

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES POTENCIAIS
INTERATÔMICOS NO CÁLCULO DO TENSOR DE
ELASTICIDADE DO TUNGSTATO DE ZIRCÔNIO**

Emiliano Chemello

Caxias do Sul
2009

**AVALIAÇÃO DE DIFERENTES POTENCIAIS
INTERATÔMICOS NO CÁLCULO DO TENSOR DE
ELASTICIDADE DO TUNGSTATO DE ZIRCÔNIO**

Emiliano Chemello

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

Caxias do Sul, Setembro de 2009.

AGRADECIMENTO

Quero agradecer aqui todos que, de alguma forma, contribuíram para que esta dissertação fosse possível e que este importante objetivo fosse alcançado. Ao meu orientador, Cláudio, pela postura sempre ponderada diante das situações que cercaram a construção deste trabalho. Aos meus colegas, todos, pelas contribuições em menor ou maior grau, em especial: Vanius, Felipe Jornada, André, Gustavo, Camila, Jadna e Fernanda. Aos meus pais, José e Neuza, que com esforço puderam me dar condições para estudar e chegar até aqui. Ao Dr. Julian Gale, pelas orientações sobre o uso do GULP. A minha namorada, Marta, pelo incentivo e amor que nunca faltaram.

RESUMO

O Tungstato de Zircônio (ZrW_2O_8) é um material que exhibe Expansão Térmica Negativa (ETN), isotrópica em um amplo intervalo de temperatura (0,3 a 1050 K). Apesar de amplamente estudado, existem controvérsias acerca dos mecanismos microscópicos responsáveis por este comportamento. A fase cúbica deste composto, denominada $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$, já foi motivo de estudo através de simulações computacionais utilizando Potenciais Interatômicos (PI) e Dinâmica de Rede na Aproximação *Quasi*-Harmônica (DRQH). Nos dois PI distintos propostos na literatura conseguiu-se reproduzir a ETN da $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$, mas não a dependência com a temperatura do tensor de elasticidade. É partindo desta observação que este trabalho pretende avaliar o desempenho de PI existentes e de novos PI em simulações computacionais visando a descrição da dependência com a temperatura do tensor de elasticidade da $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ entre 0 e 300 K. Utilizaram-se dados experimentais, tais como posições atômicas, parâmetros de rede e o tensor de elasticidade da $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ em temperaturas entre 0 e 300 K e, em outra série de cálculos, a hipersuperfície de energia *ab initio* no limite atérmico para obter os parâmetros dos PI. Diferentes estratégias foram empregadas na busca pelos parâmetros dos PI incluindo minimização em linha, Newton-Raphson/BFGS e Algoritmo Genético (AG). Concluiu-se que não é possível descrever as propriedades estruturais e elásticas da $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ em função da temperatura com PI simples e que esta incapacidade não está relacionada a qualquer limitação da DRQH ou dos parâmetros dos PI, mas à forma analítica dos PI empregados. Isto sugere que se deve ter cautela na interpretação de resultados obtidos com estes potenciais já disponíveis na literatura. Como alternativas para a solução deste problema, pode-se considerar o uso de redes neurais para a representação da hipersuperfície de energia *ab initio*, o uso de PI mais sofisticados que levam em consideração a vizinhança atômica (*bond order potentials*) e, também, cálculo *ab initio* a $T > 0$, este último a um custo computacional muito mais elevado.

Palavras-Chave: tungstato de zircônio, expansão térmica negativa, simulação computacional, dinâmica de rede na aproximação *quasi*-harmônica, tensor de elasticidade, potenciais interatômicos.

ABSTRACT

Zirconium tungstate (ZrW_2O_8) is a material that exhibits negative thermal expansion (NTE), over a wide temperature range (0.3 at 1050 K). Although thoroughly studied, controversies still remain concerning the microscopic mechanisms responsible for this behavior. The cubic phase of this compound, denominated $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$, was already the subject of study through computer simulations using interatomic potentials (IP) and lattice dynamics in *quasi*-harmonic approximation (LDQH). In two different IPs proposed in the literature succeeded in reproducing the $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ NTE, but not the dependence with temperature of the elasticity tensor. Starting from this observation, this work intends to evaluate of existent IPs and same proposed new IPs in computer simulations aiming the calculation of the tensor of elasticity for $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ between 0 and 300 K. Experimental data (such as atomic positions, lattice parameters and the tensor of elasticity of $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ at 0 and 300 K) and, in another series of calculations, the *ab initio* energy hypersurface in the athermic limit, were used to obtain the parameters of the IPs. Different strategies were used in the search for the parameters of IP, including line minimization, Newton-Raphson/BFGS and genetic algorithm (GA). At the end of an exhaustive search we were led to conclude that it is not possible to describe the structure and elastic properties of $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ as a function of temperature with simple IPs and that this incapacity is not related the any limitation of LDQH or of the parameters of the IPs, but instead to the analytical form of the tested IPs. This suggests that same results obtained with IPs already available in the literature may be unreliable. As alternatives for the solution of this problem, it can be considered the use of a neural network for the representation of the *ab initio* energy hypersurface, the use of more sophisticated IPs than take into account the atomic neighborhood (bond order potentials) and even (with a computational cost much higher) *ab initio* calculations at $T > 0$.

Keywords: zirconium tungstate, negative thermal expansion, computer simulation, lattice dynamics in *quasi*-harmonic approximation, tensor of elasticity, interatomic potentials.

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1:** Duas possíveis classificações dos Métodos Computacionais comumente empregados em Ciência dos Materiais, uma (a) relacionada com o uso de potenciais interatômicos e outra (b) referente ao uso de resultados experimentais. As siglas referem-se a: TFD: Teoria do Funcional da Densidade; HF: Hartree-Fock; DM: Dinâmica Molecular; MC: Monte Carlo; DR: Dinâmica de Rede; DRH: Dinâmica de Rede Harmônica; DRQH: Dinâmica de Rede *Quasi*-Harmônica; ARE: Aproximação de Rede Estática; AV: Aproximação Variacional; EF: Elementos Finitos. 16
- Figura 2:** Em (a) temos o potencial de Lennard-Jones, onde V_0 é a profundidade do poço de potencial, a é uma constante com dimensão de comprimento e r é a distância entre os átomos. Em (b) tem-se um gráfico da energia (E) em função da distância entre os átomos (r), onde r_{\min} corresponde à posição de equilíbrio estável. Reproduzido de [48]..... 17
- Figura 3:** Energia de interação entre dois íons de cargas opostas, destacando as contribuições de curto e longo alcance. 20
- Figura 4:** (a) Dois átomos inicialmente afastados. (b) As distribuições de carga eletrônica de dois átomos se sobrepõem quando eles se aproximam. Os círculos representam os núcleos. Reproduzido de [72]..... 21
- Figura 5:** Representação esquemática o modelo casca-carço. Desenho fora de escala (o deslocamento d entre as cargas é muito menor que o raio atômico). 24
- Figura 6:** Representação de um cristal em que seus átomos estão ligados por molas harmônicas..... 26
- Figura 7:** Representação de um potencial interatômico de dois corpos típico. Na figura, r_0 é a distância de equilíbrio interatômica. A forma de U próxima da distância de equilíbrio pode ser aproximada a uma parábola. 27
- Figura 8:** Representação unidimensional de um potencial harmônico em região próxima ao equilíbrio..... 28
- Figura 9:** Expansão térmica relativa em função da temperatura no ZrW_2O_8 . Os círculos vazios e cheios são provenientes de dados de dilatométrica e difração de nêutrons,

respectivamente. A mudança de comportamento em torno de 400 K deve-se a mudança de fase $\alpha \rightarrow \beta$. Reproduzido de [100].	34
Figura 10: Representação esquemática da estrutura da α -ZrW ₂ O ₈ com octaedros de ZrO ₆ e tetraedros de WO ₄ [97].	35
Figura 11: Fases e transições de fase do ZrW ₂ O ₈ .	36
Figura 12: Potenciais e parâmetros de partida para obtenção do potencial interatômico do α -ZrW ₂ O ₈ .	40
Figura 13: Diagrama esquemático da estrutura da α -ZrW ₂ O ₈ . Em (a) temos em destaques poliedros de WO ₄ e ZrO ₆ e em (b) os ângulos interpoliedros de Zr-O1-W1 e Zr-O2-W2 [112].	40
Figura 14: Fluxograma da minimização em linha.	46
Figura 15: Ilustração do método de exploração de pontos extremos na minimização em linha.	47
Figura 16: Parâmetro de rede da α -ZrW ₂ O ₈ em função da temperatura num intervalo de 2K a 50 K [142].	52
Figura 17: Regressão linear para cada posição atômica da α -ZrW ₂ O ₈ para obtenção dos parâmetros a 0 K.	54
Figura 18: Regressão linear para obtenção do parâmetro de rede da α -ZrW ₂ O ₈ a 300 K.	54
Figura 19: Parâmetro de rede em função da temperatura para os três conjuntos de PI (B, C e D).	70
Figura 20: SDQ para o conjunto de potencias B em função das estruturas utilizadas.	71
Figura 21: SDQ para o conjunto de potencias C e D em função das estruturas utilizadas.	72
Figura 22: Extremos de uma função em um intervalo entre os pontos X ₁ e X ₂ . Os pontos A, C, e E são máximos locais, mas nenhum corresponde ao máximo global. Os pontos B e F são mínimos locais, mas nenhum corresponde ao mínimo global. Os máximo e mínimo globais ocorrem em G e D, respectivamente. Reproduzido de [167].	82
Figura 23: (A) Simplex sistema linear em duas dimensões; (B) Gráfico de uma forma quadrática para uma matriz (a) positiva definida (b) negativa definida (c) indefinida e	

positiva indefinida e (d) indefinida; (C) Contornos da forma quadrática; (D) Gradiente $f'(x)$ de uma função quadrática. Adaptado de [169].	85
Figura 24: Ilustração esquemática de dois métodos de convergência para o centro de um potencial harmônico anisotrópico. Em (a) temos o método de Descida mais Íngreme que requer muitas etapas para a convergência. Em (b) temos o método de Gradiente Conjugado permitindo uma convergência em apenas duas etapas. Reproduzido de [170].	88
Figura 25: (a) Uma função ‘patológica’, com vários máximos e mínimos locais. (b) Convergência do método CG usando β_k de Fletcher-Reeves. Diferentemente do CG linear, a convergência não ocorre em duas etapas. (c) Corte transversal da superfície correspondente à primeira linha de pesquisa. (d) Convergência do método CG usando β_k de Polak-Ribière. Reproduzido de [169].	90
Figura 26: Aproximação de uma função altamente não linear. Adaptado de [166].	92
Figura 27: Representação da transição dos átomos de (a) uma estrutura desordenada submetida a uma alta temperatura para (b) uma estrutura ordenada com baixa temperatura. Este processo é obtido resfriando-se o sistema lentamente.	96
Figura 28: Fluxograma do AS. Adaptado de [194].	97
Figura 29: Representação dos termos ‘emprestados’ da genética biológica num AG binário	99
Figura 30: Representação de um cromossomo com $n = 2$ e $m = 7$.	100
Figura 31: Fluxograma do AG – adaptado de [194].	100
Figura 32: Exemplo do mecanismo de cruzamento em um AG.	101
Figura 33: Exemplo de mecanismo de mutação em um AG.	101
Figura 34: Exemplo de um arquivo de entrada do programa GULP para o cálculo das propriedades da Alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).	104
Figura 35: Componentes do tensor de tensão.	105

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Coeficientes de expansão térmica de alguns materiais. Note que o valor de α_L é fortemente dependente da temperatura. Reproduzido de [92].....	33
Tabela 2: Constantes elásticas (C_{xx}) e módulo volumétrico (B) em função da temperatura (T) para a α -ZrW ₂ O ₈ . Reproduzido de [118].	35
Tabela 3: As quatro formas de PI utilizados.....	42
Tabela 4: Dados experimentais da α -ZrW ₂ O ₈ a 0 K e 300 K utilizados no ajuste dos parâmetros dos potenciais interatômicos. Parâmetro de rede (a), posições atômicas (x,y,z), módulo volumétrico (B) e constantes elásticas (C_{xx}).....	44
Tabela 5: Parâmetros para o Potencial de Buckingham entre Zr-O e W-O.....	45
Tabela 6: Relação de estratégias utilizadas na obtenção parâmetros para os PI propostos.....	51
Tabela 7: Parâmetro de rede (a) e posições atômicas (x,y,z) do α -ZrW ₂ O ₈ a 0 K e 300 K.....	56
Tabela 8: Distâncias interatômicas da α -ZrW ₂ O ₈ a 0 K e 300.....	57
Tabela 9: Ângulos entre os átomos da α -ZrW ₂ O ₈ a 0 K e 300 K.....	57
Tabela 10: Parâmetros do potencial de Pryde <i>et al</i> [143].....	58
Tabela 11: Comparação da estrutura cristalina e propriedades elásticas calculada, experimental e reproduzida por nós com o potencial de Pryde <i>et al</i> . Parâmetro de rede (a) e constantes elásticas (C_{xx})	59
Tabela 12: Parâmetros do Potencial de Mitta/Chpalot [145].	61
Tabela 13: Parâmetros do potencial de Mittal e Chaplot adaptados para o potencial de Buckingham.....	62
Tabela 14: Comparação da estrutura cristalina e propriedades elásticas calculada, experimental e reproduzida por nós com o potencial de Mittal e Chaplot. Parâmetro de rede (a), módulo volumétrico (B) e posições atômicas (x,y,z).....	63
Tabela 15: Comparação entre as propriedades experimentais e os resultados obtidos com os potenciais de Pryde <i>et al</i> e Mittal/Chaplot calculados neste trabalho. Foram calculados o	

parâmetro de rede (a), posições atômicas (x,y,z), módulo volumétrico (B) e constantes elásticas (C_{xx}).....	64
Tabela 16: Parâmetros para os potenciais de Buckingham, Covalente Exponencial, modelo Casca-Caroço e Cargas dos átomos ajustados de modo a reproduzir o parâmetro de rede e as constantes elásticas a 0 K ou 300 K.	65
Tabela 17: Propriedades experimentais (<i>Exp.</i>) comparadas com as calculadas (<i>Calc.</i>) com os dois conjuntos de parâmetros obtidos. Parâmetro de rede (a), posições atômicas (x,y,z), módulo volumétrico (B) e constantes elásticas (C_{xx}).	66
Tabela 18: Limites dos parâmetros (limite superior/limite inferior) utilizados na aplicação do Algoritmo Genético.	67
Tabela 19: Parâmetros do potencial obtidos pela aplicação do AG.	68
Tabela 20: Resultados obtidos a partir dos melhores parâmetros para as formas de PI B, C e D. Parâmetro de rede (a) e constantes elásticas (C_{xx}).....	69
Tabela 21: Resumo dos potenciais termodinâmicos e suas variáveis independentes, conjugadas e as relações de Maxwell. Reproduzido de [163].	80

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	15
2.1	MÉTODOS COMPUTACIONAIS EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS	15
2.2	INTERAÇÕES ATÔMICAS	18
2.2.1	<i>Estruturas cristalinas</i>	18
2.2.1.1	Interações de longo alcance: somatório de Ewald	20
2.2.1.2	Interações de Curto Alcance.....	20
2.2.2	<i>Polarizabilidade</i>	23
2.3	DINÂMICA DE REDE QUASI-HARMÔNICA	25
2.3.1	<i>Minimização da Energia Livre de Gibbs</i>	30
2.4	EXPANSÃO TÉRMICA NEGATIVA.....	31
2.4.1	<i>Tungstato de Zircônio</i>	33
3	METODOLOGIA.....	39
3.1	FORMA DOS POTENCIAIS INTERATÔMICOS.....	39
3.2	AJUSTE A PARTIR DE DADOS EXPERIMENTAIS COM O GULP	43
3.3	MINIMIZAÇÃO EM LINHA	45
3.4	HIPERSUPERFÍCIE DE ENERGIA A PARTIR DE CÁLCULOS AB INITIO.....	48
3.5	ALGORITMOS GENÉTICOS	49
3.6	ESTRATÉGIAS UTILIZADAS	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
4.1	POSIÇÕES ATÔMICAS E PARÂMETROS DE REDE.....	52
4.2	DISTÂNCIAS E ÂNGULOS	57
4.3	POTENCIAL PRYDE ET AL.	57
4.4	POTENCIAL MITTAL E CHAPLOT	60
4.5	COMPARANDO OS PI DE PRYDE ET AL E MITTAL/CHAPLOT	63
4.6	RESULTADOS DA ESTRATÉGIA 1.....	64
4.7	RESULTADOS COM ALGORITMO GENÉTICO.....	66
4.7.1	<i>Resultados das Estratégias 2, 3 e 4</i>	67
4.7.2	<i>Resultados das Estratégias 5, 6 e 7</i>	70
5	CONCLUSÃO.....	74
	APÊNDICES.....	76
	APÊNDICE A: POTENCIAIS TERMODINÂMICOS.....	76
	APÊNDICE B: OTIMIZAÇÃO DE FUNÇÕES COM MUITAS VARIÁVEIS	81

<i>Métodos de mínimos locais</i>	82
Descida mais íngreme.....	84
Gradiente Conjugado.....	86
Método Newton.....	90
Métodos Quasi-Newton.....	93
<i>Métodos de mínimos globais</i>	95
Simulated annealing.....	95
Algoritmos Genéticos.....	99
Comparando SA com AG.....	102
APÊNDICE C: GULP.....	103
APÊNDICE D: LEI DE HOOKE GENERALIZADA.....	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107

1 Introdução

O Tungstato de Zircônio (ZrW_2O_8) é um material cerâmico de grande interesse que vem ocupando lugar de destaque na literatura científica nos últimos anos. Isto se deve ao fato deste composto exibir Expansão Térmica Negativa (ETN), isotrópica, em um amplo intervalo de temperatura (0,3 a 1050 K). Esta propriedade confere a este composto grande interesse quando se pensa em potenciais aplicações tecnológicas envolvendo ETN. Apesar de amplamente estudado, ainda existem controvérsias na literatura científica a respeito dos mecanismos microscópicos responsáveis por este comportamento anômalo.

A fase cúbica do Tungstato de Zircônio, denominada α - ZrW_2O_8 , já foi motivo de estudo através de simulações computacionais com o uso de Potenciais Interatômicos (PI). Porém, os PI propostos não dão conta, de forma satisfatória, da magnitude da ETN e da variação das constantes elásticas em função da temperatura, o que suscita cautela nas conclusões obtidas com base nestes potenciais. É diante desta incapacidade que este trabalho pretende avaliar o desempenho de PI existentes e de novas formas de potenciais em simulações computacionais, na descrição da dependência com a temperatura do tensor de elasticidade da α - ZrW_2O_8 .

O cálculo das constantes elásticas é potencialmente muito útil, uma vez que o tensor de elasticidade é conhecido para uma porcentagem pequena dos sólidos e o procedimento experimental para sua determinação é relativamente complicado. Com PI adequados, pode-se verificar o efeito da pressão sobre as constantes elásticas da α - ZrW_2O_8 em diferentes temperaturas e avaliar a transferabilidade deste PI para outras fases do ZrW_2O_8 , como a fase ortorrômbica (γ - ZrW_2O_8) e calcular suas constantes elásticas, as quais são desconhecidas.

As simulações serão realizadas através do método de ‘Dinâmica de Rede na Aproximação *Quasi*-Harmônica’ com o uso de PI ajustados a partir de dados experimentais (posições atômicas, parâmetros de rede e constantes elásticas), os quais estão disponíveis na literatura em diferentes temperaturas, e dados *ab initio* (ou ‘de primeiros princípios’), calculados no limite atômico. Far-se-á uso de Algoritmos Genéticos e Minimização em Linha como estraté-

gias de minimização robustas para o ajuste dos parâmetros dos PI. Para tanto, serão utilizados os recursos computacionais do GridUCS¹.

Para melhor contextualização e compreensão dos vários aspectos presentes neste trabalho, inicia-se com as Considerações Gerais, no capítulo 2, no qual são apresentados alguns métodos computacionais utilizados em ciência dos materiais, suas classificações, particularidades, aplicações e limitações. Ainda no Capítulo 2 será feita uma análise dos tipos de interações atômicas e os modelos que as representam. O capítulo encerra com uma revisão sobre alguns aspectos importantes da ETN e a respeito da α -ZrW₂O₈.

No capítulo 3 será descrita a metodologia e os recursos utilizados no cálculo com os PI propostos na literatura para a α -ZrW₂O₈ e na construção de novos PI, que sejam capazes de reproduzir resultados experimentais e de primeiros princípios. Também serão detalhados os métodos de minimização empregados, como os presentes no programa GULP (*General Utility Lattice Program* – Newton-Raphson/BFGS), Minimização em Linha e Algoritmo Genético.

O capítulo 4 apresenta os resultados das simulações, particularmente a comparação entre os resultados (parâmetro de rede, posições atômicas e constantes elásticas em função da temperatura, no intervalo de 0 e 300 K) obtidos com os potenciais propostos na literatura e aqueles propostos por nós. Por fim, no capítulo 5, faz-se uma análise dos resultados obtidos e discutem-se as alternativas para o cálculo das propriedades elásticas da α -ZrW₂O₈ em função da temperatura.

¹ O GridUCS é o nome dado ao ambiente computacional que utiliza o tempo ocioso dos computadores da Universidade de Caxias do Sul (UCS) em simulações computacionais. Fazem parte do GridUCS cerca de 300 computadores.

2 Considerações Gerais

2.1 Métodos Computacionais em Ciência dos Materiais

Várias áreas de pesquisa utilizam cada vez mais os assim chamados ‘experimentos computacionais’, como a Climatologia [1], Farmacologia [2], Geologia [3] e, particularmente, a Ciência e Engenharia de Materiais. Os ‘experimentos computacionais’ constituem uma ferramenta poderosa na compreensão dos fenômenos da matéria condensada [4,5] e estão sendo aplicados a uma série de problemas nesta área [6,7,8,9].

Uma possível classificação dos métodos computacionais utilizados em Ciência dos Materiais, proposta por Catlow *et al* [10,11] para investigação de compostos inorgânicos, relaciona-se com a dependência do uso de PI (funções que descrevem a variação da energia de um conjunto de átomos em função de suas coordenadas), grupo que receberá a denominação de “simulações”; e métodos de estrutura eletrônica que resolvem, por meio de aproximações, a equação de Schrödinger para o sistema investigado, os quais serão chamados de *ab initio*, ou de primeiros princípios.

Outra possível classificação, proposta por Bernholc [4], diferencia os métodos em dois grupos: aqueles que não usam informações empíricas e aqueles que o fazem. Os primeiros são freqüentemente chamados de métodos *ab initio* ou de primeiros princípios, enquanto que os últimos são chamados de empíricos ou semi-empíricos. Dois organogramas que esquematizam estas classificações dos principais métodos computacionais usados em ciência dos materiais estão presentes na **Figura 1**.

Há também um certo número de métodos híbridos [12] e problemas que empregam os recursos de vários métodos, dificultando, assim, sua classificação. Como exemplo, pode-se citar o caso do ajuste de um PI a partir de uma hipersuperfície de energia obtida *ab initio* [13]. Mesmo que o método faça uso de PI, pode-se classificá-lo como *ab initio*, pois não se utilizou nenhum dado empírico para obtenção dos parâmetros [14].

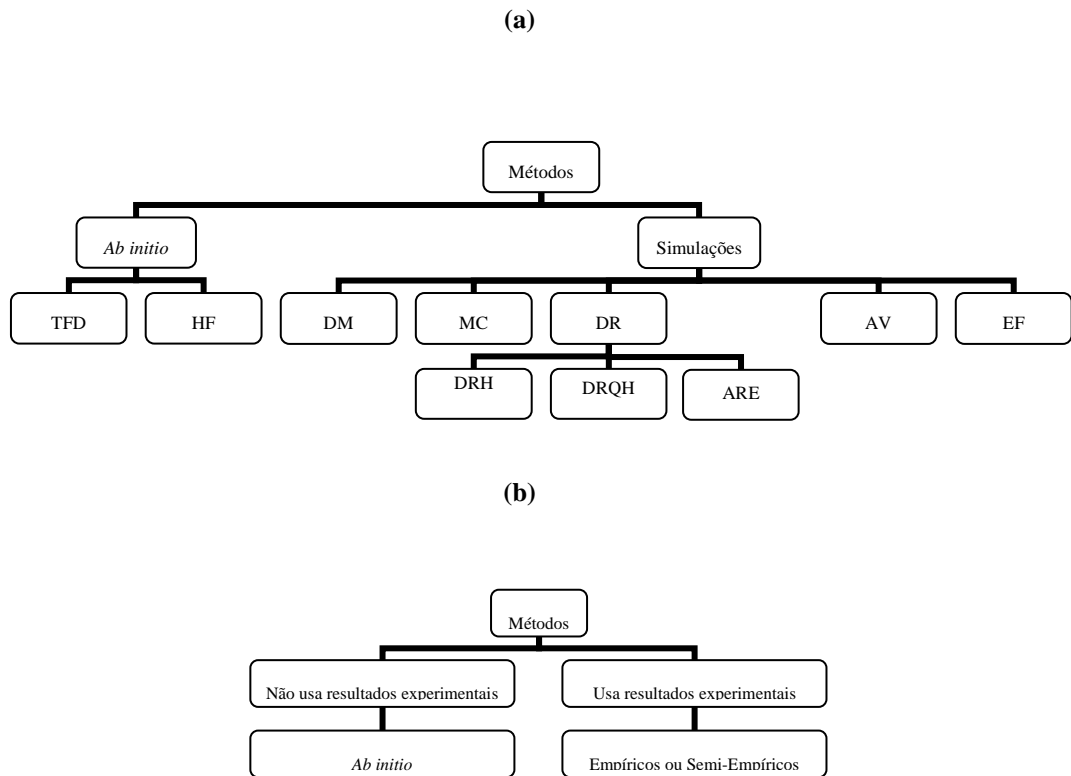


Figura 1: Duas possíveis classificações dos Métodos Computacionais comumente empregados em Ciência dos Materiais, uma (a) relacionada com o uso de potenciais interatômicos e outra (b) referente ao uso de resultados experimentais. As siglas referem-se a: TFD: Teoria do Funcional da Densidade; HF: Hartree-Fock; DM: Dinâmica Molecular; MC: Monte Carlo; DR: Dinâmica de Rede; DRH: Dinâmica de Rede Harmônica; DRQH: Dinâmica de Rede *Quasi*-Harmônica; ARE: Aproximação de Rede Estática; AV: Aproximação Variacional; EF: Elementos Finitos.

Estudos computacionais requerem um modelo das forças atuantes entre os átomos em um sólido. Desde os primórdios da simulação computacional com PI aplicada à Ciência dos Materiais [15,16,17], fez-se uso da aproximação de Born-Oppenheimer [18], de acordo com a qual os núcleos dos átomos que constituem um material se movem sob a ação da força resultante da interação entre os núcleos e entre estes e os elétrons, descritos pela função de onda do estado fundamental. A interação entre os átomos normalmente pode ser modelada por alguma função potencial, a qual representa a energia de dois átomos em função da distância entre eles. Um exemplo de modelo de interação é o PI de Lennard-Jones, ilustrado na **Figura 2**.

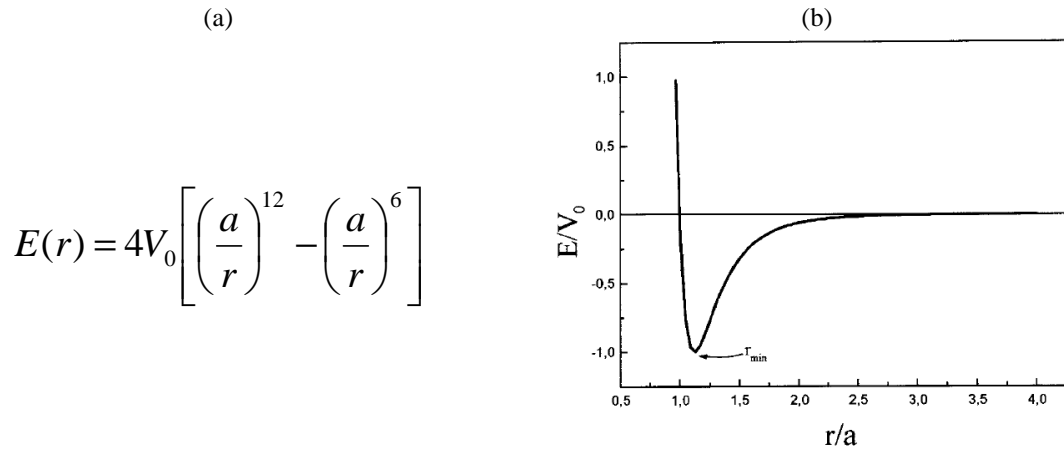


Figura 2: Em (a) temos o potencial de Lennard-Jones, onde V_0 é a profundidade do poço de potencial, a é uma constante com dimensão de comprimento e r é a distância entre os átomos. Em (b) tem-se um gráfico da energia (E) em função da distância entre os átomos (r), onde r_{\min} corresponde à posição de equilíbrio estável. Reproduzido de [48].

Com tais funções, é possível calcular as propriedades de um composto e, para tanto, é necessário encontrar os parâmetros do potencial que correspondam à configuração de equilíbrio dos átomos. Os PI são úteis para sistemas relativamente simples e conseguem elucidar grande parte das propriedades elétricas e térmicas dos materiais. Não obstante, alguns materiais de interesse, atualmente, apresentam um nível de complexidade que exige intrincados PI [19,20].

O cálculo das propriedades macroscópicas de um sistema a partir do PI dos seus constituintes é uma tarefa relativamente simples. No entanto, a situação inversa, ou seja, determinar a forma da interação entre os constituintes a partir do conhecimento das propriedades macroscópicas constitui um problema muito mais complexo. Este tipo de problema recebe a denominação de ‘problema inverso’ (*inverse problem*, na língua inglesa) [21] e constitui uma situação comum a várias áreas científicas [22,23,24]. Tipicamente, problemas inversos envolvem a estimativa de certos parâmetros baseada em medidas indiretas. Por exemplo, a constituição do interior da Terra pode ser inferida a partir de estudos sismológicos [23]. É exatamente este tipo de ‘problema inverso’ que constitui o cerne deste trabalho.

Os parâmetros da maioria dos PI atualmente disponíveis na literatura do estado sólido têm sido derivados a partir de propriedades experimentais dos materiais, que normalmente incluem a estrutura cristalina, constantes dielétricas, constantes elásticas e curvas de dispersão de fônons, ou, alternativamente, pelo ajuste a uma superfície de energia obtida *ab initio*

[25,26]. O sucesso da descrição do sistema desejado depende da forma analítica do potencial e também dos parâmetros deste potencial que descrevem as interações entre os constituintes. Apesar do aumento da aplicabilidade de cálculos *ab initio* no estado sólido baseados em diversos tipos de abordagens, tais como TFD e HF, principalmente em virtude do grande avanço nos últimos tempos na capacidade de processamento dos computadores [27], o custo computacional de tais técnicas continua limitando seu uso para sistemas com muitos átomos (especialmente aqueles com baixa simetria e com átomos de muitos elétrons) [28,29,30].

Cálculos “atomísticos” baseados no modelo de Born [36] para uma rede iônica, que empregam PI para representar as interações de curto alcance entre os átomos, são rápidos e fornecem bons resultados, além de reproduzirem bem as propriedades estáticas e dinâmicas da maioria dos materiais. Os PI nestes modelos são constituídos pela interação de Coulomb entre os átomos e pela função de curto alcance que descreve as interações não-Coulombianas, tais como repulsão de Pauli e as forças atrativas de dispersão em grandes distâncias [31].

Experimentos computacionais vêm sendo atualmente realizados com materiais que exibem ETN a partir de cálculos *ab initio* [117,32] e com uso de PI associados a métodos de Minimização da Energia Livre (*FEM – Free Energy Minimization*, na língua inglesa) na Aproximação *Quasi-Harmônica* [33,34], os quais vêm apresentando resultados significativamente próximos dos valores experimentais. Assim, a utilização de PI na aproximação *quasi-harmônica* revela-se, em princípio, uma alternativa adequada para o estudo dos mecanismos microscópicos responsáveis pelas propriedades da α -ZrW₂O₈.

2.2 Interações Atômicas

2.2.1 Estruturas cristalinas

Os cálculos aqui realizados partem de uma concepção de sólido cristalino, a qual se baseia nos trabalhos de Madelung [35] e Born [36,37,38]. Para estes compostos, utilizou-se um modelo constituído por um arranjo periódico de íons esféricos eletricamente carregados. Estes, em um cristal, interagem através de forças com todos os outros que constituem a estrutura cristalina do material. Uma forma geral de escrever estas n interações é por meio de uma série de somatórios

$$\Psi(r_1 \dots r_n) = \sum_{i,j}^n \Psi_2(r_{ij}) + \sum_{i,j,k}^n \Psi_3(r_{ijk}) + \sum_{i,j,k,l}^n \Psi_4(r_{ijkl}) + \dots \quad (1)$$

onde $\Psi_2(r_{ij})$ é a interação do par de íons i e j separados por uma distância r_{ij} , $\Psi_3(r_{ijk})$ é a interação do trio de íons i, j e k , e assim por diante. Com o objetivo de tornar a energia da estrutura computacionalmente viável de ser estimada, faz-se necessário o truncamento das interações entre os íons, considerando apenas interações entre pares, as quais são usualmente dominantes em materiais com caráter predominantemente iônico (geralmente de 80 a 90 % da energia configuracional, dependendo das características do sistema). As demais interações são negligenciadas, constituindo assim a ‘aproximação de potencial de pares’ [39]. A interação de pares de íons, Ψ_p , pode ser representada por

$$\psi_p(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \phi_{ICA} \quad (2)$$

onde o primeiro termo representa a energia de interação Coulombiana de longo alcance, sendo q_i e q_j as cargas dos íons i e j , r_{ij} a distância entre os íons e ϵ_0 a permissividade do vácuo. Já o segundo termo representa a energia de Interação de Curto Alcance (ICA). Todas as interações na estrutura cristalina podem ser somadas resultando na energia total da estrutura

$$\psi_T = \sum_{j>i} \sum_i \left(\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \phi_{ICA} \right) \quad (3)$$

A **Figura 3** representa os dois tipos de interação. A seguir iremos ver com detalhes as características de cada tipo de interação.

