan, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 135703 (2003).
  - [27] T. Englert, G. Abstreiter, and J. Pontcharra, *Solid-State Electronics* **23**, 31 (1980).
  - [28] V. Heine, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1**, 222 (1968).

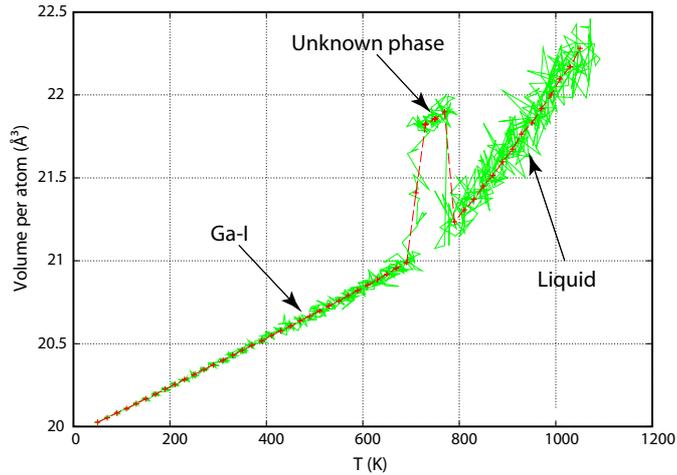


FIG. 1: (Color online) Volume as a function of instantaneous kinetic temperature in the MEAM-based classical MD simulation (green line). Average heating rate is 175 K/ns. Red dashed line is to guide the eye.

TABLE I: Comparison of structural data Ga-I. Theoretical results at zero pressure and temperature. Experimental data correspond to atmospheric pressure and a temperature of 4.2 K. The first five parameters specify the Ga-I structure as explained in Ref. 18. Error bar in GGA bulk modulus is obtained from uncertainties in polynomial regression.

Property	LDA (Ref. 18)	GGA (This work)	Expt. (Refs. 24,25)
$a(\text{\AA})$	4.387	4.550	4.509
$b/a$	1.0013	1.0005	1.0013
$c/a$	1.695	1.692	1.695
$u$	0.0814	0.0795	0.0785
$v$	0.1573	0.1563	0.1525
Atomic volume ( $\text{\AA}^3$ )	17.93	20.25	19.41
Bulk modulus (kbar)	669	$540 \pm 40$	613
Cohesive energy (eV)	-	-2.915	-2.969

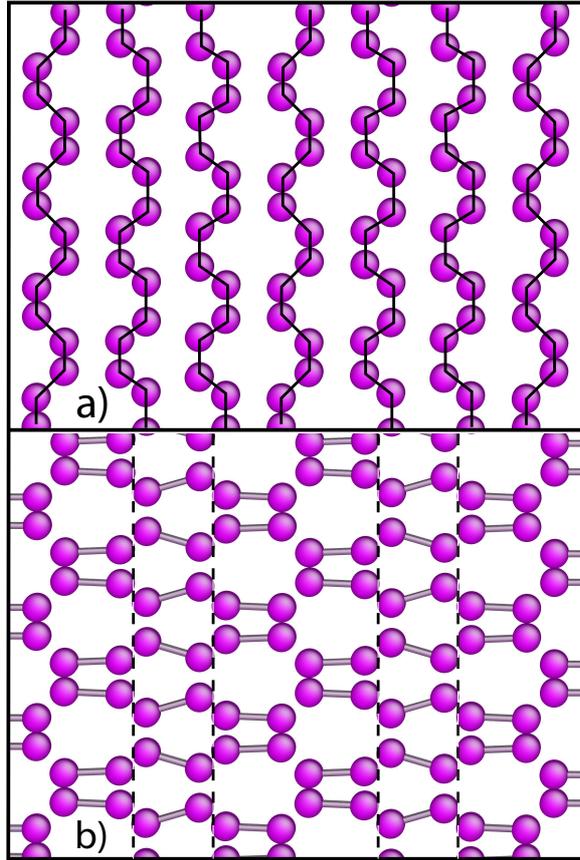


FIG. 2: (Color online) Atomic configuration after the first transition shown in Figure 1. The thick lines in panel a) are shown to guide the eye and distinguish the different wave-like patterns. The dashed lines in panel b) indicate the positions of the planar faults separating Ga-I from the novel structure.

