

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais

**Parametrização de Potenciais Interatômicos  
Utilizando um Algoritmo de Evolução  
Diferencial**

Giovani Luís Rech

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Agosto de 2018

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais

# **Parametrização de Potenciais Interatômicos Utilizando um Algoritmo de Evolução Diferencial**

Giovani Luís Rech

Dissertação realizada sob a orientação da Prof<sup>a</sup>.  
Dr<sup>a</sup>. Naira Maria Balzaretto e Prof. Dr. Cláudio  
Antônio Perottoni, apresentada ao programa  
de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul em  
preenchimento parcial dos requisitos para a ob-  
tenção do título de Mestre em Ciência dos Ma-  
teriais.

Porto Alegre - RS, Brasil

Agosto de 2018

### CIP - Catalogação na Publicação

Rech, Giovani Luis

Parametrização de Potenciais Interatômicos  
Utilizando um Algoritmo de Evolução Diferencial /  
Giovani Luis Rech. -- 2018.

58 f.

Orientadora: Naira Maria Balzaretii.

Coorientador: Cláudio Antônio Perottoni.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de  
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre,  
BR-RS, 2018.

1. Evolução diferencial. 2. Potenciais  
interatômicos. 3. Tungstato de zircônio. 4. Berlinita.  
I. Balzaretii, Naira Maria, orient. II. Perottoni,  
Cláudio Antônio, coorient. III. Título.

# AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, a Edson José Rech e Rosmari Bortoluz Rech, que foram os principais fomentadores da minha formação até aqui (embora não se deem os devidos créditos), e a Isaac de Moraes Fagundes, que sempre soube fazer a coisa certa no momento certo durante toda a trajetória deste trabalho.

Também gostaria de agradecer Cláudio Antônio Perottoni, André Luís Martinotto e Naira Maria Balzarette pela incrível ajuda intelectual e técnica, sem a qual este trabalho não teria sido finalizado. Por fim, gostaria de agradecer a este poder superior no qual acredito fielmente: o Método Científico.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>5</b>
<b>2.1</b>	<b>Energia Potencial</b>	<b>5</b>
2.1.1	Interações de Longo Alcance	5
2.1.2	Interações de Curto Alcance	7
2.1.3	Potencial de três corpos	8
2.1.4	Potencial de polarização	9
<b>2.2</b>	<b>Métodos de Otimização</b>	<b>11</b>
2.2.1	Evolução Diferencial	13
2.2.2	Inicialização	15
2.2.3	Mutação	15
2.2.4	Recombinação	16
2.2.5	Seleção	16
<b>2.3</b>	<b>Berlinita</b>	<b>16</b>
<b>2.4</b>	<b>Tungstato de Zircônio</b>	<b>18</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>24</b>
<b>3.1</b>	<b>Definições da Evolução Diferencial</b>	<b>24</b>
<b>3.2</b>	<b>A Função Custo</b>	<b>24</b>
<b>3.3</b>	<b>Otimização da estrutura</b>	<b>25</b>
<b>3.4</b>	<b>Cálculo das propriedades</b>	<b>26</b>
<b>3.5</b>	<b>Influência da Temperatura</b>	<b>27</b>
<b>3.6</b>	<b>Coeficiente de Expansão Térmica</b>	<b>30</b>
<b>3.7</b>	<b>Ajuste dos Potenciais Interatômicos</b>	<b>31</b>
3.7.1	Berlinita	32
3.7.2	Tungstato de Zircônio	34

<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>38</b>
<b>4.1</b>	<b>Berlinita</b>	<b>38</b>
<b>4.2</b>	<b>Tungstato de Zircônio</b>	<b>44</b>
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>53</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>54</b>

# LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Representação gráfica do modelo casca-carço mostrando um estado de equilíbrio, sem polarização e sem deslocamento (esquerda), e um deslocamento  $x$  da casca em relação à posição central (direita). Em ambas as figuras o círculo escuro representa o carço positivamente carregado, o círculo externo representa a casca sem massa negativamente carregada, e a linha senoidal representa a mola ideal com constante de mola  $k$ . . . . . 10
- Figura 2 – Algoritmo BFGS aplicado a uma superfície definida por uma função de Ackley em duas dimensões em torno do mínimo global em  $(0,0)$ . Os pontos em azul indicam os pontos avaliados durante a minimização. . . 12
- Figura 3 – Superfície (esquerda) e curvas de nível (direita) da função de Ackley com domínio estendido para  $x, y \in [-15, 15]$ . Os pontos em azul, laranja e verde na curva de nível indicam os pontos avaliados durante a minimização partindo, respectivamente, dos pontos  $(5,5)$ ,  $(-10,11)$  e  $(-10,10)$ . . . . . 13
- Figura 4 – Representações da cela unitária da berlinita. Esferas em cinza amarelo e vermelho representam átomos de alumínio, fósforo e oxigênio, respectivamente. . . . . 18
- Figura 5 – Célula unitária da fase alfa do tungstato de zircônio. Os átomos metálicos de zircônio e tungstênio encontram-se, respectivamente, no centro dos octaedros verdes e tetraedros vermelhos e não estão visíveis no diagrama. Esferas vermelhas representam átomos de oxigênio. . . . . 20
- Figura 6 – Esquema do processo iterativo utilizado na parametrização dos potenciais. . . . . 32
- Figura 7 – Diagrama de Venn apresentando as formas analíticas que compõem os potenciais explorados neste trabalho e como estes se comparam com potenciais para o  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> já publicados. . . . . 35

Figura 8 – Corte bidimensional da superfície de custo como função dos parâmetros $A$ e $\rho$ do potencial de Buckingham P-O. Os pontos em vermelho, azul e verde correspondem, respectivamente, aos pontos de mínimo encontrados por força bruta (custo 18.39), por evolução diferencial (custo 18.30) e apresentado na por Gale (custo 33.56). . . . .	39
Figura 9 – Resultado obtido com o algoritmo BFGS para diferentes pontos de partida na superfície de custo do potencial P-O. Os pontos de partida são representados com X. Pontos de partida em vermelho representam situação em que não houve convergência do algoritmo. As setas representam o ponto de mínimo encontrado pelo algoritmo partindo do ponto ao qual ela está conectada. . . . .	41
Figura 10 – Pontos explorados pelo algoritmo de evolução diferencial na superfície bidimensional da função custo como função dos parâmetros $A$ e $\rho$ da interação P-O da berlinita. As cores identificam o passo no processo iterativo, e não o valor do custo na superfície. . . . .	42
Figura 11 – Ajuste da equação (3.5) para o parâmetro de rede (esquerda) e coeficiente de expansão térmica linear (direita) em função da temperatura a dados experimentais fase $\alpha$ -ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> e coeficiente de expansão térmica linear (direita). . . . .	47
Figura 12 – Parâmetro de rede (esquerda) e coeficiente de expansão térmica linear (direita) em função da temperatura e para o potencial de Pryde <i>et al.</i> como publicado e ajustado por Evolução Diferencial comparado com valores experimentais. Alguns pontos calculados são marcados com $\times$ para mostrar sua relação com a curva ajustada. . . . .	48
Figura 13 – Parâmetro de rede (esquerda) e coeficiente de expansão térmica linear (direita) em função da temperatura para o potencial de Mittal e Chaptot como publicado e ajustado por Evolução Diferencial comparado com valores experimentais. Alguns pontos calculados são marcados com $\times$ para mostrar sua relação com a curva ajustada. . . . .	49

Figura 14 – Parâmetro de rede (esquerda) e coeficiente de expansão térmica linear (direita) em função da temperatura do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> calculados com o potencial Buck comparados com valores experimentais. Alguns pontos calculados são marcados com × para mostrar sua relação com a curva ajustada. . . . . 50

Figura 15 – Parâmetro de rede (superior) e coeficiente de expansão térmica linear (inferior) em função da temperatura para os potenciais ajustados neste trabalho juntamente com potenciais da literatura e valores experimentais. As curvas são ajustes da equação (3.5) ao pontos calculados ou experimentais. . . . . 52

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Parâmetros estruturais, sítios de simetria e posições atômicas da berlinita medidos experimentalmente a 298 K. . . . .	17
Tabela 2	– Constantes elásticas independentes da berlinita, $\text{AlPO}_4$ , medidas a 298 K	17
Tabela 3	– Valores dos parâmetros do potencial utilizado por Gale para a descrição da estrutura da berlinita. Vide equações (2.10), (2.11) e (2.12) para os parâmetros. Subscrito c indica caroço ( <i>core</i> ) e subscrito s indica casca ( <i>shell</i> ). Adaptado de Gale <i>et al.</i> . . . . .	18
Tabela 4	– Parâmetros estruturais, sítios de simetria e posições atômicas do $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ extrapolados a 0 K. . . . .	19
Tabela 5	– Potenciais interatômicos publicados na literatura para a descrição do $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . Vide equações (2.10), (2.11), (2.12) e (3.9) para o significado de cada parâmetro. . . . .	21
Tabela 6	– Resumo dos parâmetros livres de cada um dos potenciais testados para a berlinita. . . . .	33
Tabela 7	– Resumo dos parâmetros livres de cada um dos potenciais testados para o tungstato de zircônio comparados com os potenciais de Pryde et al. e Mittal e Chaplot (MC). Note que no potencial de Mittal e Chaplot o mesmo parâmetro $A$ é utilizado para todos os pares e, portanto, aparece somente uma vez na coluna. . . . .	37
Tabela 8	– Comparação dos valores de mínimo na superfície da função custo apresentados na Fig. 8 . . . . .	40
Tabela 9	– Comparação entre os parâmetros do potencial interatômicos encontrados por Gale e os encontrados neste trabalho. Os parâmetros marcados com asterisco (*) foram ajustados de modo a minimizar a função custo. . . . .	43
Tabela 10	– Parâmetros de rede e constantes elásticas da berlinita calculadas com o potencial encontrado neste trabalho, em comparação com os valores reportados por Gale e valores experimentais. . . . .	43

Tabela 11 – Valores encontrados por evolução diferencial para os parâmetros escolhidos para o $\alpha$ -ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> . Os parâmetros $A$ , $\rho$ e $C$ referem-se ao potencial de Buckingham (Eq. (2.10)), o parâmetro $K$ refere-se ao potencial harmônico de três corpos (Eq.(2.11)), os parâmetros $k$ e $Y^+$ referem-se ao modelo casca-carço (Eq.(2.12)), e os parâmetros $D$ , $a$ e $r_0$ referem-se ao potencial covalente exponencial(Eq.(3.9)). Valores indicados com asterisco (*) são os valores ajustados de modo a minimizar a função custo. . . . .	45
Tabela 12 – Propriedades atérmicas calculadas com os potenciais encontrados pela evolução diferencial para a fase $\alpha$ -ZrW <sub>2</sub> O <sub>8</sub> comparados com valores experimentais. . . . .	46

# RESUMO

Este trabalho explora a utilização do algoritmo genético de minimização global por Evolução Diferencial (ED) como método de determinação de parâmetros de potenciais interatômicos (PIs) usados no cálculo de propriedades físicas de materiais. Dois compostos foram utilizados como estudo de caso: a berlinita ( $\text{AlPO}_4$ ) e a fase cúbica do tungstato de zircônio ( $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ ). Em ambos os casos, o potencial interatômico considerado foi uma combinação de potenciais de Buckingham, covalente exponencial e harmônico de três corpos, além do modelo casca-caroço de Dick-Overhauser para os átomos de oxigênio. Os parâmetros livres do potencial foram ajustados de modo a fornecer estimativas para os parâmetros de rede, posições atômicas e constantes elásticas de ambas as estruturas que mais se aproximassem dos valores experimentais. O algoritmo de evolução diferencial foi capaz de encontrar potenciais que melhor reproduzem as propriedades atômicas em ambos os casos, quando comparados com PIs previamente publicados. Os potenciais encontrados para a fase cúbica do tungstato de zircônio foram aplicados à cálculos de dinâmica de rede para avaliar a influência da temperatura no seu parâmetro de rede. O algoritmo de ED encontrou um conjunto de parâmetros para potenciais com modelos analíticos relativamente simples, porém capaz de descrever com razoável precisão a expansão térmica negativa do  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  em baixas temperaturas. A evolução diferencial mostrou-se um método capaz de explorar exhaustivamente o espaço de parâmetros, o que indica que as limitações encontradas na descrição da estrutura possam ser superadas com a adição de termos ao PI ou com o uso de outra forma analítica.

**Palavras-chaves:** Evolução diferencial. Potenciais interatômicos. Tungstato de Zircônio. Berlinita.

# ABSTRACT

This work explores the use of the genetic algorithm differential evolution (DE) for global minimization as a method for determining the interatomic potential (IP) parameters used in the calculation of physical properties of materials. Two compounds were used as a case study: Berlinite ( $\text{AlPO}_4$ ) and the cubic phase of zirconium tungstate ( $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ ). In both cases, the IP was built as a combination of Buckingham, covalent exponential, and three body harmonic potentials, together with the Dick-Overhauser core-shell model for the oxygen atoms. The free parameters of the potential were adjusted to estimate the lattice parameters, atomic positions and elastic constants of both structures that were closest to experimental values. The DE algorithm was able to find potentials that are better in describing the athermal properties for both compounds when compared to previously published IPs. The potentials found for the cubic phase of zirconium tungstate were applied in lattice dynamics calculations in order to assess the temperature influence in the lattice parameter. The DE found a relatively simple IP, but capable of describing the negative thermal expansion of  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  at low temperatures with reasonable precision. The DE has shown to be a method capable to exhaustively explore the parameter space of the PI, which indicates that the limitations found in describing the zirconium tungstate structure modifications as a function of temperature can be surpassed with additional terms in the potential or with another, more complex, analytical form.

**Key-words:** Diferential Evolution. Interatomic Potentials. Zirconium Tungstate. Berlinite.

# 1 INTRODUÇÃO

A capacidade de prever propriedades de materiais através de simulações computacionais é uma habilidade valiosa para a ciência dos materiais, seja pela dificuldade em medir a propriedade de interesse ou pela dificuldade de obtenção do material em si. Há, também, casos de materiais cuja existência foi prevista por simulações computacionais antes de serem, de fato, descobertos ou sintetizados<sup>[1, 2]</sup>.

A simulação computacional de materiais tornou-se parte essencial não só na descoberta de novos compostos mas, também, no entendimento de propriedades e compostos já conhecidos. De fato, um computador pode prever propriedades de materiais de forma tão confiável que torna-se um substituto equivalente a ensaios empíricos que, por fatores diversos, podem não estar disponíveis ao pesquisador. Para que simulações tenham validade equivalente a experimentos, estas precisam estar fundamentadas em princípios físicos bem estabelecidos para que seja feita uma transição da estrutura de um material às suas propriedades macroscópicas. De forma geral, métodos de simulações computacionais podem ser divididos em duas grandes áreas: modelos de primeiros princípios e modelos empíricos. O primeiro parte de princípios físicos fundamentais para determinar a estrutura eletrônica e prever o arranjo mais estável de um conjunto de átomos e as propriedades deste arranjo. Exemplos deste método são simulações de moléculas em química computacional, utilizando métodos Hartree-Fock e simulação de materiais em física do estado sólido, utilizando cálculos baseados na teoria do funcional da densidade. Mesmo com algoritmos eficientes para a solução numérica destes problemas matemáticos, cálculos de primeiros princípios são computacionalmente dispendiosos, podendo demorar dias, semanas ou até meses para que um cálculo seja concluído, mesmo dispondo de supercomputadores. Devido ao alto custo computacional dos cálculos *ab initio*, ainda há grande interesse no segundo método de simulação computacional, ou seja, em métodos empíricos. Nesta segunda categoria, utiliza-se um modelo físico conhecido que é adaptado ao material sob estudo através do ajuste de parâmetros que resultem em características macroscópicas

previamente medidas empiricamente. Tipicamente ajustam-se parâmetros de potenciais interatômicos (PI) que permitem o cálculo da energia potencial de um arranjo de átomos em função das suas coordenadas espaciais. Como exemplo, o cálculo de 4 pontos da curva dispersão de fônons da estrutura da fase gama do tungstato de zircônio utilizando cálculos de primeiros princípios leva cerca de 60 dias em um supercomputador com 572 núcleos. O mesmo cálculo pode ser realizado em cerca de 15 minutos em um computador comum de uso pessoal utilizando PIs.

A utilização de potenciais interatômicos possibilita a determinação da estrutura cristalina e das propriedades físicas de um material, cujos átomos são tratados como íons rígidos que vibram em torno de sua posição de equilíbrio. O desafio desta abordagem, contudo, encontra-se em determinar os parâmetros do potencial escolhido para descrever a estrutura que resulta na menor diferença entre os valores de propriedades calculadas e de propriedades conhecidas empiricamente.

De fato, apesar de tratar-se, em princípio, de um problema simples de otimização de uma função custo, a complexidade da superfície  $n$ -dimensional (onde  $n$  é o número de parâmetros livres do PI) que representa esta função dificulta a tarefa de determinação dos parâmetros do potencial interatômico.

Algoritmos típicos para a minimização de funções fundamentalmente baseiam-se em transitar no espaço de parâmetros seguindo o gradiente da função a ser minimizada até que um ponto crítico é encontrado. Estes métodos de minimização local falham para topologias complexas, com muitos mínimos locais e que possuem derivadas instáveis ou indefinidas. A forte correlação entre os parâmetros de um potencial também é um complicador nesta tarefa. Fica claro, portanto, a necessidade de algoritmos que sejam capazes de explorar o espaço de parâmetros como um todo sem depender fundamentalmente de uma topologia local. A abordagem mais simples para um caso como esse é a utilização de busca por força bruta, que explora todo espaço e não utiliza os gradientes da função. Neste caso, uma função custo é avaliada para todas as combinações possíveis de parâmetros e, portanto, o custo computacional de tal técnica torna-se rapidamente proibitivo com o aumento de parâmetros a serem estimados. Algoritmos mais sofisticados são capazes de

contornar tal barreira, como é o caso de algoritmos evolucionários. Esta última classe de algoritmos comumente começa com uma distribuição aleatória de pontos na superfície a ser explorada, e emprega mecanismos de evolução biológica para evoluir os pontos iniciais a caminho de um mínimo, que, para grandes populações, possui grandes chances de ser o mínimo global.

Este trabalho explora a aplicação de um método de busca de parâmetros de potenciais interatômicos utilizando o algoritmo de minimização global denominado evolução diferencial (ED). O método proposto é então aplicado a dois materiais cristalinos, a berlinita ( $\text{AlPO}_4$ ) e a fase cúbica do tungstato de zircônio ( $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ ). Os potenciais obtidos são comparados com potenciais já publicados na literatura que foram encontrados com métodos simples de otimização e que não reproduzem de forma adequada as propriedades físicas destes materiais.

Os modelos matemáticos utilizados para descrever a energia de estruturas cristalinas através de potenciais interatômicos são apresentados no segundo capítulo desta dissertação, juntamente com uma descrição do algoritmo de ED utilizado para a determinação dos parâmetros do potencial e como as propriedades de um material podem ser calculadas a partir do potencial obtido. Em seguida, no terceiro capítulo, são apresentadas as combinações de modelos analíticos escolhidos para os potenciais interatômicos, as escolhas feitas para as condições de cálculo da ED e como ambos são utilizados em conjunto para a busca de parâmetros de um PI. Por fim, no quarto capítulo, os potenciais encontrados neste trabalho são comparados com os potenciais previamente publicados no cálculo das propriedades da berlinita e da fase cúbica do tungstato de zircônio.

Dentro deste contexto, este trabalho propõe-se a explorar o uso do algoritmo de evolução diferencial na otimização de potenciais interatômicos. Para isso, realizou-se a implementação de scripts Python para a otimização de parâmetros de potenciais interatômicos utilizando um algoritmo de ED. O script foi, então, utilizado na busca de parâmetros do potencial interatômico para a berlinita ( $\text{AlPO}_4$ ) e para o tungstato de zircônio ( $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ ), assim como para avaliar formas analíticas já disponíveis na literatura. Por fim, comparou-se a estrutura e as propriedades físicas obtidas com a aplicação

dos novos PIs para a berlinita e o tungstato de zircônio com os valores experimentais e aqueles obtidos com PIs já publicados.