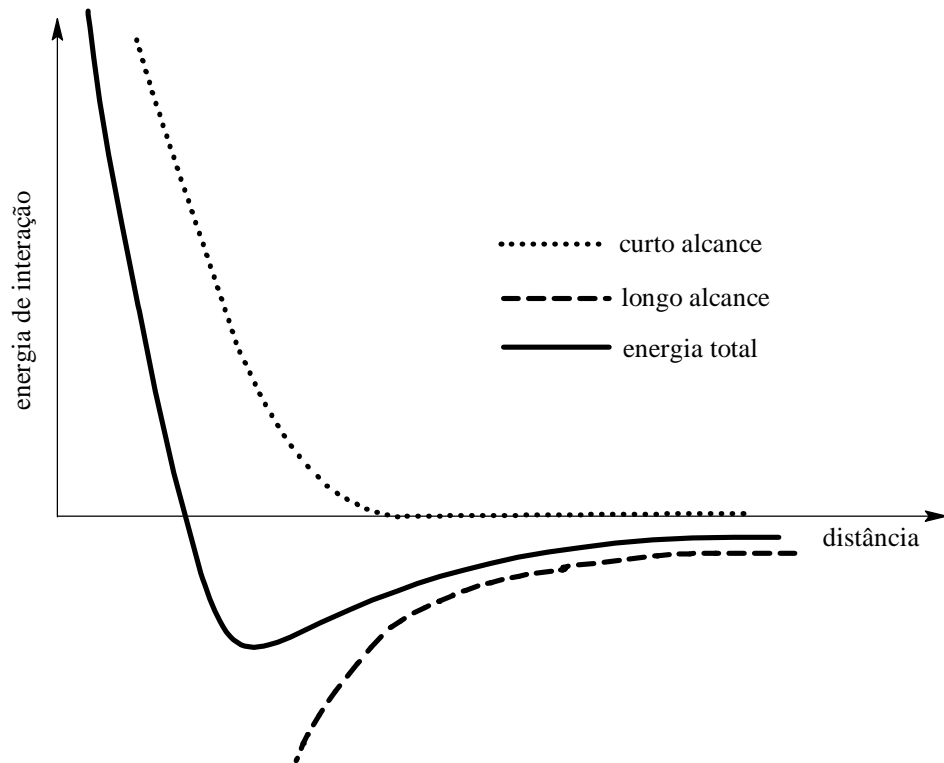


Figura 3: Energia de interação entre dois íons de cargas opostas, destacando as contribuições de curto e longo alcance.

2.2.1.1 Interações de longo alcance: somatório de Ewald

Apesar da aparente simplicidade da contribuição de Coulomb para a energia do sistema, existe uma significativa dificuldade no somatório das forças de Coulomb, pois este tipo de somatório é condicionalmente convergente [40]. Por causa desta condicionalidade, a energia de Coulomb e suas derivadas são avaliadas usando tanto o espaço real como o recíproco de acordo com o método de Ewald [41] usado pelo programa GULP (*General Utility Program*) [180]. Para mais detalhes sobre o programa, ver o Apêndice desta dissertação.

Os detalhes do método Ewald fogem ao escopo deste trabalho. Não obstante, uma explicação detalhada deste método pode ser obtida no Apêndice B do livro “Introdução à Física do Estado Sólido” [72]. Associado ao método de Ewald, há no programa GULP uma aproximação alternativa para melhorar o desempenho de convergência do somatório da interação Coulombiana [42].

2.2.1.2 Interações de Curto Alcance

O somatório de Ewald leva em consideração a interação de Coulomb, a qual descreve bem as forças existentes entre átomos separados por distâncias grandes em relação aos seus

respectivos raios. Contudo, este somatório não é capaz de descrever o que ocorre quando os átomos estão muito próximos uns dos outros. Conforme a (2), existe um termo responsável pelas ICA. Para a compreensão de como este termo se origina e as diferentes formas que podem ser adotadas para descrevê-lo, é necessário compreender o que acontece quando átomos se aproximam.

As distribuições de carga de dois átomos adjacentes podem ser sobrepostas se estes estiverem suficientemente próximos um do outro. Isto provoca o aparecimento de uma força repulsiva, relacionada com o princípio de exclusão de Pauli [43]. De fato, quando as distribuições de carga de dois átomos se sobrepõem, os elétrons de um átomo tendem a ocupar os estados dos elétrons do outro átomo, e vice-versa (veja **Figura 4**).

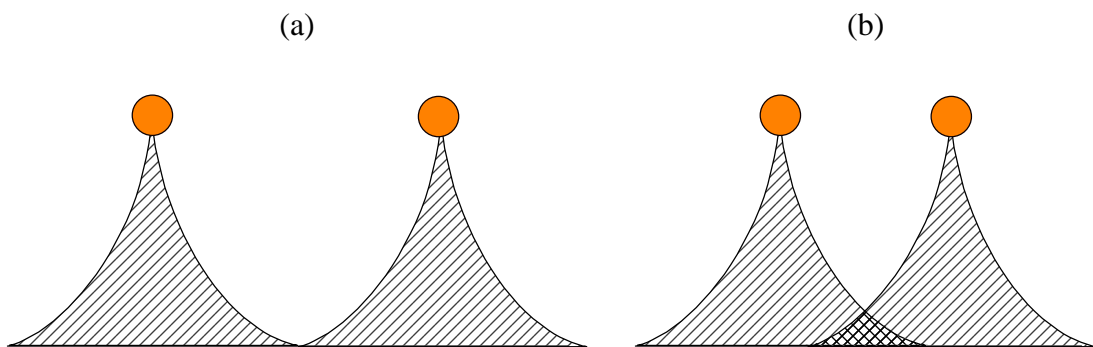


Figura 4: (a) Dois átomos inicialmente afastados. (b) As distribuições de carga eletrônica de dois átomos se sobrepõem quando eles se aproximam. Os círculos representam os núcleos. Reproduzido de [72].

Além da força de repulsão, existe ainda uma força atrativa, conhecida por interação de Van der Waals, relativamente fraca, que existe em função do dipolo induzido gerado pela interação entre os elétrons de átomos distintos.

A forma mais básica de potencial de curto alcance de dois corpos é a interação harmônica

$$\phi_{ij} = \frac{1}{2} K (r_{ij} - r_0)^2 \quad (4)$$

onde r_{ij} é a distância entre os átomos i e j , r_0 é a distância de equilíbrio da ligação entre os átomos i e j e K é uma constante de força harmônica. Este modelo é perfeitamente válido para pares de átomos que se desviam ligeiramente do valor de r_0 e para os quais as interações podem ser realisticamente confinadas aos pares de íons adjacentes. Para sistemas onde grandes

desvios ocorrem, formas alternativas devem ser empregadas, tais como o potencial de Morse [44]

$$\phi_{ij} = D \left(\left[1 - e^{-a_m (r_{ij} - r_0)} \right] - 1 \right) \quad (5)$$

onde D_{ij} é a energia de dissociação da ligação e a_m é um parâmetro que pode ser determinado a partir de dados obtidos por espectroscopia. Este tipo de modelo é particularmente eficiente em sistemas onde haja ligações de caráter predominantemente covalente.

A combinação do termo de Coulomb com o termo repulsivo de curto alcance, ϕ_{ij} , foi proposta primeiramente por Born e Landé [45]

$$\phi_{ij} = \frac{b}{r^n} \quad (6)$$

onde b e n são constantes escolhidas para reproduzir a distância de equilíbrio interiônica e r é a distância dos íons distintos mais próximos. Este modelo foi posteriormente expandido ao se descobrir que, através de cálculos da mecânica quântica, esta relação não estaria rigorosamente correta, apesar de ser uma boa aproximação para casos particulares de compostos com um grande caráter iônico, como haletos de metais alcalinos.

Em uma tentativa de atualização da (6) que correspondesse às novas observações feitas pela mecânica quântica, Born e Mayer [46] introduziram um potencial repulsivo de curto alcance da forma

$$\phi_{ij} = A e^{-\frac{r}{\rho}} \quad (7)$$

onde A e ρ são parâmetros ajustáveis. Born e Mayer também adicionaram um termo atrativo para dar conta das interações de van der Waals. Este termo tem a forma C/r^6 , onde C é um parâmetro ajustável. A combinação do termo repulsivo da (6) com termo atrativo de van der Waals, C/r^6 , tendo $n = 12$, resulta no conhecido potencial de Lennard-Jones [47]

$$\phi_{ij} = -\frac{C}{r^6} + \frac{b}{r^n} \quad (8)$$

Este potencial é comumente utilizado em cálculos para líquidos e gases, em especial para moléculas diatômicas [48]. Como o presente trabalho trata de um material com caráter predominantemente iônico, uma alternativa de potencial é a combinação do termo repulsivo de curto alcance da (7) combinado com o termo atrativo de van der Waals, formando o chamado Potencial de Buckingham [49]:

$$\phi_{ij} = Ae^{-\frac{r}{\rho}} - \frac{C}{r^6} \quad (9)$$

onde A , ρ e C são parâmetros ajustáveis. Este potencial revelou-se eficiente quando aplicado em simulações de materiais cerâmicos [50,51] e outros sólidos iônicos [52,53] e por estas razões será um dos potenciais utilizados nos cálculos com a α -ZrW₂O₈.

2.2.2 Polarizabilidade

O fenômeno da polarização está relacionado com a redistribuição da densidade de elétrons devido à presença de um campo elétrico. A seguir, iremos tratar do modelo utilizado nesta dissertação para representar este fenômeno em experimentos computacionais para a α -ZrW₂O₈. Para um maior detalhamento deste e de alguns outros modelos de polarizabilidade, recomenda-se um artigo de revisão sobre o tema [54].

A polarização eletrônica de espécies pode ser determinada usando o modelo Casca-Carço² (*Core-Shell Model*) [55]. Neste, o íon é descrito tendo uma casca esférica e sem massa que circunda um caroço central e massivo. A casca e o caroço estão ligados por uma mola harmônica e isotrópica com uma constante de força, k . O caroço representa o núcleo e os elétrons mais internos do íon, enquanto que a casca representa a contribuição dos elétrons mais externos (elétrons de valência) [56]. Quando um campo elétrico é aplicado ao íon, a casca tem a liberdade de se mover em relação ao caroço, de tal modo a desenvolver um dipolo, o qual simula a polarizabilidade, conforme é ilustrado na **Figura 5**.

² Existem diferenças na literatura sobre o nome dado a este modelo. Não obstante, a expressão ‘Modelo de Drude’ é usada mais freqüentemente em simulações no estado líquido, já a expressão ‘Modelo Casca-Carço’ é usada mais freqüentemente em simulações no estado sólido. A partir disso, será utilizada nesta dissertação a expressão ‘Modelo Casca-Carço’.

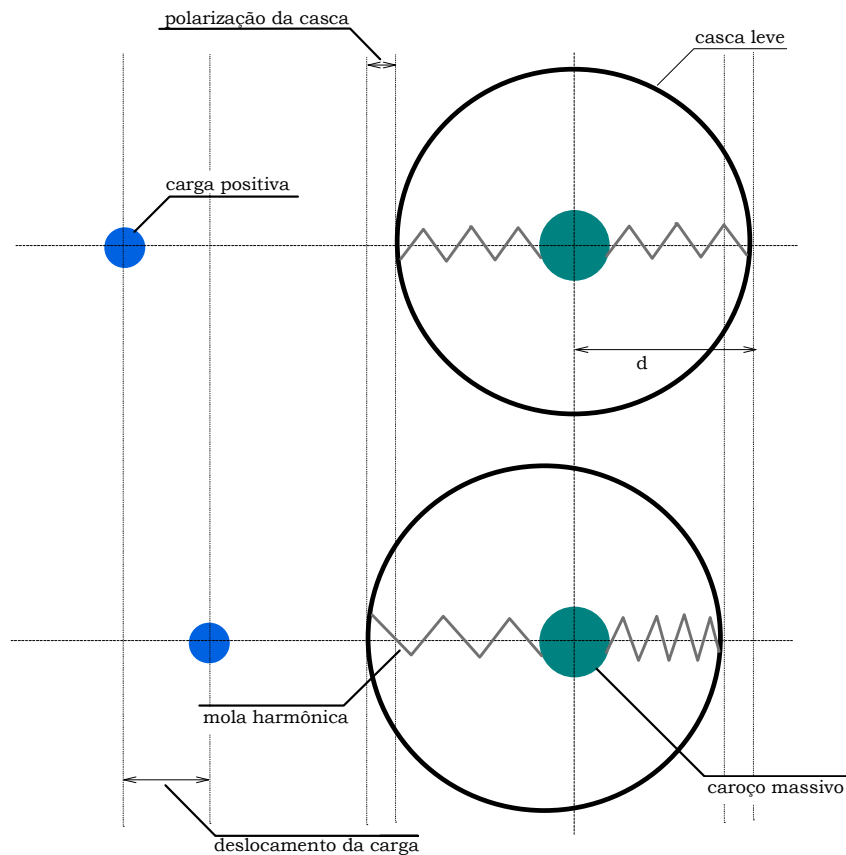


Figura 5: Representação esquemática o modelo casca-carço. Desenho fora de escala (o deslocamento d entre as cargas é muito menor que o raio atômico).

Nomeando-se o caroço e a casca com carga positiva ($X.e$) e negativa ($Y.e$), respectivamente, tais que a soma de ambos equivale à carga do íon ($(X + Y).e$), a polarizabilidade de um íon isolado, α_e , é dada por

$$\alpha_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Y^2}{k} \right) \quad (10)$$

onde Y é a carga da casca em unidades eletrônicas de carga, ϵ_0 é a permissibilidade do vácuo. α_e e k são representadas nas unidades Å^3 e eVÅ^{-2} , respectivamente. Entre as aproximações feitas neste modelo, pode-se destacar (1) a representação da densidade eletrônica de carga com cargas pontuais e/ou dipolos, (2) a suposição de uma polarizabilidade eletrostática isotrópica.

A carga e a constante de mola determinam a polarizabilidade do átomo e, portanto, estes parâmetros são freqüentemente obtidos de valores experimentais, tais como constantes

elásticas e dielétricas [54]. O modelo casca-carço tem sido usado com sucesso em uma ampla variedade de sistemas. O grande número de aplicações está relacionado a materiais iônicos [57,58,59,60,61], em especial sistemas como haletos alcalinos [62] e óxidos [63,64].

2.3 Dinâmica de Rede Quasi-Harmônica

Os átomos nos sólidos cristalinos estão arrançados em uma configuração ordenada e simétrica chamada estrutura cristalina [65]. Estes átomos estão constantemente vibrando com frequências muito altas e com amplitudes relativamente pequenas, mesmo em temperaturas próximas a zero Kelvin - uma consequência do princípio de incerteza de Heisenberg³, denominada energia de ponto zero [66]. Ao invés de serem independentes umas das outras, as vibrações de átomos adjacentes estão conectadas entre si em função das interações entre os átomos [67].

Em um sólido não-metálico cristalino ideal, as vibrações dos átomos são as principais responsáveis pela condução do calor ao longo do sólido e se propagam com a velocidade (em média) do som [68]. Em uma visão clássica, os átomos de um cristal são considerados unidos uns aos outros por molas harmônicas (veja **Figura 6**).

³ A energia cinética de um corpo não pode ser menor que um valor mínimo. A existência desta energia de ponto zero é uma consequência direta do princípio de Incerteza de Heisenberg. Desde que energia e tempo sejam variáveis conjugadas, nós podemos escrever o princípio de incerteza na forma: $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$, onde Δt é o intervalo de tempo mínimo necessário para mensurar a energia com uma precisão ΔE .

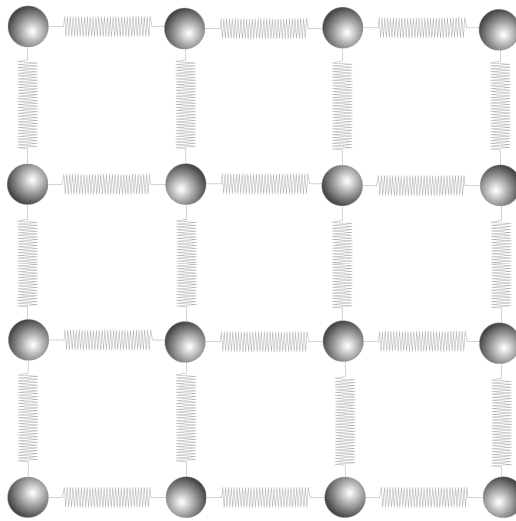


Figura 6: Representação de um cristal em que seus átomos estão ligados por molas harmônicas.

A dinâmica do cristal é analisada em termos de combinações lineares de ‘modos normais de vibração’. Um modo normal de vibração é expresso como uma onda, de forma $A \exp[i(q \cdot r - \omega t)]$, onde q mostra a direção de propagação, ω é a frequência angular e A é a amplitude de vibração da onda. O número de modos deve ser igual aos graus de liberdade do sistema, ou seja, três vezes o número de partículas.

A energia dos modos normais não pode assumir qualquer valor, ou seja, é quantizada: para um modo q a energia é: $(n_q + 1/2)\hbar\omega(q)$, onde $n_q = 0, 1, 2, \dots$. O *quantum* de energia $\hbar\omega(q)$ é associado a uma excitação elementar chamada de ‘fônon’. Então, o fônon pode ser considerado um *quantum* de energia vibracional do cristal. De forma análoga aos fótons nas ondas eletromagnéticas, os fônons freqüentemente são considerados os modos normais de vibração na rede com caráter discreto e não contínuo [69].

Nos cálculos em Dinâmica de Rede, deseja-se encontrar os modos normais dos cristais, ou seja, busca-se calcular as energias (ou frequências) ω de fônons que não interagem entre si como função de seus vetores de onda q . A relação entre ω e q , isto é, $\omega = \omega(q)$ é chamada de ‘dispersão de fônon’. Para os cálculos destes, vejamos as aproximações que usualmente podem ser feitas.

Na Dinâmica de Rede Harmônica (DRH), não se considera a interação entre fônons e a energia potencial pode ser aproximada a uma parábola. Para entender esta condição, vamos assumir que a energia potencial total de um cristal pode ser expressa em termos de PI. Da

mesma forma que para metais e gases raros sólidos, PI podem ser razoavelmente bem expressos em termos de pares de interação (ou interações de dois corpos) para cristais fortemente ligados (e.g.: em ligações covalentes de semicondutores), considerando-se menos importantes que as interações de três ou mais corpos. Estas interações de múltiplos corpos, portanto, podem ser simplificadas pelo somatório das contribuições envolvendo dois corpos apenas [70].

Considerando-se o termo potencial de dois corpos, $U(r)$, onde r é a separação interatômica entre o par de átomos, pode-se chegar ao desenho de um potencial interatômico, o qual é geralmente semelhante ao presente na **Figura 7**.

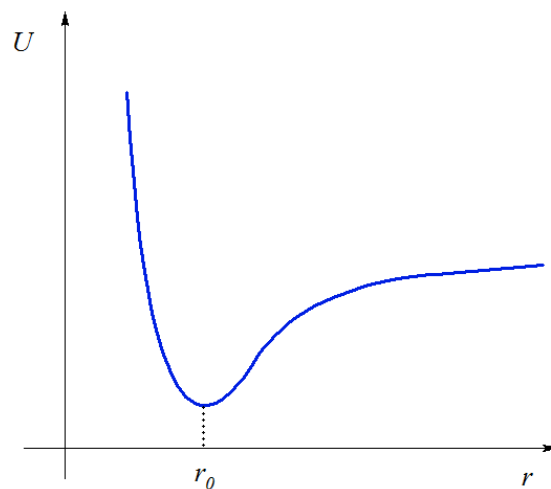


Figura 7: Representação de um potencial interatômico de dois corpos típico. Na figura, r_0 é a distância de equilíbrio interatômica. A forma de U próxima da distância de equilíbrio pode ser aproximada a uma parábola.

Contudo, $U(r)$ pode ser expandido em uma série de Taylor, destacando a energia relativa a pequenos deslocamentos $x = r - r_0$ perto do mínimo r_0

$$U = U(r_0) + \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}\right)_0 x^2 + \dots \quad (11)$$

O primeiro termo da (11) é uma constante e não tem importância para problemas dinâmicos. O segundo representa a força entre os átomos que tende a se anular na configuração de equilíbrio. Então, o primeiro termo importante é o termo quadrático no deslocamento x , o que é conhecido como Aproximação Harmônica (AH). Então, a função potencial tem, em regiões próximas ao equilíbrio, uma forma de parábola (veja **Figura 8**) e a distância média entre os átomos será independente da temperatura na AH. Embora os átomos estejam mais próximos do

equilíbrio em baixas temperaturas e longe dele em temperaturas mais elevadas, o valor médio de x , $\langle x \rangle$ será independente da temperatura.

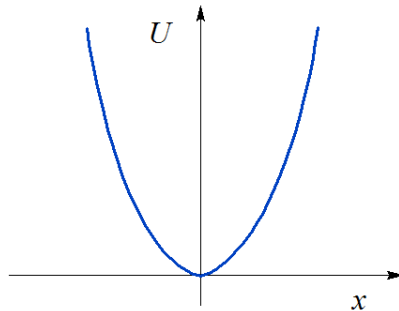


Figura 8: Representação unidimensional de um potencial harmônico em região próxima ao equilíbrio.

Quando a estrutura é aquecida, há um aumento da probabilidade de excitação e surgimento de fônons de alta energia e mais átomos estarão vibrando longe do estado de equilíbrio. Se a estrutura fosse perfeitamente harmônica, os fônons levariam o calor perfeitamente, sem resistência ao fluxo, e a condutividade térmica seria então infinita. A oscilação harmônica também não explica certas propriedades, como a expansão térmica [71]. Portanto, este comportamento puramente harmônico, claramente, não está de acordo com as observações experimentais de sólidos não metálicos. Então, é possível concluir que este descompasso entre teoria e prática é devido à existência de termos anarmônicos na expressão do potencial em função dos deslocamentos interatômicos, bem como da existência de colisões entre os fônons [72].

Uma melhor representação do potencial interatômico em função de x é

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4 \quad (12)$$

onde c , g e $f > 0$. O primeiro termo da (12) representa o potencial harmônico. O segundo a assimetria da repulsão mútua e o terceiro o ‘amacramento’ das vibrações de grande amplitude. No segundo termo, $\langle x \rangle$ é diretamente proporcional à temperatura e, desta forma, em temperaturas mais elevadas, a assimetria do potencial conduz a valores maiores da distância de separação interatômica. Este aumento em $\langle x \rangle$ é um dos fatores que explicam a expansão térmica nos sólidos [73].

Para garantir o caráter harmônico da energia potencial próxima do equilíbrio, os fônons devem ser considerados independentes uns dos outros. Porém, as vibrações em um cris-

tal real não são puramente harmônicas e um dos motivos para que ocorra esta anarmocidade da estrutura é a interação entre fônons, a qual passa a ter maior importância com o aumento da temperatura. Nesta AH, portanto, não há interação entre fônons e a energia livre vibracional pode ser expressa analiticamente pela frequência de fônons. Contudo, na medida em que a temperatura do sistema aumenta, a AH perde a eficácia, pois mesmo em baixas temperaturas a probabilidade de ocorrerem interações entre fônons é muito grande. Surgem então outras aproximações alternativas e, dentre as muitas disponíveis, iremos nos deter na Aproximação *Quasi-Harmônica* (AQH), utilizada nos cálculos desta dissertação.

De acordo com a termodinâmica, se um sistema é mantido a uma temperatura T e sob uma pressão constante P (ou seja, tendo T e P como variáveis independentes), o estado de equilíbrio é aquele que minimiza a energia livre de Gibbs (descrita em detalhes no Apêndice desta dissertação)

$$G(x, P, T) = E(x) + PV + F_{vib}(x, T) \quad (13)$$

onde $E(x)$ é a energia potencial obtida pelo somatório dos PI sobre todos os átomos do cristal, PV é o produto pressão x volume da cela unitária e F_{vib} é a energia livre de Helmholtz vibracional. Para um cristal perfeito, os únicos graus internos de liberdade são as vibrações, ou seja, $S = S_{vib}$ (a entropia do cristal tem origem puramente vibracional). Esta configuração de parâmetros na (13), reunida no vetor de configuração x , contempla todas as informações geométricas relevantes para uma dada estrutura cristalina [74].

Um cálculo estatístico rigoroso de F_{vib} requer o conhecimento dos níveis vibracionais exatos. A interação intrínseca de fônons é muito complexa e muda com temperatura, o que justifica a dificuldade de incluir estas contribuições anarmônicas no cálculo da energia livre. Principalmente em função disto, é habitual em simulações computacionais [75,76] com PI utilizar o método conhecido como Dinâmica de Rede *Quasi-Harmônica* (DRQH) [77]

$$F_{vib}(x, T) = \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{2} \hbar \omega + k_b T \ln(1 - e^{-\hbar \omega / k_b T}) \right] g(x, \omega) d\omega \quad (14)$$

onde $g(x, \omega)$ é densidade de estados de fônons.

A essência da DRQH é que ela pressupõe que as frequências vibracionais possam ser determinadas como se os átomos vibrassem harmonicamente enquanto os parâmetros de rede da cela unitária são ajustados para minimizar a energia livre [79,180]. Neste tipo de aproximação, é assumido que o sólido comporta-se harmonicamente em cada volume, mas as frequências de fônons dependem do volume.

A DRQH, como qualquer outro método de simulação computacional, tem limitações. A precisão de seus resultados diminui com o aumento da amplitude de vibração, ou seja, em altas temperaturas, nas quais os efeitos anarmônicos de vibração já não podem ser mais desprezados [78]. Recomenda-se a utilização desta aproximação em simulações computacionais para temperaturas de aproximadamente a metade ou dois terços da respectiva temperatura de fusão do material estudado [79]. A título de exemplo, em um trabalho de simulação computacional com óxido de magnésio mostrou-se que a AQH é válida até dois terços da temperatura de fusão da substância ($T_{\text{Fusão MgO}} = 3100 \text{ K}$) [80].

Uma vantagem da DRQH é que, para uma dada temperatura, altas pressões correspondem a uma diminuição na distância interatômica. Com isto, as amplitudes de vibração tendem a se colapsar na DRQH, o que oferece uma importante aplicação envolvendo o estudo de estruturas submetidas a altas pressões [81,82].

A $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ é metaestável e decompõe-se em seus óxidos constituintes (ZrO_2 e WO_3) em temperaturas superiores a 1050 K [97]. Como a faixa de interesse neste trabalho é de 0 K a 300 K, a mesma encontra-se dentro do valor de temperatura limite válido para a técnica de DRQH.

2.3.1 Minimização da Energia Livre de Gibbs

No programa GULP encontram-se as derivadas analíticas da energia livre [83] e, com isto, há basicamente duas técnicas de minimização da energia livre usando DRQH. A primeira é a FFEM (*Full Free Energy Minimization* ou Minimização da Energia Livre Completa) e a segunda é conhecida como Aproximação ZSIZA (*Zero Static Internal Stress Approximation* ou Aproximação de Tensão Interna Estática Zero). O potencial termodinâmico de Gibbs (G) pode ser definido como a soma das contribuições estática e vibracional

$$G = G_{\text{est}} + G_{\text{vib}} \quad (15)$$

e as coordenadas geométricas se dividem em internas, ε^{int} (e.g.: posições atômicas), e externas, ε^{ext} (e.g.: parâmetro de rede). No método FFEM a estrutura de equilíbrio é aquela para a qual

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon_l^{\text{ext}}} \right) = \left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon_k^{\text{int}}} \right) = 0. \quad (16)$$

ou seja, ambas as coordenadas, internas e externas, são consideradas no cálculo da energia livre. Embora as derivadas da G_{est} sejam fáceis de se calcular analiticamente, o cálculo de G_{vib} é bastante custoso [75]. Devido a isto, pode-se optar por outro método, a aproximação ZSISA [84], no qual a condição de equilíbrio é

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon_l^{\text{ext}}} \right) = \left(\frac{\partial G_{\text{ext}}}{\partial \varepsilon_k^{\text{int}}} \right) = 0, \quad (17)$$

ou seja, a energia livre de Gibbs é minimizada em termos dos parâmetros de rede, enquanto mantém-se os graus internos de liberdade (posições atômicas) em um mínimo de energia interna. Este método reproduz bons resultados recentemente na investigação de constantes elásticas [85,86] e ETN [33,34]. Como a livre de Gibbs é definida por

$$G = F + PV, \quad (18)$$

para pressões iguais a zero (ou mesmo, de maneira aproximada, à pressão ambiente, condição dos cálculos nesta dissertação), a energia livre de Gibbs é igual à energia livre de Helmholtz.

2.4 Expansão Térmica Negativa

A expansão térmica é a resposta que o material produz ao sofrer uma variação de temperatura [69]. Normalmente, o comportamento esperado em sólidos, líquidos e gases é de expansão térmica positiva quando aquecidos. Isto ocorre porque o aumento da temperatura resulta em uma maior amplitude de vibração, que por sua vez conduz a uma maior distância interatômica [87]. Mas há exceções a este modelo, pois existem materiais com expansão térmica muito próxima de zero [88,89] e que diminuem de volume quando submetidos a um aumento de temperatura, ou seja, exibem Expansão Térmica Negativa (ETN) [90]. Provavelmente o

exemplo mais familiar de ETN no cotidiano é a água, que aumenta sua densidade entre 0 a 4 °C, fenômeno que é crucial para a preservação da vida aquática em ambientes com temperaturas baixas [91].

Boa parte da expansão térmica nos materiais é explicada a partir da assimetria do potencial interatômico [92]. Nos materiais cristalinos, ela se apresenta de duas formas: isotrópica e anisotrópica [93]. Na expansão isotrópica, o material expande ou contrai com a mesma magnitude em todas as direções quando aquecido ou resfriado. O coeficiente volumétrico de expansão térmica, α_v , estando o material submetido a uma pressão constante P , é definido como:

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (19)$$

onde V é o volume e T é a temperatura. Já a expansão anisotrópica não ocorre igualmente em todas as direções, podendo haver contrações ou expansões de diferentes magnitudes e em diferentes direções, ou seja, neste caso a mensuração da expansão térmica deve levar em consideração a direção cristalográfica.

O coeficiente de expansão térmica linear, α_L , é obtido pela seguinte relação:

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \quad (20)$$

onde L é a dimensão linear da amostra ao longo de certa direção. Materiais com ETN possuem, portanto, valores para α_v ou α_L negativos, caracterizando materiais como expansão térmica negativa isotrópica e anisotrópica, respectivamente. Uma relação trazendo alguns materiais com seus respectivos α_L médios em um intervalo de temperatura encontra-se na **Tabela 1**.

Tabela 1: Coeficientes de expansão térmica de alguns materiais. Note que o valor de α_L é fortemente dependente da temperatura. Reproduzido de [92].

Material	α_L ($\times 10^{-6}$)/K ⁻¹	T/K
Si	2,45	373-223
Cu	16,64	293
Gelo	-5	45
Gelo	0	63
Gelo	55	250
NaCl	39,6	293
α -Quartzo	42	223-373
β -Quartzo	0	575-1000
Invar	0,07	278-303
NaTi ₂ (PO ₄) ₃	4,2	300-1000
NbZr(PO ₄) ₃	-2,3	300-1000
ZrW ₂ O ₈	-9,1	0-300
ZrV ₂ O ₇	-7,1	400-500
Sc ₂ (WO ₄) ₃	-2,2	10-450

Na literatura o termo “anômalo” é comumente utilizado para caracterizar materiais com ETN. O fato do material se contrair quando aquecido não pode ser confundido com qualquer tipo de violação de algum conjunto de leis da física, mas tão somente um comportamento possível e que se revela em maior ou menor grau em alguns materiais [71].

Os materiais que exibem ETN e que são tecnológica/cientificamente importantes podem ser divididos em três famílias: (i) Família ZrW₂O₈, (ii) Família AM₂O₇ (A = U, Th, Zr, Hf, Sn; M = P, V) e (iii) Zeólitas e similares. Eles exibem esta importância pelo fato de apresentarem ETN geralmente em grandes faixas de temperatura. Sugerimos duas referências com detalhes a respeito destas famílias [93,94]. Nesta dissertação, nos deteremos no estudo tungstato de zircônio (ZrW₂O₈).

2.4.1 Tungstato de Zircônio

Descoberto em 1959 quando se tentava estabilizar a estrutura cristalina da zircônia pela adição de cátions, após adicionar o cátion tungstênio na forma WO₃ [95] obteve-se pela primeira vez o Tungstato de Zircônio, ZrW₂O₈, material com um grande potencial de utilização tecnológica quando se fala em materiais com ETN. Depois de passados quase dez anos de sua síntese, em 1968 se descobriu que ele possuía esta propriedade [96].

Mais recentemente, em 1996, este composto voltou a chamar a atenção da comunidade científica ao se demonstrar que ele possuía ETN, isotrópica, em uma ampla faixa de tempera-

tura (0,3 a 1050 K) (veja **Figura 9**) [97]. Em condições ambientes, é um composto cúbico, fase denominada α , grupo espacial $P2_13$, com um coeficiente de expansão térmica linear de $-9,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 2 e 350 K [142]. Logo depois, em 1998, descobriu-se que ele amorfizava quando submetido a pressões entre 1,5 e 3,5 GPa, fase esta que fica retida após alívio da pressão [98,99].

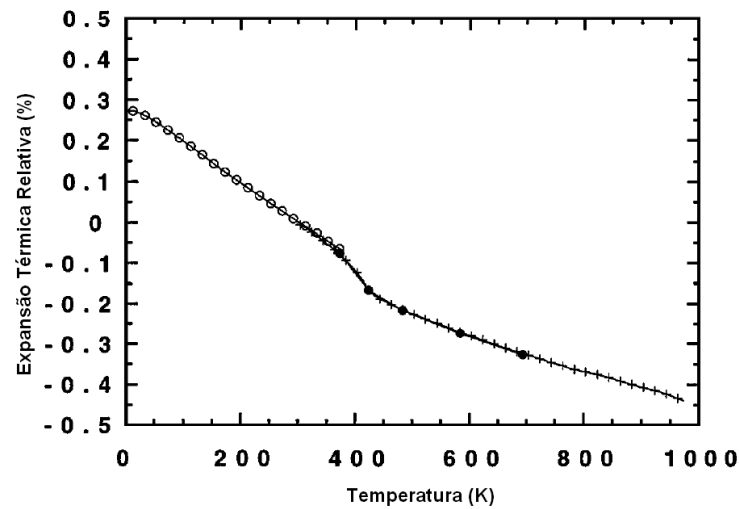


Figura 9: Expansão térmica relativa em função da temperatura no ZrW_2O_8 . Os círculos vazios e cheios são provenientes de dados de dilatometria e difração de nêutrons, respectivamente. A mudança de comportamento em torno de 400 K deve-se a mudança de fase $\alpha \rightarrow \beta$. Reproduzido de [100].

A $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ (veja **Figura 10**) é retida metaestavelmente a partir de um resfriamento rápido. Sua estabilidade termodinâmica se dá entre 1380 e 1530 K e possui uma barreira relativamente alta de ativação de decomposição, a qual se inicia em valores de temperatura acima de 1050 K [100,101].

