

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL

**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

**Estrutura e propriedades elásticas
das fases α e γ -ZrW₂O₈**

Camila Araújo de Figueirêdo

Caxias do Sul

2007

CAMILA ARAÚJO DE FIGUEIRÊDO

**ESTRUTURA E PROPRIEDADES ELÁSTICAS
DAS FASES α E γ -ZrW₂O₈**

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Cláudio Antônio Perottoni, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul visando a obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais¹.

Caxias do Sul, julho de 2007

¹ Trabalho financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

“Estrutura e Propriedades Elásticas das Fases α e β do ZrW_2O_8 ”

Camila Araújo de Figueirêdo

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 11 de julho de 2007.

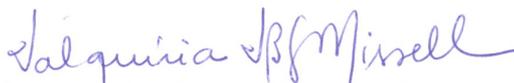
Banca Examinadora:



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



Profa. Dra. Naira Maria Balzaretto
Universidade Federal do rio Grande do Sul



Profa. Dra. Valquiria Villas-Boas Gomes Missell
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Eduardo Kirinus Tentardini
Universidade de Caxias do Sul

Agradecimento

Agradeço ao meu orientador Cláudio Antônio Perottoni pela infinita paciência, aos meus colegas Jadna Catafesta e Gustavo R. Ramos que por dois anos foram minha maior companhia em Caxias do Sul e que muito me ajudaram neste trabalho, aos professores Günther Gerhardt (Departamento de Física e Química da Universidade de Caxias do Sul - DEFQ/UCS), Ricardo Dornelles e André Martinotto (Departamento de Informática da Universidade de Caxias do Sul - DEIN/UCS), pela concessão de acesso privilegiado aos *clusters* de computadores, ao coordenador, professores e secretárias do PGMAT pela imensa receptividade e, em especial, aos meus pais pelo apoio, compreensão e carinho.

Obrigada!

Resumo

As estruturas cristalinas e algumas propriedades elásticas das fases α e γ do tungstato de zircônio, ZrW_2O_8 , foram calculadas de acordo com a Teoria do Funcional da Densidade Eletrônica usando o funcional B3LYP (DFT/B3LYP). Para a fase α - ZrW_2O_8 , a estrutura foi otimizada em diferentes pressões e suas constantes elásticas foram estimadas. As interações interatômicas, ordenadas em termos das compressibilidades das ligações, diminuem de acordo com a seqüência $W-O > Zr \cdots W > Zr-O$. O tetraedro em torno dos átomos do tungstênio é muito mais rígido do que os octaedros de ZrO_6 . Estes últimos são, de fato, mais compressíveis que a cela unitária da fase α - ZrW_2O_8 . As constantes elásticas calculadas no limite atérmico estão em excelente acordo com os recentes resultados experimentais obtidos próximo de 0 K. O mecanismo de compressão em torno dos átomos W1 e W2 é completamente diferente. Enquanto o primeiro é descrito essencialmente em termos de uma rotação correlacionada dos poliedros, o último envolve a rotação correlacionada dos poliedros de primeira coordenação e a translação das unidades WO_4 para baixo, ao longo dos eixos $\langle 111 \rangle$. Na medida em que estes modos de deformação são semelhantes aos modos de baixa energia responsáveis pela expansão térmica negativa do tungstato de zircônio, este resultado pode auxiliar na elaboração do mecanismo microscópico responsável por este fenômeno. Para a fase γ - ZrW_2O_8 foram otimizadas as estruturas a pressão ambiente e para $V/V_0 = 0,97$ (limiar da transição de fase $\gamma \rightarrow$ amorfa) com o objetivo de estudar a evolução da estrutura desta fase com a pressão e obter indícios sobre o mecanismo de amorfização induzida por altas pressões. Com a redução de 3% no volume da cela unitária ocorre uma variação maior que 1,5% nas distâncias interatômicas entre o oxigênio terminal de um determinado poliedro com o átomo de tungstênio do poliedro vizinho. Portanto, é esperado que a redução de 15% no volume molar com a transição $\gamma \rightarrow$ amorfa promova a formação de novas ligações W-O, responsáveis pela retenção metaestável da fase amorfa após alívio da pressão.

Palavras-chaves:

Tungstato de zircônio; teoria do funcional da densidade; propriedades elásticas; expansão térmica negativa; amorfização induzida por pressão.

Abstract

The crystalline structure and some elastic properties of the α and γ phases of zirconium tungstate, ZrW_2O_8 , were calculated according to Density Functional Theory using the B3LYP functional (DFT/B3LYP). The structure of $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$, was optimized at different pressures and its elastic constants were estimated. The interatomic interactions, ranked in terms of bond compressibilities, decrease according to the sequence $\text{W-O} > \text{Zr} \cdots \text{W} > \text{Zr-O}$. The tetrahedra around tungsten atoms are found to be much stiffer than the ZrO_6 octahedra. These latter are, in fact, more compressible than the $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ unit cell. The elastic constants calculated in the athermal limit are in excellent agreement with recent experimental results obtained near 0 K. The compression mechanism around W1 and W2 atoms is quite different. While the former can be described essentially in terms of a correlated polyhedral rotation, the latter involves correlated rotation of the first coordination polyhedra and translation of WO_4 units downward along the $\langle 111 \rangle$ axis. As far as these modes of deformation should bear some resemblance to the low-energy modes responsible for the negative thermal expansion in zirconium tungstate, this result can shed some light on the microscopic mechanism behind this phenomenon. The structure of $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ was optimized at ambient pressure and for $V/V_0 = 0.97$ (threshold of the $\gamma \rightarrow$ amorphous phase transition) aiming to study the evolution of the structure of this phase with the pressure and the pressure induced amorphization mechanism. A reduction of 3 % in the volume of the unit cell leads to a variation greater than 1,5 % in the interatomic distances between the terminal atoms and the tungsten of the nearest tetrahedron. Therefore, it is expected that the reduction of 15 % in the molar volume with the $\gamma \rightarrow$ amorphous transition promotes the formation of new W-O bonds, which would be responsible for the metastable retention of the amorphous phase upon pressure release.

Keywords:

Zirconium tungstate; density functional theory; elastic properties; negative thermal expansion; pressure-induced amorphization.

Lista de Figuras

Figura 1: Transições de fase e distintas estruturas do ZrW_2O_8 . Dentro de cada quadro tem-se em letras maiúsculas, a fase que o material assume, em parênteses o grupo espacial de simetria e, abaixo, as condições de temperatura e pressão nas quais cada fase é observada/ produzida	5
Figura 2: Representação esquemática da estrutura da fase α - ZrW_2O_8 . Em azul os tetraedros de WO_4 e, em rosa, os octaedros de ZrO_6	6
Figura 3: Padrão de difração de nêutrons do ZrW_2O_8 a 300 K em diferentes pressões	7
Figura 4: Representação esquemática da estrutura da fase γ - ZrW_2O_8 . Em azul os tetraedros de WO_4 e, em rosa, os octaedros de ZrO_6	7
Figura 5: Representação esquemática da vibração do átomo de oxigênio (A) em uma ligação M-O-M, (B) resultando na rotação dos poliedros e diminuindo assim, as distâncias entre os metais.....	8
Figura 6: Expansão térmica relativa do ZrW_2O_8 versus a temperatura. Os círculos vazados e preenchidos são os pontos que foram determinados por difração de nêutrons e os mostrados com o símbolo + foram obtidos por dilatometria	9
Figura 7: No modelo da barraca, a distância “a” (entre os átomos de W e Zr) se mantém inalterada e, quando “h” aumenta, “b” é reduzida (distância entre os átomos de Zr). Nesta figura os átomos de oxigênio não foram representados para facilitar a visualização dos elementos essenciais do modelo	10
Figura 8: Espectros de difração de raios X por dispersão de energia do ZrW_2O_8 em altas pressões. Espectros simulados das fases cúbica (A) e ortorrômbica (B) nas condições ambiente. Espectro experimental a pressão ambiente (C), 0,3 GPa (D), 1,0 GPa (E), 1,8 GPa (F), 2,4 GPa (G) e 3,5 GPa (H). Os espectros foram normalizados tomando como referência a intensidade do pico de fluorescência Zr $K\alpha$ a 15,7 keV.....	12
Figura 9: Difrátogramas a pressão e temperatura ambiente do ZrW_2O_8 na fase cúbica (A) e na fase amorfa (B), obtida após processamento da amostra a 7,5 GPa	13
Figura 10: Componentes do tensor de tensão atuantes sobre um pequeno elemento de volume	16
Figura 11: Polentão – <i>cluster</i> de vinte e um computadores, instalado no DEIN/UCS	24
Figura 12: Hal – <i>cluster</i> de doze computadores, instalado no laboratório de Física da UCS	25
Figura 13: Estrutura lógica de acordo com o qual os cálculos da fase α - ZrW_2O_8 foram realizados	34

Figura 14: Otimização do parâmetro de rede. Em azul estão os dados calculados que serviram para ajustar a parábola e em rosa está o ponto de menor energia	35
Figura 15: Parâmetro de rede da fase α -ZrW ₂ O ₈ versus ciclo de otimização	36
Figura 16: Energia por cela unitária versus volume da cela unitária para a fase α -ZrW ₂ O ₈ . Os círculos (quadrados) representam os resultados obtidos sem (com) a relaxação das posições atômicas. As curvas representam o ajuste da equação (6) aos pontos calculados	39
Figura 17: Dependência da energia com a deformação para os cálculos (a) do módulo volumétrico e das constantes elásticas (b) c_{11} e (c) c_{44}	41
Figura 18: Dependência com a pressão do volume dos poliedros em torno de W1 [Δ para o tetraedro (W1, 3O1, O1) e ∇ para o tungstênio com coordenação 5 (W1, 3O1, O4, O3)], W2 (\bullet) e Zr (\circ). A dependência do volume da cela unitária (\bullet) também pode ser visto nesta figura. As curvas sólidas representam as equações de estado de Murnaghan ajustadas aos dados	42
Figura 19: Dependência das distâncias interatômicas com a pressão: Zr-W1 (\bullet), Zr-W2 (\circ), Zr-O1 (∇), Zr-O2 (Δ), W1-O1 (\bullet), W1-O3 (\blacklozenge), W1-O4 (\square), W2-O2 (\circ), W2-O3 (\blacktriangle)	44
Figura 20: Representação dos tetraedros em torno de W1 e W2	44
Figura 21: Densidade eletrônica em torno dos átomos de Zr (azul) e W (amarelo) numa cela duplicada do α -ZrW ₂ O ₈ , com contorno de 0,04 e/Å ³ . Em vermelho têm-se os átomos de O	45
Figura 22: Densidade eletrônica (com contorno de 0,03 e/Å ³) em torno dos átomos W1 e W2. A distância entre W2-O2 é 1,815 Å e de W2-O3 é 1,779 Å	46
Figura 23: Representação estática da animação disponível em http://www.ucs.br/ccet/defq/caperott/zrw2o8.html . As esferas vermelhas são átomos de oxigênio, as verdes átomos de zircônio e as azuis átomos de tungstênio. As setas indicam as direções que os átomos se movimentam quando é variada a pressão	48
Figura 24: Cálculos realizados para a fase γ -ZrW ₂ O ₈	49
Figura 25: Energia da fase γ -ZrW ₂ O ₈ versus parâmetros de rede b e c para $V/V_0 = 0,97$	52

Lista de Tabelas

Tabela 1: Esquema de contração das funções base do oxigênio. Expoentes (em unidades atômicas) e coeficientes das funções gaussianas primitivas s e p. Os valores grifados em rosa representam os orbitais de valência que foram otimizados	32
Tabela 2: Esquema de contração das funções base para o zircônio. Expoentes (em unidades atômicas) e coeficientes das funções gaussianas primitivas s, p e d. Os valores grifados em rosa representam os orbitais de valência que foram otimizados	33
Tabela 3: Parâmetros do pseudopotencial e funções base para os elétrons de valência do tungstênio na fase α -ZrW ₂ O ₈ . Os valores grifados em rosa representam os orbitais de valência que foram otimizados	33
Tabela 4: Parâmetro de rede da cela unitária da fase α -ZrW ₂ O ₈ . O valor entre parênteses refere-se à incerteza estimada da última casa decimal	36
Tabela 5: Posições dos átomos na cela unitária da fase α -ZrW ₂ O ₈ . Em rosa estão os valores comparados para o cálculo da diferença percentual. O valor entre parênteses refere-se à incerteza estimada da última casa decimal	37
Tabela 6: Posições atômicas, parâmetro de rede (<i>a</i>) e energia (<i>E</i>) da fase α -ZrW ₂ O ₈ para diferentes volumes de cela unitária ($V_0 = 9,3565^3 = 819,1005 \text{ \AA}^3$)	38
Tabela 7: Constantes elásticas (c_{11} , c_{12} e c_{44}) e módulo volumétrico, experimental e calculado em GPa a 0 K	41
Tabela 8: Ângulo entre os átomos da cadeia Zr-O-W calculados a pressão ambiente e suas derivadas em relação a pressão	47
Tabela 9: Comparação entre os resultados deste trabalho e alguns valores experimentais dos parâmetros de rede da cela unitária da fase γ -ZrW ₂ O ₈ . Em rosa estão os valores comparados para o cálculo da diferença percentual. Os valores entre parênteses referem-se às incertezas estimadas da última casa decimal	50
Tabela 10: Comparação entre os valores experimentais e calculados para as posições atômicas na fase γ -ZrW ₂ O ₈ a pressão ambiente. Em rosa estão os valores comparados para o cálculo da diferença percentual. O valor entre parênteses refere-se à incerteza estimada das últimas casas decimais	51
Tabela 11: Comparação entre as posições atômicas da fase γ -ZrW ₂ O ₈ a $V/V_0 = 0,97$ e a $V/V_0 = 1$	53
Tabela 12: Comparação entre as distâncias interatômicas da fase γ -ZrW ₂ O ₈ a $V/V_0 = 1$ e $V/V_0 = 0,97$. Em rosa estão as distâncias que variaram mais de 1,5 % com a redução de 3 % no volume da cela unitária e em negrito estão os oxigênios terminais de cada poliedro de W. Ao	55

lado tem-se a estimativa quando a cela unitária é reduzida em 15% no volume

Lista de Quadros

Quadro 1: Funções gaussianas representando diferentes orbitais em termos dos parâmetros l , m e n	23
Quadro 2: Principais diferenças dos modelos de Cao <i>et. al.</i> e Tucker <i>et. al.</i> para a ETN da fase α -ZrW ₂ O ₈	47

Sumário

1	Introdução	1
2	Considerações gerais.....	4
2.1	Tungstato de Zircônio	4
2.1.1	Expansão Térmica Negativa	8
2.1.2	Amorfização Induzida por Altas Pressões	11
2.1.3	Equação de estado de Murnaghan	14
2.1.4	Constantes elásticas	15
2.2	Simulação Computacional	17
2.2.1	Cálculo <i>ab initio</i>	18
2.2.2	Teoria do Funcional da Densidade	19
2.2.3	Combinação Linear de Orbitais Cristalinos	21
3	Metodologia	24
3.1	Funções base	26
3.2	Condições de cálculo	26
3.3	Otimização dos parâmetros de rede e das posições atômicas das fases α e γ do ZrW_2O_8	28
3.4	Influência da pressão sobre a estrutura das fases α e γ do ZrW_2O_8	29
3.5	Cálculo das constantes elásticas da fase α - ZrW_2O_8	29
4	Resultados e Discussão	32
4.1	Funções base	32
4.2	Resultados para a fase α - ZrW_2O_8	34
4.2.1	Parâmetro de rede e posições atômicas.....	34
4.2.2	Efeito da pressão sobre a estrutura cristalina.....	37
4.2.3	Cálculo do tensor de elasticidade	40
4.2.4	Módulo volumétrico dos poliedros de primeira coordenação	42
4.2.5	Variação das distâncias interatômicas com a pressão	43

4.2.6 Análise da distribuição de densidade eletrônica.....	45
4.2.7 Estudo da cadeia Zr-O-W	46
4.3 Resultados para a fase γ -ZrW ₂ O ₈	49
4.3.1 Parâmetro de rede e posições atômicas.....	50
4.3.2 Efeito da pressão sobre a estrutura cristalina.....	52
Conclusão	56
Referências Bibliográficas	58
Apêndices	64
Apêndice A: Arquivo de entrada para o cálculo de otimização do parâmetro de rede da cela unitária da fase α -ZrW ₂ O ₈ . O asterisco aponta para o parâmetro que será otimizado usando um algoritmo de minimização seqüencial	65
Apêndice B: Arquivo de entrada para o cálculo de otimização das posições atômicas da cela unitária da fase γ -ZrW ₂ O ₈	67
Apêndice C: Arquivo de entrada para o cálculo da constante elástica c_{11} da estrutura α -ZrW ₂ O ₈	69
Apêndice D: B3LYP density functional calculations on the ground-state structure, elastic properties, and compression mechanism of α -ZrW ₂ O ₈	71

1 Introdução

O tungstato de zircônio, ZrW_2O_8 , é um material cerâmico que vem despertando grande interesse na comunidade científica pela sua notável propriedade de contrair isotropicamente de 0,3 K a 1050 K [1, 2]. Este composto, originado com estrutura cristalina cúbica a partir da mistura dos óxidos ZrO_2 e WO_3 [3], apresenta determinadas transições de fase quando submetido a diferentes condições físicas. Por exemplo, a pressões entre 0,2 e 0,6 GPa e temperatura ambiente, ocorre uma transição na estrutura para a fase ortorrômbica (ainda com expansão térmica negativa só que reduzida em uma ordem de magnitude) [4-6] e, acima de 1,5 GPa torna-se amorfo (com expansão térmica positiva) [7, 8].

Um trabalho recente mostra que a expansão térmica do ZrW_2O_8 pode ser sintonizável, ou seja, pode-se gerar um material com expansão térmica essencialmente nula sem precisar misturar outros materiais, simplesmente utilizando suas diferentes fases estruturais (uma fase cristalina com outra amorfa) [9]. Uma aplicação deste material pode ser em cabeçotes de gravação de disco rígido de computadores com a finalidade de reduzir a protusão térmica que ocorre devido à variação térmica [10].

Atualmente ainda restam esclarecer muitas dúvidas a respeito do comportamento de expansão térmica negativa e de amorfização induzida por pressão do ZrW_2O_8 , as quais são motivos de controvérsias na literatura [11-13]. Portanto, neste trabalho serão estudadas as estruturas cristalinas com a variação de pressão (representando o mecanismo de compressão da cela unitária) e as propriedades elásticas deste material através de simulações computacionais, com o objetivo de tentar elucidar algumas destas controvérsias.

A simulação computacional é uma ferramenta utilizada em Ciência dos Materiais que permite obter informações que são difíceis ou até mesmo impossíveis de serem realizadas experimentalmente [14, 15]. Em trabalhos anteriores, realizados através de cálculo de

primeiros princípios, foi sugerido uma origem comum para os fenômenos de expansão térmica negativa e amorfização induzida por altas pressões [16]. Assim sendo, o estudo da evolução da estrutura cristalina da fase $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ no limiar da transição de fase ortorrômbica \rightarrow amorfa, pode fornecer informações relevantes para a compreensão do mecanismo de amorfização induzida por altas pressões neste composto.

Os experimentos computacionais realizados nesta dissertação começaram com a obtenção das estruturas cristalinas das fases cúbica $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ e ortorrômbica $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ a pressão ambiente. Em seguida, o mecanismo de compressão foi analisado, utilizando a estrutura $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$, através da variação de volume na cela unitária (representando variação de pressão). Ainda para a fase $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ foi obtida a equação de estado e foram estudadas as propriedades elásticas no limite atômico. Por fim, uma única variação de volume foi empregada na fase $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ representando o limiar da transição ortorrômbica \rightarrow amorfo. O estudo da fase $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ teve como objetivo investigar como estão posicionados os átomos dentro da cela unitária neste limite.

Para dar início ao estudo realizado, no capítulo 2, são dadas as considerações gerais, ou seja, são apresentados o tungstato de zircônio, a expansão térmica negativa, a amorfização induzida por altas pressões, a equação de estado de Murnaghan, as constantes elásticas, a simulação computacional, o cálculo de primeiros princípios, a Teoria do Funcional da Densidade e a Combinação Linear de Orbitais Cristalinos.

Seguindo o desenvolvimento, tem-se no capítulo 3 o método utilizado para realização dos cálculos de primeiro princípios, os procedimentos para otimizar os parâmetros de rede e as posições atômicas, a maneira como foi aplicada a variação de volume no tungstato de zircônio e o cálculo do tensor de elasticidade somente para fase $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$.

Os resultados e as discussões são apresentados no capítulo 4 e comparados a resultados experimentais quando disponíveis.

No último capítulo, as conclusões gerais serão revistas e sucintamente discutidas em seu conjunto. Finalmente, encontram-se os apêndices, os quais apresentam exemplos de alguns arquivos de entrada utilizados nos cálculos e o artigo que foi publicado a partir dos resultados obtidos para a fase α -ZrW₂O₈.

2 Considerações Gerais

Neste capítulo serão descritos alguns aspectos relativos ao tungstato de zircônio (ZrW_2O_8), objeto de estudo desta dissertação, dando ênfase à expansão térmica negativa e à amorfização em altas pressões. Também se fará uma apresentação sucinta dos fundamentos das simulações computacionais de primeiros princípios no âmbito da teoria do funcional da densidade eletrônica, bem como alguns aspectos relativos à equação de estado de Murnaghan e às constantes elásticas de materiais de simetria cúbica.

2.1 Tungstato de Zircônio

O tungstato de zircônio, ZrW_2O_8 , é um material cerâmico que tem sido muito estudado devido à expansão térmica negativa (ETN), que se manifesta numa ampla faixa de temperatura e, também pela amorfização induzida com aplicação de altas pressões (AIP).

Esse composto foi obtido pela primeira vez em 1959 por Graham e colaboradores quando acrescentaram íons de W^{6+} (na forma de WO_3) na zircônia, ZrO_2 , com o objetivo de estabilizar sua estrutura [3]. A reação da zircônia com o óxido de tungstênio, WO_3 , a 1473 K, deu origem ao ZrW_2O_8 com estrutura cúbica ($\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$). O ZrW_2O_8 é metaestável a temperatura ambiente, de modo que é necessário um rápido resfriamento para manter a estrutura cúbica, que é termodinamicamente estável entre 1378 e 1530 K [17].

A ETN do ZrW_2O_8 foi descoberta em 1968 por Martinek e Hummel em uma faixa de temperatura de 323 a 973 K [2]. Em 1996, Mary e colaboradores descobriram que a ETN se estendia de 0,3 a 1050 K [1]. Em 1998, Perottoni e Jornada observaram que este material exibía amorfização induzida pela aplicação de altas pressões [7].