# 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

## 2.1 ENERGIA POTENCIAL

A estrutura cristalina de um sólido iônico pode ser satisfatoriamente descrita pelo modelo clássico de Born<sup>[3]</sup>. Neste modelo a rede cristalina é vista como um arranjo periódico de íons esféricos carregados. A interação entre estes íons pode ser pensada como composta de duas partes. A primeira parte descreve interações de longo alcance ( $E_{LA}$ ), cuja natureza é predominantemente eletrostática. A segunda componente descreve interações de curto alcance ( $E_{CA}$ ), que são em grande parte repulsivas, mas podem possuir termos atrativos. Os dois potenciais combinam-se em um único potencial ( $E_{ij}$ ) que descreve a energia de interação entre um par de íons  $ij$  afastados por uma distância  $r_{ij}$ .

$$E_{ij}(r_{ij}) = E_{CA}(r_{ij}) + E_{LA}(r_{ij}) \quad (2.1)$$

De forma semelhante, interações entre três ( $E_{ijk}$ ) ou mais ( $E_{ijkl\dots}$ ) íons também podem ser descritas como a soma de uma parte de longo e outra de curto alcance. A interação total dos íons que compõem um sólido iônico é, portanto, o somatório destas contribuições

$$E = \sum_{ij} E_{ij} + \sum_{ijk} E_{ijk} + \sum_{ijkl} E_{ijkl} + \dots \quad (2.2)$$

De forma geral, a maior parte da energia de interação do sólido é oriunda de interações de pares de íons, enquanto interações de quatro ou mais corpos são raramente significativos. Este trabalho foca-se na interação de pares de íons e também considera algumas interações entre três corpos.

### 2.1.1 Interações de Longo Alcance

Assumimos que as interações de longo alcance entre átomos carregados são de natureza puramente eletrostática, de forma que torna-se um potencial repulsivo para íons

de mesma carga e atrativo para íons de cargas opostas. A interação eletrostática pode ser descrita pelo potencial de Coulomb,

$$E_{LA}(r_{ij}) = E_{coul}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (2.3)$$

onde  $q_i$  e  $q_j$  são as cargas dos íons separados por uma distância  $r_{ij}$ .

O somatório das interações de pares de íons  $j$  em torno de um íon  $i$  não é convergente no espaço real<sup>[4]</sup>. O número de íons considerados no somatório cresce com o volume da esfera centrada em  $i$  e, portanto, cresce com o cubo de  $r_{ij}$ , ao passo que o potencial  $E_{coul}(r_{ij})$  decresce com o inverso de  $r_{ij}$ . Para contornar este problema, a grande maioria dos programas de cálculos de potenciais interatômicos, como o General Utility Lattice Program (GULP), utilizado neste trabalho, utiliza o modelo de Born, que considera a rede cristalina como um arranjo periódico de cargas pontuais no espaço, aliado ao método de Ewald<sup>[5]</sup> para avaliar a contribuição Coulombiana. Este método divide o somatório divergente em dois somatórios, um no espaço real e um no espaço recíproco, ambos convergentes<sup>[6]</sup>,

$$E_{Coul}^{recip} = \frac{2\pi}{V} \sum_{\vec{G}} \frac{\exp\left(-\frac{G^2}{4\eta}\right)}{G^2} \sum_i \sum_j q_i q_j \exp\left(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_{ij}\right) \quad (2.4)$$

$$E_{Coul}^{real} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\eta} r_{ij}\right)}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

onde  $\operatorname{erfc}$  é a função erro de Gauss complementar,  $\vec{G}$  é um vetor não nulo no espaço recíproco,  $V$  é o volume da cela unitária e  $\eta$  é um parâmetro que define a importância relativa dos somatórios no espaço recíproco e no espaço real. Mesmo com essa divisão, o número de átomos  $N$  é infinito e, então, os somatórios devem ser truncados em um raio de corte  $r_{max}$ . O número de vetores  $\vec{G}$  no espaço recíproco é definido pela escolha do parâmetro  $\eta$ . O GULP utiliza uma forma sistemática para a definição do raio de corte, do parâmetro  $\eta$  e do máximo módulo do vetor no espaço recíproco,  $G_{max}$ , de forma a minimizar o número de termos a serem avaliados em ambas as séries para a obtenção da precisão  $A$  desejada<sup>[7]</sup>. No método adotado, os parâmetros a serem escolhidos tornam-se

função da precisão desejada,

$$\eta_{opt} = \left( \frac{N\pi^3}{V^2} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.6)$$

$$r_{max} = \left( \frac{-\ln(A)}{\eta} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.7)$$

$$G_{max} = 2\sqrt{\eta}(-\ln(A))^{\frac{1}{2}}. \quad (2.8)$$

Para a utilização do método de Ewald, é assumido que o cristal sujeito à análise é neutro e que não há dipolos permanentes. Para o presente trabalho utilizou-se uma precisão de  $A = 10^{-12}$ .

### 2.1.2 Interações de Curto Alcance

Como já mencionado, as interações de curto alcance podem ser repulsivas ou uma combinação de interações atrativas e repulsivas, dependendo das espécies envolvidas na interação. A repulsão de curto alcance, de forma simplificada, tem origem em parte na sobreposição das funções de onda dos elétrons dos íons que resultam em um potencial repulsivo, conforme o princípio da exclusão de Pauli. Este princípio afirma que dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico ao mesmo tempo e, portanto, a aproximação de dois átomos provoca a ocupação de níveis eletrônicos mais energéticos. Este aumento na energia potencial é percebida como um potencial repulsivo. Outra parte da repulsão de curto alcance tem origem na repulsão eletrostática dos núcleos positivos.

A distâncias interatômicas não tão pequenas é possível que exista também forças atrativas, fracas, devido a flutuações nas densidades eletrônicas dos íons que geram dipolos instantâneos. Estas interações são conhecidas de forma generalizada como interações de London-van der Waals. London foi capaz de determinar uma expressão geral para esta interação e descobriu que, para dois íons  $i$  e  $j$ , esta força de atração varia como uma função de  $r_{ij}^{-6}$ .

Um primeiro modelo para a componente de curto alcance da interação entre pares de íons foi proposto por Born e Landé em 1918. Mais tarde, em 1932, Born e Mayer<sup>[8]</sup>

desenvolveram uma expressão exponencial para a interação de curto alcance da forma

$$E_{CA,ij}(r_{ij}) = Ae^{-\frac{r_{ij}}{\rho}}, \quad (2.9)$$

onde  $A$  e  $\rho$  são parâmetros ajustáveis. Em 1938, a fim de incluir as interações de Van der Waals, Buckingham<sup>[9]</sup> propôs um modelo analítico do tipo

$$E_{CA,ij}(r_{ij}) = Ae^{-\frac{r_{ij}}{\rho}} - \frac{C}{r_{ij}^6}, \quad (2.10)$$

onde  $C$  também é um parâmetro a ser ajustado. Este é o potencial de curto alcance escolhido para ser explorado neste trabalho. Apesar de simples, o potencial de Buckingham é amplamente utilizado na simulação computacional de materiais, em especial para óxidos<sup>[10, 11, 12]</sup>.

Dado que estes potenciais modelam a energia nas proximidades de um átomo, um valor de corte (*cut-off*) é definido. Este valor representa uma distância a partir da qual a contribuição dos demais átomos não é significativa para a energia de curto alcance e, portanto, o somatório de contribuições para a energia é truncado de forma a considerar somente as espécies dentro de uma casca esférica imaginária de raio igual à distância de cut-off. Desconsiderar os átomos além desta distância reduz consideravelmente o custo computacional do cálculo da energia.

### 2.1.3 Potencial de três corpos

A estrutura de materiais cerâmicos, particularmente óxidos metálicos, é comumente representada na forma de poliedros de primeira coordenação, com o átomo metálico no centro e os átomos de oxigênio nos vértices. O formato destes poliedros depende tanto das cargas dos íons como da razão entre seus raios. É natural, portanto, atribuir um ângulo de equilíbrio para a ligação O-M-O, que varia de acordo com o número de átomos de oxigênio que circundam o átomo metálico (120° para geometrias trigonais planas, 109.5° para geometrias tetraédricas, 90° para geometrias octaédricas, etc.). Um desvio deste ângulo de equilíbrio na estrutura do material implicará em um aumento de energia, que deve ser considerado. Para isso utiliza-se um potencial de três corpos harmônico, que

atribui energia nula ao ângulo de equilíbrio e valores positivos para qualquer desvio deste ângulo. A forma analítica desta energia potencial é dada por

$$E_{ijk}(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2}K (\theta_{ijk} - \theta_0)^2, \quad (2.11)$$

onde  $\theta_0$  é o ângulo de equilíbrio,  $\theta_{ijk}$  é o ângulo e  $K$  é uma constante. Para o cálculo das propriedades de um determinado material, partimos da geometria conhecida da sua rede, então os ângulos de equilíbrio são conhecidos e mantidos fixos. Deve-se, então, encontrar a constante  $K$  que determina como a energia do sistema aumenta para desvios desse ângulo na geometria de equilíbrio.

#### 2.1.4 Potencial de polarização

Além dos potenciais interatômicos de longo e curto alcance, energia pode ser armazenada também no campo elétrico gerado através do deslocamento da densidade eletrônica de um átomo relativo ao seu núcleo. Este deslocamento é uma resposta do íon a um campo elétrico e pode ser considerado através do modelo casca-carço proposto por Dick e Overhauser<sup>[13]</sup>. Este modelo considera um íon como sendo composto por um carço positivamente carregado (com carga  $Y^+$ ) envolto em uma casca esférica negativamente carregada. As cargas estão distribuídas na casca e no carço de forma que a carga total do íon corresponde à sua carga nominal. Considera-se, também, que toda a massa do íon concentra-se no carço pontual, enquanto a casca possui massa e espessura desprezíveis. Além disso, considera-se que o sistema casca-carço comporta-se como um oscilador harmônico simples, para o qual

$$E_{core/shell}(x) = \frac{1}{2}kx^2, \quad (2.12)$$

onde  $x$  é o deslocamento entre o carço iônico e o centro da casca esférica e  $k$  é uma constante. Desta forma, pode-se imaginar que a casca está presa ao carço por um mola ideal de constante igual a  $k$ , como mostrado na Figura 1.

Este modelo permite unir o mecanismo de polarização de um íon, que contribui, principalmente, para propriedades óticas e dielétricas, às interações de curto alcance. Além

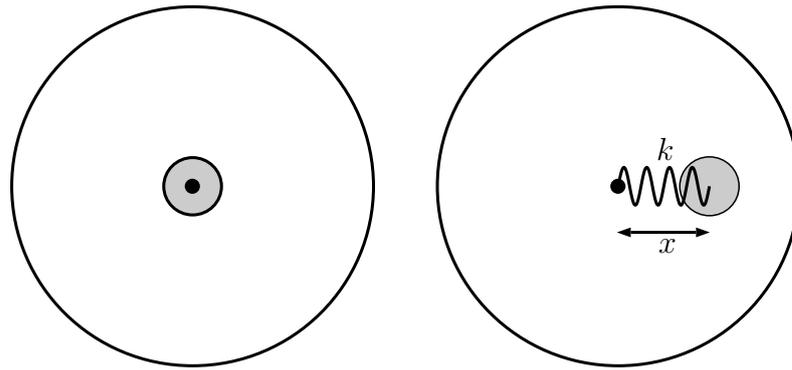


Figura 1. Representação gráfica do modelo casca-carço mostrando um estado de equilíbrio, sem polarização e sem deslocamento (esquerda), e um deslocamento  $x$  da casca em relação à posição central (direita). Em ambas as figuras o círculo escuro representa o carço positivamente carregado, o círculo externo representa a casca sem massa negativamente carregada, e a linha senoidal representa a mola ideal com constante de mola  $k$ .

das propriedades relacionadas à polarização dos átomos, o modelo casca-carço é frequentemente utilizado para reproduzir efeitos de covalência em sistemas de baixa simetria. Neste escopo, íons com cascas interagem com outros átomos somente através de suas cascas. Os carços positivamente carregados, contudo, participam nas interações de longo alcance e sua posição é afetada não só pela interação eletrostática com sua casca, mas também pela distância até todos os outros carços e cascas da rede.

A adição de uma casca a um íon da rede, portanto, aumenta a complexidade das interações e o custo computacional. Assim, não é prudente aplicar este modelo às espécies da estrutura a não ser que seja necessário, já que adicionar uma casca a todos os íons do sistema dobraria a quantidade de corpos a serem considerados nos cálculos. A necessidade ou não da adição de uma casca a um íon depende da sua polarizabilidade. De forma geral, considerar este efeito de polarização é necessário para ânions, como o  $O^{2-}$ , mas não é necessário para cátions. Em especial para óxidos metálicos, como os materiais cerâmicos utilizados como objeto de estudo deste trabalho, considera-se mecanismos de polarização somente nos átomos de oxigênio.

Embora, à primeira vista, o modelo casca-carço de Dick-Overhauser pareça importante somente para a descrição das propriedades elétricas, ele é essencial para descrever propriedades mecânicas. Uma das consequências do modelo das esferas rígidas de Born

aplicada a uma estrutura cristalina é um conjunto de simetrias das suas constantes elásticas: as relações de Cauchy<sup>[3, 14]</sup>. Para cristais cúbicos de face centrada e de corpo centrado, por exemplo, as relações de Cauchy preveem a igualdade  $c_{12} = c_{44}$ . Na prática, não é difícil encontrar materiais, especialmente óxidos (como os óxidos de cálcio, sódio e magnésio), que violam essa relação<sup>[15]</sup>. Na simulação de materiais com potenciais interatômicos, a adição de um potencial casca-carço permite descrever adequadamente o comportamento e a eventual violação das relações de Cauchy.

## 2.2 MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO

Os métodos de otimização de funções podem ser classificados em 2 grupos principais: métodos de minimização local e métodos de minimização global. O primeiro tipo utiliza informações da topologia local em um determinado ponto para mover-se no espaço de parâmetros até o ponto seguinte. Tipicamente, a topologia é avaliada em termos da primeira e segunda derivadas da função, como é o caso do algoritmo de Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS)<sup>[16]</sup>, frequentemente utilizado na otimização de funções e utilizado na rotina interna de ajuste de parâmetros do programa GULP. Este algoritmo utiliza o gradiente da função (primeira derivada) para definir a direção de movimento e a matriz Hessiana (segunda derivada) para definir o tamanho do passo dado em cada iteração. O algoritmo para quando é encontrado um ponto em que o gradiente é nulo (ou menor que um valor pré-determinado) e a matriz Hessiana possui auto-valores positivos. A figura 2 apresenta os pontos avaliados pelo algoritmo BFGS em uma superfície definida por uma função de Ackley<sup>[17]</sup> em duas dimensões,

$$f(x, y) = -a \cdot \exp \left[ -b \sqrt{\frac{x^2 + y^2}{2}} \right] - \exp \left[ \frac{\cos(c \cdot x) + \cos(c \cdot y)}{2} \right] + a + \exp[1], \quad (2.13)$$

com parâmetros  $a = 10$ ,  $b = 0.2$  e  $c = 1$  para um domínio restrito à região em torno do mínimo global que encontra-se em  $(0,0)$ . Os pontos em azul indicam os pontos avaliados pelo algoritmo, utilizando o ponto  $(2,2)$  como ponto de partida.

Como pode ser observado na figura, a grande vantagem de algoritmos como esse é a aproximação sistemática do ponto até o ponto de mínimo e, como resultado, o ponto crítico

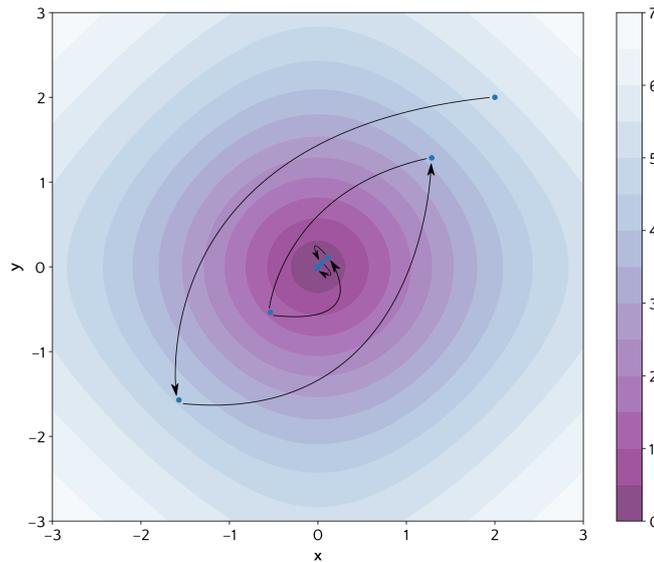


Figura 2. Algoritmo BFGS<sup>[16]</sup> aplicado a uma superfície definida por uma função de Ackley<sup>[17]</sup> em duas dimensões em torno do mínimo global em  $(0,0)$ . Os pontos em azul indicam os pontos avaliados durante a minimização.

é encontrado com poucas iterações e poucas avaliações da função. Apesar de bastante eficiente, métodos como esse falham para situações ligeiramente mais complexas, como é caso da função de Ackley (Eq. (2.13)) com seu domínio expandido para  $x, y \in [-15, 15]$ . Como pode ser visto na Fig. 3, a função é contínua e suave em todo o domínio, mas possui diversos mínimos locais. Isto torna o resultado encontrado pelo algoritmo de minimização altamente dependente do ponto de partida, como pode ser visto na curva de nível da mesma figura.

No ajuste de potenciais, a superfície a ser explorada é função dos parâmetros livres do potencial e, na grande maioria das vezes, possui uma topologia muito mais complexa, com descontinuidades, além de diversos mínimos locais. Assim, para a tarefa abordada neste trabalho, um algoritmo mais sofisticado deve ser utilizado, que não dependa dos pontos de partidas, consiga escapar de mínimos locais e, preferencialmente, que não utilize as derivadas da função. Para tanto, recorreremos a algoritmos de minimização global. Este grupo de algoritmos tem como principal motivação tratar funções com diversos mínimos locais.

Utilizando um método de otimização global, visa-se selecionar o conjunto de parâmetros  $A$ ,  $\rho$ ,  $C$ ,  $K$  e  $k$  (vide equações (2.10), (2.11) e (2.12)) que minimiza a função

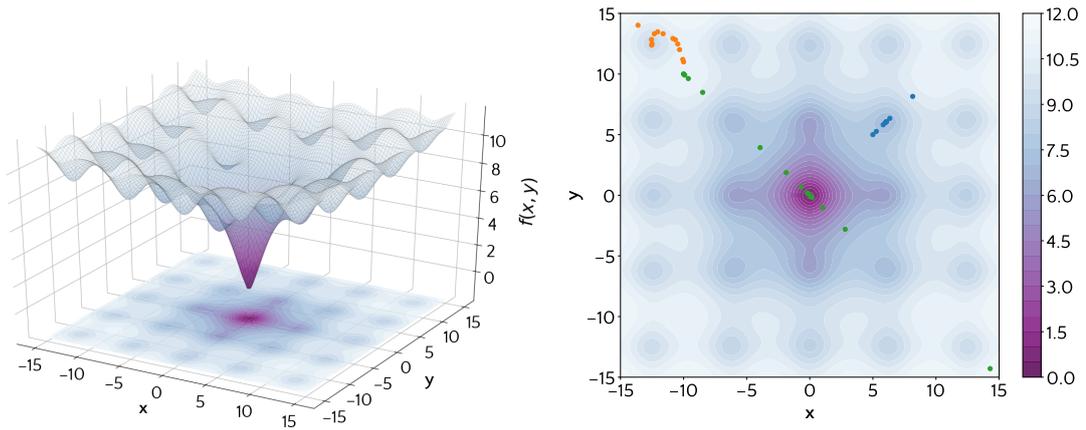


Figura 3. Superfície (esquerda) e curvas de nível (direita) da função de Ackley com domínio estendido para  $x, y \in [-15, 15]$ . Os pontos em azul, laranja e verde na curva de nível indicam os pontos avaliados durante a minimização partindo, respectivamente, dos pontos  $(5,5)$ ,  $(-10,11)$  e  $(-10,10)$ .

objetiva (diferença entre os valores conhecidos experimentalmente e os valores calculados para um conjunto de propriedades de uma determinada estrutura). Como estudo de caso, este trabalho escolheu dois materiais cerâmicos: a berlinita, de fórmula  $\text{AlPO}_4$ , e o tungstato de zircônio, de fórmula  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ .