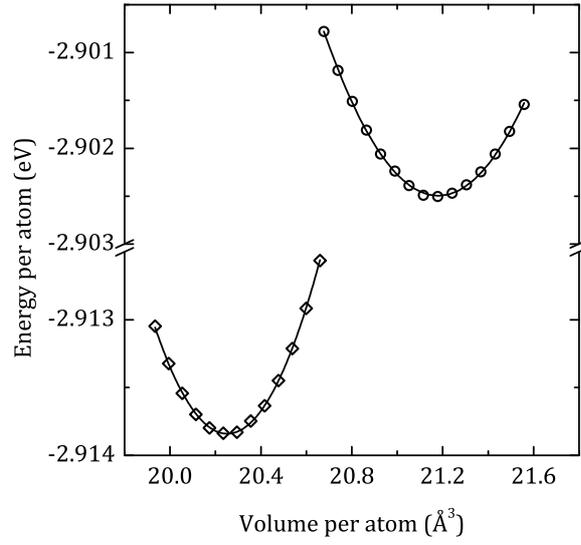


FIG. 3: DFT total energy per atom as a function of atomic volume of Ga-I (diamonds) and the novel crystalline phase (circles). Lines show quadratic fits to DFT data.

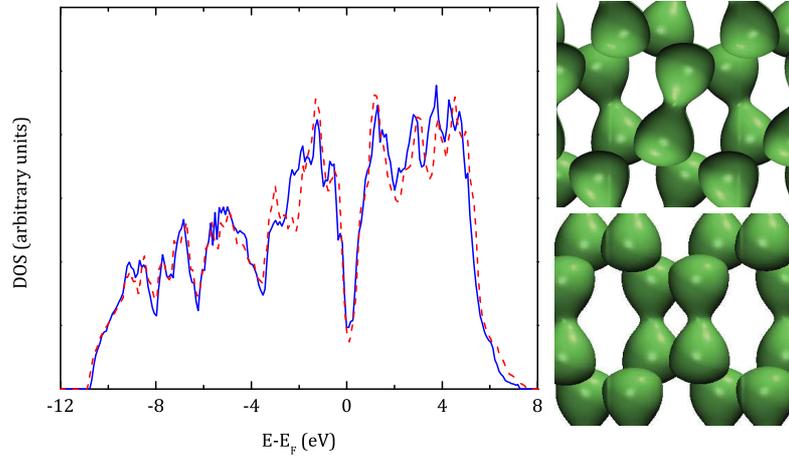


FIG. 4: (Color online) Comparison of electronic structure of Ga-I and new phase. Left panel: Electronic density of states of Ga-I (dashed line) and the new phase (full line). Top right: Electronic charge density of Ga-I phase. Bottom right: Electronic charge density of new phase. Both isosurfaces correspond to a density of  $0.3 e/\text{\AA}^3$

## Apêndice E

## Theoretical evidence for a first-order liquid-liquid phase transition in gallium

Diego Alejandro Carvajal Jara, Mateus Fontana Michelon, Alex Antonelli, and Maurice de Koning<sup>a)</sup>

*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Caixa Postal 6165, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil*

(Received 1 May 2009; accepted 23 May 2009; published online 10 June 2009)

We report on theoretical results that lend support to recent experimental observations suggesting the existence of a first-order liquid-liquid phase transformation (LLPT) in gallium. Using molecular dynamics simulation based on a modified embedded-atom model, we observe a transition from a high-density to a low-density liquid in the supercooled regime. The first-order character of the transition is established through the detection of the release of latent heat and our findings suggest that the LLPT terminates in a critical point that is located in the tensile-strained domain of the metastable phase diagram. © 2009 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.3154424]

Currently, one of the most fascinating themes in the physics of liquids involves the occurrence of first-order phase changes between different liquid forms of the same composition.<sup>1–7</sup> The first suggestion of their existence emerged from the analysis of the two-state model,<sup>2,8</sup> which was proposed in the context of the melting behavior of “anomalous” liquids that display an initial negative slope of the melting line and/or exhibit a melting-temperature maximum.