Sob certas condições, o ZrW_2O_8 sofre transições de fase estruturais (Figura 1). Até agora são conhecidas cinco estruturas cristalinas: cúbica α [3, 4, 18], cúbica β [1, 4, 18, 19], ortorrômbica γ [4-6], hexagonal $\alpha - U_3O_8$ [20] e trigonal [21]. Esta estrutura trigonal, supostamente mais densa que as fases cúbica e ortorrômbica, é preparada a partir de um sol-gel a 1013 K.

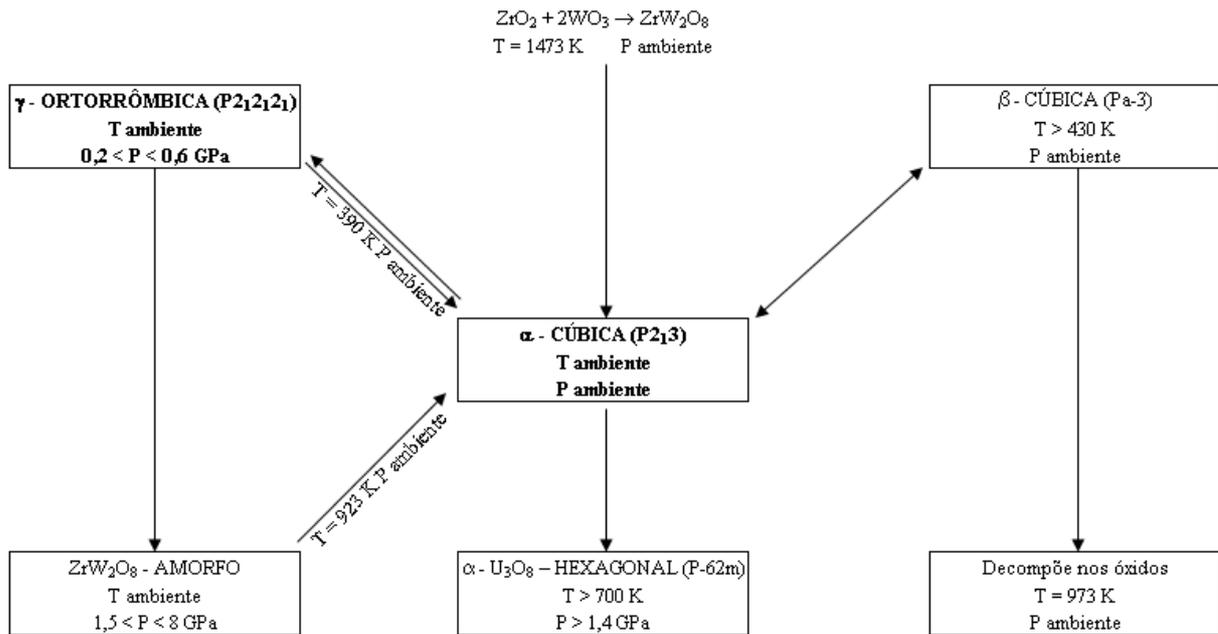


Figura 1: Transições de fase e distintas estruturas do ZrW_2O_8 . Dentro de cada quadro tem-se, em letras maiúsculas, a fase que o material assume, em parênteses o grupo espacial de simetria e, abaixo, as condições de temperatura e pressão nas quais cada fase é observada/ produzida.

Neste trabalho iremos nos concentrar nas fases cúbica (α) e ortorrômbica (γ) do ZrW_2O_8 pelo fato de serem as mais relevantes para o estudo da AIP e sua relação com a ETN.

A fase α - ZrW_2O_8 é caracterizada pelo grupo espacial de simetria $P2_13$, com parâmetro de rede $a = 9,1494 \text{ \AA}$ e coeficiente de expansão térmica igual a $-9,07 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ambos a temperatura ambiente [5, 22]. A estrutura cristalina da fase α - ZrW_2O_8 pode ser representada através de poliedros de primeira coordenação, com tetraedros de WO_4 (com um átomo de tungstênio no interior do tetraedro e quatro átomos de oxigênio nos vértices) e octaedros de ZrO_6 (com um átomo de zircônio no interior do octaedro e seis átomos de oxigênio nos vértices). Esta estrutura encontra-se representada na Figura 2.

Na fase α - ZrW_2O_8 , dos quatro oxigênios do tetraedro, três são compartilhados com os octaedros vizinhos. O oxigênio não compartilhado, chamado de oxigênio terminal, confere um elevado grau de flexibilidade à estrutura, uma vez que o número de vínculos é inferior ao número de graus de liberdade [23].

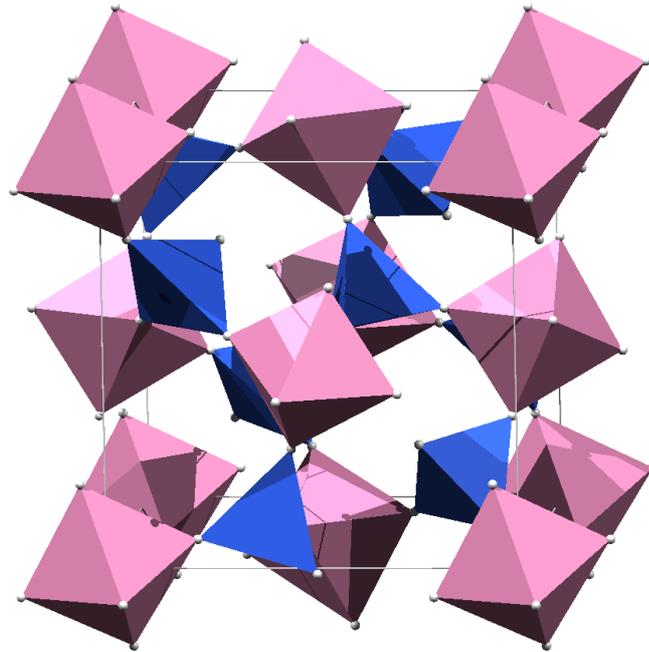


Figura 2: Representação esquemática da estrutura da fase α - ZrW_2O_8 .
Em azul os tetraedros de WO_4 e, em rosa, os octaedros de ZrO_6 .

Quando a fase α é submetida a pressões entre 0,2 GPa e 0,6 GPa, à temperatura ambiente, ocorre a transição para a fase ortorrômbica (γ - ZrW_2O_8) [7]. Isto pode ser observado por diversas técnicas de análise, como difração de nêutrons (Figura 3). Note, na Figura 3, que com o aumento da pressão entre 0 GPa e 0,2 GPa são observadas duas fases cristalinas e, em torno de 0,6 GPa, ocorre a conversão completa para fase ortorrômbica [4]. Esta transição de fase é caracterizada pelo desaparecimento, desdobramento e/ou surgimento de novos picos no padrão de difração de nêutrons.

A nova fase, que é retida metaestavelmente com o alívio da pressão, é caracterizada pelo grupo espacial de simetria $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$, com parâmetros de rede $a = 9,0608 \text{ \AA}$, $b = 27,0141 \text{ \AA}$

e $c = 8,9191 \text{ \AA}$, à pressão e temperatura ambiente [4-6]. A redução de volume associada a esta transição de fase é de 4,98% [4].

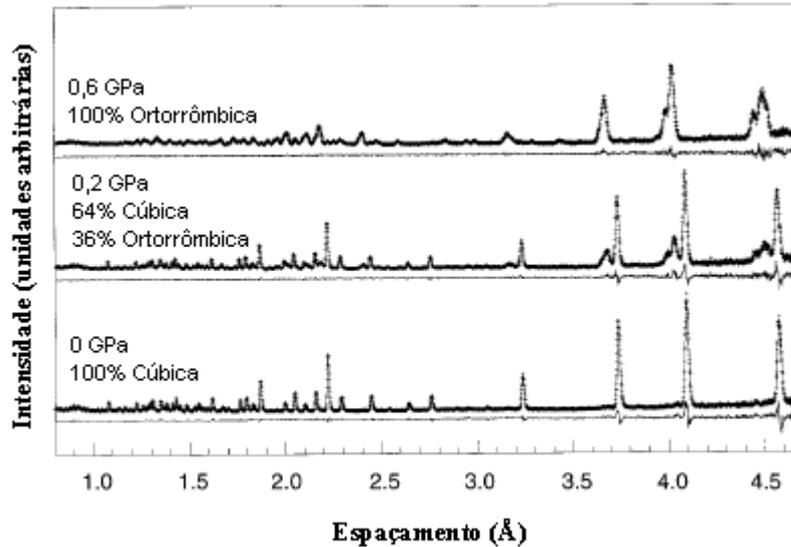


Figura 3: Padrões de difração de nêutrons do ZrW_2O_8 a 300 K em diferentes pressões. Adaptado da Ref. [4].

A fase $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ possui um coeficiente de expansão térmica médio igual a $-3,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (entre 20-300 K) [5]. A estrutura cristalina desta fase está representada através de poliedros de primeira coordenação na Figura 4.

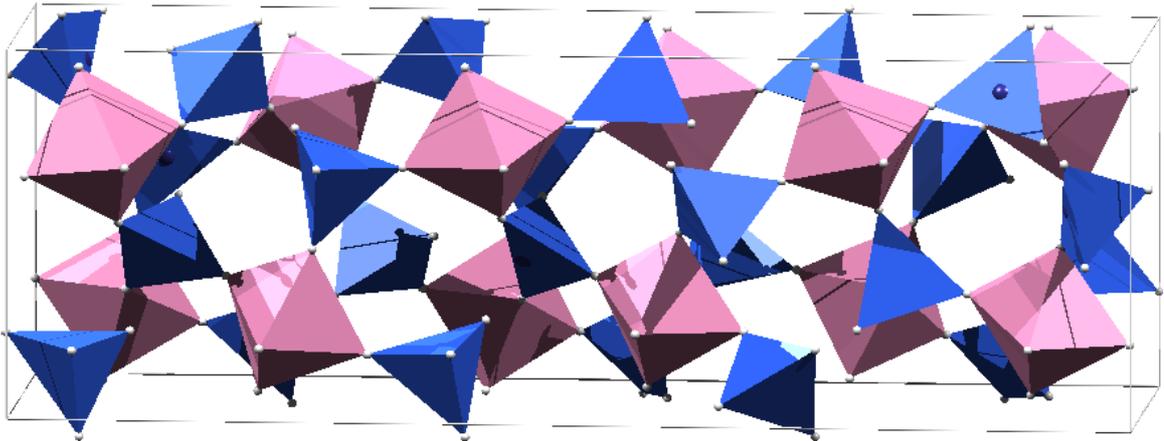


Figura 4: Representação esquemática da estrutura da fase $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$. Em azul os tetraedros de WO_4 e, em rosa, os octaedros de ZrO_6 .

A fase ortorrômbica é muito mais complexa que a fase α , pois possui 102 graus de liberdade (3 parâmetros de rede e 99 parâmetros associados às posições atômicas), enquanto

que a fase α apresenta 12 graus de liberdade (1 parâmetro de rede e 11 parâmetros associados às posições atômicas).

2.1.1 Expansão Térmica Negativa

Materiais que exibem expansão térmica negativa ou expansão térmica muito reduzida encontram aplicações tecnológicas na forma de compósitos com expansão térmica essencialmente nula, em um intervalo de temperatura tão grande quanto possível [9, 19, 24-26].

Materiais que apresentam expansão térmica negativa têm, em geral, as seguintes características: 1) forte ligação M-O entre o metal e o oxigênio, 2) estrutura cristalina que suporta modos vibracionais transversais de baixa energia, 3) não possuem cátions nos interstícios da estrutura cristalina, e 4) não rompem suas ligações em uma eventual transição para uma fase de menor volume [27]. O fato da estrutura das fases α e γ -ZrW₂O₈ não possuírem cátions intersticiais faz com que estas tenham uma grande flexibilidade, possibilitando a existência de modos vibracionais transversais dos átomos de oxigênio. A flexibilidade das estruturas das fases α e γ -ZrW₂O₈ possibilita a existência de modos de vibração que se propagam com distorções mínimas dos poliedros de primeira coordenação. Estes modos de vibração são chamados modos de unidades rígidas, RUMs (da sigla em inglês) [8, 28]. Na Figura 5 representa-se como os RUMs podem desempenhar um papel importante na redução da dimensão da cela unitária com o aumento da temperatura.

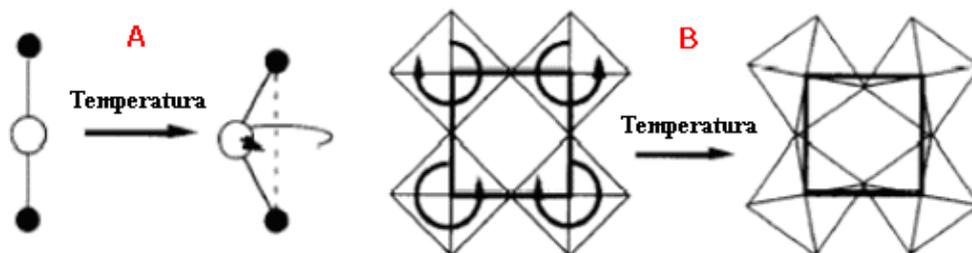


Figura 5: Representação esquemática da vibração do átomo de oxigênio (A) em uma ligação M-O-M, (B) resultando na rotação dos poliedros e diminuindo assim, as distâncias entre os metais. Adaptado da Ref. [27].

Diversos compostos que pertencem às famílias com composição genérica AM_2O_7 , AM_2O_8 , $A_2(MO_4)_3$, AMO_5 e AO_2 (onde A é um cátion e M um metal) exibem ETN [27, 29, 30]. O ZrW_2O_8 pertence à família AM_2O_8 e se destaca por ter ETN isotrópica entre 0,3 a 1050 K [1]. Na Figura 6 está representada a dependência da expansão térmica negativa do ZrW_2O_8 com a temperatura. Note que em torno de 400 K existe uma mudança de comportamento devido à transição de fase $\alpha \rightarrow \beta$ [31].

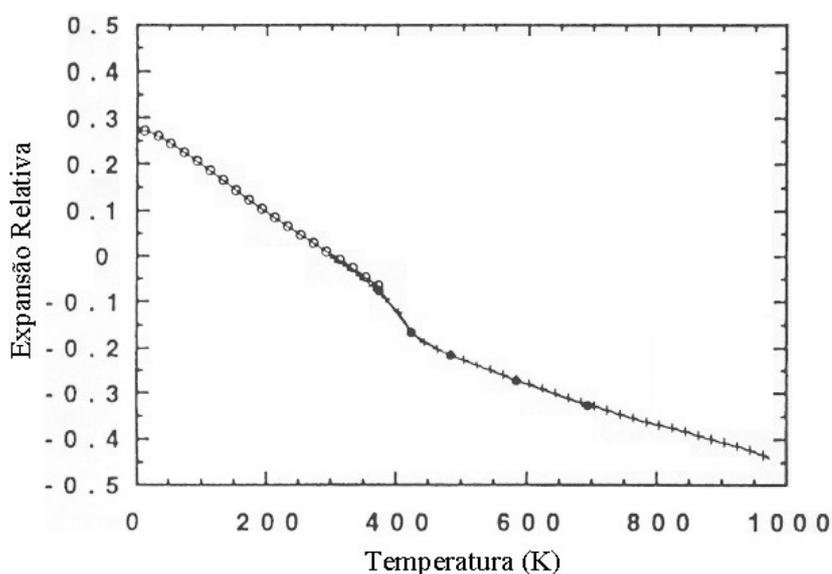


Figura 6: Expansão térmica relativa do ZrW_2O_8 versus temperatura. Os círculos vazados e preenchidos são os pontos que foram determinados por difração de nêutrons e os mostrados com o símbolo + foram obtidos por dilatométrica. Adaptado da Ref. [19].

O coeficiente de expansão térmica do ZrW_2O_8 é constante acima de 50 K, o que significa que, a esta temperatura, todos os modos que contribuem para a ETN encontram-se populados [32].

Ainda há controvérsias na literatura acerca da natureza dos modos de baixa energia responsáveis pela ETN do ZrW_2O_8 [11-13]. Através da análise de resultados de XAFS (*x-ray absorption fine-structure*), Cão e colaboradores concluíram que os tetraedros de WO_4 são mais rígidos que os octaedros de ZrO_6 [11, 33]. Além disso, a posição do pico associado ao par $Zr \cdots W$ na transformada de Fourier do espectro de XAFS da fase α - ZrW_2O_8 se mantém

praticamente inalterada quando varia a temperatura, o que sugere que a cadeia Zr-O-W é relativamente rígida. De acordo com estes resultados, Cao e colaboradores propuseram um modelo para ETN baseado em modos vibracionais de baixa frequência, tendo como unidade rígida um tetraedro de WO_4 ligado a três octaedros de ZrO_6 . Neste modelo, conhecido como “modelo da barraca”, três átomos de zircônio formam a base enquanto o átomo de tungstênio constitui o topo de uma unidade rígida (Figura 7). Como a distância entre os átomos de Zr-W é quase invariável, quando a amplitude de vibração do átomo de tungstênio é aumentada, acima do plano de Zr, as distâncias Zr-Zr ficam menores, diminuindo assim o parâmetro de rede da cela unitária.

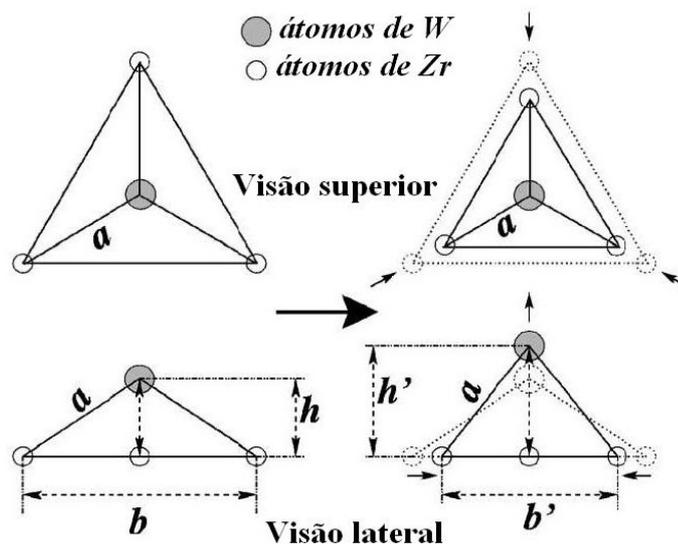


Figura 7: No modelo da barraca, a distância “ a ” (entre os átomos de W e Zr) se mantém inalterada e, quando “ h ” aumenta, “ b ” é reduzida (distância entre os átomos de Zr). Nesta figura os átomos de oxigênio não foram representados para facilitar a visualização dos elementos essenciais do modelo. Adaptado da Ref.[33].

Em outro trabalho, publicado em 2005, o modelo proposto por Cao e colaboradores foi contestado por Tucker e colaboradores que alegam que, se a cadeia Zr-O-W fosse rígida, o ZrW_2O_8 não poderia exibir ETN [12]. De acordo com os autores, a análise de experimentos de espalhamento total de nêutrons (*neutron total scattering*) sugere que a cadeia Zr-O-W não é rígida e que as unidades rígidas na estrutura de fase α - ZrW_2O_8 são os poliedros de WO_4 e ZrO_6 , cujos RUMs constituem o principal mecanismo da ETN. Além disso, de acordo com

Tucker e colaboradores, os tetraedros de WO_4 são um pouco mais rígidos que os octaedros de ZrO_6 .

Uma parte importante deste trabalho de mestrado consiste em buscar subsídios no comportamento da fase $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ em altas pressões que permitam avaliar os distintos mecanismos microscópicos propostos na literatura para a ETN exibida por este composto.

2.1.2 Amorfização Induzida por Altas Pressões

Quando submetidos a altas pressões, determinados materiais cristalinos se tornam amorfos, ou seja, sofrem transição para uma fase sem ordem de longo alcance. Alguns destes materiais sofrem amorfização reversível e recristalizam quando a pressão é reduzida enquanto que em outros casos a amorfização é irreversível [34-37].

Diversos mecanismos têm sido propostos para explicar o processo de amorfização induzida por altas pressões (AIP), incluindo a fusão, transições cineticamente frustradas para outras fases cristalinas, bem como a quebra de algum critério de estabilidade estrutural [8]. Alguns compostos, incluindo gelo e silício, que sob certas condições sofrem transição para uma fase amorfa sob pressão, também exibem expansão térmica negativa, ao menos dentro de um limitado intervalo de temperatura [16]. Portanto, é possível que a transição de fase cristalino \rightarrow amorfa e a ETN possam ter uma origem comum, ao menos em determinados compostos.

A amorfização induzida por altas pressões no ZrW_2O_8 foi descoberta em 1998 através da análise de espectros de difração de raios X por dispersão em energia (Figura 8) [7, 8]. Na Figura 8 é mostrada a evolução do padrão de difração de uma amostra de ZrW_2O_8 com a pressão. Na medida em que a pressão aumenta, os picos que caracterizam a estrutura cristalina começam a diminuir de intensidade até não serem mais distinguidos, o que indica que a

amostra se tornou amorfa (ou, mais precisamente, apresenta um padrão amorfo de difração de raios X).

Figura 8: Espectros de difração de raios X por dispersão de energia do ZrW_2O_8 em altas pressões. Espectros simulados das fases cúbica (A) e ortorrômbica (B) nas condições ambiente. Espectro experimental a pressão ambiente (C), 0,3 GPa (D), 1,0 GPa (E), 1,8 GPa (F), 2,4 GPa (G) e 3,5 GPa (H). Os espectros foram normalizados tomando como referência a intensidade do pico de fluorescência Zr $K\alpha$ a 15,7 keV [7, 8].

Foi observado que o tungstato de zircônio sofre amorfização entre 1,5 a 3,5 GPa, não havendo outra transição de fase até uma pressão de 7,5 GPa [7]. A fase amorfa fica retida quando a pressão é aliviada, conforme pode ser visto na Figura 9, e recristaliza na fase $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ quando aquecida a 923 K a pressão ambiente [7].

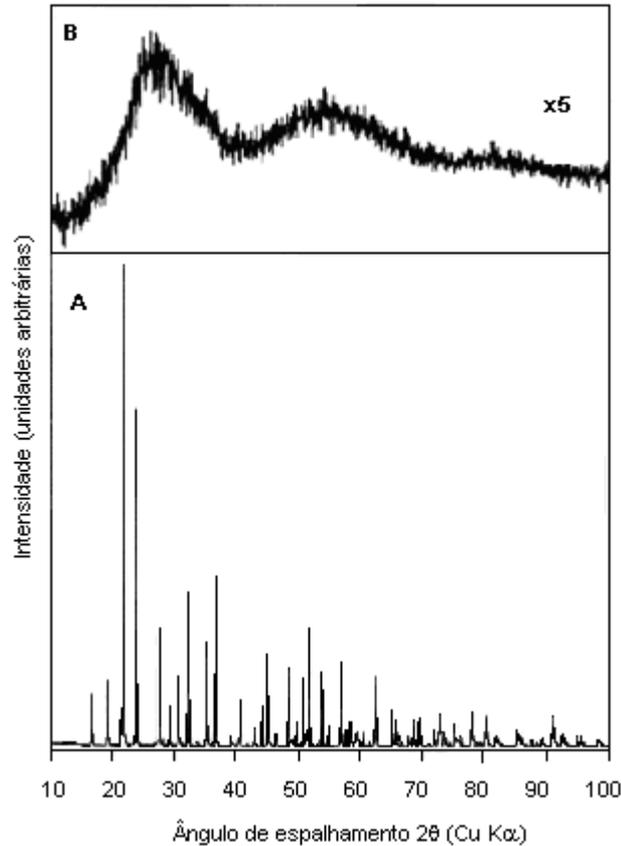


Figura 9: Difratomogramas a pressão e temperatura ambiente do ZrW_2O_8 na fase cúbica (A) e na fase amorfa (B), obtida após processamento da amostra a 7,5 GPa [7, 8].

