

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

André Massao Otsuka

**Simulação clássica para análise de terras-raras em
cristais e em vidro**

São Cristóvão (SE)
(2023)

André Massao Otsuka

Simulação clássica para análise de terras-raras em cristais e vidro

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, como requisito parcial para à obtenção do título de doutor em Física da Matéria Condensada.

Orientador: Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos

São Cristóvão (SE)
(2023)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Física

**“Simulação clássica para análise de terras raras em
cristais e em vidro”**

por

André Massao Otsuka

Tese de doutorado **APROVADA** em sessão pública no dia vinte e oito de fevereiro do ano dois mil e vinte e três perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

Documento assinado digitalmente
 MARCOS ANTONIO COUTO DOS SANTOS
Data: 01/03/2023 14:54:52-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos
(DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente
 MARCOS VINICIUS DOS SANTOS REZENDE
Data: 01/03/2023 09:28:38-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Marcos Vinicius dos Santos Rezende
(DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente
 SUSANA DE SOUZA LALIC
Data: 28/02/2023 13:26:05-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Profa. Dra. Susana de Souza Lalic
(DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente
 NOELIO OLIVEIRA DANTAS
Data: 28/02/2023 20:07:19-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Noélio Oliveira Dantas
(IF-UFAL)

Prof. Dr. Stephane Chaussédent
(Université d'Angers)



Agradecimentos

À meus pais, Aroldo e Wanderly, por todo apoio financeiro e emocional. Por serem a base de minha formação como pessoa. Por me ajudarem a me manter firme em minha trilha acadêmica. Isso segue para toda minha família. Meus irmãos, meus tios e tias e meus primos e primas.

À meus grandes amigos e companheiros que sempre estiveram ao meu lado em momentos em que eu precisava desestressar e descontrair. Agradeço todo o suporte emocional e por acreditarem em mim sempre, em especial à Thaís Siqueira.

Ao Prof. Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos por toda orientação desde 2015. Por todos os conselhos, paciência e por todos os momentos fora do ambiente acadêmico. O senhor é quase um pai para mim.

Ao Prof. Dr. Stephane Chaussé dent por ter me aceitado como aluno de doutorado por 6 meses, por todo o auxílio e companhia na França. Serei eternamente grato por essa experiência.

Ao Prof. Dr. Marcos Vinicius dos Santos Rezende e Prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira pelas ideias e discussões que levou ao meu estudo dos niquelatos sob pressão. Isso vale para meus amigos Dr. Romualdo Santos Silva Júnior e Dr. Cledson do Santos. Obrigado por tudo.

À meus amigos da sala 7, inclusive Dr. José Henrique Lopes da Silva e Diego da Silva Evaristo, além dos amigos supracitados. Por todos conhecimentos trocados, cafezinhos e discussões recreativas. Grandes amigos que fiz na minha caminhada pelo doutorado.

Ao Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal de Sergipe e ao Laboratoire de Photonique d'Angers da Université d'Angers pela infraestrutura e pelo corpo docente e técnico.

À todos que colaboraram de forma direta ou indireta para a realização desse trabalho.

Meu muito obrigado a todos.