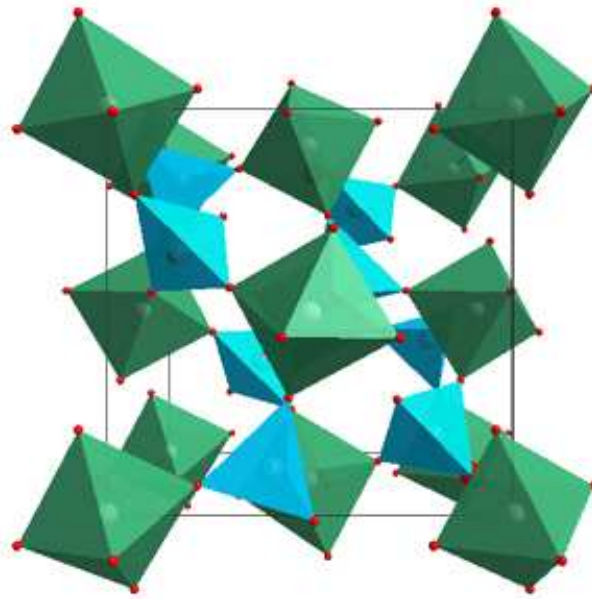


Figura 10: Representação esquemática da estrutura da α -ZrW₂O₈ com octaedros de ZrO₆ e tetraedros de WO₄ [97].

A α -ZrW₂O₈ pode ser descrita como um arranjo tridimensional de octaedros de ZrO₆ e tetraedros WO₄ que compartilham os vértices. Em cada tetraedro WO₄, um dos átomos de oxigênio não está ligado ao átomo de zircônio vizinho, ou seja, um dos vértices do tetraedro WO₄ não é compartilhado, o que dá a esta estrutura um elevado grau de flexibilidade. O átomo de oxigênio da ligação W-O que não é compartilhado é denominado de oxigênio terminal [97].

Além da incomum ETN, este material possui um anômalo decréscimo no módulo volumétrico adiabático quando aquecido (cerca de 40 % de 0 K a 300 K) [102,118], conforme mostra a **Tabela 2**.

Tabela 2: Constantes elásticas (C_{xx}) e módulo volumétrico (B) em função da temperatura (T) para a α -ZrW₂O₈. Reproduzido de [118].

T (K)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)
300	128,4	47,5	27,4	74,5
0	161,8	75,5	29,4	104,3

Os valores para o tensor de elasticidade foram obtidos por espectroscopia ressonante de ultrassom (*Resonant Ultrasound Spectroscopy* –RUS na língua inglesa) adiabaticamente, da mesma forma que o GULP calcula [103].

Outra anomalia deste composto está relacionada com a recristalização endotérmica na transição amorfo \rightarrow α - ZrW_2O_8 [104]. Um quadro resumindo as transições das fases do ZrW_2O_8 pode ser visto na **Figura 11**.

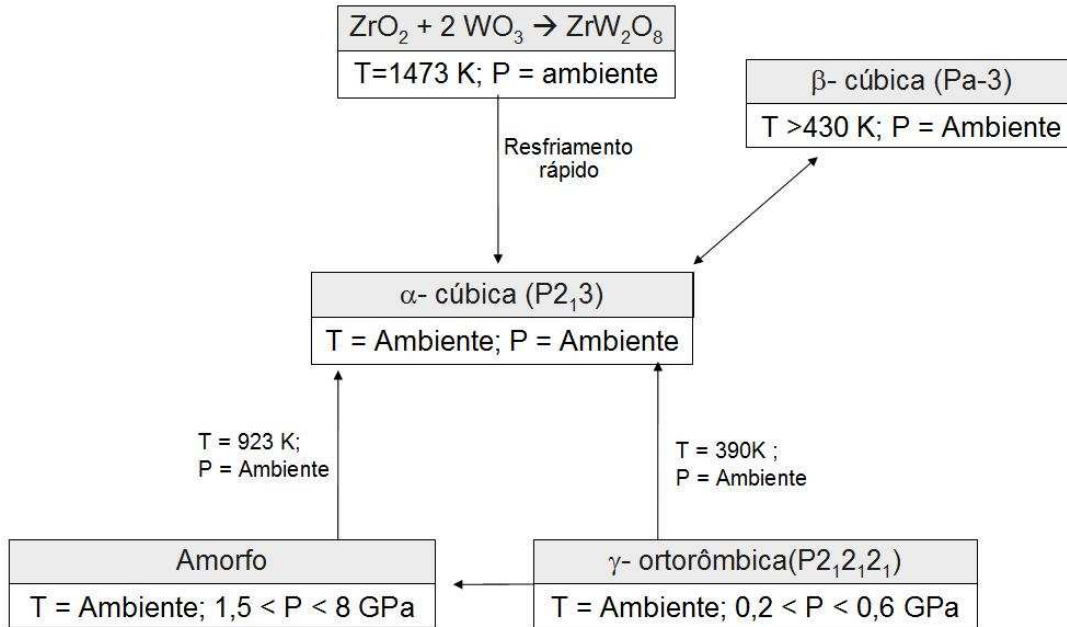


Figura 11: Fases e transições de fase do ZrW_2O_8 .

Sobre o aspecto da aplicação, uma das potencialidades do ZrW_2O_8 foi demonstrada recentemente através da produção de uma combinação de fases do composto na produção de um material com expansão térmica sintonizável apenas pela variação de temperatura à mistura de fases [105] e em um compósito [106]. Outra aplicação diz respeito à gravação magnética em discos rígidos, onde o composto pode ser utilizado para reduzir a protusão térmica dos pólos em gravação magnética [107].

A ETN na α - ZrW_2O_8 tem sido atribuída aos modos vibracionais transversais de baixa energia da ligação Zr-O-W [97,100]. A existência de poliedros rígidos de WO_4 e ZrO_6 ligados através de seus vértices faz com que haja vibrações transversais do oxigênio na ligação Zr-O-W que, com o aumento da amplitude, provoca uma diminuição da distância entre os metais [143]. Este tipo de movimento onde os poliedros de primeira coordenação podem rotacionar sem distorcer é chamado de ‘Modos de Unidades Rígidas’, MURs (ou *RUMs* na língua inglesa) [108].

No modelo de MURs é assumido que as unidades de estrutura local podem ser tratadas como corpos rígidos e as dinâmicas de baixa energia são determinadas por seus movimentos

de rotação e translação, condição facilitada por ligações flexíveis entre os vértices dos poliedros. Este modelo é apropriado se as energias requeridas para distorcer um poliedro são significativamente maiores que aquelas requeridas para girá-los [112]. Para maiores detalhes sobre o mecanismo de ETN através do modelo de RUMs sugerimos um artigo de revisão sobre o tema [92].

Apesar destes estudos a respeito do ZrW_2O_8 , o mecanismo microscópico da ETN ainda é motivo de controvérsia na literatura científica. Os aspectos principais da controvérsia referem-se à compressibilidade poliedros de ZrO_6 e WO_4 , além da relativa rigidez do vínculo Zr-O-W [109,110,111,112] bem como diferentes octaedros de ZrO_6 e sua relação com a ETN [113]. Outra controvérsia está relacionada aos modos de energia que contribuem para a ETN [114,115,116].

Um estudo recente por meio de cálculos *ab initio* no limite atômico (0 K) [117] avaliou o efeito da pressão sobre a estrutura, a fim de explorar a relativa dureza do vínculo Zr-O-W bem como a natureza das ligações Zr-O e W-O, aspectos chave na controvérsia a cerca do mecanismo de ETN da α - ZrW_2O_8 . Com aplicação de pressão os átomos tendem a se reorganizar seguindo um caminho de mínima energia. Os cálculos *ab initio* no estudo referido revelaram um pronunciado caráter covalente na ligação W-O em comparação a ligação Zr-O, a qual demonstrou ser fortemente iônica, conforme já havia sido verificado experimentalmente [118]. Esta rigidez está relacionada com a compressibilidade dos poliedros, que é maior nos de ZrO_6 e menor nos WO_4 . A dureza relativa das ligações atômicas (e vínculos) pode ser classificada em relação à compressibilidade das ligações, que decresce de acordo com a seqüência $W-O > Zr...W > Zr-O$.

Em relação ao vínculo Zr-O-W, os conjuntos Zr-O1-W1 e Zr-O2-W2 possuem ângulos diferentes (159° e 175° , respectivamente). Embora o ângulo entre as ligações em Zr-O2-W2 permaneça praticamente inalterado com o aumento da pressão, o vínculo Zr-O1-W1 curva-se muito mais facilmente. Por fim, os autores sugerem que a controvérsia acerca do mecanismo de ETN na α - ZrW_2O_8 deve-se, pelo menos em parte, ao fato dos dados obtidos por XAFS (*X-ray Absorption Fine Structure*) e por espalhamento total de nêutrons só fornecerem informações sobre a média local da estrutura ao redor dos átomos de tungstênio, ou seja, não fazem distinção entre W1 e W2, os quais possuem mecanismos de compressão distintos.

No que segue, iremos explorar a viabilidade da aplicação de PI no cálculo das propriedades elásticas da α -ZrW₂O₈ e sua dependência com a temperatura.

3 Metodologia

3.1 Forma dos potenciais interatômicos

A obtenção de um PI para a reprodução da ETN e propriedades termodinâmicas da α -ZrW₂O₈ começa pela determinação da forma do potencial. A ICA entre os metais e o oxigênio, M-O (Zr-O e W-O) a uma distância máxima de 12 Å, foi modelada pelo potencial de Buckingham [49]

$$\phi_{ij}^{Buck} = Ae^{\frac{r_{ij}}{\rho}} - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (21)$$

onde os parâmetros A , ρ e C devem ser determinados. Neste tipo de interação M-O, o parâmetro C foi definido igual a zero devido ao fato de se poder desprezar a força de Wan der Waals entre estes átomos. Como parâmetros iniciais, foram utilizados dados da literatura para as interações Zr-O e W-O [119,120]. Os parâmetros iniciais do potencial de Buckingham para a interação O-O a uma distância máxima de 12 Å e a constante de mola para a interação Casca-Caroço para o oxigênio foram obtidos do artigo de Timothy *et al* [31], que levaram a ótimos resultados na reprodução do parâmetro de rede e constantes elásticas de vários óxidos binários e ternários. Utilizou-se um fator de integração da zona de Brillouin igual a 5 em todos os cálculos com PI propostos por nós nesta dissertação.

Para descrever a ICA dos pares W-O mais próximos (até 2,0 Å), em complemento ao potencial de Buckingham, foi aplicada a forma analítica do Potencial Covalente Exponencial (COVEXP), usada em ligações de caráter covalentes

$$\phi_{ij}^{COVEXP} = -D_{ij} \exp\left(-\frac{n(r-r_0)^2}{2r}\right) \quad (22)$$

onde os parâmetros D , n e r_0 devem ser especificados. O caráter covalente da interação W-O em relação à interação Zr-O, tipicamente iônica, já foi evidenciada através de resultados experimentais [118] e também através de cálculos *ab initio* [117]. Os valores iniciais dos parâmetros D , n e r_0 foram obtidos do potencial de Mittal e Chaplot [145].

Para representar a polarizabilidade do oxigênio foi utilizado o modelo Casca-Carço [55]. As posições iniciais das cascas foram escolhidas, arbitrariamente, coincidindo com as posições dos respectivos caroços. Utilizaram-se cargas formais para os metais e no oxigênio uma distribuição da carga entre a casca e o caroço. Os potenciais utilizados e os parâmetros de partida estão na **Figura 12**.

Zr-O; W-O; O-O				W-O	
$\phi^{Buck}_{ij} = Ae^{\frac{r_{ij}}{\rho}} - \frac{C}{r_{ij}^6}$				$V(r) = -D \exp[-n(r-r_0)^2/(2r)]$	
				$D = 5.0 \text{ eV}; n = 29.4 \text{ \AA}^{-1}; r_0 = 1.79 \text{ \AA}$	
Par de ions	A	ρ	C	Core-Shell no Oxigênio	Cargas
Zr core O shell	1480.790940	0.331303	0	$V(r) = \frac{1}{2} kx^2$ $k = 74.92 \text{ eV \AA}^{-2}$	Zr core 4.0
W core O shell	968.029851	0.376754	0		W core 6.0
O shell O shell	25.409947	0.693737	32.32		O core 0.513
					O shell -2.513

Figura 12: Potenciais e parâmetros de partida para obtenção do potencial interatômico do α -ZrW₂O₈.

Fez-se uso de potenciais de três corpos intra e interpoliedros, tais como O-Zr-O, O-W-O (intrapoliedros) e Zr-O1-W1 e Zr-O2-W2 (interpoliedros). No caso dos termos de três corpos intrapoliedros, usou-se a forma harmônica do potencial, e para os interpoliedros, a forma anarmônica. Os inter e intrapoliedros referidos podem ser vistos na **Figura 13**.

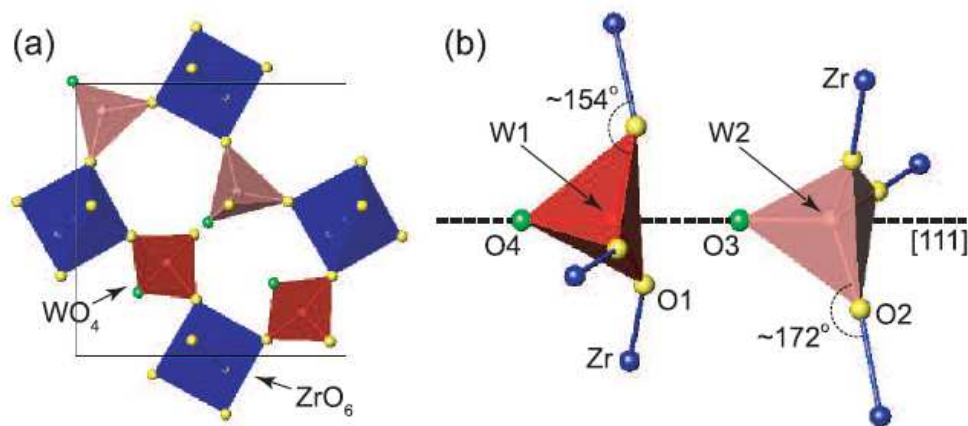


Figura 13: Diagrama esquemático da estrutura do α -ZrW₂O₈. Em (a) temos em destaques poliedros de WO₄ e ZrO₆ e em (b) os ângulos interpoliedros de Zr-O1-W1 e Zr-O2-W2 [112].

O potencial de três corpos harmônico intrapoliedro utilizado foi

$$U_{ijk}^{three}(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{three} [\theta_{ijk} - \theta_0]^2 \quad (23)$$

onde θ_{ijk} é o ângulo entre os átomos i, j e k e k_{three} é a constante de força. O ângulo de equilíbrio, θ_0 , para o octaedro de ZrO_6 é de $\sim 90^\circ$, já para tetraedro de WO_4 é de $\sim 109,47^\circ$. O potencial de três corpos interpoliedros anarmônico utilizado foi

$$U_{ijk}^{harmonic}(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{three} [\theta_{ijk} - \theta_0]^2 + \frac{1}{6} k_3 [\theta_{ijk} - \theta_0]^3 \quad (24)$$

onde o ângulo de equilíbrio, θ_0 , é de $\sim 154^\circ$ em Zr-O1-W1 e $\sim 172^\circ$ em Zr-O2-W2.

Foram propostos quatro conjuntos de PI com diferentes descrições analíticas das interações atômicas. Os conjuntos propostos estão discriminados na **Tabela 3**.

Tabela 3: As quatro formas de PI utilizados.

<i>Conjunto de Potenciais</i>	<i>Buckingham</i>	<i>COVEXP</i>	<i>Cargas (Core/Shell)</i>	<i>Constante de mola (modelo Core-Shell)</i>	<i>Três corpos Harmônico</i>	<i>Três corpos Anarmônico</i>
A	Zr-O W-O O-O	W-O	Zr Core W Core O1 Core/Shell O2 Core/Shell O3 Core/Shell O4 Core/Shell	O	-	-
B	Zr-O W-O O-O	W1-O1 W1-O4 W2-O2 W2-O3	Zr Core W1 Core W2 Core O1 Core/Shell O2 Core/Shell O3 Core/Shell O4 Core/Shell	O1 O2 O3 O4	O-Zr-O O-W-O	Zr-O1-W1 Zr-O2-W2
C	Zr-O Zr-Zr Zr-W W-O W-W O-O	W1-O1 W1-O4 W2-O2 W2-O3	Zr Core W1 Core W2 Core O1 Core/Shell O2 Core/Shell O3 Core/Shell O4 Core/Shell	O1 O2 O3 O4	-	-
D	Zr-O W-O O-O	W-O	Zr Core W Core O1 Core/Shell O2 Core/Shell O3 Core/Shell O4 Core/Shell	O	O-Zr-O O-W-O	Zr-O1-W1 Zr-O2-W2

O conjunto A é o mais simples dos propostos aqui e foi utilizado no procedimento de minimização em linha a partir de dados experimentais em conjunto com métodos de minimização do GULP, como Newton-Raphson/BFGS. O conjunto B possui uma discriminação completa entre os átomos de W e O (W1 diferente de W2 e O1 diferente de O2, O3 e O4) no potencial COVEXP, nas molas do modelo *Core-Shell* e nas cargas atômicas. Também foram incluídos os termos de três corpos, tanto intrapoliedros como interpoliedros. O potencial de Buckingham utilizado foi genérico entre M-O e O-O.

O conjunto C assemelha-se muito ao B, com exceção da troca dos potenciais de três corpos inter e intrapoliedros por potenciais de Buckingham entre metais (Zr-Zr, Zr-W e W-

W), fazendo do potencial um conjunto que considera exclusivamente interações de dois corpos.

Por fim, no conjunto D optou-se por formas genéricas de potenciais de Buckingham (Zr-O, W-O e O-O) e COVEXP (W-O), como também nas molas do modelo *Core-Shell* e nas cargas atômicas (uso de cargas formais), mantendo-se os termos de três corpos inter e intrapoliédros. A seguir serão descritos alguns métodos de minimização que, somados com os conjuntos de PI apresentados constituirão nas estratégias realizadas para obtenção dos parâmetros necessários para a reprodução da dependência da temperatura das constantes elásticas da α -ZrW₂O₈.

3.2 Ajuste a partir de dados experimentais com o GULP

O ajuste dos parâmetros a dados experimentais é uma técnica amplamente utilizada em ciência dos materiais. A partir de propriedades do composto, como constantes elásticas, parâmetros de rede e posições atômicas em diferentes temperaturas, é possível ajustar os parâmetros de potenciais a fim de conseguir reproduzir estas propriedades. Fez-se uso desta técnica para a obtenção dos parâmetros com o uso da opção *fitting* e *relax* do GULP, as quais realizam o ajuste dos parâmetros a partir da minimização do Somatório dos Desvios Quadráticos (SDQ) e relaxamento das tensões atômicas a cada ciclo de minimização, respectivamente. Os dados experimentais utilizados estão relacionados na **Tabela 4**. Mais adiante nesta dissertação serão descritos os procedimentos que levaram a obtenção das posições atômicas indicadas.

Tabela 4: Dados experimentais da α -ZrW₂O₈ a 0 K e 300 K utilizados no ajuste dos parâmetros dos potenciais interatômicos. Parâmetro de rede (a), posições atômicas (x,y,z), módulo volumétrico (B) e constantes elásticas (C_{xx})

<i>Propriedades</i>	<i>Experimental</i> <i>(0K)^a</i>	<i>Experimental</i> <i>(300K)^a</i>
a (Å)	9,1800	9,1553
Zr(x,x,x)	0,0013	0,0015
W ₁ (x,x,x)	0,3406	0,3411
W ₂ (x,x,x)	0,6000	0,6004
O ₁ (x)	0,2063	0,2065
O ₁ (y)	0,4393	0,4387
O ₁ (z)	0,4470	0,4472
O ₂ (x)	0,7867	0,7871
O ₂ (y)	0,5681	0,5685
O ₂ (z)	0,5561	0,5565
O ₃ (x,x,x)	0,4919	0,4918
O ₄ (x,x,x)	0,2331	0,2331
	<i>Experimental.</i> <i>(0K)^b</i>	<i>Experimental</i> <i>(300K)^b</i>
B (GPa)	104,3	74,5
C ₁₁ (GPa)	161,8	128,4
C ₁₂ (GPa)	75,5	47,5
C ₄₄ (GPa)	29,4	27,4

a: Regressão linear a partir da ref. [142].

b: Ref. [118]

O procedimento de *fitting* consiste na minimização do SDQ, F , o qual é definido por

$$F = \sum_f w(f_{calc} - f_{obs})^2 \quad (25)$$

onde f_{calc} e f_{obs} são as observáveis calculadas (a partir dos parâmetros obtidos em cada ciclo do ajuste) e experimentais (parâmetro de rede e constantes elásticas a 0 K e 300 K), respectivamente, e w é o fator de peso, o qual foi escolhido de tal forma que todas as propriedades tivessem o mesmo peso durante a minimização. O GULP usa o método de Newton-Raphson para encontrar os parâmetros que minimizem o SDQ, mais especificamente a aproximação BFGS, detalhada no Apêndice desta dissertação.

Durante a minimização do GULP, as mudanças nas estruturas são promovidas pelo vetor gradiente multiplicado pelo inverso da Matriz Hessiana. Em uma combinação onde o gradiente é pequeno, mas o inverso da Matriz Hessiana é grande, pode-se evoluir para uma configuração pior. Para resolver isto, fez-se uso da opção *relax* do programa GULP [209]. Esta opção permite que, a cada ciclo de ajuste, a estrutura possa relaxar. Neste procedimento as posições das cascas em relação aos respectivos caroços, no modelo de polarizabilidade *Core-Shell*, são ajustadas automaticamente a cada ciclo. As propriedades físicas são calculadas, a

cada ciclo do ajuste, para a estrutura de equilíbrio. O algoritmo do GULP BFGS procura os parâmetros que melhor reproduzam as propriedades experimentais informadas, minimizando o SDQ.

3.3 Minimização em linha

Os parâmetros de PI simples entre pares de átomos podem assumir valores que variam muito de um composto para outro e, desta forma, não há a possibilidade da transferabilidade entre substâncias com os mesmos átomos. A **Tabela 5** demonstra a variação nos valores possíveis para as interações Zr-O e W-O de vários trabalhos envolvendo potenciais parametrizados, com e sem o uso do modelo Casca-Carço (*Core-Shell*).

Tabela 5: Parâmetros para o Potencial de Buckingham entre Zr-O e W-O.

<i>Par de átomos</i>	<i>A (eV)</i>	<i>ρ (Å)</i>	<i>C (eV.Å⁶)</i>	<i>Ref.</i>
Zr core O shell	9000000,0	0,1400	0,0	[143]
	1822,0	0,2567	0,0	[145]
Zr core O core	7290,34	0,2610	0,0	[198]
	8000000,0	0,1400	0,0	[121]
	1067,0	0,3764	2,0	[122]
	8769,59	0,2619	4,58	[123]
	1019,42	0,0374	0,0	[124]
	1453,80	0,3500	0,0	[124]
	985,86	0,3760	0,0	[124]
	8769,59	0,2619	0,0	[125]
Zr shel O shell	1502,11	0,3477	5,10	[126]
	1872,50	0,3413	0,0	[127]
	489,19	0,5311	0,0	[128]
	3079,84	0,3166	10,5	[129]
	1479,12	0,3904	110,22	[129]
	1755,84	0,3879	190,69	[129]
	1450,94	0,3268	0,0	[130]
W core O shell	1305,22	0,375	0,0	[143]
	1822,00	0,2632	0,0	[145]
	1689,50	0,2728	0,0	[131]
	1400,82	0,3500	10,0	[132]
	1765,10	0,3370	0,0	[133]
W shell O shell	767,43	0,4386	0,0	[134]
	777,43	0,4386	0,0	[135]
	807,06	0,4081	0,0	[136]
W core O core	3307,50	0,2458	0,0	[137]

O programa GULP não permite um processamento em paralelo e, caso utilizado em apenas um computador, demandaria um tempo impraticável para obtenção dos parâmetros do

PI para o α -ZrW₂O₈ a partir da minimização do SDQ com os métodos de minimização disponíveis no programa GULP. Devido a isto, optou-se pela minimização em linha como uma primeira estratégia de busca por parâmetros para o PI.

O processo de minimização em linha do SDQ foi realizado através de um programa, escrito na linguagem Shell Script [138], que permitiu tanto a paralelização do processamento como também a automatização da minimização, constituindo um processo mais robusto de busca dos parâmetros do potencial. O programa foi desenvolvido com a colaboração de Vanus Gava. O fluxograma da **Figura 14** resume o processo de minimização em linha.

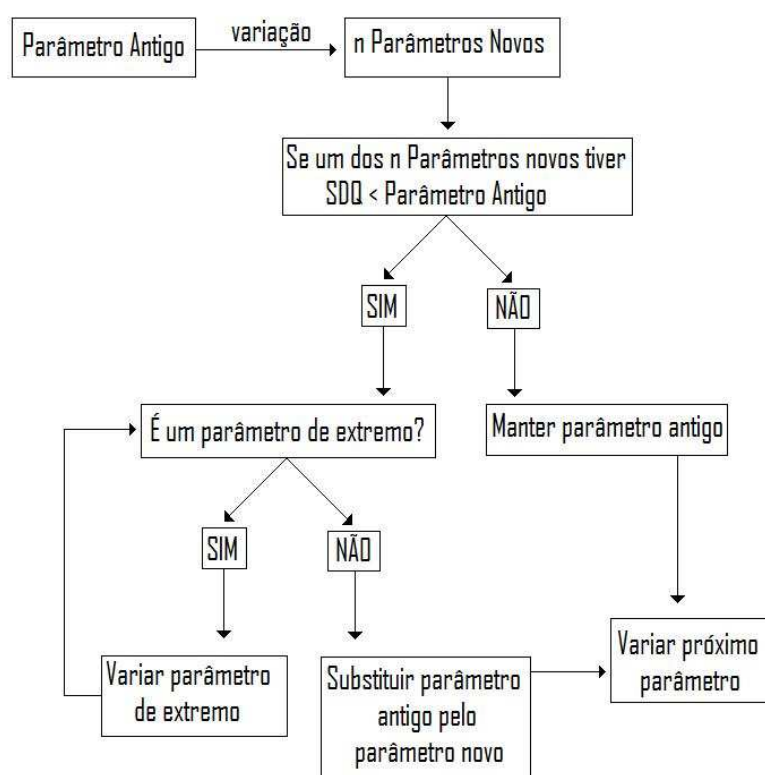


Figura 14: Fluxograma da minimização em linha.

Foram utilizados para os cálculos os *clusters* Hal (12 computadores Pentium IV do Laboratório de Física-UCS) e Polentão (21 computadores Pentium IV do Departamento de Informática-UCS), ambos em ambiente Linux. O programa elaborado para minimização em linha fez cada parâmetro desejado variar em um certo percentual, gerando um número de pontos de acordo com o número de máquinas disponíveis no *cluster*. Cada ponto estava associado a um arquivo que era executado pelo programa GULP, o qual otimiza a estrutura (minimiza-

ção da energia livre) e fornece os valores das propriedades consideradas no SDQ. Cada arquivo gerado diferencia-se dos demais apenas no parâmetro que está sendo variado, caracterizando a minimização em linha.

Após o cálculo dos pontos, avaliava-se o SDQ para cada arquivo gerado através de atribuição de pesos a cada item da soma. Caso um dos arquivos possuísse um SDQ menor que o do parâmetro antigo, avaliava-se preliminarmente se este parâmetro novo era de um extremo. Caso positivo, utilizava-se este como centro de uma segunda variação, até que o ponto de mínimo fugisse de um extremo (ou até um número 'n' de buscas fosse atingido). Caso o novo parâmetro de mínimo encontrado não fosse de extremo, substituía-se o antigo pelo novo e o ciclo continuava com o próximo parâmetro do potencial. A **Figura 15** irá ajudar a compreender a exploração dos pontos de extremos.

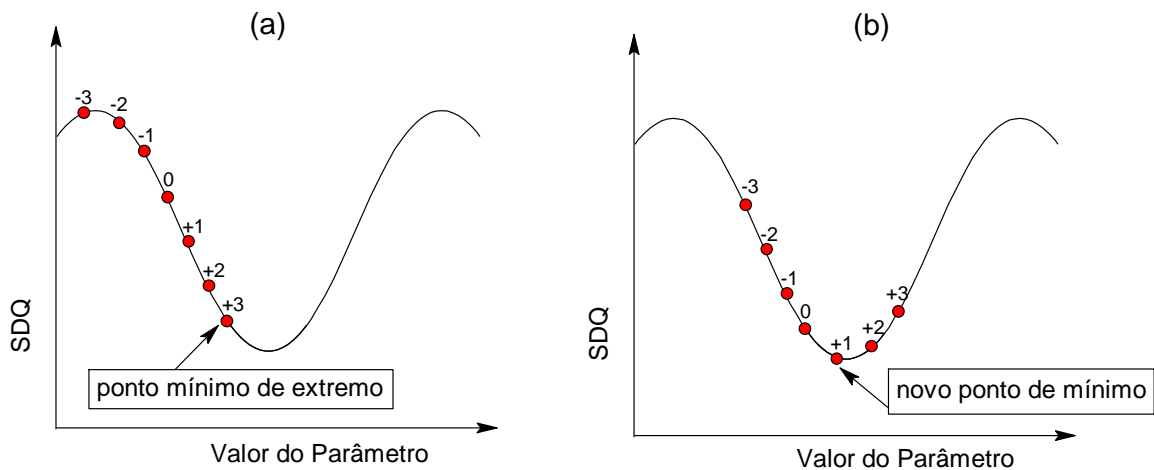


Figura 15: Ilustração do método de exploração de pontos extremos na minimização em linha.

A título de exemplo, vamos supor que uma determinada função a ser minimizada tenha a forma apresentada na **Figura 15**. Em (a) temos uma primeira variação, em que o ponto '0' é variado em um determinado intervalo e gera seis pontos, três maiores e três menores que o original. Nesta primeira variação, observa-se que o ponto de mínimo é o '+3', um ponto de extremo do intervalo. O programa de minimização do SDQ então seleciona este ponto como original e refaz a variação, porém agora partindo deste novo ponto. Como pode ser visto em (b), a nova variação gerou um ponto melhor, +1, sendo este o mínimo da função de exemplo.

A quantidade de vezes que o programa explora pontos de extremidade foi variada ao longo da minimização, dependendo do nível de rugosidade que a função demonstrava. O per-

centual era diminuído automaticamente pelo programa quando todos os pontos originais dos parâmetros em um ciclo (entende por ciclo a variação de todos os parâmetros do potencial) coincidiam com os pontos de mínimo.

Cada arquivo gerado passa por um procedimento de aquecimento gradual. O GULP calcula as propriedades a partir do arquivo com o parâmetro de rede e posições atômicas gerados a 0, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 K. As posições atômicas e parâmetros de rede são calculados partindo-se sempre da estrutura anterior. Os parâmetros de rede das seis temperaturas referidas e as constantes elásticas das estruturas calculadas a 0 K e 300 K fazem parte do cálculo do SDQ.

Optou-se por não utilizar as posições atômicas como integrante do SDQ, pois as distâncias interatômicas em função da temperatura se modificam muito pouco na faixa de temperatura explorada, conforme será visto na seção 4.2 desta dissertação. Os pesos atribuídos a cada uma das propriedades foram variados ao longo da minimização. A fim de garantir que o potencial reproduzisse a ETN, criou-se penalidades que eram aplicadas quando o conjunto de parâmetros propostos levava a expansão térmica positiva em qualquer intervalo de temperatura de 0 a 300 K.

Após conseguir um conjunto de parâmetros que razoavelmente descreviam a estrutura e propriedades elásticas do α -ZrW₂O₈ em cada temperatura (0K e 300K), fez-se uso do recurso de *fitting* do programa GULP, o qual usa algoritmos de minimização local (Newton-Raphson na aproximação BFGS) para encontrar o mínimo de energia. Este último tem uma maior eficiência quando próximos de um valor de mínimo.

3.4 Hipersuperfície de energia a partir de cálculos *ab initio*

A α -ZrW₂O₈ já foi motivo de estudo a partir de cálculos *ab initio* [117], os quais já produziram resultados muito consistentes com os dados experimentais no limite atômico. Criou-se um número significativamente grande de estruturas diferentes entre si (435 estruturas), sendo que em cada uma delas foi modificada aleatoriamente a posição de um átomo, em um intervalo de $\pm 0,4$ Å nas três direções espaciais, da α -ZrW₂O₈. Os cálculos foram feitos com o programa CRYSTAL03 [139]. Para um maior detalhamento dos cálculos *ab initio* para a α -ZrW₂O₈, recomenda-se a referência [117].

Com esta superfície de energia constituída por um conjunto de 435 estruturas e suas respectivas energias internas *ab initio*, fez-se o ajuste dos parâmetros dos potenciais via SDQ das respectivas energias com as calculadas pelo GULP a 0 K. O que diferencia este procedimento do descrito para os dados experimentais é que neste não está se considerando o efeito da temperatura, e por consequência não há AQH e eventuais limitações da mesma. Isto servirá como forma de apontar ou descartar o efeito desta aproximação na reprodução das propriedades elásticas da α -ZrW₂O₈.

3.5 Algoritmos Genéticos

Fez-se o ajuste dos parâmetros dos potenciais a partir de dados experimentais e *ab initio* com a ajuda de um programa escrito em linguagem *Python* que usa Algoritmos Genéticos (AG), o qual foi criado em colaboração com Felipe Jornada, aluno de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da UFRGS. Para testar o AG, a função de Shekel de 16 dimensões [140] foi gerada com onze mínimos aleatórios, os quais eram de duas a cinco vezes menores que o único mínimo global. Cada ciclo de otimização caracterizou-se pela geração de duas populações de 256 indivíduos cada. O mínimo global da função de Shekel foi sistematicamente encontrado após 100 gerações de indivíduos.

Foi criada uma função de aptidão para mensurar o quão bem o conjunto de parâmetros gerados pelo AG reproduziam a estrutura e as propriedades físicas (ou a energia calculada *ab initio*) da α -ZrW₂O₈ de cada estrutura. O AG tem como objetivo minimizar esta função de aptidão, variando os parâmetros dos PI propostos.

Cada execução foi realizada com um par de ambientes, cada um com 256 indivíduos. Foi implementado o elitismo do código de Gray [141], o qual demonstrou-se eficiente para este tipo de abordagem. Definiu-se uma migração a cada 10 gerações, sendo 50 o número de indivíduos que migram por geração. Cada parâmetro é codificado nos genes dentro de certos intervalos pré-definidos de valores. As cargas dos átomos também fazem parte dos parâmetros, tendo a carga do átomo de zircônio como função das outras cargas, de modo a garantir um somatório total de cargas igual a zero. Para um maior detalhamento do método AG, recomenda-se a leitura do Apêndice desta dissertação.

Os cálculos foram realizados no GridUCS, um *cluster* que usa o tempo ocioso de computadores da Universidade de Caxias do Sul para processamento em paralelo de grande desempenho. Foram utilizados entre 200 a 250 computadores, número que variou bastante durante os processamentos devido à disponibilidade dos computadores.

