

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO*  
*SENSU*  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA  
DOS MATERIAIS

RICARDO CECCONELLO

ELABORAÇÃO DE UM MODELO BASEADO EM IFCs PARA O  
CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE DA FASE  $\alpha$ -F<sub>2</sub>

CAXIAS DO SUL  
2024

**RICARDO CECCONELLO**

**ELABORAÇÃO DE UM MODELO BASEADO EM IFCs PARA O  
CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE DA FASE  $\alpha$ -F<sub>2</sub>**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni

**CAXIAS DO SUL**

**2024**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

C387e Ceconello, Ricardo

Elaboração de uma modelo baseado em IFCs para o cálculo da energia livre da fase  $\alpha$ -F2 [recurso eletrônico] / Ricardo Ceconello. – 2024.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2024.

Orientação: Cláudio Antônio Perottoni.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Flúor. 2. Física do estado sólido. 3. Simulação (Computadores). 4. Ciência dos materiais. I. Perottoni, Cláudio Antônio, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 661.481

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)  
Márcia Servi Gonçalves - CRB 10/1500

**RICARDO CECCONELLO**

**ELABORAÇÃO DE UM MODELO BASEADO EM IFCs PARA O  
CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE DA FASE  $\alpha$ -F<sub>2</sub>**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni

**Aprovado em 10 de junho de 2024**

**Banca Examinadora**

Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni (orientador)  
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. André Luis Martinotto  
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Giovani Dambros Telli  
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Giovani Luís Rech  
Teva Indices

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus familiares e amigos por todo o apoio ao longo da jornada.

Agradeço a meu orientador, Dr. Cláudio A. Perottoni, pela paciência, dedicação e ensinamentos com os quais auxiliou o desenvolvimento de meu trabalho. Agradeço aos integrantes do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGMAT) pelo empenho no ensino, trabalho e coleguismo.

Agradeço ainda ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro deste trabalho e concessão da bolsa de Mestrado. Agradeço à Universidade de Caxias do Sul (UCS) pela disponibilidade de recursos e instalações para o desenvolvimento desse trabalho e ao Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC) pelo acesso ao supercomputador Santos Dumont.

## RESUMO

O flúor é o elemento químico mais reativo da tabela periódica. Por isso, seu diagrama de fases é pouco explorado, tendo em vista a dificuldade de se realizar experimentos a diferentes pressões e temperaturas. Em pressão ambiente e temperaturas inferiores a 45 K, a fase mais estável do flúor é  $\alpha$ -F<sub>2</sub>, um cristal monoclinico de base centrada e grupo espacial C2/c. Em pressões mais elevadas no limite atômico, há indícios de uma transição de fase para uma estrutura ortorrômbica de base centrada e grupo espacial Cmce, que só foi explorada por meio de cálculos de primeiros princípios. A diferença de energia entre essas duas fases é muito pequena, chegando a ser inferior à exatidão dos métodos empregados para sua determinação. Com o objetivo de calcular a energia livre da fase C2/c de maneira mais acurada, este trabalho buscou uma abordagem para o cálculo dessa grandeza incorporando contribuições não-harmônicas da energia potencial à energia vibracional. A obtenção de constantes de força foi feita pelo método direto com a abordagem de super-celas. Foram explorados diferentes conjuntos de dados de deslocamentos e forças, por meio de padrão de deslocamentos e deslocamentos aleatórios. A determinação de fônons anarmônicos em função da temperatura foi feita pela teoria de fônons autoconsistente. Os cálculos DFT para a obtenção de forças interatômicas foram realizados com o funcional de troca e correlação meta-GGA r<sup>2</sup>SCAN com termo não-local rVV10, e com o funcional híbrido PBE0 com correção de Grimme. As frequências de vibração obtidas com r<sup>2</sup>SCAN+rVV10 foram mais elevadas que aquelas encontradas por outros pesquisadores por métodos de primeiros princípios e experimentais, o que indica que este funcional não é adequado na determinação das frequências de vibração dos modos intermoleculares do flúor. Com o funcional PBE0+Grimme foram encontradas frequências harmônicas condizentes com a literatura, embora os espectros anarmônicos tenham apresentado ramos negativos, indicando a necessidade de nova revisão.

**Palavras-chave:** flúor; energia vibracional; anarmonicidade; física do estado sólido; simulações computacionais.

# ABSTRACT

Fluorine is the most reactive chemical element on the periodic table. Therefore, given the difficulty of conducting experiments at different pressures and temperatures, its phase diagram is poorly known. At ambient pressure and temperatures below 45 K, the most stable phase of fluorine is  $\alpha$ -F<sub>2</sub>, a base-centered monoclinic crystal with space group C2/c. At higher pressures in the athermal limit, there is evidence of a phase transition to a base-centered orthorhombic structure with space group Cmce, which has only been explored through first-principles calculations. The difference in energy between these two phases is minimal, even lower than the accuracy of the first-principles methods. To calculate the free energy of the C2/c phase more accurately, this work aimed to calculate this quantity by incorporating non-harmonic contributions of the potential energy to the vibrational energy. Force constants were obtained by the direct method with the supercell approach. Different displacement-force data sets were explored using displacement patterns and random displacements. The determination of anharmonic phonons as a function of temperature was done by the self-consistent phonon theory. DFT calculations to obtain interatomic forces were carried out with the meta-GGA exchange-correlation functional r<sup>2</sup>SCAN with the non-local term rVV10, and with the hybrid PBE0 functional with Grimme correction. The vibrational frequencies obtained with r<sup>2</sup>SCAN+rVV10 were higher than those found by other researchers using first-principles and experimental methods, which indicates that this functional is not suitable for determining the vibrational frequencies of fluorine's intermolecular modes. With the PBE0+Grimme functional, we found harmonic frequencies consistent with the literature, although anharmonic spectra presented negative branches, indicating that further work is needed.

**Keywords:** fluorine; vibrational energy; anharmonicity; solid state physics; computer simulations.

# LISTA DE FIGURAS

2.1	Diagramas de fase do $F_2$ experimentais presentes na literatura. . . . .	12
2.2	Fases $C2/c$ e $Cmce$ do flúor vistas em diferentes projeções. . . . .	13
2.3	Planos moleculares das estruturas $Cmce$ e $C2/c$ . . . . .	14
2.4	Curva de energia potencial versus deslocamento atômico. . . . .	15
4.1	Fluxograma dos processos para o cálculo de propriedades harmônicas e anarmônicas. . . . .	28
5.1	Espectros de fônons harmônicos obtidos com $r^2SCAN+rVV10$ . . . . .	31
5.2	Comparação entre espectros de fônons harmônicos obtidos com diferentes códigos para o funcional $r^2SCAN+rVV10$ . . . . .	33
5.3	Espectros de fônons harmônicos obtidos com $PBE0+Grimme$ . . . . .	34
5.4	Espectros harmônicos obtidos neste trabalho e por Rech com o funcional $PBE0+Grimme$ e deslocamento atômico de $0,003 \text{ \AA}$ . . . . .	35
5.5	Contagem dos átomos vizinhos em função do raio de interação. . . . .	35
5.6	Número de IFCs livres e padrões de deslocamento em função de <i>cutoff</i> e NBODY. . . . .	36
5.7	Espectros de dispersão de fônons anarmônicos calculados por SCPH para aproximação de quarta ordem. . . . .	37
5.8	Diferença de energias em função da temperatura calculadas por SCPH para aproximação de quarta ordem. . . . .	37
5.9	Espectros de dispersão de fônons anarmônicos calculados por SCPH para aproximação de sexta ordem. . . . .	38
5.10	Diferença de energias em função da temperatura calculadas por SCPH para aproximação de sexta ordem. . . . .	38
A.1	Representação das rede monoclinica de base centrada. . . . .	48
B.1	Convergência de <i>ecutwfc</i> . . . . .	49
B.2	Convergência de dual. . . . .	50
B.3	Convergência da grade de pontos no espaço recíproco (k-points). . . . .	50
B.4	Convergência da grade FFT. . . . .	51

B.5	Parâmetros de rede obtidos para diferentes funcionais XC e PPs. . . . .	51
B.6	Grau de distorção e diferença entre parâmetros obtidos e experimentais para funcionais XC e PPs. . . . .	52
B.7	Grau de distorção e diferença entre parâmetros obtidos e combinação escolhida para funcionais XC e PPs. . . . .	52

## LISTA DE TABELAS

4.1	Combinações de PPs e funcionais XC estudadas. . . . .	22
5.1	Parâmetros de rede e posições atômicas da fase C2/c. . . . .	29
5.2	Frequências de vibração no ponto $\Gamma$ (em $\text{cm}^{-1}$ ). . . . .	32

## LISTA DE SIGLAS E CONVENÇÕES

AIMD	Dinâmica molecular <i>ab initio</i>
<i>cutoff</i>	Raios de corte das interações entre átomos, em bohr
CV	Validação cruzada
DFPT	Teoria da perturbação do funcional da densidade
DFSET	Conjunto de dados de deslocamentos e forças
DFT	Teoria do funcional da densidade
ENET	Regressão por rede elástica
FDM	Método dos deslocamentos finitos
HA	Aproximação harmônica
IFC	Constante de força interatômica
LASSO	Operador de seleção e menor contração absoluta adaptativo
NBODY	<i>Cluster</i> de múltiplos corpos
OLS	Método dos mínimos quadrados
PP	Pseudopotencial
QE	QUANTUM ESPRESSO
QHA	Aproximação quasi-harmônica
SCF	Campo autoconsistente
SCPH	(Teoria de) fônons autoconsistente
XC	Troca e correlação

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1	O FLÚOR	12
2.2	APROXIMAÇÕES DA ENERGIA POTENCIAL	15
3	OBJETIVO	19
4	METODOLOGIA	20
4.1	CÁLCULOS DFT (QE)	20
4.1.1	<i>Otimização dos parâmetros de cálculo</i>	20
4.1.2	<i>Escolha do funcional e do pseudopotencial</i>	21
4.2	CÁLCULOS DFT (CRYSTAL17)	23
4.3	CÁLCULOS VIBRACIONAIS	23
4.3.1	<i>Cálculo das IFCs</i>	24
4.3.2	<i>Espectro de fônons</i>	26
5	RESULTADOS	29
5.1	OTIMIZAÇÃO ESTRUTURAL A PRESSÃO NULA	29
5.2	CÁLCULOS VIBRACIONAIS	30
5.2.1	<i>Cálculos harmônicos</i>	30
5.2.2	<i>Cálculos não-harmônicos</i>	33
6	CONCLUSÃO	39
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40
	APÊNDICES	
A	REDE MONOCLÍNICA DE BASE CENTRADA	48
B	RESULTADOS DE CONVERGÊNCIA DOS PARÂMETROS DO QE	49

# 1 INTRODUÇÃO

O FLÚOR É O ELEMENTO QUÍMICO MAIS REATIVO QUE EXISTE. Seu nome deriva da fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), um mineral utilizado na Idade Média como facilitador na fundição de metais ferrosos (fluorita vem do latim *fluere*, que significa “fluir”) [1, 2]. Na sua forma elementar, em temperatura e pressão ambientes, o flúor apresenta-se como um gás diatômico, que foi obtido pela primeira vez pelo químico francês Henri Moissan em 1886 por meio de eletrólise, recebendo o Prêmio Nobel em Química em 1906 pela descoberta [1].

A produção de  $\text{F}_2$  em escala industrial, por meio de eletrólise, desenvolveu-se durante a Segunda Guerra Mundial para fins bélicos. A separação de  $^{238}\text{U}$  e  $^{235}\text{U}$  é possível graças à diferença de massa entre os isótopos e à volatilidade dos hexafluoretos derivados deles, o que permite o enriquecimento de urânio com  $^{235}\text{U}$  [1, 2]. Atualmente, compostos fluoretados estão presentes também nas indústrias farmacêutica e agroquímica, em polímeros como o politetrafluoretileno, em dispositivos ópticos na forma de vidros foto-termo-refrativos e na forma de diversos fluoretos utilizados como agentes oxidantes. Clorofluorcarbonetos foram por muito tempo utilizados como meios refrigerantes e aerossóis, porém seu uso está decrescendo devido aos efeitos nocivos à camada de ozônio [1–3].

Pelo fato de o flúor reagir com quase qualquer composto, por muito tempo pensou-se não ocorrer na natureza em sua forma elementar, como o gás  $\text{F}_2$ . Contudo, estudos por espectroscopia RMN de  $^{19}\text{F}$  mostraram a presença deste gás na antozonita, um tipo de mineral derivado da fluorita. A ocorrência natural de  $\text{F}_2$  foi atribuída como sendo um produto da decomposição de  $\text{CaF}_2$  provocada pela radioatividade de minérios próximos às regiões onde há antozonita [2].

O flúor, sob certas condições de pressão e temperatura, pode existir como um cristal molecular, isto é, um sólido cristalino de  $\text{F}_2$ . Experimentalmente, encontraram-se diferentes estruturas do flúor em função da temperatura, esta da ordem de algumas dezenas de kelvins [4–8]. Em função da pressão, simulações computacionais de primeiros princípios também apontam para transições de fase [3, 9–11]. Em especial, a transição da estrutura  $\text{C2}/c$  (monoclínica) para  $\text{Cmce}$  (ortorrômbica) ocorre em menor pressão. Contudo, a diferença de energia entre as duas estruturas é pequena e dependente dos métodos de primeiros princípios empregados, o que pode gerar discrepâncias entre o valor da pressão na qual ocorre a transição de fase encontrado por diferentes estudos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O FLÚOR

À pressão ambiente, a redução da temperatura leva o gás  $F_2$  a um líquido amarelado em 85,0 K, e este líquido solidifica-se em 53,5 K na fase beta do flúor ( $\beta$ - $F_2$ ), um cristal cúbico, de grupo espacial  $Pm\bar{3}n$  e oito moléculas por cela unitária. Esta fase é estável até 45,6 K, abaixo da qual a fase alfa do flúor ( $\alpha$ - $F_2$ ) é a mais estável [4, 5]. A  $\alpha$ - $F_2$  é um cristal monoclinico de base centrada (Apêndice A) com quatro moléculas por cela unitária, e seu grupo espacial foi determinado primeiramente como  $C2/m$  por Meyer e colaboradores em 1968 através de difração de raios-X, porém o grupo espacial  $C2/c$  não havia sido completamente descartado como uma possibilidade [6]. Em 1970, Pauling e colaboradores reavaliaram os dados de Meyer e concluíram que o grupo espacial  $C2/c$  (posição de Wyckoff 8f) é o mais provável de ser correto [7]. Por difração de nêutrons, Ivlev e colaboradores confirmaram, em 2019, a atribuição dos grupos espaciais  $Pm\bar{3}n$  e  $C2/c$  às estruturas  $\beta$ - $F_2$  e  $\alpha$ - $F_2$ , respectivamente, além de observarem que o comprimento da ligação F-F não é significativamente alterado de acordo com o estado da matéria [8]. As Figuras 2.1a e 2.1b reportam diagramas de fase do  $F_2$  das décadas de 70 e 80 obtidos experimentalmente [12, 13]. A fase  $C2/c$  do flúor está representada na Figura 2.2.

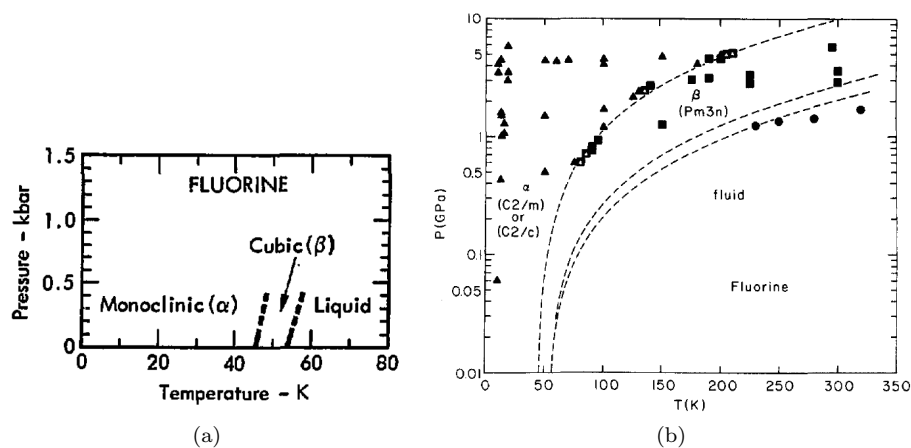


Figura 2.1: Diagramas de fase do  $F_2$  experimentais presentes na literatura. (a) Diagrama compilado por Young em 1975 [12]. (b) Diagrama obtido por estudos de espectroscopia Raman por Schiferl e colaboradores em 1987 [13].  $\blacktriangle$  representa a fase  $\alpha$ - $F_2$ ,  $\blacksquare$  representa a fase  $\beta$ - $F_2$ ,  $\blacktriangle$  e  $\blacksquare$  combinados representa a região bifásica  $\alpha - \beta$ ,  $\bullet$  representa a fase fluida e as linhas tracejadas representam curvas de transição obtidas pela equação de Simon ajustada aos dados.

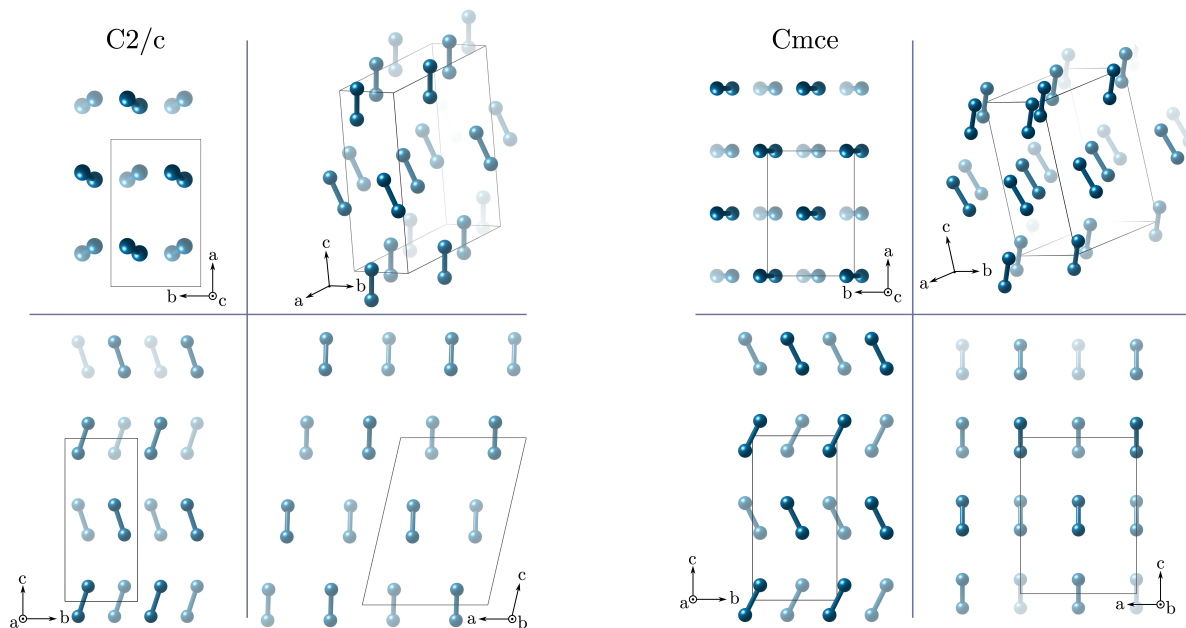


Figura 2.2: Fases C2/c e Cmce do flúor vistas em diferentes projeções, com a delimitação das celas convencionais. Tons mais claros indicam profundidade.

A temperatura não é o único fator que determina a fase na qual um material pode se encontrar. Por meio de cálculos de primeiros princípios, observa-se que o flúor passa da fase C2/c para uma fase Cmce, de rede ortorrômbica de base centrada e com quatro moléculas por cela unitária, posição de Wyckoff 8f (Figura 2.2), com o aumento da pressão a 0 K [3, 9–11]. Deste ponto em diante, as estruturas e resultados discutidos serão referentes a uma temperatura absoluta nula, exceto quando dito o contrário.