Neste estudo, os parâmetros do PI são obtidos através de um ajuste empírico das propriedades. O ajuste empírico consiste em um processo iterativo onde os parâmetros do potencial são variados com o objetivo de minimizar a diferença entre os valores das propriedades calculadas e das propriedades conhecidas experimentalmente. Os métodos existentes para explorar o espaço gerado pela combinação dos valores possíveis para cada um dos parâmetros variam grandemente em complexidade. O método escolhido para este trabalho é o algoritmo de Evolução Diferencial, cujo uso é justificado principalmente pela complexa topologia das hipersuperfícies de energia potencial e da função custo (seção 3.2).

### 2.2.1 Evolução Diferencial

A Evolução Diferencial é um algoritmo evolucionário de minimização global que pode ser dividido em três estágios principais: mutação, recombinação e seleção, que são executados de forma iterativa após a inicialização dos parâmetros. Este é um algoritmo estocástico de otimização baseado em uma população, que foi introduzido por Storn e

Price em 1996<sup>[18]</sup>. Este método foi desenvolvido para otimizar parâmetros reais de uma função de valores reais. A formulação do problema geral pode ser escrita por:

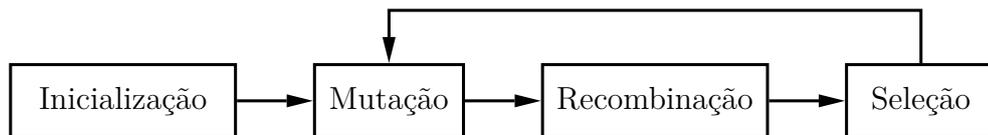
Para uma função objetivo  $f : X \subseteq \mathbb{R}^D \rightarrow \mathbb{R}$  onde a região factível  $X \neq \emptyset$ , o problema de minimização se resume a encontrar<sup>1</sup>

$$x^* \in X \mid f(x^*) \leq f(x) \forall x \in X \wedge f(x^*) \neq -\infty, \quad (2.14)$$

onde  $D$  é o número de parâmetros a serem determinados e, portanto, a dimensionalidade do espaço de busca.

Algoritmos de otimização global são comuns em campos como engenharia, estatística e finanças. Muitos problemas são descritos por funções que são não-diferenciáveis, não-lineares, ruidosas, planas, multi-dimensionais ou possuem muitos mínimos, restrições ou estocasticidade. Problemas assim são muito difíceis, se não impossíveis, de ser resolvidos analiticamente ou numericamente por métodos convencionais. A evolução diferencial é um dos métodos numéricos que podem ser utilizados para encontrar soluções aproximadas a estes tipos de problemas.

A ED é um algoritmo pertencente a uma classe de estratégias de minimização chamada de Algoritmos Evolucionários. Um diagrama genérico do funcionamento de um algoritmo evolucionário é apresentado abaixo.



Suponha que queiramos otimizar uma função  $f$  com  $D$  parâmetros reais (número de parâmetros livres do potencial interatômico). Precisamos, primeiramente, selecionar o tamanho  $N$  da população. Assim, o vetor de parâmetros torna-se:

$$\mathbf{x}_{i,G} = [x_{1,i,G}, x_{2,i,G}, \dots, x_{D,i,G}], \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (2.15)$$

onde  $G$  é o número da geração. Assim, em cada geração  $G$  (análogo a uma iteração) há uma população de  $N$  vetores  $\mathbf{x}$  (identificados pelo subscrito  $i$ ) que simbolizam um ponto

<sup>1</sup> Lê-se:  $x^*$  pertencente ao conjunto  $X$ , tal que o valor de  $f$  de  $x^*$  é menor que o valor  $f$  de  $x$  para todo o  $x$  pertencente ao conjunto  $X$  e  $f$  de  $x^*$  seja finito. É apenas uma maneira formal de escrever "o ponto de menor valor finito de  $f$ ".

no espaço de parâmetros e, portanto, são compostos por  $D$  componentes que localizam aquele ponto no espaço. Na notação adotada neste trabalho, o índice  $i$  identifica um vetor em uma população e o índice  $j$  identifica um elemento de um vetor.

## 2.2.2 Inicialização

Definimos os limites superior e inferior para cada parâmetro

$$x_j^{inferior} \leq x_{D=j, N=i, G=1} \leq x_j^{superior}$$

e selecionamos o valor inicial do parâmetro de uma distribuição uniforme no intervalo  $[x_j^{inferior}, x_j^{superior}]$ . Com isso delimitamos o espaço de busca a ser explorado e escolhemos, aleatoriamente, uma população para começar. Ao final desta etapa, que ocorre somente uma vez, temos uma população de  $N$  vetores com  $D$  elementos aleatórios cada. Cada um dos  $N$  indivíduos da população de vetores de parâmetros sofre uma mutação, uma recombinação e uma seleção. A fase de mutação expande o espaço de busca.

## 2.2.3 Mutação

Para um dado vetor alvo de parâmetros  $\mathbf{x}_{i,G}$ , escolhe-se aleatoriamente 3 outros vetores  $\mathbf{x}_{r1,G}$ ,  $\mathbf{x}_{r2,G}$  e  $\mathbf{x}_{r3,G}$ , onde os índices  $i$ ,  $r1$ ,  $r2$  e  $r3$  são diferentes. Obtém-se o chamado vetor doador  $\mathbf{v}_{i,G+1}$  através da soma da diferença ponderada de dois dos vetores com o terceiro

$$\mathbf{v}_{i,G+1} = \mathbf{x}_{r1,G} + F(\mathbf{x}_{r2,G} - \mathbf{x}_{r3,G}) \quad (2.16)$$

O fator de mutação  $F$  deve ser um valor do intervalo  $(0,2]$ . Um valor de  $F$  próximo do limite superior aumenta o raio de pontos possíveis para a próxima geração, mas reduz a velocidade de convergência. Em analogia a algoritmos clássicos, o parâmetro  $F$  controla o tamanho do passo dado para o próximo ponto. Note que, dado que cada indivíduo da população é comparado com um vetor formado por outros 3 indivíduos diferentes, o tamanho  $N$  da população deve ser, necessariamente, maior ou igual a 4.

### 2.2.4 Recombinação

A fase de recombinação cria um vetor candidato  $\mathbf{u}_{i,G+1}$ , que será testado mais tarde, incorporando elementos do vetor alvo,  $\mathbf{x}_{i,G}$ , e elementos do vetor doador,  $\mathbf{v}_{i,G+1}$ , de uma forma aleatória. Cada elemento do novo vetor é gerado através de um "sorteio" entre os dois vetores de origem ( $\mathbf{x}_{i,G}$  e  $\mathbf{v}_{i,G+1}$ ). Elementos  $j$  do vetor doador entram no vetor candidato se um número aleatório entre 0 e 1 for menor que a constante de recombinação  $CR$ , caso contrário o elemento é tomado do vetor alvo,

$$u_{j,i,G+1} = \begin{cases} v_{j,i,G+1} & \text{se } \text{rand}_{i,j} \leq CR \vee j = I_{\text{rand}} \\ x_{j,i,G} & \text{se } \text{rand}_{i,j} > CR \wedge j \neq I_{\text{rand}} \end{cases} \quad (2.17)$$

onde  $\text{rand}_{j,i} \sim U[0, 1]$ .  $I_{\text{rand}}$  é um inteiro aleatório de  $\{1, 2, \dots, D\}$ . Note que é garantido que o elemento de índice  $j = I_{\text{rand}}$  seja copiado do vetor doador. Isso é feito para que ao menos um elemento do novo vetor seja diferente dos outros dois e assegurar que  $\mathbf{u}_{i,G+1} \neq \mathbf{x}_{i,G}$ .

### 2.2.5 Seleção

O vetor alvo  $\mathbf{x}_{i,G}$  é comparado com o vetor candidato  $\mathbf{u}_{i,G+1}$  e aquele com o menor valor de função é escolhido para a próxima geração

$$\mathbf{x}_{i,G+1} = \begin{cases} \mathbf{u}_{i,G+1} & \text{se } f(u_{1,i,G+1}, \dots, u_{D,i,G+1}) \leq f(x_{1,i,G}, \dots, x_{D,i,G}) \\ \mathbf{x}_{i,G} & \text{se } f(u_{1,i,G+1}, \dots, u_{D,i,G+1}) > f(x_{1,i,G}, \dots, x_{D,i,G}) \end{cases} \quad (2.18)$$

É nesta etapa que existe a possibilidade da saída de um mínimo local. Mesmo que a atual solução  $\mathbf{x}_{i,G}$  encontre-se em um mínimo local, esta solução é comparada com outro vetor de parâmetros que pode estar em qualquer outro ponto do espaço de busca delimitado na etapa de inicialização.

O ciclo de mutação, recombinação e seleção é repetido até que um critério de parada previamente definido seja satisfeito (mostrado na seção 3.7).

## 2.3 BERLINITA

A berlinita,  $\text{AlPO}_4$ , é o aluminofosfato mais simples e de maior densidade. Sua estrutura cristalina é similar ao quartzo<sup>[19]</sup>, mas com uma substituição alternada de alu-

mínio e fósforo nos sítios tetraédricos do silício. Os parâmetros estruturais e diferentes representações da célula unitária da berlinita são mostrados, respectivamente, na Tabela 1 e na Figura 4. Devido ao seu caráter cristalino e diferentemente de muitos aluminofosfatos, muitas de suas propriedades já foram determinadas e exploradas, e, por isso, representa um bom estudo de caso para a determinação de um potencial interatômico. A Tabela 2 apresenta as constantes elásticas da berlinita medidas experimentalmente. Além disso, um potencial interatômico de Buckingham já foi proposto por Gale e Henson em 1994<sup>[20]</sup>, constituindo uma interessante referência para a avaliação do método de busca de parâmetros utilizado neste trabalho. Um segundo PI, baseado no potencial de Morse foi mais recentemente utilizado em uma tentativa de obter um conjunto de parâmetros transferível entre diversos óxidos e silicatos, mas as propriedades calculadas da berlinita em particular ficaram mais distantes dos valores experimentais<sup>[21]</sup>.

Tabela 1. Parâmetros estruturais, sítios de simetria e posições atômicas da berlinita medidos experimentalmente a 298 K<sup>[22]</sup>.

Cela Unitária		Posições Atômicas					
Parâmetro	Valor	Átomo	Sítio	Simetria	$x$	$y$	$z$
a, b (Å)	4.9423	Al	3a	.2.	0.4665	0	$\frac{1}{3}$
c (Å)	10.9446	P	3b	.2.	0.4665	0	$\frac{5}{6}$
$\alpha, \beta$ (°)	90	O(1)	6c	1	0.4161	0.2922	0.3976
$\gamma$ (°)	120	O(2)	6c	1	0.4153	0.2579	0.8835

Tabela 2. Constantes elásticas independentes da berlinita,  $\text{AlPO}_4$ , medidas a 298 K

Constantes Elásticas	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{14}$	$c_{33}$	$c_{44}$
Valor Experimental <sup>1</sup> (GPa)	63.4	2.3	5.8	-12.1	55.8	43.2

<sup>1</sup> Hong et al.<sup>[23]</sup>

Da mesma forma que neste trabalho, Gale e Henson incluíram as interações de longo alcance através de uma soma de Ewald<sup>[20, 5]</sup> e as interações de curto alcance dentro de um raio de corte de 16 Å. O PI também inclui um potencial de três corpos harmônico para os trios O-Al-O e O-P-O, embora a constante  $K$  do último tenha ido a zero nos ajustes feitos por eles. O modelo casca-carço foi utilizado para os átomos de oxigênio.

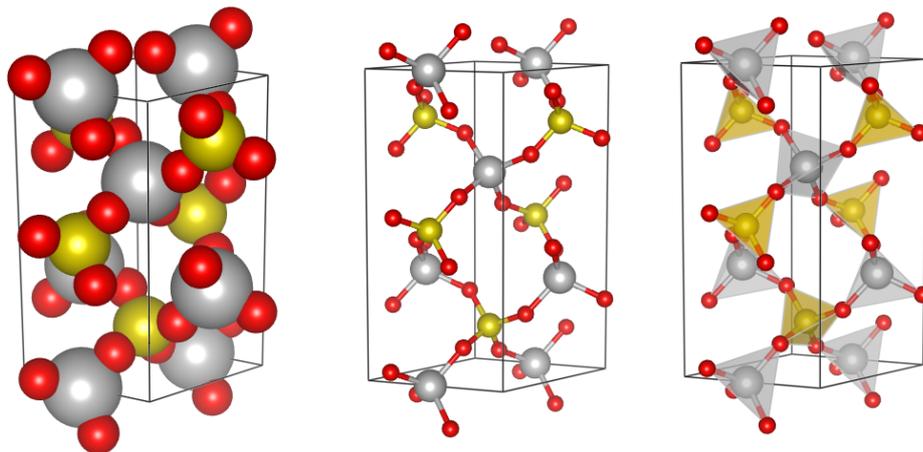


Figura 4. Representações da cela unitária da berlinita. Esferas em cinza amarelo e vermelho representam átomos de alumínio, fósforo e oxigênio, respectivamente.

Os parâmetros encontrados por Gale e Henson são apresentados na Tabela 3. Para a obtenção destes parâmetros, os autores utilizaram o algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)<sup>[16]</sup> para minimizar a diferença entre os valores experimentais e valores calculados das propriedades. O potencial interatômico assim obtido é capaz de reproduzir razoavelmente bem características estruturais, como parâmetros de rede e posições atômicas, mas outras propriedades, como os elementos do tensor de elasticidade, diferem mais apreciavelmente dos valores experimentais, como será visto no capítulo 4.

Tabela 3. Valores dos parâmetros do potencial utilizado por Gale para a descrição da estrutura da berlinita. Vide equações (2.10), (2.11) e (2.12) para os parâmetros. Subscrito *c* indica caroço (*core*) e subscrito *s* indica casca (*shell*). Adaptado de Gale *et al.*<sup>[20]</sup>

	A (eV)	$\rho(\text{\AA})$	C (eV $\text{\AA}^6$ )	k (eV $\text{\AA}^{-2}$ )	K (eVrad $^{-2}$ )
Al <sub>c</sub> -O <sub>s</sub>	1460.3	0.2991	0.0	-	-
P <sub>c</sub> -O <sub>s</sub>	877.34	0.3594	0.0	-	-
O <sub>s</sub> -O <sub>s</sub>	22764.0	0.1490	27.88	-	-
O <sub>c</sub> -O <sub>s</sub>	-	-	-	74.92	-
O <sub>s</sub> -Al <sub>c</sub> -O <sub>s</sub>	-	-	-	-	2.09724

## 2.4 TUNGSTATO DE ZIRCÔNIO

A primeira síntese documentada do tungstato de zircônio foi realizada em 1959 através do aquecimento de ZrO<sub>2</sub> e WO<sub>3</sub> acima de 1423 K<sup>[24]</sup>. O composto decompõe-se em

seus óxidos formadores quando lentamente resfriado abaixo de 1380 K<sup>[25, 26]</sup>. No entanto, um resfriamento rápido permite reter metaestavelmente o tungstato de zircônio à temperatura ambiente, condição em que apresenta-se com uma estrutura cúbica denominada  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>[24]</sup>. A decomposição térmica, então, ocorre a temperaturas acima de 1050 K<sup>[26]</sup>. Cerca de 9 anos após da sua descoberta, uma das características mais notáveis do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> foi observada quando, em 1968, medidas de dilatometria revelaram um valor negativo para a sua expansão térmica linear<sup>[27]</sup>. O destaque do tungstato de zircônio em relação a este fenômeno se deu na década de 90, quando análises de difração de raios X e difração de nêutrons revelaram sua estrutura cristalina e medidas do seu parâmetro de rede mostraram a natureza isotrópica e a ampla faixa de temperatura da expansão térmica negativa (ETN)<sup>[28]</sup>. Uma representação por poliedros de óxidos metálicos da fase alfa do tungstato de zircônio, pertencente o grupo de simetria  $P2_13$ , é mostrada na Figura 5 e seus parâmetros estruturais são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros estruturais, sítios de simetria e posições atômicas do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> extrapolados a 0 K<sup>[29, 30]</sup>.

Cela Unitária		Posições Atômicas					
Parâmetro	Valor	Átomo	Sítio	Simetria	$x$	$y$	$z$
a, b, c (Å)	9.1800	Zr	4a	.3.	0.0013	0.0013	0.0013
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)	90	W(1)	4a	.3.	0.3405	0.3405	0.3405
		W(2)	4a	.3.	0.59982	0.59982	0.59982
		O(1)	4a	.3.	0.20631	0.4392	0.4470
		O(2)	4a	.3.	0.78662	0.5676	0.55598
		O(3)	12b	1	0.49177	0.49177	0.49177
		O(4)	12b	1	0.23318	0.23318	0.23318

Ao contrário do que é esperado de um sólido que exhibe ETN, o aumento da temperatura também promove a diminuição dos valores das componentes do tensor de elasticidade do tungstato de zircônio, fenômeno também chamado de amaciamento das constantes elásticas<sup>[31, 32]</sup>. O modelo mais aceito para o mecanismo de ETN no tungstato de zircônio é chamado de Modos de Unidades Rígidas (MURs)<sup>[33]</sup>. Neste modelo, os poliedros de ZrO<sub>6</sub> e WO<sub>4</sub> comportam-se como unidades rígidas e a expansão térmica negativa tem origem no movimento sincronizado destes poliedros. O aumento da temperatura provoca

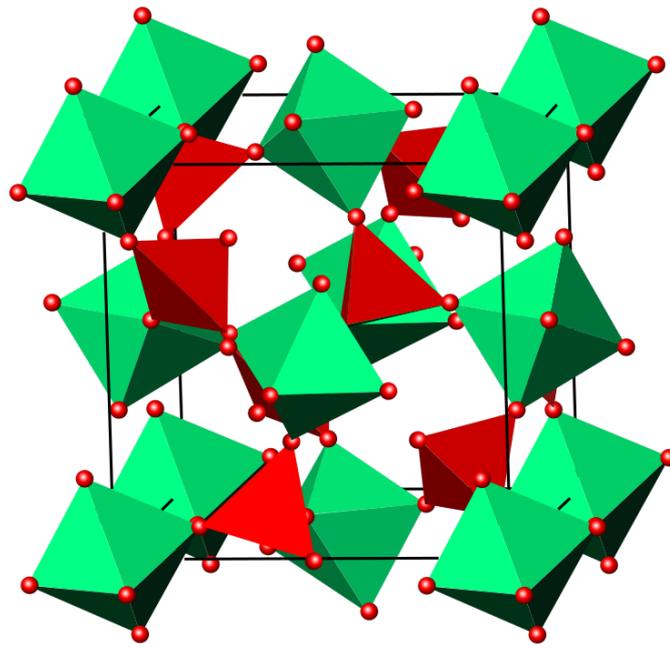


Figura 5. Célula unitária da fase alfa do tungstato de zircônio. Os átomos metálicos de zircônio e tungstênio encontram-se, respectivamente, no centro dos octaedros verdes e tetraedros vermelhos e não estão visíveis no diagrama. Esferas vermelhas representam átomos de oxigênio.

uma vibração lateral de maior amplitude do átomo de oxigênio conectando os poliedros e, como consequência, a distância média entre os átomos metálicos é reduzida. Para que as unidades rígidas sejam incorporadas nos cálculos de potencial a serem explorados, os ângulos das ligações O-Zr-O e O-W-O devem ser aproximadamente constantes e em torno de  $90.0^\circ$  e  $109.47^\circ$ , respectivamente.