A cada ciclo o AG gera um conjunto de parâmetros para os potenciais propostos formando 256 indivíduos por ambiente. Estes indivíduos constituem os arquivos de entrada do programa GULP, os quais são submetidos às máquinas do GridUCS. Estes arquivos são processados pelo GULP e retornam as propriedades calculadas com o conjunto de parâmetros gerados pelo AG. Cada arquivo é submetido a um aquecimento seqüencial, partindo-se do cálculo da energia interna a 0 K e, com as posições atômicas geradas deste cálculo, faz-se o cálculo da energia livre na aproximação ZSISA para temperaturas superiores a zero, aumentando-se de 50 K em 50 K até 300 K. Então, o SDQ dos valores calculados e experimentais é feita para cada temperatura e avalia-se o escore obtido. No caso do SDQ com energias *ab initio*, os cálculos do GULP foram realizados calculando a energia interna a 0 K.

O AG objetiva minimizar este escore do SDQ, obtendo parâmetros que consigam reproduzir as propriedades. Entre os valores experimentais e calculados estão os parâmetros de rede para todas as temperaturas e as constantes elásticas a 0K e 300K. Os indivíduos com menor soma de quadrados são selecionados para a próxima geração. Atribui-se uma penalidade (que consiste na soma de um valor ao escore final) quando os parâmetros geravam estruturas com expansão térmica positiva.

3.6 Estratégias utilizadas

Pretende-se avaliar a obtenção dos parâmetros dos PI propostos (ver **Tabela 3**) que produzem o tensor de elasticidade da α -ZrW₂O₈ a partir do ajuste a dados experimentais e a energias *ab initio*, usando os recursos do ajuste de potenciais do programa GULP, minimização em linha e Algoritmos Genéticos. Na **Tabela 6** há um resumo das estratégias de obtenção dos parâmetros dos PI propostos.

Tabela 6: Relação de estratégias utilizadas na obtenção parâmetros para os PI propostos.

<i>Estratégia</i>	<i>Conjunto de potenciais</i>	<i>Dados observáveis</i>	<i>Método(s) de Minimização</i>
1	A	Experimentais	Minimização em linha + BFGS
2	B	Experimentais	Algoritmos Genéticos
3	C	Experimentais	Algoritmos Genéticos
4	D	Experimentais	Algoritmos Genéticos
5	B	<i>Ab initio</i>	Algoritmos Genéticos
6	C	<i>Ab initio</i>	Algoritmos Genéticos
7	D	<i>Ab initio</i>	Algoritmos Genéticos

Para cada estratégia utilizou-se um conjunto de potenciais, os quais já foram detalhados na **Tabela 3**. Os dados observáveis são aqueles que, juntamente com os calculados pelo programa GULP, serão utilizados no SDQ. Os observáveis experimentais consistem nos parâmetros de rede e constantes elásticas a 0 e 300K, presentes na **Tabela 4**. Já os observáveis *ab initio* referem-se ao conjunto de 435 estruturas com suas respectivas energias calculada no limite atômico, conforme já descrito na seção 3.4 desta dissertação. A fim de orientar esta minimização, temos como Métodos de Minimização a minimização em linha, BFGS e Algoritmos Genéticos.

4 Resultados e Discussão

4.1 Posições atômicas e parâmetros de rede

As posições atômicas e os parâmetros de rede da α -ZrW₂O₈ a 0 K e 300 K utilizadas nos cálculos foram obtidos através da extrapolação/interpolação dos dados experimentais (difração de nêutrons) disponíveis na literatura de 2 a 520 K, num intervalo de 2 K [142] por meio de regressão linear. Apenas o parâmetro de rede a 0 K foi obtido a partir da simples média dos parâmetros de rede no intervalo de 2 a 10 K (**Figura 16**).

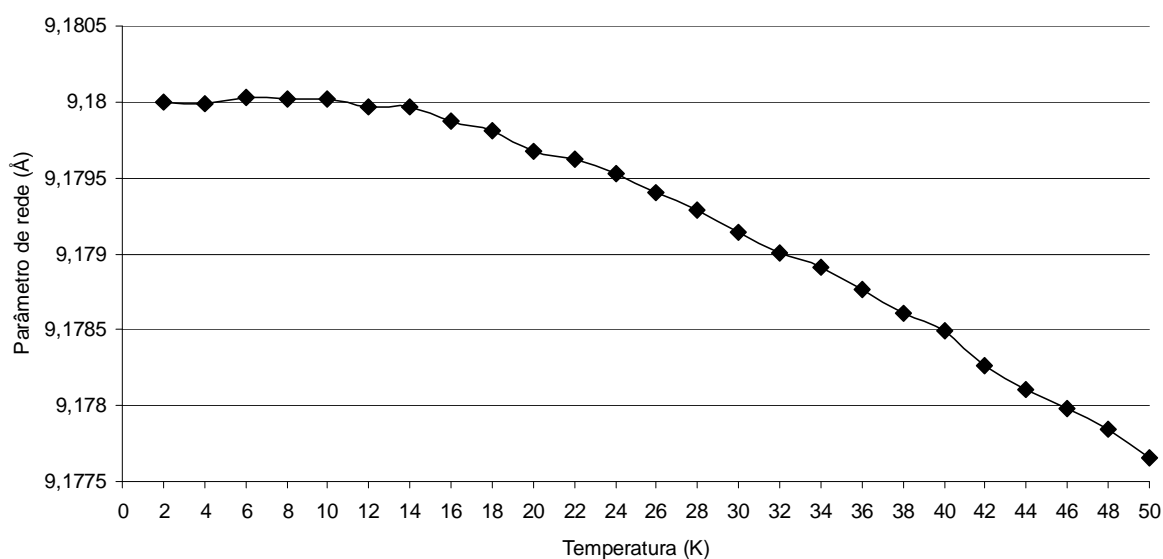
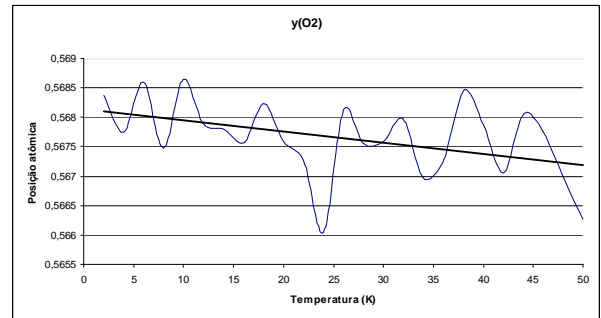
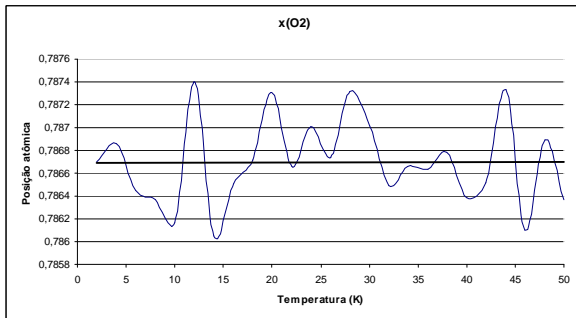
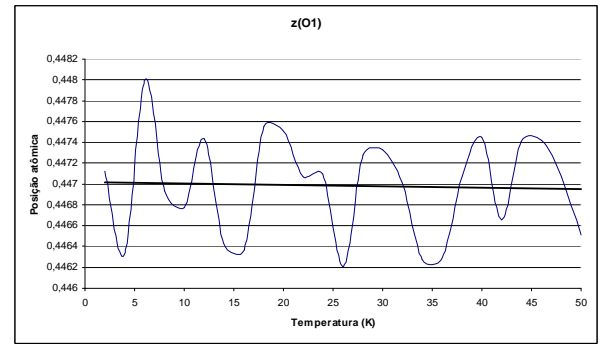
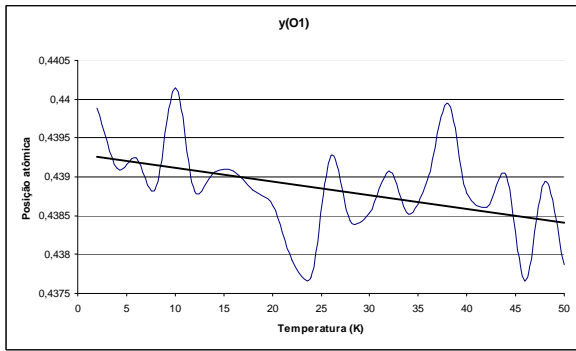
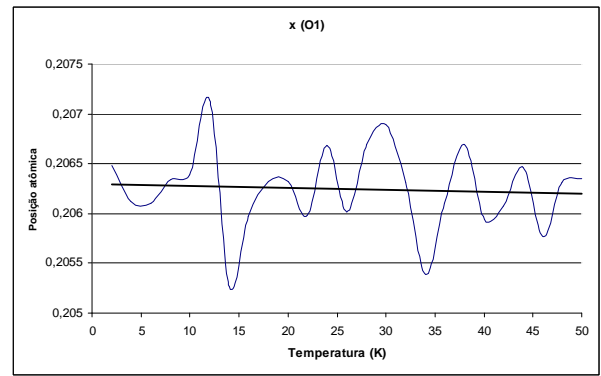
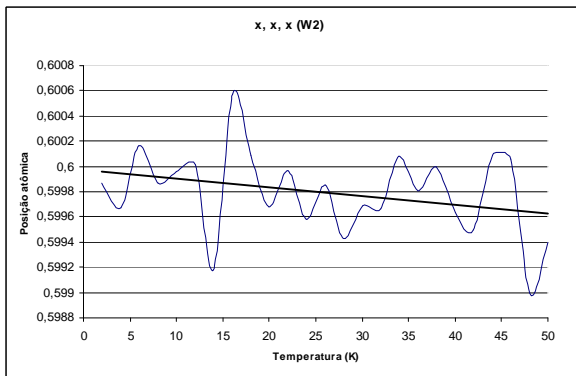
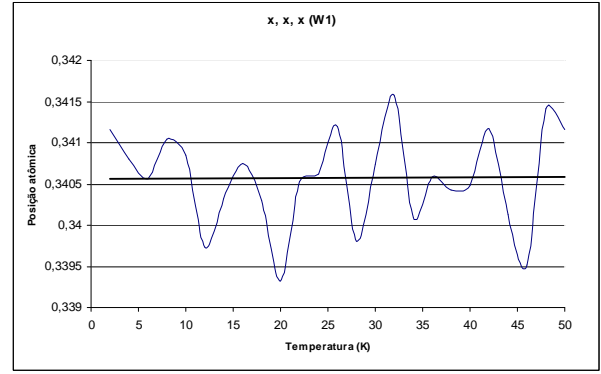
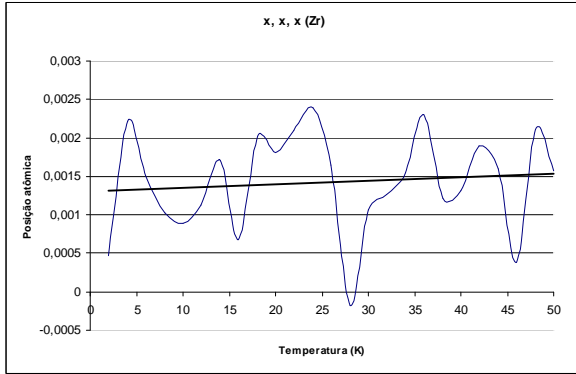


Figura 16: Parâmetro de rede da α -ZrW₂O₈ em função da temperatura num intervalo de 2K a 50 K [142].

As posições atômicas da α -ZrW₂O₈ a 0 K foram obtidas através da extrapolação dos dados experimentais disponíveis na literatura **Figura 17**.



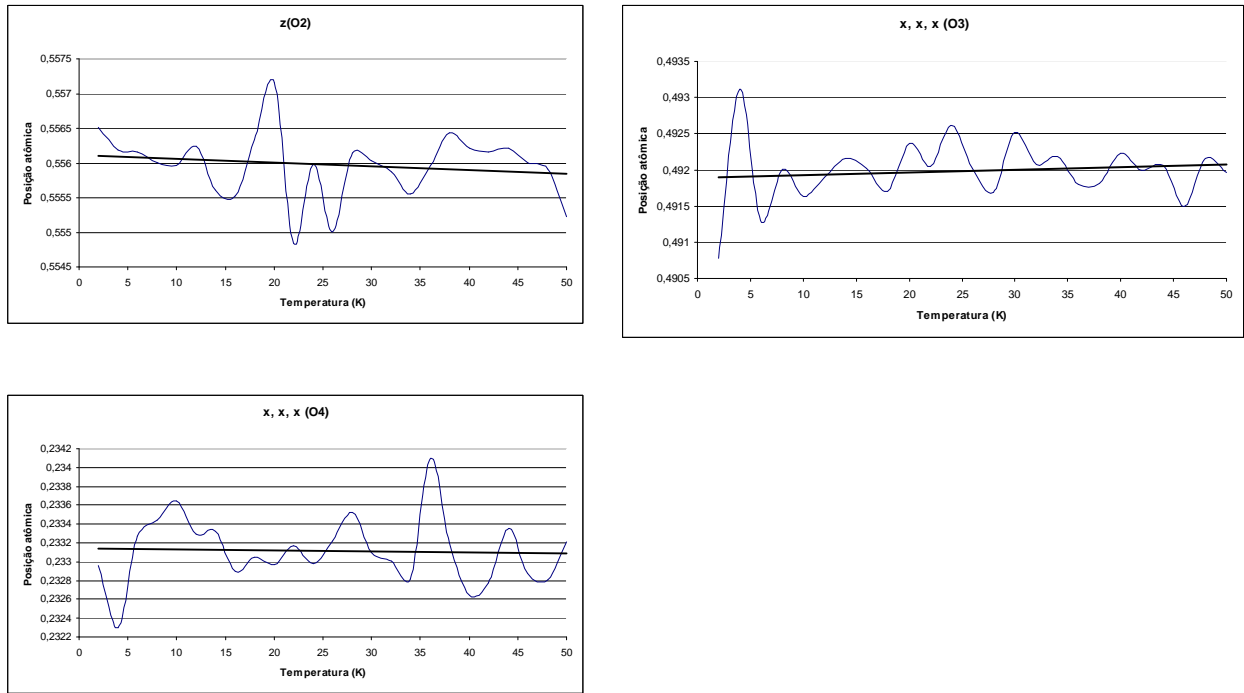


Figura 17: Regressão linear para cada posição atômica da α - ZrW_2O_8 para obtenção dos parâmetros a 0 K.

O parâmetro de rede a 300 K foi obtido a partir da regressão linear dos dados experimentais, num intervalo de 250K a 350K, conforme pode ser visto na **Figura 18**.

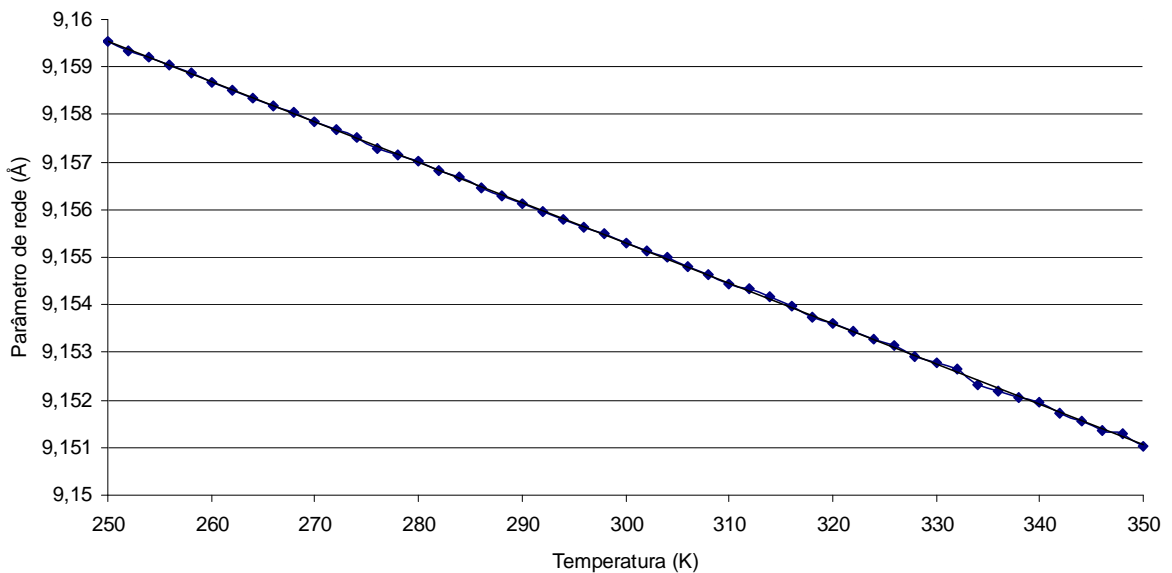
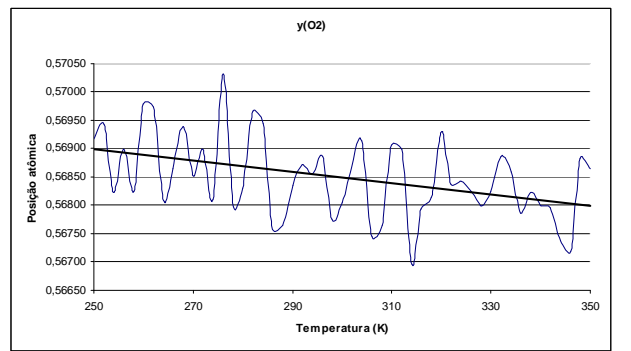
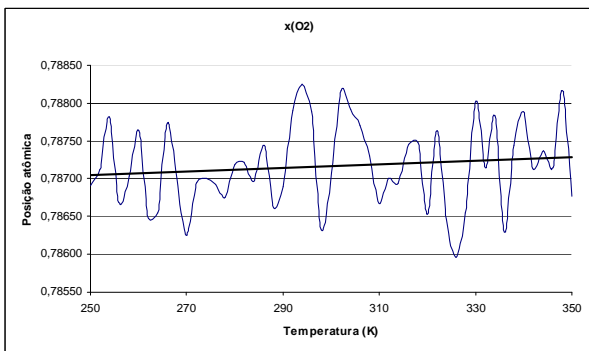
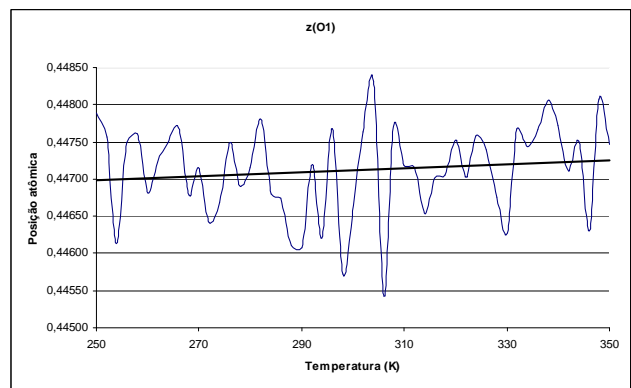
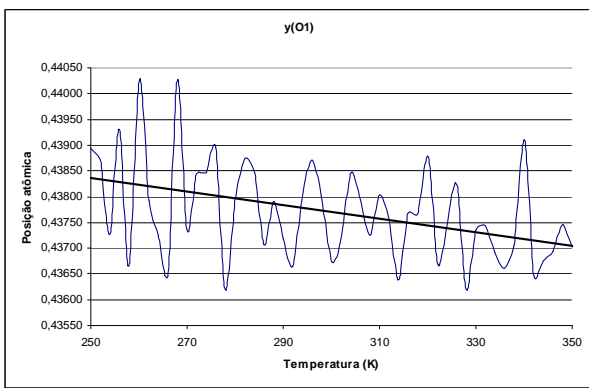
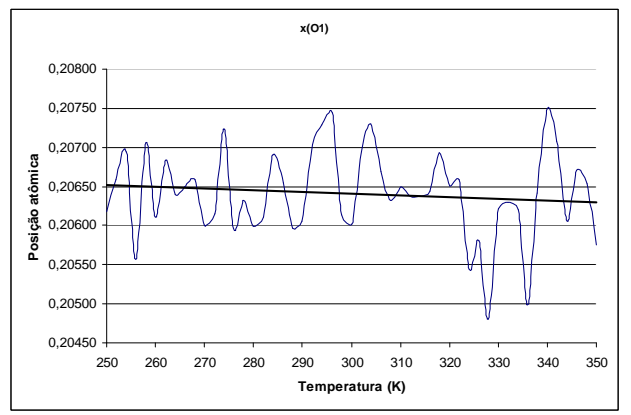
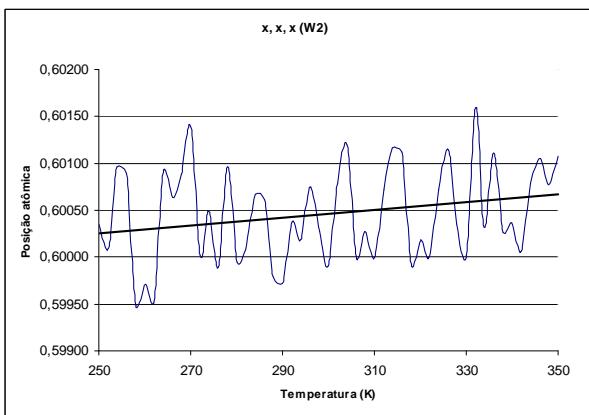
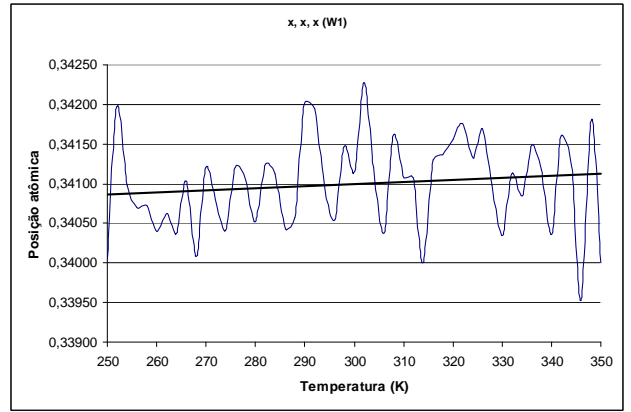
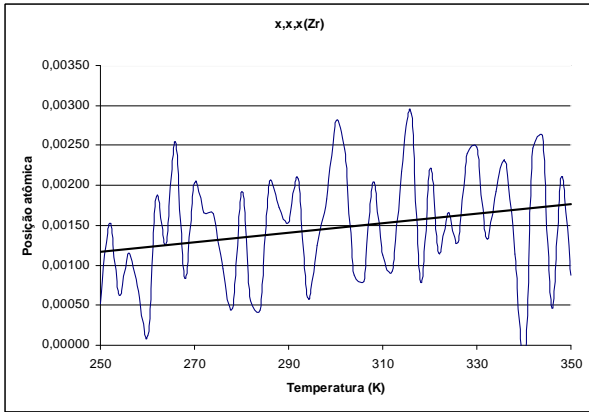


Figura 18: Regressão linear para obtenção do parâmetro de rede da α - ZrW_2O_8 a 300 K.

As posições atômicas a 300 K também foram obtidas por regressão linear das posições atômicas na faixa de 250 e 350 K, conforme é mostrado na **Figura 19**.



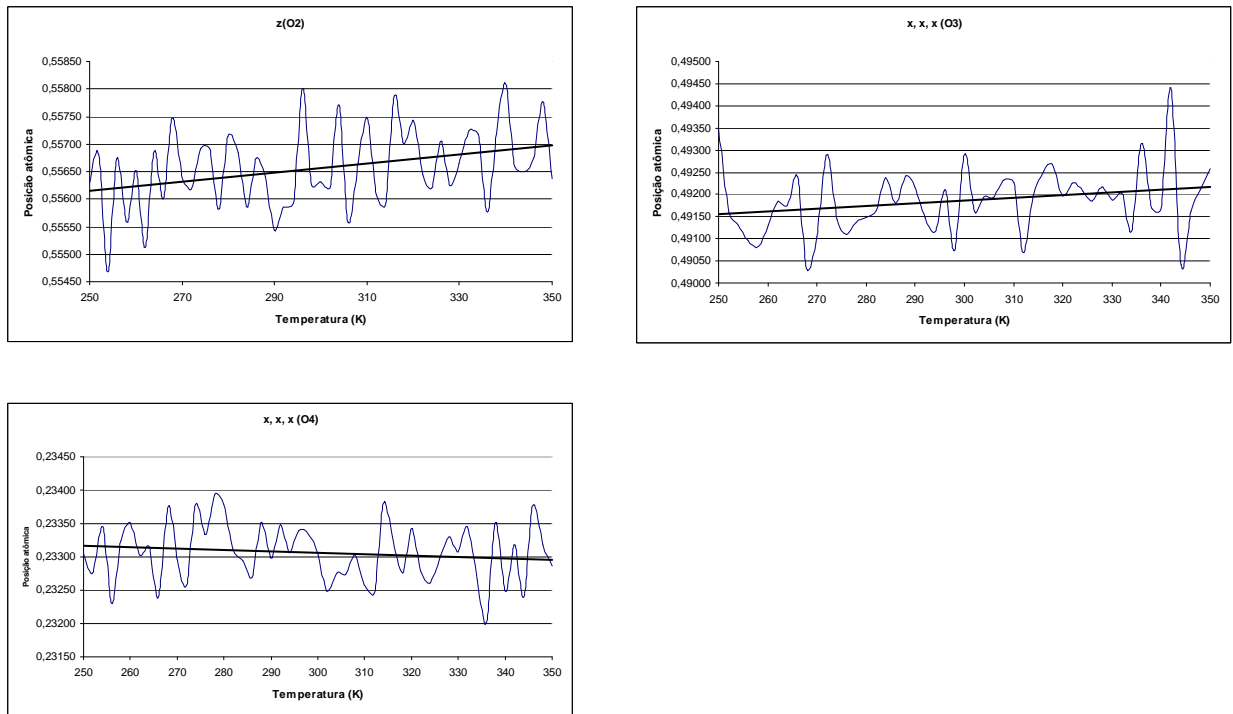


Figura 20: Regressão linear para cada posição atômica da α - ZrW_2O_8 a 300 K.

Os valores para o parâmetro de rede da α - ZrW_2O_8 e as posições atômicas dos átomos simetricamente independentes a 0 K e 300 K obtidos por regressão linear/interpolação de dados experimentais encontram-se resumidos na **Tabela 7**.

Tabela 7: Parâmetro de rede (a) e posições atômicas (x,y,z) do α - ZrW_2O_8 a 0 K e 300 K.

<i>Parâmetros</i>	<i>0 K</i>	<i>300 K</i>
a (Å)	9,1800	9,1553
Zr (x,x,x)	0,0013	0,0015
W1 (x,x,x)	0,3406	0,3411
W2 (x,x,x)	0,6000	0,6004
O1 (x)	0,2063	0,2065
O1 (y)	0,4393	0,4387
O1 (z)	0,4470	0,4472
O2 (x)	0,7867	0,7871
O2 (y)	0,5681	0,5685
O2 (z)	0,5561	0,5565
O3 (x,x,x)	0,4919	0,4918
O4 (x,x,x)	0,2331	0,2331

4.2 Distâncias e ângulos

As distâncias interatômicas e os ângulos das estruturas a 0 e 300 K foram verificadas a partir das posições atômicas obtidas por regressão/interpolação (veja **Tabela 8** e **Tabela 9**).

Tabela 8: Distâncias interatômicas da α -ZrW₂O₈ a 0 K e 300.

Átomo 1	Átomo 2	Quantidade	Distância 1-2 (Å)	
			0K	300K
Zr	O1	3x	2,0448	2,0442
Zr	O2	3x	2,1074	2,0989
W1	O4	1x	1,7093	1,7129
W1	O1	3x	1,8152	1,8060
W1	O3	1x	2,4057	2,3901
W2	O3	1x	1,7188	1,7224
W2	O2	3x	1,7848	1,7803
Zr	W1	3x	3,7595	3,7518
Zr	W2	3x	3,8835	3,8703

Tabela 9: Ângulos entre os átomos da α -ZrW₂O₈ a 0 K e 300 K.

Átomo 1	Átomo 2	Átomo 3	Ângulo 2,1,3 (°)	
			0K	300K
O1	Zr	W1	153,747	153,982
O2	Zr	W2	172,297	172,174
Zr	O1	O1	91,232	90,954
Zr	O1	O2	87,505	87,508
			89,270	89,383
Zr	O2	O2	92,002	92,163
W1	O1	O1	115,842	116,016
W1	O1	O4	101,930	101,670
W2	O2	O2	109,714	109,714
W2	O2	O3	109,227	109,227

Como se pode perceber, as distâncias interatômicas e os ângulos entre os átomos não sofrem variações significativas nesta faixa de temperatura. Ou seja, a estrutura cristalina da α -ZrW₂O₈ é pouco influenciada pela variação da temperatura de 0 a 300 K.

4.3 Potencial Pryde et al.

A α -ZrW₂O₈ já foi tema de estudo com o Método DRQH com uso de PI. Pryde e colaboradores [143,144] foram os primeiros a fazer esta abordagem com a α -ZrW₂O₈ e usaram o potencial de Buckingham para a interação M-O (Zr-O; W-O) e O-O, modelo casca-carço nos oxigênios e termos de três corpos intrapoliédros O-M-O (O-Zr-O; O-W-O), procurando

demonstrar o papel dos MURs na origem microscópica da ETN na α -ZrW₂O₈. Os parâmetros dos potenciais informados no artigo se encontram na **Tabela 10**.

Tabela 10: Parâmetros do potencial de Pryde *et al* [143].

Potencial de Buckingham			
	A (eV)	ρ (Å)	C (eV.Å ⁶)
Zr-O	9000000,0	0,140	0,0
W-O	1305,22	0,375	0,0
O-O	22764,0	0,149	27,879
Modelo Casca-Caroço para Oxigênio			
k_{O-O}	(eV.Å ⁻²)		
	74,92		
Cargas atômicas			
	Core/Shell	Carga (elétrons)	
Zr	core	+4	
W	core	+6	
O	core	0,84819	
O	shell	-2,84819	
Potencial de três corpos harmônico			
(ijk)	k_{ijk} (eV)	θ_0 (°)	
O-Zr-O	0,4	90,0	
O-W-O	0,5	109,47	

Tanto os cálculos do trabalho referido como a reprodução dos resultados nesta dissertação foram realizados com o programa GULP [180]. Algumas informações importantes para a reprodução do potencial proposto não foram explicitadas no artigo e tiveram que ser escolhidas de forma a reproduzir os resultados obtidos. Abaixo seguem algumas considerações:

- Os valores das posições atômicas e parâmetro de rede da estrutura que servem como ponto de partida para a otimização foram escolhidos a partir de resultados experimentais a 293 K [97], com os quais os resultados calculados são comparados no artigo;

- As posições das cascas dos quatro átomos de oxigênio simetricamente independentes foram determinadas como iguais às dos caroços correspondentes. Tentativas de otimizar as cascas previamente antes de executar a minimização da energia livre não mudaram os resultados, visto que as mesmas são relaxadas durante a minimização;

- A temperatura em que as propriedades informadas foram calculadas não é explicitada, mas com a proximidade dos resultados obtidos na reprodução, constatou-se a temperatura de 0 K. Também devido à proximidade dos resultados reproduzidos, inferiu-se que foram feitos cálculos da energia interna e não de energia livre a 0 K;

- Os fatores para a integração da Zona de Brillouin não foram informados. Um valor de $10 \times 10 \times 10$ foi escolhido por garantir uma constância nas propriedades calculadas;

- As distâncias de atuação do potencial de Buckingham para a interação Zr-O, W-O e O-O não foram especificadas. No entanto, um valor de 20 Å foi escolhido para as três interações, pois valores maiores que este não modificaram as propriedades calculadas;

- As distâncias entre os átomos nos potenciais harmônicos de três corpos também não foram especificadas. No potencial O-Zr-O, a distância Zr-O foi determinada em 2,3 Å e a distância O-O em 3,2 Å. Já no potencial O-W-O, a distância W-O foi determinada em 2,0 Å e a distância O-O em 3,0 Å. Estas distâncias foram escolhidas para dar conta dos ângulos de 90 ° e 109,47 ° nos poliedros de ZrO_6 e WO_4 , respectivamente. Em ambos os casos, os potenciais de três corpos eram baseados na interação entre os caroços dos átomos.

Os resultados obtidos por Pryde *et al*, sua reprodução nesta dissertação e os valores experimentais referidos para a α - ZrW_2O_8 estão na **Tabela 11**.

Tabela 11: Comparação da estrutura cristalina e propriedades elásticas calculada, experimental e reproduzida por nós com o potencial de Pryde *et al*. Parâmetro de rede (a) e constantes elásticas (C_{xx})

Propriedades	Exp. (293K) ^a	Calc. (0K) ^b	Reproduzido por nós (0K)
a (Å)	9,160	9,099	9,1008
Zr-O (Å)	3 x 2,042 ; 3 x 2,109	3 x 2,093 ; 3 x 2,118	3 x 2,093 ; 3 x 2,118
W-O (Å)	1,707 ; 3 x 1,798	1,741 ; 3 x 1,769	1,740 ; 3 x 1,769
O-O (Å)	1,733, 3 x 1,782	1,721 ; 3 x 1,748	1,721 ; 3 x 1,747
C_{xx} (GPa)	Exp. (300K) ^c	Calc. (0K)	Reproduzido por nós (0K)
C_{11}	128,4	2,37	243,80
C_{12}	47,5	1,38	146,61
C_{44}	27,4	0,22	23,65

a: Ref [97]; b: Ref [143]; c: Ref [118]

Apesar deste aspecto não estar explícito no artigo, os autores comparam os resultados calculados a 0 K com parâmetro de rede e posições atômicas obtidos experimentalmente para a α - ZrW_2O_8 a 293 K [97]. As constantes elásticas obtidas por Pryde *et al* destoam muito dos valores experimentais hoje disponíveis [118]. Isto se deve a um *bug* da versão do GULP utilizada por Pryde *et al*, de modo que as constantes elásticas por eles referidas devem ser multiplicadas por cem.

Em relação à Expansão Térmica, o potencial proposto por Pryde *et al* reproduz a ETN num intervalo de 0K a 100 K com a FFEM. Acima de 100 K, a Minimização da Energia Livre Completa não foi possível, devido a não convergência dos cálculos. Foi utilizada então a aproximação ZSISA no intervalo de 0K a 350 K, a qual gerou estruturas que convergiram. O coeficiente de expansão térmica calculado pelos autores foi de $-9,4 \times 10^{-6} K^{-1}$ em um intervalo de 5 K a 350 K, valor muito próximo do experimental de $-9,5 \times 10^{-6} K^{-1}$. Na aproximação ZSISA, o coeficiente de expansão térmica calculado por nós foi de $-9,1 \times 10^{-6} K^{-1}$.