O primeiro indício da possibilidade da existência da fase Cmce do flúor a altas pressões surgiu com Lv e colaboradores, por meio de cálculos de teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) [9]. Os pesquisadores concluíram que a fase C2/c é de fato a mais estável em comparação à fase C2/m a baixas pressões, como foi verificado experimentalmente por Ivlev e colaboradores dois anos mais tarde [8]. Foi proposto, ainda, que existe uma transição para a fase Cmce a 8 GPa, e que o flúor sólido permanece um isolante elétrico até ao menos 100 GPa. A fins de comparação, outros halogênios de fase Cmce apresentam um comportamento metálico sob pressão; por exemplo, o iodo apresenta metalização induzida por pressão a 20,6 GPa [14], enquanto que para o bromo este fenômeno ocorre a 55 GPa [15] e, para o cloro, a 200 GPa [16].

Outros trabalhos com DFT mostram que a transição de C2/c para Cmce ocorre a 70 GPa [17], ambas as fases sendo isolantes, e a 5,5 GPa [3], com comportamento metálico de ambas as fases. Contudo, a diferença entre energia interna das fases C2/c e Cmce é cerca de uma ordem de grandeza menor que a exatidão de cálculos DFT, o que indica a necessidade de métodos mais robustos para o estudo destas estruturas [18, 19].

Em um estudo da transição de fase C2/c  $\rightleftharpoons$  Cmce do flúor por meio de cálculos DFT e Monte Carlo Quântico com funcional híbrido PBE0 e correção dispersiva de Grimme,

Rech e colaboradores encontraram uma pressão de 8,9 GPa para a transição de fase [11]. A análise dos modos vibracionais da fase Cmce a 0 GPa mostrou que esta apresenta frequências negativas no ponto  $\Gamma$ , indicando que a estrutura é dinamicamente instável à pressão ambiente, condição que, associada à menor energia da fase C2/c, justifica a ocorrência da fase Cmce somente a pressões mais elevadas.

À pressão ambiente, o flúor apresenta uma estrutura cristalina diferente dos outros halogênios, que possuem sistema cristalino ortorrômbico, como a fase Cmce [6]. O que pode justificar esta diferença é a possível ausência de buracos  $\sigma$  em F<sub>2</sub> [11, 18]. Buracos  $\sigma$  são uma região de potencial eletrostático positivo que surge no hemisfério oposto a uma ligação  $\sigma$  nos halogênios, em decorrência de seu potencial eletrostático anisotrópico provocado pelo orbital  $p_z$  incompleto [20]. A interação entre os buracos  $\sigma$  e regiões negativas das moléculas diatômicas de cloro, bromo e iodo permite a estabilização da configuração de cadeias em zigue-zague da estrutura Cmce. Uma vez que esta interação não ocorre no flúor devido à ausência de buracos  $\sigma$ , a estabilização da fase Cmce não acontece a baixas pressões. Ao contrário, há uma repulsão cabeça-cabeça entre as moléculas, tornando configurações coplanares instáveis. A estrutura C2/c é, então, estabilizada por uma deformação de cisalhamento dos planos moleculares da fase Cmce, evitando a interação direta entre as moléculas [11, 18]. A Figura 2.3 ilustra a configuração dos planos moleculares ao longo dos quais a presença/ausência de buracos  $\sigma$  estabiliza/desestabiliza a estrutura. Rech e colaboradores observaram que o aumento da pressão elimina as frequências vibracionais negativas da fase Cmce. Isto indica que a compressão da fase C2/c de alguma maneira estabiliza a repulsão cabeça-cabeça entre as moléculas, permitindo a configuração coplanar da fase Cmce. Como não foi observada a formação de buracos  $\sigma$  com o aumento da pressão, os pesquisadores afirmam não compreenderem o motivo para a estabilização, mas sugerem a necessidade de uma abordagem além da aproximação quasi-harmônica para incorporar efeitos vibracionais à energia livre [11].

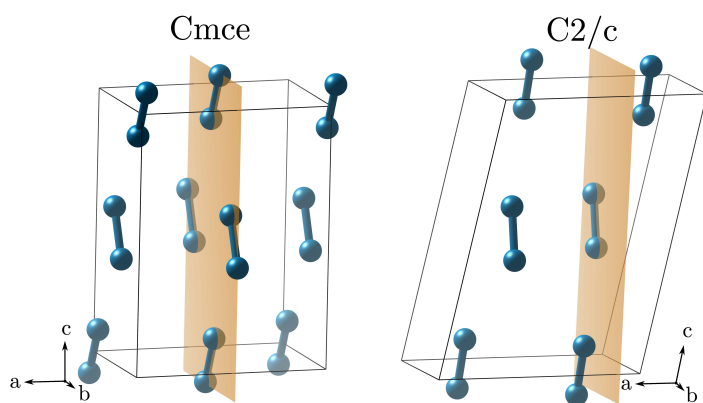


Figura 2.3: Planos moleculares das estruturas Cmce e C2/c. A configuração coplanar da estrutura Cmce é estabilizada pela presença de buracos  $\sigma$ . A ausência destes buracos exige um deslocamento dos planos para a estabilização da estrutura, como ocorre na fase C2/c.

Em vista desta sugestão, com este trabalho buscou-se uma maneira de calcular a energia livre da fase C2/c do flúor que integrasse efeitos vibracionais anarmônicos. A abordagem adotada, cuja fundamentação será discutida na Seção 2.2, consiste no cálculo

de constantes de forças interatômicas pelo método de deslocamentos finitos associado à teoria de fônons autoconsistente. Embora tal abordagem já tenha sido adotada na investigação de materiais iônicos em temperaturas superiores à ambiente [21–25], seu emprego no estudo de cristais moleculares em temperaturas próximas ao zero absoluto é inédito, o que torna esse trabalho uma empreitada desconhecida cheia de incertezas e riscos.

## 2.2 APROXIMAÇÕES DA ENERGIA POTENCIAL

Os átomos em sólidos estão constantemente oscilando em torno de suas posições de equilíbrio a dada condição de temperatura e pressão. Um cristal é dinamicamente estável se os fônons da estrutura em equilíbrio possuem frequências reais positivas, o que é equivalente a dizer que a energia potencial aumenta com o deslocamento atômico. O cristal pode também encontrar-se (virtualmente) em um estado metaestável, onde, embora em equilíbrio, qualquer pequeno deslocamento atômico reduz o potencial, sendo assim a estrutura dinamicamente instável. Nesse caso, a estrutura deforma-se até encontrar um estado estável, podendo ser uma fase cristalina diferente. Esse estado é caracterizado por fônons com frequências imaginárias [26].

O quadrado da frequência dos fônons é proporcional à segunda derivada da energia em relação ao deslocamento atômico, ou seja, à concavidade da curva de potencial em um ponto de equilíbrio. A Figura 2.4 melhor ilustra esta discussão. Considerando-se que o potencial real da estrutura é representado pela curva em azul, ambos os pontos A e B descrevem uma configuração de equilíbrio. O ponto A representa equilíbrio dinamicamente estável, pois qualquer (pequeno) deslocamento nas posições atômicas leva a estrutura novamente ao equilíbrio. A concavidade, nesta região, é positiva, refletindo em fônons de frequências positivas. Já no ponto B, pequenos deslocamentos afastam a estrutura do equilíbrio, caracterizando uma configuração dinamicamente instável. A concavidade negativa corresponde a fônons com frequências imaginárias.

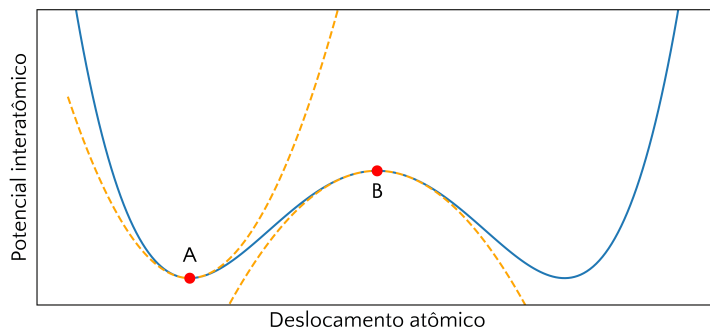


Figura 2.4: Em azul, a curva de energia potencial versus deslocamento atômico para uma estrutura. O ponto A (B) representa equilíbrio dinamicamente estável (instável). A curva em laranja é a aproximação em segundo grau da curva de potencial em torno do ponto A (B), indicando que o quadrado da frequência de um fônon correspondente à configuração do ponto é positivo (negativo).

Os átomos em uma estrutura cristalina movem-se em torno de suas posições de equilíbrio com deslocamentos  $\mathbf{u}(\ell\kappa)$ , onde  $\kappa$  é o índice dos átomos na cela unitária de índice  $\ell$ . Para deslocamentos pequenos (em comparação às distâncias interatômicas) e

supondo que a energia potencial  $U$  da estrutura é função analítica dos deslocamentos, pode-se expandir  $U$  em torno das posições de equilíbrio por uma série de Taylor como

$$U - U_0 = \sum_{n=2}^{\infty} U_n = U_2 + U_3 + U_4 + \dots \quad (2.2.1)$$

$$U_n = \frac{1}{n!} \sum_{\ell, \kappa, \mu} \Phi_{\mu_1 \dots \mu_n}(\ell_1 \kappa_1; \dots; \ell_n \kappa_n) u_{\mu_1}(\ell_1 \kappa_1) \dots u_{\mu_n}(\ell_n \kappa_n) \quad (2.2.2)$$

onde  $U_n$  é a contribuição de  $n$ -ésima ordem à energia potencial e  $\mu = x, y, z$  são índices cartesianos. Uma vez que as forças atômicas em um sistema em equilíbrio são nulas, o termo  $U_1$  é uma constante e pode ser incorporado a  $U_0$ , o potencial de referência [21]. Os coeficientes  $\Phi_{\mu_1 \dots \mu_n}(\ell_1 \kappa_1; \dots; \ell_n \kappa_n)$  são chamados de constantes de força interatômicas (IFCs, do inglês *Interatomic Force Constants*) de  $n$ -ésima ordem. De acordo com a Equação (2.2.2), uma IFC de ordem  $n$  é definida como

$$\Phi_{\mu_1 \dots \mu_n}(\ell_1 \kappa_1; \dots; \ell_n \kappa_n) = \left. \frac{\partial^n U}{\partial u_{\mu_1}(\ell_1 \kappa_1) \dots \partial u_{\mu_n}(\ell_n \kappa_n)} \right|_{\{u\}=0} \quad (2.2.3)$$

Na prática de cálculos de primeiros princípios, esta expansão deve ser truncada até uma certa ordem, dando origem à aproximação harmônica (HA, do inglês *Harmonic Approximation*), quando são incorporados apenas termos quadráticos do deslocamento atômico, e às aproximações não-harmônicas, ou anarmônicas, de  $n$ -ésima ordem (incorporando termos até ordem  $n$ ). Na aproximação harmônica, o Hamiltoniano  $H = T + U_2$  pode ser escrito em função apenas das frequências  $\omega$  de fônons harmônicos, cuja determinação passa pela matriz dinâmica definida por

$$D_{\mu\nu}(\kappa\kappa'; \mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_{\ell'} \Phi_{\mu\nu}(0\kappa; \ell' \kappa') e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}(\ell')} \quad (2.2.4)$$

onde  $M_\kappa$  é a massa do átomo  $\kappa$ ,  $\mathbf{r}(\ell)$  é o vetor translação da cela unitária  $\ell$  e  $\mathbf{q}$  é um vetor de onda (correspondente a um ponto  $\mathbf{q}$  do espaço recíproco). Pela diagonalização da matriz  $D(\mathbf{q})$ , obtêm-se  $m = 3N_\kappa$  (onde  $N_\kappa$  é o número de átomos da cela primitiva) autovalores  $\omega_{\mathbf{q}j}^2$  ( $j = 1, 2, \dots, m$ ) – as frequências harmônicas – e autovetores  $\mathbf{e}_{\mathbf{q}j}$  – vetores polarização do modo de vibração de índice  $j$  do vetor  $\mathbf{q}$  [21]. Assim, as frequências harmônicas são determinadas por

$$\omega_{\mathbf{q}j}^2 = \mathbf{e}_{\mathbf{q}j}^\dagger D(\mathbf{q}) \mathbf{e}_{\mathbf{q}j} \quad (2.2.5)$$

Essa equação pode ser escrita como

$$\Lambda^{(\text{HA})}(\mathbf{q}) = W^{(\text{HA})\dagger}(\mathbf{q}) D(\mathbf{q}) W^{(\text{HA})}(\mathbf{q}) \quad (2.2.6)$$

onde  $\Lambda^{(\text{HA})}(\mathbf{q}) \equiv \text{diag}(\omega_{\mathbf{q}1}^2, \dots, \omega_{\mathbf{q}m}^2)$  e  $W^{(\text{HA})}(\mathbf{q}) \equiv (\mathbf{e}_{\mathbf{q}1}, \dots, \mathbf{e}_{\mathbf{q}m})$  são matrizes  $m \times m$  [27].

Outro tipo de aproximação é a quasi-harmônica (QHA, do inglês *Quasi-Harmonic Approximation*), que determina a energia vibracional de um sistema a partir de fônons harmônicos calculados para um determinado volume da estrutura. Assim, o efeito da temperatura sobre as frequências vibracionais é adicionado de forma parcial por meio da dependência do volume com a temperatura. A dependência total das frequências vibracionais com a temperatura só é alcançada pela incorporação da anarmonicidade [25].

A determinação da energia potencial (ou, de forma equivalente, das IFCs) permite o estudo da dispersão de fônons do sólido, que tem relação direta com a estabilidade estrutural. A incorporação de efeitos anarmônicos a cálculos de primeiros princípios é mais apropriada que a QHA para a determinação da dependência das frequências de vibração em função de temperatura e pressão e, por efeito, da estabilidade de cristais moleculares, nos quais a diferença de energia entre fases competidoras é pequena [21, 28, 29]. As IFCs podem ser obtidas por cálculos de primeiros princípios por dois métodos: teoria da perturbação do funcional da densidade (DFPT, do inglês *Density Functional Perturbation Theory*) ou método dos deslocamentos finitos (FDM, do inglês *Finite Displacements Method*), também chamado de método direto [30].

Na DFPT, perturbações de segunda e terceira ordem da energia são calculadas a partir de perturbações de primeira ordem na função de onda do sistema. As perturbações da energia permitem, então, a determinação das IFCs de até terceira ordem. Embora eficiente, o cálculo de IFCs de quarta ordem ou superior é um desafio na DFPT [30, 31].

No método direto, as IFCs são calculadas por meio de deslocamentos da estrutura de equilíbrio e das forças que resultam desses deslocamentos. Nesse método, costuma-se empregar uma supercela (isto é, uma cela composta por repetições da cela unitária) a fim de incorporar interações de longo alcance. Por meio deste método, IFCs de altas ordens podem ser facilmente obtidas, por mais que a quantidade de cálculos necessária possa ser consideravelmente alta [30–32].

A expansão em série de Taylor do potencial [Equação (2.2.1)] pode ser reescrita como

$$U_{\text{ET}} = \Phi \cdot \mathbf{b} \quad (2.2.7)$$

onde  $\Phi \in \mathbb{R}^{N \times 1}$  é o vetor das  $N$  IFCs independentes (obtidas após a imposição de relações de simetria e invariância sobre as IFCs) e  $\mathbf{b} \in \mathbb{R}^{1 \times N}$  é um vetor em função dos deslocamentos [33]. Dada a expansão, as forças atômicas podem ser recuperadas por

$$\mathbf{F}_{\text{ET}} = -\frac{\partial U_{\text{ET}}}{\partial \mathbf{u}} = -\frac{\partial \mathbf{b}^T}{\partial \mathbf{u}} \Phi = A \Phi \quad (2.2.8)$$

onde  $\mathbf{F}_{\text{ET}} \in \mathbb{R}^{3N_s \times 1}$  é o vetor de forças,  $\mathbf{u} \in \mathbb{R}^{3N_s \times 1}$ ,  $\mathbf{u} = (u_1^x, u_1^y, u_1^z, \dots, u_{N_s}^x, u_{N_s}^y, u_{N_s}^z)^T$  é o vetor de deslocamentos dos  $N_s$  átomos da supercela e  $A \in \mathbb{R}^{3N_s \times N}$  é a matriz dependente

de  $\mathbf{u}$  dada por

$$A = \begin{bmatrix} -u_1^x & -\frac{1}{2}u_1^x u_2^x & -\frac{1}{3!}u_1^x u_2^x u_3^x & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ -u_{N_s}^z & -\frac{1}{2}u_{N_s}^z u_{N_s-1}^z & -\frac{1}{3!}u_{N_s}^z u_{N_s-1}^z u_{N_s-2}^z & \cdots \end{bmatrix} \quad (2.2.9)$$

A geração de estruturas deformadas pode partir tanto da estrutura de equilíbrio (onde átomos são deslocados por uma certa quantidade, em direções pré-determinadas ou aleatórias) quanto de configurações geradas por dinâmica molecular *ab initio* (AIMD, do inglês *Ab Initio Molecular Dynamics*). As estruturas da trajetória da AIMD podem ser consideradas como deformadas, uma vez que as posições atômicas não são as mesmas da estrutura de partida. É possível, ainda, adicionar deslocamentos a esses átomos já fora de suas configurações de equilíbrio. Embora a AIMD produza estruturas fisicamente mais coerentes com as propriedades do sistema, sua desvantagem é que o deslocamento resultante não pode ser controlado.

A incorporação de efeitos da temperatura no estudo das vibrações pode ser alcançada pela teoria de fônons autoconsistente (SCPH, do inglês *Self-Consistent PHonon*) [21, 25, 31]. A derivação de uma equação para a SCPH parte do Hamiltoniano  $H = H_0 + U_2 + U_3 + \dots$  reescrevendo-o da forma

$$H = \mathcal{H}_0 + (H_0 - \mathcal{H}_0 + U_2 + U_3 + \dots) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$$

com  $\mathcal{H}_0$  sendo o Hamiltoniano harmônico efetivo definido por

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q},j} \hbar \Omega_{\mathbf{q},j} \mathcal{A}_{\mathbf{q},j} \mathcal{A}_{\mathbf{q},j}^\dagger$$

para as frequências de fônons  $\Omega_{\mathbf{q},j}$  efetivas (obtidas pela SCPH), e  $\mathcal{A}_{\mathbf{q},j} = a_{\mathbf{q},j} + a_{-\mathbf{q},j}^\dagger$  é o operador deslocamento para o fônon  $\mathbf{q},j$  com  $a_{\mathbf{q},j}$  e  $a_{-\mathbf{q},j}^\dagger$  sendo os operadores criação e aniquilação da SCPH. Dessa forma, a energia livre vibracional  $F_{\text{vib}}$  exata do sistema pode ser expandida, na SCPH de primeira ordem, gerando a desigualdade

$$F_{\text{vib}} \leq F_{\text{vib}}^{(\text{SCPH})} = \mathcal{F}_0 + \langle \mathcal{H}' \rangle_{\mathcal{H}_0} = \mathcal{F}_0 + \langle H - \mathcal{H}_0 \rangle_{\mathcal{H}_0} \quad (2.2.10)$$

onde  $\mathcal{F}_0 = -\frac{1}{\beta} \ln Z$  e  $\langle X \rangle_{\mathcal{H}_0} = Z^{-1} \text{Tr}(X \exp(-\beta \mathcal{H}_0))$ , e  $Z$  é a função partição  $Z = \text{Tr}(\exp(-\beta \mathcal{H}_0))$  com  $\beta = 1/k_B T$  e  $k_B$  a constante de Boltzmann. A solução para  $F_{\text{vib}}^{(\text{SCPH})}$  pode ser encontrada pela minimização do lado direito da desigualdade. Algumas das grandezas que podem ser ajustadas para a minimização são as frequências efetivas  $\Omega_{\mathbf{q},j}$ , vetores de polarização e coordenadas internas [31].