Potenciais interatômicos já foram utilizados previamente na otimização da estrutura e cálculo das propriedades do tungstato de zircônio. No trabalho de Pryde et al.<sup>[34]</sup>, as interações dos pares Zr-O, W-O e O-O foram descritas por um potencial de Buckingham, sendo que o potencial entre átomos de oxigênio, constante de mola e carga dos mesmos foi fixado nos valores de Catlow<sup>[35]</sup>. Utilizaram-se cargas formais para os átomos metálicos e, com o intuito de reproduzir os Modos de Unidades Rígidas, utilizaram-se potenciais harmônicos de 3 corpos para os trios O-W-O e O-Zr-O com ângulos de equilíbrio fixos em  $109.47^\circ$  e  $90.0^\circ$ , respectivamente. Note que estes potenciais são redundantes ao potencial O-O, como já mencionado na literatura<sup>[36]</sup>, já que ambos definem uma distância de equilíbrio entre átomos de oxigênio vizinhos. No trabalho de Pryde et al., cálculos de energia

livre na aproximação quasi-harmônica foram realizados para otimizar a estrutura em diferentes temperaturas, entre 5 e 350 K, resultando numa variação do parâmetro de rede com a temperatura que resulta em uma expansão térmica bastante próxima da observada experimentalmente, como será comentado no capítulo 4.

Tabela 5. Potenciais interatômicos publicados na literatura para a descrição do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Vide equações (2.10), (2.11), (2.12) e (3.9) para o significado de cada parâmetro.

	Parâmetro	Pryde <i>et al.</i>	Mittal e Chaplot
Zr-O	$A$ (eV)	9000000	1822
	$\rho$ (Å)	0.140	0.25679
W-O	$A$ (eV)	1305.22	1822
	$\rho$ (Å)	0.375	0.26326
	$D$ (eV)	—	5
	$a$ (Å <sup>-1</sup> )	—	29.4
	$r_0$ (Å)	—	1.79
O-O	$A$ (eV)	22764.0 <sup>1</sup>	1822
	$\rho$ (Å)	0.149 <sup>1</sup>	0.33080
	$C$ (eVÅ <sup>6</sup> )	27.879 <sup>1</sup>	100.0
O	$k$ (eVÅ <sup>-2</sup> )	74.92 <sup>1</sup>	70.0
	$Y^+(e)$	0.84819 <sup>1</sup>	0.5
Zr-Zr	$A$ (eV)	—	1822
	$\rho$ (Å)	—	0.18279
W-W	$A$ (eV)	—	1822
	$\rho$ (Å)	—	0.19573
Zr-W	$A$ (eV)	—	1822
	$\rho$ (Å)	—	0.18926
O-Zr-O	$K$ (eV rad <sup>-1</sup> )	0.4	—
O-W-O	$K$ (eV rad <sup>-1</sup> )	0.5	—

<sup>1</sup> Parâmetros não ajustados, Catlow<sup>[35]</sup>.

Mittal e Chaplot<sup>[37]</sup> também utilizaram potenciais interatômicos no cálculo das propriedades físicas da fase  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Em seu trabalho, os diferentes termos do potencial interatômico (Coulomb e Buckingham) para diferentes átomos foram resumidos em uma única expressão matemática, dada por

$$V(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z(k)Z(k')}{r} + a \exp \left[ \frac{-br}{R(k) + R(k')} \right] - \frac{C}{r^6} \quad (2.19)$$

onde  $r$  é a distância entre os átomos  $k$  e  $k'$ ,  $a=1822$  eV,  $b=12.364$ ,  $C=100$  eVÅ<sup>6</sup> para O-O e  $C=0$  para outros pares,  $Z(Zr)=2.2$ ,  $R(Zr)=1.13$  Å,  $Z(W)=3.3$ ,  $R(W)=1.21$  Å,  $Z(O)=-1.1$  e  $R(O)=2.045$  Å.

Além disso, atribui-se uma carga à casca do oxigênio igual a  $-1.6e$  e uma constante de mola para o modelo casca-carçoço igual a  $70$  eV Å<sup>-2</sup>. O caráter mais covalente da ligação W-O, frente às ligações Zr-O, foi levada em consideração por meio de um potencial covalente exponencial para os pares W-O, dado por

$$V(r) = -D \exp \left[ \frac{-n(r - r_0)^2}{2r} \right] \quad (2.20)$$

cujos parâmetros foram definidos como  $D = 5.0$  eV,  $n = 29.4$  Å<sup>-1</sup> e  $r_0 = 1.79$  Å

Todos estes parâmetros, contudo, são facilmente traduzidos para a notação adotada neste trabalho. O trabalho desenvolvido por eles foi capaz de reproduzir o fenômeno de expansão térmica negativa, mas não na magnitude observada experimentalmente e não há exploração do tensor de elasticidade da estrutura. Os cálculos feitos pelos autores foram realizados utilizando um programa de própria autoria, cujos detalhes não são mencionados e cujo código não foi disponibilizado, dificultando a comparação com outros resultados. De fato, como será apresentado mais adiante, os resultados obtidos com o potencial de Mittal e Chaplot utilizando o programa GULP diferem dos publicados.

Apesar de várias propriedades físicas do tungstato de zircônio terem sido razoavelmente descritas por cálculos de primeiros princípios<sup>[38, 39, 40]</sup>, métodos mais computacionalmente eficientes, com a utilização de potenciais interatômicos, ainda falham em descrever adequadamente o material. Mais do que isso, um potencial interatômico adequado seria, idealmente, transferível à fase gama do tungstato de zircônio,  $\gamma$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, cuja estrutura é mais complexa, com uma cela unitária ortorrômbica e com coeficiente de expansão térmica volumétrico de aproximadamente  $-1.0 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup><sup>[25, 41]</sup>. Tal potencial possibilitaria o cálculo da linha de equilíbrio no diagrama de fases PxT através de cálculos de energia livre. Fica evidente, portanto, a necessidade de um estudo com o foco em desenvolver um modo eficiente de calcular as propriedades incomuns do tungstato de zircônio. Um dos modos mais simples é encontrar um conjunto de potenciais e seus

respectivos parâmetros que sejam capazes de reproduzir dados experimentais.

# 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Algoritmos clássicos usualmente falham na tentativa de encontrar o ponto de mínimo global de uma função com uma topologia complexa. É fácil perceber que métodos como, por exemplo, os que seguem ao longo do gradiente da função, podem ficar presos em mínimos locais. Muitas vezes a superfície a ser explorada pode não ter forma analítica conhecida e/ou pode ser não-diferenciável. Para casos como esses, métodos mais sofisticados de minimização global são necessários. Neste trabalho, escolheu-se o algoritmo de evolução diferencial como método de minimização global para encontrar os parâmetros que minimizam a função custo do problema.

## 3.1 DEFINIÇÕES DA EVOLUÇÃO DIFERENCIAL

O algoritmo de evolução diferencial utilizado neste trabalho utilizou um número de indivíduos  $N$  de uma população 25 vezes maior que o número  $D$  de parâmetros a serem ajustados (parâmetros livres do potencial interatômico),

$$N = 25 D.$$

Além disso, utilizou-se um fator de mutação  $F$  (veja seção 2.2.3) que muda a cada geração, assumindo um valor aleatório a partir de uma distribuição uniforme no intervalo (0.5,1). Modificar a constante de mutação a cada geração tem a vantagem de acelerar a convergência <sup>[18]</sup>. Por fim, utilizou-se uma constante de recombinação  $CR = 0.7$  (veja seção 2.2.4)

## 3.2 A FUNÇÃO CUSTO

Na parametrização de potenciais interatômicos, a função custo é tipicamente construída a partir da comparação de valores calculados utilizando o PI com propriedades experimentais<sup>[42, 43]</sup> ou com a energia e forças de cálculos de primeiros princípios<sup>[44]</sup>. Para

o presente estudo, a função custo a ser minimizada é definida como o somatório do quadrado das diferenças entre valores experimentais,  $p_i^*$ , e os valores calculados,  $p_i$ , vezes um peso  $w_i$  atribuído a cada propriedade  $i$ . Matematicamente, o custo  $C$  pode ser expresso como

$$C = \sum_i w_i (p_i - p_i^*)^2. \quad (3.1)$$

Os pesos para cada tipo de propriedade são escolhidos considerando a magnitude dos valores e a ênfase a ser dada àquela propriedade. Como mencionado por [Gale e Henson](#)<sup>[20]</sup>, uma das principais dificuldades do ajuste de potenciais a dados experimentais é a escolha dos pesos para diferentes observáveis. Para a berlinita, as propriedades consideradas na função custo foram os parâmetros de rede,  $a$  e  $c$ , os parâmetros livres das posições atômicas<sup>[45]</sup>, a saber,  $\text{Al}_x$ ,  $\text{P}_x$ ,  $\text{O}(1)_x$ ,  $\text{O}(1)_y$ ,  $\text{O}(1)_z$ ,  $\text{O}(2)_x$ ,  $\text{O}(2)_y$  e  $\text{O}(2)_z$ , e as componentes independentes do tensor de elasticidade. Dado que a berlinita tem sua estrutura descrita conforme o grupo espacial de simetria  $P3_221$ <sup>[46]</sup>, suas constantes elásticas independentes são  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{13}$ ,  $c_{14}$ ,  $c_{33}$  e  $c_{44}$ <sup>[47]</sup>. Os mesmos tipos de propriedades foram utilizadas para a construção da função custo para os cálculos com o tungstato de zircônio. Para esta estrutura, cujo grupo espacial é  $P2_13$ , utilizou-se o parâmetro de rede  $a$ , as posições atômicas  $\text{Zr}_x$ ,  $\text{W}(1)_x$ ,  $\text{W}(2)_x$ ,  $\text{O}(1)_x$ ,  $\text{O}(1)_y$ ,  $\text{O}(1)_z$ ,  $\text{O}(2)_x$ ,  $\text{O}(2)_y$ ,  $\text{O}(2)_z$ ,  $\text{O}(3)_x$  e  $\text{O}(4)_x$ , e as constantes elásticas independentes  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  e  $c_{44}$ .

O artigo de Gale não menciona o valor do peso dado a cada propriedade considerada, ao passo que os pesos padrão do programa GULP para os parâmetros de rede, posições atômicas e constantes elásticas são, respectivamente, 1000, 10 000 e 0.01. Os pesos padrão mostram-se adequados em outras circunstâncias e, portanto, foram utilizados para todos os cálculos neste trabalho<sup>1</sup>.

### 3.3 OTIMIZAÇÃO DA ESTRUTURA

Em condições de equilíbrio (metaestável), uma estrutura encontra-se em um mínimo (local) de energia que define o parâmetro de rede e posições atômicas sob determina-

---

<sup>1</sup> Julian Gale, Comunicação pessoal, 2017.

das condições termodinâmicas. A grandeza a ser maximizada ou minimizada no equilíbrio depende dos vínculos termodinâmicos a que o sistema é submetido. Por exemplo, a pressão e temperatura constantes, o sistema encontra-se em equilíbrio quando a energia livre de Gibbs é mínima<sup>[48]</sup>. Ao tentarmos descrever a energia do sistema por potenciais interatômicos, o modelo deve ser capaz de reproduzir este mínimo de energia e, conseqüentemente, as posições atômicas e parâmetros de rede. Portanto, no cálculo da função custo para um potencial, os valores das posições atômicas e parâmetros de rede experimentais devem ser comparados com os valores correspondentes ao mínimo da energia do potencial testado. Dado um potencial, a estrutura cristalina deve ser otimizada para alcançar este mínimo.

Usualmente, partindo de uma estrutura que é representada por um ponto no espaço de configurações possíveis, os parâmetros de rede e posições atômicas são variadas de modo a mover-se na direção do negativo do gradiente da superfície de energia. Fisicamente, isto pode ser imaginado como mover os átomos na direção das forças que estão agindo sobre eles. O algoritmo de otimização implementado no programa GULP utiliza o vetor gradiente e a matriz Hessiana da hipersuperfície de energia para mover-se no espaço de configurações até que o mínimo mais próximo é encontrado. O gradiente e a Hessiana em cada etapa do processo iterativo são atualizados de acordo com o algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno<sup>[16]</sup>.

## 3.4 CÁLCULO DAS PROPRIEDADES

Uma vez que o mínimo (local) é encontrado na hipersuperfície de energia potencial, uma avaliação do comportamento desta superfície em torno do mínimo, mais especificamente da sua segunda derivada, permite o cálculo de diversas propriedades observáveis. Uma das principais propriedades a serem avaliadas no estudo do comportamento mecânico de um material é o seu conjunto de constantes elásticas. Macroscopicamente, a constante elástica é definida como a constante de proporcionalidade entre a tensão aplicada sobre um material e sua deformação. A deformação em uma estrutura que encontra-se em um mínimo de energia acarretará, invariavelmente, no aumento da sua energia interna. Microscopicamente, a constante de elasticidade pode ser definida como a segunda derivada

da energia interna em respeito à deformação  $e$ , assim, a constante de elasticidade é proporcional à curvatura da superfície de energia no ponto de mínimo. Para um sistema cartesiano onde o tensor de deformação genérico é expresso por uma matriz  $6 \times 6$ , as constantes elásticas adiabáticas, como implementado no programa GULP, serão descritas por um tensor de rank 4. Na notação reduzida de Voigt, cada componente deste tensor é dada por<sup>[49, 50]</sup>

$$c_{i,j}^S = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \right)_{S, \epsilon'}, \quad (3.2)$$

onde o subscrito  $S$  indica entropia constante (adiabático) e o subscrito  $\epsilon'$  indica que todas as outras deformações são mantidas constantes no cálculo da derivada em relação a  $\epsilon_i$  e  $\epsilon_j$ ,  $i, j \in [1, 6]$ . Assumindo a continuidade das segundas derivadas parciais em torno do mínimo, o teorema de Clairaut (simetria das derivadas parciais) permite a redução do número de componentes  $c_{i,j}$  independentes de 36 para 21. A quantidade de elementos independentes pode ser reduzida ainda mais dependendo da simetria da cela unitária sendo estudada. Para celas unitárias cúbicas, como a fase  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, há somente 3 constantes independentes. Já para simetrias trigonais, em especial para o grupo espacial  $P3_21$  da berlinita, há 6 constantes independentes<sup>[47]</sup>.

### 3.5 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Uma vez que um potencial capaz de descrever a estrutura a 0 K é encontrado, é interessante avaliar como ele é capaz de descrever as modificações da estrutura como função da temperatura, em especial para o tungstato de zircônio, cuja propriedade mais marcante é sua expansão térmica negativa. Por esse motivo, este trabalho deteve-se em explorar o efeito da temperatura somente sobre a estrutura do tungstato de zircônio.

Existem essencialmente duas abordagens para introduzir o efeito da temperatura em simulações com potenciais interatômicos: dinâmica molecular e minimização da energia livre com dinâmica de rede. A minimização da energia livre já foi amplamente utilizada em estudos que relacionam a estrutura de silicatos às suas propriedades<sup>[51, 52, 53]</sup>. Ela consiste em calcular a energia livre do sistema na aproximação quasi-harmônica, de acordo

com a mecânica estatística e a mecânica quântica. Esta abordagem é mais adequada para estruturas cristalinas a baixas temperaturas, já que leva em consideração a energia de ponto zero e a quantização dos níveis de energia. Para temperaturas mais elevadas, contudo, efeitos anarmônicos não podem mais ser negligenciados e a aproximação quasi-harmônica torna-se menos adequada.

A dinâmica molecular, por sua vez, integra as equações de movimento de Newton para cada partícula do sistema de forma a gerar uma evolução da estrutura em função do tempo. Esta abordagem trata os átomos como partículas clássicas e despreza a natureza quântica da energia e a energia do ponto zero. Apesar disso, este modelo captura efeitos não harmônicos. Portanto, esta abordagem é mais adequada para temperaturas mais elevadas, em que efeitos quânticos tornam-se menos importantes.

Na abordagem utilizando a dinâmica de rede, a energia livre de Helmholtz ( $F$ ) é calculada como a soma da energia estática devido aos potenciais de longo (Coulomb) e curto alcance (Buckingham, Covalente exponencial, etc.) com a energia vibracional da rede cristalina. Para considerar a influência da pressão, o termo  $PV$  é somado à expressão, resultando na energia livre de Gibbs. No entanto, para grande parte dos sólidos, incluindo os estudados neste trabalho, a compressibilidade volumétrica é tão grande (comparada com a expansão térmica) que a energia livre de Gibbs e a energia livre de Helmholtz podem ser consideradas iguais. Na prática, isto significa que as propriedades calculadas para  $P = 0$  podem ser comparadas diretamente às propriedades medidas a pressão ambiente. No processo de otimização da rede cristalina, os parâmetros estruturais são variados para encontrar um mínimo de  $F$ .

Embora a minimização da energia livre esteja fundamentada em conceitos termodinâmicos, a sua aplicação para a otimização de estruturas cristalinas é, na verdade, mais recente que as demais abordagens. Uma das razões para isso é a dificuldade de avaliar as derivadas da energia livre em relação a todos os parâmetros estruturais (os externos, como os parâmetros de rede, e os internos, como as coordenadas atômicas). Um dos fatores que permitiu a sua recente utilização foi a abordagem utilizando a aproximação de tensão interna estática nula, ou ZSISA (do inglês *zero static internal stress approximation*). Nesta

aproximação, assume-se que a contribuição dos parâmetros internos para a energia vibracional é desprezível e tomada como nula. Assim, assume-se que a expansão térmica tem efeito somente no tamanho e forma da cela unitária, enquanto os átomos são mantidos nas posições cristalográficas de mínima energia potencial (que são facilmente calculadas com potenciais interatômicos). Obviamente, esta aproximação falha em transições de fase ou temperaturas muito altas, em que a dependência explícita com a temperatura das coordenadas cristalográficas de equilíbrio não pode ser ignorada.

Na dinâmica de rede, as modificações da estrutura devido à variação da temperatura são calculadas na aproximação quasi-harmônica. Nesta abordagem, grandezas físicas (como parâmetros de rede e constantes elásticas) não são funções explícitas da temperatura. Nestes cálculos, a temperatura determina a ocupação dos estados vibracionais que, por sua vez, determinam a contribuição vibracional para a energia livre de Helmholtz (juntamente com a energia potencial do sistema, definida pelo potencial interatômico escolhido). A minimização da energia livre de Helmholtz, em função do volume para uma dada temperatura, fornece os parâmetros de rede e posições atômicas de equilíbrio para a temperatura escolhida.

O volume da cela unitária,  $V$ , e as posições atômicas,  $\mathbf{r}$ , determinam a energia potencial do sistema,  $E_{pot}(\mathbf{r}, V)$ , assim como as frequências de fônons  $\omega_j$ . As frequências de fônons do cristal são obtidas assumindo que os átomos vibram em um movimento puramente harmônico, centrado em sua posição de equilíbrio. A energia livre de Helmholtz (aqui utilizada pois os cálculos foram realizados com pressão igual a zero) é, então, a soma da contribuição estática e da contribuição vibracional.

$$F = E_{pot} + F_{vib} \quad (3.3)$$

A contribuição vibracional da energia livre de Helmholtz pode ser dividida em duas partes. A primeira, chamada de vibração de ponto zero, é independente da temperatura. Esta contribuição vibracional possui origem no princípio da incerteza de Heisenberg e está presente mesmo a 0 K. O ajuste de potenciais interatômicos utilizando propriedades

(mesmo medidas próximo a 0 K), portanto, não é exata, já que ignora a contribuição vibracional de ponto zero, que está sempre presente. A segunda parte é a energia vibracional de natureza térmica. Este termo é um somatório ponderado sobre todas as frequências de fônons. Na aproximação quasi-harmônica, a energia livre de Helmholtz é dada por

$$F(\mathbf{r}, V; T) = E_{pot}(\mathbf{r}, V) + \sum_{j=1}^{3n} \left[ \frac{\hbar\omega_j(\mathbf{r}, V)}{2} + k_B T \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega_j(\mathbf{r}, V)}{k_B T}} \right) \right]. \quad (3.4)$$

Note que as frequências de fônons não dependem da temperatura, somente da geometria do sistema, e que os valores de energia são dados em termos de energia por cela unitária. A influência da temperatura sobre o parâmetro de rede é indiretamente determinada ao calcularmos o volume que minimiza a energia livre de Helmholtz para uma temperatura fixa. A partir dos volumes em diferentes temperaturas é possível obter, além do parâmetro de rede em função de  $T$ , o coeficiente de expansão térmica.