While such a liquid-liquid phase transition (LLPT) has been speculated to occur in several anomalous liquids including water,<sup>9</sup> nitrogen,<sup>7</sup> and silicon,<sup>6,10,11</sup> conclusive experimental evidence for the existence of a first-order LLPT has so far only been given for  $Y_2O_3$ – $Al_2O_3$  (Refs. 12 and 13) and elemental phosphorus.<sup>14</sup> This is related to the fact that direct experimental investigation is faced with serious difficulties mostly because LLPTs usually occur in the deeply supercooled regime where crystallization and vitrification phenomena tend to obscure direct observation. In this context, elemental gallium (Ga) is a notable exception. In addition to displaying characteristics that have been associated with the possible existence of LLPTs in substances such as water and silicon, namely, a high degree of polymorphism<sup>15–17</sup> and a negative initial slope of the melting line, Ga has a low melting temperature and its liquid phase can be maintained in a deeply supercooled state for a prolonged period of time,<sup>18</sup> facilitating experimental investigation.<sup>18,19</sup> Indeed, Tien *et al.*<sup>19</sup> recently reported nuclear magnetic resonance measurements carried out while supercooling Ga in an opal-confined environment. The main result, namely, the appearance of two distinct peaks, was interpreted in terms of the possible existence of two different liquid forms of Ga at temperatures around 60 K below the melting temperature.

In this Communication, we provide theoretical evidence that is consistent with this experimental conjecture. We carry

out a series of molecular dynamics (MD) simulations of supercooled liquid Ga that unambiguously show a first-order LLPT between a ninefold coordinated high-density liquid (HDL) and an eightfold coordinated low-density liquid (LDL) in the deeply supercooled regime. Similar to the experimental situation, the transition is observed to occur at a temperature between 60 and 70 K below the MD model’s melting point. In addition, our results suggest that the LLPT terminates in a critical point that is located very close to spinodal line of the tensile-strained liquid.

To investigate the possible existence of a LLPT in Ga from the theoretical standpoint, we adopt a methodology based on a recent modified embedded-atom model (MEAM) for Ga,<sup>20</sup> which has been fitted primarily to a first-principles database. While the quantitative value of its melting temperature is higher than the experimental value of 303 K, with recent free-energy calculations estimating it close to 410 K,<sup>21</sup> the model correctly reproduces several relevant qualitative characteristics of Ga including the initial negative slope of the melting line with respect to the low-pressure  $\alpha$ -Ga phase, the positive slope of the melting line with regard to the high-pressure Ga II phase, and the ninefold coordination of the stable liquid. Moreover, the model has recently demonstrated its predictive capabilities, anticipating the existence of a previously unknown crystalline phase of Ga, confirmed by first-principles calculations.<sup>22</sup> These characteristics provide confidence that, while the quantitative temperature values may not coincide with those measured in experiment, the model is capable of describing the phase behavior of Ga in a qualitative manner. All simulations were carried out using the *NPT* and *NPH* ensembles of the LAMMPS MD package,<sup>23</sup> employing a computational cell containing 1152 atoms subject to standard periodic boundary conditions and an integration time step of 1.5 fs.

Figure 1 shows the hysteresis observed in several heating/cooling/heating cycles conducted at constant zero pressure. Panel (a) depicts the atomic volume measured along a heating/cooling/heating cycle initiating in the crys-

<sup>a)</sup>Electronic mail: dekonig@ifi.unicamp.br.

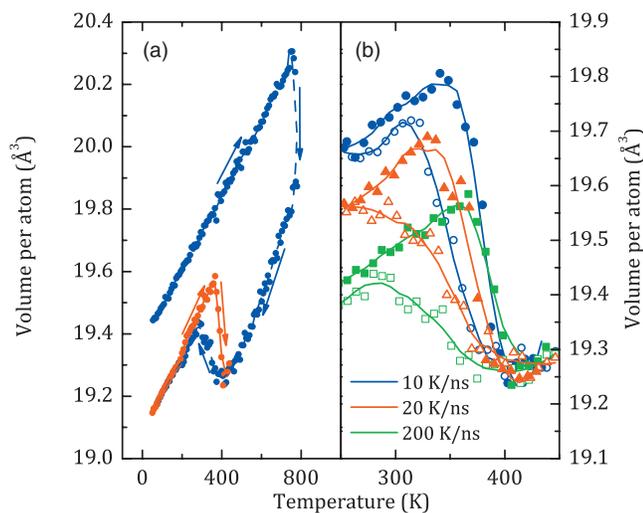


FIG. 1. (Color) Hysteresis in atomic volume during heating/cooling/heating cycle at zero pressure. (a) Heating/cooling/heating cycle at rate of 200 K/ns. The blue dashed curve shows initial heating of crystalline  $\alpha$ -Ga, leading to melting at approximately 750 K, followed by cooling to 50 K. The red full curve depicts subsequent reheating. (b) Hysteresis loops for different heating/cooling rates: 200 K/ns (squares), 20 K/ns (triangles), and 10 K/ns (circles). Open symbols show cooling parts and full symbols depict subsequent heating. Data points represent running averages over  $1 \times 10^4$  MD steps. Lines are to guide the eye.