### 3 OBJETIVO

ESTE TRABALHO BUSCOU UM MODELO para o cálculo da energia livre do  $\alpha$ -F<sub>2</sub> por meio de cálculos de primeiros princípios com a incorporação de contribuições não-harmônicas da energia potencial à energia vibracional por meio da SCPH. A obtenção de IFCs baseou-se no método direto com a abordagem de supercelas aplicado à estrutura otimizada do  $\alpha$ -F<sub>2</sub>. Até onde sabemos, esta é a primeira vez que esta abordagem é aplicada a cristais moleculares e vai além dos estudos já realizados do flúor na medida em que incorpora efeitos anarmônicos ao estudo das suas fases de equilíbrio.

## 4 METODOLOGIA

AS PRINCIPAIS ETAPAS DO TRABALHO PODEM SER DIVIDIDAS EM: (i) cálculos DFT, para a obtenção da estrutura otimizada e grandezas como energias e forças interatômicas nas estruturas (Seções 4.1 e 4.2); e (ii) cálculos vibracionais, para a obtenção de energias vibracionais e espectros de dispersão de fônons (Seção 4.3). Os cálculos foram realizados no *cluster* de computadores para processamento paralelo do Laboratório de Física da Universidade de Caxias do Sul.

### 4.1 CÁLCULOS DFT (QE)

Para a realização dos cálculos DFT, foi primeiramente utilizado o programa de código aberto QUANTUM ESPRESSO<sup>1</sup> (QE), versão 7.1, que se baseia na abordagem de ondas planas e pseudopotenciais (PPs) [34]. Em especial, utilizou-se o pacote PWscf para a realização de cálculos de campo autoconsistente (SCF, do inglês *Self-Consistent Field*).

#### 4.1.1 Otimização dos parâmetros de cálculo

Os métodos DFT no âmbito das simulações computacionais empregam, na prática, diversas operações de álgebra linear e cálculo integral e diferencial de forma numérica. Desta forma, são necessários parâmetros que definem grades de pontos, cortes para o número de termos em somatórios e precisão numérica dos cálculos, por exemplo. Assim sendo, quando se pretende trabalhar com simulação computacional, é essencial definir-se os parâmetros de cálculo que melhor descrevem o material em estudo, a fim de se obter resultados mais precisos com o menor custo computacional.

Inicialmente, foram otimizados os seguintes parâmetros do QE: (i) `ecutwfc`, o *cutoff* da energia cinética que delimita o tamanho do conjunto de ondas planas utilizadas na expansão das funções de onda; (ii) `dual`, que é a razão entre `ecutrho` (o *cutoff* da energia cinética para a densidade de cargas e o potencial) e `ecutwfc`; (iii) a grade de pontos no espaço recíproco (k-points) para as ondas planas; e (iv) a grade de pontos da transformada de Fourier (FFT) para a densidade de cargas. Frente à variação destes parâmetros, mantendo os demais fixos, verificou-se o comportamento da diferença na

---

<sup>1</sup><https://www.quantum-espresso.org/>

energia total entre a estrutura otimizada e uma estrutura deformada (com o parâmetro  $a$  da cela reduzido em 0,1 Å), da força total e da pressão da estrutura.

Os resultados dos testes de convergência dos parâmetros do QE são apresentados no Apêndice B. Os parâmetros adotados no decorrer do trabalho para cálculos com a cela primitiva foram `ecutwfc = 100 Ry`, `dual = 4`, grade de pontos no espaço recíproco (k-points) = 16 16 8 0 0 0 e grade FFT =  $48 \times 48 \times 96$ . Para os cálculos com supercela  $4 \times 4 \times 2$ , tomou-se apenas o ponto  $\Gamma$  do espaço recíproco, e a grade FFT adotada foi  $192 \times 192 \times 192$ .

#### 4.1.2 Escolha do funcional e do pseudopotencial

Outro fator que é necessário avaliar-se é a escolha dos funcionais de troca e correlação (XC, do inglês *eXchange-Correlation*) e pseudopotenciais empregados nos cálculos DFT. Para isso, foram realizadas relaxações da cela primitiva da estrutura C2/c a 0 GPa, com diferentes combinações de funcionais XC e PPs.

Os funcionais XC do tipo meta-GGA são geralmente construídos buscando-se satisfazer determinadas condições que recuperam o funcional XC exato. Pertencente a esta categoria, o funcional SCAN [35] compreende todas as condições de exatidão conhecidas. Sabe-se, porém, que este funcional sofre de problemas de performance numérica [36–38]. Visando a contornar esta dificuldade, surgiram algumas reformulações do funcional SCAN e, dentre elas, o funcional  $r^2$ SCAN [37] destaca-se por apresentar maior estabilidade numérica, mantendo ou até melhorando a exatidão do SCAN [39, 40]. Ademais, Ning e colaboradores mostraram que o funcional  $r^2$ SCAN descrevem bem a dinâmica da rede de Si, GaAs, Fe, NiO, e BaTiO<sub>3</sub>, e recomendam o uso do funcional no estudo de dispersão de fônons em sistemas no geral [41].

Costuma-se associar termos de correlação não-locais a funcionais XC meta-GGA, buscando suprir as limitações de caráter semilocal destes. Dentre os funcionais não-locais disponíveis, o rVV10 [42] reproduz uma interação de van der Waals na forma  $\propto -r^{-6}$  entre átomos ou moléculas a longo alcance. A interação a curto-alcance é limitada por um parâmetro  $b$ , que pode variar de acordo com o funcional XC semilocal ao qual esse termo não-local está associado. A combinação SCAN+rVV10 já foi explorada na literatura para o F<sub>2</sub> [3], e a combinação  $r^2$ SCAN+rVV10 ( $b = 11,95$ ) apresenta maiores estabilidade numérica e exatidão em relação a SCAN+rVV10 e maior exatidão no volume de celas que  $r^2$ SCAN [40, 43]. Em vista disso, os funcionais XC analisados foram SCAN e  $r^2$ SCAN, com o funcional rVV10 como termo não-local.

Os funcionais foram selecionados da biblioteca Libxc<sup>2</sup> [44], e os PPs foram ou obtidos da literatura ou construídos com o software APE<sup>3</sup>, versão 2.3.2 [45]. A Tabela 4.1

<sup>2</sup><https://libxc.gitlab.io/>

<sup>3</sup><https://ape.gitlab.io/ape/>

apresenta as combinações estudadas. Os valores do parâmetro  $b$  utilizados foram os valores padrão incorporados no QE ( $b = 6,3$  e  $b = 15,7$ ), e o valor utilizado no estudo da combinação  $r^2\text{SCAN}+r\text{VV10}$  ( $b = 11,95$ ) [40, 43]. Os PPs são do tipo *norm-conserving*, construídos pelo método de Trouillier-Martins, e suas especificações são:

- **GIPAW**: baseado em cálculo relativístico escalar com o funcional PBE pelo método GIPAW<sup>4</sup>, semelhante ao utilizado por Tantardini e colaboradores [3];
- **SCAN Yao**: baseado em cálculo não-relativístico com o funcional SCAN<sup>5</sup> [46];
- **APE**: construídos com APE com cálculo não-relativístico. São indicados o funcional e a malha *mesh* empregados e, quando explícito, incorporou-se os orbitais 3s e 3p. O valor de *mesh* corresponde à quantidade de pontos da malha utilizada nos cálculos, equivalente a pontos do espaço nos quais o PP é calculado.

Para a escolha da melhor combinação, analisou-se a diferença entre os resultados obtidos pelas otimizações e aqueles obtidos experimentalmente por Ivlev e colaboradores [8] para os parâmetros de rede. Analisou-se também o grau de distorção da rede em relação à estrutura experimental [47, 48]. Os resultados foram comparados, ainda, àqueles obtidos para a combinação escolhida para o resto do trabalho.

Índice	PP	Funcionais	$b$
1	GIPAW		
2	$r^2\text{SCAN}$ APE mesh 1400	X_ $r^2\text{SCAN}$ C_ $r^2\text{SCAN}$ + rVV10	6,3
3	GIPAW		
4	SCAN APE mesh 1400	X_SCAN C_SCAN + rVV10	
5	GIPAW		
6	$r^2\text{SCAN}$ APE mesh 1400	X_ $r^2\text{SCAN}$ C_ $r^2\text{SCAN}$ + rVV10	11,95
7	GIPAW		
8	SCAN APE mesh 1400	X_SCAN C_SCAN + rVV10	
9	GIPAW	X_ $r^2\text{SCAN}$ C_SCAN_rVV10	
10	PBE APE mesh 1400		
11	$r^2\text{SCAN}$ APE subn. 3s e 3p mesh 1400		
12	$r^2\text{SCAN}$ APE subn. 3s e 3p mesh 3000	X_ $r^2\text{SCAN}$ C_ $r^2\text{SCAN}$ + rVV10	
13	$r^2\text{SCAN}$ APE mesh 1400		
14	GIPAW		
15	SCAN-rVV10 APE mesh 4000		15,7
16	GIPAW		
17	SCAN Yao	X_SCAN C_SCAN_rVV10	
18	SCAN-rVV10 APE subn. 3s e 3p mesh 6000		
19	$r^2\text{SCAN}$ APE mesh 1400		
20	GIPAW		
21	SCAN APE mesh 1400	X_SCAN C_SCAN + rVV10	

Tabela 4.1: Combinações de PPs e funcionais XC estudadas. A quarta coluna indica o valor do parâmetro  $b$  do funcional rVV10 utilizado.

<sup>4</sup><https://sites.google.com/site/dceresoli/pseudopotentials>

<sup>5</sup><https://yaoyi92.github.io/scan-tm-pseudopotentials.html>

Com base no que foi discutido aqui, optou-se num primeiro momento por adotar o funcional XC  $r^2$ SCAN com termo não-local rVV10, com o parâmetro  $b$  igual a 11,95, e o PP GIPAW (índice 5 da Tabela 4.1). Os resultados do Apêndice B (Figuras B.5 e B.6) apoiam esta escolha, em especial no que diz respeito ao ângulo  $\beta$  não ser muito diferente do experimental. A diferença entre os resultados das combinações e a estrutura experimental não deve ser tomada como parâmetro definitivo para a escolha dos funcionais XC e PPs, uma vez que efeitos de temperatura não são levados em consideração nos cálculos DFT, o que não acontece experimentalmente.

## 4.2 CÁLCULOS DFT (CRYSTAL17)

Em vista dos resultados obtidos com o funcional  $r^2$ SCAN+rVV10 (Subseção 5.2.1), uma parte do método utilizado por Rech e colaboradores [11] foi adaptada e utilizada para a otimização da estrutura C2/c a 0 GPa e para os cálculos de forças por DFT.

O método empregado por Rech e colaboradores [11] para cálculos DFT utiliza o programa CRYSTAL17<sup>6</sup> com funcional híbrido PBE0 [49–51] e correção dispersiva de Grimme D3+ABC com termos de três corpos [52–54], além do conjunto de bases gaussiano def2-TZVP para a representação dos orbitais atômicos [51]. A diferença para este trabalho consiste na escolha das condições de cálculo. Optou-se por adotar condições menos restritas, que exigem menos tempo de CPU, mas que ainda assim fornecem resultados de forças e energias convergidos para diferentes escolhas desses parâmetros. A saber, a otimização da fase C2/c a 0 GPa foi realizada com os seguintes critérios de convergência: TOLDEG 0.000008, TOLDEX 0.00008, TOLDEE 10 e MAXTRADIUS 0.01. As condições para os cálculos da energia estática da cela primitiva foram XLGRID, TOLDEE 12, TOLINTEG 9 9 9 9 18 e SHRINK 12 12 6, e para a supercela  $4 \times 4 \times 2$  foram XLGRID, TOLDEE 10, TOLINTEG 9 9 9 9 18 e SHRINK 2 2 2.

## 4.3 CÁLCULOS VIBRACIONAIS

Neste trabalho, os cálculos não-harmônicos (entende-se aqui que cálculos e resultados não-harmônicos compreendem também cálculos e resultados harmônicos, exceto quando explicitada a distinção) consistiram na determinação das IFCs, dos fônons e da energia vibracional da fase C2/c do  $F_2$ . Estes cálculos foram realizados com o programa de código aberto ALAMODE<sup>7</sup>, versão 1.5.0 [21, 25, 30]. As forças interatômicas foram calculadas para supercelas  $4 \times 4 \times 2$  criadas a partir da cela primitiva da fase C2/c a 0 GPa.

<sup>6</sup><https://www.crystal.unito.it/>; o manual para usuários pode ser encontrado em [crystal.unito.it/Manuals/crystal17.pdf](https://www.crystal.unito.it/Manuals/crystal17.pdf).

<sup>7</sup><https://alamode.readthedocs.io/en/latest/intro.html>

A determinação das IFCs foi feita pelo FDM. Este método foi também utilizado por outros pesquisadores no cálculo de IFCs anarmônicas, para materiais como SrTiO<sub>3</sub> [21], Si, NaCl, Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> [22], BaTiO<sub>3</sub> [23] e Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> [24]. Nestes trabalhos, as IFCs não-harmônicas foram calculadas partindo-se de estruturas da trajetória de AIMD, nas quais foram empregados deslocamentos aleatórios de 0,1 Å sobre os átomos e, em seguida, as forças atômicas foram recalculadas. As IFCs harmônicas em alguns desses trabalhos foram calculadas por padrão de deslocamentos de 0,01 [21] e 0,02 Å [24]. O padrão de deslocamentos consiste em um conjunto de direções específicas que um átomo deve ser deslocado para melhor descrever a aproximação do potencial e toma por base a simetria da estrutura. No cálculo da energia vibracional de ScF<sub>3</sub> além da QHA, Oba e colaboradores utilizam configurações extraídas de AIMD para a obtenção de IFCs puramente não-harmônicas, ao passo que empregam um padrão de deslocamentos de 0,01 Å definido pelo ALAMODE para o cálculo das IFCs harmônicas [25]. Aqui se reforçam as diferenças entre o que já foi estudado e o que foi proposto nesse trabalho: enquanto os trabalhos citados acima trabalharam com materiais iônicos em faixas de temperatura acima da temperatura ambiente, a fase  $\alpha$ -F<sub>2</sub> é um cristal molecular estável em temperaturas de apenas algumas dezenas acima do zero absoluto à pressão nula.

Neste trabalho, as estruturas deformadas para os cálculos de IFCs harmônicas foram obtidas por padrão de deslocamentos, que corresponde a mover um dos átomos da supercela relaxada nas direções  $\pm\hat{x}$ ,  $\pm\hat{y}$  e  $\pm\hat{z}$ , gerando seis estruturas deslocadas. As forças interatômicas das estruturas deformadas são calculadas por DFT e, após, o conjunto de dados das forças e dos deslocamentos de cada átomo são reunidos em um arquivo para uso pelo ALAMODE. Este conjunto de dados é chamado neste trabalho de DFSET.

Os DFSETs para os cálculos não-harmônicos foram construídos por meio de deslocamentos aleatórios impostos sobre todos os átomos da supercela em equilíbrio. A magnitude destes deslocamentos foi determinada por uma distribuição gaussiana com média em um determinado valor, e o comprimento das ligações também foi alterado por uma distribuição gaussiana com média no valor de equilíbrio. Neste trabalho, o valor de deslocamento indicado para os cálculos não-harmônicos refere-se ao valor central da distribuição gaussiana do deslocamento total.

### 4.3.1 Cálculo das IFCs

Para um conjunto de  $N_d$  estruturas deslocadas, a Equação (2.2.8) é definida para cada uma dessas estruturas, gerando um sistema de  $N_d$  equações combinadas em uma única da forma

$$\mathcal{F}_{\text{ET}} = \mathcal{A}\Phi \quad (4.3.1)$$

onde  $\mathcal{F}_{\text{ET}} \in \mathbb{R}^{3N_s N_d \times 1}$ ,  $\mathcal{F}_{\text{ET}} \equiv [\mathbf{F}_{\text{ET}}^T(\mathbf{u}_1), \dots, \mathbf{F}_{\text{ET}}^T(\mathbf{u}_{N_d})]^T$  é o vetor de forças de todas as estruturas e  $\mathcal{A} \in \mathbb{R}^{3N_s N_d \times N}$ ,  $\mathcal{A} \equiv [A^T(\mathbf{u}_1), \dots, A^T(\mathbf{u}_{N_d})]^T$  é a matriz que concatena

os deslocamentos atômicos. Aqui,  $\mathbf{F}_{\text{ET}}(\mathbf{u}_n)$  e  $A(\mathbf{u}_n)$  reafirmam a dependência dessas quantidades com a configuração  $\mathbf{u}_n$  da estrutura  $n$  de acordo com a Equação (2.2.8) [55].

A partir da Equação (4.3.1), as IFCs podem ser estimadas por métodos de regressão linear. No ALAMODE, estão implementados três métodos: mínimos quadrados (OLS, do inglês *Ordinary Least-Squares*), operador de seleção e menor contração absoluta adaptativo (LASSO, do inglês *adaptive Least Absolute Shrinkage and Selection Operator*) e regressão por rede elástica (ENET, do inglês *Elastic-NET regression*).

Na regressão por OLS, as IFCs  $\Phi_{\text{OLS}}$  são estimadas pela minimização da soma dos quadrados dos resíduos entre as forças  $\mathcal{F}_{\text{DFT}}$  do conjunto de dados e as forças  $\mathcal{F}_{\text{ET}}$  obtidas pelo modelo, i.e.,

$$\Phi_{\text{OLS}} = \underset{\Phi}{\operatorname{argmin}} \frac{1}{2N_d} \|\mathcal{F}_{\text{DFT}} - \mathcal{F}_{\text{ET}}\|_2^2 = \underset{\Phi}{\operatorname{argmin}} \frac{1}{2N_d} \|\mathcal{F}_{\text{DFT}} - \mathcal{A}\Phi\|_2^2 \quad (4.3.2)$$

onde

$$\|\mathbf{x}\|_p = \left( \sum_i |x_i|^p \right)^{1/p}$$

é a norma  $\ell^p$  do vetor  $\mathbf{x}$ . A norma  $\ell^2$  de um vetor corresponde à norma Euclidiana, ou seja, à raiz quadrada da soma dos quadrados de suas componentes.

A otimização por LASSO<sup>8</sup> adiciona uma penalidade de norma  $\ell^1$  ponderada ao método OLS. Isso tem o efeito de contrair os coeficientes em direção a zero, e até anular alguns deles, reduzindo a variância. Dessa forma, é possível estimar coeficientes e selecionar variáveis simultaneamente [56, 57]. Este método aplicado à determinação das IFCs pelo ALAMODE baseia-se na solução de

$$\Phi_{\text{LASSO}} = \underset{\Phi}{\operatorname{argmin}} \frac{1}{2N_d} \|\mathcal{F}_{\text{DFT}} - \mathcal{A}\Phi\|_2^2 + \alpha \sum_i w_i |\Phi_i| \quad (4.3.3)$$

onde  $\alpha \geq 0$  é o hiperparâmetro que controla o equilíbrio entre a dispersão e a precisão do modelo por meio da penalidade  $\ell^1$  e  $w_i$  é um peso que, no ALAMODE, é definido como  $w_i = 1/|\Phi_{\text{OLS},i}|$  [55]. Se  $\alpha = 0$ , o ajuste reduz-se ao método OLS [58].