De acordo com o modelo proposto para explicar a AIP do ZrW_2O_8 , nos primeiros estágios da amorfização alguns RUMs fornecem uma rota energeticamente favorável para a redução do volume da estrutura em altas pressões. Nestes RUMs, as unidades poliédricas cruzam periodicamente um ponto transiente de mínima deformação angular e maior volume molar. Com o aumento da pressão, a barreira energética que os poliedros de primeira coordenação devem atravessar entre duas orientações torna-se maior [7, 8, 38]. Acima de uma certa pressão a estrutura ficaria “congelada” em um estado desordenado. Na linguagem da dinâmica de rede, quando a frequência de um único modo vibracional tende a zero, surge uma instabilidade que favorece uma estrutura cristalina de menor simetria. No entanto, quando um grande número de modos de vibração amaciam simultaneamente, muitas estruturas incomensuráveis competem entre si, dando origem a uma estrutura desordenada [39]. No caso

do ZrW_2O_8 , um grande número de RUMs poderia amaciar em altas pressões, levando à formação de um estado orientacionalmente desordenado. Novas ligações W-O devem se formar de modo a reter a fase amorfa quando a pressão é reduzida [7].

Dois outros modelos para explicar a AIP do ZrW_2O_8 foram propostos na literatura. De acordo com um destes modelos, a amorfização induzida por altas pressões do ZrW_2O_8 resulta de uma decomposição frustrada nos óxidos (ZrO_2 e WO_3) [40]. Já de acordo com o segundo modelo, a fase amorfa resulta de uma transição frustrada para a fase $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ (ver Figura 1) de alta pressão [29, 36]. Como parte deste trabalho será explorada a evolução com a pressão da estrutura da fase $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$, precursora da amorfização do ZrW_2O_8 , de modo a obter indícios acerca do mecanismo responsável pela AIP neste composto que permitam avaliar o mérito relativo de cada modelo para AIP do tungstato de zircônio.

A relação entre o volume de um sistema termodinâmico e a pressão e temperatura é descrita por uma equação de estado. Neste trabalho, a equação de estado isotérmica utilizada para descrever o comportamento $P(V)$ do ZrW_2O_8 será a equação de estado de Murnaghan [41], descrita a seguir.

2.1.3 Equação de estado de Murnaghan

Esta equação é obtida partindo da definição de módulo volumétrico (inverso da compressibilidade),

$$B \equiv -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (1)$$

Na expressão acima, B é o módulo volumétrico, V é o volume da cela primitiva e P é a pressão. Expandindo (1) em série de Taylor, para uma pressão diferente, porém próxima de zero, temos

$$B(P) = B_0 + B_0'P + \frac{1}{2}B_0''P^2 + \dots \quad (2)$$

onde B_0 é o módulo volumétrico e, B_0' e B_0'' são as suas derivadas primeira e segunda em relação a pressão, a $P = 0$ (aproximadamente igual à pressão ambiente). Considerando esta expansão até a primeira ordem,

$$-V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = B_0 + B_0'P \quad (3)$$

Separando as variáveis de (3) e integrando obtemos a equação de estado de Murnaghan,

$$P(V) = \frac{B_0}{B_0'} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-B_0'} - 1 \right] \quad (4)$$

onde V_0 é o volume do sistema à pressão ambiente.

Integrando (4) em relação ao volume obtemos uma expressão para a variação da energia do sistema quando o volume do mesmo varia de V_0 para V ,

$$\Delta E = - \int_{V_0}^V P dV \quad (5)$$

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B_0'}(V - V_0) + \frac{B_0 V_0}{B_0'(1 - B_0')} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{1-B_0'} - 1 \right] \quad (6)$$

onde E_0 representa a energia de equilíbrio, à pressão ambiente. Como veremos adiante, o ajuste da expressão (6) aos dados de energia versus volume calculados *ab initio* permitirá a determinação de B_0 e B_0' para a fase α -ZrW₂O₈ no limite atérmico ($T = 0$ K) e, assim, estimar a pressão a partir do volume da cela unitária usada nas simulações.

2.1.4 Constantes elásticas

As constantes elásticas determinam a resposta de um cristal (deformação) sob a ação de forças externas (tensões). A partir delas é possível obter os chamados módulos elásticos de engenharia, tais como o módulo volumétrico, módulo de cisalhamento, módulo de Young e a razão de Poisson [42].

A relação entre a deformação de um objeto tridimensional e a tensão a que ele é submetido é dada pela lei de Hooke generalizada,

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (7)$$

onde σ é o tensor de tensão, c é o tensor de elasticidade e ε é a deformação¹. Os índices ij e kl podem ser 1, 2 ou 3. Tanto a tensão aplicada quanto a deformação resultante são grandezas tensoriais de segunda ordem; conseqüentemente o tensor de elasticidade é um tensor de quarta ordem. Portanto, em princípio são necessários 81 componentes para descrever completamente o comportamento linear elástico de um material. No entanto, relações de simetria permitem reduzir as constantes elásticas para 36, que podem ser agrupadas em uma matriz 6×6 [43]. Aplicando a notação de Voigt (veja Figura 10), os índices ij e kl são alterados de acordo com a convenção

$$\begin{array}{lll} 11 \rightarrow 1, & 22 \rightarrow 2, & 33 \rightarrow 3 \\ 23 \text{ (ou } 32) \rightarrow 4, & 13 \text{ (ou } 31) \rightarrow 5, & 12 \text{ (ou } 21) \rightarrow 6 \end{array}$$

¹ Esta expressão assume a convenção de Einstein da soma sobre índices repetidos.

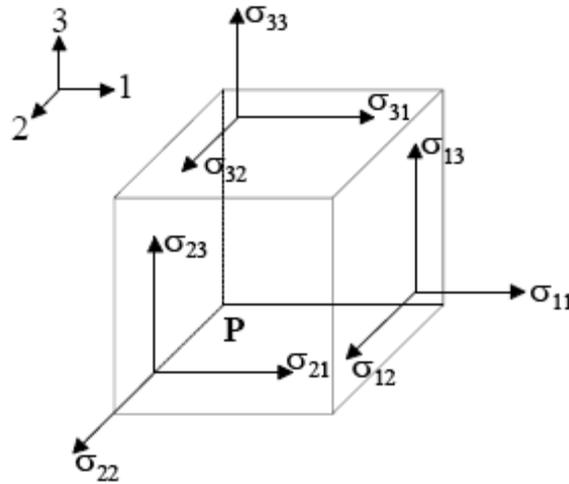


Figura 10: Componentes do tensor de tensão atuantes sobre um pequeno elemento de volume [43].
Com esta nova notação, a equação 7 pode ser escrita na forma reduzida,

$$\sigma_i = c_{ij} \varepsilon_j \quad (8)$$

onde agora os índices i e j podem assumir valores de 1 a 6. Escrevendo a equação 8 matricialmente tem-se

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{14} & c_{24} & c_{34} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{15} & c_{25} & c_{35} & c_{45} & c_{55} & c_{56} \\ c_{16} & c_{26} & c_{36} & c_{46} & c_{56} & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (9)$$

O número das constantes elásticas da matriz c_{ij} pode ser ainda mais reduzido levando em conta a simetria do cristal. Por exemplo, para um cristal ortorrômbico existem nove constantes elásticas independentes e, para um cristal de simetria cúbica (por exemplo, $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$) existem apenas três constantes elásticas independentes [43]. Neste último caso,

$$c_{11} = c_{22} = c_{33};$$

$$c_{44} = c_{55} = c_{66};$$

$$c_{12} = c_{13} = c_{23};$$

$$c_{ij} = 0, \text{ para } i = 1, 6, j = 4, 6 \text{ e } i \neq j.$$

2.2 Simulações computacionais

O emprego de simulações ou “experimentos computacionais” tem se tornado cada vez mais freqüente em Ciência dos Materiais. Cálculos de primeiros princípios, ou *ab initio*, permitem a obtenção da energia interna de átomos, moléculas, *clusters* e sistemas periódicos sem a necessidade de dados experimentais, desde que se disponha de recursos computacionais adequados para realização de cálculos [14, 15, 44].

Numa simulação computacional é possível atuar sobre os mais variados sistemas físicos de forma controlada e com um nível de detalhe sem precedentes, obtendo assim informações que podem auxiliar na interpretação de experimentos reais, além de permitir a estudar o comportamento da matéria em condições difíceis ou até mesmo impossíveis de serem realizadas experimentalmente [14, 15, 45-51].

Existem diversas alternativas para a realização de simulações computacionais. A seguir será detalhada uma dessas alternativas, que é a realização de cálculos de primeiros princípios de acordo com a Teoria do Funcional da Densidade Eletrônica (DFT, da sigla inglesa), na aproximação LCCO (da sigla em inglês para combinação linear de orbitais cristalinos).

2.2.1 Cálculo *ab initio*

Os métodos computacionais empregados no cálculo de propriedades físicas dos materiais podem ser divididos em duas classes: os *semi-empíricos* (métodos que empregam informações experimentais como parâmetros de ajuste) e os *cálculos de primeiros princípios* ou *ab initio* (que são aqueles cuja solução é obtida sem a necessidade de resultados experimentais).

Neste trabalho iremos utilizar um método *ab initio* para calcular a energia interna das fases α e γ -ZrW₂O₈, no limite at ermico. A partir da energia interna pode-se obter muitas propriedades f isicas, como a freq u encia de f ons e as constantes elásticas, entre outras [45, 52-54]. Para calcular a energia interna de um composto cristalino, um certo número de simplifica es e aproxima es devem ser feitos, como veremos a seguir.

2.2.2 Teoria do Funcional da Densidade Eletrônica

As propriedades f isicas de um material dependem em grande parte da sua estrutura eletrônica. Em princípio, qualquer observável físico (e, particularmente, a energia) de um sistema em um estado estacionário pode ser obtido a partir da soluço da equa o de Schr dinger independente do tempo,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (10)$$

Nesta equa o de autovalores, \hat{H}   o operador Hamiltoniano, E   a energia total do sistema e Ψ   a fun o de onda que caracteriza o estado do sistema. Para um sistema formado por M átomos, com N elétrons, em unidades at micas²

$$\hat{H} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j<i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (11)$$

Na aproxima o de Born-Oppenheimer, assume-se que os núcleos são fixos, ou seja, o movimento nuclear   separado do movimento eletr nico. Portanto, os dois últimos termos da equa o 11 podem ser removidos, restando o hamiltoniano eletr nico, \hat{H}_e :

$$\hat{H}_e = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j<i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (12)$$

² $m = e = a_0 = 1$, onde m   a massa do elétron, e   a carga do elétron e a_0   o raio de Bohr. A unidade atômica de energia   Hartree (Eh), cujo valor   $1 \text{ Eh} = 4,359743 \times 10^{-18} \text{ J} = 27,21138 \text{ eV}$ [57].

A solução de (10) com o Hamiltoniano (12), somada à energia de interação núcleo-núcleo, permite que se obtenha a energia interna do sistema. A minimização da energia em função das posições atômicas possibilita a obtenção da estrutura de equilíbrio do sistema, seja ele uma molécula, um *cluster* ou um sólido.

Soluções exatas para a equação de Schrödinger são frequentemente impossíveis de se obter, de modo que é necessário introduzir algumas aproximações. Um dos métodos de maior sucesso em cálculos *ab initio* baseia-se na Teoria do Funcional da Densidade Eletrônica (DFT) [15], na qual a energia de um sistema de muitos elétrons é um funcional da densidade eletrônica, $E[\rho]$ [55, 56].

Esta teoria, desenvolvida inicialmente em 1964 por Hohenberg e Kohn, é uma aproximação auto-consistente, de primeiros princípios, para a estrutura eletrônica, com ampla aplicação em sólidos e moléculas [58]. A energia do sistema é dada pelo funcional

$$E[\rho] = E_T[\rho] + E_J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_V[\rho] \quad (13)$$

onde E_T é o funcional da energia cinética dos elétrons, E_J é a contribuição clássica da energia Coulombiana, E_{XC} são todas as contribuições da energia que são desconhecidas (termo de troca-correlação) e E_V é o potencial externo.

A forma exata do funcional de troca e correlação, $E_{XC}[\rho]$, não é conhecida e tem assumido diferentes formas ao longo do tempo nas aproximações LDA (*Local Density Approximation*), GGA (*Generalized Gradient Approximation*), entre outras [15, 44, 59-62].

Neste trabalho utilizou-se o funcional de troca-correlação GGA de Becke (*B3LYP*). Este funcional é expresso em termos da energia de correlação E_C e da energia de troca E_X .

$$E_{XC}(B3LYP) = E_X + c_0[E_X(HF) - E_X(DFT)] + c_X E_X(B) E_C(VN3) + c_C[E_C(LYP) - E_C(VWN3)] \quad (14)$$

onde o segundo termo é a diferença entre funcionais de troca de Hartree-Fock (*HF*) e troca DFT, c_0 , c_X e c_C são parâmetros determinados empiricamente e *LYP* e *VWN3* os funcionais de Lee, Yang, Parr [63] e Vosko, Wilk, Nusair [64]. Os parâmetros c_0 , c_X e c_C são determinados de modo a reproduzir a energia e a estrutura de um certo número de moléculas. O procedimento *B3LYP* é semi-empírico neste sentido [67]. Este funcional foi escolhido devido ao seu excelente desempenho no cálculo da energia interna de sistemas cristalinos com muitos elétrons [66].

2.2.3 Combinação Linear de Orbitais Cristalinos

O programa computacional utilizado neste trabalho (CRYSTAL03 [67]) resolve o problema do cálculo da energia de um sistema periódico usando a aproximação da combinação linear dos orbitais cristalinos (LCCO).

Para um sólido cristalino, a função de onda, Ψ pode ser escrita como uma combinação linear de funções de N-elétrons Φ_μ ,

$$\Psi = \sum_{\mu} c_{\mu} \Phi_{\mu} \quad (15)$$

onde c_{μ} são coeficientes da combinação linear [15].

Existem várias escolhas possíveis para as funções de N-elétrons. Normalmente estas funções são expressas como um determinante de Slater,

$$\Phi_{\mu} = \hat{A} \prod_{i=1}^N \varphi_{\mu i}(x_i) \quad (16)$$

onde \hat{A} é o operador antisimetrização que satisfaz o princípio de exclusão de Pauli, $\varphi_{\mu i}$ são funções de 1-elétron e x_i são as coordenadas espaciais e de spin do i -ésimo elétron. Na aproximação LCCO as funções de 1-elétron são expressas como uma combinação linear de funções de Bloch, $\tilde{\chi}_a$,

$$\varphi_{\mu i} = \sum_a C_{a,\mu i} \tilde{\chi}_a \quad (17)$$

onde $C_{a,\mu i}$ são os coeficientes da combinação linear [68].

Como os conjuntos completos das funções de N-elétrons e das funções de Bloch são, em princípio, infinitos, é preciso fazer duas aproximações:

1º) Escrever a função de onda (equação 15) como um único determinante de Slater ($\mu=1$), que corresponde ao determinante de Slater do estado fundamental;

2º) Utilizar um conjunto finito de funções base de 1-elétron.

As funções de Bloch têm a simetria da rede cristalina e são construídas a partir de funções base χ_a centradas em cada átomo da estrutura

$$\tilde{\chi}_a = \sum_r \chi_a e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (18)$$

onde \mathbf{r} são os vetores que apontam para as posições ocupadas por cada átomo na estrutura e \mathbf{k} é o vetor de onda da rede recíproca³ [67].

As funções base centradas nos átomos são escritas como

$$\chi_a = \sum_j d_j g_j \quad (19)$$

onde d_j são os coeficientes e g_j um conjunto de gaussianas primitivas. Os coeficientes da combinação linear (equação 19) e os expoentes das gaussianas primitivas são obtidos minimizando a energia dos átomos isolados. Apenas os expoentes e coeficientes das funções

³ Note que o vetor de onda \mathbf{k} é uma variável contínua, de modo que a base de funções de Bloch é, em princípio, infinita. Na prática, o problema é resolvido para um conjunto finito de vetores \mathbf{k} e os resultados são interpolados.

que representam os orbitais de valência mais externos dos átomos são re-otimizados minimizando a energia do sólido cristalino (fase α -ZrW₂O₈, neste trabalho).

Uma escolha adequada de gaussianas permite reproduzir fielmente o comportamento dos diversos orbitais atômicos com características s , p , sp (híbrido), d e f [68]. As funções gaussianas podem ser expressas como

$$g(\alpha, l, m, n; x, y, z) = Ne^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n \quad (20)$$

onde N é uma constante de normalização, α é o expoente, x , y e z são as coordenadas eletrônicas cartesianas e l , m e n são conjuntos de números inteiros maiores ou iguais a zero. Os parâmetros l , m e n não são números quânticos, mas simplesmente os expoentes das coordenadas cartesianas (veja, por exemplo, o Quadro 1) [69].

l	m	n	$l+m+n$	Simetria	Função Gaussiana
0	0	0	0	1s	$Ne^{-\alpha r^2}$
1	0	0	1	2p _x	$Ne^{-\alpha r^2} x$
0	1	0	1	2p _y	$Ne^{-\alpha r^2} y$
0	0	1	1	2p _z	$Ne^{-\alpha r^2} z$
2	0	0	2	3d _x ²	$Ne^{-\alpha r^2} x^2$
0	2	0	2	3d _y ²	$Ne^{-\alpha r^2} y^2$
0	0	2	2	3d _z ²	$Ne^{-\alpha r^2} z^2$
1	1	0	2	3d _{xy}	$Ne^{-\alpha r^2} xy$
1	0	1	2	3d _{xz}	$Ne^{-\alpha r^2} xz$
0	1	1	2	3d _{yz}	$Ne^{-\alpha r^2} yz$

1	1	1	3	$4f_{xyz}$	$Ne^{-\alpha r^2} xyz$
2	1	0	3	$4f_x^2 y$	$Ne^{-\alpha r^2} x^2 y$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

Quadro 1: Funções gaussianas representando diferentes orbitais em termos dos parâmetros l , m e n .

3 Metodologia

Todos os experimentos computacionais conduzidos nesta dissertação foram realizados em *clusters* de computadores para processamento paralelo: o *cluster* Polentão, de vinte e um computadores Pentium IV, instalado no DEIN/UCS (Departamento de Informática da Universidade de Caxias do Sul) e o *cluster* Hal, de doze computadores Pentium IV, instalado no Laboratório de Física da UCS.



Figura 11: Polentão – *cluster* de vinte e um computadores instalado no DEIN/UCS.

Estes dois *clusters*, que podem ser vistos nas Figuras 11 e 12, contam com o sistema operacional Linux (Scientific Linux 4.3) e dispõem de variados recursos para processamento paralelo, incluindo MPI (LAM/MPI e MPICH) e PVM, gerenciadores de tarefas (OPEN-PBS e MAUI), compiladores (gcc e f77) e programas de cálculo de primeiros princípios (em particular, CRYSTAL03).

Todos os cálculos conduzidos nesta dissertação foram realizados com o programa CRYSTAL03 [67]. Este programa, desenvolvido pelo Grupo de Química Teórica da

Universidade de Torino em colaboração com o Grupo Computacional do Laboratório Daresbury, permite o cálculo *ab initio* da energia de sistemas com periodicidade cristalina.



Figura 12: Hal – *cluster* de doze computadores instalado no Laboratório de Física da UCS.

Como já mencionado no Capítulo 2 desta dissertação, a função de onda de um sólido cristalino pode ser expressa como uma combinação linear de orbitais cristalinos (LCCO). Estes orbitais são expressos, por sua vez, por meio de um conjunto de gaussianas primitivas (funções base) centradas em cada átomo da estrutura. O programa CRYSTAL03 determina os coeficientes da combinação linear de orbitais cristalinos que compõem a função de onda e, a partir desta, calcula a energia interna do sistema usando variados funcionais de troca-correlação, de acordo com a Teoria do Funcional da Densidade Eletrônica [70]. Como dados de entrada, além das funções base e de parâmetros que definem as condições do cálculo, deve-se fornecer informações que caracterizam o sistema: o grupo espacial de simetria, os parâmetros de rede e as posições atômicas. O cálculo da energia é realizado em um certo número de ciclos de campo auto-consistente, SCF (da sigla inglesa para self-consistent field).

No limite atérmico, a energia interna do sistema equivale à energia livre de Gibbs. A uma temperatura maior que 0 K, a energia interna ainda representa a maior contribuição à energia livre de Gibbs, o que normalmente permite comparar os resultados dos cálculos de primeiros princípios a dados experimentais obtidos à temperatura ambiente.

3.1 Funções base

As funções base de cada átomo consistem de um conjunto de funções gaussianas (equação 20). Os expoentes e coeficientes das funções gaussianas utilizadas como base para o cálculo da função de onda do sistema cristalino são obtidos através da minimização da energia total dos átomos individuais, no estado fundamental. Neste trabalho, as funções base que representam os orbitais de valência de cada átomo foram otimizadas minimizando a energia de estado fundamental da fase α -ZrW₂O₈.

Todos os elétrons foram incluídos explicitamente nas funções base do zircônio, Zr⁺⁴, e do oxigênio, O⁻² [71, 72]. Para o tungstênio (W⁺⁶) apenas os oito elétrons de valência foram representados por funções base, pois os elétrons de caroço foram representados através de um pseudopotencial [73]. Os pseudopotenciais substituem o potencial nuclear (elétron-núcleo) e as interações de elétrons quimicamente inertes através de um potencial efetivo, de modo que somente os elétrons de valência são explicitamente incluídos no cálculo [55].