Na temperatura de 0 K foi utilizada a opção ‘*static_first*’ do GULP, que permite as posições atômicas e parâmetro de rede relaxarem antes do cálculo da energia livre. Esta opção foi escolhida para evitar a diferença nos resultados em função das diferentes estruturas de partida. Após esta primeira etapa, os demais cálculos foram realizados variando a temperatura num passo de 2 K até 350 K, utilizado sempre como ponto de partida as posições atômicas calculadas na temperatura anterior.

A literatura aponta algumas deficiências deste potencial. Segundo MITTAL e CHAPLOT, o módulo volumétrico de 1,7 GPa calculado com o potencial de Pryde *et al* é cerca de quarenta vezes menor que o valor experimental disponível na literatura [145], o qual na época da publicação dos resultados não era conhecido. Isto, no entanto, se deve ao *bug* na versão do GULP empregada por Pryde *et al*, conforme já mencionado. ALLAN *et al* afirmam que o potencial proposto por Pryde *et al* conduz a frequências imaginárias de certos q -vetores, tornando arriscado o uso deste potencial no cálculo de propriedades que dependem da derivada segunda da energia [14].

4.4 Potencial Mittal e Chaplot

Outro trabalho usando DRQH com PI foi realizado por Mittal e Chaplot [145,146] que fizeram uso de potenciais exclusivamente de dois corpos do tipo M-M e M-O (Zr-O, Zr-W, Zr-Zr, W-O, W-W), através da forma analítica

$$V(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z(k)Z(k')}{r} + a \exp\left[\frac{-br}{R(k)+R(k')}\right] - \frac{C}{r^6} \quad (26)$$

onde ' r ' é a distância entre os átomos k e k' , o primeiro termo é o potencial atrativo de longo alcance de Coulomb, o segundo termo é o potencial de repulsão Born-Mayer e o terceiro é o potencial de atração de van der Waals, o qual foi considerado apenas na interação entre oxigênios. Foi utilizado o modelo casca-carço a fim de dar conta da polarizabilidade do oxigênio. Para descrever a interação entre os átomos de W e O mais próximos, foi utilizado um potencial covalente exponencial (COVEXP)

$$V(r) = -D \exp\left[\frac{-n(r - r_0)}{2r}\right] \quad (27)$$

em que se pretende dar conta do caráter covalente desta ligação. Os parâmetros dos potenciais referidos nas equações (26) e (27) estão disponíveis na **Tabela 12**.

Tabela 12: Parâmetros do Potencial de Mitter/Chpalot [145].

Potencial de Coulomb+Born-Mayer+van der Waals [(26)]					
Átomos	$Z(\text{elétrons})$	$R(\text{Å})$	a (eV)	b	C (eV.Å ⁶)
Zr	2,2	1,130	1822	12,364	-
W	3,3	1,210	1822	12,364	-
O	-1,1	2,045	1822	12,364	100
Modelo Casca-Carço para Oxigênio					
k_{O-O}	k (eV.Å ⁻²)	70,0			
Cargas atômicas					
	Core/Shell	Carga (elétrons)			
Zr	core	2,2			
W	core	3,3			
O	core	0,5			
O	shell	-1,6			
Potencial Covalente Exponencial [(27)]					
W-O	D (eV)	$n(\text{Å}^{-1})$	r_0 (Å)		
	5,0	29,4	1,79		

Conforme os autores ressaltam no artigo, as interações de três corpos não são consideradas de forma explícita no potencial proposto, mas implicitamente através da interação de dois corpos. Os cálculos do referido trabalho foram realizados com um programa desenvolvidos pelos autores, porém, não disponível e nem descrito na literatura (ver [145], ref. 8). A re-

produção dos resultados foi realizada com o programa GULP a partir da adaptação do potencial da (26) (não disponível no GULP) para o Potencial de Buckingham (disponível no GULP). Os parâmetros da adaptação de potenciais estão disponíveis na **Tabela 13**.

Tabela 13: Parâmetros do potencial de Mittal e Chaplot adaptados para o potencial de Buckingham.

<i>Par de átomos</i>	<i>A (eV)</i>	<i>ρ (Å)</i>	<i>C (eV.Å⁶)</i>
Zr-Zr	1822	0,18278	0
Zr-W	1822	0,18925	0
Zr-O	1822	0,25679	0
W-W	1822	0,19572	0
W-O	1822	0,26326	0
O-O	1822	0,33079	100

Da mesma maneira que o potencial de Pryde *et al*, os autores não deixam claro todos os aspectos para reprodução dos seus resultados. Listamos a seguir as considerações que foram realizadas:

- Os valores das posições atômicas e parâmetro de rede da estrutura que servem como ponto de partida para a otimização foram escolhidos a partir de resultados experimentais a 293 K [97], com os quais os resultados calculados são comparados no artigo;

- As posições das cascas dos quatro átomos de oxigênio simetricamente independentes foram determinadas como iguais as dos caroços correspondentes. Tentativas de otimizar as cascas previamente antes de executar a minimização da energia livre não mudaram os resultados, visto que as mesmas são relaxadas durante a minimização;

- No artigo referido [145] os autores não deixam claro o valor de temperatura em que os cálculos foram realizados, mas em outro artigo [147] os autores explicitam a comparação da estrutura e propriedades da α -ZrW₂O₈ experimentais a 293K com os cálculos a 0 K.

Os resultados obtidos por Mittal e Chaplot para a α -ZrW₂O₈, os respectivos valores experimentais e os reproduzidos por nós estão apresentados na **Tabela 14**.

Tabela 14: Comparação da estrutura cristalina e propriedades elásticas calculada, experimental e reproduzida por nós com o potencial de Mittal e Chaplot. Parâmetro de rede (a), módulo volumétrico (B) e posições atômicas (x,y,z).

<i>Propriedades</i>	<i>Exp. (293K)^a</i>	<i>Calc. (0K)^b</i>	<i>Reprod.(0K)</i>
a (Å)	9,1599	9,2188	9,2344
B (GPa)	72,5	88,4	83,2
Zr(x,x,x)	0,0003	0,0020	0,0008
W1(x,x,x)	0,3412	0,3547	0,3532
W2(x,x,x)	0,6008	0,6018	0,6035
O1(x)	0,2071	0,2071	0,2056
O1(y)	0,4378	0,4382	0,4392
O1(z)	0,4470	0,4475	0,4516
O2(x)	0,7876	0,7863	0,7922
O2(y)	0,5694	0,5674	0,5681
O2(z)	0,5565	0,5599	0,5607
O3(x,x,x)	0,4916	0,4905	0,4903
O4(x,x,x)	0,2336	0,2429	0,2380

a: ref [97]; b: ref [145]

Em relação à expansão térmica, o potencial proposto por Mittal e Chaplot reproduz a ETN num intervalo de 0K a 30K com a FFEM. Acima de 30K, a Minimização da Energia Livre Completa não foi possível, devido a não convergência dos cálculos. Foi utilizada então a aproximação ZSISA no intervalo de 0 a 300 K, a qual gerou estruturas que convergiram.

Na temperatura de 0 K foi utilizada a opção ‘*static_first*’ do GULP, que permite as posições atômicas e parâmetro de rede relaxem antes do cálculo da energia livre. Esta opção foi escolhida para evitar a diferença nos resultados em função de diferentes estruturas de partida. Após esta primeira etapa, as demais temperaturas foram calculadas num passo de 2 K até 300 K, utilizado sempre como ponto de partida a estrutura calculada na temperatura anterior.

Mesmo a 0 K os valores estimados para as constantes elásticas destoam significativamente dos valores experimentais hoje disponíveis. A falta de clareza na metodologia utilizada e as discrepâncias com os valores experimentais hoje disponíveis já foram motivos de comentários na literatura científica [34], inclusive pelos próprios autores [148].

4.5 Comparando os PI de Pryde et al e Mittal/Chaplot

Ambos os potenciais propostos na literatura e descritos nas seções 4.3 e 4.4 desta dissertação reproduzem a ETN, apesar dos valores dos parâmetros de rede ficarem consideravelmente acima ou abaixo dos valores experimentais, conforme evidencia a **Tabela 15**. No potencial de Mittal e Chaplot, as diferenças entre as estruturas calculadas a 0 e 300 K encontram-se após a quinta casa decimal.

Tabela 15: Comparação entre as propriedades experimentais e os resultados obtidos com os potenciais de Pryde *et al* e Mittal/Chaplot calculados neste trabalho. Foram calculados o parâmetro de rede (a), posições atômicas (x,y,z), módulo volumétrico (B) e constantes elásticas (C_{xx}).

	<i>Exp.</i> (0K) ^a	<i>Exp.</i> (300K) ^a	<i>Mittal/</i> <i>Chaplot</i> (0K) ^b	<i>Mittal/</i> <i>Chaplot</i> (300K) ^b	<i>Pryde</i> <i>et al</i> (0K) ^c	<i>Pryde</i> <i>et al</i> (300K) ^c
a (Å)	9,1800	9,1553	9,2368	9,2356	9,1013	9,0814
Zr(x,x,x)	0,0013	0,0015	0,0008	0,0008	0,0078	0,0081
W ₁ (x,x,x)	0,3406	0,3411	0,3532	0,3532	0,3353	0,3351
W ₂ (x,x,x)	0,6000	0,6004	0,6035	0,6035	0,5914	0,5903
O ₁ (x)	0,2063	0,2065	0,2056	0,2056	0,2082	0,2081
O ₁ (y)	0,4393	0,4387	0,4392	0,4392	0,4389	0,4391
O ₁ (z)	0,4470	0,4472	0,4515	0,4516	0,4397	0,4397
O ₂ (x)	0,7867	0,7871	0,7921	0,7921	0,7778	0,7769
O ₂ (y)	0,5681	0,5685	0,5681	0,5681	0,5592	0,5579
O ₂ (z)	0,5561	0,5565	0,5608	0,5608	0,5581	0,5576
O ₃ (x,x,x)	0,4919	0,4918	0,4903	0,4903	0,4822	0,4810
O ₄ (x,x,x)	0,2331	0,2331	0,2380	0,2380	0,2250	0,2244
	<i>Exp.</i> (0K) ^d	<i>Exp.</i> (300K) ^d	<i>Mittal/</i> <i>Chaplot</i> (0K) ^b	<i>Mittal/</i> <i>Chaplot</i> (300K) ^b	<i>Pryde</i> <i>et al</i> (0K) ^c	<i>Pryde</i> <i>et al</i> (300K) ^c
B (GPa)	104,3	74,5	82,7	83,0	178,9	180,6
C ₁₁ (GPa)	161,8	128,4	124,4	124,8	243,8	243,6
C ₁₂ (GPa)	75,5	47,5	61,8	62,1	146,5	149,2
C ₄₄ (GPa)	29,4	27,4	14,2	14,2	23,7	19,7

a: Regressão linear a partir da ref. [142]; b: Reproduzido a partir dos parâmetros da ref. [145]; c: Reproduzido a partir dos parâmetros da ref. [143]; d: ref. [118]

As constantes elásticas, bem como a redução de 40 % no módulo volumétrico quando o material passa de 0 a 300 K não são adequadamente descritas por ambos os potenciais. Esta discrepância motivou este trabalho, o qual tem por objetivo principal propor um PI que reproduza a dependência da temperatura das constantes elásticas da α -ZrW₂O₈.

4.6 Resultados da estratégia 1

Na primeira estratégia de obtenção dos parâmetros para um PI, utilizou-se a metodologia da minimização em linha seguida do recurso de *fitting* do programa GULP, descrita na seção de Metodologia desta dissertação. Fez-se o ajuste dos parâmetros a partir das posições atômicas, parâmetro de rede e constantes elásticas (presentes na **Tabela 4**) dos parâmetros do conjunto de potenciais A, o qual possui apenas termos de dois corpos, conforme descrito na **Tabela 16**.

Tabela 16: Parâmetros para os potenciais de Buckingham, Covalente Exponencial, modelo Casca-Carço e Cargas dos átomos ajustados de modo a reproduzir o parâmetro de rede e as constantes elásticas a 0 K ou 300 K.

Potencial de Buckingham			
0K			
	A (eV)	ρ (Å)	C (eV.Å ⁶)
Zr-O	695,053	0,4043	0,0
W-O	530,854	0,4984	0,0
O-O	1869,976	0,1513	33,190
300K			
	A (eV)	ρ (Å)	C (eV.Å ⁶)
Zr-O	747,905	0,4085	0,0
W-O	659,420	0,4532	0,0
O-O	1869,976	0,1513	33,190
Potencial Covalente Exponencial			
0K			
	D (eV)	n (Å ⁻¹)	r_0 (Å)
W-O	2,0264	37,922	1,725
300K			
	D (eV)	n (Å ⁻¹)	r_0 (Å)
W-O	0,6083	39,918	1,835
Modelo Casca-Carço (0K e 300K)			
	Core	Shell	
Zr	4+	-	
W	6+	-	
O	-2,04	0,04	
Mola do Oxigênio (casca-carço) a 0K e 300K			
k (eV.Å ⁻²)	12,285		

Os parâmetros em negrito na **Tabela 16** são os que foram mantidos idênticos em ambas as temperaturas. Já os demais são aplicáveis apenas na temperatura a que estão associados. As propriedades calculadas com cada conjunto de PI, em cada temperatura, estão reunidas na **Tabela 17**.

Tabela 17: Propriedades experimentais (*Exp.*) comparadas com as calculadas (*Calc.*) com os dois conjuntos de parâmetros obtidos. Parâmetro de rede (a), posições atômicas (x,y,z), módulo volumétrico (B) e constantes elásticas (C_{xx}).

<i>Propriedades</i>	<i>Exp.</i> <i>(0K)^a</i>	<i>Exp.</i> <i>(300K)^a</i>	<i>Calc.</i> <i>(0K)</i>	<i>Calc.</i> <i>(300K)</i>
a (Å)	9,1800	9,1553	9,1794	9,1534
Zr(x,x,x)	0,0013	0,0015	0,0015	0,0034
W ₁ (x,x,x)	0,3406	0,3411	0,3425	0,3333
W ₂ (x,x,x)	0,6000	0,6004	0,6107	0,6031
O ₁ (x)	0,2063	0,2065	0,2045	0,2070
O ₁ (y)	0,4393	0,4387	0,4288	0,4274
O ₁ (z)	0,4470	0,4472	0,4364	0,4318
O ₂ (x)	0,7867	0,7871	0,7893	0,7805
O ₂ (y)	0,5681	0,5685	0,5740	0,5712
O ₂ (z)	0,5561	0,5565	0,5713	0,5667
O ₃ (x,x,x)	0,4919	0,4918	0,5045	0,5105
O ₄ (x,x,x)	0,2331	0,2331	0,2378	0,2430
	<i>Exp.</i> <i>(0K)^b</i>	<i>Exp.</i> <i>(300K)^b</i>	<i>Calc.</i> <i>(0K)</i>	<i>Calc.</i> <i>(300K)</i>
B (GPa)	104,3	74,5	103,8	74,6
C ₁₁ (GPa)	161,8	128,4	161,3	128,0
C ₁₂ (GPa)	75,5	47,5	75,1	47,9
C ₄₄ (GPa)	29,4	27,4	29,1	25,9

a: Regressão linear a partir da ref. [142]; b: ref. [118]

Os potenciais propostos conseguem reproduzir satisfatoriamente as posições atômicas, parâmetro de rede e constantes elásticas da α -ZrW₂O₈ em cada temperatura, mas são incapazes de produzir a dependência com a temperatura destas últimas. Fez-se uso do recurso de *fitting*, presente no programa GULP, para, a partir dos parâmetros de partida tanto a 0 K como a 300 K, chegar a apenas um conjunto de parâmetros que conseguisse dar conta das propriedades estruturais e elásticas em função da temperatura. Contudo, não foram obtidos resultados satisfatórios. Da mesma forma, após uma procedimentos de minimizações em linha, também não foi possível encontrar parâmetros para o PI proposto para a α -ZrW₂O₈ que reproduzissem adequadamente a ETN e a dependência com a temperatura das constantes elásticas.

4.7 Resultados com Algoritmo Genético

De modo a garantir uma busca exaustiva por parâmetros para os potenciais propostos, fez-se uso da metodologia de busca por mínimos globais conhecida por Algoritmos Genéticos (AG). Há dois tipos de resultados obtidos através desta metodologia nesta dissertação: aqueles associados à busca de parâmetros a partir de dados experimentais (estratégias 2, 3 e 4) e aque-

les associados à busca de parâmetros que reproduzam as energias calculadas *ab initio* (estratégias 5, 6 e 7). A seguir iremos descrever os resultados obtidos com as estratégias.

4.7.1 Resultados das Estratégias 2, 3 e 4

As estratégias 2, 3 e 4 definidas na **Tabela 6** fizeram uso de três formas de potenciais distintas, para as quais proporcionou-se a busca de parâmetros a partir de propriedades experimentais da α -ZrW₂O₈ com AG. Os parâmetros dos potenciais propostos foram gerados pelo AG, estiveram dentro de intervalos de valores pré-definidos, conforme a **Tabela 18**.

Tabela 18: Limites dos parâmetros (limite superior/limite inferior) utilizados na aplicação do Algoritmo Genético.

Potencial de Buckingham			
	A (eV)	ρ (Å)	C (eV.Å ⁶)
Zr-O	2500/500	0,1/0,4	0
W-O	2500/500	0,1/0,4	0
O-O	2500/500	0,1/0,4	5/150
Potencial Covalente Exponencial			
	D (eV)	n (Å ⁻¹)	r_0 (Å)
W1-O1	1/10	10/80	1,5/2
W1-O4	1/10	10/80	1,5/2
W2-O2	1/10	10/80	1,5/2
W2-O3	1/10	10/80	1,5/2
Modelo Casca-Caroço			
	Core	Shell	
Zr	*	-	
W1	4-7	-	
W2	4-7	-	
O1	0,1/0,9	-1,4/-2,5	
O2	0,1/0,9	-1,4/-2,5	
O3	0,1/0,9	-1,4/-2,5	
O4	0,1/0,9	-1,4/-2,5	
Mola do Oxigênio (casca-carço)			
	k (eV.Å ⁻²)		
O1	5/100		
O2	5/100		
O3	5/100		
O4	5/100		
Potencial de três corpos Harmônico			
(ijk)	k_{ijk} (eV.rad ⁻²)	θ_0 (°)	
O-W-O	1/20	107,47/111,47	
O-Zr-O	1/20	88/92	
Potencial de três corpos Anarmônico			
(ijk)	k_{ijk} (eV.rad ⁻²)	$k3_{ijk}$ (eV.rad ⁻³)	θ_0 (°)
Zr-O1-W1	1/300	1/300	152/156
Zr-O2-W2	1/300	1/300	170/174

* a carga do Zr é função das outras cargas, de modo a garantir a neutralidade da cela unitária.

Os melhores parâmetros obtidos após 200 gerações para a forma B de PI (rever **Tabela 3** para maiores detalhes do PI) estão apresentados na **Tabela 19**.

Tabela 19: Parâmetros do potencial obtidos pela aplicação do AG.

Potencial de Buckingham			
	A (eV)	ρ (Å)	C (eV.Å ⁶)
Zr-O	1938,132	0,28536	0
W-O	1128,366	0,30904	0
O-O	1020,485	0,37760	50,021
Potencial Covalente Exponencial			
	D (eV)	n (Å ⁻¹)	r ₀ (Å)
W1-O1	6,693	20,704	1,506
W1-O4	9,243	10,148	1,745
W2-O2	1,761	10,546	1,549
W2-O3	8,848	77,540	1,686
Modelo Casca-Caroço			
	Core	Shell	
Zr	2,9675	-	
W1	4,4475	-	
W2	4,4226	-	
O1	0,4055	-1,9514	
O2	0,7729	-2,3225	
O3	0,4101	-1,4110	
O4	0,1290	-1,6792	
Mola do Oxigênio (casca-caroço)			
	k (eV.Å ⁻²)		
O1	32,261		
O2	94,423		
O3	26,584		
O4	88,471		
Potencial de três corpos Harmônico			
(ijk)	k _{ijk} (eV.rad ⁻²)	θ ₀ (°)	
O-W-O	1,428	109,108	
O-Zr-O	14,435	88,509	
Potencial de três corpos Anarmônico			
(ijk)	k _{ijk} (eV.rad ⁻²)	k _{3ijk} (eV.rad ⁻³)	θ ₀ (°)
Zr-O1-W1	1,191	223,040	152,198
Zr-O2-W2	46,460	231,558	170,041

Os resultados obtidos com os formatos de PI B, C e D estão dispostos na **Tabela 20**.

Tabela 20: Resultados obtidos a partir dos melhores parâmetros para as formas de PI B, C e D. Parâmetro de rede (a) e constantes elásticas (C_{xx}).

<i>Propriedade</i>	<i>Temp. (K)</i>	<i>Exp^a</i>	<i>PI (B)</i>	<i>PI (C)</i>	<i>PI (D)</i>
a (Å)	0	9,1800	9,1731	9,1774	9,1756
	50	9,1776	9,1730	9,1762	9,1750
	100	9,1731	9,1722	9,1733	9,1728
	150	9,1684	9,1707	9,1696	9,1702
	200	9,1636	9,1683	9,1655	9,1669
	250	9,1595	9,1644	9,1607	9,1626
	300	9,1553	9,1553	9,1550	9,1555
C ₁₁ (GPa)	0	161,8	137,2	145,1	138,3
	300	128,4	140,4	145,8	140,0
C ₁₂ (GPa)	0	75,5	60,2	61,1	58,7
	300	47,5	61,0	62,9	59,2
C ₄₄ (GPa)	0	29,4	45,3	22,5	22,2
	300	27,4	46,0	22,5	21,0

a: Regressão linear a partir da ref. [142];

Com as três formas de potencial referidas conseguiu-se reproduzir muito bem os parâmetros de rede em função da temperatura no intervalo de 0 K a 300 K, mas não a dependência da temperatura das constantes elásticas. O PI C, que usou exclusivamente potenciais de dois corpos, passou por 120 ciclos de gerações e não conseguiu reproduzir simultaneamente as propriedades estruturais e elásticas da α -ZrW₂O₈. A forma de PI D, mais simples em relação a B e C, também reproduziu bem os parâmetros de rede e não conseguiu reproduzir a dependência da temperatura das constantes elásticas, mesmo após 100 ciclos de gerações. Na **Figura 19** são apresentados os resultados dos parâmetros de rede em função da temperatura para os três conjuntos de potenciais, B, C e D.

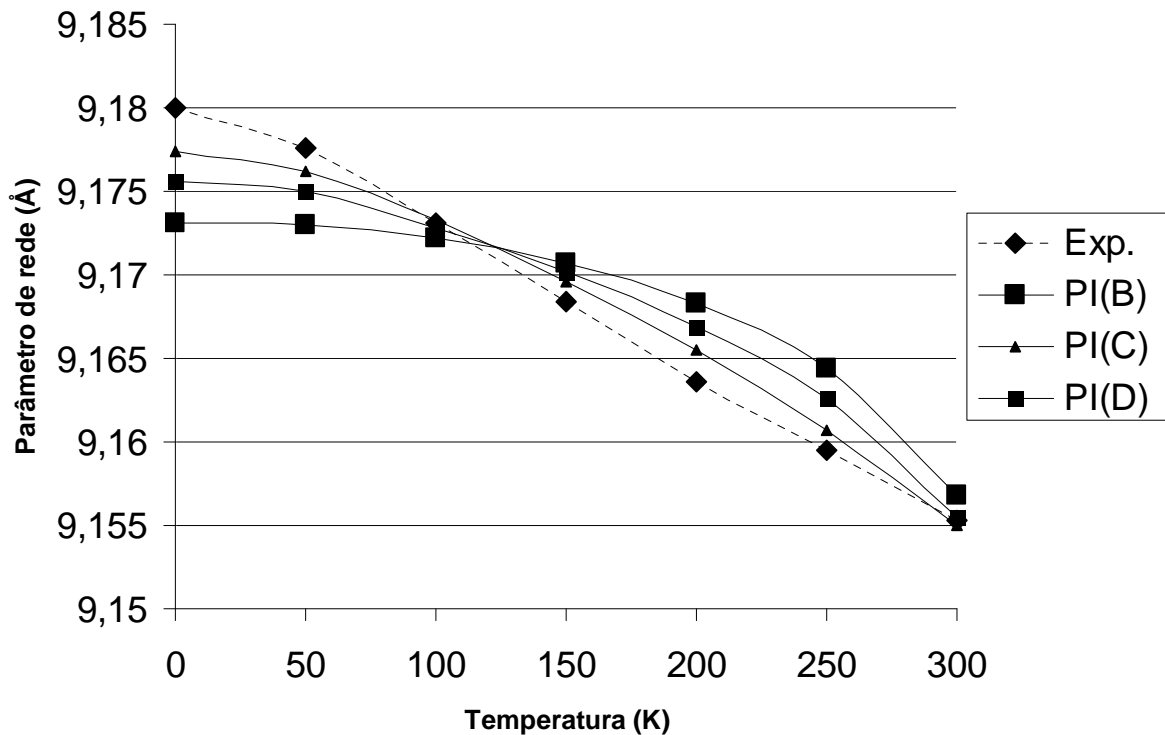


Figura 19: Parâmetro de rede em função da temperatura para os três conjuntos de PI (B, C e D).

Foi demonstrado que, a partir de uma busca exaustiva de parâmetros para os conjuntos de potenciais propostos, não foi possível conseguir valores que reproduzissem a dependência com a temperatura das constantes elásticas do material para as formas analíticas de potenciais propostos. Os PI usados até aqui reproduziram apenas a estrutura da α - ZrW_2O_8 , que depende da posição do mínimo da energia potencial, porém não as propriedades elásticas da α - ZrW_2O_8 , que dependem das derivadas segundas da energia.

4.7.2 Resultados das Estratégias 5, 6 e 7

Conforme foi visto na seção 4.7.1 desta dissertação, o AG não foi capaz de gerar parâmetros que reproduzissem a dependência da temperatura das constantes elásticas, conseguindo apenas a dependência da temperatura do parâmetro de rede. Este resultado negativo poderia ser, em princípio, decorrente de limitações intrínsecas à Aproximação Quasi-Harmônica (AQH) e não propriamente uma dificuldade inerente ao PI. A fim de garantir que não haja nenhuma limitação da AQH nos cálculos, fez-se a otimização dos parâmetros, atra-

vés de AG, a partir da SDQ das energias internas das 435 estruturas geradas a partir de cálculos *ab initio* realizados no limite atômico em comparação às calculadas pelo GULP a 0 K, conforme descrito na seção 3.4 desta dissertação.

A partir dos três conjuntos de potenciais utilizados na seção 4.7.1 desta dissertação (B, C e D), fez-se a SDQ das energias calculadas *ab initio* a partir do uso de AG. Ambas as estruturas *ab initio* e calculadas pelo GULP estavam no limite atômico. Como não há a possibilidade de calcular a energia livre *ab initio* que corresponda exatamente a uma calculada por potenciais interatômicos [13], em adição aos demais parâmetros referidos anteriormente, utilizou-se o parâmetro denominado *shift*, do programa GULP, o qual teve seu parâmetro também gerado pelo AG. O SDQ para as 435 estruturas consideradas para o conjunto de potenciais B esta presente na **Figura 20**.

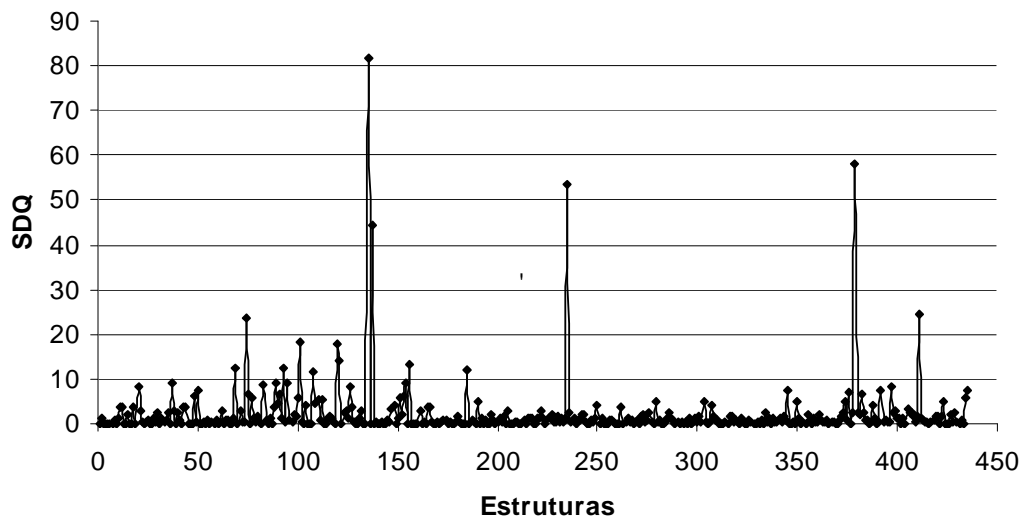


Figura 20: SDQ para o conjunto de potenciais B em função das estruturas utilizadas.

Mesmo após 640 ciclos⁴ de geração com o AG, não foi possível reproduzir as energias calculadas, mesmo com os cálculos sendo realizados a zero Kelvin, sem a influência da Aproximação *Quasi-Harmônica* (AQH). Isto demonstra que a incapacidade de reproduzir as propriedades elásticas da α -ZrW₂O₈ não está relacionada com uma possível imprecisão da AQH.

⁴ Para se ter uma idéia do número de conjuntos de parâmetros gerados, como cada cálculo era constituído por duas populações com 256 indivíduos cada, foram geradas mais de 300.000 combinações de parâmetros somente nesta simulação.

Outros conjuntos de potenciais foram utilizados na tentativa de reproduzir as energias calculadas *ab initio*. O PI C proposto foi constituído por termos exclusivamente de dois corpos com 150 ciclos de gerações e o PI D, mais simples, com 100 ciclos de gerações. Os resultados da SDQ dos PI C e D estão presentes na **Figura 21**.

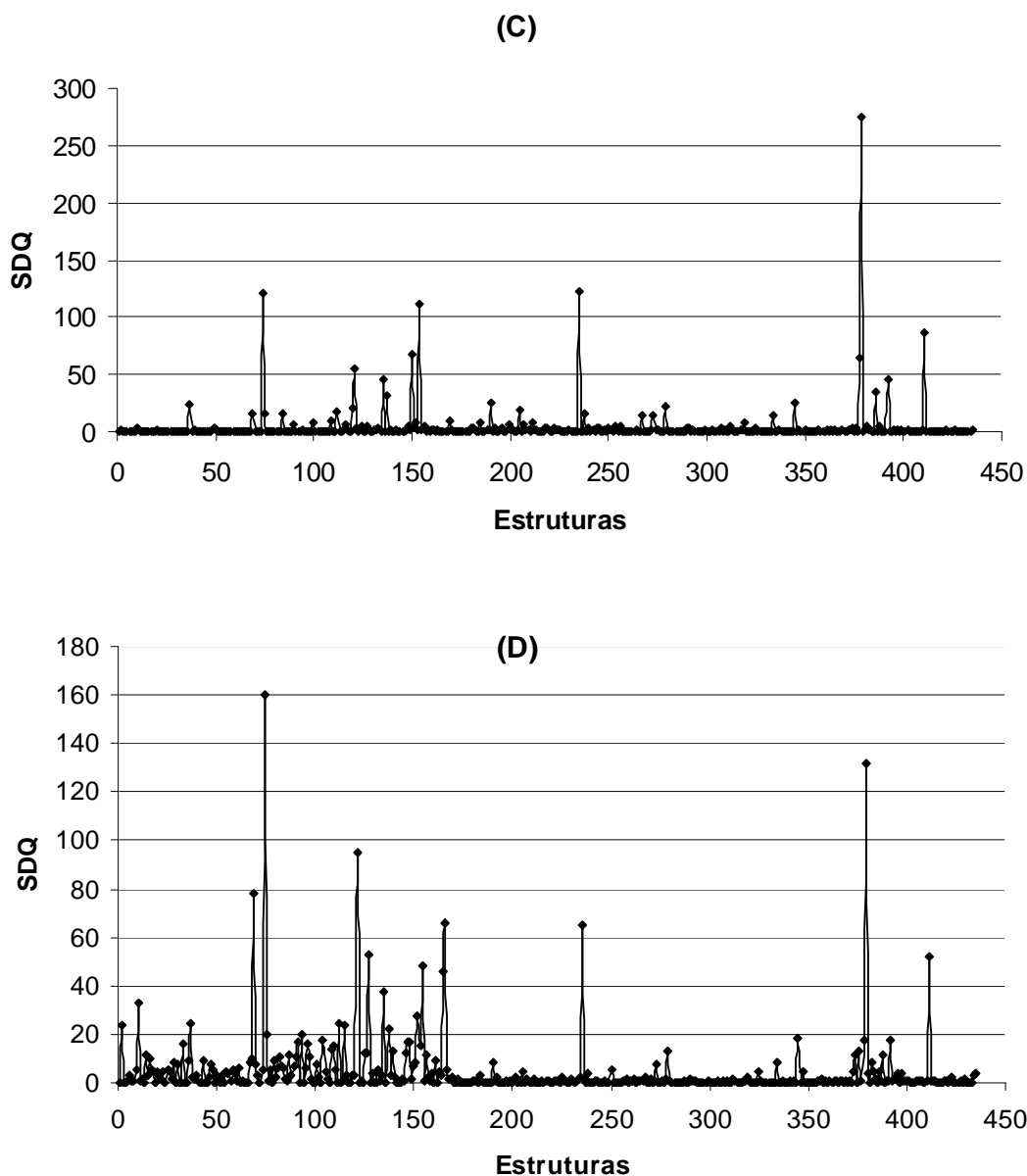


Figura 21: SDQ para o conjunto de potenciais C e D em função das estruturas utilizadas.

Foi demonstrado com estes últimos cálculos com as energias calculadas *ab initio* que a incapacidade da reprodução das propriedades da α - ZrW_2O_8 não está relacionada a qualquer limitação ou imprecisão da AQH, pois comparando-se energias *ab initio* com as geradas pelo

GULP no limite atérmico, não há influência da temperatura e, conseqüentemente, a AQH não tem participação nos resultados. Isto permite inferir que a incapacidade na reprodução das constantes elásticas da α -ZrW₂O₈ deve estar associada à forma dos potenciais. Diferentes formas de PI foram testadas, com interações de dois e três corpos. Independente da discriminação entre os átomos de W e O (W1, W2, O1, O2, O3 e O4), esta não foi suficiente para descrever as energias *ab initio*. Em suma, o sucesso de potenciais interatômicos depende da forma e dos parâmetros do potencial e foi demonstrado, a partir das estratégias utilizadas, que o insucesso na descrição das propriedades elásticas da α -ZrW₂O₈ não deve-se aos parâmetros dos potenciais, mas sim à sua forma analítica.