## 3.6 COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA

Juntamente com o parâmetro de rede, avaliou-se o coeficiente de expansão térmica em função da temperatura. Para tanto, uma expressão empírica<sup>2</sup>, porém com motivação termodinâmica, foi ajustada ao conjunto de parâmetros de rede do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> calculados para diferentes temperaturas,

$$a(T) = A_0 + \left[ \frac{A}{T} + \sum_{i=1}^N A_i T^i \right] e^{-\frac{B}{T}}. \quad (3.5)$$

Nesta expressão,  $B$ ,  $A_0$ ,  $A$  e  $A_i$  são os parâmetros a serem ajustados. A vantagem dessa equação é que ela pode ser expandida arbitrariamente a quantos termos forem necessários para a precisão desejada, enquanto mantém o comportamento termodinâmico esperado no limite atérmico ( $\alpha, \partial\alpha/\partial T \rightarrow 0$  quando  $T \rightarrow 0$ ). Assim, a partir da definição,

$$\alpha(T) = \frac{1}{a} \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_P, \quad (3.6)$$

---

<sup>2</sup> Proposta por C. A. Perottoni em comunicação pessoal, 2018.

o coeficiente de expansão térmica linear pode ser escrito como

$$\alpha(T) = \frac{A \left( \frac{B}{T^3} - \frac{1}{T^2} \right) + \sum_{i=1}^N A_i T^i \left( \frac{B}{T^2} + \frac{i}{T} \right)}{A_0 e^{\frac{B}{T}} + \frac{A}{T} + \sum_i A_i T^i}. \quad (3.7)$$

Para o presente trabalho utilizou-se  $N = 2$  para todos os ajustes.

Além da utilização do GULP, também tentou-se avaliar a influência da temperatura sobre o parâmetro de rede com dinâmica de rede tal como implementado no *Atomic Simulation Environment* (ASE)<sup>[54]</sup>. Porém, esta abordagem foi abandonada quando encontrou-se dificuldades de conciliar o modelo casca-carço com o ambiente de simulação.

### 3.7 AJUSTE DOS POTENCIAIS INTERATÔMICOS

A abordagem de parametrização dos potenciais interatômicos aqui apresentada foi primeiramente aplicada à berlinita como estudo de caso para, posteriormente, ser aplicada ao tungstato de zircônio. De forma geral, a parametrização foi feita através de um processo iterativo em que o algoritmo de evolução diferencial atribui valores aos parâmetros livres  $\mathbf{p} = \{p_i\}$  do potencial. Este conjunto de valores  $\mathbf{p}$ , ou indivíduo, é utilizado pelo programa GULP para a otimização da estrutura (minimizando a sua energia potencial) e posterior cálculo das propriedades. As propriedades são então comparadas com valores experimentais para o cálculo do custo. O custo associado a este indivíduo é então passado ao algoritmo da evolução diferencial, que gera novos grupos de valores para os parâmetros. O processo iterativo é parado quando uma certa homogeneidade na população é atingida. Neste trabalho, a homogeneidade dos parâmetros da população foi quantificado pela razão entre o desvio padrão  $\sigma_i$  e o valor absoluto da média  $\mu_i$  de cada um dos parâmetros. Quando esta razão atinge o valor de 0.01 ou menos para todos os parâmetros,

$$\frac{\sigma_i}{|\mu_i|} \leq 0.01 \quad \forall \quad p_i \in \mathbf{p}, \quad (3.8)$$

a iteração é parada e o indivíduo de menor custo é retornado como resultado. O esquema apresentado na Figura 6 mostra um resumo deste processo.

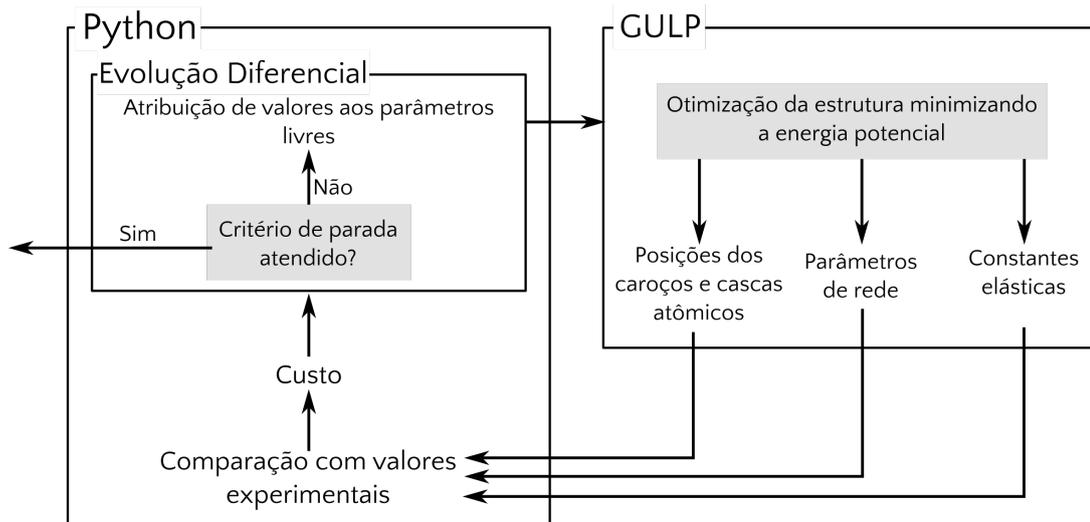


Figura 6. Esquema do processo iterativo utilizado na parametrização dos potenciais.

O script de evolução diferencial utilizado foi uma versão paralelizada do código disponibilizado pelos próprios criadores do algoritmo<sup>[55]</sup>. O controle do algoritmo, cálculo da função custo e interface com o programa GULP foi feito na linguagem de programação Python.

### 3.7.1 Berlinita

Com o foco em avaliar o método de busca de parâmetros e comparar os valores obtidos com a literatura, este trabalho deteve-se em explorar a forma analítica do potencial interatômico proposto por Gale<sup>[20]</sup>. O potencial inclui termos de dois corpos (descritos por um potencial de Buckingham) para os pares O-O, P-O, e Al-O, termos de 3 corpos para os trios O-Al-O e O-P-O, e, finalmente, um potencial de polarização casca-caroço para o oxigênio, conforme resumido na Tabela 6.

Em seu trabalho<sup>[20]</sup>, Gale manteve os parâmetros relacionados a interações oxigênio-oxigênio e alumínio-oxigênio fixos conforme valores previamente reportados na literatura<sup>[56, 35]</sup> e ajustou somente os parâmetros do potencial P-O. Como é costumeiro, os parâmetros  $C$  dos potenciais de Buckingham Al-O e P-O foram mantidos fixos e iguais a zero. Além disso, Gale reporta que a constante harmônica de 3 corpos do trio O-P-O foi a zero em seu ajuste. Em resumo, somente 3 parâmetros foram ajustados na Ref.<sup>[20]</sup> ( $A_{P-O}$ ,  $\rho_{P-O}$  e  $K_{O-P-O}$  das equações (2.10) e (2.11)). Estes mesmos parâmetros foram ajustados nesta

Tabela 6. Resumo dos parâmetros livres de cada um dos potenciais testados para a berlinita.

	Gale	A	B	C
P-O	$A, \rho$	$A, \rho$	$A, \rho$	$A, \rho$
Al-O	<i>fixo</i>	<i>fixo</i>	$A, \rho$	$A, \rho$
O-O	<i>fixo</i>	<i>fixo</i>	<i>fixo</i>	$A, \rho, C$
O-P-O	K	K	K	K
O-Al-O	<i>fixo</i>	<i>fixo</i>	K	K
O	<i>fixo</i>	<i>fixo</i>	<i>fixo</i>	$k, Y^+$

Dissertação, permitindo, assim, uma comparação direta com os resultados da Ref.<sup>[20]</sup>. O PI assim obtido foi chamado potencial A.

Os demais potenciais testados para a berlinita foram formulados com o mesmo conjunto de termos de 2 e 3 corpos. O potencial aqui nomeado de B manteve os parâmetros do potencial O-O e do modelo casca-carço deste átomo fixos nos valores definidos por Catlow<sup>[35]</sup>, que são amplamente utilizados na literatura. Por fim, o potencial C ajusta todos os parâmetros exceto o parâmetro  $C$  do potencial de Buckingham para Al-O e P-O. Um resumo dos parâmetros livres em cada um dos potenciais é apresentado na tabela 6. O parâmetro  $Y^+$  é a carga designada ao carço do oxigênio. A carga atribuída à casca é tal que o conjunto casca+carço do oxigênio tenha a sua carga formal (-2). O restante dos parâmetros correspondem aos apresentados nas equações (2.10), (2.11) e (2.12). Note que o parâmetro  $C$  é diferente de zero apenas para o potencial de Buckingham O-O.

Os potenciais de Buckingham entre os metais e o oxigênio foram definidos com dois parâmetros livres,  $A$  e  $\rho$ , enquanto o parâmetro  $C$  foi mantido fixo e igual a zero. Dessa forma, na interação entre cátion e ânion ligados, o potencial atrativo é governado pelo potencial Coulombiano, de natureza puramente eletrostática, e a repulsão é governada pelo potencial de Buckingham, de natureza quântica. A interação de curto alcance do par O-O não ligado também foi descrita com um potencial de Buckingham com todos os parâmetros livres, que modifica a repulsão Coulombiana de longo alcance para os átomos mais próximos e garante o arranjo tetraédrico ou octaédrico dos átomos de oxigênio em torno do átomo metálico<sup>[57]</sup>.

Os valores experimentais das propriedades utilizadas para o ajuste dos potenciais da berlinita foram obtidos a 298 K<sup>[22, 23]</sup>. Então, estritamente falando, a influência da temperatura deveria ser levada em consideração no ajuste. A influência da temperatura poderia ser incorporada em cálculos de dinâmica de rede na aproximação quasi-harmônica, através do cálculo da energia livre em cada ponto avaliado do espaço de parâmetros e em cada iteração na otimização da estrutura, mas o custo computacional adicional para isso é muito elevado. Além disso, o intuito do estudo de potenciais interatômicos da berlinita foi de explorar o método de otimização dos parâmetros do PI. Na Ref.<sup>[20]</sup> o ajuste dos parâmetros do potencial também foi realizado usando propriedades a 298 K, sem considerar o efeito da temperatura. Assim a diferença dos resultados obtidos neste trabalho para a berlinita e os obtidos por Gale<sup>[20]</sup> podem ser atribuídos apenas ao método utilizado para a minimização da função custo.

### 3.7.2 Tungstato de Zircônio

Para a fase  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, além dos potenciais já mencionados na Fundamentação Teórica, escolheu-se adicionar um potencial covalente exponencial ao potencial de Buckingham W-O. Foi mostrado, utilizando cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade, que a ligação entre tungstênio e oxigênio possui um caráter covalente mais expressivo que as ligações Zr-O<sup>[38]</sup>, o que justifica a adição deste potencial, já utilizado por Mital e Chaplot na proposição de um PI para o  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>[37]</sup>. O potencial covalente exponencial é definido como

$$E_{covexp} = -De^{-a\frac{(r-r_0)^2}{2r}}, \quad (3.9)$$

onde  $D$ ,  $a$  e  $r_0$  são parâmetros ajustáveis e  $r$  é a distância interatômica.

Dois PIs foram explorados neste trabalho. O potencial **Buck** consiste em potenciais de Buckingham O-O, Zr-O e W-O somado a um potencial covalente exponencial W-O. O segundo PI, **Buck3B**, é similar ao primeiro, com a adição de termos harmônicos de três corpos O-W-O e O-Zr-O. Ambos os potenciais utilizam o modelo casca-carço para o átomo de oxigênio e um termo de Buckingham O-O, com os parâmetros fixos nos valores de Catlow<sup>[35]</sup>. As cargas dos íons metálicos foram fixadas nos valores das suas cargas

formais, ou seja, +4 para o zircônio e +6 para o tungstênio. A adição de potenciais de três corpos tem o objetivo de introduzir explicitamente o mecanismo dos Modos de Unidades Rígidas no modelo matemático, como feito por Pryde et al.<sup>[34]</sup>, mas carrega consigo a redundância no potencial total entre átomos de oxigênio. Ao incluir uma energia de deformação em relação ao ângulo de equilíbrio O-M-O, o potencial de três corpos tem o efeito de definir uma distância de equilíbrio entre os átomos de oxigênio nos poliedros de primeira coordenação, que também é determinado pelo potencial O-O.

Outros potenciais interatômicos para o  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> foram explorados, mas a redução do custo final não justificou o aumento da dimensionalidade do espaço de busca e, portanto, não serão discutidos. O diagrama de Venn da Figura 7 apresenta a combinação de PIs adotada neste trabalho e nos trabalhos da literatura já mencionados.

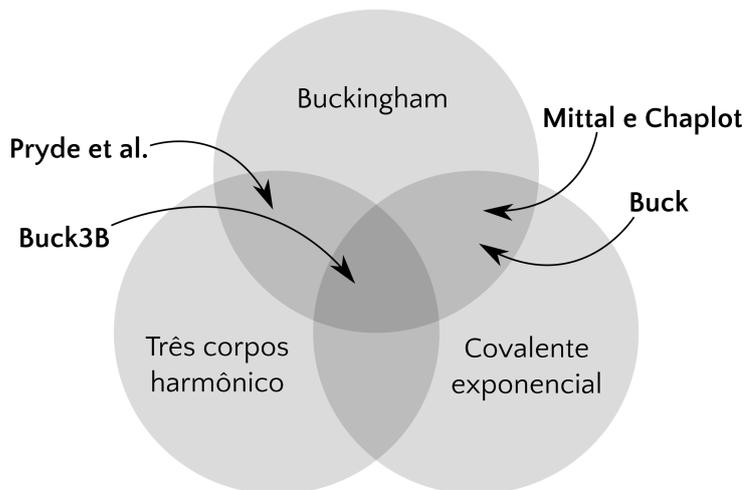


Figura 7. Diagrama de Venn apresentando as formas analíticas que compõem os potenciais explorados neste trabalho e como estes se comparam com potenciais para o  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> já publicados<sup>[34, 37]</sup>.

Embora o potencial Buck e o potencial de Mittal e Chaplot<sup>[37]</sup> sejam formalmente idênticos, o segundo difere na escolha dos parâmetros livres e a quais espécies eles são aplicados. Na tentativa de agrupar todos os potenciais em uma única expressão, Mittal e Chaplot aplicaram o potencial de Buckingham entre os átomos metálicos, apesar desta contribuição à energia potencial ser muito pequena em comparação aos átomos ligados. De fato, a remoção dos potenciais entre metais do potencial publicado apresentou uma variação de aproximadamente 0.01% na energia e de aproximadamente 0.004% no parâmetro

de rede.

Os potenciais para o tungstato de zircônio foram ajustados às suas propriedades experimentais extrapoladas a 0 K<sup>[30, 29, 32]</sup>. Assim como para a berlinita, as propriedades calculadas foram comparadas com os valores experimentais. A função custo minimizada para a determinação dos parâmetros do PI inclui a contribuição do parâmetro de rede, posições atômicas e constantes elásticas independentes, a saber,  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  e  $c_{44}$ . No processo iterativo de ajuste dos parâmetros, a etapa de otimização da estrutura com a minimização da energia estática (vide figura 6) utilizou a estrutura experimental extrapolada a 0 K como ponto de partida.

A fim de comparação, os potenciais já explorados na literatura, a saber, o potencial de Mittal e Chaplot<sup>[37]</sup> e o potencial de Pryde et al.<sup>[34]</sup>, também foram utilizados para o cálculo das propriedades do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> com o programa GULP. Além disso, assim como feito para a berlinita, utilizou-se a evolução diferencial na otimização dos parâmetros dos potenciais de Mittal e Chaplot e Pryde et al.

Para o potencial de Mittal e Chaplot, as cargas das espécies foram mantidas fixas nos valores reportados<sup>[37]</sup>. O parâmetro  $C$  foi ajustado somente para o potencial O-O enquanto foi mantido fixo em zero para todos os outros potenciais. Além disso, como no trabalho dos autores, o parâmetro  $A$  é igual para todos os potenciais de Buckingham. O ajuste do potencial de Pryde et al. variou os parâmetros do potencial de Buckingham das ligações W-O e Zr-O e do potencial de três corpos harmônico dos trios O-Zr-O e O-W-O, enquanto os parâmetros do potencial para O-O e modelo casca-caroço do oxigênio foram mantidos fixos nos valores de Catlow<sup>[35]</sup>.

Em todos os casos, a estrutura de partida (parâmetros de rede e posições atômicas) é a estrutura experimental extrapolada a 0 K<sup>[32, 30, 29]</sup>, com as cascas dos átomos de oxigênio centradas nas mesmas coordenadas que seus caroços. A distância de aplicação para o potencial de Buckingham foi de 12 Å, sendo que a partir desta distância uma função polinomial de decaimento é aplicada para que a energia e suas derivadas primeira e segunda decaiam a zero no intervalo de 1 Å a partir da distância de corte. Este limite para o potencial de Buckingham é suficientemente grande para garantir que as propriedades

calculadas não dependam do raio de corte<sup>[58, 35]</sup>. O raio de corte para o potencial covalente exponencial foi de 2.0 Å. A energia eletrostática foi calculada utilizando a estratégia do somatório de Ewald. Em todos os casos as constantes elásticas são calculadas após a otimização da estrutura (parâmetros de rede e posições dos caroços e cascas iônicas).

A influência da temperatura sobre as propriedades foi calculada utilizando a dinâmica de rede na aproximação quasi-harmônica, também com o programa GULP. Utilizou-se uma malha de Monkhorst-Pack de  $8 \times 8 \times 8$  pontos na rede recíproca para a integração das frequências de fônons e cálculo da energia livre.. Embora o trabalho de Mittal e Chaplot tenha utilizado uma malha de  $9 \times 9 \times 9$ , este tamanho e malhas mais densas apresentaram dificuldades de convergência em temperaturas maiores quando os potenciais parametrizados foram testados. O trabalho de Pryde não menciona a densidade da malha.

Com base nos resultados obtidos para a berlinita, aliado à prática comum na simulação de óxidos com potenciais interatômicos<sup>[59, 60, 61]</sup>, os parâmetros do potencial de Buckingham para a ligação O-O e os parâmetros do modelo casca-caroço do oxigênio foram mantidos fixos nos valores de Catlow<sup>[35]</sup>. Um resumo dos parâmetros ajustados em cada potencial é mostrado na Tabela 7.

Tabela 7. Resumo dos parâmetros livres de cada um dos potenciais testados para o tungstato de zircônio comparados com os potenciais de Pryde et al.<sup>[34]</sup> e Mittal e Chaplot (MC)<sup>[37]</sup>. Note que no potencial de Mittal e Chaplot o mesmo parâmetro  $A$  é utilizado para todos os pares e, portanto, aparece somente uma vez na coluna.

	Pryde	Pryde (ED)	MC	MC (ED)	Buck	Buck3B
Zr-O	$A, \rho$	$A, \rho$	$A, \rho$	$A, \rho$	$A, \rho$	$A, \rho$
W-O	$A, \rho$	$A, \rho$	$\rho, D, a, r_0$	$\rho, D, a, r_0$	$A, \rho, D, a, r_0$	$A, \rho, D, a, r_0$
O-O	<i>fixo</i>	<i>fixo</i>	$\rho, C$	$\rho$	<i>fixo</i>	<i>fixo</i>
Zr-Zr	—	—	$\rho$	$\rho$	—	—
Zr-W	—	—	$\rho$	$\rho$	—	—
W-W	—	—	$\rho$	$\rho$	—	—
O-Zr-O	K	K	—	—	—	K
O-W-O	K	K	—	—	—	K
O	<i>fixo</i>	<i>fixo</i>	$k, Y^+$	$k$	<i>fixo</i>	<i>fixo</i>

# 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresentará os resultados encontrados neste trabalho com suas respectivas discussões divididos em duas seções, uma para a berlinita e outra para o tungstato de zircônio.