Fazendo  $w_i = 1$  e impondo uma penalidade de norma  $\ell^2$  ao LASSO, o método ENET estima as IFCs por

$$\Phi_{\text{ENET}} = \underset{\Phi}{\operatorname{argmin}} \frac{1}{2N_d} \|\mathcal{F}_{\text{DFT}} - \mathcal{A}\Phi\|_2^2 + \alpha\beta \|\Phi\|_1 + \frac{1}{2}\alpha(1-\beta) \|\Phi\|_2^2 \quad (4.3.4)$$

onde  $\beta$  ( $0 < \beta \leq 1$ ) é um hiperparâmetro que controla a proporção entre as penalidades  $\ell^1$  e  $\ell^2$  [55]. O erro do ajuste por qualquer um dos métodos é calculado por [55]

<sup>8</sup>O método LASSO adaptativo difere do LASSO, no qual os pesos  $w_i$  da Equação (4.3.3) são todos iguais à unidade [56]. Neste trabalho, contudo, ele será chamado de LASSO.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\|\mathcal{F}_{\text{DFT}} - \mathcal{A}\Phi\|_2^2}{\|\mathcal{F}_{\text{DFT}}\|_2^2}}$$

Nestes dois últimos métodos, o valor ideal de  $\alpha$  pode ser estimado, por exemplo, pelo método *k-fold* de validação cruzada (CV, do inglês *Cross-Validation*). Primeiramente, os dados são divididos igualmente em  $k$  grupos. Em seguida, a otimização é resolvida para  $k - 1$  grupos de treinamento para um conjunto de valores de  $\alpha$ , e cada modelo obtido é aplicado ao grupo restante (grupo de validação) produzindo um erro de validação para cada  $\alpha$ . Esse procedimento é repetido  $k$  vezes, cada vez com uma diferente combinação de grupos de treinamento-validação. Ao final, calcula-se a média dos  $k$  erros de validação obtidos para cada  $\alpha$ , e o  $\alpha$  ideal será aquele que apresentar o menor erro. Após esse processo, a otimização é novamente realizada, agora com o  $\alpha$  ideal, e as IFCs são calculadas [55, 57]. Neste trabalho, CV  $k$  refere-se ao método *k-fold* de validação cruzada com  $k$  grupos.

### 4.3.2 Espectro de fônons

Tendo obtido as IFCs, a matriz dinâmica é calculada a partir das IFCs harmônicas pela Equação (2.2.4) e as frequências harmônicas são determinadas pela Equação (2.2.5). Dadas as frequências  $\omega_{qj}$ , são calculados, na aproximação harmônica, o calor específico a volume constante  $C_v$ , a energia interna vibracional  $U$ , a entropia vibracional  $S$  e a energia livre de Helmholtz vibracional  $F_{\text{vib}}$  por

$$\begin{aligned} C_v^{(\text{HA})} &= \frac{k_B}{N_q} \sum_{q,j} \left( \frac{\beta \hbar \omega_{qj}}{2} \right)^2 \text{cosech}^2 \left( \frac{\beta \hbar \omega_{qj}}{2} \right) \\ U_{\text{vib}}^{(\text{HA})} &= \frac{1}{N_q} \sum_{q,j} \hbar \omega_{qj} \left[ \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_{qj}} - 1} + \frac{1}{2} \right] \\ S_{\text{vib}}^{(\text{HA})} &= \frac{k_B}{N_q} \sum_{q,j} \left[ \frac{\beta \hbar \omega_{qj}}{e^{\beta \hbar \omega_{qj}} - 1} - \ln \left( 1 - e^{-\beta \hbar \omega_{qj}} \right) \right] \\ F_{\text{vib}}^{(\text{HA})} &= \frac{1}{N_q} \sum_{q,j} \left[ \frac{\hbar \omega_{qj}}{2} + \frac{1}{\beta} \ln \left( 1 - e^{-\beta \hbar \omega_{qj}} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.3.5)$$

com  $N_q$  o número de pontos do espaço recíproco [27].

No ALAMODE, a obtenção das frequências de fônons dependentes da temperatura por SCPH despreza as contribuições à energia potencial superiores à quarta ordem. Para o cálculo das frequências, é feita a minimização da Equação (2.2.10) através da solução de forma autoconsistente da equação [21, 27]

$$V_{qij}^{[n]} = \omega_{qi}^2 \delta_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{q_1, k, \ell} \tilde{\Phi}_{qq_1, ijkl} \mathcal{K}_{q_1, k\ell}^{[n-1]} \quad (4.3.6)$$

onde  $\omega_{qj}$  é a frequência harmônica,  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker e  $\tilde{\Phi}_{q_1,ijkl}$  é a representação no espaço recíproco das IFCs de quarta ordem, calculada com os autovetores de polarização harmônicos. Na  $n$ -ésima iteração, as frequências renormalizadas  $\omega_{qj}^{[n]}$  são obtidas pela diagonalização da matriz  $V_{qij}^{[n]}$  por

$$\Lambda_q^{[n]} = C_q^{[n]\dagger} V_q^{[n]} C_q^{[n]}$$

como  $\omega_{qj}^{[n]} = (\Lambda_{qjj}^{[n]})^{\frac{1}{2}}$ . A matriz  $C_q^{[n]}$  é aquela que diagonaliza  $V_q^{[n]}$ , transformando os vetores de polarização harmônicos em anarmônicos por  $W_q^{[n]} = W_q^{(\text{HA})} C_q^{[n]}$ . Na Equação (4.3.6), a matriz  $\mathcal{K}$  é dada por

$$\mathcal{K}_{q,ij}^{[n]} = \alpha K_{q,ij}^{[n]} + (1 - \alpha) K_{q,ij}^{[n-1]} \quad , \quad K_{q,ij}^{[n]} = \sum_k C_{q,ik}^{[n]} C_{q,jk}^{[n]*} \frac{\hbar [1 + 2n(\omega_{qk}^{[n]})]}{2\omega_{qk}^{[n]}}$$

onde  $\alpha$  é um parâmetro de mistura e  $n(\omega) = [\exp(\beta\hbar\omega) - 1]^{-1}$  é a função distribuição da estatística de Bose-Einstein. Aqui verifica-se a dependência das frequências dos fônons com a temperatura pela incorporação dessa estatística à matriz  $K_q^{[n]}$ .

Uma vez que o processo autoconsistente termine, as frequências efetivas  $\Omega_{qj}$  ( $\omega_{qj}^{[n]}$  na última iteração) são utilizadas para o cálculo da energia livre vibracional com contribuição não-harmônica por [27]

$$F_{\text{vib}}^{(\text{SCPH})} = \frac{1}{N_q} \sum_{q,j} \left[ \frac{\hbar\Omega_{qj}}{2} + \frac{1}{\beta} \ln \left( 1 - e^{-\beta\hbar\Omega_{qj}} \right) \right] - \frac{1}{4N_q} \sum_{q,j} \left[ \Omega_{qj}^2 - (C_q^\dagger \Lambda_q^{(\text{HA})} C_q)_{jj} \right] \times \frac{\hbar [1 + 2n(\Omega_{qj})]}{2\Omega_{qj}} \quad (4.3.7)$$

O primeiro termo após a igualdade na Equação (4.3.7) é simplesmente a energia livre vibracional calculada pela HA substituindo as frequências harmônicas pelas efetivas. O segundo termo é a correção da SCPH ao modelo obtido pela HA.

A fins de simplicidade, e seguindo a nomenclatura do ALAMODE<sup>9</sup>, denotam-se aqui os raios de corte (em bohr) das interações entre átomos por *cutoff* e o *cluster* das IFCs de multicorpos em cada aproximação por NBODY. Por exemplo, o conjunto das IFCs de quarta ordem  $\{\Phi_{ijkl}\}$  (onde  $i, j, k$  e  $l$  são índices de diferentes átomos da supercela) pode ser dividido em quatro subconjuntos:  $\{\Phi_{iiii}\}$  (*on-site*),  $\{\Phi_{iijj}\}$  (dois corpos),  $\{\Phi_{iijk}\}$  (três corpos) e  $\{\Phi_{ijkl}\}$  (quatro corpos). Nessas definições, o  $n$ -ésimo termo de *cutoff* indica o raio de interação dos termos de ordem  $n + 1$  do potencial, e o  $n$ -ésimo termo de NBODY indica o valor máximo do *cluster* em ordem  $n + 1$ . Por exemplo, *cutoff* None 15 15 e NBODY 232 indicam que em 2<sup>a</sup> ordem não é aplicado raio de corte (ou seja, calcula-se as

<sup>9</sup><https://alamode.readthedocs.io/en/latest/almdir/inputalm.html>

IFCs harmônicas referentes à interação de um átomo com todos os demais da estrutura) a termos *on-site* e de dois corpos, em 3ª ordem é aplicado raio de corte de 15 bohr a termos *on-site*, de dois e três corpos e em 4ª ordem é aplicado raio de corte de 15 bohr a termos *on-site* e de dois corpos apenas.

A Figura 4.1 retrata as principais etapas empregadas no trabalho para a obtenção de propriedades harmônicas e anarmônicas a partir da cela primitiva da estrutura.

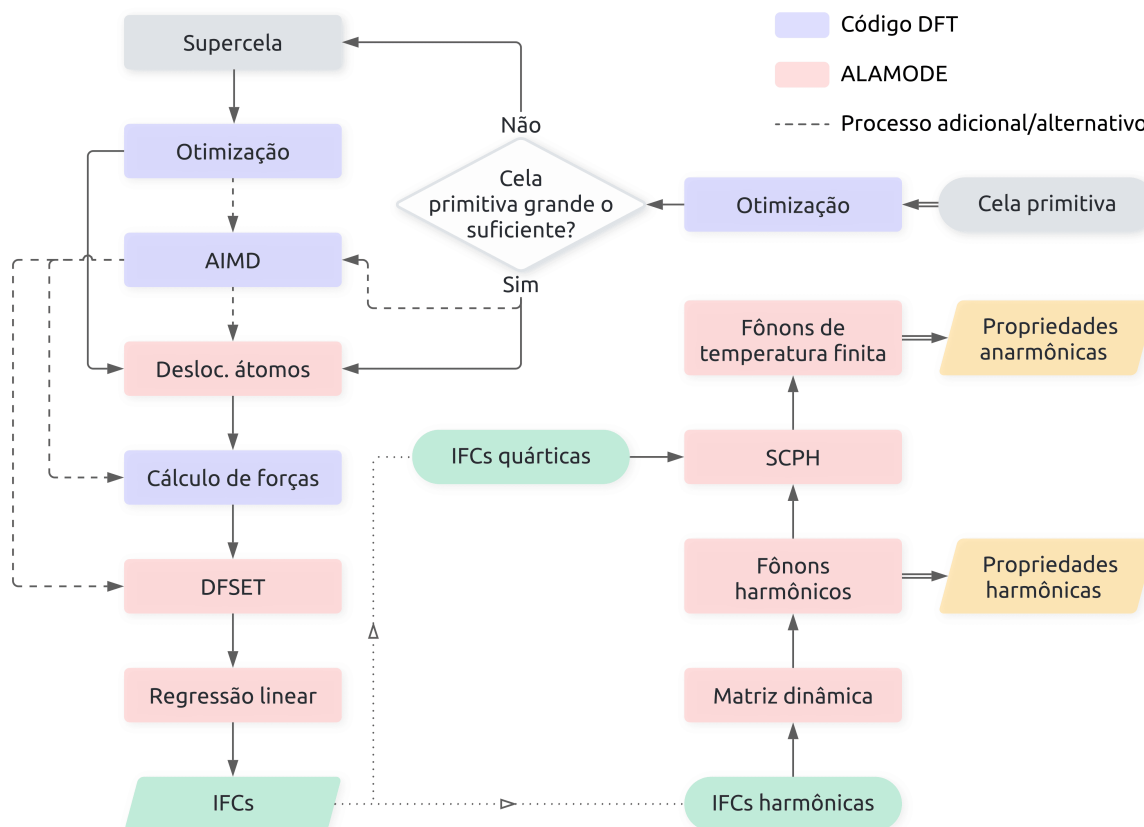


Figura 4.1: Fluxograma dos processos empregados para o cálculo de propriedades harmônicas e anarmônicas com o ALAMODE. Adaptado de [33].

## 5 RESULTADOS

NESTE CAPÍTULO SÃO APRESENTADOS E DISCUTIDOS os principais resultados obtidos. Eles estão divididos em resultados para a otimização estrutural a pressão nula (Seção 5.1) e resultados de cálculos vibracionais (Seção 5.2).

### 5.1 OTIMIZAÇÃO ESTRUTURAL A PRESSÃO NULA

A Tabela 5.1 traz os parâmetros da fase C2/c encontrados neste trabalho com os funcionais r<sup>2</sup>SCAN+rVV10 e PBE0+Grimme e presentes na literatura, obtidos por simulações computacionais [9, 3, 11] e experimentalmente [7, 8].

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	x	y	z	V (Å <sup>3</sup> )
Este trabalho								
r <sup>2</sup> SCAN+rVV10	5,9357	3,3864	7,8500	105,52	0,2818	0,3023	0,0912	152,04
PBE0+Grimme	5,3458	3,1712	7,3251	103,10	0,2742	0,3179	0,0917	120,95
Lv et al. [9]	5,4009	3,2657	9,4781	133,55	-1,1081	0,0760	-0,0964	125,76
Tantardini et al. [3]	5,494	3,364	7,113	103,41	0,2662	0,3263	0,0961	127,88
Rech et al. [11]	5,334	3,166	7,300	102,94	0,2744	0,3181	0,0920	120,15
Pauling et al. [7]; 23 K	5,50	3,28	7,28	102,17	0,287	0,319	0,100	128,38
Ivlev et al. [8]; 10 K	5,4780	3,2701	7,2651	102,088	0,2740	0,315	0,0942	127,26

Tabela 5.1: Parâmetros de rede e posições atômicas da fase C2/c do F<sub>2</sub> presentes na literatura e obtidos neste trabalho. Os resultados computacionais foram obtidos para pressão nula, e os experimentais, em pressão ambiente. Os parâmetros  $c$  e  $\beta$  de [9] podem ser redefinidos para condizer com a convenção adotada pelas demais referências, conforme apontado por Rech [59]. Desta forma, os parâmetros convertidos ficam  $c = 7,69$  Å e  $\beta = 112^\circ$ . Os volumes das celas foram calculados por  $V = abc \sin\beta$ .

Os parâmetros de rede otimizados com o funcional PBE0+Grimme são semelhantes aos obtidos por Rech e colaboradores [11], uma vez que as condições de cálculo foram similares. A estrutura otimizada com r<sup>2</sup>SCAN+rVV10 apresentou os parâmetros  $a$  e  $c$  superiores em 8% às medidas experimentais de menor temperatura [8]. Estes valores destoam dos demais resultados computacionais, onde as maiores variações de  $a$  e  $c$  foram menores que 3 e 6%, respectivamente [11, 9]. Dessa forma, o volume da cela obtida com r<sup>2</sup>SCAN+rVV10 foi 19% maior que o valor experimental, o que indica uma dificuldade deste funcional e das condições de cálculo empregadas em reproduzir a estrutura.

## 5.2 CÁLCULOS VIBRACIONAIS

Os cálculos vibracionais da fase C2/c a 0 GPa por FDM foram abordados em duas etapas: cálculos harmônicos a partir de cálculos DFT com os funcionais r<sup>2</sup>SCAN+rVV10 e PBE0+Grimme e cálculos não-harmônicos com o funcional PBE0+Grimme.

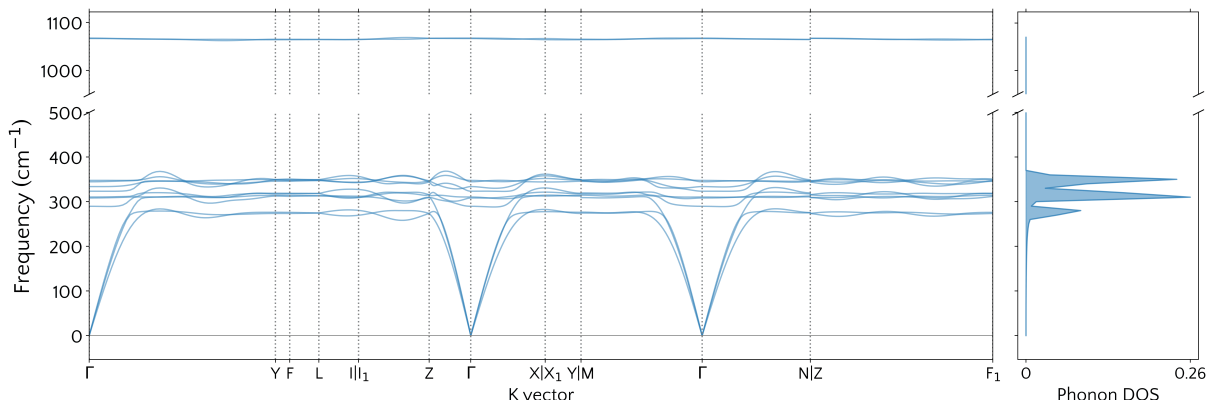
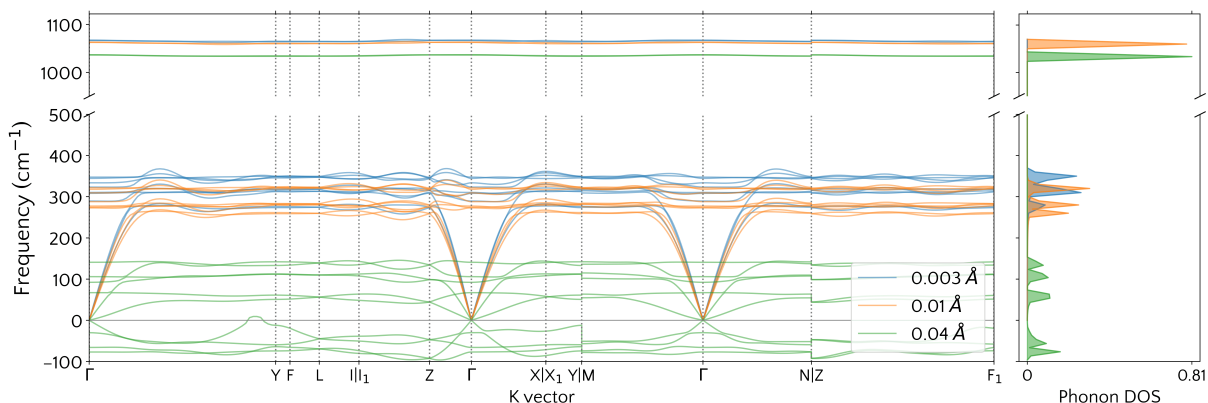
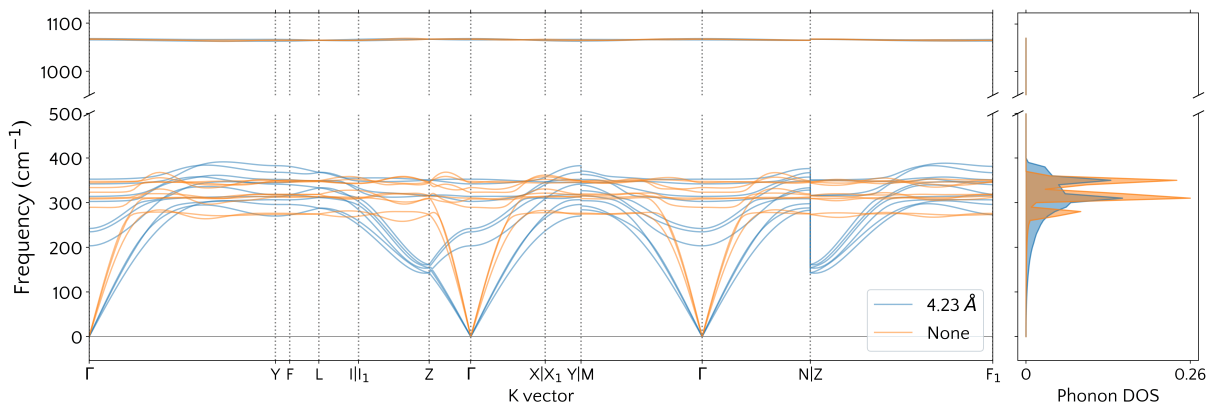
### 5.2.1 Cálculos harmônicos

Na Figura 5.1a é apresentado o espectro de dispersão de fônons harmônicos obtido com o funcional r<sup>2</sup>SCAN+rVV10 por padrão de deslocamentos para deslocamento de 0,003 Å e *cutoff* None, com as IFCs ajustadas pelo método OLS (erro de ajuste de 1,90%). Foram explorados diferentes deslocamentos atômicos em relação à estrutura de equilíbrio e diferentes raios de interação para a contribuição harmônica.

Em relação ao deslocamento atômico, infere-se a partir da Figura 5.1b que maiores deslocamentos levam a frequências negativas, ao passo que menores deslocamentos levam a frequências maiores. O valor máximo das frequências para o deslocamento de 0,003 Å fica em torno de 350 cm<sup>-1</sup> (à exceção da faixa acima de 1000 cm<sup>-1</sup>, que corresponde à ligação F-F), cerca de o dobro do encontrado por Lv e colaboradores [9] e por Rech e colaboradores [11]. Pela Figura 5.1c observa-se a influência do *cutoff* na contribuição harmônica. A variação deste parâmetro não elimina a faixa de frequências na região de 350 cm<sup>-1</sup>, comportamento que não é observado nos espectros da estrutura encontrados na literatura [9, 11].