talline  $\alpha$ -Ga phase at 50 K. After equilibration of the solid at this temperature, we initiate the heating process at a rate of 200 K/ns. The superheated crystal melts at approximately 750 K, producing a liquid phase with a specific volume that is 2% lower than that of the solid, demonstrating the density anomaly upon melting. Subsequently, the liquid is cooled at the same rate, until reaching a temperature of 50 K. During this process, there is a sudden and significant density reduction around  $T=350$  K. Finally, upon reheating, the system displays appreciable hysteresis before returning to the dense liquid phase. Panel (b) depicts three different hysteresis cycles corresponding to cooling/heating rates of 200, 20, and 10 K/ns, respectively. A comparison between these cycles shows that upon cooling (open symbols), the temperature at which the specific-volume increase starts appears to be independent of the cooling rate, around 375 K. Moreover, the hysteresis upon reheating (full symbols) is clearly present for all three cycles, although the degree of hysteresis becomes smaller with a decreasing cooling/heating rate. The magnitude of the density reduction also shows a distinct dependence on the cooling rate: the slower the extraction of heat, the larger the increase in the specific volume.

The hysteresis depicted in Fig. 1 is a hallmark signature of a first-order phase transformation. To further verify the first-order character of the transition associated with the density reduction, we carried out two additional simulations in which the system was decoupled from the thermostat to detect the release of latent heat. Under the conditions of constant zero pressure and constant enthalpy, we repeated the cooling simulation by slowly extracting kinetic energy from the system. The results are depicted in Fig. 2, which shows the enthalpy per atom as a function of the kinetic temperature of the system as obtained for cooling rates of  $2.2 \times 10^{-3}$  and  $1.8 \times 10^{-4}$  eV/atom ns, respectively. The results

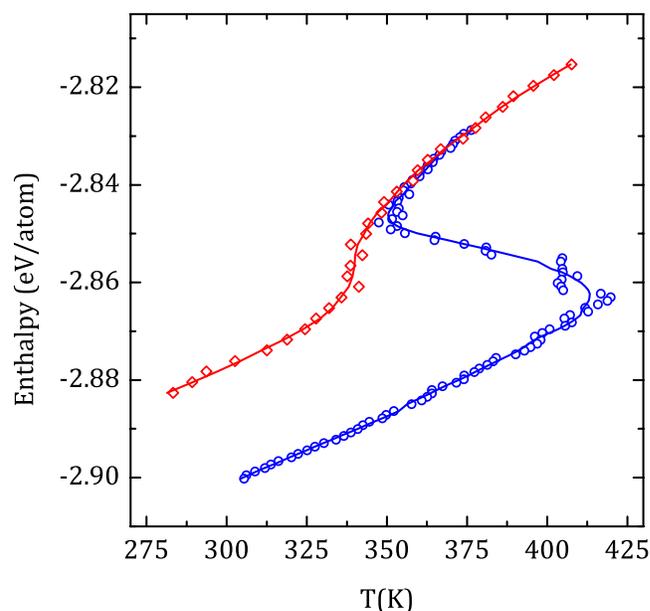


FIG. 2. (Color online) Enthalpy per atom as a function of the kinetic temperature of the system as obtained during constant zero-pressure and enthalpy cooling simulations. Two distinct average cooling rates of  $2.2 \times 10^{-3}$  eV/atom ns (diamonds) and  $1.8 \times 10^{-4}$  eV/atom ns (circles) were used. Data points represent running averages over  $1 \times 10^4$  MD steps. Lines are to guide the eye.

clearly certify the first-order character of the transition. Although the process characterized by the faster energy-extraction rate still shows a monotonous behavior of the temperature as a function of the enthalpy, there is a distinct inflection point around  $T=340$  K. Reducing the rate by a factor 10, the temperature is no longer a monotonous function of the enthalpy, signaling the release of latent heat around a transition temperature of  $T=350$  K. Interestingly, this transition temperature is  $\sim 60$  K below the Ga-MEAM melting temperature, in qualitative agreement with the degree of undercooling in the experiments of Tien *et al.*<sup>19</sup>