## 4.1 BERLINITA

Além dos potenciais A, B e C explorados pelo algoritmo de evolução diferencial neste trabalho, um mapa bidimensional do custo como função dos parâmetros  $A$  e  $\rho$  do potencial de Buckingham P-O foi construído dividindo-se o mesmo espaço de busca do algoritmo de evolução diferencial em uma malha de 400 x 400 e avaliando a função custo em cada um destes pontos. Para a construção deste mapa todos os outros parâmetros foram mantidos fixos nos valores reportados na Ref.<sup>[20]</sup>. O mínimo valor de custo desta superfície construída pode ser interpretado como um mínimo encontrado pela utilização de força bruta. Além do ponto de mínimo encontrado por força bruta, utilizou-se a evolução diferencial para explorar esta superfície. Assim, além de fornecer uma ideia gráfica da topologia da hipersuperfície a ser explorada, este mapa serve como um pano de fundo para uma comparação direta entre o método utilizado por Gale, o método de força bruta e o algoritmo de evolução diferencial.

O corte bidimensional da superfície da função custo, em termos dos parâmetros  $A$  e  $\rho$  do potencial de Buckingham P-O é mostrado na Figura 8. A Tabela 8 apresenta uma comparação entre estes três pontos. O custo encontrado pela evolução diferencial é ainda menor que o encontrado por força bruta. Para comparação, o tempo de cálculo para a obtenção do mínimo por força bruta foi de cerca de 1 hora e 55 minutos, com processamento em paralelo utilizando 12 núcleos. A obtenção do mínimo utilizando a evolução diferencial no mesmo computador, também em paralelo e com 12 núcleos, foi de aproximadamente 2 minutos e 30 segundos.

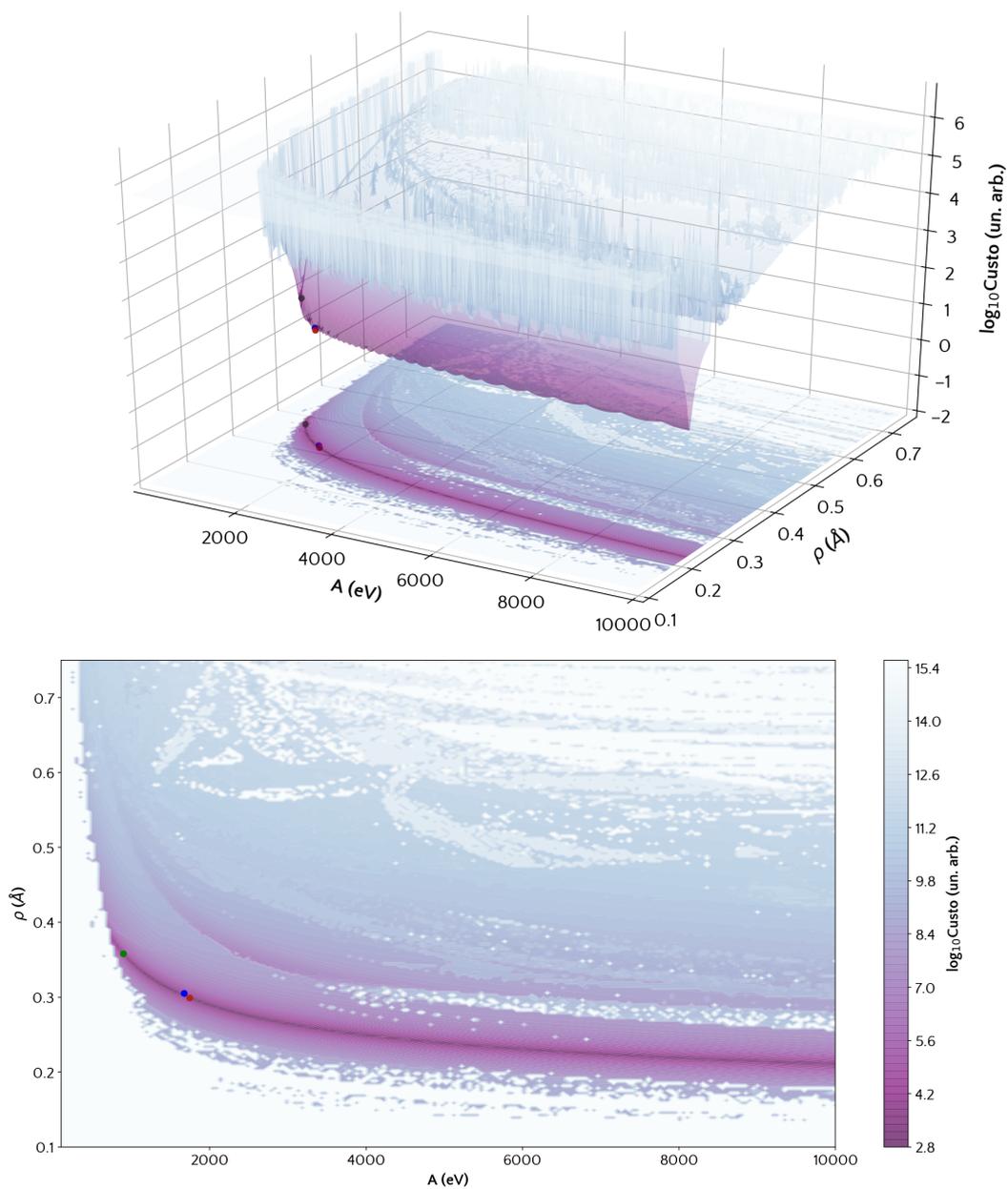


Figura 8. Corte bidimensional da superfície de custo como função dos parâmetros  $A$  e  $\rho$  do potencial de Buckingham P-O. Os pontos em vermelho, azul e verde correspondem, respectivamente, aos pontos de mínimo encontrados por força bruta (custo 18.39), por evolução diferencial (custo 18.30) e apresentado na por Gale<sup>[20]</sup> (custo 33.56).

Tabela 8. Comparação dos valores de mínimo na superfície da função custo apresentados na Fig. 8

Parâmetro	Ref <sup>[20]</sup>	Força Bruta	Evolução Diferencial
A	877.34	1741.7	1670.4
$\rho$	0.3594	0.2992	0.3053
Custo	33.562	18.385	18.295

É possível perceber a complexidade desta superfície. As granularidades observadas podem representar problemas para algoritmos de minimização clássicos. Isso mostra a necessidade de uma metodologia mais sofisticada (como a evolução diferencial) na exploração do espaço de parâmetros. Um método simples, que utiliza os gradientes da superfície, rapidamente cairia em um mínimo local e, assim, a solução encontrada teria forte dependência com o ponto de partida. Para evidenciar isso, o algoritmo de minimização BFGS foi utilizado nesta superfície com diversos pontos de partida em torno do mínimo encontrado com a evolução diferencial. A figura 9 representa os diferentes resultados encontrados com essa abordagem. É interessante observar que o ponto reportado por Gale se encontra no mesmo vale da função custo e não parece se encontrar em um mínimo local. Isto provavelmente deve-se à escolha dos pesos dados a cada uma das propriedades consideradas que, quase certamente, são diferentes neste trabalho e na Ref.<sup>[20]</sup>.

Outra característica a ser observada é o grande "vale" que a superfície apresenta. Isto indica uma forte correlação entre os parâmetros mesmo na baixa dimensionalidade deste espaço de busca. É razoável, portanto, assumir que correlações mais complexas devam existir para situações em que o espaço de busca assume dimensões mais elevadas, como é o caso dos demais potenciais explorados. A forte correlação entre os parâmetros também mostra que métodos de minimização que tratam cada parâmetro como independente dos demais, com o ajuste sequencial de parâmetros, não são adequados.

Como já mencionado, uma das características mais atrativas da evolução diferencial é a sua habilidade escapar de mínimos locais. A Figura 10 apresenta os pontos da superfície explorados pelo algoritmo com cores associadas à iteração do processo. Mesmo em iterações mais altas (cores claras) em que o algoritmo concentra-se na região do ponto

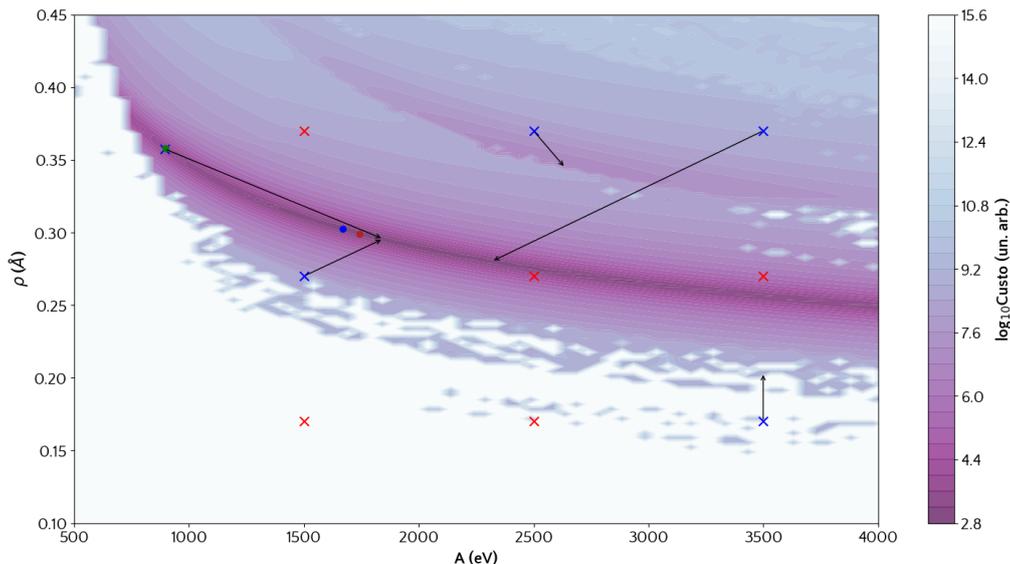


Figura 9. Resultado obtido com o algoritmo BFGS para diferentes pontos de partida na superfície de custo do potencial P-O. Os pontos de partida são representados com X. Pontos de partida em vermelho representam situação em que não houve convergência do algoritmo. As setas representam o ponto de mínimo encontrado pelo algoritmo partindo do ponto ao qual ela está conectada.

de mínimo, há sondagens esporádicas em regiões distantes, evidenciadas por pontos claros afastados da região de convergência.

Como era esperado, ao tornar o potencial mais flexível com a inclusão de mais parâmetros livres, um custo menor pôde ser encontrado. O potencial A, que ajusta todos os parâmetros também ajustados por Gale ( $A_{P-O}$ ,  $\rho_{P-O}$  e  $K_{O-P-O}$ ), encontrou um custo de aproximadamente 16, ao passo que os potenciais B e C resultaram em custos de aproximadamente 10 e 5, respectivamente. A Tabela 9 apresenta um resumo dos parâmetros encontrados para cada um dos casos explorados. A utilização da evolução diferencial para ajustar todos os parâmetros do potencial (caso C), não surpreendentemente, resultou no menor custo. Mesmo assim, não é comum ajustar todos os parâmetros de um modelo, já que a sua transferibilidade é reduzida. Isto é particularmente importante no caso dos parâmetros da interação O-O e do modelo casca-carçoço do oxigênio, em que os valores encontrados diferem bastante dos comumente encontrados em outros estudos<sup>[62, 63, 64, 65]</sup>. É uma prática comum importar e fixar parâmetros bem consolidados na literatura, como é o caso dos parâmetros do oxigênio publicados por Catlow<sup>[35]</sup>, mesmo sabendo que o potencial importado talvez não seja o melhor conjunto de parâmetros para o sistema em

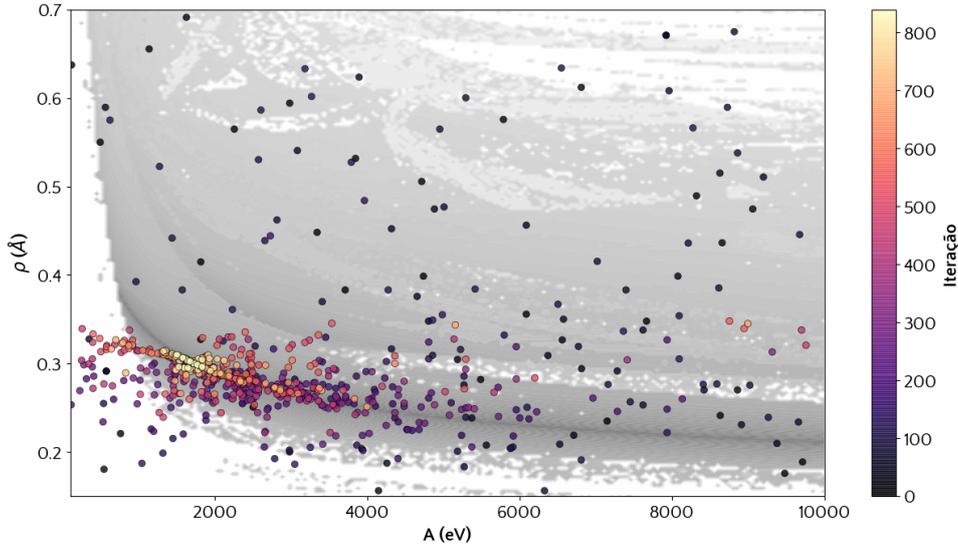


Figura 10. Pontos explorados pelo algoritmo de evolução diferencial na superfície bidimensional da função custo como função dos parâmetros  $A$  e  $\rho$  da interação P-O da berlinita. As cores identificam o passo no processo iterativo, e não o valor do custo na superfície.

estudo. A utilização de valores da literatura reduz a dimensionalidade do espaço de busca e, conseqüentemente, acelera a parametrização. O ônus associado a esta escolha é que qualquer deficiência do potencial importado em descrever a situação à que ele foi aplicado será compensada nos demais parâmetros ajustados.

As propriedades calculadas com os parâmetros encontrados são comparadas com os valores obtidos na Ref.<sup>[20]</sup> e com os valores experimentais na Tabela 10. Observa-se que os parâmetros de rede foram reproduzidos adequadamente, mas o destaque da evolução diferencial comparada com os valores obtidos por Gale está nas constantes elásticas. É possível perceber que quase todos os valores calculados para estas propriedades encontram-se mais próximos dos valores experimentais quando comparados com os valores do potencial da Ref.<sup>[20]</sup>. Além disso, para todos os casos a constante do potencial de três corpos encontrada para o trio O-P-O foi maior que a constante do potencial O-Al-O. De fato, em altas pressões, tetraedros de  $\text{AlO}_4$  são deformados em pressões menores que tetraedros de  $\text{PO}_4$ .

O desempenho do algoritmo de evolução diferencial na busca de valores para os parâmetros livres do potencial interatômico da berlinita levou-nos a explorar sua eficácia

Tabela 9. Comparação entre os parâmetros do potencial interatômicos encontrados por Gale<sup>[20]</sup> e os encontrados neste trabalho. Os parâmetros marcados com asterisco (\*) foram ajustados de modo a minimizar a função custo.

	Parâmetro	Ref. <sup>[20]</sup>	A	B	C
Al <sub>c</sub> -O <sub>s</sub>	A (eV)	1460.3	1460.3	790.17*	4568.28*
	$\rho$ (Å)	0.2991	0.2991	0.3402*	0.3954*
P <sub>c</sub> -O <sub>s</sub>	A (eV)	877.34*	2869.47*	19467.6*	5251.90*
	$\rho$ (Å)	0.3594*	0.2673*	0.1876*	0.2315*
O <sub>s</sub> -O <sub>s</sub>	A (eV)	22764.0	22764.0	22764.0	6995.45*
	$\rho$ (Å)	0.1490	0.1490	0.1490	0.1891*
	C (eV Å <sup>6</sup> )	29.968	29.968	29.968	66.013*
O	$k_{core/shell}$ (eV rad <sup>-2</sup> )	74.92	74.92	74.92	102.907*
	Y <sup>+</sup> (e)	0.86902	0.86902	0.86902	0.998*
O <sub>s</sub> -Al <sub>c</sub> -O <sub>s</sub>	K (eV rad <sup>-2</sup> )	2.09724	2.09724	0.5003*	0.54037*
O <sub>s</sub> -P <sub>c</sub> -O <sub>s</sub>	K (eV rad <sup>-2</sup> )	0*	3.3897*	12.1690*	42.01462*
Função Custo (unidades arbitrárias)		33.56	16.45	9.923	5.305

Tabela 10. Parâmetros de rede e constantes elásticas da berlinita calculadas com o potencial encontrado neste trabalho, em comparação com os valores reportados por Gale e valores experimentais.

Propriedade	Experimental <sup>1,2</sup>	Ref. <sup>[20]</sup>	A	B	C
a (Å)	4.9423	4.9109	4.9606	4.9610	4.9548
c (Å)	10.9446	10.9564	10.9558	10.9459	10.9403
c <sub>11</sub> (GPa)	63.4	81.8	65.2	70.1	69.4
c <sub>12</sub> (GPa)	2.3	15.9	11.1	9.72	4.14
c <sub>13</sub> (GPa)	5.8	22.2	6.12	10.8	6.16
c <sub>14</sub> (GPa)	-12.1	-10.9	-14.9	-13.8	-12.9
c <sub>33</sub> (GPa)	55.8	106.7	85.5	76.9	64.5
c <sub>44</sub> (GPa)	43.2	44.0	33.3	33.2	31.6

<sup>1</sup> Ref.<sup>[22]</sup>

<sup>2</sup> Ref.<sup>[23]</sup>

na determinação de PIs para o tungstato de zircônio, como descrito a seguir. É importante lembrar que devido à sua natureza estocástica, o algoritmo de evolução diferencial não garante que o mínimo global é encontrado. Além disso, embora a forma analítica do potencial interatômico tenha sido desenvolvida a partir de fundamentos físicos, o ajuste dos parâmetros do modelo trata o potencial como uma função "caixa preta" e não leva em

consideração nenhum significado físico dos parâmetros ajustados durante a minimização. Esta abordagem não é incomum e pode ser observada nos valores de parâmetros obtidos por Pryde et al.<sup>[34]</sup> para o tungstato de zircônio (Tabela 5), que dificilmente podem ser interpretados como fisicamente plausíveis.

## 4.2 TUNGSTATO DE ZIRCÔNIO

Os parâmetros obtidos para os potenciais explorados neste trabalho <sup>1</sup> são comparados com os valores dos potenciais já reportados na literatura na Tabela 11. As propriedades atômicas calculadas com estes potenciais são comparadas com valores experimentais extrapolados a 0 K na Tabela 12. As propriedades dadas nas colunas "Pryde" e "M.C." são valores calculados por nós com os potenciais informados nas respectivas publicações<sup>[34, 20]</sup>. Ao realizar a comparação de parâmetros de potencial interatômicos, é preciso manter em mente que os pesos dados a cada propriedade utilizada na construção da função custo são arbitrárias e não são mencionadas em nenhuma das referências<sup>[34, 37]</sup>. Assim, a diferença dos resultados encontrados por nós para um mesmo potencial pode ser, em parte, devido a estas escolhas.

É apreciável a melhora na reprodução dos valores experimentais das propriedades com os potenciais encontrados com a evolução diferencial, quando comparadas com os valores calculados pelos potenciais já disponíveis. Esse fato, contudo, é um indicativo da qualidade do método de minimização utilizado e não dos potenciais em si, já que as propriedades apresentadas são justamente as propriedades utilizadas na construção da função custo. De fato, nota-se valores incomuns para o parâmetro  $\rho$  dos potenciais entre metais, cuja utilização não é usual para óxidos devido à grande distância interatômica. A qualidade dos potenciais encontrados só pode ser avaliada quando estes são utilizados no cálculo de propriedades que não foram utilizadas no seu ajuste, ou seja, na sua capacidade preditiva. A dinâmica de rede na aproximação quasi-harmônica foi então utilizada para calcular a influência da temperatura sobre o parâmetro de rede do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> com todos

---

<sup>1</sup> Outros potenciais interatômicos além dos apresentados foram explorados, como Tersoff, ReaxFF, redes neurais, entre outros, mas incompatibilidades do potencial com a estrutura ou com o modo de implementação limitaram o seu uso.