Em vista da comparação com resultados existentes, calcularam-se as vibrações no ponto  $\Gamma$  para o deslocamento de 0,003 Å com o ALAMODE, e os resultados estão na Tabela 5.2. Também são apresentados os resultados obtidos por Rech e colaboradores [11] por FDM com deslocamento de 0,003 Å a 0 GPa, por Lv e colaboradores [9] com DFPT a 0 GPa e pelo cálculo de frequências ativas em IR/Raman a 1 GPa, e resultados experimentais de espectroscopia Raman a 1,5 GPa e 12 K medidos por Schiferl e colaboradores [13].

Os modos de vibração intermoleculares obtidos com o funcional r<sup>2</sup>SCAN+rVV10 possuem frequências muito superiores às dos outros trabalhos, o que não acontece com os modos de estiramento F-F. Isso sugere que a interação dispersiva entre as moléculas é superestimada pela combinação de funcional XC e termo não-local utilizada, condição já observada na literatura [40]. A escolha dessa combinação foi feita de modo a melhor reproduzir a estrutura, o que implica o ponto de mínima energia na posição correta no espaço de parâmetros da estrutura cristalina. As frequências de vibração, no entanto, dependem da derivada segunda da energia potencial e, dado que os cálculos deste trabalho estão superestimando este valor, sua curvatura é superestimada. Isso produz frequências de vibração maiores que aquelas obtidas por outros pesquisadores, indicando que o modelo empregado não é apropriado para o estudo da dinâmica da rede.

(a) Espectro de dispersão de fônons harmônicos para deslocamento de 0,003 Å e *cutoff* None.(b) Comparação de deslocamentos atômicos para *cutoff* None.(c) Comparação de *cutoffs* para deslocamento de 0,003 Å.Figura 5.1: Espectros de dispersão de fônons harmônicos obtidos com o funcional  $r^2\text{SCAN}+r\text{VV10}$ .

Na Figura 5.2 são apresentadas comparações entre os espectros obtidos com ALAMODE, Phonopy<sup>10</sup>, versão 2.20.0 [60], e ASE<sup>11</sup>, versão 3.23.0 [61], calculados nas mesmas condições da Figura 5.1a. Nas legendas, *Phonopy* representa cálculos com o calculador de IFCs padrão desse código, enquanto que *Phonopy (ALM)* indica o uso do calculador externo ALM<sup>12</sup>, que corresponde à parte do ALAMODE que calcula IFCs. Os espectros

<sup>10</sup><https://phonopy.github.io/phonopy/index.html><sup>11</sup><https://wiki.fysik.dtu.dk/ase/index.html><sup>12</sup><https://github.com/ttadano/ALM>

Este trabalho; 0 GPa		Rech et al. [11]	Lv et al. [9]	Lv et al. [9]	Schiferl et al. [13]
r <sup>2</sup> SCAN+rVV10	PBE0+Grimme	0 GPa	0 GPa	1 GPa	1,5 GPa; 12 K
0	0	0	0	0	-
0	0	0	0	0	-
0	0	0	0	0	-
289	24	28	55	49	-
312	34	32	86	55	58
314	45	43	111	65	-
327	58	55	148	68	-
336	74	80	180	99	88
348	90	92	182	104	-
350	105	110	235	129	118
1063	1094	1093	-	933	902
1064	1094	1095	-	934	-

Tabela 5.2: Frequências de vibração no ponto  $\Gamma$  (em  $\text{cm}^{-1}$ ).

são todos semelhantes, o que é mais um indicativo de que o comportamento observado na Figura 5.1a decorre do sistema e das condições de simulação, e não do código utilizado para o cálculo do modelo harmônico.

Após a verificação de que a combinação r<sup>2</sup>SCAN+rVV10 não descreve corretamente os modos vibracionais da fase C2/c, optou-se por seguir os estudos com o funcional PBE0+Grimme, tal qual utilizado por Rech e colaboradores [11]. Os resultados apresentados no restante desta Seção formam obtidos com este funcional.

Na Figura 5.3a é apresentado o espectro de dispersão de fônons harmônicos obtido com as mesmas configurações que o apresentado na Figura 5.1a, i.e., deslocamento de 0,003 Å, *cutoff* None e ajuste por OLS (erro de ajuste de 0,61%). As frequências de vibração no ponto  $\Gamma$  obtidas nestas configurações estão apontadas na Tabela 5.2. Nas Figuras 5.3b e 5.3c são apresentados o comportamento das frequências harmônicas para diferentes deslocamentos atômicos e *cutoffs*. Diferentemente do observado com o funcional r<sup>2</sup>SCAN+rVV10, estes parâmetros não têm grande influência sobre as frequências calculadas, o que sugere que a nova escolha de funcional é mais estável nesta abordagem. Assim sendo, nos cálculos anarmônicos as IFCs harmônicas foram fixas pelo resultado obtido com deslocamento 0,003 Å e *cutoff* None, conforme sugestão dos desenvolvedores do ALAMODE<sup>13</sup>. A fins de comparação, a Figura 5.4 sobrepõe o espectro da Figura 5.3a àquele calculado por Rech e colaboradores, utilizando o CRYSTAL17 para o cálculo das frequências harmônicas [11]. A correspondência entre ambos os resultados reforça a aplicabilidade dos métodos aqui estudados.

<sup>13</sup><https://alamode.readthedocs.io/en/latest/faq.html>

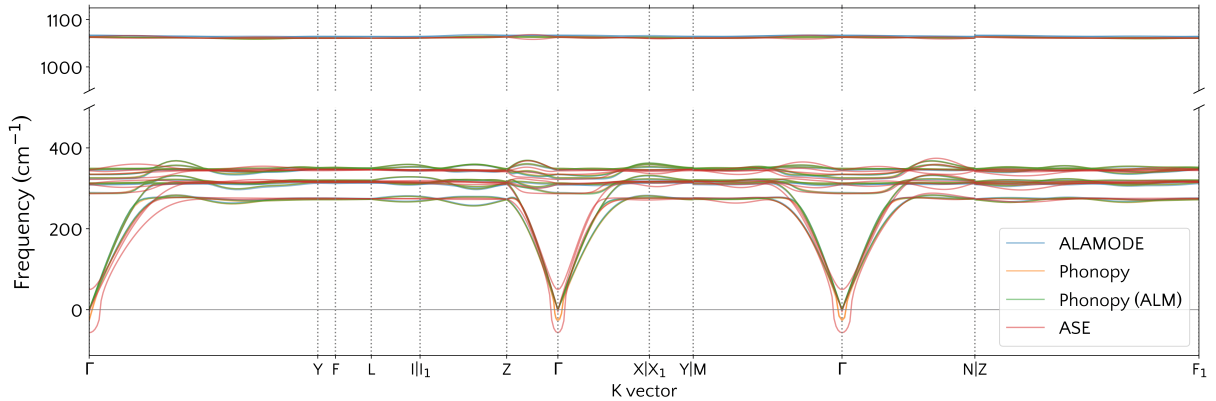
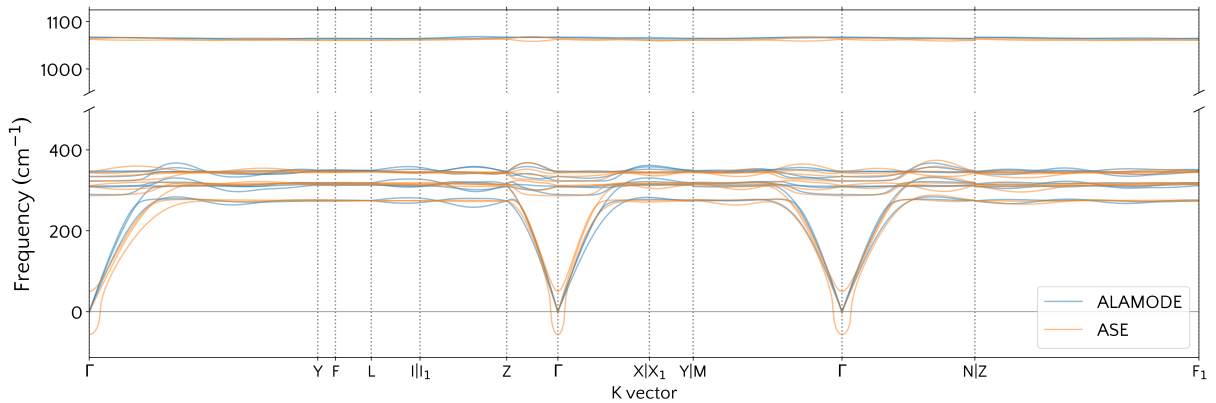
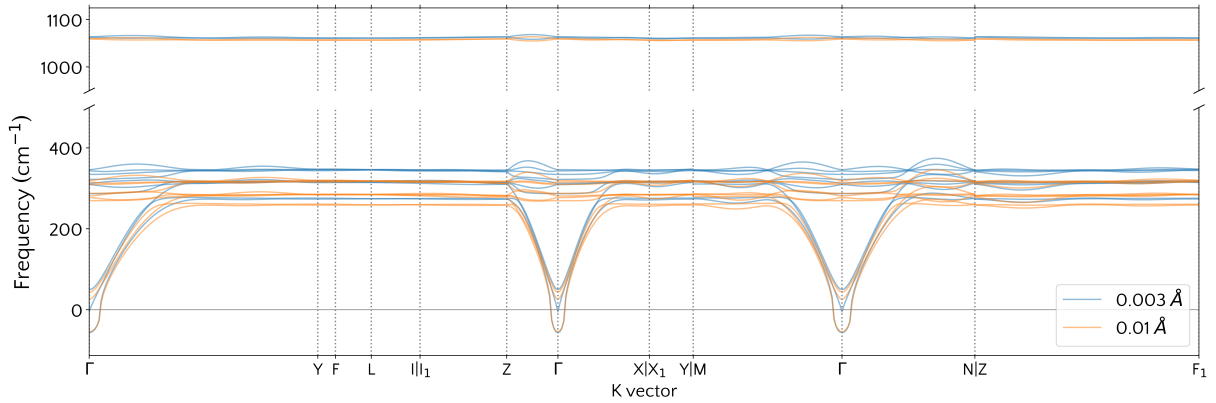


Figura 5.2: Comparação entre espectros de fônons harmônicos obtidos com diferentes códigos para o funcional  $r^2\text{SCAN}+r\text{VV10}$ .

### 5.2.2 Cálculos não-harmônicos

A determinação de *cutoff* e NBODY depende tanto dos vizinhos de um átomo quanto do número de IFCs necessárias para descrever o modelo. Deste modo, na Figura 5.5 é explorado o número de vizinhos de um átomo da supercélula de  $\alpha\text{-F}_2$  a 0 GPa, e a Figura 5.6 apresenta o número de IFCs livres e padrões de deslocamentos em função do *cutoff* e do valor de NBODY para aproximações de até 6<sup>a</sup> ordem. As IFCs livres são obtidas a partir das IFCs totais para tal configuração de *cutoff* e NBODY aplicando-se

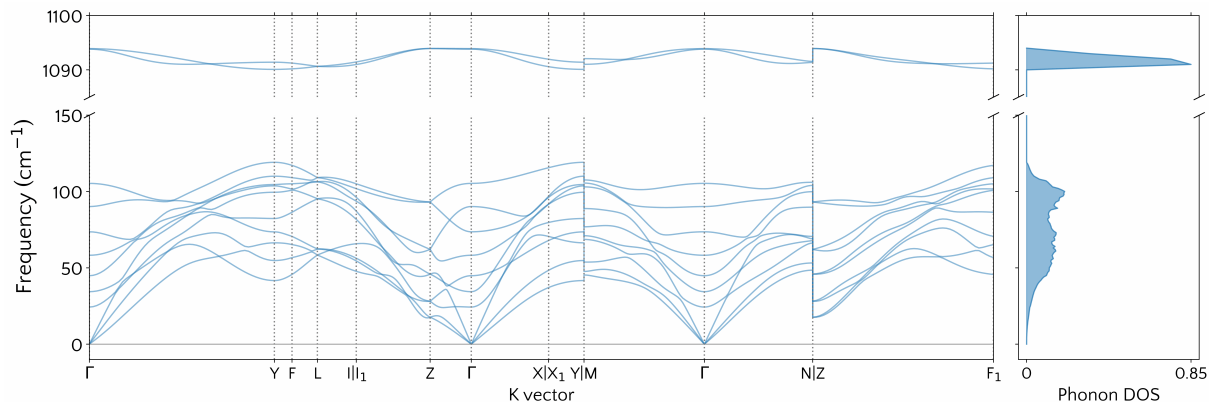
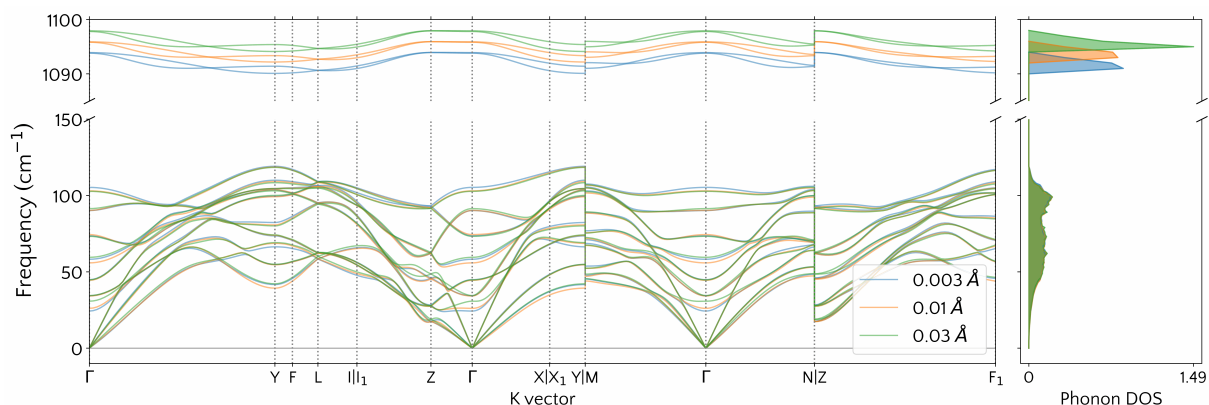
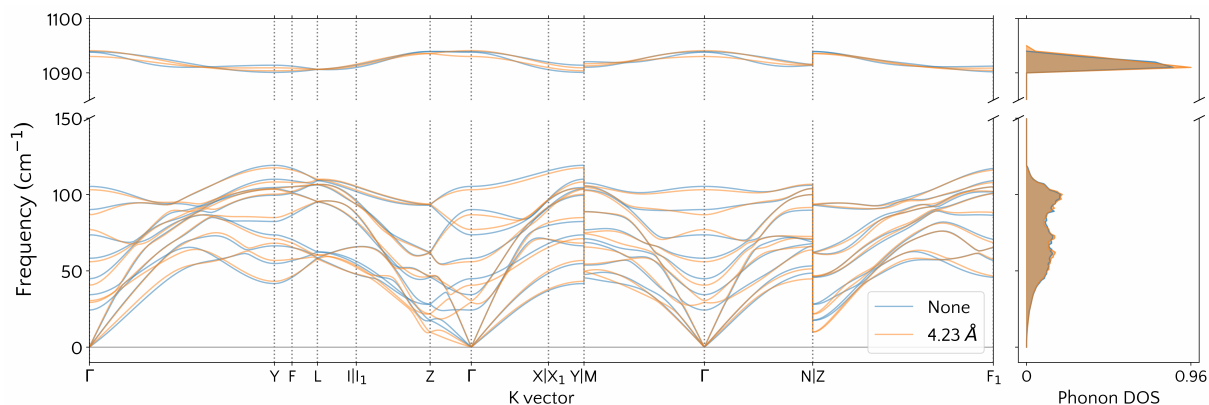
(a) Espectro de dispersão de fônons harmônicos para deslocamento de 0,003 Å e *cutoff* None.(b) Comparação de deslocamentos atômicos para *cutoff* None.(c) Comparação de *cutoffs* para deslocamento de 0,003 Å.

Figura 5.3: Espectros de dispersão de fônons harmônicos obtidos com o funcional PBE0+Grimme.

restrições de invariância perante translação e rotação do sistema, reduzindo assim a quantidade de parâmetros a serem determinados.

A escolha das configurações de *cutoff* e NBODY é a parte mais crítica da busca pelo modelo adequado, uma vez que envolve o equilíbrio entre descrever as interações atômicas de forma precisa e ajustar um modelo computacionalmente eficiente. O aumento de *cutoff* e NBODY permite que o sistema seja mais flexível, ao custo de mais IFCs necessárias ao ajuste do modelo, o que, por sua vez, aumenta o tempo de CPU e o consumo de memória dos recursos computacionais. Aliado a isso, os parâmetros dos

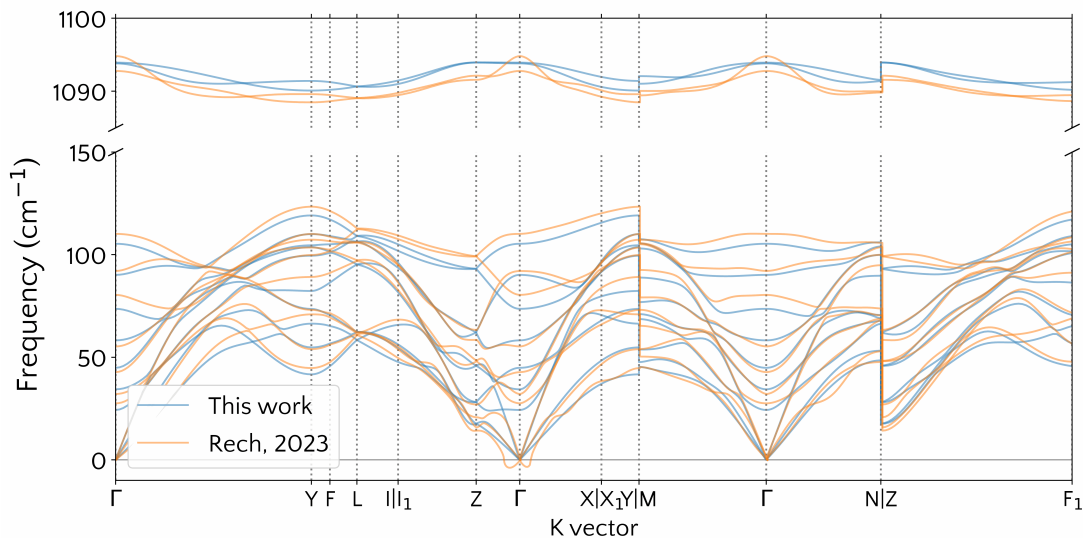


Figura 5.4: Espectros harmônicos obtidos neste trabalho e por Rech e colaboradores [11] com o funcional PBE0+Grimme e deslocamento atômico de 0,003 Å.