Em conseqüência deste insucesso, deve-se ter cautela na interpretação de resultados provenientes de PI aplicados ao cálculo das propriedades da α -ZrW₂O₈. Por exemplo, Ravindram *et al* [114] propuseram que modos de energia muito maiores que 10 meV também contribuem substancialmente para a ETN na α -ZrW₂O₈. Mittal e Chaplot, no artigo citado [115] contrariam esta idéia, propondo que a expansão térmica quase constante acima de 70 K poderia surgir apenas com modos abaixo de 10 meV, conclusão esta baseada nos cálculos com PI descritos nesta dissertação. Pryde *et al* [143] também obtém conclusões acerca dos mecanismos microscópicos da ETN da α -ZrW₂O₈ (modelos de MURs) a partir de PI.

Os dois conjuntos de potenciais distintos da literatura [143,145] não dão conta das propriedades elásticas do composto, conforme já demonstrado. Uma reprodução da ETN da α -ZrW₂O₈ garante que o potencial reproduz bem a posição do ponto de mínimo, mas a falha no cálculo das constantes elásticas demonstra que estes potenciais não descrevem adequadamente o formato deste mínimo, já que as constantes elásticas são obtidas a partir das derivadas segundas da energia do ponto de mínimo.

A descrição das propriedades elásticas em função da temperatura não é um procedimento trivial e dentre as alternativas a serem consideradas para descrição da dependência da temperatura do tensor de elasticidade da α -ZrW₂O₈, destacamos o uso de outros tipos de PI, mais sofisticados, denominados *Bond Order*, potenciais tais como Tersoff [149] e Brenner [150], que levam em consideração o ambiente atômico dos átomos de uma ligação, convertendo uma interação aparentemente de dois corpos em uma ligação de múltiplos corpos. Outra possibilidade seria o uso de redes neurais [151,152] para a descrição da hipersuperfície de energia calculada *ab initio* [153,154,155].

5 Conclusão

A aplicabilidade de PI no estudo do efeito da temperatura sobre as constantes elásticas da α -ZrW₂O₈ foi avaliada, incluindo potenciais já existentes e novos potenciais, propostos neste trabalho. Explorou-se os recursos do programa GULP para ajuste de parâmetros a partir de dados experimentais, o método de Minimização em Linha e Algoritmos Genéticos na minimização de dados experimentais e de uma hipersuperfície de energia calculada *ab initio*.

Primeiramente foram verificados os potenciais já existentes para a α -ZrW₂O₈ e constatou-se que eles não eram adequados para descrever a dependência com a temperatura das constantes elásticas, particularmente o decréscimo de 40 % no módulo volumétrico quando o material passa de 0K para 300K. Posteriormente fez-se uso dos recursos de minimização do programa GULP associado à minimização em linha, a qual gerou dois conjuntos de parâmetros que descrevem, cada um, muito bem as propriedades configuracionais e elásticas a 0 K ou a 300 K, mas não foi possível obter um conjunto apenas que descrevesse este comportamento em função da temperatura.

Num segundo momento, fez-se uso de Algoritmos Genéticos para explorar, de forma robusta, o espaço de parâmetros possíveis para os PI propostos. Fez-se o ajuste dos parâmetros por meio de AG, procedimento que não obteve sucesso no que se refere à dependência das constantes elásticas com a temperatura, mas permitindo descrever a variação do parâmetro de rede com a temperatura com significativa precisão. Posteriormente, fez-se uso de uma hipersuperfície de energia calculada *ab initio* no limite atômico para descartar alguma limitação da Aproximação *Quasi-Harmônica*, utilizada nos cálculos anteriores. Novamente, não foi possível descrever completamente as energias *ab initio* com as formas de potenciais propostos.

A partir destes resultados, pode-se concluir que potenciais parametrizados simples, tais como os já empregados na literatura, não permitem reproduzir a dependência com a temperatura das constantes elásticas da α -ZrW₂O₈. O sucesso de PI depende da forma e dos parâmetros do potencial. Foi demonstrado que o insucesso na descrição das propriedades elásticas da α -ZrW₂O₈ não deve-se aos parâmetros dos potenciais, mas sim a sua forma. Como alternativas para a solução deste problema pode-se considerar estratégias como o uso de Redes Neurais no ajuste de uma hipersuperfície de energia, PI mais sofisticados baseados no conceito de *Bond Order* e cálculos *ab initio* a $T > 0$, este último a um custo computacional muito mais elevado.

Apêndices

Apêndice A: Potenciais Termodinâmicos

Potenciais Termodinâmicos (PT) são equações fundamentais que garantem, num estado de equilíbrio termodinâmico, um mínimo global de energia do sistema [156]. A existência de vários PT está relacionada com a necessidade de se descrever sistemas através de diferentes variáveis de estado. Esta necessidade está relacionada com o fato que a variação de algumas grandezas extensivas⁵ não são adequadas para descrever experiências de laboratório, sejam estas últimas do modo convencional ou, no caso desta dissertação, “experimentos computacionais”. Trataremos aqui apenas dos casos bivalentes, ou seja, dos sistemas cujo estado termodinâmico pode ser completamente especificado a partir de duas variáveis de estado independentes.

Para começarmos a estudar os PT, vamos considerar o da energia interna, U . Seu significado está associado ao somatório das energias potencial e cinética de todas as entidades que compõem o sistema, sendo que o valor deste somatório conserva-se num sistema isolado. Já sua derivada para um sistema aberto monofásico envolvendo apenas o trabalho de P e T e mudanças na quantidade de matéria n é dado pela equação fundamental

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i, \quad (28)$$

onde N é o número de espécies, μ_i é o potencial químico da espécie i , n_i é a quantidade de espécie i , T é a temperatura, S é a entropia e V é o volume. Nesta relação, chamada de relação

⁵ Grandezas extensivas são aquelas que possuem um valor proporcional à massa do sistema (e.g.: volume, entropia). Já as grandezas intensivas são independentes da massa do sistema e caracterizam o estado físico deste (e.g.: pressão, temperatura).

fundamental, T é o chamado fator integrante para o calor ($\delta Q = TdS$) e P é o fator integrante para o trabalho ($\delta W = -PdV$). Por meio destes fatores, passa-se de uma descrição de fenômenos térmicos com base em função de processo (calor Q e trabalho W) para uma descrição com base em funções de estado (entropia S e volume V).

As propriedades termodinâmicas de um sistema, tais como energia interna U , entropia S , temperatura T , pressão P e volume V , têm um comportamento semelhante às funções matemáticas e, conseqüentemente, várias relações entre estas propriedades podem ser obtidas pelo uso de operações de cálculo [157]. Essas propriedades são todas aquelas que permitem descrever o comportamento do sistema na escala macroscópica, e designam-se habitualmente como variáveis de estado, as quais se encontram relacionadas, num estado de equilíbrio termodinâmico, nas denominadas equações de estado. Podemos considerar que U é uma função de S , V e $\{n_i\}$, onde $\{n_i\}$ é o conjunto de quantidade de cada espécie.

Relações matemáticas geram

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\{n_i\}} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\{n_i\}} dV + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} dn_i \quad (29)$$

onde $j \neq i$. As variáveis que são mantidas constantes durante a derivação aparecem indicadas como sub-índices. A comparação entre (28) e (29) mostra que:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\{n_i\}} \quad (30)$$

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\{n_i\}} \quad (31)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} \quad (32)$$

As variáveis do lado direito nas equações diferenciais em (30), (31) e (32) têm um significado especial e, por isto, são chamadas de variáveis naturais [158]. Elas são importantes porque quando um PT pode ser determinado em função destas variáveis naturais, todas as propriedades termodinâmicas de um sistema podem ser calculadas se U é determinada como

função de S , V e $\{n_i\}$. Porém, não se podem calcular tais propriedades se U for determinada em função de T , P e $\{n_i\}$, ou outro conjunto de variáveis independentes $N + 2$. Elas também têm outra importância relacionada a critérios associados com a espontaneidade e equilíbrio de uma dada reação.

O critério de equilíbrio para um sistema monofásico sem reação química é $(dU)_{S,V,\{n_i\}} \leq 0$, ou seja, U pode somente decrescer e só pode estar em um mínimo de equilíbrio. Esta é uma consequência do princípio da energia interna mínima que se relaciona intrinsecamente com o princípio da entropia máxima, os quais derivam por sua vez fundamentalmente das primeira e segunda leis da termodinâmica.

A partir da (29) é possível encontrar relações entre as derivadas, calculando as derivadas cruzadas, o que indica algumas relações entre propriedades termodinâmicas do sistema.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\{n_i\}} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,\{n_i\}} \quad (33)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{V,\{n_i\}} \quad (34)$$

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{S,\{n_i\}} \quad (35)$$

$$-\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j}\right)_{S,V,n_i} \quad (36)$$

Estas relações entre as derivadas são chamadas de relações de Maxwell [159]. As explicitadas na (33), (34), (35) e (36) são apenas algumas de muitas outras possibilidades. Há inclusive um diagrama mnemônico que ajuda na aplicação das relações de Maxwell [160].

Como S e V são variáveis naturais freqüentemente inconvenientes de um ponto de vista experimental, em muitas situações é mais adequado controlar a temperatura do que a entropia. É possível escrever a energia interna em função da temperatura, mas fazendo isso não se pode usar as relações de Maxwell derivadas da energia interna, nem usar o processo de minimização da energia interna para a determinação do equilíbrio. Precisamos definir outra fun-

ção, escrita em termos da temperatura, que possa ter o mesmo papel da energia interna, no sentido de ser mínima no estado de equilíbrio termodinâmico.

Uma forma de modificar as variáveis é através das denominadas Transformadas de Legendre, as quais constituem uma mudança linear nas variáveis onde um ou mais produtos da conjugação de variáveis são subtraídos da energia interna para definir um novo PT [161]. Considerando a função $f(x, y)$, a transformada de Legendre aplicada irá gerar

$$g(u, y) = f(x, y) - ux, \text{ com } u = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \quad (37)$$

Então:

$$dg(u, y) = \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)_u dy + \left(\frac{\partial g}{\partial u} \right)_y du = \left[\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right]_x dy - x du \quad (38)$$

Vamos analisar as Transformadas de Legendre para os principais PT. Iniciaremos com a energia interna, que tem como variáveis independentes S e V . Caso desejarmos ter PT com as variáveis independentes S e P , podemos gerá-lo a partir do potencial da energia interna com a Transformada de Legendre:

$$U(S, V) \rightarrow U(S, V) - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P \right] = U + PV \quad (39)$$

Para as variáveis independentes T e V :

$$U(S, V) \rightarrow U(S, V) - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V S = U - TS \quad (40)$$

E para as variáveis independentes T e P :

$$U(S, V) \rightarrow U(T, P) - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V S - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S V =$$

$$\text{Como: } \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right] = T; \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right] = -P \quad (41)$$

Então :

$$= U - TS + PV$$

Os potenciais gerados a partir da introdução de P , T e $P + T$ como variáveis naturais são:

$$H = U + PV \quad (42)$$

$$F = U - TS \quad (43)$$

$$G = U + PV - TS \quad (44)$$

Eles são definidos como Entalpia H , energia livre de Helmholtz F e energia livre de Gibbs G [162]. A **Tabela 21** resume as principais relações entre os potenciais termodinâmicos.

Tabela 21: Resumo dos potenciais termodinâmicos e suas variáveis independentes, conjugadas e as relações de Maxwell. Reproduzido de [163].

Potenciais Termodinâmicos	Variáveis Independentes	Variáveis Conjugadas	Relações de Maxwell
Energia Interna (U)	V, S	$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$
Entalpia ($H = U + PV$)	P, S	$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$
Energia de Helmholtz ($F = U - TS$)	V, T	$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V, P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$
Energia de Gibbs ($G = U + PV - TS$)	P, T	$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_P, V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$	$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

Para uma situação experimental particular, a condição de equilíbrio pode ser estabelecida considerando o próprio PT. Assumindo a energia interna como exemplo, a qual tem S e V como variáveis independentes, a energia E deste sistema deriva do próprio potencial. Assim,

se todas as variáveis extensivas são mantidas constantes, de forma que $dV = dS = 0$, o sistema pode evoluir espontaneamente para o estado de equilíbrio [163]. Ou seja, esquematicamente:

$$\text{No equilíbrio: } E = \text{mínimo, } V = \text{constante, } S = \text{constante.} \quad (45)$$

O potencial de Gibbs, o qual é o obtido do potencial da energia interna pela Transformada de Legendre, é o único que garante um valor mínimo de energia tendo como variáveis independentes a T e P [164].

Apêndice B: Otimização de funções com muitas variáveis

Para a Ciência dos Materiais, em especial para os ‘experimentos computacionais’, há um interesse na minimização de uma função para encontrar mínimos locais ou globais, os quais podem representar a estrutura de menor energia de um dado sistema no estado de equilíbrio termodinâmico. Este processo de minimização da energia geralmente é chamado genericamente por “otimização” [165].

A natureza tem muitos exemplos de sistemas otimizados. Apenas para citar alguns, em um metal que é previamente aquecido e após resfriado lentamente, os átomos assumem posições que correspondem ao estado de menor energia, a fim de se acomodarem em celas unitárias. Já uma gota de um líquido num ambiente de gravidade zero tem a forma de uma esfera perfeita, pois esta configuração geométrica reproduz a menor área superficial de um dado volume [166].

Máximos e mínimos de uma função, chamados genericamente de “extremos”, são o maior valor (máximo) ou o menor valor (mínimo) que uma função resulta num ponto dentro de uma dada vizinhança (extremo local) ou no domínio da função em sua totalidade (extremo global) (**Figura 22**).

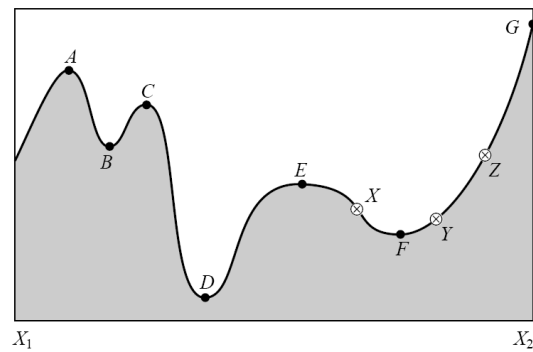


Figura 22: Extremos de uma função em um intervalo entre os pontos X_1 e X_2 . Os pontos A, C, e E são máximos locais, mas nenhum corresponde ao máximo global. Os pontos B e F são mínimos locais, mas nenhum corresponde ao mínimo global. Os máximo e mínimo globais ocorrem em G e D, respectivamente. Reproduzido de [167].

Os métodos de minimização basicamente dividem-se em determinísticos e randômicos. Os determinísticos podem ser subclassificados de acordo com o tipo de função. Para funções com uma variável apenas utilizam-se métodos de busca unidimensional, como busca de Fibonacci, métodos de seção áurea, aproximação polinomial, Newton-Raphson e bisseção. Já para funções com várias variáveis utilizam-se métodos de primeira ordem, que são baseados no cálculo do gradiente, métodos de segunda ordem que são baseados no cálculo da Matriz Hessiana e métodos Quasi-Newton que usam uma matriz pseudo-Hessiana [167].

Os métodos randômicos são chamados de ordem zero, como Algoritmos Genéticos, *Simulated Annealing* e Redes Neurais. Estes têm como característica o uso de mecanismos análogos aos encontrados na natureza e, principalmente por esta razão, são classificados como globalmente convergentes [167].

Métodos de mínimos locais

Para se obter uma geometria de equilíbrio de um dado sistema cristalino, a energia de rede deve ser minimizada em função do sistema de coordenadas atômicas. Há basicamente dois tipos de minimização da energia de rede: a volume ou a pressão constante. A minimização a volume constante determina a energia mínima pelas coordenadas atômicas, onde somente as tensões nos átomos individuais são consideradas.

Na minimização a pressão constante, além das tensões individuais que cada átomo sofre, deve-se levar em consideração também às dimensões da cela unitária, que se manifestam através dos parâmetros de rede, que dependem por sua vez do tipo de estrutura cristalina que o material se apresenta [168]. Como o material de estudo exhibe em certas fases expansão térmi-

ca negativa, os cálculos de minimização realizados nesta dissertação serão realizados a pressão constante.

A energia de rede do sistema pode ser minimizada se as coordenadas são ajustadas iterativamente até que as forças de interação nos átomos sejam iguais a zero, tendo então o estado de equilíbrio, matematicamente

$$\frac{\partial U}{\partial r} = 0 \quad (46)$$

onde U é a energia de rede e r representa o sistema de coordenadas.

Um minimizador, ou seja, um algoritmo capaz de minimizar uma função com n variáveis, deve determinar tanto a direção a ser seguida para um mínimo quanto a distância para o mínimo naquela direção. Uma boa direção inicial é simplesmente a inclinação, ou derivada, da função na posição atual. Mas a derivada só aponta para uma direção, não necessariamente para um mínimo. É neste aspecto que os métodos de minimização agem utilizando informações de como as derivadas mudam em função de cada coordenada, para determinar a nova direção a ser seguida.

Se pegarmos um ponto na configuração espacial do objeto em análise, a energia interna de um sistema pode ser expressa por uma Série de Taylor

$$U(x + \delta x) = U(x) + \frac{\partial U}{\partial x} \delta x + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} (\delta x)^2 + \dots \quad (47)$$

Designaremos de vetor gradiente (∇U) à derivada de primeira ordem e de Matriz Hessiana, ou simplesmente Hessiana (H), à derivada de segunda ordem. Dada uma função escalar $U(x)$ relacionada com uma variável vetorial $x = (x_1, \dots, x_n)$ é denotada por ∇U , onde ∇ denota o operador de vetor diferencial.

$$\nabla U = \left[\frac{\partial f}{\partial x_1}, \frac{\partial f}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial f}{\partial x_n} \right] \quad (48)$$

Já a H da mesma função com n variáveis é a matriz quadrada $n \times n$ das derivadas parciais de segunda ordem da função. Se todas as variáveis forem contínuas, a H é definida por

$$\nabla^2 U \equiv \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_2 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial x_2 \partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial x_n \partial x_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial x_n \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial x_n \partial x_n} \end{bmatrix} \quad (49)$$

Muitos métodos de minimização de funções estão disponíveis, cada um com seus pontos positivos e negativos. Os fatores que determinam a escolha de um método são o custo computacional e a habilidade de evitar mínimos locais e transições de estado, a fim de satisfazer os critérios de minimização expressos simplificada na (46). A seguir iremos tratar em detalhes sobre como os métodos atuam na minimização das funções.

Descida mais íngreme

Os vários algoritmos de minimização iterativa de equações lineares são efetivos em sistemas como este

$$Ax = b \quad (50)$$

onde x é um vetor desconhecido, b é um vetor conhecido e A é uma matriz simétrica, positiva e definida. Uma aproximação quadrática ao problema pode ser obtida através da função

$$f(x) = \frac{1}{2} x^T A x - b^T x + c \quad (51)$$

onde A é a matriz, x e b são vetores e c é um escalar constante. Se A é simétrica, positiva e definida, $f(x)$ é minimizado pela solução para $Ax = b$. A título de exemplo, consideremos os valores $A = \begin{bmatrix} 3 & 2 \\ 2 & 6 \end{bmatrix}$, $b = \begin{bmatrix} 2 \\ -8 \end{bmatrix}$, $c = 0$. Com estes dados foram gerados os gráficos presentes na

Figura 23.

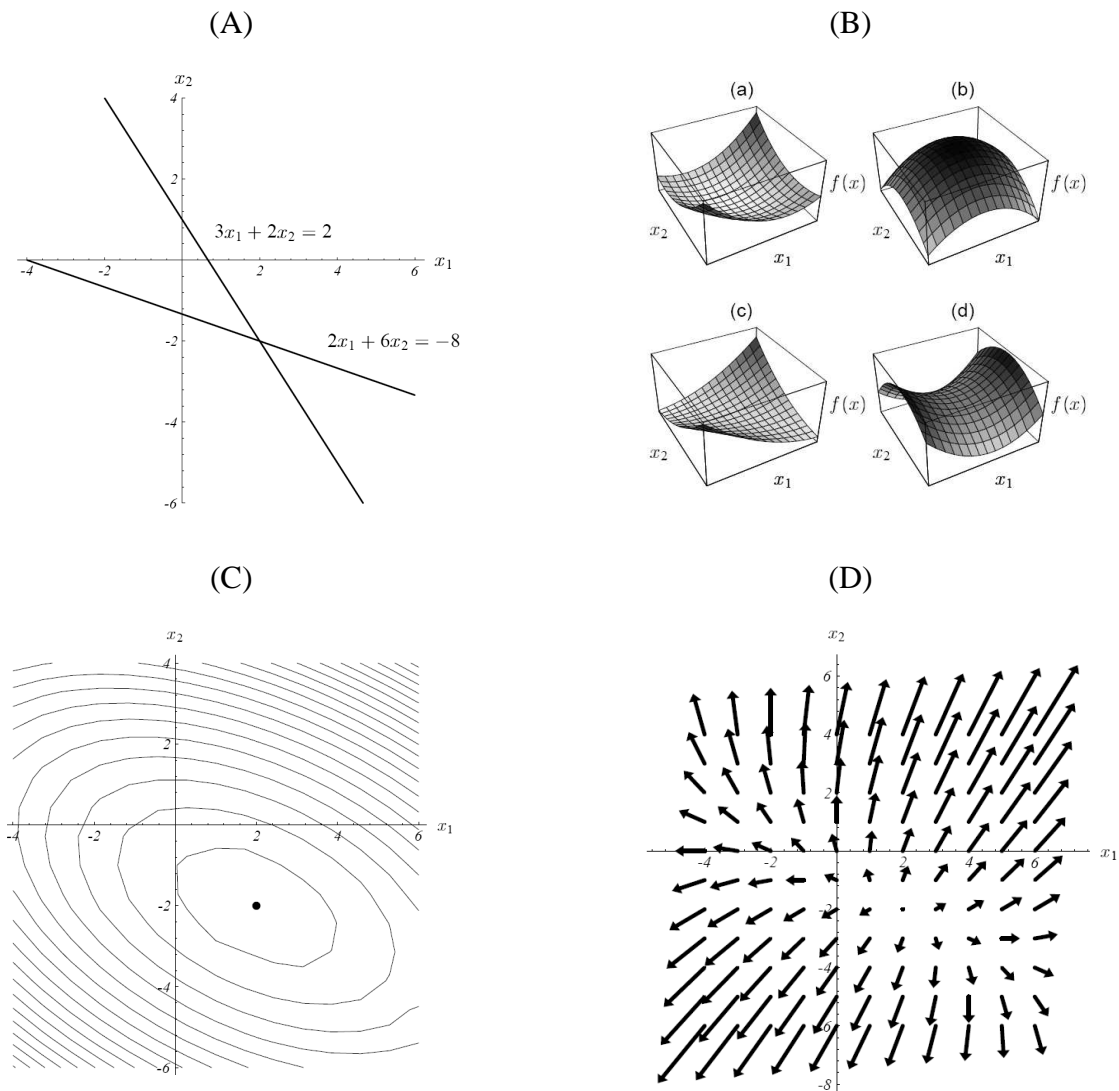


Figura 23: (A) Simples sistema linear em duas dimensões; (B) Gráfico de uma forma quadrática para uma matriz (a) positiva definida (b) negativa definida (c) indefinida e positiva indefinida e (d) indefinida; (C) Contornos da forma quadrática; (D) Gradiente $f'(x)$ de uma função quadrática. Adaptado de [169].

A resposta para estes valores é $[2, -2]^T$ (**Figura 23, (A)**). Devido a A ser positiva definida, a superfície desenhada por $f(x)$ pode ser comparada a uma parabolóide elíptico [169]. Perceba que é uma condição necessária a matriz ser positiva definida. (veja na **Figura 23, (B)**). No método de descida mais íngreme (em inglês: *The method of Steepest Descent*), inicia-se a procura do mínimo a partir de um ponto arbitrário, x_0 , que irá ‘deslizar’ até a base do parabolóide. A partir deste ponto, se dará uma série de passos, x_1, x_2, \dots até que se esteja suficientemente perto da solução de x . E a cada passo que é dado, deve-se escolher a direção a qual f diminui mais rapidamente, que é a direção oposta ao gradiente (veja ilustração do Gradiente na **Figura 23, (D)**).

Em muitos casos, um grande número de iterações são necessárias para encontrar o mínimo de uma função. Este método tem um desempenho particularmente ruim quando o mínimo da função $f(x)$ possui um valor de mínimo em um ‘vale estreito’. A razão para esta performance insatisfatória para estes casos é que cada vetor de descida mais íngreme é ortogonal ao vetor anterior. Se o vetor inicial não estiver colocado em ângulos retos ao longo do eixo do vale, sucessivos vetores apontarão para várias direções ao longo do vale, de forma que muitos vetores serão necessários para chegar-se ao mínimo da função [170]. Uma possível solução para este problema é o método do Gradiente Conjugado.

Gradiente Conjugado

O algoritmo de solução numérica para a um sistema particular de equações lineares com resolução de forma iterativa, conhecido por Método de Gradiente Conjugado (GC), foi proposto inicialmente por Fletcher e Reeves [171]. Este pode ser considerado uma melhoria ao método de Decida mais íngreme, pois leva em consideração a conjugação dos gradientes na escolha da direção para o próximo passo de minimização. Este método pode encontrar um valor mínimo para uma função quadrática de n variáveis em n direções.

Muitos métodos numéricos requerem um ponto de partida, o qual aqui chamaremos de x_0 . A partir deste ponto, a direção da otimização d_0 é então determinada. Um ‘comprimento do passo’ α_0 , é então determinado baseado na minimização de f e, o ponto de partida, por sua vez, é atualizado como $x_1 = x_0 + \alpha_0 d_0$. Então, o processo de ‘aonde ir’ e ‘o quão distante ir’ é repedido por x_1 . As escolhas da direção e do comprimento do passo diferem para cada método de minimização. Vejamos a seguir como o método CG faz estas escolhas.

Consideremos o problema da minimização da função quadrática

$$\min q(x) = \frac{1}{2} x^T A x + c^T x \quad (52)$$

onde A é uma matriz simétrica definida positiva de ordem n . Definiu-se conjugar direção ou direções que são mutuamente conjugadas com respeito a A , como vetores que satisfazem as condições de conjugação

$$d_i^T A d_j = 0, \quad i \neq j, \quad 0 \leq i \text{ e } j \leq n \quad (53)$$

A minimização começa com um ponto inicial x_0 e um jogo de direções d_0, d_1, \dots, d_{n-1} . Minimiza-se $q(x)$ ao longo de d_0 para obter x_1 . Então, a partir de x_1 , minimiza-se $q(x)$ ao longo de d_1 para obter x_2 . Por fim, o mínimo da função quadrática é encontrado em n procura. Denotemos agora g como gradiente de q , com $g_k = \nabla q(x_k) = Ax_k + c$. O método CG consiste em obter um vetor de direção $d_k = Ax_k - c$, para cada vetor x_k obtido na etapa anterior, e calcular o novo vetor mediante a fórmula

$$x_{k+1} = x_k + \alpha_k d_k \quad (54)$$

onde α_k é obtido a partir do problema de procura em linha: $f(\alpha) = q(x_k + \alpha d_k)$. Considerando $\frac{dq(\alpha)}{d\alpha} = 0$, retorna

$$\alpha_k = -\frac{d_k^T g_k}{d_k^T A d_k} \quad (55)$$

Também, a linha exata de condição de procura $\frac{dq(\alpha)}{d\alpha} = 0$, retorna

$$d_k^T g_{k+1} = 0 \quad (56)$$

Podemos escolher d_{k+1} com a forma

$$d_{k+1} = -g_{k+1} + \beta_k d_k \quad (57)$$

Isto representa a ‘deflexão’ de direção de descida íngreme $-g_{k+1}$, representada pela **Figura 24, (b)**.

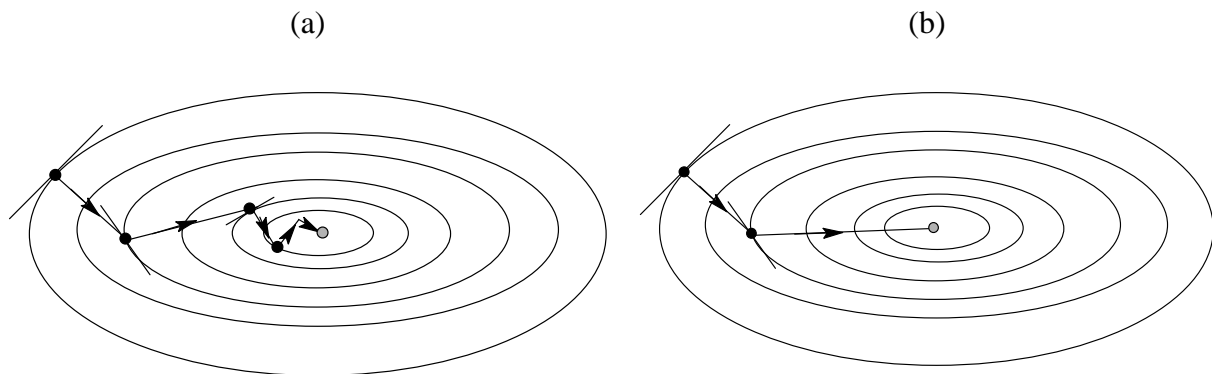


Figura 24: Ilustração esquemática de dois métodos de convergência para o centro de um potencial harmônico anisotrópico. Em (a) temos o método de Descida mais Íngreme que requer muitas etapas para a convergência. Em (b) temos o método de Gradiente Conjugado permitindo uma convergência em apenas duas etapas. Reproduzido de [170].

Seguindo, d_{k+1} deve ser conjugada com d_k ou $d_{k+1}^T Ad_k = 0$ gerando

$$g_{k+1}^T Ad_k + \beta d_k^T Ad_k = 0. \quad (58)$$

Pela (54), $d_k = (x_{k+1} - x_k)/\alpha_k$. Assim, $Ad_k = (g_{k+1} - g_k)/\alpha_k$. A (58) agora fica

$$\beta_k = \frac{g_{k+1}^T (g_{k+1} - g_k)}{\alpha_k d_k^T Ad_k} \quad (59)$$

Usando as Equações (56) e (57) com k substituído por $k-1$, temos $d_k^T g_k = -g_k^T g_k$.

Assim, temos:

$$\alpha_k = \frac{g_k^T g_k}{d_k^T Ad_k} \quad (60)$$

Substituindo por α_k pela condição anterior presente na (59), retorna

$$\beta_k = \frac{g_{k+1}^T (g_{k+1} - g_k)}{g_k^T g_k} \quad (61)$$

A (61) refere-se ao algoritmo de Polak-Rebière [172]. Se nós considerarmos

$$\begin{aligned} \mathbf{g}_{k+1}^T \mathbf{g}_k &= \mathbf{g}_{k+1}^T (-\mathbf{d}_k + \beta_{k-1} \mathbf{d}_{k-1}) = \beta_{k-1} \mathbf{g}_{k+1}^T \mathbf{d}_{k-1} \\ \mathbf{g}_{k+1}^T \mathbf{g}_k &= \beta_{k-1} (\mathbf{g}_k^T + \alpha_k \mathbf{d}_k^T \mathbf{A}) \mathbf{d}_{k-1} \\ \mathbf{g}_{k+1}^T \mathbf{g}_k &= 0 \end{aligned}$$

Obtemos:

$$\beta_k = \frac{\mathbf{g}_{k+1}^T \mathbf{g}_{k+1}}{\mathbf{g}_k^T \mathbf{g}_k} \quad (62)$$

que é a versão originalmente proposta por de Fletcher-Reeves.

Na verdade, não é o gradiente que é conjugado com a direção \mathbf{d}_k anterior, mas a direção atual \mathbf{d}_{k+1} (que não é necessariamente um gradiente de f) [173]. Apesar desta aparente incongruência, o método é amplamente conhecido como Gradiente Conjugado e manteremos a nomenclatura usual. Na **Figura 25** temos alguns gráficos que ilustram a convergência do método não linear de gradiente conjugado, no caso em especial de funções chamadas de ‘patológicas’, assim classificadas por possuírem muitos mínimos e/ou máximos locais.

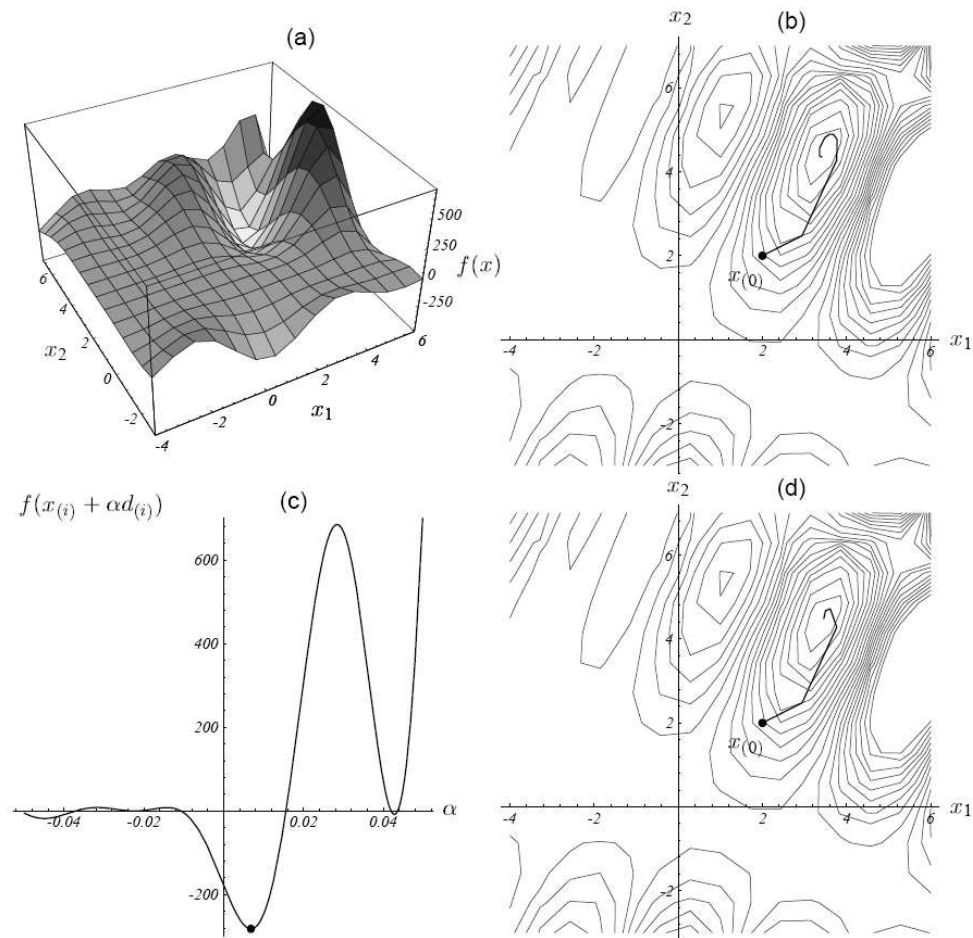


Figura 25: (a) Uma função ‘patológica’, com vários máximos e mínimos locais. (b) Convergência do método CG usando β_k de Fletcher-Reeves. Diferentemente do CG linear, a convergência não ocorre em duas etapas. (c) Corte transversal da superfície correspondente à primeira linha de pesquisa. (d) Convergência do método CG usando β_k de Polak-Ribière. Reproduzido de [169].