Tabela 11. Valores encontrados por evolução diferencial para os parâmetros escolhidos para o  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Os parâmetros  $A$ ,  $\rho$  e  $C$  referem-se ao potencial de Buckingham (Eq. (2.10)), o parâmetro  $K$  refere-se ao potencial harmônico de três corpos (Eq.(2.11)), os parâmetros  $k$  e  $Y^+$  referem-se ao modelo casca-carço (Eq.(2.12)), e os parâmetros  $D$ ,  $a$  e  $r_0$  referem-se ao potencial covalente exponencial(Eq.(3.9)). Valores indicados com asterisco (\*) são os valores ajustados de modo a minimizar a função custo.

	Parâmetro	Buck	Buck3B	Pryde	Pryde (DE)	M.C.	M.C.(DE)
Zr-O	$A$ (eV)	3701.13*	1261.89*	9000000*	1204.07*	1822*	16444.0*
	$\rho$ (Å)	0.29701*	0.36315*	0.140*	0.36665*	0.25679*	0.20184*
W-O	$A$ (eV)	1071.87*	1233.91*	1305.22*	1247.96*	1822*	16444.0*
	$\rho$ (Å)	0.40013*	0.39110*	0.375*	0.39017*	0.26326*	0.20487*
	$D$ (eV)	1.49426*	9.10964*	—	—	5*	28.7324*
	$a$ (Å <sup>-1</sup> )	17.8185*	84.7968*	—	—	29.4*	28.6079*
	$r_0$ (Å)	2.07909*	2.53982*	—	—	1.79*	1.7009*
O-O	$A$ (eV)	22764.0	22764.0	22764.0	22764.0	1822*	16444.0*
	$\rho$ (Å)	0.149	0.149	0.149	0.149	0.33080*	0.24283*
	$C$ (eVÅ <sup>6</sup> )	27.879	27.879	27.879	27.879	100.0*	72.5331*
O	$k$ (eVÅ <sup>-2</sup> )	74.92	74.92	74.92	74.92	70.0*	49.0795*
	$Y^+(e)$	0.84819	0.84819	0.84819	0.84819	0.5*	0.5
Zr-Zr	$A$ (eV)	—	—	—	—	1822*	16444.0*
	$\rho$ (Å)	—	—	—	—	0.18279*	0.59679*
W-W	$A$ (eV)	—	—	—	—	1822*	16444.0*
	$\rho$ (Å)	—	—	—	—	0.19573*	0.02525*
Zr-W	$A$ (eV)	—	—	—	—	1822*	16444.0*
	$\rho$ (Å)	—	—	—	—	0.18926*	0.20528*
O-Zr-O	$K$ (eV rad <sup>-1</sup> )	—	2.34*	0.4*	5.84*	—	—
O-W-O	$K$ (eV rad <sup>-1</sup> )	—	6.41*	0.5*	2.72*	—	—
Função Custo		2.81	1.56	121.5	1.57	23.28	0.904

os potenciais reportados na Tabela 11.

A quantidade de modos vibracionais de um sólido cristalino é igual a  $3nN$ , onde  $n$  é o número de átomos na cela primitiva e  $N$  é o número de celas unitárias no sólido considerado. Mesmo considerando propriedades por cela unitária, o cálculo das frequências vibracionais não pode ser reduzido a uma única cela, já que isso causaria o desaparecimento de modos vibracionais de frequências mais baixas. Uma maneira de contornar este problema é considerar um sólido infinito. Neste caso, amostragens de pontos no espaço

Tabela 12. Propriedades atômicas calculadas com os potenciais encontrados pela evolução diferencial para a fase  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> comparados com valores experimentais.

Prop.	Exp. <sup>1</sup>	Buck	Buck3B	Pryde	Pryde (DE)	M.C.	M.C.(DE)
a (Å)	9.1800	9.1845	9.1798	9.1007	9.1801	9.2321	9.1799
c <sub>11</sub> (GPa)	161.8	156.7	154.7	241.0	162.4	124.9	162.2
c <sub>12</sub> (GPa)	75.50	76.20	79.59	143.9	74.44	62.36	74.28
c <sub>44</sub> (GPa)	29.40	19.40	28.96	22.64	29.09	13.90	28.85

<sup>1</sup> Valores extrapolados a 0 K<sup>[30, 32, 29]</sup>

recíproco, mais especificamente na primeira zona de Brillouin, são utilizadas no cálculo das frequências. No programa GULP<sup>[49]</sup>, isto é feito através da criação de uma malha de Monkhorst-Pack (malha tridimensional de pontos na primeira zona de Brillouin) para a amostragem e é assumido que cada ponto desta malha representa um certo volume do sólido infinito. Quanto maior o número de pontos nessa malha, mais preciso e mais computacionalmente custoso será o cálculo da energia livre.

Restringiu-se o estudo da influência da temperatura à faixa de 0 a 100 K. Como mencionado, cálculos de dinâmica de rede fazem uso da aproximação quasi-harmônica e, em temperaturas mais elevadas, efeitos não-harmônicos tornam-se importantes e o modelo torna-se inadequado. Isto é especialmente verdade para o tungstato de zircônio, que possui uma grande quantidade de modos de baixa energia. Além disso, é importante lembrar que utilizou-se a aproximação ZSISA, que ignora completamente a influência da temperatura sobre as posições atômicas. De fato, enquanto métodos de dinâmica de rede com minimização completa da energia livre são recomendados somente até a temperatura de Debye do material<sup>[49]</sup>, este limite recomendado é ainda menor quando a ZSISA é utilizada<sup>[66]</sup>. Todos os cálculos foram realizados com uma rede de Monkhorst-Pack de 8x8x8 pontos. Os potenciais da literatura e seus semelhantes ajustados com evolução diferencial não apresentaram variação de comportamento com malhas mais densas.

Os parâmetros de rede calculados para diversas temperaturas utilizando dinâmica de rede foram utilizados para o ajuste das equações mostradas na seção 3.6. A equação (3.5) é comparada com dados experimentais na Figura 11, ao passo que a equação (3.7) é comparada com valores calculados utilizando diferenças finitas com os valores experimen-

tais na mesma figura. Os valores de  $\alpha$  correspondentes a valores calculados por diferenças finitas (quadrados na figura) foram obtidos a partir da equação

$$\alpha_i = \frac{1}{a_{i+1}} \frac{a_{i+1} - a_i}{T_{i+1} - T_i}, \quad (4.1)$$

onde  $a_i$  e  $T_i$ , são, respectivamente, o parâmetro de rede e a temperatura do  $i$ -ésimo ponto calculado de um total de  $n$  pontos.

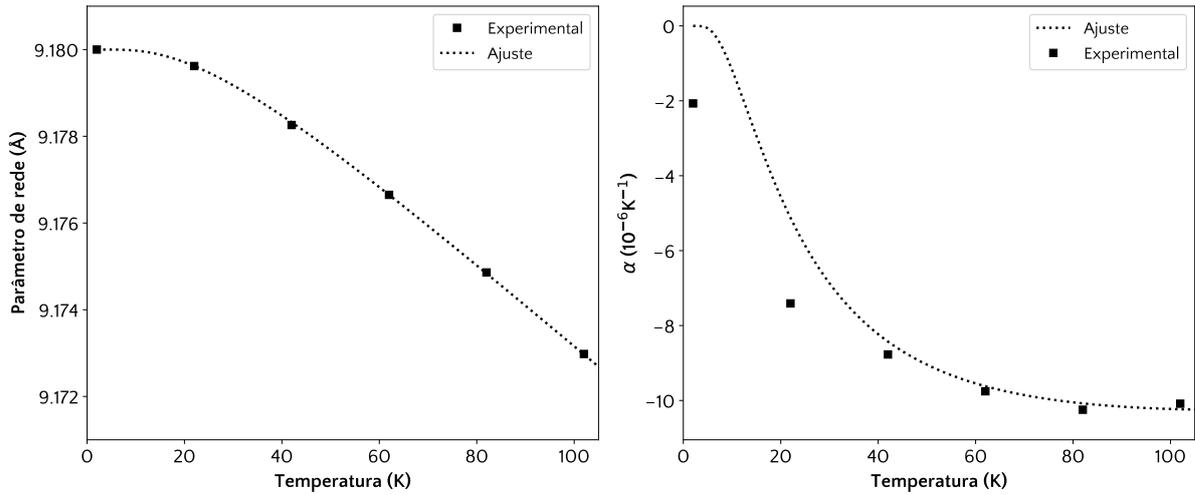


Figura 11. Ajuste da equação (3.5) para o parâmetro de rede (esquerda) e coeficiente de expansão térmica linear (direita) em função da temperatura a dados experimentais<sup>[29, 30]</sup> fase  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> e coeficiente de expansão térmica linear (direita).

O potencial de Pryde reproduz bem o coeficiente de expansão térmica linear. O valor de médio de  $\alpha$ , calculado por nós<sup>2</sup> com com o potencial publicado<sup>[34]</sup> foi de  $-9.30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , enquanto o calculado com o mesmo potencial com os parâmetros ajustados pela evolução diferencial resultou em um valor de  $-1.04 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . O parâmetro de rede em função da temperatura calculado com o potencial ajustado é comparado com o publicado e com valores experimentais na Figura 12, juntamente com a comparação dos coeficientes de expansão térmica como função da temperatura. O potencial reparametrizado pela evolução diferencial foi capaz de descrever melhor a estrutura cristalina, mas não consegue reproduzir tão bem o coeficiente de expansão térmica quanto o potencial publicado. No entanto, como salientam os próprios autores em seu artigo, a reprodução da ETN do

<sup>2</sup> Valor médio para toda a curva calculado através da equação  $\bar{\alpha} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} \frac{1}{a_{i+1}} \frac{a_{i+1} - a_i}{T_{i+1} - T_i}$

tungstato de zircônio em um valor tão próximo ao experimental foi, muito provavelmente, efeito do acaso e não deve ser utilizado como medida da qualidade do potencial<sup>[34]</sup>. Sob este viés, o comportamento de  $a$  e  $\alpha$  calculados com o potencial reparametrizado pela ED parece descrever globalmente de forma mais realística o comportamento qualitativo do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

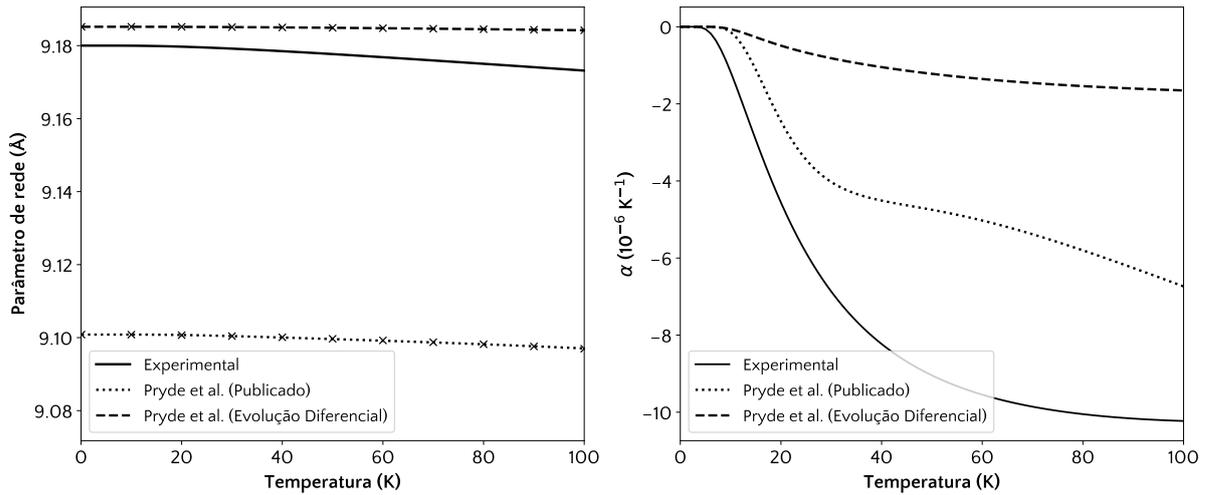


Figura 12. Parâmetro de rede (esquerda) e coeficiente de expansão térmica linear (direita) em função da temperatura e para o potencial de Pryde *et al.* como publicado<sup>[34]</sup> e ajustado por Evolução Diferencial comparado com valores experimentais<sup>[29, 30]</sup>. Alguns pontos calculados são marcados com  $\times$  para mostrar sua relação com a curva ajustada.

O potencial publicado por Mittal e Chaplot, por sua vez, falha tanto na descrição de valores absolutos de parâmetro de rede quanto do coeficiente de expansão térmica, que resultou em um valor médio de  $-1.57 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . De fato, não foi possível reproduzir nem mesmo os resultados publicados no artigo. Parte desta discrepância pode, talvez, ser atribuída a possíveis diferenças nos métodos de cálculo. Infelizmente, uma melhor avaliação deste ponto não é possível, já que os autores realizaram os cálculos com um programa de sua própria autoria cujos detalhes são inexistentes na literatura. Esta dificuldade na reprodução dos resultados obtidos na Ref.<sup>[37]</sup>, além da falta de rigor na descrição dos seus métodos, já foi motivo de críticas e comentários em outras publicações<sup>[66, 36]</sup>. O potencial ajustado com a evolução diferencial resultou em valores absolutos mais próximos dos experimentais, mas o comportamento do parâmetro de rede em função da temperatura se mostrou pior que o publicado por Mittal e Chaplot, resultando em um coeficiente de ex-

pansão térmica positivo de  $1.70 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Uma comparação entre o potencial publicado e o ajustado com os valores experimentais é exibido na Figura 13.

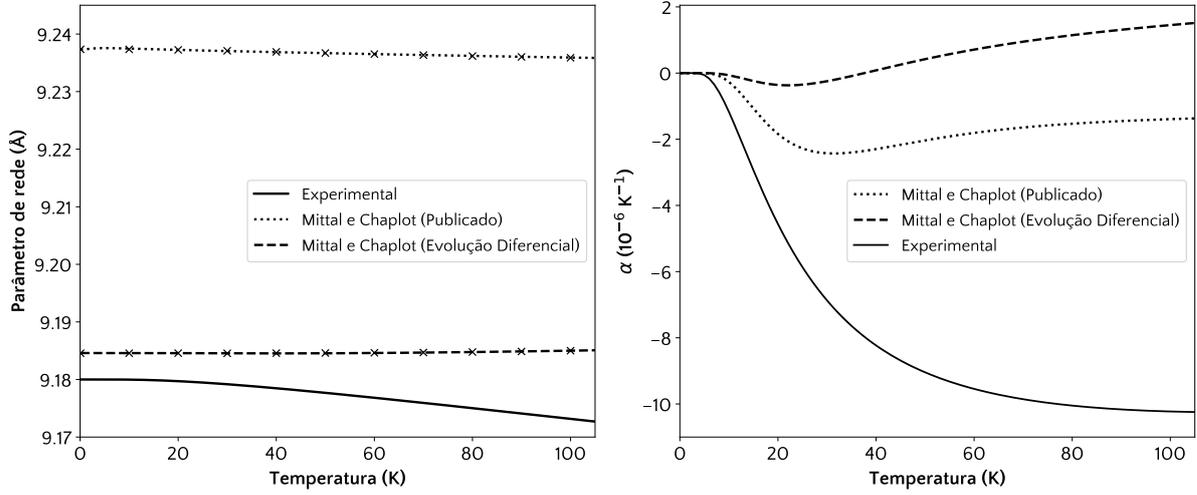


Figura 13. Parâmetro de rede (esquerda) e coeficiente de expansão térmica linear (direita) em função da temperatura para o potencial de Mittal e Chaplot como publicado<sup>[37]</sup> e ajustado por Evolução Diferencial comparado com valores experimentais. Alguns pontos calculados são marcados com  $\times$  para mostrar sua relação com a curva ajustada.

O potencial Buck obteve sucesso nas temperaturas consideradas, ao passo que o potencial Buck3B não convergiu em nenhuma temperatura. Assim, a discussão envolvendo o efeito da temperatura sobre a estrutura do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> limita-se ao potencial Buck. Curvas indistinguíveis de parâmetro de rede em função da temperatura foram obtidas para malhas de Monkhorst-Pack acima de 2x2x2. De fato, dado a grande cela unitária da fase alfa do tungstato de zircônio, sua primeira zona de Brillouin é pequena e mesmo malhas menos densas são capazes de explorar bem o espaço recíproco. Escolheu-se a malha 8x8x8 para a realização dos cálculos de energia livre. Esta densidade de pontos é próxima a valores utilizados em cálculos semelhantes<sup>[34]</sup>, além de possuir um tempo de cálculo viável. Malhas mais densas aumentariam muito o custo computacional sem nenhum ganho adicional de informação sobre a estrutura.

O parâmetro de rede e o coeficiente de expansão térmica linear em função da temperatura calculado com o potencial Buck é mostrado na Figura 14. Dentre todos os potenciais analisados, este foi o que melhor descreveu o comportamento térmico do parâmetro de rede em valores absolutos. O coeficiente de expansão térmica linear médio

calculado para esta curva possui um valor de  $-2.16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , não tão próximo ao valor experimental quanto o valor reportado por Pryde. Contudo, ao calcularmos o coeficiente médio no intervalo de 0 a 100 K para a curva com o potencial de Pryde et al.<sup>[34]</sup>, obtemos um valor de  $-5.03 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

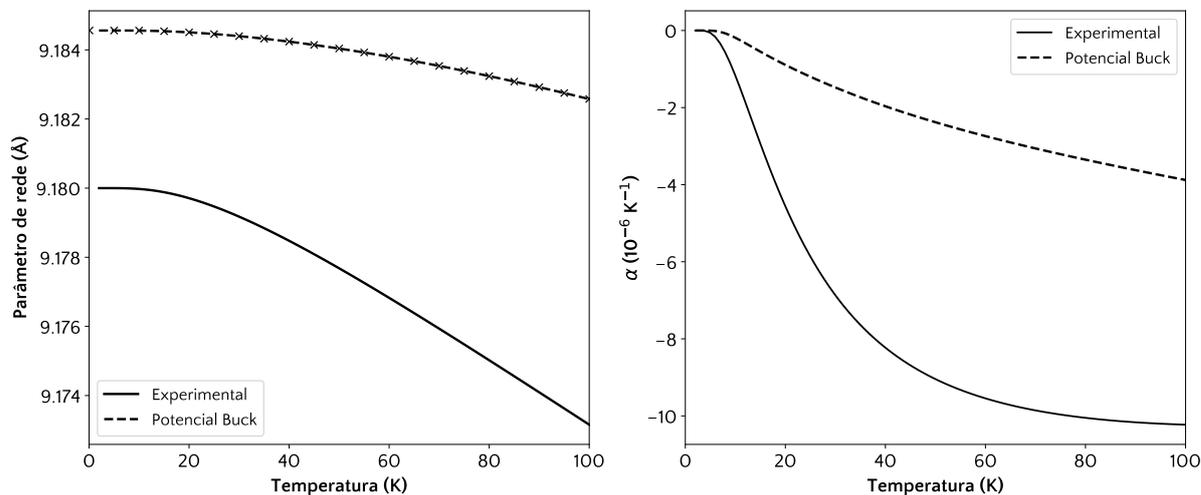


Figura 14. Parâmetro de rede (esquerda) e coeficiente de expansão térmica linear (direita) em função da temperatura do  $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$  calculados com o potencial Buck comparados com valores experimentais<sup>[29, 30]</sup>. Alguns pontos calculados são marcados com  $\times$  para mostrar sua relação com a curva ajustada.

Apesar de descrever bem as propriedades atômicas da fase alfa do tungstato de zircônio, o potencial Buck não resultou em uma ETN com magnitude suficientemente grande para descrever o parâmetro de rede em função da temperatura na faixa considerada. Essa diferença fica evidente na comparação de  $\alpha$  em função da temperatura obtido a partir dos parâmetros de rede calculados com o  $\alpha$  obtido a partir de dados experimentais. Ainda assim, o comportamento qualitativo do coeficiente de expansão térmica linear se mostra melhor que o  $\alpha$  dos potenciais publicados por Pryde<sup>[34]</sup> e Gale<sup>[20]</sup>, que apresentam um ponto de inflexão em torno de 30 K. Salientamos que o comportamento em função da temperatura foi calculado com um potencial cujos parâmetros foram ajustados a dados experimentais (parâmetro de rede, posições atômicas e constantes elásticas) extrapolados a 0 K e com a minimização da energia potencial, sem considerar nenhuma contribuição vibracional.