3.2 Condições de cálculo

O programa CRYSTAL oferece a possibilidade de selecionar alguns parâmetros que definem as tolerâncias segundo as quais as integrais bieletrônicas (que são necessárias para o cálculo da energia) serão calculadas explicitamente [24]. A escolha destes parâmetros influencia o valor da energia total e a convergência dos cálculos de campo auto-consistente. As tolerâncias empregadas nos cálculos das constantes elásticas da fase α -ZrW₂O₈ foram

iguais a 10^{-7} u.a. (unidades atômicas) para as séries infinitas de Coulomb de *overlap* e de troca, Coulomb de penetração e primeira integral de troca de pseudo-*overlap*. Para a segunda integral de troca de pseudo-*overlap* a tolerância atribuída foi de 10^{-14} u.a. e nas integrais envolvendo potenciais do caroço foi de 10^{-7} u.a.. Nos demais cálculos as tolerâncias aplicadas foram de 10^{-6} , 10^{-6} , 10^{-6} , 10^{-12} e 10^{-6} , respectivamente [67].

Nos cálculos com a fase α -ZrW₂O₈ a matriz de Fock foi diagonalizada em 45 pontos (vetores de onda \mathbf{k}) na primeira zona de Brillouin, correspondendo a um fator de encolhimento de 8 na rede de Monkhorst [74]. O número de pontos da rede Gilat foi ajustado para 249, correspondendo a um fator de encolhimento de 16 [75]. Para ajudar na convergência, um nível de *shifting* (deslocamento) de 0,5 Eh foi empregado e a matriz Fock foi atualizada com uma mistura de 40 % com a matriz precedente em cada iteração do processo de campo auto-consistente.

Já para a fase γ -ZrW₂O₈, a matriz de Fock foi diagonalizada em 64 pontos, correspondendo a um fator de encolhimento de 6 na rede de Monkhorst. O número de pontos da rede Gilat foi ajustado para 343, correspondendo a um fator de encolhimento de 12. O nível de *shifting* foi igual ao da fase α -ZrW₂O₈ e a matriz de Fock foi atualizada com uma mistura de 30 % com a matriz precedente em cada iteração do procedimento SCF.

As posições atômicas foram otimizadas mantendo os parâmetros de rede fixos, usando um algoritmo de gradiente conjugado modificado [76, 77]. A convergência foi atingida quando o gradiente máximo, o gradiente RMS (*root mean square*, da sigla inglesa para a raiz quadrada do valor quadrático médio), o deslocamento atômico máximo e o deslocamento atômico RMS de todos os átomos tornaram-se menores do que 0,00045, 0,00030, 0,0018 e 0,0012 u.a., respectivamente. A tolerância para convergência da energia foi de 10^{-9} Eh. Todos os cálculos foram conduzidos mantendo fixa uma geometria de referência de modo a que o número de integrais bieletrônicas se mantivesse constante.

Os arquivos de entrada do programa CRYSTAL03 se dividem basicamente em três blocos de informações. O primeiro bloco obtém informações iniciais sobre a estrutura cristalina, o grupo espacial de simetria, o parâmetro de rede, o número de átomos da cela primitiva e as posições atômicas. No segundo bloco encontram-se as funções base que descrevem os orbitais. No último bloco estão os parâmetros computacionais, como o tipo do cálculo a ser realizado (por exemplo, “HF” ou “DFT”), as tolerâncias, os critérios de convergência (por exemplo, “MAXCYCLE” - número máximo de ciclos SCF, “FMIXING” - parâmetro de “mixing” da matriz Fock, “LEVSHIFT” - *shifting* do nível de Fermi), entre outros [67]. Alguns exemplos de arquivos de entrada utilizados nos cálculos deste trabalho encontram-se nos Apêndices A, B e C.

3.3 Otimização dos parâmetros de rede e das posições atômicas das fases α e γ do ZrW_2O_8

A otimização da geometria, ou seja, a busca pela estrutura cristalina de menor energia, foi realizada em duas etapas. A partir das posições atômicas experimentais foram otimizados os parâmetros de rede. Após, mantendo fixos os parâmetros de rede, foram otimizadas as posições atômicas. Para a fase $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$, este ciclo foi realizado várias vezes, até atingir a convergência. O primeiro arquivo de entrada utilizado no CRYSTAL03 para a realização destes ciclos com a fase $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ encontra-se no Apêndice A. A otimização dos parâmetros de rede das fases α e $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ foi feita usando um processo de minimização unidimensional implementado em shell script por Mike Towler⁴. As posições atômicas foram otimizadas usando um algoritmo de gradiente conjugado modificado implementado no CRYSTAL03 [67].

Para a fase $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ foi realizado apenas um ciclo de otimização (parâmetros de rede, posições atômicas e, novamente, os parâmetros de rede) devido ao elevado custo

⁴ ‘Billy’ - disponível em <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/crystal.html> [78]

computacional. De fato, esta otimização demorou cerca de 40 dias em um *cluster* de 21 computadores. No Apêndice B encontra-se o arquivo de entrada usado para a otimização das posições atômicas da fase γ -ZrW₂O₈.

3.4 Influência da pressão sobre a estrutura das fases α e γ do ZrW₂O₈

De modo a evidenciar a influência da pressão sobre a estrutura das fases α e γ do ZrW₂O₈ foi calculada a energia interna destas fases para diferentes volumes da cela unitária. Para a fase α -ZrW₂O₈ os graus de liberdade internos foram otimizados para cada valor de volume de cela unitária. Para a fase γ , pelo elevado custo computacional, só foram otimizados os graus de liberdade internos para $V/V_0 = 0,97$. Para encontrar os parâmetros de rede da fase γ -ZrW₂O₈ para um determinado volume da cela unitária, foi calculada a energia de 25 combinações dos parâmetros de rede b e c , dispostos em uma matriz 5×5 . Para um dado volume V , o parâmetro de rede a da cela ortorrômbica depende de b e c de acordo com

$$a = \frac{V}{bc} \quad (21)$$

Os valores de b e c que correspondem à menor energia para um dado volume da cela ortorrômbica foram obtidos encontrando o mínimo da superfície de interpolação da matriz 5×5 [79].

3.5 Cálculo das constantes elásticas e equação de estado da fase α -ZrW₂O₈

Para calcular o módulo volumétrico B e as constantes elásticas c_{11} e c_{44} foram aplicadas deformações na cela cúbica da fase α -ZrW₂O₈ (veja no Apêndice C o arquivo de entrada para o cálculo da constante elástica c_{11}). A deformação aplicada para o cálculo de c_{11} é uma deformação unidimensional, para c_{44} é uma deformação de cisalhamento e para B é uma

deformação isotrópica da cela unitária. A constante elástica c_{12} foi obtida de B e c_{11} [67]. As matrizes de deformação para cada cálculo foram as seguintes:

$$\varepsilon = \begin{matrix} -c_{11} \\ \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad \varepsilon = \begin{matrix} -c_{44} \\ \begin{pmatrix} 0 & x & x \\ x & 0 & x \\ x & x & 0 \end{pmatrix} \end{matrix} \quad \varepsilon = \begin{matrix} -B \\ \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} \end{matrix}$$

onde δ é a deformação adimensional e $x = \delta/2$. Para reduzir a influência de termos de ordem mais elevada na expansão em série de Taylor da energia, a máxima deformação foi de $\pm 3\%$ do parâmetro de rede de equilíbrio. A cada deformação o vetor dos parâmetros de rede α é modificado de tal forma que

$$\alpha_{novo} = (I + \varepsilon)\alpha_{original} \quad (22)$$

onde I é a matriz identidade.

As posições atômicas foram completamente relaxadas após cada deformação da cela unitária. Para o cálculo do módulo volumétrico e das constantes elásticas os critérios de convergência foram reduzidos para 0,000090, 0,000060, 0,000180 e 0,000120 u.a., no gradiente máximo, no gradiente RMS, no deslocamento atômico máximo e no deslocamento atômico RMS de todos os átomos, respectivamente.

Com as energias calculadas para diferentes deformações foram traçados gráficos que mostram a dependência da energia, E , com a deformação, δ . A expressão ajustada aos dados de E em função de δ , para o cálculo de c_{11} foi [67]

$$E(\delta) = E(0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_1^2} \delta^2 + \dots = a + b\delta^2 + c\delta^3 \dots \quad (23)$$

onde a , b e c são os coeficientes do polinômio ajustado aos valores E em função de δ . Para c_{44} e B , as expressões para a energia foram as seguintes, respectivamente

$$E(\varepsilon_4, \varepsilon_5, \varepsilon_6) = E(0) + \frac{3}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_4^2} \delta^2 + \dots = E(0) + 6 \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_4^2} x^2 + \dots = a + bx^2 + \dots \quad (24)$$

$$E(\varepsilon) = E(0) + \frac{3}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_1^2} \delta^2 + 3 \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_1 \partial \varepsilon_2} \delta^2 = E(0) + \frac{3V}{2} [c_{11} + 2c_{12}] \delta^2 \quad (25)$$

De (23), (24) e (25) segue, respectivamente,

$$c_{11} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_1^2} = \frac{2b}{V} \quad (26)$$

$$c_{44} = \frac{b}{6V} \quad (27)$$

$$B = \frac{2}{9V} b \quad (28)$$

Por sua vez, a constante elástica c_{12} foi calculada a partir de B e c_{11} ,

$$c_{12} = \frac{3B - c_{11}}{2} \quad (29)$$

Finalmente, o módulo volumétrico na pressão ambiente (B_0) e sua derivada segunda em relação à pressão (B'_0) foram obtidos a partir do ajuste da equação de estado de Murnaghan aos dados de energia versus volume calculados *ab initio*. Com esta equação de estado foi possível calcular a pressão correspondente a cada variação de volume imposta à fase α -ZrW₂O₈.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir dos cálculos *ab initio* conduzidos para as fases α e γ -ZrW₂O₈. Além disso, será discutido em que medida estes resultados contribuem para a compreensão dos mecanismos microscópicos responsáveis pela ETN e AIP exibidas pelo tungstato de zircônio.

4.1 Funções base

As funções base utilizadas nos cálculos se encontram nas tabelas 1, 2 e 3. Os valores grifados em rosa representam os orbitais de valência que foram otimizados minimizando a energia da fase α -ZrW₂O₈.

Tabela 1: Esquema de contração das funções base do oxigênio. Expoente (em unidades atômicas) e coeficientes das funções gaussianas primitivas s e p. Os valores grifados em rosa representam os orbitais de valência que foram otimizados.

Tipo	Expoente	Coeficientes	
		s	p
s	8020,00000	0,00108	
	1338,00000	0,00804	
	255,40000	0,05324	
	69,22000	0,16810	
	23,90000	0,35810	
	9,26400	0,38550	
	3,85100	0,14680	
	1,21200	0,07280	
sp	49,43000	-0,00883	0,00958
	10,47000	-0,09150	0,06960
	3,23500	-0,04020	0,20650
	1,21700	0,37900	0,34700
sp	0,44190	1,00000	1,00000
sp	0,15750	1,00000	1,00000

Tabela 2: Esquema de contração das funções base para o zircônio. Expoentes (em unidades atômicas) e coeficientes das funções gaussianas primitivas s, p e d. Os valores grifados em rosa representam os orbitais de valência que foram otimizados.

Tipo	Expoente	Coeficientes		
		s	p	d
s	3450660,8000000	0,0000340		
	467601,9400000	0,0003220		
	92314,5140000	0,0021000		
	21992,5200000	0,0112000		
	6082,9917000	0,0475000		
	1915,2715000	0,1570000		
	676,4392700	0,3524000		
	263,0026700	0,4238000		
sp	106,8939500	0,1593000		
	7730,9357000	-0,0003560	0,0009180	
	1743,6542000	-0,0065700	0,0089500	
	515,5596400	-0,0586000	0,0557000	
	176,1882400	-0,1469000	0,2190000	
	67,9467380	0,2212000	0,4536000	
	29,1731490	0,6893000	0,3970000	
	13,0012280	0,2629000	0,1064000	
sp	177,6701800	0,0039900	-0,0124000	
	59,9868760	-0,0365000	-0,0757000	
	24,1859650	-0,3385000	0,0838000	
	9,9783433	0,1865000	0,9961000	
	4,3099261	0,9971000	1,2441000	
sp	1,7492066	0,2468000	0,3080000	
	3,8653000	-1,5950000	-0,1149000	
	1,7390000	-0,3640000	0,5140000	
sp	0,7875000	4,9455000	1,3848000	
	0,3383000	1,0000000	1,0000000	
d	297,8550000			0,0059700
	87,4716000			0,0474000
	31,5134000			0,1925000
	12,3703000			0,4114000
	4,9738000			0,4381000
	1,9570000			0,1588000
d	2,6544000			0,0824000
	1,0022000			0,3192000
d	0,3493000			1,0000000

Tabela 3: Parâmetros do pseudopotencial e funções base para os elétrons de valência do tungstênio. Os valores grifados em rosa representam os orbitais de valência que foram otimizados.

Pseudopotencial			
l	k	A_{lk}	$\alpha_{lk} \beta_{lk}$
0	1	1192,395882	14,3229
0	2	32,522933	7,1614
1	1	359,031967	10,0216
1	2	24,030380	5,0108
2	1	108,301349	6,5980
2	2	10,982528	3,2990
3	1	14,152579	2,2589

Tabela 3: Continuação

Tipo	Expoente	Coeficientes		
		s	p	d
s	14,290729	-1,4086099		
	12,241249	-2,1936470		
	5,312240	-1,7108013		
s	0,949626	1,0000000		
s	0,431118	1,0000000		
p	7,249657		2,0610138	
	6,084876		-3,0002471	
p	1,690400		0,2166000	
	0,888000		0,8069039	
p	0,365290		1,0000000	
d	3,465100			-0,1924000
	2,633500			0,2055000
	0,954000			0,4557000
	0,375600			0,6662000
d	0,213400			1,0000000

4.2 Resultados para a fase α -ZrW₂O₈

Os cálculos realizados para a fase α -ZrW₂O₈ seguiram o esquema representado na

Figura 13.

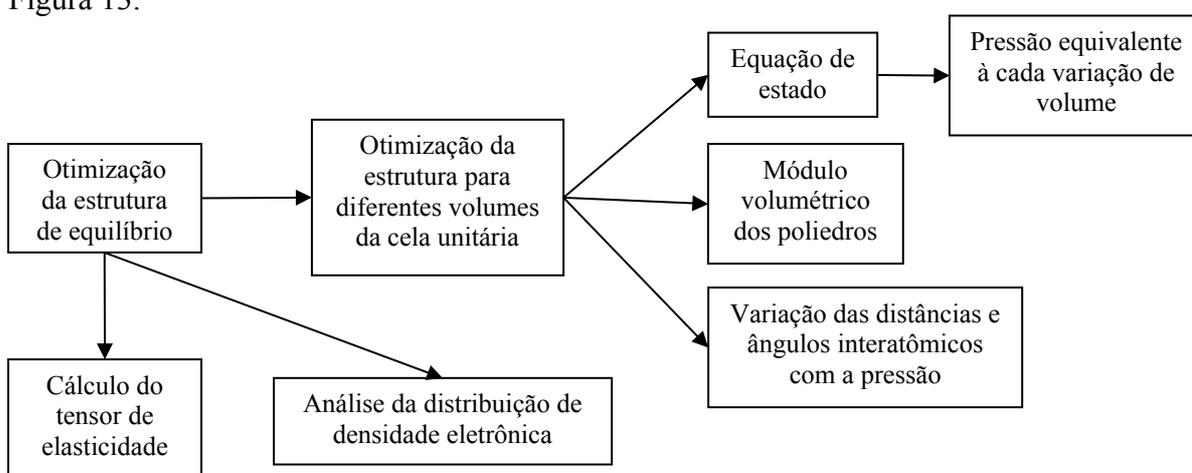


Figura 13: Estrutura lógica de acordo com o qual os cálculos para a fase α -ZrW₂O₈ foram realizados.

4.2.1 Parâmetro de rede e posições atômicas

A otimização do parâmetro de rede e das posições atômicas da fase α -ZrW₂O₈, à pressão ambiente e temperatura de 0 K, foi feita mediante a minimização da energia interna em função dos 12 graus de liberdade. O valor do parâmetro de rede de equilíbrio (para um conjunto fixo de posições atômicas) foi determinado por meio de uma minimização em linha, unidimensional (Figura 14). A partir dos dados obtidos é ajustada uma parábola, cujo ponto de menor energia representa o parâmetro de rede de equilíbrio para o dado conjunto de posições atômicas.

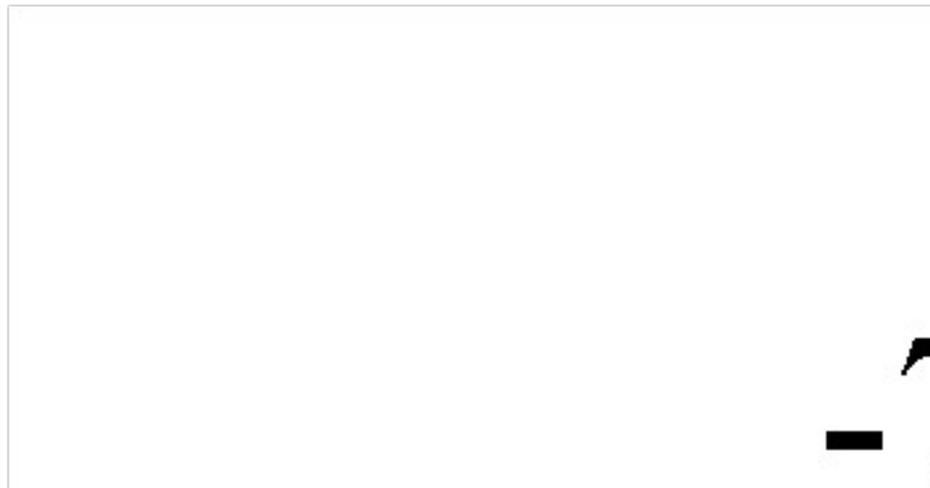


Figura 14: Otimização do parâmetro de rede da fase α -ZrW₂O₈. Em azul estão os dados calculados que serviram para ajustar a parábola e em rosa está o ponto de menor energia.

Uma vez determinado o parâmetro de rede, as posições atômicas (11 graus de liberdade) que correspondem à estrutura de menor energia foram determinadas através de um algoritmo de gradiente conjugado modificado [67].

Foram realizados cinco ciclos de otimização do parâmetro de rede e das posições atômicas da fase α -ZrW₂O₈ a pressão ambiente e temperatura de 0 K (Figura 15). O parâmetro de rede otimizado, 9,3565 Å, é cerca de 2% superior ao valor experimental encontrado por Evans *et al.* a 2 K [22]. Este valor, ligeiramente superior ao resultado

experimental, está de acordo com a tendência típica dos resultados obtidos com funcionais GGA [59]. Outros valores experimentais para o parâmetro de rede se encontram na Tabela 4.



Figura 15: Parâmetro de rede da fase α -ZrW₂O₈ versus ciclo de otimização.

Tabela 4: Parâmetro de rede da cela unitária da fase α -ZrW₂O₈. O valor entre parênteses refere-se à incerteza estimada da última casa decimal.

Referência	a (Å)	Temperatura (K)
Jorgensen <i>et al.</i> [5]	9,1494 (1)	300
Evans <i>et al.</i> [22]	9,18000 (3)	2
Graham <i>et al.</i> [3]	9,1540	300
Evans <i>et al.</i> [4]	9,1575	293
Mary <i>et al.</i> [1]	9,15993 (5)	293
Auray e Quarton [84]	9,1546 (2)	293
Este trabalho	9,3565	0

As posições atômicas otimizadas para esta fase são comparadas com alguns valores experimentais na Tabela 5.

A grande diferença percentual entre o valor calculado para a posição atômica do átomo de zircônio e o valor experimental se deve ao pequeno valor da coordenada relativa deste átomo. Note que entre os valores experimentais também ocorre uma grande flutuação, em termos relativos, da coordenada do átomo de zircônio.

Tabela 5: Posições dos átomos na cela unitária da fase α -ZrW₂O₈. Em rosa estão os valores comparados para o cálculo da diferença percentual. Os valores entre parênteses referem-se à incerteza estimada da última casa decimal.

Átomo	Jorgensen <i>et al.</i> 300 K [5]	Evans <i>et al.</i> 2 K [22]	Mary <i>et al.</i> 293 K [1]	Este trabalho 0 K	Diferença (%)
x(Zr)	0,0011 (3)	0,0013 (1)	0,0003 (4)	0,0027	107,69
x(W1)	0,3401 (3)	0,3405 (1)	0,3412 (3)	0,3457	1,53
x(W2)	0,6006 (3)	0,59982 (7)	0,6008 (3)	0,5969	-0,49
x(O1)	0,2055 (4)	0,20631 (7)	0,2071 (3)	0,2015	-2,33
y(O1)	0,4376 (4)	0,4392 (1)	0,4378 (4)	0,4386	-0,14
z(O1)	0,4467 (4)	0,44700 (9)	0,4470 (3)	0,4429	-0,92
x(O2)	0,7877 (3)	0,78662 (7)	0,7876 (3)	0,7827	-0,50
y(O2)	0,5694 (4)	0,5676 (1)	0,5694 (4)	0,5623	-0,93
z(O2)	0,5549 (4)	0,55598 (9)	0,5565 (3)	0,5534	-0,46
x(O3)	0,4922 (5)	0,49177 (7)	0,4916 (5)	0,4871	-0,95
x(O4)	0,2323 (3)	0,23318 (6)	0,2336 (3)	0,2375	1,85

4.2.2 Efeito da pressão sobre a estrutura cristalina

O programa CRYSTAL03, utilizado para realização dos cálculos, não permite impor um determinado valor de pressão sobre a estrutura cristalina. Assim, foi simulada uma variação de pressão através da variação do volume da cela unitária dos compostos de interesse. Foram consideradas oito variações de volume da fase α -ZrW₂O₈ (obtidas modificando o valor do parâmetro de rede), para as quais foram encontradas as respectivas posições atômicas que minimizam a energia. As posições atômicas, os parâmetros de rede e as energias calculadas são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Posições atômicas, parâmetros de rede (a) e energias (E)* da fase α -ZrW₂O₈ para diferentes volumes da cela unitária ($V_0 = 9,3565^3 = 819,10 \text{ \AA}^3$).

Átomo	V/V ₀ = 0,9	V/V ₀ = 0,925	V/V ₀ = 0,95	V/V ₀ = 0,975	V/V ₀ = 1,025	V/V ₀ = 1,05	V/V ₀ = 1,075	V/V ₀ = 1,1
x(Zr)	0,004288	0,004197	0,003513	0,002908	0,002133	0,001683	0,001458	0,001485
x(W1)	0,340146	0,342351	0,343836	0,344937	0,346575	0,346964	0,345870	0,339824
x(W2)	0,593141	0,594143	0,594958	0,595849	0,598114	0,599390	0,601230	0,606910
x(O1)	0,201983	0,201547	0,201432	0,201332	0,201770	0,201849	0,201547	0,199545
y(O1)	0,436081	0,438548	0,439024	0,438850	0,438357	0,437552	0,435640	0,429607
z(O1)	0,448168	0,445375	0,444233	0,443556	0,442716	0,442333	0,441267	0,437886
x(O2)	0,783673	0,783259	0,782846	0,782687	0,782911	0,783244	0,784166	0,788782
y(O2)	0,558067	0,560543	0,561384	0,561911	0,563009	0,563779	0,564656	0,568688
z(O2)	0,555624	0,553382	0,552682	0,552887	0,554259	0,555282	0,556998	0,561709
x(O3)	0,480756	0,482363	0,483810	0,485332	0,489002	0,491017	0,493785	0,500961
x(O4)	0,227351	0,230814	0,233491	0,235731	0,239498	0,240910	0,240814	0,235747
a (Å)	9,033601	9,116462	9,197863	9,277848	9,433808	9,509890	9,584774	9,658506
E (x10 ⁶ GPaÅ ³)	-74,590411	-74,590556	-74,590657	-74,590715	-74,590715	-74,590661	-74,590575	-74,590461

* 1 Eh = 4359,7482 (26) GPaÅ³ [57].