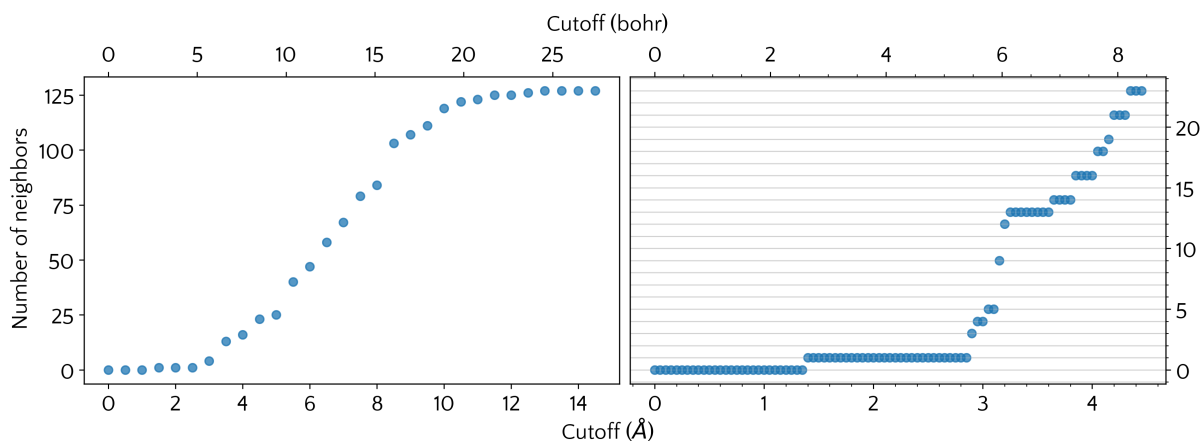


Figura 5.5: Contagem dos átomos vizinhos em função do raio de interação para  $\alpha$ -F<sub>2</sub> a 0 GPa.

cálculos subsequentes à obtenção das IFCs também devem ser avaliados, aumentando as variáveis que influenciam no resultado. Estes resultados (os espectros de dispersão de fônons e as energias vibracionais) são tão bem reproduzidos quanto bem escolhidos forem os parâmetros de cálculo, e esta escolha só é avaliada frente aos resultados que produz.

Diversas configurações de parâmetros de cálculos foram exploradas para os cálculos não-harmônicos. Na primeira etapa, a construção do DFSET, foram explorados a quantidade de estruturas e os deslocamentos atômicos impostos sobre os átomos para a geração das estruturas fora das posições de equilíbrio. Em relação às condições para o cálculo das IFCs, foram explorados os métodos de regressão linear, a ordem de expansão do potencial, os *cutoffs* e os valores de NBODY. Por fim, as variáveis dos cálculos de SCPH também foram avaliadas, mas estas não apresentaram influência significativa nos resultados de espectros de fônons e energia livre. Em diversos casos, embora o cálculo de

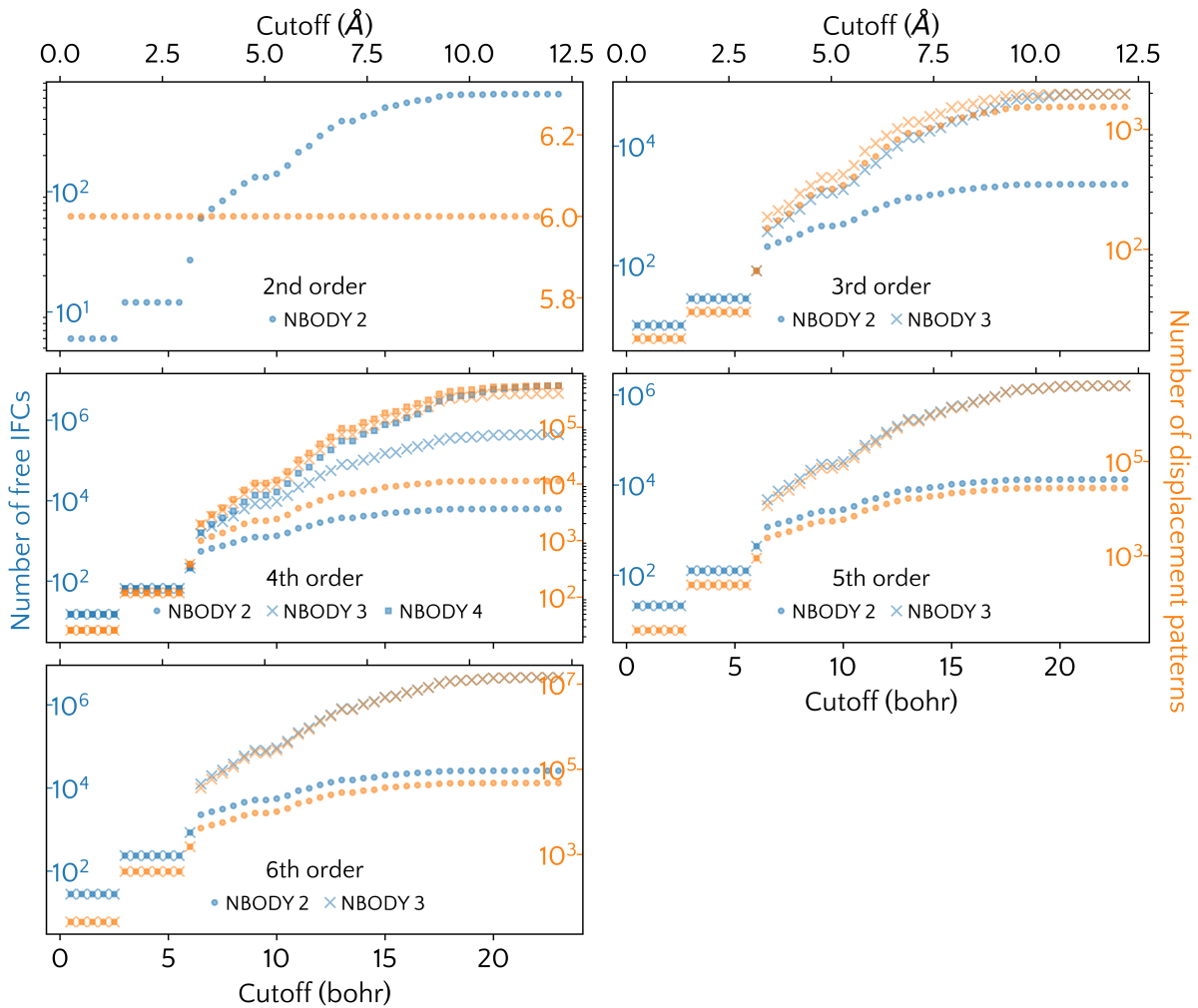


Figura 5.6: Número de IFCs livres e padrões de deslocamento em função do *cutoff* e do valor de NBODY da ordem correspondente.

IFCs tenha produzido um erro de ajuste baixo (em torno de 1%), o cálculo vibracional por SCPH não convergiu.

Dos cálculos que convergiram na etapa da SCPH, são apresentados a seguir dois daqueles que levaram a melhores resultados. Entende-se aqui que um melhor resultado é aquele que produz menos frequências negativas, que não deveriam existir uma vez que a estrutura nestas condições de pressão e temperatura é estável.

O primeiro resultado foi obtido para um modelo de aproximação de quarta ordem a partir de um DFSET construído com 320 estruturas com deslocamento de 0,04 Å, *cutoff* None 15 8 e NBODY 232. O ajuste foi feito pelo método ENET com CV 5, produzindo um erro residual de 4%. O espectro de fônons anarmônicos a 0 K está apresentado na Figura 5.7. Observa-se que o espectro tem um aspecto geral semelhante ao resultado harmônico, o que sugere que a incorporação de efeitos anarmônicos não se sobressai aos efeitos harmônicos. Isto é esperado, uma vez que interações de ordens superiores são menos importantes na medida em que envolvem maiores potências dos deslocamentos atômicos [Equação (2.2.2)], que, por sua vez, são pequenos. Contudo, o ramo negativo

na direção  $I_1$ -Z não é esperado, e pode decorrer de limitações do modelo. Na Figura 5.8 são apresentadas as diferenças de energias calculadas para este modelo em função da temperatura.

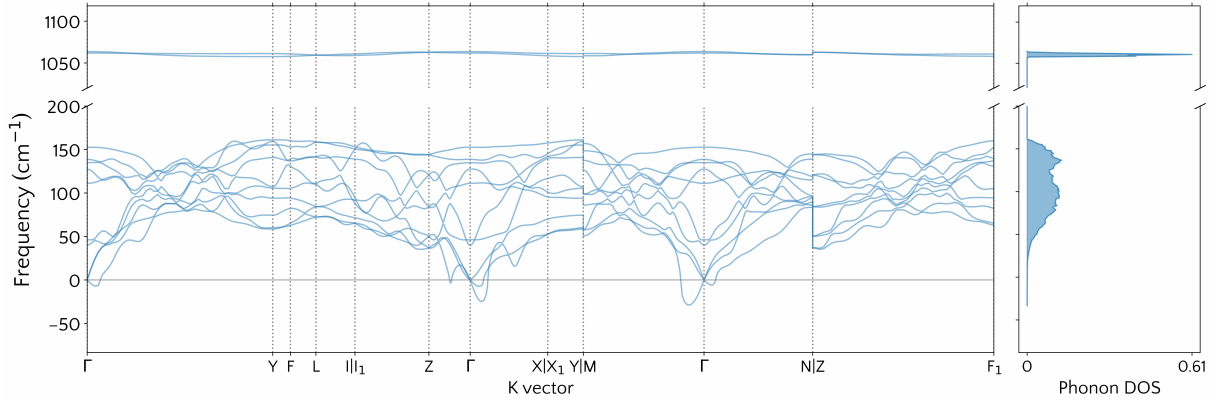


Figura 5.7: Espectros de dispersão de fônons anarmônicos calculados por SCPH para aproximação de quarta ordem.

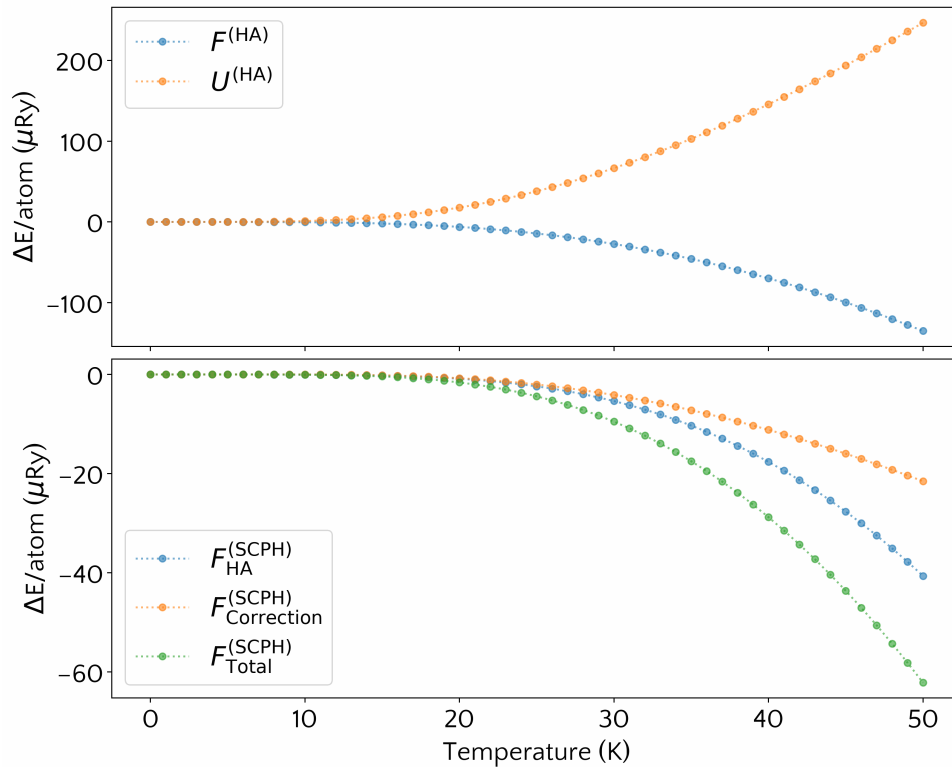


Figura 5.8: Diferença de energias em função da temperatura [onde  $\Delta E = E(T) - E(0 \text{ K})$ ] calculadas por SCPH para aproximação de quarta ordem. Os resultados puramente harmônicos [obtidos pelas Equações (4.3.5)] são apresentados no painel superior. Como as IFCs harmônicas foram fixas nesse cálculo, essas energias são correspondentes ao cálculo discutido na Subseção 5.2.1. No painel inferior, são apresentadas as diferenças de energia das componentes da energia vibracional calculada pela SCPH, onde  $F_{\text{HA}}^{(\text{SCPH})}$  é o primeiro termo da Equação (4.3.7),  $F_{\text{Correction}}^{(\text{SCPH})}$  é o segundo e  $F_{\text{Total}}^{(\text{SCPH})}$  é a soma de ambos. Os valores de energia a 0 K são (em mRy):  $F^{(\text{HA})} = U^{(\text{HA})} = 3,33$ ,  $F_{\text{HA}}^{(\text{SCPH})} = 3,59$ ,  $F_{\text{Correction}}^{(\text{SCPH})} = -0,10$  e  $F_{\text{Total}}^{(\text{SCPH})} = 3,49$ .

O segundo modelo consiste na aproximação de sexta ordem com DFSET formado por 320 estruturas com deslocamento de  $0,25 \text{ \AA}$ , *cutoff* None 15 7 6 6 e NBODY 23322. O ajuste foi feito pelo método OLS, e o erro residual foi de 4,8%. O espectro de fônons anarmônicos a 0 K está apresentado na Figura 5.9, e comporta-se de forma semelhante ao primeiro modelo. O valor de deslocamento empregado está de acordo com o extrapolado para 0 K a partir dos resultados de difração de raios-x da fase  $\alpha\text{-F}_2$  a 10 K [8] e a 23 K [6]. Na Figura 5.10 são apresentadas as diferenças de energias calculadas para este modelo em função da temperatura.

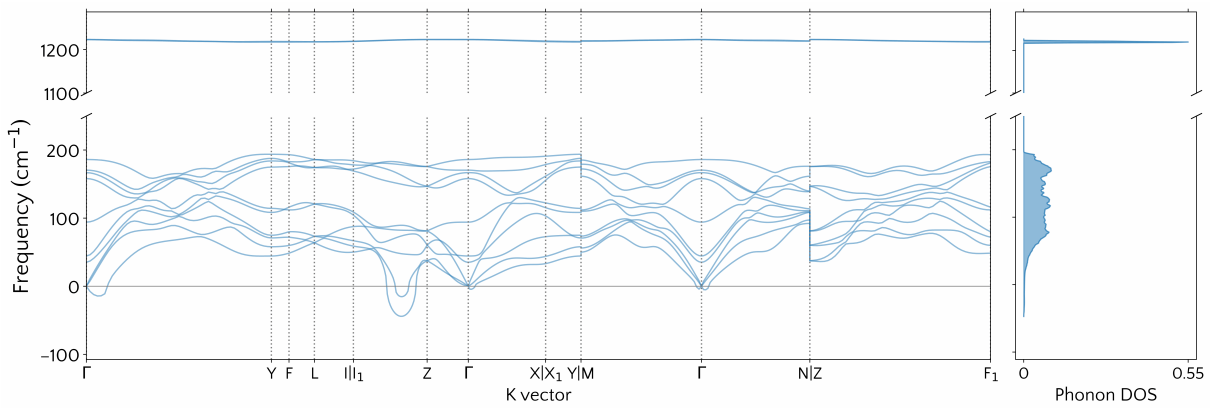


Figura 5.9: Espectros de dispersão de fônons anarmônicos calculados por SCPH para aproximação de sexta ordem.

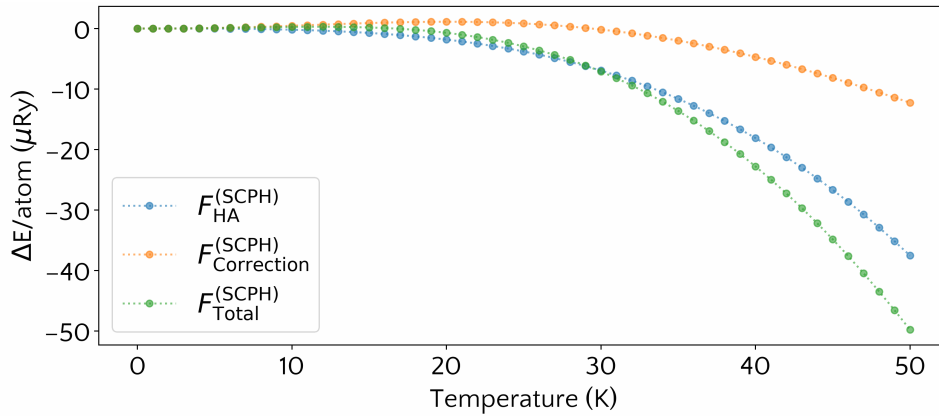


Figura 5.10: Diferença de energias em função da temperatura calculadas por SCPH para aproximação de sexta ordem. Os valores de energia a 0 K são (em mRy):  $F_{\text{HA}}^{(\text{SCPH})} = 4,12$ ,  $F_{\text{Correction}}^{(\text{SCPH})} = -0,33$  e  $F_{\text{Total}}^{(\text{SCPH})} = 3,79$ .

Ambos os modelos possibilitaram o cálculo da energia livre da estrutura em função da temperatura. Contudo, eles não se mostraram adequados, tendo em vista os espectros anarmônicos obtidos. Tornar o modelo mais flexível, com o aumento da ordem de aproximação, dos *cutoffs* e de NBODY, deve eliminar as frequências negativas observadas na direção  $I_1\text{-Z}$ .

## 6 CONCLUSÃO

O emprego do funcional XC r<sup>2</sup>SCAN com termo de interação dispersiva rVV10 mostrou-se parcialmente adequado para a descrição da estrutura  $\alpha$ -F<sub>2</sub>, mas não das frequências de vibração dos modos intermoleculares. A análise dos espectros de dispersão de fônons obtidos, em comparação a resultados obtidos experimentalmente e por outros pesquisadores, leva a crer que esta combinação superestima as interações intermoleculares do flúor. A avaliação do sistema por meio de outros códigos mostrou resultados semelhantes, que sustentam que o problema reside nos cálculos por DFT e não no código empregado para as análises vibracionais.

Em contrapartida, o funcional híbrido PBE0 com correção de Grimme permitiu a obtenção de frequências vibracionais harmônicas que condizem com outros resultados. Os cálculos não-harmônicos foram relativamente satisfatórios, sendo necessário realizar novos ajustes de parâmetros para que resultados adequados sejam alcançados.

Neste trabalho, foi descrito todo o caminho desde a otimização da estrutura  $\alpha$ -F<sub>2</sub> até a determinação de suas propriedades não-harmônicas por meio de cálculos de primeiros princípios. Desta forma, a determinação da energia livre da fase  $\alpha$ -F<sub>2</sub> como função da temperatura com contribuições anarmônicas é possível, desde que o modelo adotado descreva bem a estrutura. Isto pode ser avaliado tanto pelo espectro de fônons (que não deve apresentar frequências negativas caso a estrutura seja dinamicamente estável nas dadas condições) quanto pela convergência dos valores de energia frente à adoção de modelos mais robustos. Os modelos estudados neste trabalho não se mostraram inteiramente adequados, o que não é de todo inesperado, já que se trata possivelmente da primeira aplicação desta técnica de cálculo da energia livre a um cristal molecular. A continuidade deste estudo deve permitir a obtenção de resultados mais robustos, que permitirão estabelecer com maior confiabilidade a linha de equilíbrio entre as fases C2/c e Cmce no diagrama de fases do flúor.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ROESKY, H. W. A flourish of fluorine. **Nature Chemistry**, Nature Publishing Group, v. 2, n. 3, p. 240–240, mar. 2010. DOI: 10.1038/nchem.569. Citado na página 11.
- [2] GÜNNE, J. S. auf der; MANGSTL, M.; KRAUS, F. Occurrence of Difluorine F<sub>2</sub> in Nature-In Situ Proof and Quantification by NMR Spectroscopy. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 31, p. 7847–7849, jul. 2012. DOI: 10.1002/anie.201203515. Citado na página 11.
- [3] TANTARDINI, C.; JALOLOV, F. N.; KVASHNIN, A. G. Crystal Structure Evolution of Fluorine under High Pressure. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 126, n. 27, p. 11358–11364, jul. 2022. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c02213. Citado nas páginas 11, 13, 21, 22, 29.
- [4] HU, J.-H.; WHITE, D.; JOHNSTON, H. L. Condensed Gas Calorimetry. V. Heat Capacities, Latent Heats and Entropies of Fluorine from 13 to 85°K.; Heats of Transition, Fusion, Vaporization and Vapor Pressures of the Liquid 1. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75, n. 22, p. 5642–5645, nov. 1953. DOI: 10.1021/ja01118a049. Citado nas páginas 11, 12.
- [5] JORDAN, T. H.; STREIB, W. E.; LIPSCOMB, W. N. Single-Crystal X-Ray Diffraction Study of  $\beta$ -Fluorine. **The Journal of Chemical Physics**, v. 41, n. 3, p. 760–764, ago. 1964. DOI: 10.1063/1.1725957. Citado nas páginas 11, 12.
- [6] MEYER, L.; BARRETT, C. S.; GREER, S. C. Crystal Structure of  $\alpha$ -Fluorine. **The Journal of Chemical Physics**, v. 49, n. 4, p. 1902–1907, ago. 1968. DOI: 10.1063/1.1670323. Citado nas páginas 11, 12, 14, 38.
- [7] PAULING, L.; KEAVENY, I.; ROBINSON, A. B. The crystal structure of  $\alpha$ -fluorine. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 2, n. 2, p. 225–227, ago. 1970. DOI: 10.1016/0022-4596(70)90074-5. Citado nas páginas 11, 12, 29.
- [8] IVLEV, S. I. et al. The Crystal Structures of  $\alpha$ - and  $\beta$ -F<sub>2</sub> Revisited. **Chemistry – A European Journal**, v. 25, n. 13, chem.201805298, fev. 2019. DOI: 10.1002/chem.201805298. Citado nas páginas 11–13, 22, 29, 38, 51, 52.
- [9] LV, Q. et al. Crystal structures and electronic properties of solid fluorine under high pressure. **Chinese Physics B**, v. 26, n. 7, p. 076103, jun. 2017. DOI: 10.1088/1674-1056/26/7/076103. Citado nas páginas 11, 13, 29, 30, 32.