Having established the first-order character of the transition, we now analyze the dynamical and structural features of both phases. To this end we first carry out a  $0.9 \mu\text{s}$  constant temperature and pressure equilibration simulation of the low-density phase at a temperature of  $T=336$  K and zero pressure. The system is found to be disordered and demonstrates an extremely slow (on the simulation time scale) dynamics. The system diffuses slowly but steadily along this run, accumulating a mean atomic displacement of  $11 \text{ \AA}$ , which corresponds to four to five average interatomic distances. Although small, the fact that the diffusion measured on this time scale is robust and finite characterizes this phase as being liquid. In addition to the atomic diffusion, the specific volume of the system increases further with respect to the maximum value reached in Fig. 1(b), eventually arriving at  $20.0 \text{ \AA}^3/\text{atom}$ . Comparison with the results of Fig. 1(a) then shows that the density of this sluggish liquid is lower than that of the crystalline  $\alpha$ -Ga phase at this temperature and we will refer to it as the LDL. Subsequently, we perform a zero-pressure equilibrium simulation for the HDL at  $T=362$  K during 17 ns. The HDL diffuses as a normal liquid, with

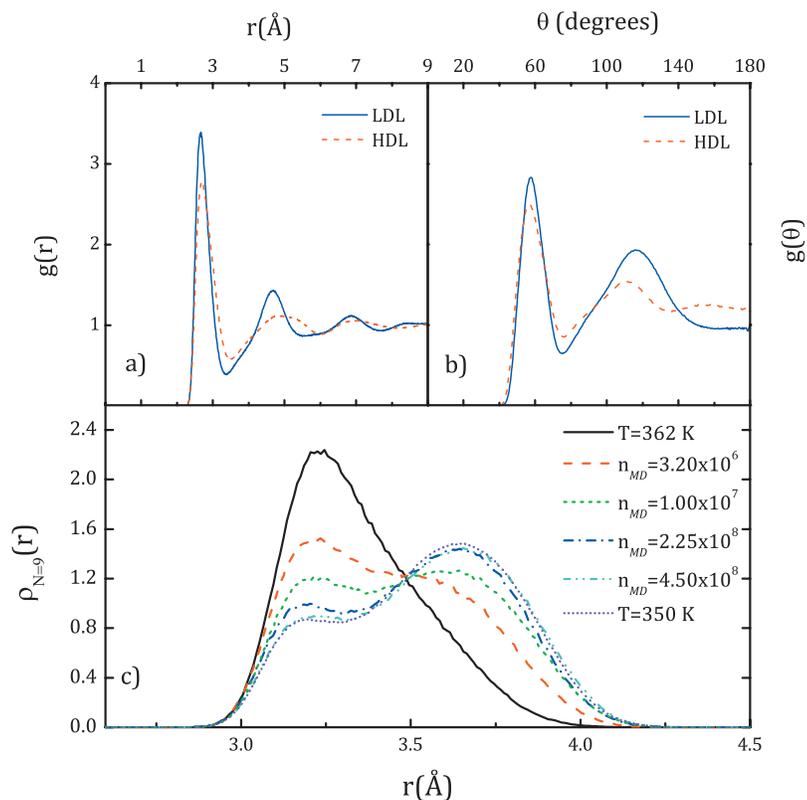


FIG. 3. (Color) Structural features of LDL and HDL. (a) Radial and (b) angular distribution functions for the LDL (full line) and HDL (dashed line). (c) Distribution of ninth-neighbor distances for the HDL liquid at  $T = 362$  K (full line), the LDL liquid at  $T = 350$  K (short-dotted line), and during the HDL-LDL transition at  $T = 336$  K.

diffusion constant of  $D = 3.1 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s, in agreement with the results in Ref. 20.