Os parâmetros da equação de estado (B_0 e B'_0) da fase α -ZrW₂O₈ foram determinados através do ajuste da equação de estado de Murnaghan (equação 6) aos valores de energia versus volume, conforme apresentado na Figura 16.

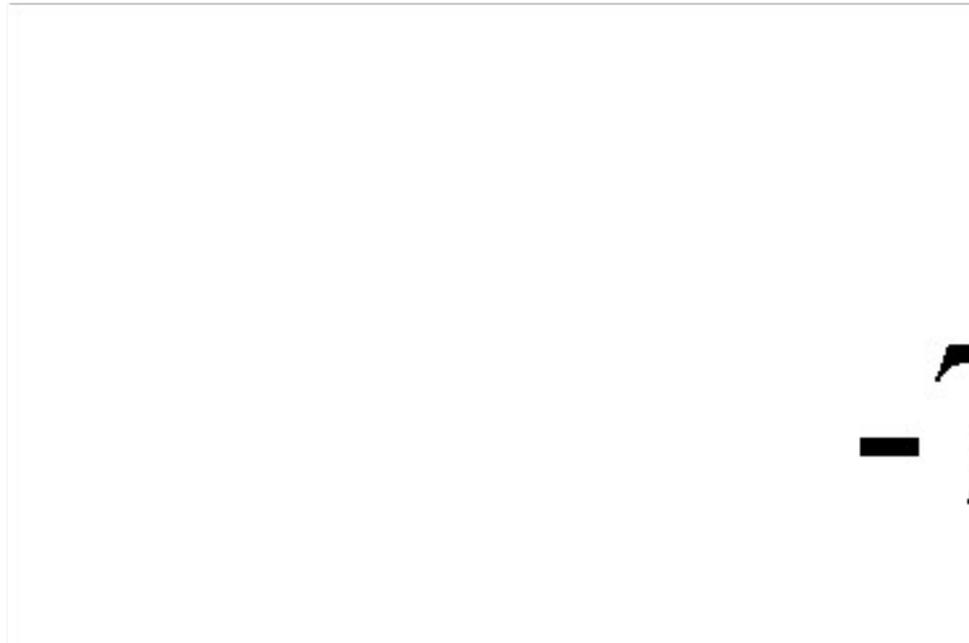


Figura 16: Energia por cela unitária versus volume da cela unitária para a fase α -ZrW₂O₈. Os círculos (quadrados) representam os resultados obtidos sem (com) a relaxação das posições atômicas. As curvas representam o ajuste da equação 6 aos pontos calculados.

Note que a Figura 16 exibe duas equações de estado: uma (quadrados) referente à energia obtida com as posições atômicas relaxadas e outra (círculos) relacionada à energia obtida com as posições atômicas não relaxadas. Não permitindo que os átomos na cela unitária se rearranjem após cada variação de volume, o módulo volumétrico (B_0) e sua derivada primeira em relação a pressão (B'_0) são 160,9(1) GPa e 4,2(1), respectivamente (o número entre parênteses refere-se à incerteza estimada da última casa decimal). Permitindo a relaxação dos graus de liberdade internos, o valor do módulo volumétrico e sua primeira derivada em relação a pressão são 100,2(6) GPa e 4,3(3), respectivamente. Os valores de B_0 calculados com as posições atômicas relaxadas e não relaxadas demonstraram o quanto é

importante permitir o relaxamento dos graus de liberdade internos para o cálculo das propriedades elásticas do tungstato de zircônio.

Para a estrutura totalmente relaxada, foi encontrado o volume correspondente à menor energia interna (-74590706,8(11) GPaÅ³), que é 818,1(3) Å³. Com os valores dos parâmetros da equação de estado foi possível calcular a pressão equivalente a cada variação de volume aplicado na cela unitária da fase α -ZrW₂O₈ (equação 4), como veremos adiante.

4.2.3 Cálculo do tensor de elasticidade

Três constantes elásticas independentes determinam o tensor de elasticidade da fase α -ZrW₂O₈. As constantes elásticas c_{11} e c_{44} foram obtidas aplicando deformações máximas de ± 3 % do parâmetro de rede de equilíbrio na cela unitária do ZrW₂O₈. As matrizes de deformação foram descritas no capítulo 3. A constante c_{12} foi obtida a partir de c_{11} e B .

A dependência da energia com o parâmetro de deformação pode ser vista na Figura 17. A partir da curvatura na origem, com as equações 26 e 27, foram calculados os valores de c_{11} e c_{44} , respectivamente. A constante c_{12} foi calculada a partir de B e c_{11} com a equação 29.

Os valores calculados, junto com os valores obtidos experimentalmente próximos a 0 K para as três constantes elásticas independentes (c_{11} , c_{12} e c_{44}) e para o módulo volumétrico, podem ser observados na Tabela 7. Os valores experimentais obtidos por Drymiots *et al.* demonstram que o módulo volumétrico deste material aumenta cerca de 40 % quando se reduz a temperatura de 300 K para próximo de 0 K. Assim, o módulo volumétrico é 74,5 GPa em temperatura ambiente e aumenta, anormalmente, para cerca de 104,3 GPa quando próximo de 0 K [80]. Os valores calculados neste trabalho estão em perfeito acordo com os valores experimentais.

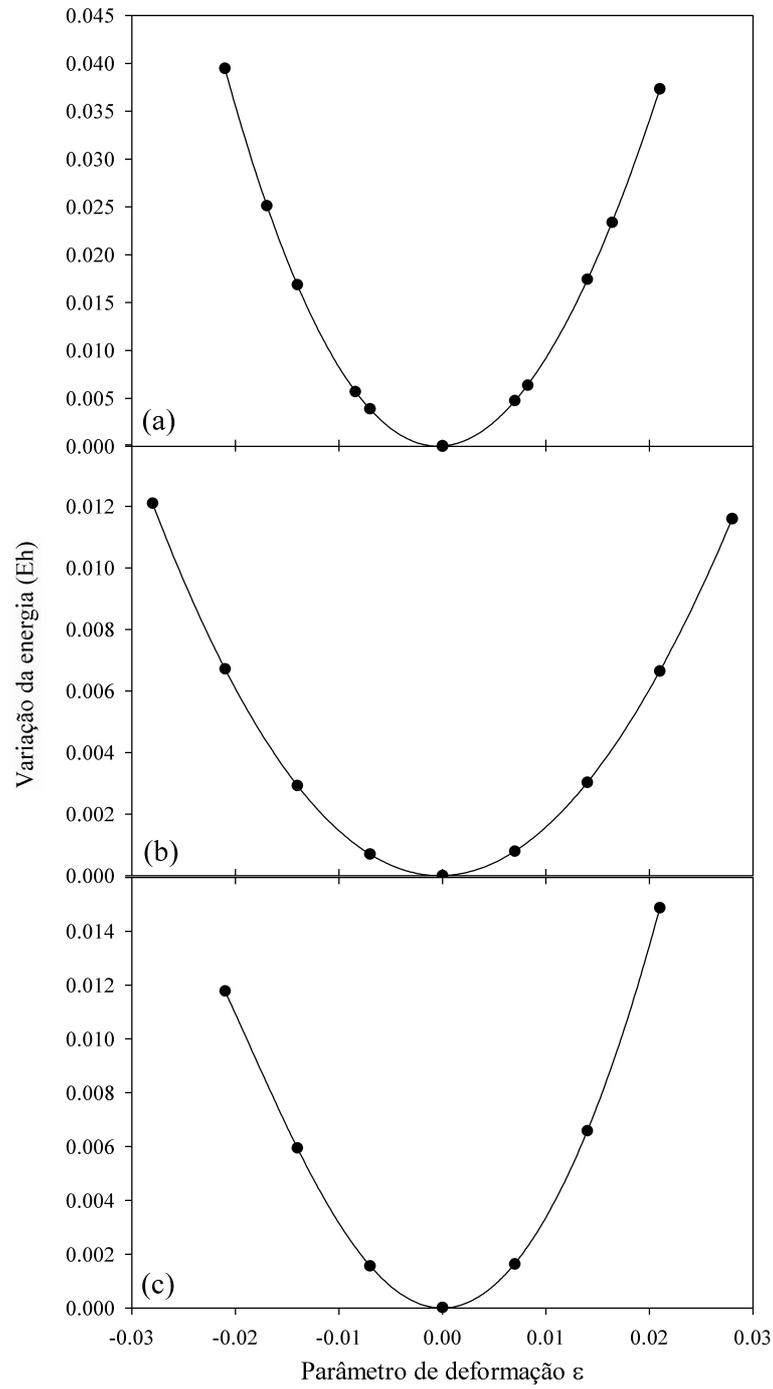


Figura 17: Dependência da energia com a deformação para os cálculos (a) do módulo volumétrico e das constantes elásticas (b) c_{11} e (c) c_{44} .

Tabela 7: Constantes elásticas (c_{11} , c_{12} e c_{44}) e módulo volumétrico, experimental e calculado, em GPa, a 0 K.

Referência	c_{11}	c_{12}	c_{44}	B
Drymiotis <i>et al.</i> [80]	161,8	75,5	29,4	104,3
Calculado	161,8	75,3	29,6	104,1

A rigidez da cadeia Zr-O-W e a compressibilidade dos tetraedros de WO_4 e octaedros de ZrO_6 foram avaliadas a partir da análise dos módulos volumétricos dos poliedros de primeira coordenação, com o comportamento das ligações interatômicas com a aplicação de pressão e representando a distribuição da densidade eletrônica em torno dos átomos de Zr e W, como será descrito a seguir.

4.2.4 Módulo volumétrico dos poliedros de primeira coordenação

Como visto no capítulo 2, existem controvérsias acerca da rigidez dos poliedros de primeira coordenação da fase $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$. Uma análise da dependência da pressão com o volume dos octaedros de ZrO_6 e tetraedros de WO_4 foi realizada possibilitando a verificação das compressibilidades desses poliedros. Estes resultados são apresentados na Figura 18. A pressão equivalente a cada variação de volume foi encontrada com a equação 4.

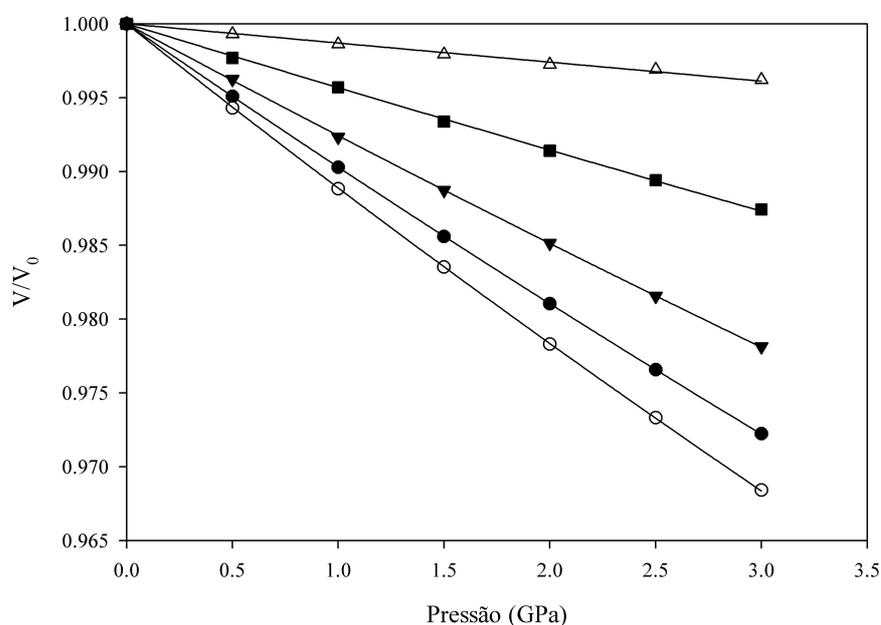


Figura 18: Dependência com a pressão do volume dos poliedros em torno de W1 [Δ para o tetraedro (W1, 3O1, O4) e \blacktriangledown para o tungstênio com coordenação 5 (W1, 3O1, O4, O3)], W2 (\bullet) e Zr (\circ). A dependência do volume da célula unitária (\bullet) também pode ser visto nesta figura. As curvas sólidas representam as equações de estado de Murnaghan ajustadas aos dados.

Os valores dos volumes dos poliedros de primeira coordenação foram calculados usando o programa IVTON [81]. Para estes cálculos as posições atômicas foram otimizadas para 11 valores distintos de V/V_0 . O ajuste da equação de estado de Murnaghan aos dados calculados (equação 6), forneceu os módulos volumétricos para os poliedros: 87(1) GPa, 764(14) GPa e 231(3) GPa para os octaedros de ZrO_6 e para os tetraedros em torno de W1 e W2, respectivamente.

Os resultados demonstram que os tetraedros de WO_4 são mais rígidos do que os octaedros de ZrO_6 , de acordo com os resultados experimentais de Cao *et al.* [11, 33]. A inclusão do átomo O3 no poliedro em torno do átomo de W1 reduz o módulo volumétrico de 764(14) GPa para 129,5(2) GPa, ficando com um valor menor do que o poliedro de W2 mas ainda maior do que o octaedro em torno de Zr.

A maior compressibilidade dos octaedros ZrO_6 frente aos tetraedros WO_4 também pode ser apreciada na análise da dependência das distâncias interatômicas com a pressão, como veremos a seguir.

4.2.5 Variação das distâncias interatômicas com a pressão

O caráter das ligações interatômicas interfere na compressibilidade da cela unitária. Na Figura 19 é mostrada a variação de algumas distâncias interatômicas no α - ZrW_2O_8 em função da pressão. Nesta figura, pode-se observar que as ligações Zr-O dos octaedros são mais compressíveis que as ligações W-O, com exceção de W1-O3. A distância W1-O3 (a mais compressível) se refere à interação do átomo W1 e o O3 do tetraedro vizinho, ou seja, eles não fazem parte do mesmo tetraedro (Figura 20).

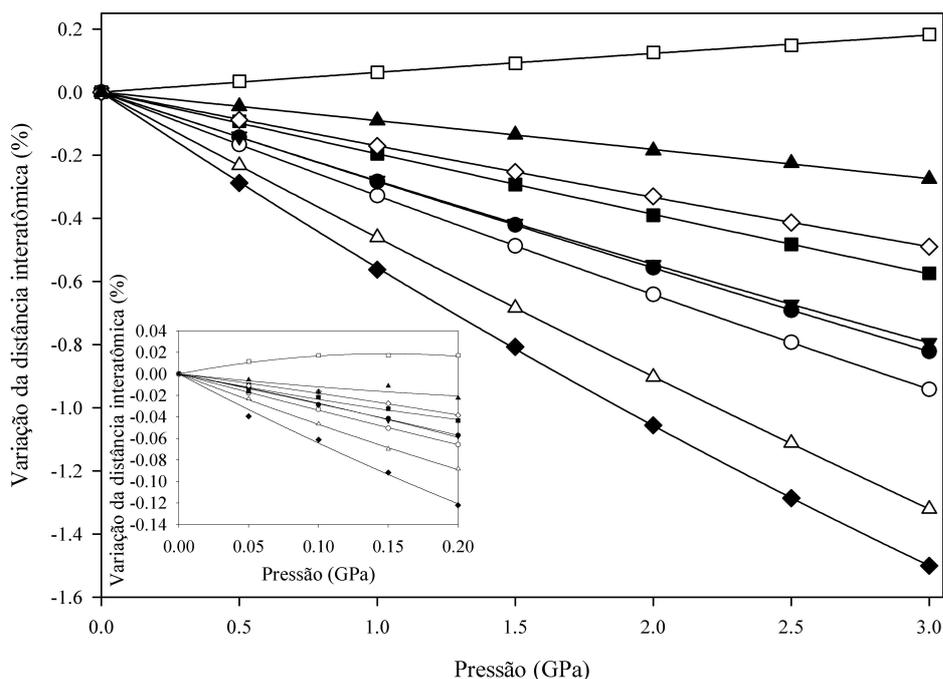


Figura 19: Dependência das distâncias interatômicas com a pressão: Zr-W1 (●), Zr-W2 (○), Zr-O1 (▼), Zr-O2 (△), W1-O1 (●), W1-O3 (◆), W1-O4 (◻), W2-O2 (●), W2-O3 (▲).

A ligação W1-O4 é a única cujo comprimento aumenta com a pressão. O átomo O4 é um oxigênio terminal e, quanto maior a pressão (menor o volume), maior a interação com o tungstênio W2 do octaedro vizinho, com a conseqüente redução da interação W1-O4 e aumento desta distância interatômica.

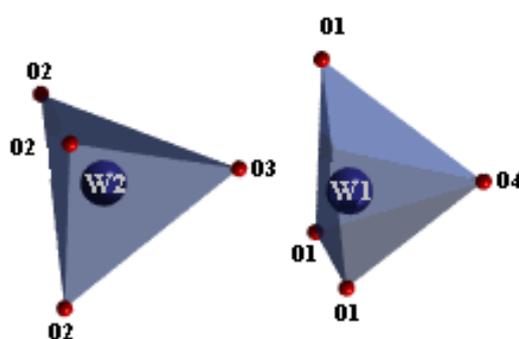


Figura 20: Representação dos tetraedros em torno de W1 e W2.

Conforme pode-se verificar na Figura 19, o comportamento observado no intervalo de pressão até 3,0 GPa é o mesmo no intervalo até 0,2 GPa no qual a fase α -ZrW₂O₈ é observada experimentalmente.

4.2.6 Análise da distribuição de densidade eletrônica

A distribuição de densidade eletrônica diferencial do cristal, com $0,04 \text{ e}/\text{\AA}^3$, representada na Figura 21, corresponde à diferença entre a densidade eletrônica no cristal e a simples superposição das distribuições atômicas.

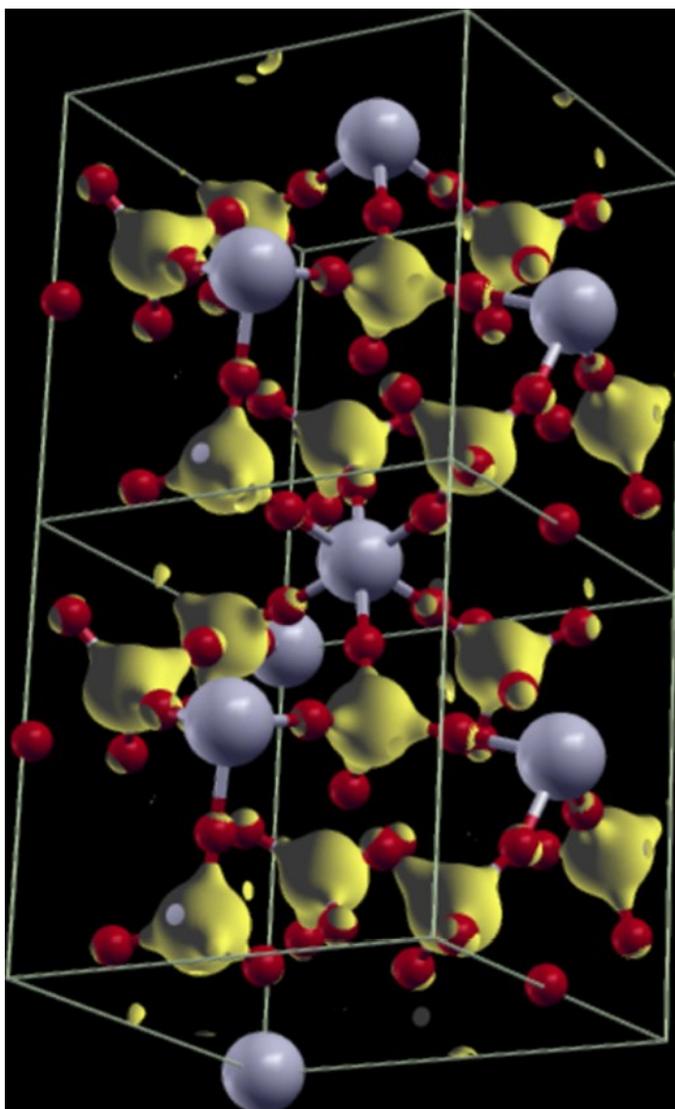


Figura 21: Densidade eletrônica em torno dos átomos de Zr (azul) e W (amarelo) numa cela duplicada do $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$, com contorno de $0,04 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Em vermelho têm-se os átomos de O.

Nesta figura, feita com o programa XCrySDen [82], podemos notar que a densidade eletrônica em torno do átomo de tungstênio é maior do que no átomo de zircônio. A densidade de carga em torno do átomo de W caracteriza uma ligação W-O do tipo covalente, enquanto a menor densidade em torno de Zr caracteriza uma ligação Zr-O predominantemente iônica. O

caráter da ligação M-O dá suporte ao fato dos octaedros de ZrO_6 serem mais compressíveis do que os tetraedros de WO_4 .

A Figura 22 ilustra a distribuição de densidade eletrônica (com contorno de $0,03 \text{ e}/\text{Å}^3$) em torno dos tetraedros de W1 e W2 e revela a forte ligação entre o átomo de W1 e seu oxigênio terminal O4, conforme esperado em função do menor comprimento de ligação (à pressão ambiente a distância W1-O1 é de $1,845 \text{ Å}$, enquanto W1-O4 é de $1,753 \text{ Å}$). A interação entre W1 e O3 (com uma distância de $2,292 \text{ Å}$ à pressão ambiente) é fracamente observada nesta figura, indicando que estes átomos dificilmente poderiam ser considerados quimicamente ligados.