Método Newton

O método de Newton (também conhecido por Newton-Raphson [174]) usa as derivadas parciais de segunda ordem, chamadas de Matriz Hessiana (H), em contraste com métodos como o Gradiente Conjugado, que são de primeira ordem e, por isto, requerem somente as derivadas primeiras ou vetor gradiente. Este método, quando converge, o faz a uma velocidade mais rápida que os métodos de primeira ordem.

A idéia do método é construir uma aproximação quadrática da função $f(x)$ e minimizar o quadrático. Assim, a um ponto atual x_k , nós construímos a aproximação quadrática

$$q(x) = f(x_k) + \nabla f(x_k)^T (x - x_k) + \frac{1}{2} (x - x_k)^T \nabla^2 f(x_k) (x - x_k) \quad (63)$$

Assumindo $\nabla^2 f(x_k)$ é definida positiva, o mínimo de $q(x)$ é encontrado fixando $\nabla q = 0$, o qual produz

$$[\nabla^2 f(x_k)]d_k = -\nabla f(x_k) \quad (64)$$

onde $d_k = x_{k+1} - x_k$. Assim, é possível resolver a (63) para d_k e então obter o novo ponto

$$x_{k+1} = x_k + d_k \quad (65)$$

Então, é recalculado o gradiente e a Hessiana ao novo ponto, e depois se utiliza as Equações (64) e (65) para atualizar o ponto. Assim, dado um ponto de início x_0 , é gerada uma seqüência de pontos $\{x_k\}$. O limite destes pontos sucessivos é o ótimo x^* onde $\nabla f(x^*) = 0$.

É importante salientar que se a função f é quadrática com uma H positiva definida, então o Método de Newton gera uma convergência em um único passo. Mas para funções em geral, contudo, este método dificilmente converge se o ponto de partida não estiver suficientemente perto do ponto de mínimo. Se a função for altamente não linear, então até mesmo uma aproximação quadrática pode ser insuficiente, o que é ilustrado na **Figura 26**.

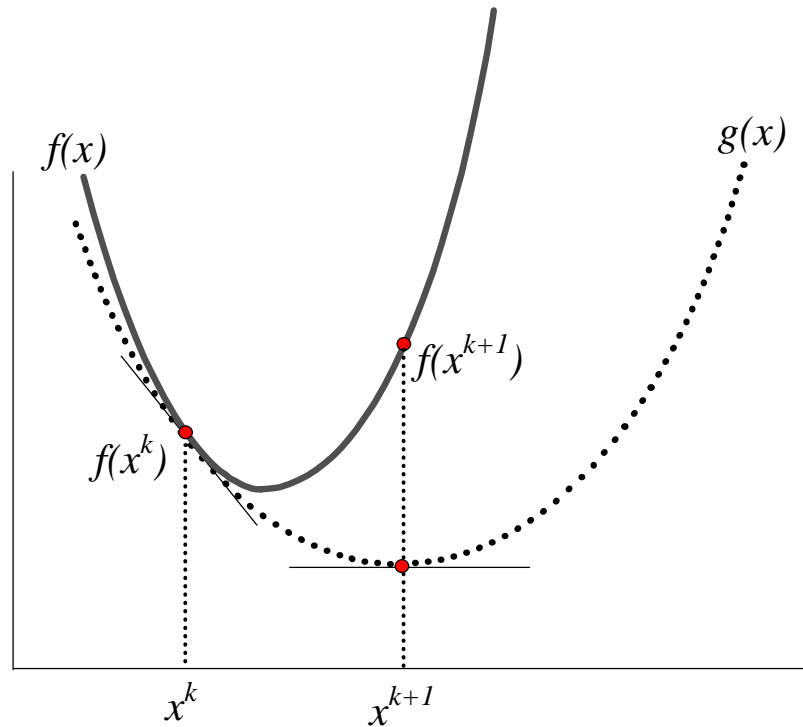


Figura 26: Aproximação de uma função altamente não linear. Adaptado de [166].

Outro aspecto diz respeito às condições impostas que $\nabla^2 f(x^*)$. Se não for positiva definida ou for singular, então $q(x)$ não precisa ter um mínimo. A (64), assim, não é solúvel, ou solúvel gerando um ponto pior que o anterior.

Para superar os dois problemas apontados pelo método de Newton, duas modificações podem ser feitas. Pode-se introduzir um parâmetro de comprimento de passo, α_k , como

$$x_{k+1} = x_k + \alpha_k d_k \quad (66)$$

onde α_k é obtido pela procura em linha: minimize $f(x_k + \alpha d_k)$, onde d_k é a direção de descida à função f a x_k . Se d_k é a direção de descida, então a procura de linha vai resultar em um novo ponto com $f(x_{k+1}) < f(x_k)$. Assim, tem-se que assegurar esta condição

$$\nabla f(x_k)^T d_k < 0 \quad (67)$$

ou, pelo que se nota na (64), pode-se assegurar esta condição

$$-\nabla f(x_k)^T [\nabla^2 f(x_k)]^{-1} \nabla f(x_k) < 0 \quad (68)$$

Se d_k é a direção de descida, então a procura em linha resultará em um novo ponto com $f(x_{k+1}) < f(x_k)$. Se $\nabla^2 f(x_k)$ é definida positiva, então assim vai seu inverso, e a (68) será satisfeita. Uma estratégia é substituir a Matriz Hessiana do problema por outra, definida positiva e simétrica, F_k , que é definida como

$$F_k = \nabla^2 f(x_k) + \gamma \quad (69)$$

onde γ é escolhido tal como todos os autovalores de F_k são maiores que algum escalar.

Métodos Quasi-Newton

O método Quasi-Newton (QN) usa uma Matriz pseudo-Hessiana F_k , mas sem calcular as derivadas de segunda ordem – isto é, usando informações apenas do gradiente. A atualização da fórmula no método QN é:

$$x_{k+1} = x_k - \alpha_k [F_k]^{-1} \nabla f(x_k) \quad (70)$$

onde F_k é a aproximação da Matriz Hessiana definida positiva $\nabla^2 f(x_k)$. Na equação acima podemos ver que nós podemos trabalhar diretamente com o inverso de F_k . Denotando o inverso como H_k , podemos escrever a atualização da fórmula desta forma:

$$x_{k+1} = x_k - \alpha_k H_k \nabla f(x_k) \quad (71)$$

com o tamanho do passo α_k determinado pela minimização $f(x_k + \alpha d_k)$ com respeito a α , $\alpha > 0$, onde $d_k = -H_k \nabla f(x_k)$.

Pode-se obter uma aproximação das derivadas segundas usando o gradiente a dois pontos. Especificamente, de uma série de Taylor temos:

$$\nabla f(x_{k+1}) = \nabla f(x_k) + [\nabla^2 f(x_k)] \delta_k \cdots \quad (72)$$

onde $\delta_k = x_{k+1} - x_k$. Na (72), o primeiro termo é de qualquer maneira zero para uma função quadrática, logo, nós podemos retirar este termo e obter

$$[\nabla^2 f(x_k)]\delta_k = \gamma_k \quad (73)$$

onde $\gamma_k = \nabla f(x_{k+1}) - \nabla f(x_k)$. A matriz H , que representa uma aproximação do inverso da Hessiana, é atualizada em conformidade com a (73). Assim H_{k+1} tem que satisfazer a chamada ‘condição Quasi-Newton’

$$H_{k+1}\gamma_k = \delta_k \quad (74)$$

O método conhecido por *DFP* (Davidon-Fletcher-Powell [175]) é baseado em atualizar H como

$$H_{k+1} = H_k + auu^T + bvv^T \quad (75)$$

À vista da (74),

$$H_k\gamma_k + auu^T\gamma_k + bvv^T\gamma_k = \delta_k \quad (76)$$

Escolhendo $u = \delta_k$ e $v = H_k\gamma_k$, nós temos $au^T\gamma_k = 1$ e $bv^T\gamma_k = -1$ que determinam a e b . A atualização *DFP* é agora escrita como:

$$H_{DFP}^{k+1} = H - \frac{H\gamma\gamma^T H}{\gamma^T H\gamma} + \frac{\delta\delta^T}{\delta^T\gamma} \quad (77)$$

Outro atualizador do método QN é conhecido como *BFGS* que foi sugerido independentemente por Broyden, Flecher, Goldfarb e Shanno [176,177,178,179]

$$H_{BFGS}^{k+1} = H - \left(\frac{\delta\gamma^T H + H\gamma\delta^T}{\delta^T\gamma} \right) + \left(1 + \frac{\gamma^T H\gamma}{\delta^T\gamma} \right) \frac{\delta\delta^T}{\delta^T\gamma} \quad (78)$$

O algoritmo BFGS é reconhecido geralmente como mais eficiente que o DFP. Contudo, se a pesquisa estiver sendo realizada em uma transição de estado, então o algoritmo DFP é

mais indicado devido as diferentes tendências das atualizações no que se refere à segmentação da forma definida positiva da Matriz Hessiana [180].

Métodos de mínimos globais

Técnicas clássicas de otimização são confiáveis e possuem aplicações nos mais diferentes campos da engenharia e de outras áreas. Porém, algumas delas podem apresentar dificuldades numéricas e problemas de robustez relacionados principalmente a: falta de continuidade das funções a serem otimizadas ou de suas restrições; funções não convexas; multimodalidade; existência de ruídos nas funções; necessidade de se trabalhar com valores discretos para as variáveis e a existência de muitos mínimos ou máximos locais [181].

Assim, os métodos de busca aleatória orientada por critérios probabilísticos (re)surgem nos últimos anos como uma ferramenta eficaz em problemas de otimização. Isso se deve principalmente ao avanço dos recursos computacionais [182], pois um dos fatores limitantes destes métodos sempre foi a necessidade de um número elevado de avaliações da função objetivo. Dos vários métodos existentes, iremos nos concentrar nos métodos mais amplamente utilizados: *Simulated Annealing* e Algoritmos Genéticos e suas respectivas abordagens clássicas.

Simulated annealing

O método metaheurístico conhecido por *Simulated Annealing* (recozimento simulado) é um algoritmo derivado a partir de processos de recozimento de sólidos desenvolvido por Metropolis [183]. A existência de uma profunda e útil ligação entre mecânica estatística (o comportamento de sistemas com vários graus de liberdade em equilíbrio térmico a uma temperatura finita) e a otimização combinatória (que visa encontrar um mínimo de uma dada função dependendo de vários parâmetros) foi proposta por Kirkpatrick *et al* [184].

O princípio de funcionamento do *Simulated Annealing* – SA – parte de uma analogia com a termodinâmica, mais especificamente com a maneira que líquidos resfriam e solidificam [185]. Em altas temperaturas, as moléculas de um líquido movem-se livremente em relação às demais. Se o líquido é resfriado lentamente, os átomos são frequentemente capazes de se alinhar em uma estrutura cristalina específica para a formação de um cristal, o que é ilustrado na **Figura 27**. Este é o estado de menor energia do sistema, pois quando o mesmo é resfriado lentamente, a “natureza” é capaz de encontrar o estado de menor energia. Se um líquido

é resfriado rapidamente, não atinge este estado de mínima energia, mas sim estados frequentemente mais energéticos, como estruturas policristalinas ou amorfas. Portanto, a essência do processo é um resfriamento lento, permitindo um amplo intervalo de tempo para a redistribuição dos átomos na medida em que estes perdem mobilidade [167].

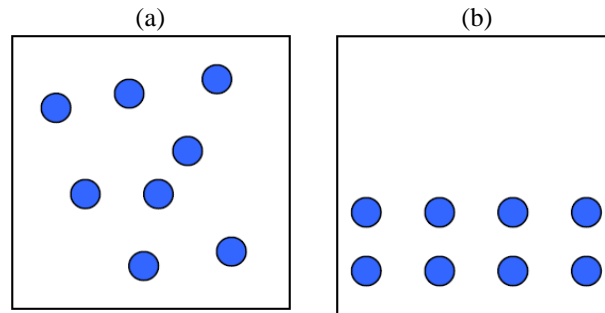


Figura 27: Representação da transição dos átomos de (a) uma estrutura desordenada submetida a uma alta temperatura para (b) uma estrutura ordenada com baixa temperatura. Este processo é obtido resfriando-se o sistema lentamente.

A “natureza” parece ter um algoritmo que garante a possibilidade de encontrarmos um mínimo global de uma função. Este algoritmo tem como fundamento a probabilidade (P) de distribuição de Boltzmann

$$P(\Delta E) \sim \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_b T}\right) \quad (79)$$

que expressa a idéia de que um sistema, em equilíbrio térmico, a uma temperatura T , tem a sua energia distribuída probabilisticamente entre os diferentes estados de energia E . Mesmo em baixas temperaturas, existe uma chance, ainda que pequena, do sistema estar em um estado de alta energia. Portanto, existe uma chance grande do sistema correspondente sair de um mínimo local em favor de encontrar um melhor, mais global. O termo k_b (constante de Boltzmann⁶) da (79) é uma constante da natureza que relaciona a temperatura com a energia. [193].

No SA, os parâmetros do algoritmo são: a função custo (que representa a energia do sistema); as variáveis do projeto (que descrevem a configuração) e a temperatura (que é o pa-

⁶ O valor da constante de Boltzmann é de $1,3806504(24) \times 10^{-23}$ J/K.

râmetro de controle). Podemos acompanhar a relação entre os parâmetros através da **Figura 28**.

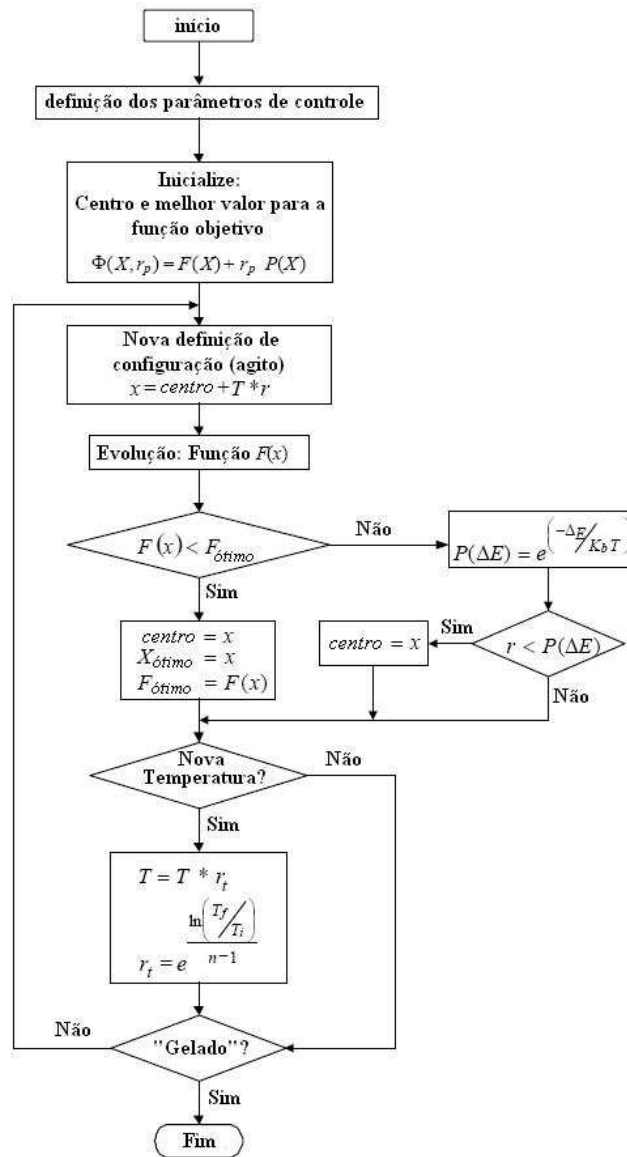


Figura 28: Fluxograma do AS. Adaptado de [194].

Os parâmetros de controle para iniciar o procedimento são: a função objetivo $F(X)$, as variáveis de projeto iniciais (X), o número de variáveis de projeto, a temperatura inicial T_i , a temperatura final T_f , o número de iterações para cada temperatura, o número de temperaturas n_{temp} , o número de avaliações da função objetivo (que deve ser grande para uma aproximação global) e o critério de parada [194]. A configuração inicial das variáveis de decisão é adotada como *centro*. O valor inicial da função objetivo adotado como o *melhor valor*.

Em cada passo do algoritmo, é dado um deslocamento aleatório a um átomo, o que implica em uma nova energia do sistema, ΔE . Uma configuração com energia E_1 pode ter seu nível de energia aumentado para E_2 , com uma probabilidade igual a descrita na (79).

No início da busca, a temperatura T é alta e movimentos de subida e descida são aceitos quase com a mesma probabilidade. Como durante a busca a temperatura é reduzida, perto do seu fim há maior probabilidade de movimentos de descida em relação aos de subida.

Gera-se um número randômico r , uniformemente distribuído no intervalo $[0,1]$. Se este número for menor ou igual à função probabilidade, a nova configuração é aceita. Após algumas tentativas, o melhor valor da função é chamado de *centro*, em torno do qual ocorrem as perturbações na próxima temperatura. Esta por sua vez é então reduzida e novas tentativas são executadas.

No próximo passo, gera-se um número randômico r e as variáveis de projeto são modificadas (procedimento chamado de ‘agitar’)

$$x = \text{centro} + T * r \quad (80)$$

O algoritmo geralmente inicia com valor de temperatura alto, o qual é reduzido lentamente, até que o sistema “resfrie”. Esta redução é feita utilizando um fator r_t :

$$T = T * r_t, \quad 0 < r_t < 1 \quad (81)$$

Sendo: $r_t = e^{\frac{\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)}{n_{temp}-1}}$

Este procedimento ocorre de forma contínua até escaparmos de um mínimo local. Ao final do processo é possível que se obtenha um mínimo global.

O SA possui vantagens distintas como abordagem de otimização global. É um algoritmo relativamente simples de representar em linguagem computacional e possui um número pequeno de parâmetros de controle. Teoricamente, o SA garante encontrar o mínimo global depois de um infinito número de passos de temperatura. Porém, na prática, o mínimo global muitas vezes pode ser localizado em um finito número de etapas, embora a convergência seja geralmente lenta para sistemas com um número grande de componentes [186]. Alternativas a este problema estão relacionadas com o processamento paralelo do algoritmo, que permite a

aplicação do método a sistemas complexos [187]. Destaca-se também a combinação do método com outros, tais como simplex, utilizado para ajustar parâmetros de potenciais simples a partir de uma superfície de energia [188].

Algoritmos Genéticos

Algoritmos Genéticos – AG – são métodos de otimização inspirados nos mecanismos de evolução de populações de seres vivos – evolução Darwiniana [189]. A linguagem dos AG é ‘emprestada’ da genética biológica e os conceitos são, até certo ponto, muito parecidos (veja **Figura 29**).

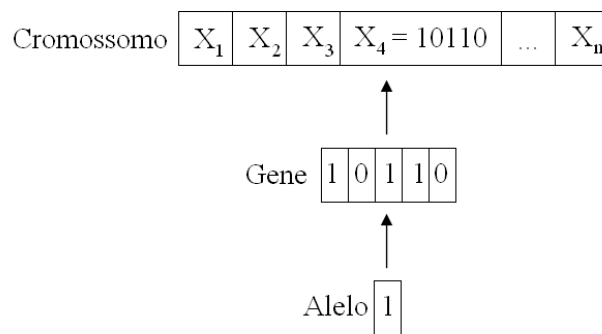


Figura 29: Representação dos termos ‘emprestados’ da genética biológica num AG binário

Uma analogia simples que evidencia a essência do processo de otimização a partir de AG é o ajuste da imagem de uma televisão. Ao mexer na antena, a qual tem a função de captar o sinal da programação, o telespectador procura aleatoriamente a melhor posição que corresponde a melhor imagem. Num processo iterativo, depois de algumas alterações de posição, acha-se a configuração que corresponde a melhor imagem.

O surgimento dos AG deu-se por volta de 1950 quando vários biólogos usavam técnicas computacionais para a simulação de sistemas biológicos. Entre 1960 e 1970, na Universidade de Michigan, sob a direção de John Holland [190], iniciou-se o estudo de AG como os conhecidos atualmente. David Goldberg apresentou, na década de 80, a solução de complexos problemas de engenharia usando AG, o que ajudou o método a se tornar popular entre os pesquisadores [191].

Cada cromossomo no AG é composto de unidades ou elementos, e cada um por sua vez equivale a um gene, disposto em uma seqüência linear e binária, conforme a **Figura 29** ilustra. Por exemplo, sendo n o número de variáveis (genes) e cada gene com um comprimen-

to m , então, uma função de duas variáveis $f(x,y)$, $n = 2$, será representada através de um cromossomo com dois genes. Seja $m = 7$, tem-se o cromossomo representado na **Figura 30**:

$$\text{Cromossomo: } \left[\underbrace{1100001}_x \quad \underbrace{0011101}_y \right]$$

Figura 30: Representação de um cromossomo com $n = 2$ e $m = 7$.

O primeiro passo de um AG típico é a geração de uma população inicial de cromossomos, que é formada por conjuntos aleatórios que representam possíveis soluções do problema a ser resolvido. A partir da população inicial, desenvolve-se nova população mediante a execução de operadores, dos quais podemos destacar a adaptabilidade (reprodução), cruzamento e mutação [192]. Podemos acompanhar este mecanismo por meio do fluxograma apresentado na **Figura 31**.

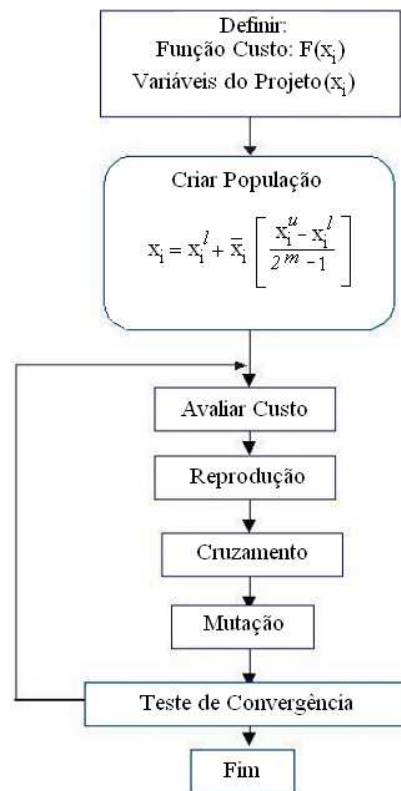


Figura 31: Fluxograma do AG – adaptado de [194].

A **reprodução**, também chamada de **adaptabilidade**, é um processo que será atribuído às cadeias que possuem maior valor objetivo e, portanto, uma probabilidade mais elevada de contribuir à geração seguinte, criando pelo menos um descendente. Quanto maior for o va-

lor da função objetivo, maiores serão as chances do indivíduo ‘sobreviver’ no ambiente e ‘reproduzir-se’ passando parte de seu ‘material genético’ a gerações posteriores.

O **cruzamento** (*crossover*) no AG de otimização pode ocorrer de diversas maneiras. Vejamos uma delas. Considerando um ponto k que define a posição de cruzamento na cadeia de *bits* de cada cromossomo escolhido aleatoriamente. A quantidade de cromossomos a ser submetida ao processo de cruzamento é definida através da probabilidade de cruzamento (p_c), especificada no algoritmo pelo usuário. Cada cadeia é partida neste ponto k e todas as informações do cromossomo C_1 , a partir do ponto escolhido, são copiadas para o cromossomo C_2 , e vice-versa, conforme ilustrado na **Figura 32**.

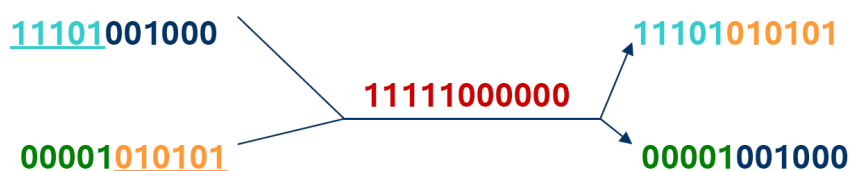


Figura 32: Exemplo do mecanismo de cruzamento em um AG.

Por fim, temos o mecanismo de mutação que é uma modificação aleatória do valor de um alelo da cadeia. Caso o alelo escolhido seja zero, este passa a ser um e vice-versa, conforme esquematizado na **Figura 33**.



Figura 33: Exemplo de mecanismo de mutação em um AG.

Recapitulando, cada iteração do AG, denominada de geração, é composta pela execução dos operadores (reprodução, cruzamento e mutação). Após algumas gerações, uma geração (ou um conjunto de gerações) satisfatória surgirá como mais bem adaptada, ou seja, são escolhidos os pontos do espaço de trabalho que correspondem ao maior (ou menor) valor da função objetivo [193,194].

Os AG são aplicados a uma gama grande de problemas, como a proposição de configurações moleculares de macromoléculas, tais como proteínas [195]. Destacamos alguns sucessos com aplicações de AG em Ciências dos Materiais, em especial na simulação computacional [196], principalmente no que diz respeito à otimização da geometria molecular [197], previsão de novas fases [198,199] e na busca de parâmetros de potenciais interatômicos [200].

Comparando SA com AG

Ambos os algoritmos, SA e AG, têm como característica em comum a similaridade com processos da natureza. Devido ao grande número de análises da função objetivo, fornecem uma grande probabilidade de encontro de um ponto de grande proximidade com o de mínimo global da função, fugindo de mínimos locais. Apesar de lentos, produzem solução para problemas difíceis, o que é compensador, pois, em casos complexos, algoritmos de outras naturezas (de primeira e segunda ordem, por exemplo) muitas vezes falham. Esta lentidão, não obstante, pode ser superada pela implementação dos algoritmos em *cluster* de computadores diminuindo o tempo de resposta.

Apesar de algumas comparações existentes terem sido feitas entre aplicações dos algoritmos em problemas particulares, o que dificulta a análise [186], além do fato dos algoritmos serem similares, é possível apontar distinções gerais. Destacam-se primeiramente as vantagens do SA sobre o GA. A maior delas está relacionada com a convergência, em que o SA apresenta uma prova formal que convergiu, o que não acontece com o AG, que apresenta geralmente um conjunto de possíveis soluções ótimas. Outro aspecto importante é que SA aceita conformações aparentemente piores de acordo com uma probabilidade de distribuição de energia. Isto contrasta com do AG, em que novas conformações são sempre aceitas, sendo que esta característica pode levar a ‘perda’ e ‘danificação’ de boas conformações [201].

Já em relação às vantagens do AG sobre SA, podemos apontar que o AG mantém uma população de candidatos para a solução do problema, ao passo que o SA gera apenas uma solução. A forma como o AG gera os seus candidatos à solução do problema leva em consideração componentes críticos de soluções anteriores para a geração de novas soluções, as quais podem ser combinadas através de cruzamentos, o que pode gerar soluções de ótima qualidade, enquanto do SA conserva apenas uma solução para o espaço explorado e esta é limitada à vizinhança imediata. [201]

Outro aspecto é a paralelização em *cluster* de computadores para diminuir do tempo de processamento. O AG possui uma boa adaptabilidade ao processamento em paralelo, enquanto que o SA trabalha melhor em processamento serial, e quando processado em paralelo não gera significativas melhoras no tempo de processamento [202]. Testes comparando SA e AG em paralelo para vários problemas clássicos, como o do Caixeiro Viajante [203], por exemplo, geraram resultados melhores com o AG [204]. Por fim, destacam-se algumas propos-

tas de algoritmos híbridos (que combinam características de SA e AG) aplicados a sistemas computacionais em paralelo [205,206].

Apêndice C: GULP

O programa GULP (*General Utility Lattice Program*) é um código escrito em linguagem Fortran 90 pelo Dr. Julian D. Gale, professor de Química Computacional no Instituto de Pesquisas Nanoquímicas da Universidade de Curtin, Austrália [207]. Seu uso é autorizado pelo autor para fins acadêmicos, mediante solicitação via e-mail.

O programa originalmente compilado para ser executado no sistema operacional Linux e atualmente encontra-se na versão 3.1 [180]. O GULP vem sendo utilizado em uma série de aplicações em simulação computacional envolvendo o estado sólido [208,209,210], das quais destacamos os trabalhos relacionados a materiais com ETN [33,34]. No website da Accelrys® está disponível uma relação completa de artigos publicados que fizeram referência ao programa [211].

Seu código original foi escrito para facilitar o ajuste de PI a partir de hipersuperfície de energia e/ou dados experimentais. Porém, hoje constitui uma poderosa ferramenta para solução de problemas de matéria condensada. Seu funcionamento baseia-se na geração de um arquivo de entrada com informações a respeito do material (parâmetros de rede, posições atômicas e grupo espacial, por exemplo), potenciais interatômicos descrevendo a interação entre dois, três e mais corpos (atualmente é possível descrever a interação de até seis corpos) e palavras-chave associadas a comandos do programa e seus respectivos parâmetros. Na **Figura 34** temos um exemplo da estrutura de um arquivo de entrada do programa GULP para o cálculo das propriedades da alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [212].

```

opti prop conp
title
alumina test file
end
cell
4.7602 4.7602 12.9933 90.000000 90.000000 120.0
frac
Al core 0.000000 0.000000 0.352160
Al shel 0.000000 0.000000 0.352160
O core 0.306240 0.000000 0.250000
O shel 0.306240 0.000000 0.250000
space
167
species
Al core 10.6063
Al shel -8.0563
O core 1.4296
O shel -3.1296
buckingham
Al shel o shel 384.65 0.2818 0.000 0.0 10.0
O shel o shel 2230386.30 0.1429 1.142 0.0 12.0
spring
Al 5010.351
O 414.495

```

Figura 34: Exemplo de um arquivo de entrada do programa GULP para o cálculo das propriedades da Alumina (α -Al₂O₃).

Depois de constituído o arquivo de entrada, basta executar o programa fornecendo os nomes dos arquivos de entrada e saída. No arquivo de saída constam as informações solicitadas no arquivo de entrada. O conjunto de potenciais propostos reproduz satisfatoriamente os parâmetros de rede, posições atômicas e constantes elásticas da α -Al₂O₃ [213].

Apesar de sua ampla utilização e capacidade já demonstrada nos inúmeros artigos científicos que fizeram uso deste programa, o ajuste de parâmetros dos PI através do GULP para o α -ZrW₂O₈ torna-se inviável, pois este procedimento está implementado no programa para ser executado apenas em um computador, não estando, portanto, preparado para ser executado em paralelo, por uma série de computadores constituindo um *cluster*, o que se torna necessário para compostos com muitos átomos, como o α -ZrW₂O₈, que nesta fase possui 44 átomos por cela unitária. Devido a isto, o GULP foi utilizado apenas para a otimização da estrutura e cálculo das propriedades e o processo de ajuste dos parâmetros foi realizado com outro programa, através de um método de minimização em linha, o descrito na seção 3.3 desta dissertação.

Apêndice D: Lei de Hooke generalizada

A relação entre a deformação de um corpo tridimensional e a tensão a qual este é submetido é dada denominada Lei de Hooke generalizada [214]:

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (82)$$

onde σ é o tensor de tensão, c é o tensor de elasticidade e ε é a deformação. Em princípio, são necessários 81 componentes para descrever por completo o comportamento elástico de um corpo, porém, por relações de simetria, estes componentes podem ser reduzidos a 36, agrupados em uma matriz 6x6. Aplicando-se a notação de Voigt, temos:

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

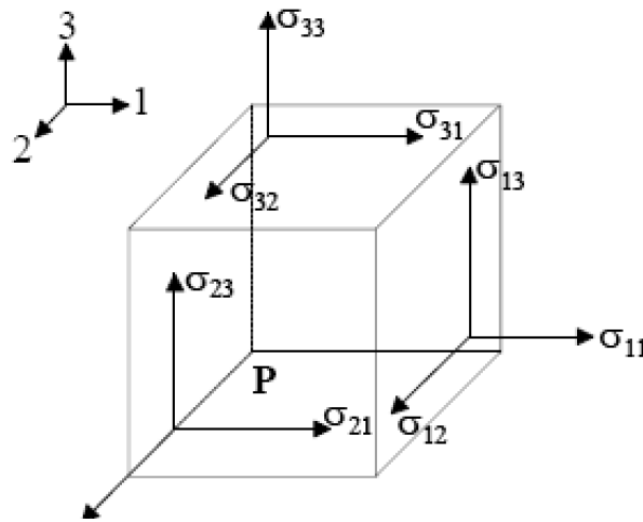


Figura 35: Componentes do tensor de tensão.

Escrevendo a (82) em uma matriz, temos:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{14} & c_{24} & c_{34} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{15} & c_{25} & c_{35} & c_{45} & c_{55} & c_{56} \\ c_{16} & c_{26} & c_{36} & c_{46} & c_{56} & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (83)$$

Para um sistema cúbico, por relações de simetria, há apenas três constantes elásticas independentes. C_{11} , C_{12} , e C_{44} .

As constantes elásticas podem ser calculadas como as derivadas segundas da densidade de energia relativa a uma deformação, ε [215]:

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right)_X, \quad (84)$$

em que pode-se calculá-la a temperatura constante (isotérmica, $X = T$) ou a entropia constante (adiabática, $X = S$). Nossos cálculos foram feitos em condições adiabáticas.