- [10] COGOLLO-OLIVO, B. H.; MONTOYA, J. A. Ground state dynamically stable phases for fluorine in the TPa pressure regime by evolutionary algorithms. **Revista Mexicana de Física**, v. 69, 4 Jul-Aug, p. 1–8, jul. 2023. DOI: 10.31349/RevMexFis.69.041606. Citado nas páginas 11, 13.
- [11] RECH, G. L. et al. Pressure-induced second-order phase transition in fluorine. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 25, n. 14, p. 9935–9943, 2023. DOI: 10.1039/D2CP05635F. Citado nas páginas 11, 13, 14, 23, 29, 30, 32, 35.
- [12] YOUNG, D. A. **Phase diagrams of the elements**. Livermore, CA (United States), set. 1975. DOI: 10.2172/4010212. Citado na página 12.
- [13] SCHIFERL, D. et al. Raman spectra and phase diagram of fluorine at pressures up to 6 GPa and temperatures between 10 and 320 K. **The Journal of Chemical Physics**, v. 87, n. 5, p. 3016–3021, set. 1987. DOI: 10.1063/1.453700. Citado nas páginas 12, 30, 32.
- [14] SHIMOMURA, C. et al. Structure analysis of high-pressure metallic state of iodine. **Physical Review B**, v. 18, n. 2, p. 715–719, jul. 1978. DOI: 10.1103/PhysRevB.18.715. Citado na página 13.
- [15] DUAN, D. et al. Ab initio studies of solid bromine under high pressure. **Physical Review B**, v. 76, n. 10, p. 104113, set. 2007. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.104113. Citado na página 13.
- [16] DALLADAY-SIMPSON, P. et al. Band gap closure, incommensurability and molecular dissociation of dense chlorine. **Nature Communications**, Springer US, v. 10, n. 1, p. 1134, dez. 2019. DOI: 10.1038/s41467-019-09108-x. Citado na página 13.
- [17] OLSON, M. A. et al. Prediction of chlorine and fluorine crystal structures at high pressure using symmetry driven structure search with geometric constraints. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, LLC, v. 153, n. 9, set. 2020. DOI: 10.1063/5.0018402. Citado na página 13.
- [18] MATTSSON, S. et al. The Crystal Structure of  $\alpha$ -F<sub>2</sub>: Solving a 50 Year Old Puzzle Computationally. **Chemistry – A European Journal**, v. 25, n. 13, chem.201805300, fev. 2019. DOI: 10.1002/chem.201805300. Citado nas páginas 13, 14.
- [19] BOGOJESKI, M. et al. Quantum chemical accuracy from density functional approximations via machine learning. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 5223, out. 2020. DOI: 10.1038/s41467-020-19093-1. Citado na página 13.
- [20] KOLÁŘ, M. H.; HOBZA, P. Computer Modeling of Halogen Bonds and Other  $\sigma$ -Hole Interactions. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 9, p. 5155–5187, mai. 2016. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00560. Citado na página 14.
- [21] TADANO, T.; TSUNEYUKI, S. Self-consistent phonon calculations of lattice dynamical properties in cubic SrTiO<sub>3</sub> with first-principles anharmonic force

- constants. **Physical Review B**, v. 92, n. 5, p. 054301, ago. 2015. DOI: 10.1103/PhysRevB.92.054301. Citado nas páginas 15–18, 23, 24, 26.
- [22] ZHOU, F. et al. Lattice Anharmonicity and Thermal Conductivity from Compressive Sensing of First-Principles Calculations. **Physical Review Letters**, v. 113, n. 18, p. 185501, out. 2014. DOI: 10.1103/PhysRevLett.113.185501. Citado nas páginas 15, 24.
- [23] MASUKI, R. et al. Ab initio structural optimization at finite temperatures based on anharmonic phonon theory: Application to the structural phase transitions of BaTiO<sub>3</sub>. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 106, n. 22, p. 224104, dez. 2022. DOI: 10.1103/PhysRevB.106.224104. Citado nas páginas 15, 24.
- [24] TADANO, T.; TSUNEYUKI, S. Quartic Anharmonicity of Rattlers and Its Effect on Lattice Thermal Conductivity of Clathrates from First Principles. **Physical Review Letters**, American Physical Society, v. 120, n. 10, p. 105901, mar. 2018. DOI: 10.1103/PhysRevLett.120.105901. Citado nas páginas 15, 24.
- [25] OBA, Y. et al. First-principles study of phonon anharmonicity and negative thermal expansion in ScF<sub>3</sub>. **Physical Review Materials**, American Physical Society, v. 3, n. 3, p. 033601, mar. 2019. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.3.033601. Citado nas páginas 15, 17, 18, 23, 24.
- [26] TOGO, A.; TANAKA, I. First principles phonon calculations in materials science. **Scripta Materialia**, Acta Materialia Inc., v. 108, p. 1–5, nov. 2015. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2015.07.021. Citado na página 15.
- [27] ALAMODE. **ANPHON: Theoretical background**. [S.l.: s.n.]. Disponível em: <[https://alamode.readthedocs.io/en/latest/anphondir/formalism\\_anphon.html](https://alamode.readthedocs.io/en/latest/anphondir/formalism_anphon.html)>. Acesso em: 27 abr. 2024. Citado nas páginas 16, 26, 27.
- [28] HOJA, J. et al. Reliable and practical computational description of molecular crystal polymorphs. **Science Advances**, v. 5, n. 1, p. 1–10, jan. 2019. DOI: 10.1126/sciadv.aau3338. Citado na página 17.
- [29] KAPIL, V.; ENGEL, E. A. A complete description of thermodynamic stabilities of molecular crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 119, n. 6, p. 1–8, fev. 2022. DOI: 10.1073/pnas.2111769119. Citado na página 17.
- [30] TADANO, T.; GOHDA, Y.; TSUNEYUKI, S. Anharmonic force constants extracted from first-principles molecular dynamics: applications to heat transfer simulations. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 26, n. 22, p. 225402, jun. 2014. DOI: 10.1088/0953-8984/26/22/225402. Citado nas páginas 17, 23.
- [31] TADANO, T.; TSUNEYUKI, S. First-Principles Lattice Dynamics Method for Strongly Anharmonic Crystals. **Journal of the Physical Society of Japan**,

- v. 87, n. 4, p. 041015, abr. 2018. DOI: 10.7566/JPSJ.87.041015. Citado nas páginas 17, 18.
- [32] ESFARJANI, K.; STOKES, H. T. Method to extract anharmonic force constants from first principles calculations. **Physical Review B**, v. 77, n. 14, p. 144112, abr. 2008. DOI: 10.1103/PhysRevB.77.144112. Citado na página 17.
- [33] TADANO, T. **ALAMODE**. 2022. Disponível em: <[https://github.com/ttadano/alamode\\_tutorial/blob/main/hands-on\\_TSUBAME2022/ALAMODE\\_handson2022.pdf](https://github.com/ttadano/alamode_tutorial/blob/main/hands-on_TSUBAME2022/ALAMODE_handson2022.pdf)>. Acesso em: 15 jun. 2023. Citado nas páginas 17, 28.
- [34] GIANNOZZI, P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 39, p. 395502, set. 2009. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502. Citado na página 20.
- [35] SUN, J.; RUZSINSZKY, A.; PERDEW, J. P. Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional. **Physical Review Letters**, v. 115, n. 3, p. 036402, jul. 2015. DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.036402. Citado na página 21.
- [36] BARTÓK, A. P.; YATES, J. R. Regularized SCAN functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 150, n. 16, p. 161101, abr. 2019. DOI: 10.1063/1.5094646. Citado na página 21.
- [37] FURNESS, J. W. et al. Accurate and Numerically Efficient r2SCAN Meta-Generalized Gradient Approximation. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 11, n. 19, p. 8208–8215, out. 2020. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c02405. Citado na página 21.
- [38] LEHTOLA, S.; MARQUES, M. A. L. Many recent density functionals are numerically ill-behaved. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, LLC, v. 157, n. 17, p. 174114, nov. 2022. DOI: 10.1063/5.0121187. Citado na página 21.
- [39] KINGSBURY, R. et al. Performance comparison of r2SCAN and SCAN metaGGA density functionals for solid materials via an automated, high-throughput computational workflow. **Physical Review Materials**, v. 6, n. 1, p. 013801, jan. 2022. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.6.013801. Citado na página 21.
- [40] KOTHAKONDA, M. et al. Testing the r2SCAN Density Functional for the Thermodynamic Stability of Solids with and without a van der Waals Correction. **ACS Materials Au**, v. 3, n. 2, p. 102–111, mar. 2023. DOI: 10.1021/acsmaterialsau.2c00059. Citado nas páginas 21, 22, 30.
- [41] NING, J.; FURNESS, J. W.; SUN, J. Reliable Lattice Dynamics from an Efficient Density Functional Approximation. **Chemistry of Materials**, v. 34, n. 6,

- p. 2562–2568, mar. 2022. DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c03222. Citado na página 21.
- [42] SABATINI, R.; GORNI, T.; GIRONCOLI, S. de. Nonlocal van der Waals density functional made simple and efficient. **Physical Review B**, v. 87, n. 4, p. 041108, jan. 2013. DOI: 10.1103/PhysRevB.87.041108. Citado na página 21.
- [43] NING, J. et al. Workhorse minimally empirical dispersion-corrected density functional with tests for weakly bound systems: r2SCAN+rVV10. **Physical Review B**, v. 106, n. 7, p. 075422, ago. 2022. DOI: 10.1103/PhysRevB.106.075422. Citado nas páginas 21, 22.
- [44] LEHTOLA, S. et al. Recent developments in LIBXC — A comprehensive library of functionals for density functional theory. **SoftwareX**, v. 7, p. 1–5, jan. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.softx.2017.11.002>. Citado na página 21.
- [45] OLIVEIRA, M. J.; NOGUEIRA, F. Generating relativistic pseudo-potentials with explicit incorporation of semi-core states using APE, the Atomic Pseudo-potentials Engine. **Computer Physics Communications**, v. 178, n. 7, p. 524–534, abr. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2007.11.003>. Citado na página 21.
- [46] YAO, Y.; KANAI, Y. Plane-wave pseudopotential implementation and performance of SCAN meta-GGA exchange-correlation functional for extended systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 146, n. 22, p. 224105, jun. 2017. DOI: 10.1063/1.4984939. Citado na página 22.
- [47] CATTI, M. Calculation of elastic constants by the method of crystal static deformation. **Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography**, v. 41, n. 5, p. 494–500, set. 1985. DOI: 10.1107/S0108767385001052. Citado na página 22.
- [48] CAPILLAS, C.; PEREZ-MATO, J. M.; AROYO, M. I. Maximal symmetry transition paths for reconstructive phase transitions. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 19, n. 27, p. 275203, jul. 2007. DOI: 10.1088/0953-8984/19/27/275203. Citado na página 22.
- [49] PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 105, n. 22, p. 9982–9985, dez. 1996. DOI: 10.1063/1.472933. Citado na página 23.
- [50] ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 13, p. 6158–6170, abr. 1999. DOI: 10.1063/1.478522. Citado na página 23.
- [51] KARTTUNEN, A. J.; TYNELL, T.; KARPPINEN, M. Atomic-Level Structural and Electronic Properties of Hybrid Inorganic–Organic ZnO:Hydroquinone Superlattices Fabricated by ALD/MLD. **The Journal of Physical Chemistry**

- C, v. 119, n. 23, p. 13105–13114, 2015. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03433. Citado na página 23.
- [52] GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **The Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 15, p. 154104, abr. 2010. DOI: 10.1063/1.3382344. Citado na página 23.
- [53] GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 7, p. 1456–1465, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>. Citado na página 23.
- [54] GRIMME, S. et al. Dispersion-Corrected Mean-Field Electronic Structure Methods. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 9, p. 5105–5154, 2016. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00533. Citado na página 23.
- [55] ALAMODE. **ALM: Theoretical background**. [S.l.: s.n.]. Disponível em: [https://alamode.readthedocs.io/en/latest/almdir/formalism\\_alm.html](https://alamode.readthedocs.io/en/latest/almdir/formalism_alm.html). Acesso em: 27 abr. 2024. Citado nas páginas 25, 26.
- [56] ZOU, H. The Adaptive Lasso and Its Oracle Properties. **Journal of the American Statistical Association**, v. 101, n. 476, p. 1418–1429, dez. 2006. DOI: 10.1198/016214506000000735. Citado na página 25.
- [57] JAMES, G. et al. **An Introduction to Statistical Learning with Applications in Python**. 1. ed. [S.l.]: Springer Cham, 2023. (Springer Texts in Statistics). DOI: 10.1007/978-3-031-38747-0. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-031-38747-0>. Citado nas páginas 25, 26.
- [58] PÉREZ, F. L. **Métodos Estatísticos Multivariados**. [S.l.: s.n.]. Disponível em: <http://leg.ufpr.br/~lucambio/MSM/MSM09.html>. Acesso em: 27 abr. 2024. Citado na página 25.
- [59] RECH, G. L. **Pressure-induced second-order phase transition in fluorine**. 2023. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/xmlui/handle/11338/12718>. Citado na página 29.
- [60] TOGO, A. et al. Implementation strategies in phonopy and phono3py. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 35, n. 35, p. 353001, set. 2023. DOI: 10.1088/1361-648X/acd831. Citado na página 31.
- [61] LARSEN, A. H. et al. The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 29, n. 27, p. 273002, jul. 2017. DOI: 10.1088/1361-648X/aa680e. Citado na página 31.

- [62] MEHL, M. J. et al. The AFLOW Library of Crystallographic Prototypes: Part 1. **Computational Materials Science**, Elsevier B.V., v. 136, S1–S828, ago. 2017. DOI: 10.1016/j.commatsci.2017.01.017. Citado na página 48.

# APÊNDICES

## A REDE MONOCLÍNICA DE BASE CENTRADA

A rede monoclinica de base centrada é apresentada na Figura A.1. A cela unitária convencional é determinada pelos vetores

$$\mathbf{a} = a \hat{x} \quad , \quad \mathbf{b} = b \hat{y} \quad , \quad \mathbf{c} = c \cos \beta \hat{x} + c \sin \beta \hat{z}$$

e possui um volume  $V = abc \sin \beta$ . Já a cela primitiva (sombreada na Figura A.1) é dada pelos vetores

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} \hat{x} - \frac{b}{2} \hat{y} \quad , \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} \hat{x} + \frac{b}{2} \hat{y} \quad , \quad \mathbf{a}_3 = c \cos \beta \hat{x} + c \sin \beta \hat{z}$$

e apresenta a metade do volume da cela convencional [62]. O QE adota uma definição diferente da cela primitiva desta estrutura. Para a rede monoclinica de base centrada, os vetores são<sup>14</sup>

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} \hat{x} + \frac{b}{2} \hat{y} \quad , \quad \mathbf{a}_2 = -\frac{a}{2} \hat{x} + \frac{b}{2} \hat{y} \quad , \quad \mathbf{a}_3 = c \cos \beta \hat{x} + c \sin \beta \hat{z}$$

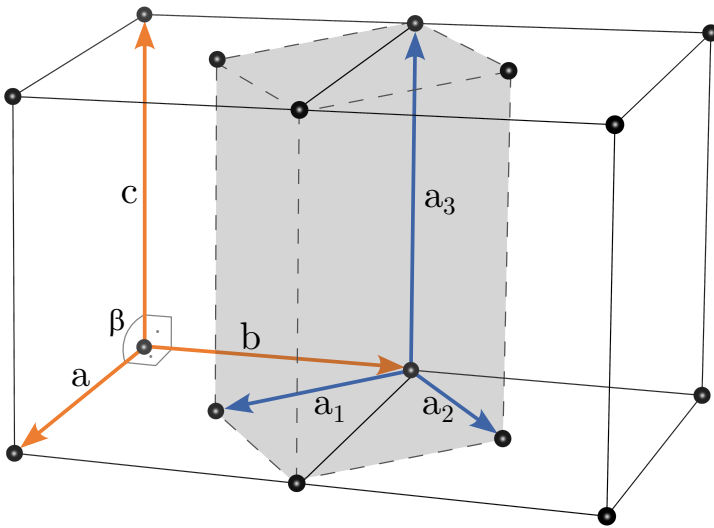


Figura A.1: Representação da rede monoclinica de base centrada por meio de duas células convencionais (linhas cheias) e uma cela primitiva (linhas tracejadas e região sombreada), além dos vetores que a definem. Adaptada de [62].

<sup>14</sup>Conforme a opção `-13` do campo `ibrav` na documentação do QE, esta definição existe em versões superiores a v.6.4.1 ([https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT\\_PW.html](https://www.quantum-espresso.org/Doc/INPUT_PW.html)).

## B RESULTADOS DE CONVERGÊNCIA DOS PARÂMETROS DO QE

Os resultados de convergência dos parâmetros do QE estão apresentados nas Figuras B.1, B.2, B.3 e B.4, onde os valores adotados nos demais cálculos do trabalho estão circulados. Os parâmetros mantidos fixos foram `ecutwfc` = 100 Ry, `dual` = 4, grade de pontos no espaço recíproco (k-points) = 16 16 8 0 0 0 e grade FFT =  $48 \times 48 \times 96$ . Os resultados para o tempo de CPU não devem ser tomados como parâmetro para comparação, já que os cálculos foram feitos em diferentes máquinas, o que pode influenciar no desempenho do código. Os detalhes são discutidos na Subseção 4.1.1.

Os resultados obtidos com as diferentes combinações de funcionais XC e PPs estão apresentados nas Figuras B.5, B.6 e B.7, onde os índices indicam a combinação, conforme definido na Tabela 4.1. Os detalhes são discutidos na Subseção 4.1.2.