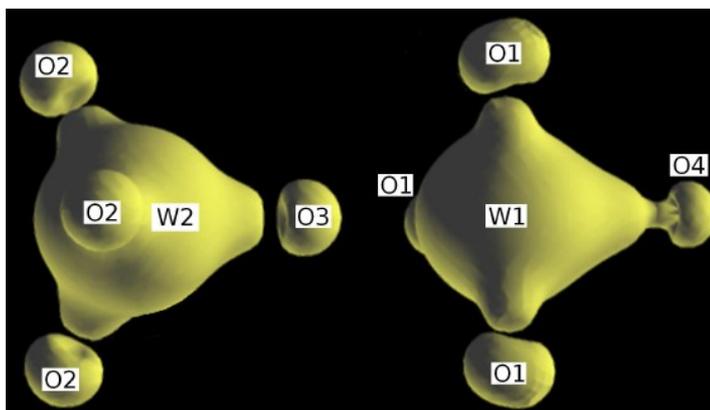


Figura 22: Densidade eletrônica (com contorno de $0,03 \text{ e}/\text{Å}^3$) em torno dos átomos W1 e W2. A distância entre W2-O2 é $1,815 \text{ Å}$ e de W2-O3 é $1,779 \text{ Å}$.

4.2.7 Estudo da cadeia Zr-O-W

Com aplicação de pressão os átomos tendem a se reorganizar seguindo um caminho de mínima energia de ativação. Portanto, o mecanismo de compressão do tungstato de zircônio pode estar relacionado com os modos de baixa energia responsáveis pela ETN no $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$. Como citado no capítulo 2, através da análise dos resultados de XAFS e espalhamento total de nêutrons, Cao e colaboradores e Tucker e colaboradores chegaram a diferentes conclusões em relação ao mecanismo da ETN da fase $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$, veja Quadro 2.

Modelo de Cao e colaboradores (Modelo da barraca)	Modelo de Tucker e colaboradores (Rotação dos RUMs)
Técnica: XAFS (<i>x-ray-absorption fine-structure</i>);	Técnica: Espalhamento total de nêutrons;
Os tetraedros de WO_4 são rígidos enquanto os octaedros de ZrO_6 são flexíveis.	Os tetraedros de WO_4 são levemente mais rígidos do que os octaedros de ZrO_6 .
A cadeia Zr-O-W é rígida.	A cadeia Zr-O-W não é rígida.

Quadro 2: Principais diferenças dos modelos de Cao *et. al.* e Tucker *et. al.* para a ETN da fase α - ZrW_2O_8 [11, 12, 33].

A respeito da compressibilidade dos poliedros, conforme nossos resultados, os tetraedros de WO_4 são mais rígidos do que os octaedros de ZrO_6 . A maior compressibilidade dos octaedros de ZrO_6 se deve ao caráter iônico da ligação Zr-O. No entanto, para poder concluir algo sobre a rigidez da cadeia Zr-O-W, deve-se antes especificar quais átomos de O e W estão envolvidos (veja Tabela 8).

Tabela 8: Ângulo entre os átomos da cadeia Zr-O-W calculados a pressão ambiente e suas derivadas em relação a pressão.

Cadeia	Zr-O1-W1	Zr-O2-W2
Ângulo θ (°)	159,1	175,0
$d\theta/dP$ ($\times 10^{-3}$ °/GPa)	-236	-10

Como pode ser observado na Tabela 8, as derivadas dos ângulos das cadeias Zr-O1-W1 e Zr-O2-W2 são muito diferentes. Enquanto o ângulo Zr-O2-W2 permanece quase inalterado com a pressão, o ângulo Zr-O1-W1 é facilmente alterado. Isto fica mais fácil de ser observado com a animação disponível em: <http://www.ucs.br/ccet/defq/caperott/zrw2o8.html> feita com as estruturas otimizadas neste trabalho à pressão ambiente até 0,2 GPa.

Nesta animação o eixo [111] aponta para baixo e a variação das posições atômicas foi ampliada para melhor visualização dos mecanismos de compressão do α -ZrW₂O₈. Para melhor acompanhamento da animação disponível na página da internet supra citada, observe na Figura 23 a denominação dos principais átomos envolvidos e os movimentos (representados através das setas) que devem ser observados com atenção.

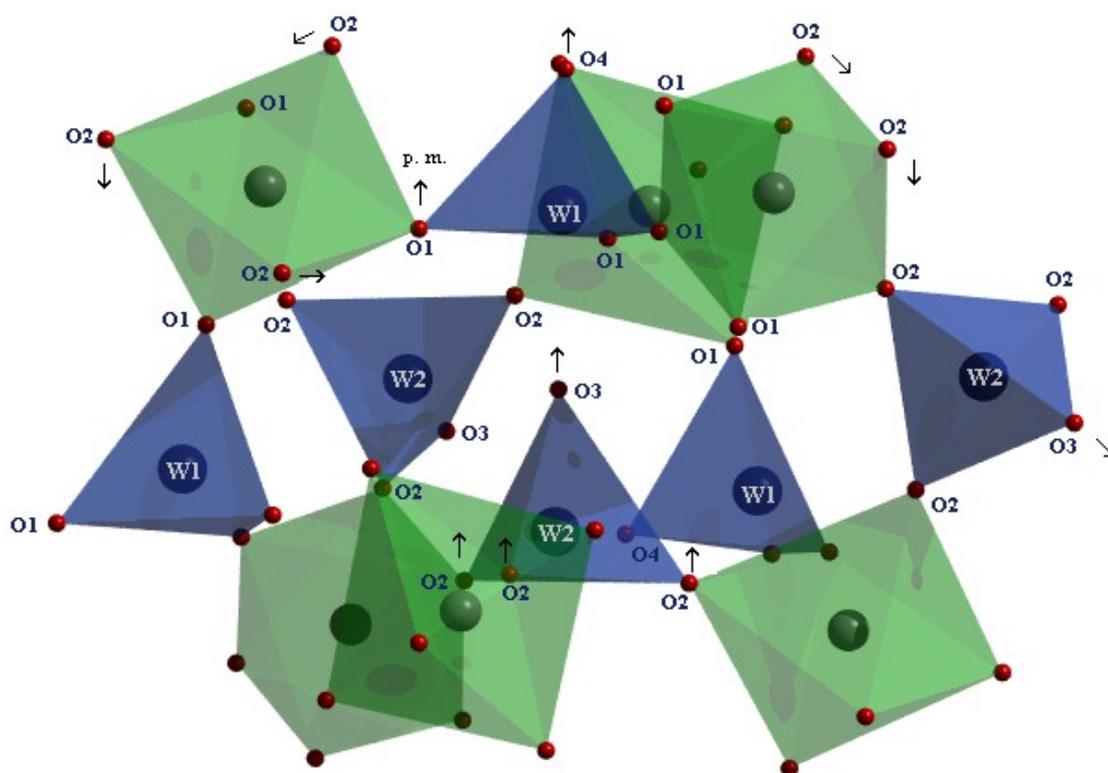


Figura 23: Representação estática da animação disponível em <http://www.ucs.br/ccet/defq/caperott/zrw2o8.html>. As esferas vermelhas são átomos de oxigênio, as verdes átomos de zircônio e as azuis átomos de tungstênio. As setas indicam as direções em que os átomos se movimentam quando é variada a pressão.

Com o aumento da pressão sobre α -ZrW₂O₈, o ângulo da cadeia Zr-O1-W1 aumenta (observe na animação a pouca movimentação (p.m.) do átomo O1 nesta cadeia) e o ângulo Zr-O2-W2 permanece quase inalterado, sofrendo uma pequena redução. O deslocamento atômico dos átomos de O2 (conectados com W2), em particular, é duas vezes maior do que o dos átomos de O1 (conectados com W1). Estas evidências permitem concluir que o mecanismo de compressão local da estrutura ao redor de W2 assemelha-se ao “modelo da barraca” de Cao e

colaboradores enquanto que ao redor do átomo de W1 acontece a redução de volume causada principalmente pela rotação dos poliedros, que é o modelo desenvolvido por Tucker e colaboradores.

Possivelmente, as diferentes interpretações de Cao e colaboradores e Tucker e colaboradores sobre o mecanismo microscópico da ETN do α -ZrW₂O₈ ocorreram, pelo menos em parte, porque os dados de XAFS e de espalhamento total de nêutrons só fornecem informações sobre a média local da estrutura ao redor dos átomos de tungstênio, sem fazer qualquer distinção entre W1 e W2 que, como pode ser visto neste trabalho, se comportam diferentemente.

Tanto elementos do modelo da barraca quanto do modelo de RUMs estão presentes no mecanismo de compressão da fase α -ZrW₂O₈. Contudo a grande compressibilidade dos octaedros ZrO₆ e a rigidez da cadeia Zr-O2-W2 são incompatíveis com o modelo dos RUMs.

4.3 Resultados para a fase γ -ZrW₂O₈

Na fase γ -ZrW₂O₈ os cálculos realizados seguiram a ordem mostrada na Figura 24. Foram otimizadas duas estruturas para esta fase, uma a pressão ambiente e outra para $V/V_0 = 0,97$. Esta variação de volume foi escolhida porque equivale a uma pressão de aproximadamente 2 GPa (de acordo com a equação de estado experimental da fase γ -ZrW₂O₈ a temperatura ambiente) e, portanto, corresponde aproximadamente ao limiar da transição de fase $\gamma \rightarrow$ amorfo. Com os dados obtidos foi possível analisar a variação das distâncias interatômicas com a aplicação de pressão.

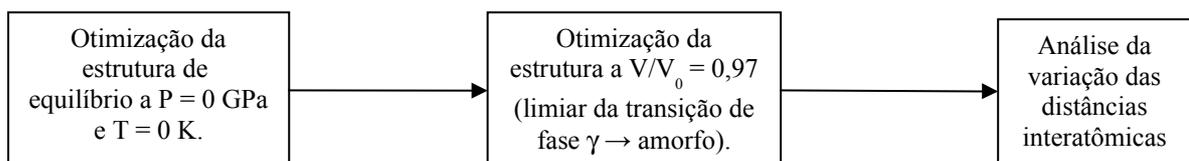


Figura 24: Cálculos realizados para a fase γ -ZrW₂O₈.

A otimização da estrutura a $V/V_0 = 0,97$ tem por objetivo avaliar como a estrutura evolui com a pressão até o limiar de transição para a fase amorfa e assim obter subsídios para propor um mecanismo de amorfização. A otimização da estrutura da fase $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ é muito mais complexa do que a da fase $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ porque o número de graus de liberdade passa de 12 para 102, sendo 99 graus de liberdade internos e 3 parâmetros de rede.

4.3.1 Parâmetro de rede e posições atômicas

Os parâmetros de rede a pressão ambiente foram otimizados de forma seqüencial da mesma maneira que na fase $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$. Primeiramente, mantendo os parâmetros de rede b e c fixos encontrou-se o parâmetro de rede a que representasse a menor energia. Em seguida, mantendo a e c fixos, buscou-se o parâmetro b que representasse a menor energia. Este processo foi realizado algumas vezes até que houvesse convergência nos parâmetros de rede a , b e c . Os valores encontrados resultaram cerca de 2% superiores aos valores experimentais de Evans e colaboradores [6], confirmando a tendência típica deste procedimento de cálculo, observe na Tabela 9. O valor calculado do volume da cela unitária a pressão ambiente é $V_0 = 2332,66 \text{ \AA}^3$.

Tabela 9: Comparação entre os resultados deste trabalho e alguns valores experimentais dos parâmetros de rede da cela unitária da fase $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$. Em rosa estão os valores comparados para o cálculo da diferença percentual. Os valores entre parênteses referem-se às incertezas estimadas da última casa decimal.

Parâmetro de rede (Å)	Jorgensen <i>et al.</i> [5] 300 K	Evans <i>et al.</i> [6] ≈ 0 K	Evans <i>et al.</i> [4] 300 K	Este trabalho 0 K	Diferença (%)
a	9,0608 (2)	9,0782	9,067	9,2468	1,86
b	27,0141 (6)	27,0459	27,035	27,5861	2,00
c	8,9191 (2)	8,9210	8,921	9,1447	2,51

Existe uma grande dificuldade em determinar experimentalmente as posições atômicas da fase $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ [6]. As posições atômicas otimizadas neste trabalho à pressão ambiente

podem ser observadas na Tabela 10. Com algumas exceções, a diferença entre os valores calculados e experimentais é pequena. Naqueles casos em que a diferença percentual é maior (por exemplo, O(21) e O(61)), a razão desta diferença reside no pequeno valor da coordenada do átomo em questão.

Tabela 10: Comparação entre os valores experimentais e calculados para as posições atômicas na fase γ -ZrW₂O₈ a pressão ambiente. Em rosa estão os valores comparados para o cálculo da diferença percentual. O valor entre parênteses refere-se à incerteza estimada das últimas casas decimais.

Átomo	Jorgensen <i>et al.</i> [5] a 300 K			Evans <i>et al.</i> [4] a 300 K			Este trabalho			Diferença (%)		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Zr(1)	0,2117 (8)	0,4215 (3)	0,8074 (9)	0,2161 (6)	0,4206 (2)	0,8080 (7)	0,2103	0,4210	0,8239	-0,67	-0,12	2,05
Zr(2)	0,7238 (9)	0,4243 (3)	0,2291 (9)	0,7225 (7)	0,4239 (2)	0,2344 (6)	0,7211	0,4227	0,2316	-0,37	-0,37	1,07
Zr(3)	0,7439 (10)	0,2549 (4)	0,7410 (10)	0,7438 (6)	0,2538 (2)	0,7394 (7)	0,7429	0,2537	0,7308	-0,14	-0,45	-1,38
W(1)	0,9025 (17)	0,3730 (5)	0,5787 (16)	0,9021 (7)	0,3738 (2)	0,5809 (6)	0,9015	0,3744	0,5858	-0,11	0,37	1,22
W(2)	0,6319 (13)	0,4488 (5)	0,8306 (16)	0,6276 (7)	0,4462 (2)	0,8250 (6)	0,6265	0,4477	0,8204	-0,86	-0,26	-1,23
W(3)	0,1497 (16)	0,2186 (6)	0,8587 (14)	0,1395 (7)	0,2153 (2)	0,8564 (6)	0,1435	0,2167	0,8583	-4,12	-0,86	-0,05
W(4)	0,3788 (15)	0,3169 (6)	0,6132 (16)	0,3786 (7)	0,3150 (2)	0,6096 (6)	0,3719	0,3139	0,6175	-1,82	-0,95	0,70
W(5)	0,4033 (14)	0,4498 (6)	0,4627 (15)	0,4053 (7)	0,4508 (2)	0,4585 (6)	0,3986	0,4502	0,4689	-1,17	0,08	1,35
W(6)	0,1236 (14)	0,3789 (6)	0,2114 (15)	0,1279 (7)	0,3786 (2)	0,2094 (6)	0,1260	0,3800	0,2248	1,95	0,29	6,33
O(11)	0,7128 (14)	0,5924 (4)	0,9595 (12)	0,7104 (11)	0,5940 (3)	0,9561 (10)	0,7163	0,5754	0,9517	0,49	-2,87	-0,81
O(12)	0,6508 (13)	0,6862 (5)	0,1428 (12)	0,6541 (10)	0,6890 (4)	0,1477 (10)	0,6508	0,6862	0,1490	0,01	0,00	4,38
O(13)	0,4991 (12)	0,5926 (4)	0,2327 (12)	0,4974 (10)	0,5916 (3)	0,2286 (10)	0,4894	0,5942	0,2246	-1,94	0,27	-3,46
O(101)	0,4554 (12)	0,6390 (4)	0,9526 (11)	0,4599 (10)	0,6396 (3)	0,9564 (10)	0,4576	0,6374	0,9537	0,48	-0,26	0,11
O(21)	0,6887 (12)	0,4416 (5)	0,0211 (12)	0,6929 (11)	0,4381 (4)	0,0130 (10)	0,6825	0,4394	0,0124	-0,90	-0,50	-41,21
O(22)	0,4361 (12)	0,4394 (4)	0,8527 (13)	0,4395 (11)	0,4371 (4)	0,8510 (10)	0,4327	0,4352	0,8553	-0,79	-0,95	0,31
O(23)	0,7082 (13)	0,5067 (4)	0,7801 (12)	0,7050 (11)	0,5055 (3)	0,7775 (10)	0,7012	0,5081	0,7872	-0,99	0,29	0,91
O(102)	0,7897 (12)	0,6030 (4)	0,2444 (12)	0,7883 (10)	0,6046 (3)	0,2382 (10)	0,7727	0,6003	0,2367	-2,15	-0,44	-3,15
O(31)	0,6685 (12)	0,3469 (4)	0,1963 (13)	0,6705 (9)	0,3475 (4)	0,1934 (11)	0,6728	0,3466	0,1831	0,64	-0,09	-6,70
O(32)	0,6898 (13)	0,2771 (4)	0,9434 (13)	0,6910 (10)	0,2793 (3)	0,9442 (10)	0,6892	0,2730	0,9516	-0,08	-1,47	0,87
O(33)	0,4478 (13)	0,2674 (5)	0,1726 (12)	0,4544 (11)	0,2657 (4)	0,1755 (10)	0,4564	0,2668	0,1832	1,92	-0,22	6,14
O(103)	0,4441 (10)	0,3669 (4)	0,5072 (13)	0,4455 (8)	0,3672 (3)	0,5074 (11)	0,4261	0,3663	0,5173	-4,06	-0,16	1,99
O(41)	0,2273 (12)	0,6494 (4)	0,2540 (12)	0,2302 (11)	0,6514 (3)	0,2426 (10)	0,2277	0,6515	0,2548	0,17	0,32	0,32
O(42)	0,9572 (14)	0,7151 (5)	0,1682 (12)	0,9593 (10)	0,7183 (4)	0,1656 (10)	0,9544	0,7136	0,1741	-0,29	-0,21	3,49
O(43)	0,2165 (13)	0,7204 (4)	0,9688 (12)	0,2230 (10)	0,7179 (3)	0,9639 (10)	0,2112	0,7208	0,9682	-2,47	0,06	-0,07
O(104)	0,7642 (12)	0,2502 (5)	0,2508 (12)	0,7693 (10)	0,2488 (4)	0,2521 (10)	0,7631	0,2479	0,2517	-0,14	-0,91	0,34
O(51)	0,3563 (14)	0,5133 (5)	0,3963 (14)	0,3531 (11)	0,5136 (4)	0,3995 (11)	0,3552	0,5117	0,4084	-0,30	-0,30	3,06
O(52)	0,9786 (14)	0,5671 (4)	0,7974 (12)	0,9833 (10)	0,5669 (3)	0,7926 (9)	0,9732	0,5667	0,8160	-0,55	-0,07	2,33
O(53)	0,2352 (14)	0,5566 (4)	0,1041 (12)	0,2417 (11)	0,5563 (3)	0,1024 (10)	0,2384	0,5586	0,1150	1,36	0,35	10,51
O(105)	0,9540 (12)	0,5383 (4)	0,0883 (14)	0,9480 (11)	0,5327 (3)	0,0945 (11)	0,9613	0,5407	0,1034	0,76	0,45	17,07
O(61)	0,1846 (14)	0,3943 (5)	0,0288 (11)	0,1865 (11)	0,3909 (4)	0,0169 (10)	0,1820	0,3933	0,0390	-1,40	-0,24	35,28
O(62)	0,1595 (13)	0,3155 (4)	0,2128 (12)	0,1602 (10)	0,3130 (3)	0,2038 (10)	0,1617	0,3148	0,2222	1,38	-0,23	4,44
O(63)	0,9418 (15)	0,4031 (5)	0,1892 (14)	0,9360 (12)	0,4023 (4)	0,1825 (12)	0,9406	0,4003	0,2033	-0,12	-0,70	7,48
O(106)	0,2570 (14)	0,5817 (4)	0,8152 (10)	0,2625 (11)	0,5824 (3)	0,8151 (8)	0,2556	0,5804	0,8272	-0,55	-0,22	1,47

4.3.2 Efeito da pressão sobre a estrutura cristalina

Os parâmetros de rede b e c a $V/V_0 = 0,97$ que minimizam a energia do sistema cristalino foram obtidos através do cálculo da energia para 25 combinações desses parâmetros de rede que, posteriormente, foram representados em um gráfico junto com uma superfície de interpolação (veja Figura 25). O ponto de mínimo da superfície de interpolação representa os valores de b e c que minimizam a energia. O parâmetro de rede a foi calculado com a equação 21. Os valores encontrados foram $9,1607 \text{ \AA}$, $27,3144 \text{ \AA}$ e $9,0428 \text{ \AA}$ para os parâmetros a , b e c da cela ortorrômbica, respectivamente.

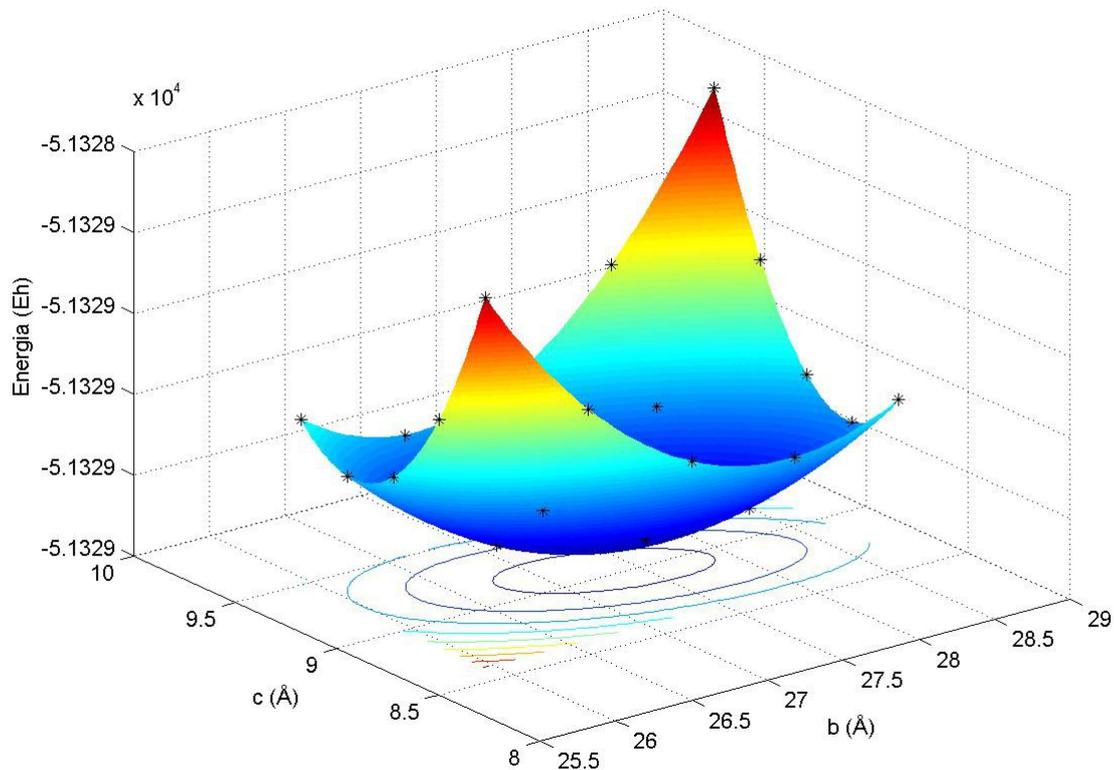


Figura 25: Energia da fase $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ versus parâmetros de rede b e c para $V/V_0 = 0,97$.