Referências Bibliográficas

- [1] NORMILE, D. 'Earth Simulator' Puts Japan on the Cutting Edge. *Science*, v. 295, p. 1631–1633, 2002.
- [2] CLERY, D. Can Grid Computing Help Us Work Together? *Science*, v. 313, p. 433–434, 2006.
- [3] LAIO *et al.* Physics of Iron at Earth's Core Conditions. *Science*, v. 287, p. 1027–1030, 2000.
- [4] CATLOW, C. R. A., *et al.* Computer modelling as a technique in solid state chemistry. *Faraday Discuss.* v.106, p.1–40, 1997.
- [5] BERNHOLC, J. Computational Materials Science: The Era of Applied Quantum Mechanics. *Physics Today*, Setembro 1999.
- [6] RINO, J. P., STUDART, N. Um potencial de interação para o estudo de materiais e simulação por dinâmica molecular. *Química Nova* v.24, p.838–845, 2001.
- [7] LANDMAN, U. Materials by numbers: Computations as tools of discovery. *PNAS*, v.102, n.19, 2005.
- [8] COHEN, M. L. Predicting new materials and their properties. *Solid State Commun.* v.107, p.589–596, 1998.
- [9] WOODLEY, S. M., CATLOW, R. Crystal structure prediction from first principles. *Nature Materials*, v.7, 2008.
- [10] CATLOW, C. R. A., BELL, R. G., GALE, J. D. Computer Modelling as a Technique in Materials Chemistry. *J. Mater. Chem.* v.4, n.6, p.781–792, 1994.
- [11] CATLOW, R., *et al.* Computer modeling of inorganic materials. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, v.101, p.513–547, 2005.
- [12] CEPERLEY, D. M. Microscopic Simulations in Physics. *Reviews of Modern Physics*, v.71, n.2, 1999.
- [13] GALE, J. D., CATLOW, C. R. A., MACKRODT, W. C. Periodic *Ab initio* determination of interatomic potentials for alumina. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* v.1, p.73–81, 1992.
- [14] ALLAN, N. L., *et al.* Ionic solids at elevated temperatures and/or high pressures : lattice dynamics, molecular dynamics, Monte Carlo and ab initio studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v.2, p.1099–1111, 2000.
- [15] ALDER, B. J., WAINWRIGHT, T. E. Studies in Molecular Dynamics. *J. Chem. Phys.*, v. 27, n.1208, 1957.
- [16] ALDER, B. J., WAINWRIGHT, T. E. Studies in Molecular Dynamics. I. General Method. *J. Chem. Phys.*, v.31, n.459, 1959.
- [17] GIBSON, J. B. *et al.*, Dynamics of Radiation Damage. *Phys. Rev.*, v.120, n.1229, 1960.
- [18] BORN, M., OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* v.84, n.457, 1927.
- [19] GILLAN, M. J. The virtual matter laboratory. *Contemporary Physics*, v.38, n.2, p.115–130, 1997.

-
- [20] STONE, A. J. Intermolecular Potentials. *Science*, v.321, p.787–789, 2008.
- [21] LIU, G. R., HAN, X. *Computational inverse techniques in nondestructive evaluation* – Singapore: CRC, 2003, p. 567.
- [22] PRILEPKO, A. I., ORLOVSKY, D. G., VASIN, I. A. *Methods for solving inverse problems in mathematical Physics* – New York: Marcel Dekker, 1999.
- [23] VOGEL, C. R. *Computational methods of inverse problems* – Philadelphia: Siam, 2002, 183 p.
- [24] RAMM, A. G. *Inverse problems: Mathematical and Analytical techniques with applications to engineering* – Boston: Springer, 2005.
- [25] HARDING, J. H., HARKER, A. H. *AERE Harwell Report* 10425, 1982.
- [26] COHEN, R. E. Elasticity and equation of state of MgSiO₃ perovskite. *Geophys. Res. Lett.* v.14, n.37, 1987.
- [27] MOORE, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics* v.38, n.8, 1965.
- [28] OHNO, K., ESFARJANI, K., KAWAZOE, Y. *Computational Materials Science* – Berlin: Springer, 1999.
- [29] HEAD-GORDON, M., ARTACHO, E. Chemistry on the computer. *Physics Today*, p.58-63, 2008.
- [30] CARTER, E. A. Challenges in Modeling Materials Properties Without Experimental Input. *Science*, v. 321, p.800–803, 2008.
- [31] BUSH, T. S. et al. Self-consistent Interatomic Potentials for the Simulation of Binary and Ternary Oxides. *J. Mater. Chem.*, v.4, n.6, p.831–837, 1994.
- [32] CALLEJA, M., GOODWIN, A. L., DOVE, M. T. Origin of the colossal positive and negative thermal expansion in Ag₃[Co(CN)₆]: an *ab initio* density functional theory study. *J. Phys.: Condens. Matter* v.20, p.255–226, 2008.
- [33] SUMITHRA, S., WAGHMARE, U. V, UMARJI, A. M. Anomalous dynamical charges, phonons, and the origin of negative thermal expansion in Y₂W₃O₁₂. *Physical Review B*, v.76, n.024307, 2007.
- [34] TAO, J. Z., SLEIGHT, A. W. Free energy minimization calculations of negative thermal expansion in AlPO₄. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* v.64, p.1473–1479, 2003.
- [35] MADELUNG, E. *Phys. Zeit.* v.11, n.898, 1910.
- [36] BORN, M. *Atomtheorie des Festen Zustandes*, Teubner, Leipzig, 1923.
- [37] BORN, M. *Handbuch der Physik* Berlin: Springer, 1933.
- [38] TOSI, M. P. Cohesion of ionic solids in the Born Model. *Solid State Phys.* v.16, p.1–120, 1964.
- [39] HARDING, J. H. Computer simulation of defects in ionic solids. *Reports on Progress in Physics*, v.53, p.1403–1466, 1990.
- [40] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J.. Computer *simulation of liquids*. Oxford: Clarendon; 1987. 385 p.
- [41] EWALD, P.P. *Ann. Phys.* v.64, p.253, 1921.
- [42] WOLF, D. *et al.* Exact method for the simulation of coulombic systems by spherically truncated, pairwise r⁻¹ summation. *J. Chem. Phys.*, v.110, p.8254–8282, 1999.
- [43] PAULI, W. Remarks on the History of the Exclusion Principle. *Science*, v.103, n.2669, 1946.
- [44] MORSE, P. M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. *Phys. Rev.*, v. 34, p.57–64, 1929.

-
- [45] BORN, M., LANDÉ, A. *Verhandlungen der Deutschen Phys. Gesellschaft* v.21, p.210, 1918.
- [46] BORN, M. MAYER, J.E. *Z. Phys.* v.75, n.1, 1932.
- [47] LENNARD-JONES, J.E. *Proc. Roy. Soc.* v.106, p.441–463, 1924.
- [48] CHIQUITO, A. J., ALMEIDA, N. G. O potencial de Lennard-Jones: Aplicação à Moléculas Diatómicas. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v.21, n.2, 1999.
- [49] BUCKINGHAM, R.A. *Proc. Roy. Soc. A* v.168, n.264, 1938.
- [50] GRIMES, R. W. CHEN, S. P. The influence of ion size on the binding of a charge compensating cobalt vacancy to M^{3+} dopant ions in CoO. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.61, n.8, p.1263–1268, 2000.
- [51] KUKLJA, M. M. Defects in yttrium aluminium perovskite and garnet crystals: Atomistic study. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v.12, n.13, p.2953–2967, 2000.
- [52] CHISHOLM, J. A., LEWIS, D. W., BRISTOWE, P. D. Classical simulations of the properties of group-III nitrides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v.11, n.22, p.235–239, 1999.
- [53] CATLOW, C. R. A. (editor). *Computer Modelling in Inorganic Crystallography*. Academic Press, Inc., 1st edition, 1997.
- [54] LIPKOWITZ, K. B., BOYD, D. B. Chapter 3 – Potentials and Algorithms of Incorporating Polarizability in Computer Simulations. *Reviews in Computational Chemistry*, v.18, 2002.
- [55] DICK, B. G., OVERHAUSER, A. W. Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals. *Physical Review*, v.112, n.1, p.90–103, 1958.
- [56] HANLON, J. E., LAWSON, A. W. Effective Ionic Charge in Alkali Halides. *Phys. Rev.* v.113, p.472–478, 1959.
- [57] STONEHAM, A. M., HARDING, J. H. Interatomic Potentials in Solid State Chemistry. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, v.37, n.53, 1986.
- [58] CATLOW, C. R. A., PRICE, G. D. Computer Modelling of Solid-State Inorganic Materials. *Nature*, v.347, p.243–248, 1990.
- [59] HARDING, J. H. Computer Simulation of Defects in Ionic Solids. *Rep. Progr. Phys.*, v.53, p.1403–1466, 1990.
- [60] MITCHELL, P. J., FINCHAM, D. Shell Model Simulations by Adiabatic Dynamics. *J. Phys.: Condens. Matter*, v.5, p.1031–1038, 1993.
- [61] FISLER, D. K., GALE, J. D., CYGAN, R. T. A Shell Model for the Simulation of Rhombohedral Carbonate Minerals and Their Point Defects. *Am. Mineral.*, v.85, p.217–224, 2000.
- [62] CATLOW, C. R. A., DILER, K.M., NORGETT, M. J. Interionic Potentials for Alkali Halides. *J. Phys. C*, v.10, p.1395–1412, 1977.
- [63] LEWIS, G. V. CATLOW, C. R. A. Potential Models for Ionic Oxides. *J. Phys. C.*, v.18, p.1149–1161, 1985.
- [64] LINDAN, P. J. D. Dynamics with the Shell Model. *Mol. Simul.*, v.14, p.303–312, 1995.
- [65] KOSEVICH, A. M. *The Crystal Lattice: Phonons, Solitons, Dislocations, Superlattices*, Second Edition. Wiley-Blackwell, 2005.

-
- [66] BERRY, R. Stephen; RICE, Stuart A.; ROSS, John. *The structure of matter: an introduction to quantum mechanics*. 2.ed. New York: Oxford University Press, 2002.
- [67] CALLISTER, William D.. *Materials science and engineering: an introduction*. 6.ed. New York: J. Wiley, 2003. 820 p.
- [68] JOSEPH, D. D., PREZIOSI, L. Heat waves. *Reviews of Modern Physics*, v.61, n.1, 1989.
- [69] WHITE, Mary Anne,. *Properties of materials*. New York: Oxford University, 1999. 334 p.
- [70] SRIVASTAVA, G. P. *Physics of Phonons*, New York: Wiley, 1973.
- [71] BARRERA, G. D. *et al.* Negative thermal expansion. *J. Phys.: Condens. Matter* v.17, p.217–252, 2005.
- [72] KITTEL, Charles. *Introdução a física do estado sólido*. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 578 p.
- [73] COWLEY, R. A. Anharmonic crystals. *Rep. Prog. Phys.* v.31, p.123–166, 1968.
- [74] BLANCO, M. A., FRANCISCO, E., LUAÑA, V. GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Computer Physics Communications* v.158, p.57–72, 2004.
- [75] TAYLOR, M. B., *et al.* Free-energy derivatives and structure optimization within *quasi*harmonic lattice dynamics. *Physical Review B*, v.56, n.22, 1997.
- [76] TAYLOR, M. B., *et al.* Quasiharmonic free energy and derivatives for three-body interactions. *Physical Review B*, v.59, n.1, 1999.
- [77] KARPLUS, M., KUSHICK, J. N. Method for estimating the configurational entropy of macromolecules *Macromolecules*, v.14, p.325–332, 1981.
- [78] ZHAO, H. *et al.* Quasiharmonic models for the calculation of thermodynamic properties of crystalline silicon under strain. *Journal of Applied Physics*, v.99, n.064314, 2006.
- [79] ALLAN, N. L., *et al.* Ionic solids at elevated temperatures and/or high pressures: lattice dynamics, molecular dynamics, Monte Carlo and *ab initio* studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v.2, p.1099–1111, 2000.
- [80] ALLAN, N. L., *et al.* Ionic solids at high pressures and elevated temperatures: MgO (periclase). *J. Chem. Phys.*, v.95, n.6792, 1991.
- [81] CHANG, C., CHEN, W., GILSON, M. K. Evaluating the Accuracy of the Quasiharmonic Approximation. *J. Chem. Theory Comput.*, v.1, p.1017–1028, 2005.
- [82] NAJAFABADI, R., SROLOVITZ, D. J. Evaluation of the accuracy of the free-energy-minimization method. *Physical Review B*, v. 52, n.13, 1995.
- [83] KANTOROVICH, L.N. Thermoelastic properties of perfect crystals with nonprimitive lattices. 1. general-theory. *Phys. Rev. B*, v.51, p.3520–3534, 1995.
- [84] TAYLOR, M. B. *et al.* Free energy of formation of defects in polar solids. *Faraday Discuss.*, v.106, p.377–387, 1997.
- [85] SITHOLE, H. M., NGOEPE, P. E., WRIGHT, K. Atomistic simulation of structure and elastic properties of pyrite (FeS₂) as a function of pressure. *Phys Chem Minerals* v.30, p.615–619, 2003.

-
- [86] OGANOV, A. R., BRODHOLT, J. P., PRICE, G. D. Comparative study of *quasi*harmonic lattice dynamics, molecular dynamics and Debye model applied to MgSiO_3 perovskite. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v.122, p.277–288, 2000.
- [87] CALLISTER, William D.. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.
- [88] SLEIGHT, A. Zero-expansion plan. *Nature*, v.425, 2003.
- [89] RUSTUM, R., AGRAWAL, D. K., MCKINSTRY, A. M. Very low thermal expansion coefficient materials. *Annu. Rev. Mater. Sci.* v.19, p.59-81, 1989.
- [90] BARRERA, G. D., *et al.* Negative Thermal expansion. *J. Phys.: Condens. Matter* v.17, p.217–252, 2005.
- [91] TRUSKETT, T. M., DILL, K. A. A simple analytical model of water. *Biophysical Chemistry*, v.105, p.449–459, 2003.
- [92] EVANS, J. S. O. Negative thermal expansion materials. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, p.3317–3326, 1999.
- [93] GRIMA, J. N., ZAMMIT, V., GATT, R. Negative Thermal Expansion. *Journal of the Malta Chamber of Scientists*, v.11, p.1–13, 2006.
- [94] CATAFESTA, J. Expansão Térmica Sintonizável do ZrW_2O_8 . *Dissertação* (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2007.
- [95] GRAHAM, J. *et al.* A new ternary oxide, ZrW_2O_8 . *J. Am. Ceram. Soc.* v.42, n.11, p.570, 1959.
- [96] MARTINEK, C., HUMMEL, F. A. Linear thermal expansion of three tungstates. *J. Am. Ceram. Soc.* v.51, n.4, p.227-228, 1968.
- [97] MARY, T. A. *et al.*, Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW_2O_8 . *Science* v.272, p.90-92, 1996.
- [98] PEROTTONI, C. A., JORNADA, J. A. H. da. Pressure-induced amorphization and negative thermal expansion in ZrW_2O_8 . *Science*, Washington, v.280, p.886-889, 1998.
- [99] PEROTTONI, C. A., JORNADA, J. A. H. da. Amorfização do ZrW_2O_8 induzida por altas pressões. *Cerâmica* v.51, p.398-406, 2005.
- [100] SLEIGHT, A. W. Isotropic negative thermal expansion. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, v.28, p.29-43, 1998.
- [101] CHANG, L. L. Y., SCROGER, M. G., PHILIPS, B. Condensed phase relations in systems ZrO_2 - WO_2 - WO_3 and HfO_2 - WO_2 - WO_3 . *J. Am. Ceram. Soc.*, v.50, n.4, p.211-215, 1967.
- [102] PANTEA, C., *et al.* Pressure-induced elastic softening of monocrystalline zirconium tungstate at 300 K. *Physical Review B*, v.73, n.214118, 2006.
- [103] GALE, J. Comunicação Pessoal. Agosto de 2009.
- [104] PEROTTONI, C. A., ZORZI, J. E., JORNADA, J. A. H. da. Entropy increase in the amorphous-to-crystalline phase transition in zirconium tungstate. *Solid State Communications* v.134, p.319–322, 2005.
- [105] 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, n.2341, 2006.

-
- [106] SUN, L., SNELLER, A., KWON, P. ZrW₂O₈-containing composites with near-zero coefficient of thermal expansion fabricated by various methods: Comparison and optimization. *Composites Science and Technology*. v.64, p.9-10, 2003.
- [107] MISSEL, F.P., JORNADA, J.A.H., PEROTTONI, C. A. Material para reduzir a protusão térmica dos pólos em gravação magnética, *BR 0000220605917091*, 19 out. 2006.
- [108] DOVE, M. T., et al. Distortion of framework structures. *Phase Transitions*, v.58, n.1-3, 1996.
- [109] CAO, *et al* Correlated atomic motions in the negative thermal expansion material ZrW₂O₈: A local structure study. *Phys. Rev. B* v.68, n.014303, 2003.
- [110] CAO, D. *et al.* Frustrated Soft Modes and Negative Thermal Expansion in ZrW₂O₈. *Physical Review Letters*. v.89, n.21, 2002.
- [111] TUCKER M. G. *et al.* Negative thermal expansion in ZrW₂O₈: mechanisms, rigid unit modes, and neutron total scattering. *Phys. Rev. Lett.* v.95, n.255501, 2005.
- [112] TRUCKER, M. G. *et al.* Local structure in ZrW₂O₈ from neutron total scattering. *J. Phys.: Condens. Matter* v.19, 2007.
- [113] GOVINDARAJ, R., SUNDAR, C. S., ARORA, A. K. Atomic scale study of negative thermal expansion in zirconium tungstate. *Physical Review B* v.76, n.012104, 2007.
- [114] RAVINDRAN, T. R., ARORA, A. K., MARY, T. A. High Pressure Behavior of ZrW₂O₈: Grüneisen Parameter and Thermal Properties. *Physical Review Letters*. v.84, n.17, 2000.
- [115] CHAPLOT, S. L., MITTAL, R. Comment on “High Pressure Behavior of ZrW₂O₈: Grüneisen Parameter and Thermal Properties”. *Physical Review Letters*, v.86, n.21, 2001.
- [116] RAVINDRAN, T. R., ARORA, A. K. Ravindran and Arora Reply. *Physical Review Letters*, v.86, n.21, 2001.
- [117] FIGUEIRÊDO, C. A., PEROTTONI, C. A. B3LYP density functional calculations on the ground-state structure, elastic properties, and compression mechanism of α -ZrW₂O₈. *Physical Review B*, v.75, n.184110, 2007.
- [118] DRYMIOTIS, F. R., *et al.* Monocrystal Elastic Constants of the Negative-Thermal-Expansion Compound Zirconium Tungstate (ZrW₂O₈). *Physical Review Letters*, v.93, n.2, 2004.
- [119] MINERVINI, L., GRIMES, R. W., SICKAFUS, K. E. Disorder in Pyrochlore Oxides. *Journal of American Ceramic Society*. v.83, n.8, p.1873-1878, 2000.
- [120] ISLAM *et al.* Structural and computational studies of Bi₂WO₆ based oxygen ion conductors. *J. Mater. Chem.*, v.8, n.3, p.655-660, 1998.
- [121] TRACHENKO, K. O., DOVE, M. T., SALJE, E. K. H. Atomistic modelling of radiation damage in zircon. *J. Phys.: Condens. Matter* v.13, p.1947-1959, 2001.
- [122] LI, X., HAFSKJOLD, B. Molecular dynamics simulations of yttrium-stabilized zirconia. *J. Phys. Condensed Matter* v.7, p.1255-1271, 1995.
- [123] PURTON, J. A., ALLAN, N. L. Displacement cascades in Gd₂Ti₂O₇ and Gd₂Zr₂O₇: a molecular dynamics study. *J. Mater. Chem.*, v.12, p.2923-2926, 2002.

-
- [124] WILLIFORD, R. E., WEBER, W. J. Computer simulation of Pu³⁺ and Pu⁴⁺ substitutions in gadolinium zirconate. *Journal of Nuclear Materials* v.299, p.140-147, 2001.
- [125] TADOROVI, I., *et al.* Simulation of radiation damage in gadolinium pyrochlores. *J. Phys.: Condensed Matter* v.18, p.2217-2234, 2006.
- [126] MINERVINI, L., GRIMES, R. W., SICKAFUS, K. E. Disorder in Pyrochlore Oxides. *J. Am Ceram. Soc.* v.83, n.1873, 2000.
- [127] CHARTIER, A., MEIS, C. Theoretical study of disorder in Ti-substituted La₂Zr₂O₇. *Physical Review B*, v.65, n.134116, 2002.
- [128] KITAMURA, T., *et al.* Development of Interatomic Potential for Pb(Zr,Ti)O₃ Based on Shell model. *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*. v.1, n.12, 2007.
- [129] AKHTAR, M. J., WASEEM, S. Atomic simulation studies of zircon. *Chemical Physics*, v.274, p.109-120, 2001.
- [130] REDFERN, S. E., GRIMES, R. W., RAWLINGS, R. D. The hydroxylation of t-ZrO₂ surfaces. *J. Mater. Chem.*, v.11, p.449-455, 2001.
- [131] COOPER, T. G., LEEUW, N. H., *de.* A combined *ab initio* and atomistic simulation study of the surface and interfacial structures and energies of hydrated scheelite: introducing a CaWO₄ potential model. *Surface Science* v.531, p.59-176, 2003.
- [132] PARK, B., WEBER, W. J., CORRALES, L. R. Molecular-dynamics simulation study of threshold displacements and defect formation in zircon. *Physical Review B*, v.64, n.174108, 2001.
- [133] GUO, C. X. *et al.* Oxide-Oxide Interfaces: Atomic and Density Functional Study of Cubic-ZrO₂ (100) || NiO (111). *J. Am. Ceram. Soc.*, v.84, n.11, 2001.
- [134] ISLAM, M. S., LARUZE, S., VANNIER, R. N., NOWOGROCKI, G., MAIRESSE, G. Structural and computational studies of Bi₂WO₆ based oxygen ion conductors. *J. Mater. Chem.* v.8, n.3, 1998.
- [135] DRISCOLL, D. J., ISLAM, M. S. SLATER, P. R. Simulation and conductivity studies of defects and ion transport in Sc₂(WO₄)₃. *Solid State Ionics*, v.176, p.539-546, 2005.
- [136] SHAO, Z., *et al.* Computer study of intrinsic defects in CaWO₄. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v.266, p.797-801, 2008.
- [137] SUMITHRA, S., WAGHMARE, U. V., UMARJI, A. M., Anomalous dynamical charges, phonons, and the origin of negative thermal expansion in Y₂W₃O₁₂. *Physical Review B*, v.76, n.024307, 2007.
- [138] JARGAS, M. A., *Shell Script Professional* – São Paulo: Editora Novatec, 2008.
- [139] 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.
- [140] SHEKEL, J. Test functions for multimodal search techniques. *Fifth Annual Princeton Conf. Inform. Sci. Syst.* (1971).
- [141] NIST Dictionary of Algorithms and Data Structures: Gray code. Internet: <http://www.itl.nist.gov/div897/sqg/dads/HTML/graycode.html> - acesso em 07/06/2009.

-
- [142] EVANS, J. S. O., DAVID, W. I. F., SLEIGHT, A. W. Structural investigation of the negative-thermal-expansion material ZrW_2O_8 . *Acta Cryst. B*, v.55, p.333-340, 1999. *Supplementary material*. Disponível em: <http://journals.iucr.org/b/issues/1999/03/00/issconts.html>.
- [143] PRYDE, A. et al. Origin of the negative thermal expansion in ZrW_2O_8 and ZrV_2O_7 . *J. Phys.: Condens. Matter* v.8, p.10973–10982, 1996.
- [144] PRYDE, A. K. A., DOVE, M. T., HEINE, V. Simulation studies of ZrW_2O_8 at high pressure. *J. Phys.: Condens. Matter* v.10, p.8417–8428, 1998.
- [145] MITTAL, R., CHAPLOT, S. L. Lattice dynamical calculation of isotropic negative thermal expansion in ZrW_2O_8 over 0–1050 K. *Physical Review B*. v.60, n.10, 1999.
- [146] MITTAL, R., CHPALOT, S. L., CHOUDHURY, N. Modeling of anomalous thermodynamic properties using lattice dynamics and inelastic neutron scattering. *Progress in Materials Science* v.51, p.211–286, 2006.
- [147] MITTAL, R., CHAPLOT, S. L. Phonon density of states and thermodynamic properties in cubic and orthorhombic phases of ZrW_2O_8 . *Solid State Communications* v.115, p.319–322, 2000.
- [148] MITTAL, R. et al. Measurement of phonon dispersion relation in negative thermal expansion compound ZrW_2O_8 . *Journal of Physics: Conference Series* v.92, n.012174, 2007.
- [149] TERSOFF, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B* v.37, n.6991, 1988.
- [150] BRENNER, D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B* v.42, n.15, p.9458-9471, 1990.
- [151] HAYKIN, Simon S.. *Redes neurais: princípios e prática*. 2ª edição - Porto Alegre: Bookman, 2001. 900p.
- [152] BALABIN, R. M., LOMAKINA, E. I. Neural network approach to quantum-chemistry data: Accurate prediction of density functional theory energies. *The journal of chemical physics*. v. 131, n. 074104, 2009.
- [153] BHOLOA, A. KENNY, S. D., SMITH, R. A new approach to potential fitting using neural networks. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v.255, n.1–7, 2007.
- [154] SANVILLE, E., BHOLOA, A., SMITH, R., KENNY, S. D. Silicon potentials investigated using density functional theory fitted neural networks. *J. Phys.: Condens. Matter* v.20, 2008.
- [155] MALSHE, M. et al. Development of generalized potential-energy surfaces using many-body expansions, neural networks, and moiety energy approximations. *The Journal of Chemical Physics* v.130, n.184103, 2009.
- [156] GÜÉMEZ, Julio; FIOLEAIS, Carlos; FIOLEAIS, Manuel. *Fundamentos de termodinâmica do equilíbrio*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1998. 481p.
- [157] ALBERTY, R. A. Use of Legendre Transforms in Chemical Thermodynamics. *Pure Appl. Chem.*, v.73, n.8, p.1349–1380, 2001.
- [158] CALLEN, Herbert B.. *Thermodynamics: an introduction to the physical theories of equilibrium thermodynamics and irreversible thermodynamics*. New York: J. Wiley, 1960. 376 p.
- [159] BRINKMAN, H. C. Maxwell's thermodynamics relations, *Am. J. Phys.* v.17, n.170, 1949.

-
- [160] PATE, S. The thermodynamic cube: A mnemonic and learning device for students of classical thermodynamics. *Am. J. Phys.* v.67, n.12, 1999.
- [161] BERRY, R. Stephen; RICE, Stuart A.; ROSS, John. *Matter in equilibrium: statistical mechanics and thermodynamics*. 2.ed. New York: Oxford University Press, 2002. 1064 p.
- [162] BATTINO, R., STRONG, L. E., WOOD, S. E. A brief history of Thermodynamics notation, *J. Chem. Edu.* v.74, n.304, 1997.
- [163] MORSE, Philip M. *Termofísica*. Madrid: Selecciones Científicas, 1971. 473 p.
- [164] GASKELL, David R., *Introduction to the thermodynamics of materials*. 4. ed. New York: Taylor & Francis, 2003, 618 p.
- [165] CRAMER, Christopher J., *Essentials of computational chemistry: theories and models*. West Sussex, England: J. Wiley, 2002. 542 p.
- [166] BELEGUNDU, A. D., CHANDRUPATLA, T. R. *Optimization Concepts and Applications in Engineering* – Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall, 1999. 432 p.
- [167] PRESS, W. H. *Numerical Recipes in Fortran*. Second Edition – Cambridge, 1992.
- [168] GÜÉMEZ, Julio; FIOLEHAIS, Carlos; FIOLEHAIS, Manuel. *Fundamentos de termodinâmica do equilíbrio*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1998. 481p.
- [169] SHEWCHUK, J. R. An Introduction to the Conjugate Gradient Method Without the Agonizing Pain. 1.25 Edition, *Technical report* (CS-94-125), School of Computer Science, Carnegie Mellon University, August, 4, 1994. Disponível em: <http://www.cs.cmu.edu/~quake-papers/painless-conjugate-gradient.pdf> - acesso em 07/11/2007.
- [170] PAYNE, M. C. *et al.* Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, v.64, n.4, 1992.
- [171] FLETCHER, R., REEVES, C. M. Function Minimization by Conjugate Gradients. *The Computer Journal*, v.7, p.149-154, 1964.
- [172] POLAK, E. REBIÈRE, G. Note sur la convergence de methodes de directions conjugat. *Revue Francaise d'Informatique et Recherche Operationnelle*, 1969.
- [173] TURRA, Mauren. Métodos de Otimização de Funções Regulares e Não Regulares: Um Problema de Otimização na Iluminação Pública. *Dissertação* (Mestrado) – Universidade do Rio Grande do Sul, programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada, Porto Alegre, 2000.
- [174] YPMA, T. J. Historical development of the Newton-Raphson method. *SIAM Review* v.37, n.4, p.531–551, 1995.
- [175] DAVIDON, W. C. Variable Metric Method for Minimization. *SIAM Journal on Optimization*, v.1, n.1, p. 1-17, 1991.
- [176] BROYDEN, C. G., The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms. *Journal of the Institute of Mathematics and Its Applications*, v.6, p.76-90, 1970.
- [177] FLETCHER, R., A New Approach to Variable Metric Algorithms. *Computer Journal*, v.13, p.317-322, 1970.

-
- [178] GOLDFARB, D., A Family of Variable Metric Updates Derived by Variational Means. *Mathematics of Computation*, v.24, p.23-26, 1970.
- [179] SHANNO, D. F., Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization. *Mathematics of Computation*, v.24, p.647-656, 1970.
- [180] GALE, J. D. *GULP (General Utility Lattice Program)*. Version 3.1. Disponível em: <<http://www.ivec.org/GULP/>> acesso em 29/12/2007.
- [181] SCHWEFEL, H.P., TAYLOR, L. *Evolution and Optimum Seeking* - John Wiley & Sons Inc: United States of America, pp. 87-88, 1994.
- [182] G.E. Moore, *Electronics* v.38, 1965.
- [183] METROPOLIS, N. *et al.* Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys.* v.21, p.1087-1092, 1953.
- [184] KIRKPATRICK, S.; GELATT, C. D.; VECCHI, M. P. Optimization by Simulated Annealing. *Science* v.220, p.671-680, 1983.
- [185] RUTENBAR, R. A. Simulated Annealing Algorithms: An Overview. *Circuits and Devices Magazine, IEEE*, p. 19-26, 1989.
- [186] DAVID, William I. F.. *Structure determination from powder diffraction data*. Oxford: Oxford University Press, 2002. 337 p.
- [187] RAM, D. J., SREENIVAS, T. H., SUBRAMANIAM, K. G. Parallel Simulated Annealing Algorithms. *Journal of Parallel and Distributed Computing* v.37, p.207-212, 1996.
- [188] MARUN, R. A. B., CORONADO, A. FERREIRO, J. C. Fitting Complex Potential Energy Surfaces to Simple Model Potentials: Application of the Simplex-Annealing Method. *Journal of Computational Chemistry*, v.26, n.6, 2005.
- [189] DARWIN, Charles. *A origem das espécies*. São Paulo: Hemus, 1981. 471p.
- [190] HOLLAND, J. D. *Adaptation in Natural and Artificial Systems* - Cambridge: MIT Press, 1992.
- [191] GOLDBERG, D. E. *Genetic Algorithms in Search Optimization and Machine Learning* - Reading: Addison-Wesley, 1989.
- [192] DOTTO, Oclide José. Algoritmos genéticos. *Exatec Revista*, Caxias do Sul, v.2, n.1, p.41-53, 2003.
- [193] LACERDA, E.G.M, CARVALHO, A.C.P.L. *Introdução aos algoritmos genéticos*. In: Galvão, C.O., Valença, M.J.S. (orgs.) *Sistemas inteligentes: aplicações a recursos hídricos e ciências ambientais*. Porto Alegre: Ed. Universidade/UFRGS : Associação Brasileira de Recursos Hídricos. p. 99-150. 1999. (Coleção ABRH de Recursos Hídricos; 7.).
- [194] BARCELLOS, J. C. H. Algoritmos genéticos adaptativos: um estudo comparativo. *Dissertação de Mestrado*: Escola Politécnica da USP, SP, 2000.
- [195] JONES, G. Genetic and Evolutionary Algorithms. *Encyclopedia of Computational Chemistry*. Wiley, Chichester, 1998.
- [196] WALES, D. J., SCHEREGA, H. A. Global Optimization of Clusters, Crystals, and Biomolecules. *Science*, v.285, n.27, 1999.

-
- [197] DEAVEN, D. M., HO, K. M. Molecular Geometry Optimization with a Genetic Algorithm. *Physical Review Letters*, v.75, n.2, 1995.
- [198] WOODLEY, S. M., *et al.* The prediction of inorganic crystal structures using a genetic algorithm and energy minimization. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v.1, p.2535-2542, 1999.
- [199] BUSH, T. S., CATLOW, C. R. A., BATTLE, P. D. Evolutionary Programming Techniques for predicting Inorganic Crystal Structures. *J. Mater. Chem.*, v.5, n.8, p.1269-1272, 1995.
- [200] BUKKAPATNAM, S., *et al.* Parametrization of interatomic potential functions using a genetic algorithm accelerated with a neural network. *Physical Review B*, v.74, n.2241102, 2006.
- [201] CHEN, H., FLANN, N. S., WATSON, D. W. Parallel genetic simulated annealing: a massively parallel SIMD algorithm. *Ieee Transactions on Parallel and Distributed Systems*, v.9, n.2, 1998.
- [202] GREEN, D.R. Parallel Simulated Annealing Techniques *Physica D*, v.42, p.293-306, 1990.
- [203] APPELEGATE, D. L. *et al.* *The Traveling Salesman Problem: A Computational Study*. Princeton University Press, 2006.
- [204] MUTALIK, P. P. *et al.* Solving combinatorial optimization problems using parallel simulated annealing and parallel genetic algorithms. Proceedings of the 1992 ACM/SIGAPP *Symposium on Applied computing: technological challenges of the 1990's*, 1992, p. 1031-1038.
- [205] MAHFOUD, S. W., GOLDBERG, D. E. Parallel recombinative simulated annealing: A genetic algorithm. *Parallel Computing* v.21, p.1-28, 1995.
- [206] RENYUAN, T. *et al.* Combined strategy of improved simulated annealing and genetic algorithm for inverse problem. *Magnetics, IEEE Transactions on*, v.32, p.1326-1329, 1996.
- [207] Curtin Nanochemistry Research Institute: Julian D. Gale.
Internet: <http://nanochemistry.curtin.edu.au/people/staff/julian.cfm> - acesso em 29/12/2008.
- [208] GALE, J. D. GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, v.93, n.4, p.629-637, 1997.
- [209] GALE, J. D., ROHL, A. L. The General Utility Lattice Program (GULP). *Molecular Simulation*. v.29, n.5, p.291-341, 2003.
- [210] GALE, J. GULP: Capabilities and prospects. *Z. Kristallogr.* v.220, 2005.
- [211] Accelrys®: GULP Scientific References 1996-2008. **Internet:** <http://accelrys.com/products/materials-studio/publication-references/gulp-references/index.html> - acesso em 29/12/2008.
- [212] GULP: Example for input files: **Internet:** <https://www.ivec.org/gulp/help/example1.gin> - acesso em 29/12/2008.
- [213] GALE, J. D., CATLOW, C. R. A., MACKRODT, W. C. Periodic *ab initio* determination of interatomic potentials for alumina. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* v.1, p.73-81, 1992.
- [214] GREEN, D. J. *An introduction to the mechanical properties of ceramics*. Cambridge: solid state science series, New York, NY, 1998.
- [215] CATLOW, C. R. A. *Computer Modelling in Inorganic Crystallography*. Academic Press, 1997.