For the structural analysis, we first determine the radial distribution function for both liquids. For the case of the LDL, it was measured during the final 0.1  $\mu$ s of the equilibration run. The results [as shown in Fig. 3(a)] reveal noticeable structural differences between both liquids. Integration of the radial distribution functions over the first solvation shell shows that each atom in the HDL is, on average, surrounded by 9 neighbors, whereas the LDL has a mean coordination of 8. Figure 3(b) depicts the angular distribution functions for both phases. Although both liquids show peaks near 60° and 120°, the LDL is clearly more structured. Finally, Fig. 3(c) displays the distribution of ninth-neighbor distances for the LDL and HDL liquids at temperatures of 350 and 362 K, respectively, as well as a sequence of instantaneous distributions measured along the equilibrium simulation of 0.9  $\mu$ s at  $T = 336$  K. For the HDL, the distribution is characterized by a single broad peak. Upon transforming to the LDL phase, it evolves into a bimodal distribution that shows the development of a second peak near  $r \approx 3.6$  Å at the cost of a decreasing peak at  $r \approx 3.2$  Å. This suggests that the LDL is formed from the HDL by “pushing” an atom into the second solvation shell. These findings are qualitatively similar to those reported by Sastry and Austen Angell for the LLPT in silicon.<sup>10</sup>

Finally, we investigated the possibility of the existence of a second critical point at which the HDL/LDL transition would cease to be discontinuous. Figure 4(a) shows a schematic representation of the expected metastable phase diagram involving the two liquid forms. The full line depicts the coexistence line, having a negative slope due to the larger volume of the LDL liquid, and the two long-dashed lines

portray the spinodal lines of the HDL and LDL. If one carries out an isothermal process at a temperature  $T_1$  in which, starting in the HDL phase, the pressure is rapidly decreased until reaching the LDL phase followed by the opposite process, one expects to observe a hysteresis loop with a width  $\sim \Delta P_1$ . If this process is repeated at a higher temperature  $T_2 > T_1$ , the hysteresis loop is expected to shift toward lower pressure values and have a smaller width  $\Delta P_2 < \Delta P_1$ . When the temperature approaches its critical value  $T_c$ , the hysteresis loop is expected to disappear altogether, shrinking around the critical pressure  $P_c$ . To verify this picture we carry out a sequence of isothermal expansion/compression cycles in which the external pressure is decreased/increased at a constant rate of 0.67 GPa/ns at different temperatures. Between the expansion and compression simulation at a given temperature, the system is equilibrated for 60 ps. The results are presented in Figs. 4(b)–4(e), which show the evolution of the atomic volume along the isothermal expansion/compression cycle for temperatures between  $T = 330$  K and  $T = 480$  K. For  $T = 330$  K, the cycle is clearly subject to hysteresis, indicating the crossing of a first-order-type transition on the expansion/compression path. Upon repeating the cycle for higher temperatures, the size of the hysteresis loop decreases and shifts toward more negative pressures, as expected. At  $T = 450$  K, the hysteresis is barely visible, and at  $T = 480$  K it has disappeared entirely. These results suggest the critical point to be located at a critical temperature  $T_c$  in the range between 450 and 480 K and a critical pressure  $P_c$  close to  $-2.5$  GPa. We find that these conditions are very close to the metastability limit of the tensile-strained liquid, exhibiting cavitation for pressures just below  $-2.8$  GPa.

In summary, we present a series of theoretical results that lends support to the recent experimental suggestion of