As posições atômicas a $V/V_0 = 0,97$ foram otimizadas mantendo os parâmetros de rede fixos nos valores acima. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 11, onde eles são comparados com as posições atômicas a $V/V_0 = 1$.

Tabela 11: Comparação entre as posições atômicas da fase γ -ZrW₂O₈ a $V/V_0 = 0,97$ e a $V/V_0 = 1$

Átomo	$V/V_0 = 0,97$			$V/V_0 = 1$		
	x	y	z	x	y	z
Zr(1)	0,2096	0,4209	0,8277	0,2103	0,4210	0,8239
Zr(2)	0,7206	0,4238	0,2303	0,7211	0,4227	0,2316
Zr(3)	0,7417	0,2540	0,7318	0,7429	0,2537	0,7308
W(1)	0,9008	0,3746	0,5877	0,9015	0,3744	0,5858
W(2)	0,6259	0,4467	0,8167	0,6265	0,4477	0,8204
W(3)	0,1444	0,2164	0,8540	0,1435	0,2167	0,8583
W(4)	0,3715	0,3143	0,6175	0,3719	0,3139	0,6175
W(5)	0,3971	0,4500	0,4674	0,3986	0,4502	0,4689
W(6)	0,1231	0,3794	0,2278	0,1260	0,3800	0,2248
O(11)	0,7171	0,5966	0,9524	0,7163	0,5975	0,9517
O(12)	0,6463	0,6871	0,1465	0,6508	0,6862	0,1490
O(13)	0,4924	0,5934	0,2291	0,4894	0,5942	0,2246
O(101)	0,4567	0,6364	0,9521	0,4576	0,6374	0,9537
O(21)	0,6845	0,4391	0,0114	0,6825	0,4394	0,0124
O(22)	0,4326	0,4348	0,8583	0,4327	0,4352	0,8553
O(23)	0,7049	0,5071	0,7864	0,7012	0,5081	0,7872
O(102)	0,7755	0,6035	0,2365	0,7727	0,6003	0,2367
O(31)	0,6721	0,3471	0,1885	0,6728	0,3466	0,1831
O(32)	0,6913	0,2743	0,9532	0,6892	0,2730	0,9516
O(33)	0,4562	0,2670	0,1845	0,4564	0,2668	0,1832
O(103)	0,4245	0,3675	0,5155	0,4261	0,3663	0,5173
O(41)	0,2302	0,6520	0,2574	0,2277	0,6515	0,2548
O(42)	0,9527	0,7126	0,1730	0,9544	0,7136	0,1741
O(43)	0,2139	0,7200	0,9666	0,2112	0,7208	0,9682
O(104)	0,7670	0,2482	0,2559	0,7631	0,2479	0,2517
O(51)	0,3556	0,5126	0,4115	0,3552	0,5117	0,4084
O(52)	0,9771	0,5661	0,8105	0,9732	0,5667	0,8160
O(53)	0,2402	0,5583	0,1158	0,2384	0,5586	0,1150
O(105)	0,9602	0,5413	0,1039	0,9613	0,5407	0,1034
O(61)	0,1842	0,3918	0,0399	0,1820	0,3933	0,0390
O(62)	0,1546	0,3134	0,2205	0,1617	0,3148	0,2222
O(63)	0,9393	0,4009	0,2000	0,9406	0,4003	0,2033
O(106)	0,2584	0,5790	0,8268	0,2556	0,5804	0,8272

Como mencionado no Capítulo 2, simulações computacionais têm sugerido a possibilidade de uma origem comum para os fenômenos de ETN e AIP [33]. Neste contexto, o estudo da evolução da estrutura cristalina da fase γ -ZrW₂O₈ através de cálculos de primeiros

princípios, no limiar da transição de fase $\gamma \rightarrow$ amorfa, pode fornecer informações relevantes para a compreensão do mecanismo de AIP neste composto.

O efeito da pressão sobre as distâncias interatômicas pode ser observada na Tabela 12. Considerando ligados apenas os átomos a no mínimo 2,3 Å de distância, pode-se dizer que todos os poliedros de primeira coordenação se tornam mais homogêneos com o aumento da pressão, ou seja, a distância média entre os oxigênios e os átomos de Zr e W se torna mais uniforme, como atesta a redução do desvio padrão dos comprimentos de ligação.

A maior redução nas distâncias interatômicas ocorre entre o oxigênio terminal de um determinado poliedro e o átomo de tungstênio do poliedro vizinho mais próximo. Veja como exemplo o átomo O102 que se aproxima do átomo W1 (o qual pertencente ao tetraedro vizinho), se distanciando do átomo W2 ao qual está ligado.

Observando que com uma redução de 3% no volume da cela unitária ocorre uma redução de mais de 1,5% nas distâncias entre os oxigênios terminais e os W próximos a eles (grifados em rosa na Tabela 12), estima-se que com a transição para fase amorfa (com uma redução de aproximadamente 15% no volume⁵), novas ligações W-O devem se formar. Por exemplo, o átomo O105 (que é o oxigênio terminal do poliedro em torno de W5), na fase amorfa provavelmente estará quimicamente ligado ao poliedro em torno de W2. A fase amorfa, portanto, não deve apresentar oxigênios terminais. Medidas de XPS do oxigênio e evidências experimentais recentemente publicadas dão suporte a esta conclusão [83].

⁵ Partindo que na transição de fase $\alpha \rightarrow \gamma$ ocorre uma redução de 4,98% no volume da cela unitária [4] e que $V_{\alpha}/V_{\text{amorfa}} = 1,24$ [10], obtém-se que de $\gamma \rightarrow$ amorfa ocorre uma redução de 15,12% no volume da cela unitária.

Tabela 12: Comparação entre as distâncias interatômicas a $V/V_0 = 1$ e $V/V_0 = 0,97$. Em rosa estão as distâncias que variaram mais de 1,5 % com a redução de 3 % no volume da cela unitária e em negrito estão os oxigênios terminais de cada poliedro de W. Ao lado tem-se a estimativa quando a cela unitária é reduzida em 15% no volume.

Átomo 1	Átomo 2	Distância (Å)		Variação (%)	Distância média (Å)		Estimativa de uma redução de 15 % no volume	
		$V/V_0 = 1$	$V/V_0 = 0,97$		Desvio padrão (Å)		Variação (%)	Distância (Å)
					$V/V_0 = 1$	$V/V_0 = 0,97$		
Zr 1	O 53	2,047	2,051	0,205			1,025	2,068
	O 13	2,100	2,091	-0,429			-2,145	2,055
	O 51	2,100	2,057	-2,047	2,110	2,091	-10,235	1,885
	O 22	2,113	2,096	-0,819	0,041	0,040	-4,095	2,026
	O 61	2,126	2,090	-1,393			-6,965	1,978
	O 41	2,174	2,163	-0,547			-2,735	2,115
Zr 2	O 52	1,977	1,971	-0,339			-1,695	1,943
	O 21	2,088	2,050	-1,796	2,111	2,090	-8,980	1,900
	O 11	2,168	2,161	-0,295	0,076	0,076	-1,475	2,136
	O 23	2,102	2,071	-1,503			-7,515	1,944
	O 63	2,137	2,116	-0,987			-4,935	2,032
	O 31	2,192	2,173	-0,862			-4,310	2,098
Zr 3	O 12	2,068	2,058	-0,469			-2,345	2,020
	O 43	2,077	2,061	-0,770			-3,850	1,997
	O 62	2,078	2,053	-1,213	2,112	2,092	-6,065	1,952
	O 42	2,100	2,071	-1,381	0,051	0,052	-6,905	1,955
	O 32	2,146	2,128	-0,862			-4,310	2,054
	O 33	2,199	2,182	-0,773			-3,865	2,114
W 1	O 101	1,806	1,816	0,537			2,685	1,854
	O 12	1,834	1,821	-0,704	1,905	1,893	-3,520	1,769
	O 13	1,838	1,832	-0,348	0,184	0,164	-1,740	1,806
	O 11	1,814	1,811	-0,160			-0,800	1,799
	O 102	2,233	2,186	-2,114			-10,570	1,997
	W 2	O 102	1,791	1,794	0,184			0,920
O 23		1,829	1,824	-0,262	1,897	1,883	-1,310	1,805
O 21		1,845	1,852	0,390	0,153	0,126	1,950	1,881
O 22		1,853	1,839	-0,750			-3,750	1,784
O 105		2,168	2,106	-2,874			-14,370	1,856
W 3		O 104	1,786	1,784	-0,095			-0,475
	O 31	1,807	1,796	-0,642	1,808	1,802	-3,210	1,749
	O 32	1,812	1,813	0,105	0,018	0,015	0,525	1,822
	O 33	1,829	1,817	-0,673			-3,365	1,767
W 4	O 103	1,783	1,788	0,275			1,375	1,808
	O 41	1,826	1,821	-0,323	1,922	1,909	-1,615	1,797
	O 43	1,836	1,830	-0,311	0,220	0,201	-1,555	1,807
	O 42	1,850	1,839	-0,600			-3,000	1,795
	O 104	2,313	2,268	-1,941			-9,705	2,089
W 5	O 105	1,804	1,814	0,532			2,660	1,852
	O 51	1,829	1,822	-0,361			-1,805	1,796
	O 53	1,857	1,853	-0,242	1,976	1,958	-1,210	1,835
	O 52	1,892	1,880	-0,592	0,221	0,196	-2,960	1,836
	O 103	2,370	2,309	-2,582			-12,910	2,064
	O 106	2,104	2,068	-1,702			-8,510	1,925
W 6	O 106	1,808	1,808	-0,022			-0,110	1,806
	O 61	1,814	1,820	0,353	1,909	1,891	1,765	1,846
	O 63	1,814	1,800	-0,766	0,209	0,173	-3,830	1,745
	O 62	1,829	1,827	-0,104			-0,520	1,819
	O 101	2,282	2,199	-3,658			-18,290	1,865

Conclusão

O comportamento das fases cristalinas α e γ - ZrW_2O_8 sobre compressão e algumas propriedades elásticas foram estudadas através de cálculos de primeiros princípios, a nível da teoria DFT/B3LYP, no limite atérmico. Estes cálculos permitiram analisar detalhadamente o comportamento individual dos átomos W1 e W2 na fase α - ZrW_2O_8 e explorar a estrutura cristalina do ZrW_2O_8 no limiar da transição de fase γ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8 \rightarrow$ amorfa, que até agora medidas experimentais não conseguiram estudar.

Primeiramente foi otimizada a base dos orbitais atômicos empregados para construção dos orbitais cristalinos do tungstato de zircônio. Em seguida, para a fase α - ZrW_2O_8 foi realizada a otimização da estrutura cristalina de equilíbrio, obtida a equação de estado, calculadas as constantes elásticas e estudado o mecanismo de compressão aplicando diferentes variações de volume na estrutura cristalina.

Os valores calculados para as constantes elásticas e para o módulo volumétrico são extremamente satisfatórios, dando suporte aos recentes valores experimentais divulgados para próximo de zero kelvin.

Os octaedros de ZrO_6 demonstraram ter maior compressibilidade que os tetraedros de WO_4 . A maior compressibilidade dos octaedros de ZrO_6 pode ser entendida pelo forte caráter iônico das ligações Zr-O e baixa compressibilidade dos tetraedros de WO_4 pelo caráter predominantemente covalente das ligações W-O.

O ângulo das cadeias Zr-O1-W1 e Zr-O2-W2 se comportam diferentemente com a pressão. Enquanto o ângulo Zr-O2-W2 permanece quase inalterado com a pressão, seguindo o modelo da barraca, o ângulo Zr-O1-W1 é facilmente alterado, como exigido no modelo da

rotação dos RUMs. Com aplicação de pressão, a distância entre W1 e o plano formado com os três átomos de zircônio mais próximos diminui e a distância entre W2 e o plano formado com os três átomos de zircônio mais próximos aumenta. Assim sendo, o mecanismo de compressão da estrutura local ao redor de W1 está na rotação dos RUMs e de W2 no modelo da barraca.

Para a fase $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ foi calculada a estrutura de equilíbrio a pressão ambiente e para uma variação de volume $V/V_0 = 0,97$, equivalendo à pressão de 2GPa, o qual possibilitou conhecer como a estrutura se comporta no início da transição de fase $\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8 \rightarrow$ amorfa. Com estes cálculos observou-se que com uma redução de 3 % no volume da cela unitária ocorre uma diminuição maior de 1,5% nas distâncias de certos átomos. Isto indica que quando a cela unitária sofre uma redução de 15% em seu volume (equivalendo ao volume da fase totalmente amorfa), provavelmente novas ligações começam a se formar entre os oxigênios terminais com os átomos de tungstênio dos poliedros vizinhos mais próximos.

Os resultados aqui apresentados estão sendo utilizados por outro aluno, do Programa de Pós-Graduação em Materiais desta Universidade, para o ajuste de potenciais interatômicos (W-O, Zr-O, O-O, Zr-O-W). Estes, por sua vez, servirão como base para os cálculos de energia da fase $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ e da fase amorfa, com o objetivo de verificar a possibilidade desta última ser mais estável em determinadas condições de pressão e temperatura.

Referências Bibliográficas

- [1] MARY, T. A., EVANS, J. S. O., VOGT, T., SLEIGHT, A. W. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW_2O_8 . *Science*, v.272, n.5258, p.90-92, 1996.
- [2] MARTINEK, C., HUMMEL, F. A. Linear thermal expansion of three tungstates. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.51, p.227-28, 1968.
- [3] GRAHAM, J., WADSLEY, A. D., WEYMUTH, J. H., WILLIAMS, L. S. A new ternary oxide, ZrW_2O_8 . *J. Am. Ceram. Soc.*, v.42, n.11, p.570, 1959.
- [4] EVANS, J. S. O., HU, Z., JORGENSEN, J. D., ARGYRIOU, D. N., SHORT, S., SLEIGHT, A. W. Compressibility, phase transitions, and oxygen migration in zirconium tungstate, ZrW_2O_8 . *Science*, v.275, n.5296, p.61-65, 1997.
- [5] JORGENSEN, D., HU, Z., TESLIC, S., ARGYRIOU, D. N., SHORT, S., EVANS, J. S. O., SLEIGHT, A. W. Pressure-induced cubic-to-orthorhombic phase transition in ZrW_2O_8 . *Phys. Rev. B*, v.59, n.1, p.215-225, 1999.
- [6] EVANS, J. S. O., JORGENSEN, J. D., SHORT, S., DAVID, W. I. F., IBBERSON, R. M., SLEIGHT, A. W. Thermal expansion in the orthorhombic γ phase of ZrW_2O_8 . *Phys. Rev. B*, v.60, n.21, p.14:643-648, 1999.
- [7] PEROTTONI, C. A., JORNADA, J. A. H. Pressure-induced amorphization and negative thermal expansion in ZrW_2O_8 . *Science*, v.280, n.5365, p.886-889, 1998.
- [8] PEROTTONI, C. A. Transições de fase em compostos de estrutura aberta sob altas pressões. Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Física – UFRGS, 2000. Tese de Doutorado em Ciências.
- [9] CATAFESTA, J., ZORZI, J. E., PEROTTONI, C. A., GALLAS, M. R., JORNADA, J. A. H. Tunable linear thermal expansion coefficient of amorphous zirconium tungstate. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.89, p.2341-2344, 2006.
- [10] MISSELL, F.P., JORNADA, J.A.H., PEROTTONI, C.A., Material para reduzir a protrusão térmica dos pólos em gravação magnética, BR 0000220605917091, 19 out. 2006.
- [11] CAO, D., BRIDGES, F., KOWACH, G. R., RAMIREZ, A. P. Frustrated soft modes and negative thermal expansion in ZrW_2O_8 . *Phys. Rev. Lett.*, v.89, p.215902, 2002.
- [12] TUCKER, M. G., GOODWIN, A. L., DOVE, M. T., KEEN, D. A., WELLS, S. A., EVANS, J. S. O. Negative thermal expansion in ZrW_2O_8 : mechanisms, rigid unit modes, and neutron total scattering. *Phys. Rev. Lett.*, v.95, n.25501, 2005.

- [13] HANCOCK, J. N., TURPEN, C., SCHLESINGER, Z. Unusual low-energy phonon dynamics in the negative thermal expansion compound ZrW_2O_8 . *Phys. Rev. Lett.*, v.93, n.225501, 2004.
- [14] MAY, M. Quantum melting pots. *New Scientist*, v. 161, n.2171, p.34-37, 1999.
- [15] GILLAN, M. J. The virtual matter laboratory. *Contemporary Physics*, v.38, n.2, p.115-130, 1997.
- [16] SPEEDY, R. J. Models for the amorphization of compressed crystals. *J. Phys.: Condens. Matter.*, v.8, n.50, p.10907-10918, 1996.
- [17] CHANG, L. L. Y., SCROGER, M. G., PHILLIPS, B. Condensed phase relations in the systems $ZrO_2 - WO_2 - WO_3$ and $HfO_2 - WO_2 - WO_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.50, p.211-215, 1967.
- [18] EVANS, J. S. O., MARY, T. A., VOGT, T., SUBRAMANIAN, M. A., SLEIGHT, A. W. Negative thermal expansion in ZrW_2O_8 and HfW_2O_8 . *Chem. Mater.*, v.8, p.2809-2823, 1996.
- [19] SLEIGHT, A. W. Isotropic negative thermal expansion. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v.28, p.29-43, 1998.
- [20] GRZECHNIK, A., CRICHTON, W. A., SYASSEN, K., ADLER, P., MEZOUAR, M. A new polymorph of ZrW_2O_8 synthesized at high pressures and high temperatures. *Chem. Mater.*, v.13, p.4255-4259, 2001.
- [21] WILKINSON, A. P., LIND, C., PATTANAIK, S. A new polymorph of ZrW_2O_8 prepared using nonhydrolytic sol-gel chemistry. *Chem. Mater.*, v.11, p.101-108, 1999.
- [22] EVANS, J. S. O., DAVID, W. I. F., SLEIGHT, A. W. Structural investigation of the negative-thermal-expansion material ZrW_2O_8 . *Acta Cryst.*, v.55, p.333-340, 1999.
- [23] PRYDE, A. K. A., HAMMONDS, K. D., DOVE, M. T., HEINE, V. GALE, J. D., WARREN, M. C. Origin of the negative thermal expansion in ZrW_2O_8 and ZrV_2O_7 . *J. Phys.: Condens. Matter*, v.8, p.10973-10982, 1996.
- [24] SLEIGHT, A. W. Thermal contraction. *Endeavour*, v.19, n.2, p.64-68, 1995.
- [25] CHU, C. N., SAKA, N., SUH, N. P. Negative thermal expansion ceramics: a review. *Mat. Sci. Eng.*, v.95, p.303-308, 1987.
- [26] HOLZER, H., DUNAND, D. C. Phase transformation and thermal expansion of Cu/ZrW_2O_8 metal matrix composites. *J. Mater. Res.*, v.14, n.3, p.780-789, 1999.
- [27] EVANS, J. S. O., MARY, T. A., SLEIGHT, A. W. Negative thermal expansion materials. *Phys. B.*, v.241/243, p.311-316, 1998.
- [28] GOODWIN, A. L., WELLS, S. A., DOVE, M. T. Cation substitution and strain screening in framework structures: The role of rigid unit modes. *Chem. Geo.*, v.225, p.213-221, 2006.

- [29] SIKKA, S. K. Negative thermal expansion and its relation to high pressures. *J. Phys.: Condens. Matter.*, v.16, p.S1033-S1039, 2004.
- [30] TAO, J. Z., SLEIGHT, A. W. The role of rigid unit modes in negative thermal expansion. *J. Solid State Chem.*, v.173, p.442-448, 2003.
- [31] YAMAMURA, Y., NAKAJIMA, N., TSUJI, T. Heat capacity anomaly due to the α -to- β structural phase transition in ZrW_2O_8 . *Solid State Commun.*, v.114, p.453-455, 2000.
- [32] ERNST, G., BROHOLM, C., KOWACH, G. R., RAMIREZ, A. P. Phonon density of states and negative thermal expansion in ZrW_2O_8 . *Nature*, v.396, p.147-149, 1998.
- [33] CAO, D., BRIDGES, F., KOWACH, G. R., RAMIREZ, A. P. Correlated atomic motions in the negative thermal expansion material ZrW_2O_8 : A local structure study. *Phys. Rev. B*, v.68, n.014303, 2003.
- [34] PONYATOVSKY, E. G., BARKALOV, O. I., Pressure-induced amorphous phases. *Mater. Sci. Rep.*, v.8, p.147-191, 1992.
- [35] TSE, J. S., KLUG, D. D., RIPMEESTER, J. A., DESGRENIERS, S., LAGAREC, K., The role of non-deformable units in pressure-induced reversible amorphization of clathrasils. *Nature*, v.369, p.724-727, 1994.
- [36] SHARMA, S. M., SIKKA, S. K. Pressure induced amorphization of materials. *Prog. Mater. Sci.*, v.40, p.1-77, 1996.
- [37] LYAPIN, A. G., BRAZHUKIN, V. V., Pressure-induced lattice instability and solid-state amorphization. *Phys. Rev. B*, v.54, n.17, p.12036, 1996.
- [38] PEROTTONI, C. A., JORNADA, J. A. H. Amorfição do ZrW_2O_8 induzida por altas pressões. *Cerâmica*, v.51, p.398-406, 2005.
- [39] UMEMOTO, K., WENTZCOVITCH, R. M., BARONI, S., GIRONCOLI, S. Anomalous pressure-induced transition (s) in ice XI. *Phys. Rev. Lett.*, v.84, n.17, p.3879-3882, 2000.
- [40] ARORA, A. K., SASTRY, V. S., CH. SAHU, P., MARY, T. A. The pressure-amorphized state in zirconium tungstate: a precursor to decomposition. *J. Phys.: Condens. Matter.*, v.16, p. 1025-1031, 2004.
- [41] MURNAGHAN, F. D. The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, v.30, p.244-247, 1944.
- [42] RAVINDRAN, P., FAST, L., KORZHAVYI, P. A., JOHANSSON, B., WILLS, J., ERIKSSON, O. Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: application to $TiSi_2$. *J. Appl. Phys.*, v.84, n.9, p.4891-4904, 1998.
- [43] GREEN, D. J. *An introduction to the mechanical properties of ceramics*. Cambridge solid state science series, New York, NY, 1998.