Para conveniência do leitor, todos os resultados são sobrepostos no mesmo gráfico

na Figura 15.

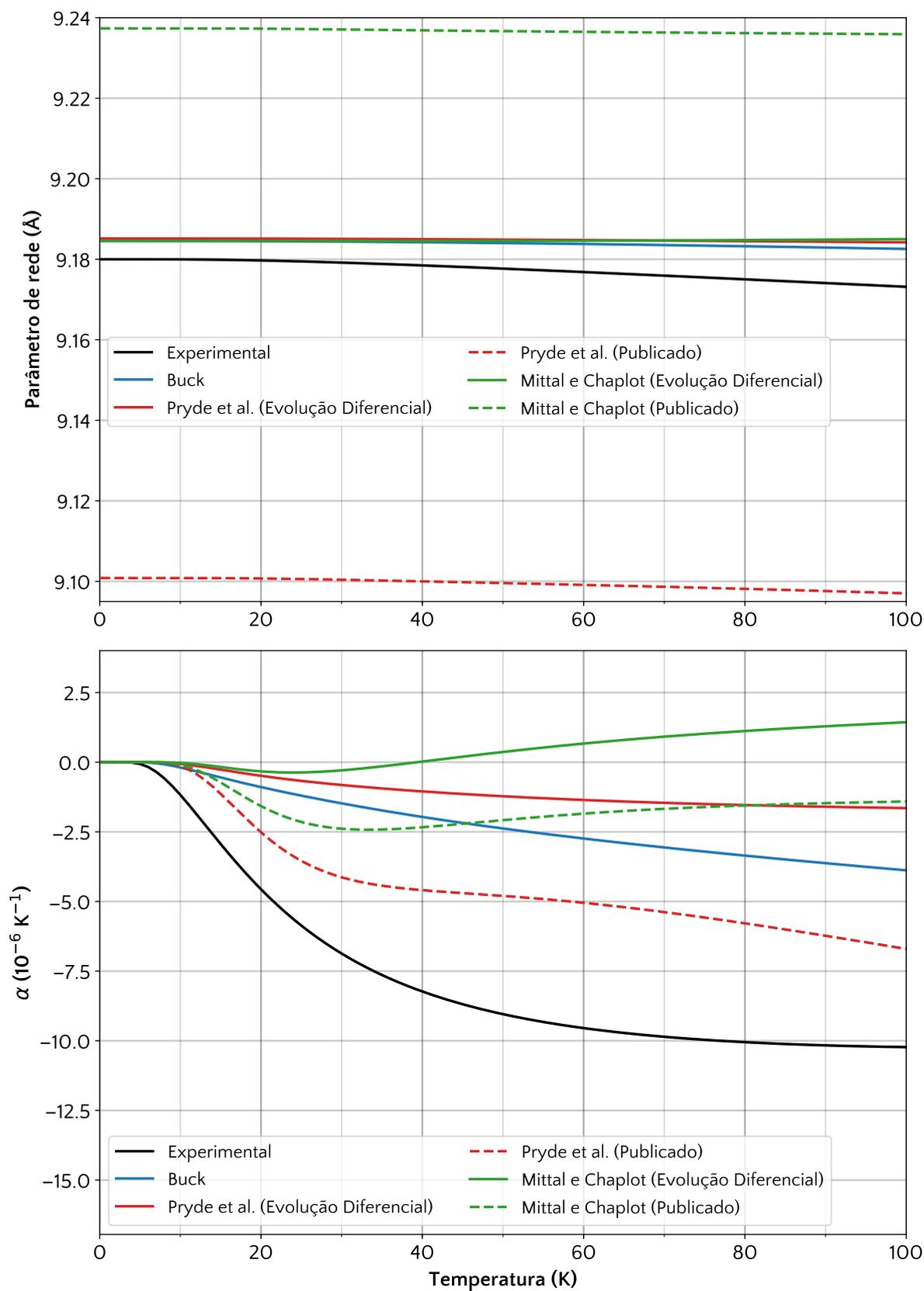


Figura 15. Parâmetro de rede (superior) e coeficiente de expansão térmica linear (inferior) em função da temperatura para os potenciais ajustados neste trabalho juntamente com potenciais da literatura e valores experimentais. As curvas são ajustes da equação (3.5) ao pontos calculados ou experimentais.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho mostra como o algoritmo da Evolução Diferencial é capaz de explorar funções com topologias complexas. Ademais, o algoritmo é uma boa estratégia de busca de parâmetros de potenciais interatômicos. Mesmo para potenciais com uma forma analítica bastante limitada, a Evolução Diferencial foi capaz de encontrar conjuntos de parâmetros que descrevem bem as propriedades de referência, sobretudo quando comparados com os com métodos clássicos de ajuste e publicados até então. É importante lembrar que embora o método da evolução diferencial mostre-se adequado para explorar exhaustivamente espaços de parâmetros com topologias complexas, ele não possui nenhuma garantia de que o mínimo global seja encontrado. Assim sendo, o potencial parametrizado não possui nenhuma garantia de ter poder preditivo sobre o sistema.

É surpreendente, portanto, o desempenho do potencial aqui identificado como Buck. Este potencial possui somente sete parâmetros livres e foi parametrizado com base em um conjunto limitado de propriedades com valores extrapolados à única temperatura de 0 K, de uma única estrutura. Mesmo assim, ele foi capaz de aproximar o parâmetro de rede da fase alfa do tungstato de zircônio em função da temperatura até 100 K em valores absolutos, fato que nenhum dos potenciais publicados até então foi capaz de fazer. Ainda assim, o comportamento das curvas do parâmetro de rede e de  $\alpha$  em função da temperatura não mostram uma reprodução quantitativa da ETN. Dentre os potenciais explorados com a ED, o potencial Buck foi o que mais se aproximou em valores absolutos de  $\alpha$  experimental. Qualitativamente, o comportamento de  $\alpha$  em função da temperatura também é melhor descrito pelo potencial Buck. Dado que o algoritmo de ED mostra-se capaz de explorar exhaustivamente o espaço de parâmetros, uma descrição qualitativamente e quantitativamente mais precisa do coeficiente de expansão térmica do  $\alpha$ -ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> em função da temperatura possivelmente só será possível com a inclusão de outros termos e/ou outras formas analíticas do potencial interatômico.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ZHU, Q. et al. Denser than diamond: ab initio search for superdense carbon allotropes. *Physical Review B*, APS, v. 83, n. 19, p. 193410, 2011. Citado na página 1.
- 2 HE, X.-L. et al. Predicting the ground-state structure of sodium boride. *Physical Review B*, v. 97, n. 10, p. 100102, 2018. Citado na página 1.
- 3 BORN, M.; HUANG, K. *Dynamical theory of crystal lattices*. [S.l.: s.n.], 1954. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 11.
- 4 ALLEN, M.; TILDESLEY, D. *Computer simulation of liquids*. [S.l.]: Clarendon Press, 1987. ISBN 9780198553755. Citado na página 6.
- 5 LEE, H.; CAI, W. Ewald summation for Coulomb interactions in a periodic supercell. *Lecture Notes, Stanford University*, v. 3, n. 1, p. 1–12, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 17.
- 6 KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. Hoboken, NJ: Wiley, 2005. ISBN 9780471415268. Citado na página 6.
- 7 JACKSON, R.; CATLOW, C. Computer simulation studies of zeolite structure. *Molecular Simulation*, v. 1, n. 4, p. 207–224, 1988. Citado na página 6.
- 8 ABRAHAMSON, A. A. Born-mayer-type interatomic potential for neutral ground-state atoms with  $Z=2$  to  $Z=105$ . *Physical Review*, v. 178, n. 1, p. 76, 1969. Citado na página 7.
- 9 BUCKINGHAM, R. A. The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, v. 168, n. 933, p. 264–283, 1938. Citado na página 8.
- 10 ERLEBACH, A. et al. Structure evolution of nanoparticulate  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . *Nanoscale*, v. 7, n. 7, p. 2960–2969, 2015. Citado na página 8.
- 11 MOHN, C. E. Predicting cation ordering in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  using genetic algorithms and density functional theory. *Materials and Manufacturing Processes*, v. 33, n. 2, p. 174–179, 2018. Citado na página 8.
- 12 OLSSON, E.; APARICIO-ANGLÈS, X.; LEEUW, N. H. D. A computational study of the electronic properties, ionic conduction, and thermal expansion of  $\text{Sm}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$  and  $\text{Sm}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_{3-x/2}$  ( $A = \text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ , and  $x = 0.25, 0.5$ ) as intermediate temperature SOFC cathodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 19, p. 13960–13969, 2017. Citado na página 8.
- 13 DICK, B.; OVERHAUSER, A. Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals. *Physical Review*, v. 112, n. 1, p. 90, 1958. Citado na página 9.
- 14 CATLOW, C.; MACKRODT, W. Theory of simulation methods for lattice and defect energy calculations in crystals. In: *Computer simulation of solids*. [S.l.: s.n.], 1982. p. 1–20. Citado na página 11.

- 15 BAUER, R. The deviation from the cauchy relation of the elastic constants of ionic crystals. *Physics Letters A*, v. 31, n. 8, p. 443–444, 1970. Citado na página 11.
- 16 SHANNO, D. F. Conditioning of quasi-newton methods for function minimization. *Mathematics of computation*, v. 24, n. 111, p. 647–656, 1970. Citado 4 vezes nas páginas 11, 12, 18 e 26.
- 17 ACKLEY, D. H. The model. In: *A Connectionist Machine for Genetic Hillclimbing*. [S.l.: s.n.], 1987. p. 29–70. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 12.
- 18 STORN, R.; PRICE, K. Differential evolution – a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces. *Journal of global optimization*, v. 11, n. 4, p. 341–359, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 24.
- 19 BECK, W. R. Crystallographic inversions of the aluminum orthophosphate polymorphs and their relation to those of silica. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 32, n. 4, p. 147–151, 1949. Citado na página 16.
- 20 GALE, J. D.; HENSON, N. J. Derivation of interatomic potentials for microporous aluminophosphates from the structure and properties of berlinite. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v. 90, n. 20, p. 3175–3179, 1994. Citado 13 vezes nas páginas 17, 18, 25, 32, 33, 34, 38, 39, 40, 42, 43, 44 e 50.
- 21 PEDONE, A. et al. A new self-consistent empirical interatomic potential model for oxides, silicates, and silica-based glasses. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 24, p. 11780–11795, 2006. Citado na página 17.
- 22 THONG, N.; SCHWARZENBACH, D. The use of electric field gradient calculations in charge density refinements. II. charge density refinement of the low-quartz structure of aluminum phosphate. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, v. 35, n. 4, p. 658–664, 1979. Citado 3 vezes nas páginas 17, 34 e 43.
- 23 HONG, W. et al. The piezoelectric and elastic properties of berlinite and the effect of defects on the physical properties. *Journal of Crystal Growth*, v. 79, n. 1-3, p. 227–231, 1986. Citado 3 vezes nas páginas 17, 34 e 43.
- 24 GRAHAM, J. et al. A new ternary oxide,  $ZrW_2O_8$ . *Journal of the American Ceramic Society*, v. 42, n. 11, p. 570, 1959. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 19.
- 25 EVANS, J. S. O. et al. Thermal expansion in the orthorhombic gamma phase of  $ZrW_2O_8$ . *Physical Review B*, v. 60, n. 21, p. 14643–14648, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 22.
- 26 MARY, T. A. et al. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 kelvin in  $ZrW_2O_8$ . *Science*, v. 272, n. 5258, p. 90–92, 1996. Citado na página 19.
- 27 MARTINEK, C.; HUMMEL, F. A. Linear thermal expansion of 3 tungstates. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 51, n. 4, p. 227, 1968. Citado na página 19.
- 28 EVANS, J. et al. Negative thermal expansion in  $ZrW_2O_8$  and  $HfW_2O_8$ . *Chemistry of materials*, v. 8, n. 12, p. 2809–2823, 1996. Citado na página 19.

- 29 EVANS, J. S.; DAVID, W.; SLEIGHT, A. Structural investigation of the negative-thermal-expansion material  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . *Acta Crystallographica Section B*, v. 55, n. 3, p. 333–340, 1999. Citado 6 vezes nas páginas 19, 36, 46, 47, 48 e 50.
- 30 CHEMELLO, E. *Avaliação de diferentes potenciais interatômicos no cálculo do tensor de elasticidade do tungstato de zircônio*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul-RS, Brasil, set. 2009. Citado 6 vezes nas páginas 19, 36, 46, 47, 48 e 50.
- 31 PANTEA, C. et al. Pressure-induced elastic softening of monocrystalline zirconium tungstate at 300 K. *Physical Review B*, v. 73, n. 21, p. 214118, 2006. Citado na página 19.
- 32 DRYMIOTIS, F. et al. Monocrystal elastic constants of the negative-thermal-expansion compound zirconium tungstate ( $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ ). *Physical review letters*, v. 93, n. 2, p. 025502, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 19, 36 e 46.
- 33 DOVE, M. T. et al. Rigid unit modes in framework structures: theory, experiment and applications. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 39, n. 1, p. 1–33, 2000. Citado na página 19.
- 34 PRYDE, A. K. et al. Origin of the negative thermal expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  and  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 8, n. 50, p. 10973, 1996. Citado 9 vezes nas páginas 20, 35, 36, 37, 44, 47, 48, 49 e 50.
- 35 CATLOW, C. Point defect and electronic properties of uranium dioxide. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society, v. 353, n. 1675, p. 533–561, 1977. Citado 8 vezes nas páginas 20, 21, 32, 33, 34, 36, 37 e 41.
- 36 MITTAL, R. et al. Measurement of phonon dispersion relation in negative thermal expansion compound  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . *Journal of Physics: Conference Series*, v. 92, n. 1, p. 012174, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 48.
- 37 MITTAL, R.; CHAPLOT, S. Lattice dynamical calculation of isotropic negative thermal expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  over 0–1050 K. *Physical Review B*, v. 60, n. 10, p. 7234, 1999. Citado 8 vezes nas páginas 21, 34, 35, 36, 37, 44, 48 e 49.
- 38 FIGUEIREDO, C. A. d.; PEROTTONI, C. A. B3LYP density functional calculations on the ground-state structure, elastic properties, and compression mechanism of  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . *Physical Review B*, v. 75, n. 18, p. 184110, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 34.
- 39 WECK, P. F. et al. Infrared and raman spectroscopy of  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ : A comprehensive density functional perturbation theory and experimental study. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2018. Citado na página 22.
- 40 GAVA, V.; MARTINOTTO, A.; PEROTTONI, C. A. First-principles mode Grüneisen parameters and negative thermal expansion in  $\alpha$ - $\text{ZrW}_2\text{O}_8$ . *Physical review letters*, v. 109, n. 19, p. 195503, 2012. Citado na página 22.
- 41 SLEIGHT, A. W. Isotropic negative thermal expansion. *Annual review of materials science*, v. 28, n. 1, p. 29–43, 1998. Citado na página 22.

- 42 BUSH, T. S. et al. Corrigendum to self-consistent interatomic potentials for the simulation of binary and ternary oxides. *Journal of Materials Chemistry*, v. 4, n. 11, p. 1765–1765, 1994. Citado na página 24.
- 43 CATLOW, C. R. A. et al. Self-consistent interatomic potentials for the simulation of binary and ternary oxides. *Journal of Materials Chemistry*, v. 4, n. 6, p. 831–837, 1994. Citado na página 24.
- 44 GALE, J.; CATLOW, C.; MACKRODT, W. Periodic ab initio determination of interatomic potentials for alumina. *Modelling and simulation in materials science and engineering*, v. 1, n. 1, p. 73, 1992. Citado na página 24.
- 45 AROYO, M. I. et al. Bilbao crystallographic server. II: Representations of crystallographic point groups and space groups. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 62, n. 2, p. 115–128, 2006. Citado na página 25.
- 46 ANTHONY, J.; BIDEAUX, R. *Handbook of Mineralogy*. [S.l.]: Mineral Data Publishing, 2000. (Handbook of Mineralogy, v. 4). ISBN 9780962209734. Citado na página 25.
- 47 NYE, J. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. [S.l.]: Clarendon Press, 1985. ISBN 9780198511656. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 27.
- 48 RAGONE, D. *Thermodynamics of materials*. New York: Wiley, 1995. ISBN 9780471308850. Citado na página 26.
- 49 GALE, J. D. General utility lattice program, version 3.0. Citeseer, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 46.
- 50 WALLACE, D. *Thermodynamics of Crystals*. [S.l.: s.n.], 1998. ISBN 9780486402123. Citado na página 27.
- 51 TAYLOR, M. et al. Free-energy derivatives and structure optimization within quasiharmonic lattice dynamics. *Physical Review B*, APS, v. 56, n. 22, p. 14380, 1997. Citado na página 27.
- 52 KANTOROVICH, L. Thermoelastic properties of perfect crystals with nonprimitive lattices: General theory. *Physical Review B*, APS, v. 51, n. 6, p. 3520, 1995. Citado na página 27.
- 53 KANTOROVICH, L. Thermoelastic properties of perfect crystals with nonprimitive lattices: Application to KCl and NaCl. *Physical Review B*, APS, v. 51, n. 6, p. 3535, 1995. Citado na página 27.
- 54 LARSEN, A. H. et al. The atomic simulation environment — a python library for working with atoms. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 29, n. 27, p. 273002, 2017. Citado na página 31.
- 55 PRICE, K.; STORN, R. *Differential Evolution (DE) for Continuous Function Optimization*. <<http://www1.icsi.berkeley.edu/~storn/code.html>>. Citado na página 32.

- 56 CATLOW, C. et al. Defect energetics in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and rutile TiO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, v. 25, n. 2, p. 1006, 1982. Citado na página 32.
- 57 BEEST, B. V.; KRAMER, G. J.; SANTEN, R. V. Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations. *Physical Review Letters*, v. 64, n. 16, p. 1955, 1990. Citado na página 33.
- 58 MATAS, M.; HOUSKA, J. Strong effect of the interaction potential cut-off on the crystallinity of films grown by simulations. *Molecular Simulation*, v. 43, n. 17, p. 1436–1441, 2017. Citado na página 37.
- 59 COOPER, M.; RUSHTON, M.; GRIMES, R. A many-body potential approach to modelling the thermomechanical properties of actinide oxides. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 26, n. 10, p. 105401, 2014. Citado na página 37.
- 60 VAARI, J. Molecular dynamics simulations of vacancy diffusion in chromium (III) oxide, hematite, magnetite and chromite. *Solid State Ionics*, v. 270, p. 10–17, 2015. Citado na página 37.
- 61 BRISTOW, J. K. et al. Defect chemistry of Ti and Fe impurities and aggregates in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 17, p. 6198–6208, 2014. Citado na página 37.
- 62 GOVERS, K. et al. Comparison of interatomic potentials for UO<sub>2</sub>. Part I: Static calculations. *Journal of Nuclear Materials*, v. 366, n. 1-2, p. 161–177, 2007. Citado na página 41.
- 63 MATSUI, M. Molecular dynamics study of the structures and bulk moduli of crystals in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 23, n. 6, p. 345–353, 1996. Citado na página 41.
- 64 SCHELLING, P. K.; PHILLPOT, S. R.; WOLF, D. Mechanism of the cubic-to-tetragonal phase transition in zirconia and yttria-stabilized zirconia by molecular-dynamics simulation. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 84, n. 7, p. 1609–1619, 2001. Citado na página 41.
- 65 HOUSKA, J. Force field for realistic molecular dynamics simulations of ZrO<sub>2</sub> growth. *Computational Materials Science*, v. 111, p. 209–217, 2016. Citado na página 41.
- 66 TAO, J.; SLEIGHT, A. Free energy minimization calculations of negative thermal expansion in AlPO<sub>4</sub>-17. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 64, n. 9-10, p. 1473–1479, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 48.