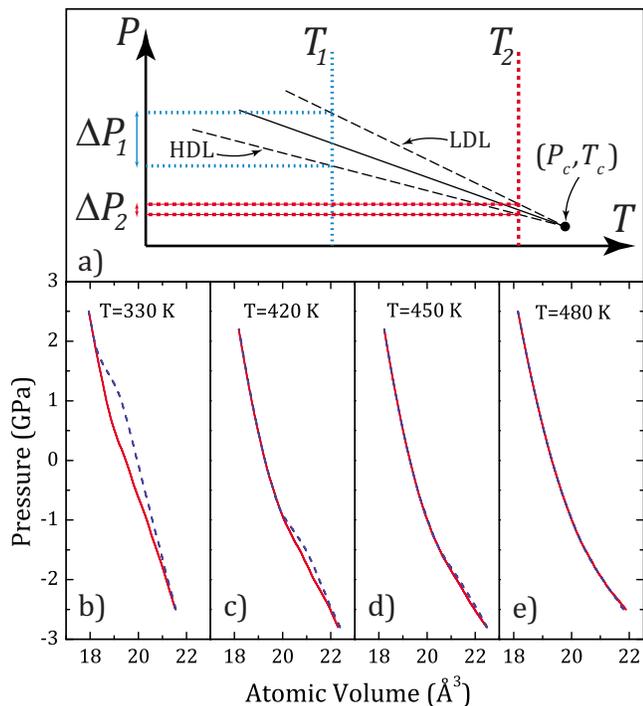


FIG. 4. (Color online) Hysteresis in isothermal expansion/compression process involving the LDL and HDL forms. (a) Schematic representation of the metastable phase diagram. Full line indicates the coexistence line and dashed lines represent HDL and LDL spinodals. Dotted lines depict process at a temperature  $T_1$  and short-dashed lines depict process at  $T_2 > T_1$ . [(b)–(e)] Hysteresis in atomic volume along expansion/compression cycle during which the external pressure is decreased/increased at a constant rate of 0.67 GPa/ns for different temperatures. Full and dashed lines are associated with expansion and compression, respectively, and were obtained by first-order Savitzky–Golay smoothing of the instantaneous volume data.

the existence of a first-order LLPT in elemental Ga. Our approach is based on a recent MEAM model for the interatomic interactions and MD simulation. The results unambiguously identify a first-order LLPT between a ninefold coordinated HDL and an eightfold coordinated LDL in the deeply supercooled regime. The transition occurs 60–70 K

below the model's melting temperature, which is consistent with the degree of undercooling employed in the mentioned experimental results. Moreover, the results suggest that the LLPT terminates in a critical point that is located in the tensile-strained domain of the metastable phase diagram, close to the spinodal line of the tensile-strained liquid.

The work was supported by the Brazilian agencies FAPESP, CNPq, and CAPES. Part of the computations was carried out at CENAPAD-SP.

- <sup>1</sup>P. McMillan, *Nature (London)* **403**, 151 (2000).
- <sup>2</sup>P. F. McMillan, M. Wilson, M. C. Wilding, D. Daisenberger, M. Mezouar, and G. N. Greaves, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 415101 (2007).
- <sup>3</sup>C. A. Angell, *Science* **267**, 1924 (1995).
- <sup>4</sup>P. H. Poole, T. Grande, C. A. Angell, and P. F. McMillan, *Science* **275**, 322 (1997).
- <sup>5</sup>H. Tanaka, *Phys. Rev. E* **62**, 6968 (2000).
- <sup>6</sup>P. Ganesh and M. Widom, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 075701 (2009).
- <sup>7</sup>B. Boates and S. A. Bonev, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 015701 (2009).
- <sup>8</sup>E. Rapoport, *J. Chem. Phys.* **46**, 2891 (1967).
- <sup>9</sup>H. E. Stanley, P. Kumar, G. Franzese, L. Xu, Z. Yan, M. G. Mazza, S. V. Buldyrev, S.-H. Chen, and F. Mallamace, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **161**, 1 (2008).
- <sup>10</sup>S. Sastry and C. Austen Angell, *Nature Mater.* **2**, 739 (2003).
- <sup>11</sup>N. Jakse and A. Pasturel, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 205702 (2007).
- <sup>12</sup>S. Aasland and P. McMillan, *Nature (London)* **369**, 633 (1994).
- <sup>13</sup>G. N. Greaves, M. C. Wilding, S. Fearn, D. Langstaff, F. Kargl, S. Cox, Q. V. Van, O. Majerus, C. J. Benmore, R. Weber, C. M. Martin, and L. Hennes, *Science* **322**, 566 (2008).
- <sup>14</sup>Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, and K.-i. Funakoshi, *Nature (London)* **403**, 170 (2000).
- <sup>15</sup>A. Defrain, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **74**, 851 (1977).
- <sup>16</sup>L. Bosio, *J. Chem. Phys.* **68**, 1221 (1978).
- <sup>17</sup>B. F. Soares, K. F. MacDonald, V. A. Fedotov, and N. I. Zheludev, *Nano Lett.* **5**, 2104 (2005).
- <sup>18</sup>R. Poloni, S. De Panfilis, A. Di Cicco, G. Pratesi, E. Principi, A. Trapananti, and A. Filipponi, *Phys. Rev. B* **71**, 184111 (2005).
- <sup>19</sup>C. Tien, E. V. Charnaya, W. Wang, Y. A. Kumzerov, and D. Michel, *Phys. Rev. B* **74**, 024116 (2006).
- <sup>20</sup>M. I. Baskes, S. P. Chen, and F. J. Cherne, *Phys. Rev. B* **66**, 104107 (2002).
- <sup>21</sup>S. Ryu and W. Cai (private communication).
- <sup>22</sup>M. de Koning, A. Antonelli, and D. A. C. Jara (unpublished).
- <sup>23</sup>S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).