- [44] CEPERLEY, D. M. Microscopic simulations in physics. *Rev. Mod. Phys.*, v.71, n.2, p.S438-S443, 1999.
- [45] BERNHOLC, J. Computational materials science: the era of applied quantum mechanics. *Phys. Today*, v.52, n.9, p.30-35, 1999.
- [46] ZHANG, P., CRESPI, V. H., CHANG, E., LOUISE, S. G., COHEN, M.L. Computational design of direct-band gap semiconductors that lattice-match silicon. *Nature*, v.409, p.69-71, 2001.
- [47] COHEN, M. L. Predicting new materials and their properties. *Solid State Commun*, v.107, n.11, p.589-596, 1998.
- [48] ALFÈ, D., GILLAN, M. J., PRICE, G. D. The melting curve of iron at pressure of the Earth's core from *ab initio* calculations. *Nature*, v.401, n.6752, p.462-464, 1999.
- [49] CAVAZZONI, C. et al. Superionic and metallic state of water and ammonia at giant planet conditions. *Science*, v.283, n.5398, p.44-46, 1999.
- [50] PISANI, C. Software for the quantum-mechanical simulation of the properties of crystalline materials: state of the art and prospects. *J. Mol. Struct.*, v.463, n.1/2, p.125-137, 1999.
- [51] HONIG, J. M. (Chair.) Proceedings of the workshop on the present status and future developments of solid state chemistry and materials, 1998, Arlington. Disponível em: <http://chemigroups.ucdavis.edu/~kauzlarich/fpage/dmr/NS_FWork98_new.pdf>. Acesso em: 07 abr. 2006.
- [52] PEROTTONI, C. A., PEREIRA, A. S., JORNADA, J. A. H. Periodic Hartree-Fock linear combination of crystalline orbitals calculations of the structure, equation of state and elastic properties of titanium diboride. *J. Phys.: Condens. Matter.*, v.12, p.7207-7222, 2000.
- [53] HELLER, A., PARKER, A. Experiment and Theory have a new partner: simulation. *Science & Technology Review*, p.4-13, 2005.
- [54] KNOW, Y. K., LEE, Y. H., KIM, S. G., JUND, P., TOMÁNEK, D., SMALLEY, R. E. Morphology and Stability of Growing Multiwall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, v.79, p.2065, 1997.
- [55] HUSSEIN, M. S., SALINAS, S. R. A. *100 anos de física quântica*. Ed. Livraria da Física, São Paulo, SP, 2001.
- [56] ARGAMAN, N. Density functional theory: An introduction. *Am. J. Phys.*, v.68, n.1, p.69-79, 2000.
- [57] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Disponível em: <<http://www.physics.nist.gov/cuu/Constants/energy.html>> Acesso em 24 março 2007.
- [58] HOHENBERG, P., KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, v.136, p.B864-B871, 1964.

- [59] PAYNE, M. C., TETER, M. P., ALLAN, D. C., ARIAS, T. A., JOANNOPOULOS, J. D. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, v.64, n.4, p.1045-1097, 1992.
- [60] BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, v.98, n.7, p.5648-5652, 1993.
- [61] PERDEW, J. P., ZUNGER, A. Self-interaction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B.*, v.23, n.10, p.5048-5079, 1981.
- [62] MARTIN, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge, New York, 2004.
- [63] LEE, C., YANG, W., PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.*, v.37, n.2, p.785-789, 1988.
- [64] VOSKO, S. H., WILK, L., NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.*, v.58, p.1200-1211, 1980.
- [65] JANOSCHEK, R. Quantum chemical B3LYP/cc-pvqz computation of ground-state structures and properties of small molecules with atoms of $Z \leq 18$ (hydrogen to argon). *Pure Appl. Chem.*, v.73, n.9, p.1521-1553, 2001.
- [66] TOWLER, M. D., ZUPAN, A. CAUSÀ, M. Density functional theory in periodic systems using local Gaussian basis sets. *Comp. Phys. Comm.*, v.98, p.181-205, 1996.
- [67] SAUNDERS, V. R., DOVESI, R., ROETTI, C., ORLANDO, R., ZICOVICH-WILSON, C. M., HARRISON, N.M., DOLL, K., CIVALLERI, B., BUSH, I., D'ARCO, Ph., LLUNELL, M. *CRYSTAL2003 User's Manual*, Torino: Universidade de Torino, 2003.
- [68] TOWLER, M. *An introductory guide to Gaussian basis sets in solid-state electronic structure calculations*. European Summer School "Ab initio modelling in solid-state chemistry", 2000, Torino.
- [69] LABANOWSKI, J. K. Simplified introduction to *ab initio* basis sets. Terms and notation., Columbus. Disponível em: <<http://www.ccl.net/cca/documents/basis-setsbasis.html>> Acesso em: 12 abril 2005.
- [70] ORLANDO, R., DOVESI, R., UGLIENGO, P., ROETTI, C., SAUNDERS, V. R. A quantum mechanical periodic *ab initio* approach to materials science: the CRYSTAL program. *Int. J. Inorg. Mat.* v.1, p.147-155, 1999.
- [71] TOWLER, M. D. Disponível em: <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis_set/Zr_basis.txt> Acesso em: 10 maio 2005. Trabalho não publicado.
- [72] Disponível em: <http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/basis_set/O_basis.txt> Acesso em: 10 maio 2005. Trabalho não publicado.

- [73] ANDRAE, D., HÄUßERMANN, U., DOLG, M., STOLL, H., PREUß, H. Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theor. Chim. Acta.*, v.77, p.123-141, 1990.
- [74] MONKHORST, H. J., PACK, J. D., Special points for Brillouin-zone integrations *Phys. Rev. B*, v.13, p.5188, 1976.
- [75] GILAT, G., RAUBENHEIMER, J. L. Accurate Numerical Method for Calculating Frequency-Distribution Functions in Solids. *Phys. Rev.*, v.144, p.390, 1966.
- [76] SCHLEGEL, H. B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures. *J. Comp. Chem.*, v.3, n.2, p.214-218, 1982.
- [77] SCHLEGEL, H. B. Optimization of equilibrium geometries and transition structure. *Adv. Chem. Phys.*, v.67, p.249-286, 1987.
- [78] TOWLER, M. D. Useful scripts and program. Disponível em: <<http://www.tcm.phy.cam.ac.uk/~mdt26/crystal.html>> Acesso em: 13 maio 2005.
- [79] *MATLAB 7.1*, The MathWorks, Inc. <www.mathworks.com> Consulta em 17 maio 2006.
- [80] DRYMIOTIS, F. R., LEDBETTER, H., BETTS, J. B., KIMURA, T., LASHLEY, J. C., MIGLIORI, A. Monocrystal elastic constant of the negative-thermal-expansion compound zirconium tungstate (ZrW_2O_8). *Phys. Rev. Lett.*, v.93, n.2, p.025502:1-4, 2004.
- [81] ZUNIC, T. B., VICKOVIC, I. *IVTON* - a program for the calculation of geometrical aspects of crystal structures and some crystal chemical applications *J. Appl. Crystallogr.*, v.29, p.305-306, 1996.
- [82] KOKALJ, A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Comp. Mater. Sci.*, v.28, n.2, p.155-168, 2003. Disponível em: <<http://www.xcrysden.org/>>. Consulta em 25 nov. 2006.
- [83] RAVINDRAN, T. R., ARORA, A. K., MARY, T. A. High pressure of ZrW_2O_8 : Grüneisen parameter and thermal properties. *Phys. Rev. Lett.*, v.84, n.17, p.3879-3882, 2000.
- [84] AURAY, M., QUARTON, M. Zirconium tungstate. *Acta Cryst. C*, v.51, n.11, p.2210-2213, 1995.

Apêndices

Apêndice A: Arquivo de entrada para a otimização do parâmetro de rede da cela unitária da fase α -ZrW₂O₈. O asterisco aponta para o parâmetro que será otimizado usando um algoritmo de minimização seqüencial [78].

```
ZIRCONIUM TUNGSTATE - ZrW2O8 - CUBIC
CRYSTAL
0 0 1
198
8.5
7
40      .0011      .0011      .0011
274     .3401     .3401     .3401
274     .6006     .6006     .6006
8       .2055     .4376     .4467
8       .7877     .5694     .5549
8       .4922     .4922     .4922
8       .2323     .2323     .2323
END
40 8
0 0 9 2. 1.
      3450660.8      0.000034
      467601.94      0.000322
      92314.514      0.0021
      21992.52      0.0112
      6082.9917      0.0475
      1915.2715      0.157
      676.43927      0.3524
      263.00267      0.4238
      106.89395      0.1593
0 1 7 8. 1.
      7730.9357      -0.000356      0.000918
      1743.6542      -0.00657      0.00895
      515.55964      -0.0586      0.0557
      176.18824      -0.1469      0.219
      67.946738      0.2212      0.4536
      29.173149      0.6893      0.397
      13.001228      0.2629      0.1064
0 1 6 8. 1.
      177.67018      0.00399      -0.0124
      59.986876      -0.0365      -0.0757
      24.185965      -0.3385      0.0838
      9.9783433      0.1865      0.9961
      4.3099261      0.9971      1.2441
      1.7492066      0.2468      0.308
0 1 3 8. 1.
      3.8653      -1.595      -0.1149
      1.739      -0.364      0.514
      0.7875      4.9455      1.3848
0 3 6
      10. 1.
      297.855      0.00597
      87.4716      0.0474
      31.5134      0.1925
      12.3703      0.4114
      4.9738      0.4381
      1.957      0.1588
0 1 1 0. 1.
      0.3383      1.0      1.0
0 3 2 0. 1.
      2.6544      0.0824
      1.0022      0.3192
0 3 1 0. 1.
      0.3493      1.0
274 8
INPUT
14. 1 3 3 3 0
2.258888      14.152579      0
14.322856      1192.395882      0
7.161428      32.522933      0
2.258888      -14.152579      0
10.021641      359.031967      0
5.010820      24.030380      0
2.258888      -14.152579      0
6.597997      108.301349      0
3.298999      10.982528      0
2.258888      -14.152579      0
0 0 3 2.0 1.0
      14.290729      -1.4086099
      12.241249      2.1936470
      5.312240      -1.7108013
0 0 1 0.0 1.0
      0.8718      1.0
0 0 1 0.0 1.0
```

```

0.2853      1.0
0 2 2 6.0 1.0
7.249657    2.0610138
6.084876    -3.0002471
0 2 2 0.0 1.0
1.6904      0.2166
0.888       0.8069039
0 2 1 0.0 1.0
0.36529     1.0
0 3 4 0.0   1.0
3.4651     -0.1924
2.6336     0.2055
0.954      0.4557
0.3756     0.6662
0 3 1 0.0 1.0
0.2134     1.0
8 4
0 0 8 2.0 1.0
8020.0     0.00108
1338.0     0.00804
255.4      0.05324
69.22     0.1681
23.90     0.3581
9.264     0.3855
3.851     0.1468
1.212     0.0728
0 1 4 8.0 1.0
49.43     -0.00883   0.00958
10.47     -0.0915   0.0696
3.235     -0.0402   0.2065
1.217     0.379   0.347
0 1 1 0.0 1.0
0.4419     1.0   1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.1575     1.0   1.0
99 0
END
DFT
B3LYP
END
FIXINDEX
EXCHSIZE
3999952
BIPOSIZE
7000000
BIESPLIT
10
TOLINTEG
6 6 6 6 12
TOLPSEUD
6
END
8 8 16
GUESSP
MAXCYCLE
100
FMIXING
40
LEVSHIFT
5 0
END
GEOM
CRYSTAL
0 0 1
198
*9.3557
7
40      .0011   .0011   .0011
274     .3401   .3401   .3401
274     .6006   .6006   .6006
8       .2055   .4376   .4467
8       .7877   .5694   .5549
8       .4922   .4922   .4922
8       .2323   .2323   .2323
END

```

Apêndice B: Arquivo de entrada para a otimização das posições atômicas da fase γ -ZrW₂O₈.

```

ZIRCONIUM TUNGSTATE - ORTHORHOMBIC - EXP. LATTICE PARAMETERS AT T=0K
CRYSTAL
0 0 0
19
9.2468 27.5861 9.1447
33
 40 2.100657073215E-01 4.211674978007E-01 -1.787507963934E-01
 40 -2.784809580060E-01 4.227038553628E-01 2.291927027755E-01
 40 -2.568032319963E-01 2.539090949848E-01 -2.688911700079E-01
274 -9.859692979070E-02 3.742865887003E-01 -4.165895809741E-01
274 -3.736047151109E-01 4.476476370980E-01 -1.820280879785E-01
274 1.441797681815E-01 2.168209201720E-01 -1.420437679814E-01
274 3.723988337317E-01 3.139061343356E-01 -3.836619932735E-01
274 3.988999005122E-01 4.500343796688E-01 4.662873681380E-01
274 1.264159702802E-01 3.798451268121E-01 2.220736177546E-01
 8 -2.838740132933E-01 -4.024552631538E-01 -5.064984488832E-02
 8 -3.489348209826E-01 -3.138365422770E-01 1.478975306002E-01
 8 4.895637212792E-01 -4.058901407246E-01 2.219335684705E-01
 8 4.578012760734E-01 -3.623354670206E-01 -4.862494723457E-02
 8 -3.174003122325E-01 4.392371417479E-01 9.938068042663E-03
 8 4.324388742530E-01 4.354740303696E-01 -1.472029604474E-01
 8 -2.988297310322E-01 -4.918598359285E-01 -2.152100492568E-01
 8 -2.268479767779E-01 -3.996097428553E-01 2.341971540246E-01
 8 -3.269181960063E-01 3.465469127759E-01 1.825618349921E-01
 8 -3.100749055140E-01 2.730926862397E-01 -4.812805356092E-02
 8 4.571329509741E-01 2.666119855669E-01 1.834968400382E-01
 8 4.268273291739E-01 3.662322346035E-01 -4.843131358053E-01
 8 2.279276535274E-01 -3.485788078465E-01 2.529077150219E-01
 8 -4.580910155653E-02 -2.863547220747E-01 1.737181076519E-01
 8 2.112493160847E-01 -2.792152998604E-01 -3.257682656640E-02
 8 -2.359308665402E-01 2.480095502421E-01 2.520912197542E-01
 8 3.556236403871E-01 -4.883757984360E-01 4.055706449835E-01
 8 -2.700659480202E-02 -4.331412714844E-01 -1.866128587158E-01
 8 2.382266631888E-01 -4.413528667944E-01 1.123016744476E-01
 8 -3.885624849527E-02 -4.592681103038E-01 1.007479537439E-01
 8 1.822776316976E-01 3.933179552186E-01 3.631091472039E-02
 8 1.626810276713E-01 3.146747314202E-01 2.202372385748E-01
 8 -5.905256764420E-02 4.001347531177E-01 2.007877808318E-01
 8 2.553230282557E-01 -4.193454065729E-01 -1.751578946349E-01
OPTCOORD
END
END
40 8
0 0 9 2. 1.
    3450660.8 0.000034
    467601.94 0.000322
    92314.514 0.0021
    21992.52 0.0112
    6082.9917 0.0475
    1915.2715 0.157
    676.43927 0.3524
    263.00267 0.4238
    106.89395 0.1593
0 1 7 8. 1.
    7730.9357 -0.000356 0.000918
    1743.6542 -0.00657 0.00895
    515.55964 -0.0586 0.0557
    176.18824 -0.1469 0.219
    67.946738 0.2212 0.4536
    29.173149 0.6893 0.397
    13.001228 0.2629 0.1064
0 1 6 8. 1.
    177.67018 0.00399 -0.0124
    59.986876 -0.0365 -0.0757
    24.185965 -0.3385 0.0838
    9.9783433 0.1865 0.9961
    4.3099261 0.9971 1.2441
    1.7492066 0.2468 0.308
0 1 3 8. 1.
    3.8653 -1.595 -0.1149
    1.739 -0.364 0.514
    0.7875 4.9455 1.3848
0 3 6
    10. 1.
    297.855 0.00597
    87.4716 0.0474
    31.5134 0.1925
    12.3703 0.4114
    4.9738 0.4381
    1.957 0.1588
0 1 1 0. 1.
    0.3383 1.0 1.0

```

```

0 3 2 0. 1.
      2.6544 0.0824
      1.0022 0.3192
0 3 1 0. 1.
      0.3493 1.0
274 8
INPUT
14. 1 3 3 3 0
2.258888      14.152579      0
14.322856     1192.395882     0
7.161428      32.522933      0
2.258888     -14.152579      0
10.021641     359.031967      0
5.010820      24.030380      0
2.258888     -14.152579      0
6.597997      108.301349      0
3.298999      10.982528      0
2.258888     -14.152579      0
0 0 3 2.0 1.0
      14.290729     -1.4086099
      12.241249     2.1936470
      5.312240     -1.7108013
0 0 1 0.0 1.0
      0.8718      1.0
0 0 1 0.0 1.0
      0.2853      1.0
0 2 2 6.0 1.0
      7.249657     2.0610138
      6.084876     -3.0002471
0 2 2 0.0 1.0
      1.6904      0.2166
      0.888      0.8069039
0 2 1 0.0 1.0
      0.36529     1.0
0 3 4 0.0
      3.4651     -0.1924
      2.6336     0.2055
      0.954      0.4557
      0.3756     0.6662
0 3 1 0.0 1.0
      0.2134      1.0
8 4
0 0 8 2.0 1.0
      8020.0      0.00108
      1338.0     0.00804
      255.4      0.05324
      69.22     0.1681
      23.90     0.3581
      9.264     0.3855
      3.851     0.1468
      1.212     0.0728
0 1 4 8.0 1.0
      49.43     -0.00883     0.00958
      10.47     -0.0915     0.0696
      3.235     -0.0402     0.2065
      1.217     0.379     0.347
0 1 1 0.0 1.0
      0.4419     1.0     1.0
0 1 1 0.0 1.0
      0.1575     1.0     1.0
99 0
END
DFT
B3LYP
END
EXCHSIZE
11400000
BIPOSIZE
18000000
BIESPLIT
10
TOLINTEG
6 6 6 6 12
TOLPSEUD
6
END
6 6 12
GUESSP
MAXCYCLE
120
FMIXING
30
LEVSHIFT
5 0
END

```

Apêndice C: Arquivo de entrada para o cálculo da constante elástica c_{11}
da fase α -ZrW₂O₈.

```

ZIRCONIUM TUNGSTATE - ZrW2O8 - CUBIC - V/Vo=1 - Calculo da constante elastica c11
CRYSTAL
0 0 1
198
9.35647790
7
40      0.0024128946960      0.0024128946960      0.0024128946960
274     0.3458803736340     0.3458803736340     0.3458803736340
274    -0.4030785489375     -0.4030785489375     -0.4030785489375
8       0.2014689111688      0.4386987943804      0.4431223104651
8      -0.2172724203519     -0.4376391563215     -0.4465188853543
8       0.4870592564064      0.4870592564064      0.4870592564064
8       0.2377446397978      0.2377446397978      0.2377446397978
ELASTIC
-2
0.000001000000  0.000000000000  0.000000000000
0.000000000000  0.000000000000  0.000000000000
0.000000000000  0.000000000000  0.000000000000
OPTBERNY
NOSORT
MAXOPTC
100
XTOL
0.00012
GTOL
6e-05
ETOL
8
ENDOPT
END
40 8
0 0 9 2. 1.
      3450660.8      0.000034
      467601.94      0.000322
      92314.514      0.0021
      21992.52       0.0112
      6082.9917      0.0475
      1915.2715      0.157
      676.43927      0.3524
      263.00267      0.4238
      106.89395      0.1593
0 1 7 8. 1.
      7730.9357      -0.000356      0.000918
      1743.6542      -0.00657      0.00895
      515.55964      -0.0586      0.0557
      176.18824      -0.1469      0.219
      67.946738      0.2212      0.4536
      29.173149      0.6893      0.397
      13.001228      0.2629      0.1064
0 1 6 8. 1.
      177.67018      0.00399      -0.0124
      59.986876      -0.0365      -0.0757
      24.185965      -0.3385      0.0838
      9.9783433      0.1865      0.9961
      4.3099261      0.9971      1.2441
      1.7492066      0.2468      0.308
0 1 3 8. 1.
      3.8653         -1.595      -0.1149
      1.739          -0.364      0.514
      0.7875         4.9455     1.3848
0 3 6
      10. 1.
      297.855        0.00597
      87.4716        0.0474
      31.5134        0.1925
      12.3703        0.4114
      4.9738         0.4381
      1.957          0.1588
0 1 1 0. 1.
      0.3383      1.0      1.0
0 3 2 0. 1.
      2.6544      0.0824
      1.0022      0.3192
0 3 1 0. 1.
      0.3493      1.0
274 8
INPUT
14. 1 3 3 3 0
2.258888      14.152579      0
14.322856      1192.395882     0
7.161428       32.522933      0
2.258888      -14.152579     0

```

```

10.021641      359.031967      0
5.010820      24.030380      0
2.258888      -14.152579      0
6.597997      108.301349      0
3.298999      10.982528      0
2.258888      -14.152579      0
0 0 3 2.0 1.0
14.290729     -1.4086099
12.241249     2.1936470
5.312240     -1.7108013
0 0 1 0.0 1.0
0.8718        1.0
0 0 1 0.0 1.0
0.2853        1.0
0 2 2 6.0 1.0
7.249657     2.0610138
6.084876     -3.0002471
0 2 2 0.0 1.0
1.6904        0.2166
0.888         0.8069039
0 2 1 0.0 1.0
0.36529       1.0
0 3 4 0.0      1.0
3.4651        -0.1924
2.6336        0.2055
0.954         0.4557
0.3756        0.6662
0 3 1 0.0 1.0
0.2134        1.0
8 4
0 0 8 2.0 1.0
8020.0        0.00108
1338.0        0.00804
255.4         0.05324
69.22         0.1681
23.90         0.3581
9.264         0.3855
3.851         0.1468
1.212         0.0728
0 1 4 8.0 1.0
49.43         -0.00883      0.00958
10.47         -0.0915       0.0696
3.235         -0.0402       0.2065
1.217         0.379         0.347
0 1 1 0.0 1.0
0.4419        1.0           1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.1575        1.0           1.0
99 0
END
DFT
B3LYP
END
EXCHSIZE
3999952
BIPOSIZE
7000000
BIESPLIT
10
TOLINTEG
7 7 7 7 14
TOLPSEUD
7
FIXINDEX
END
8 8 16
GUESSP
MAXCYCLE
100
FMIXING
40
LEVSHIFT
5 0
TOLSCF
9 10
END
GEOM
CRYSTAL
0 0 1
198
9.35647790
7
40           0.0024128946960      0.0024128946960      0.0024128946960
274          0.3458803736340      0.3458803736340      0.3458803736340
274          -0.4030785489375      -0.4030785489375      -0.4030785489375

```

```
8      0.2014689111688      0.4386987943804      0.4431223104651
8      -0.2172724203519     -0.4376391563215     -0.4465188853543
8      0.4870592564064      0.4870592564064      0.4870592564064
8      0.2377446397978      0.2377446397978      0.2377446397978
ELASTIC
-2
0.000001000000  0.000000000000  0.000000000000
0.000000000000  0.000000000000  0.000000000000
0.000000000000  0.000000000000  0.000000000000
END
```

Apêndice D: B3LYP density functional calculations on the ground-state structure, elastic properties, and compression mechanism of α -ZrW₂O₈