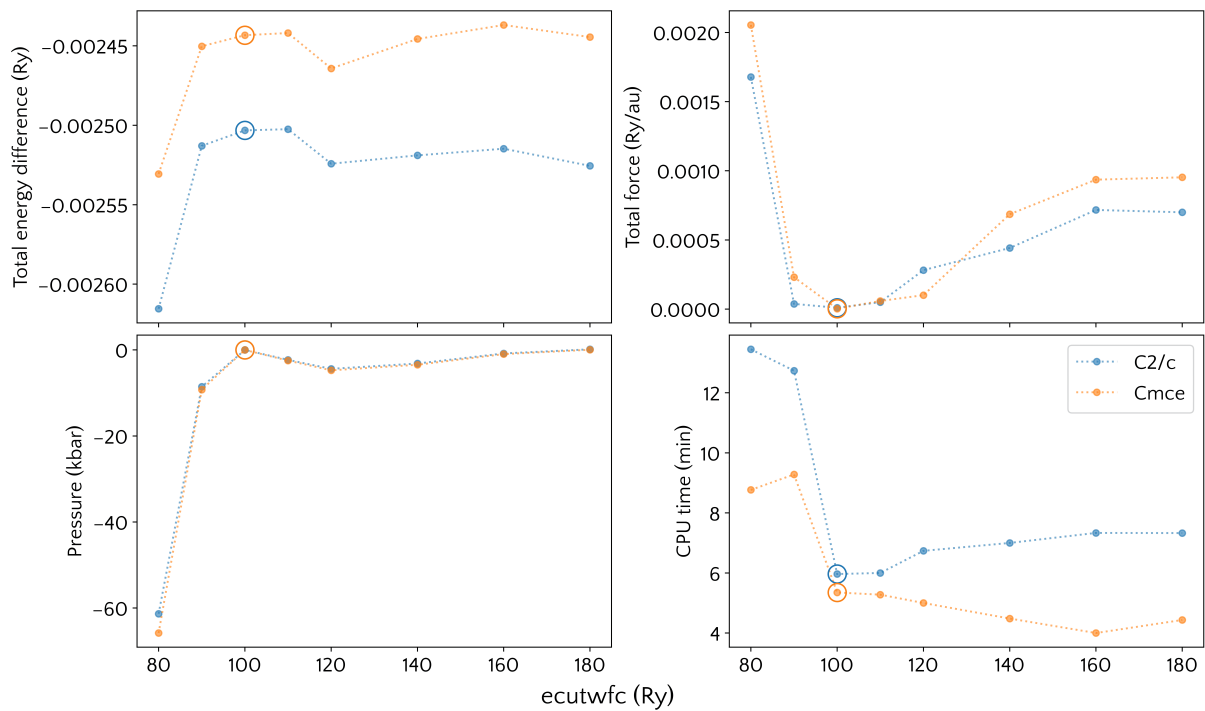


Figura B.1: Convergência de `ecutwfc`.

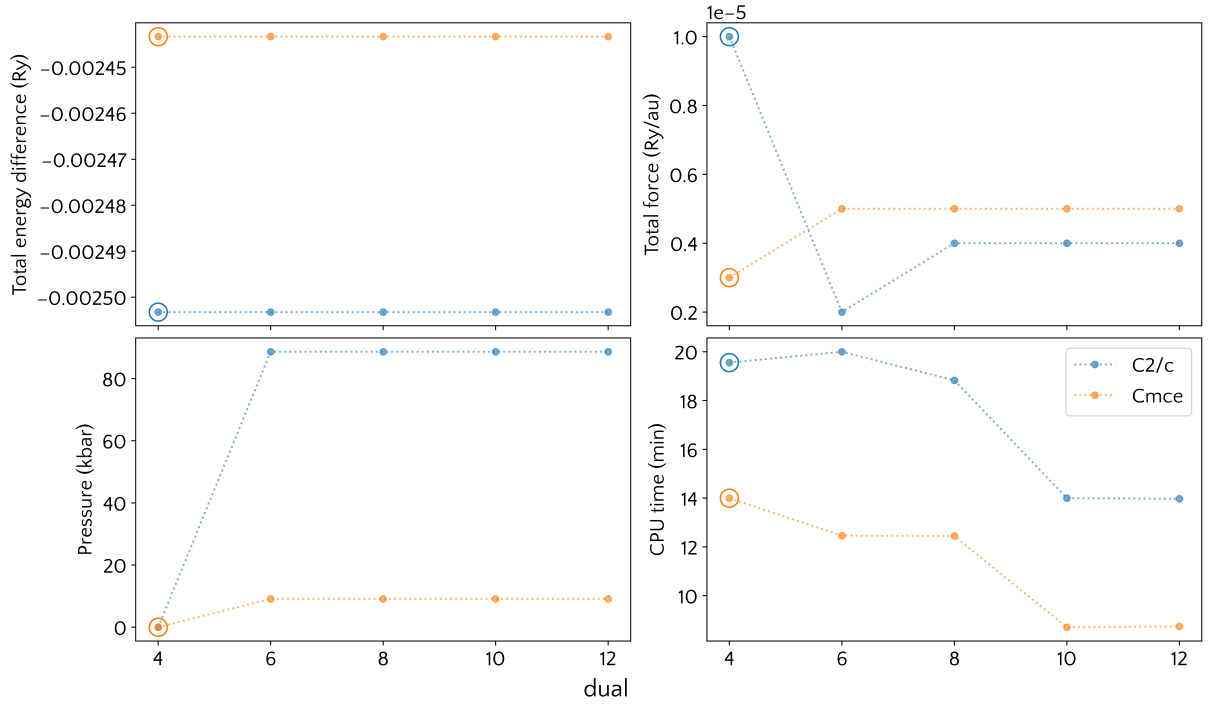


Figura B.2: Convergência de dual.

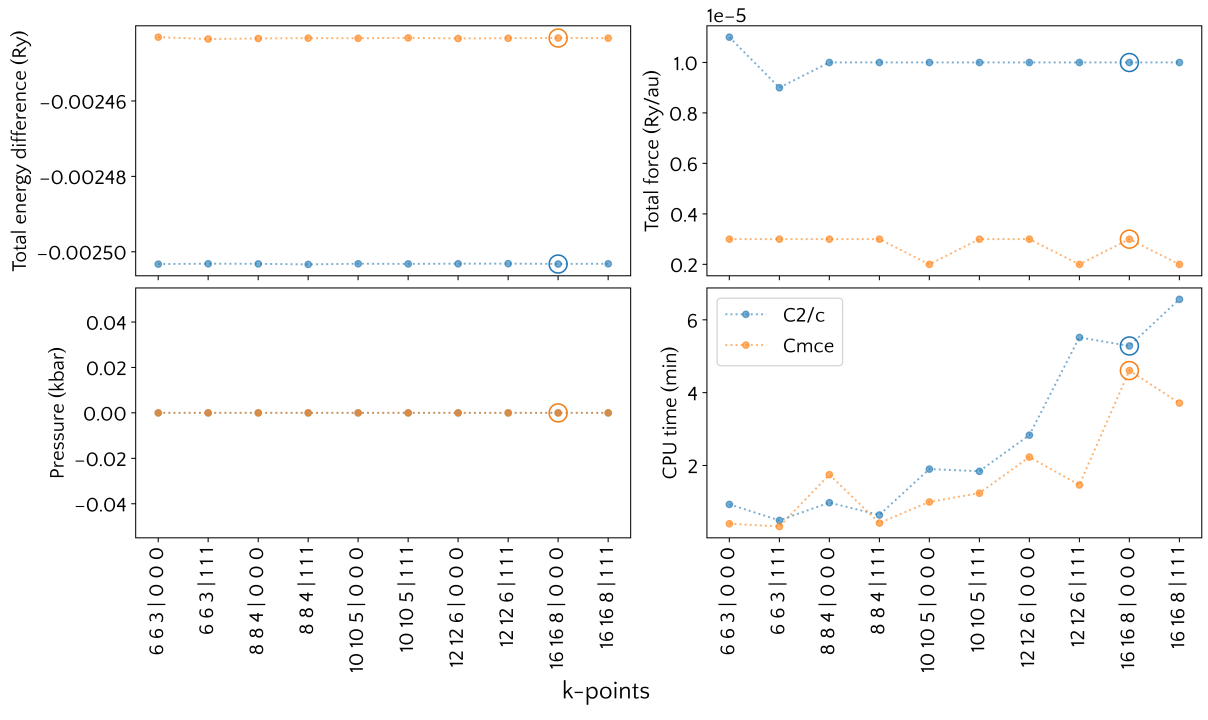


Figura B.3: Convergência da grade de pontos no espaço recíproco (k-points).

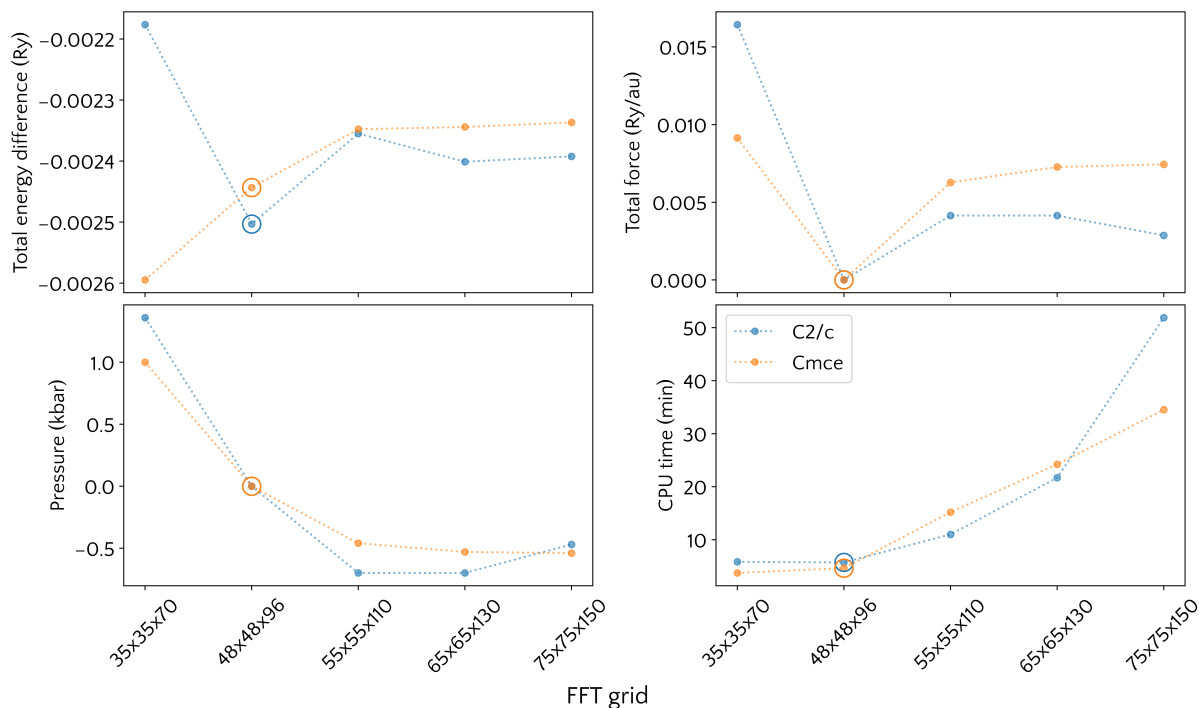


Figura B.4: Convergência da grade FFT.

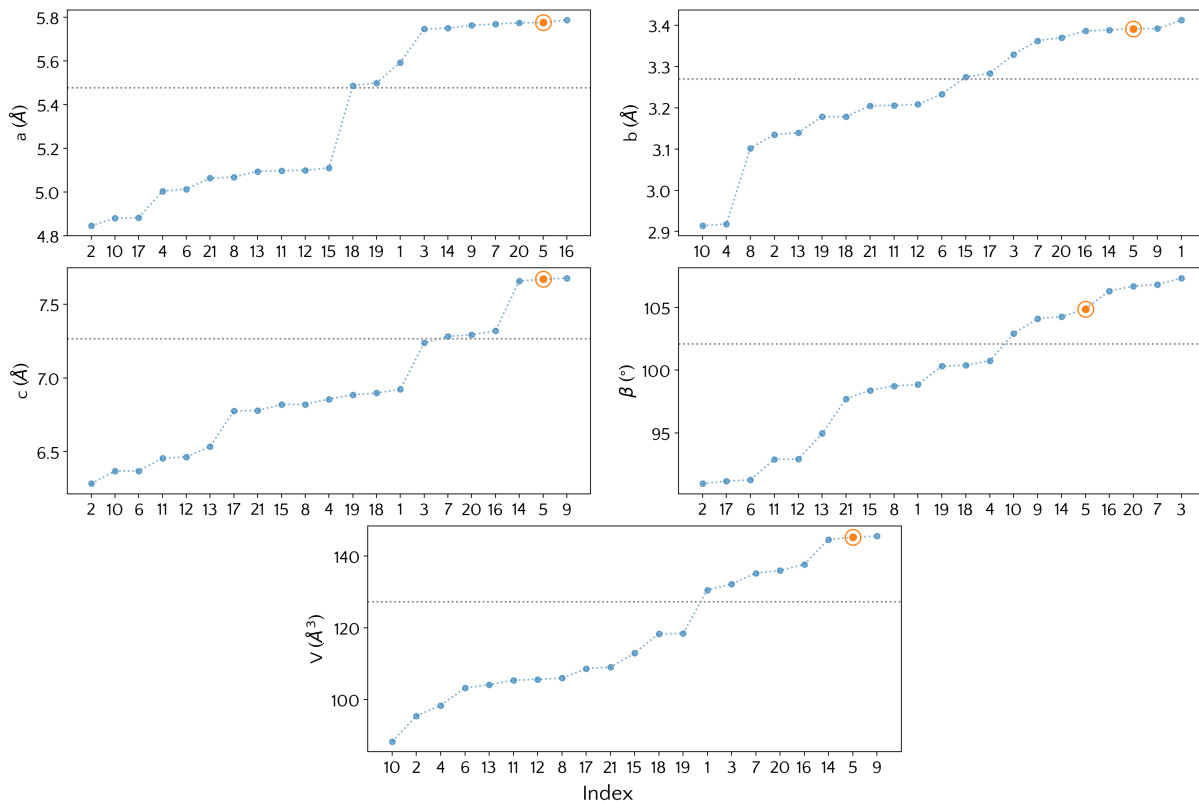


Figura B.5: Resultados dos parâmetros de rede obtidos para as diferentes combinações de funcionais XC e PPs. Em laranja, a combinação ideal escolhida para o trabalho. As linhas pontilhadas horizontais em cinza representam os valores experimentais [8].

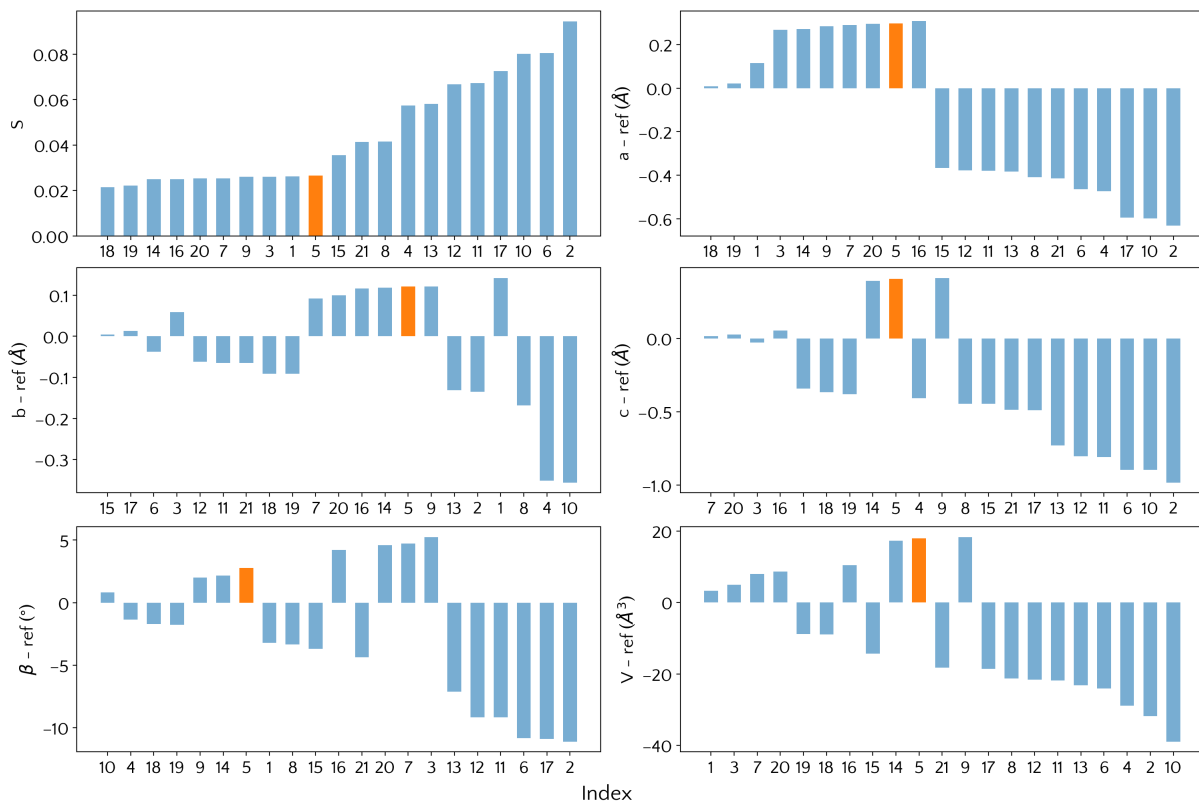


Figura B.6: Resultados do grau de distorção da rede ( $S$ ) e diferença entre parâmetros obtidos e experimentais [8] para as diferentes combinações de funcionais XC e PPs. Em laranja, a combinação ideal escolhida para o trabalho.

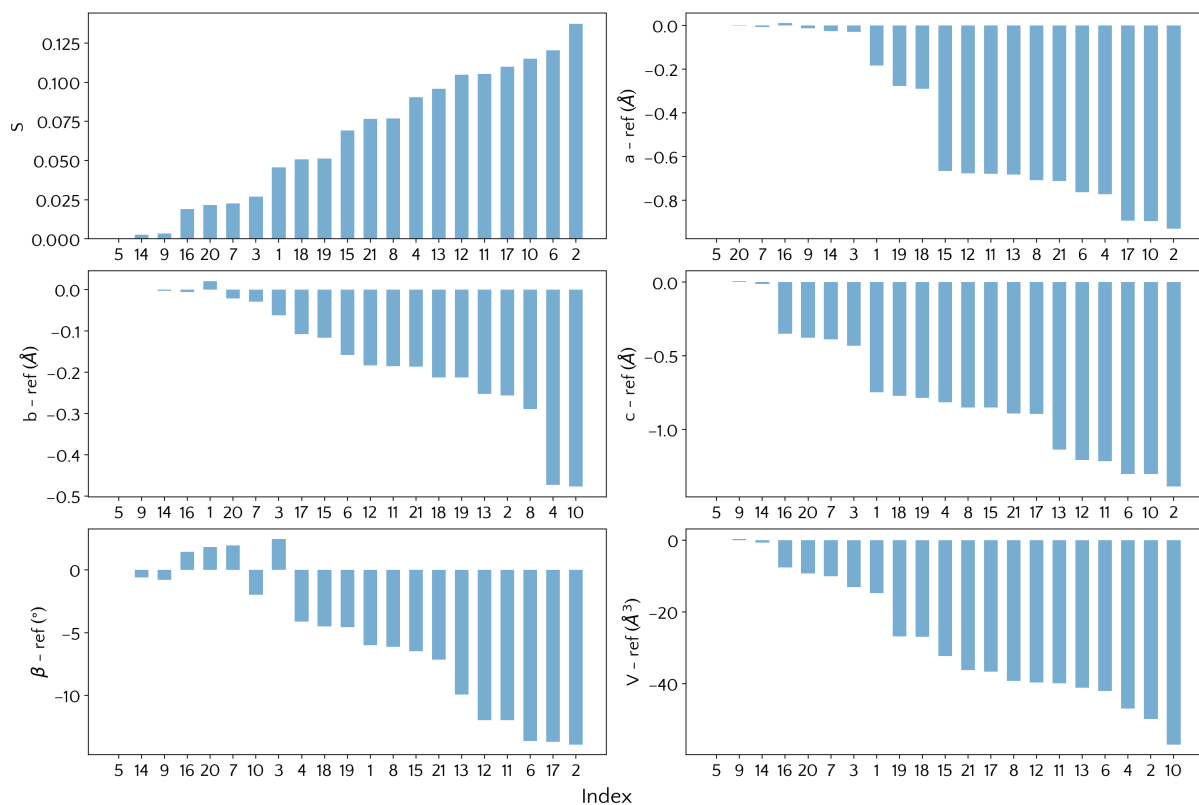


Figura B.7: Resultados do grau de distorção da rede ( $S$ ) e diferença entre parâmetros obtidos e aqueles da combinação ideal escolhida para o trabalho para as diferentes combinações de funcionais XC e PPs.