Resumo

Nesta tese apresentamos dois trabalhos desenvolvidos por técnicas de modelagem computacional clássica, ambos utilizando simulação estática, além do uso da dinâmica molecular no segundo trabalho. Na primeira parte simulamos cristais ortorrômbicos do tipo perovskita $RNiO_3$, em que $R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb$, e Lu , na busca de entender a resposta estrutural e mecânica dessa família de niquelatos sob pressão externa (hidrostática) e interna (química). Ajustamos o potencial interatômico de forma satisfatória e verificamos a transferibilidade desse potencial simulando óxidos precursores. Os cálculos revelaram que o comportamento dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária com o aumento da pressão hidrostática está de acordo com os dados encontrados na literatura relacionada. O mesmo pode ser verificado para a evolução da anisotropia em função da pressão química. A influência de ambas pressões nos comprimentos de ligação (R-O, Ni-O) e nos ângulos de ligação (Ni-O1-Ni, Ni-O2-Ni) também foram investigadas. Um comportamento anômalo foi visualizado no ângulo de ligação médio ($\langle Ni-O-Ni \rangle$) com a pressão hidrostática, o qual foi relacionado à baixa sensibilidade de variação da temperatura de transição metal-isolante (T_{MI}) para compostos com íons R pequenos. A respeito da resposta mecânica, constantes elásticas, bulk e shear moduli foram estudados. A análise dessas quantidades sob pressão interna e externa sugeriram a possibilidade de transição de fase estrutural. Na segunda parte simulamos utilizando a modelagem computacional estática quatro fases do Al_2O_3 (R-3c, Pbcn, Pna21 e C2/m) e três fases do Al_2SiO_5 (silimanita, andalusita e cianita) afim de ajustar o potencial para simulação satisfatória do vidro de aluminossilicato $Al_2O_3 - SiO_2$. Inicialmente definimos a carga mais apropriada do alumínio igual a 1,62 e com isso simulamos os parâmetros de rede, volume da célula unitária, constantes elásticas e bulk modulus de forma satisfatória nas sete estruturas utilizando através da simulação estática e dinâmica molecular. Agora somente utilizando dinâmica molecular, calculamos as funções de distribuição radiais e acumuladas ($g_{ij}(r)$ e $n_{ij}(r)$) para discutir sobre comprimentos de ligação e número de coordenação nas estruturas de Al_2SiO_5 . Após validação do potencial ajustado nos sistemas cristalinos, simulamos o vidro com 67% de Al_2O_3 e reproduzimos em bom acordo os espectros do fator estrutural normalizado ($S(Q)$) e da função de correlação ($D(r)$). Por fim, simulamos quatro vidros com porcentagens diferentes de Al_2O_3 e discutimos sobre a temperatura de transição vítreia T_g .

Palavras-chave: Simulação estática; Dinâmica molecular; Niquelatos; Aluminossilicato; Íons terras-raras; Transições de fase.

Abstract

In this thesis, we present two works developed by classical computational modeling techniques. In the first part, we simulate perovskite-type orthorhombic crystals $RNiO_3$, where $R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb$, and Lu , in search of understand the structural and mechanical response of this family of nickelates under external (hydrostatic) and internal (chemical) pressure. We fitted the interatomic potential satisfactorily and verified the transferability of this potential by simulating precursor oxides. The calculations revealed that the behavior of the lattice parameters and the unit cell volume with increasing hydrostatic pressure is in agreement with the data found in the related literature. The same could be verified for the evolution of anisotropy as a function of chemical pressure. The influence of both pressures on bond lengths (R-O, Ni-O) and bond angles (Ni-O1-Ni, Ni-O2-Ni) were also investigated. An anomalous behavior was visualized in the average bond angle ($\langle Ni-O-Ni \rangle$) with the hydrostatic pressure, which was related to the low sensitivity of the variation of the metal-insulating transition temperature (T_{MI}) for compounds with small R ions. Regarding the mechanical response, elastic constants, bulk and shear moduli were studied. The analysis of these quantities under internal and external pressure suggested the possibility of a structural phase transition. In the second part, we simulate using static computational modeling four phases of Al_2O_3 (R-3c, Pbcn, Pna21 and C2/m) and three phases of Al_2SiO_5 (silimanite, andalusite and kyanite) in order to adjust the potential for simulation satisfactory results of the aluminosilicate glass $Al_2O_3 - SiO_2$. Initially, we defined the most appropriate charge for aluminum equal to $1.62e$ and, with that, we simulated the lattice parameters, unit cell volume, elastic constants and bulk modulus satisfactorily in the seven structures using static simulation and molecular dynamics. Now only using molecular dynamics, we compute the radial and cumulative distribution functions ($g_{ij}(r)$ and $n_{ij}(r)$) to discuss bond lengths and coordination number in the structures of Al_2SiO_5 . After validating the fitted potential in the crystal systems, we simulated the glass with 67% of Al_2O_3 and reproduced in good agreement the spectra of the normalized structural factor ($S(Q)$) and the correlation function ($D(R)$). Finally, we simulate four glasses with different percentages of Al_2O_3 and discuss the glass transition temperature T_g .

Keywords: Static simulation; Molecular dynamics; Nickelates; Aluminosilicate; Rare earth ions; Phase transitions.

Sumário

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	v
1 Introdução e objetivos	1
1.1 Considerações iniciais	1
1.2 Objetivo geral	3
1.3 Objetivos específicos	3
I Efeito da pressão química e hidrostática nas propriedades estruturais e mecânicas do $RNiO_3$ ortorrômbico	4
2 Fundamentação teórica	5
2.1 Perovskita	5
2.2 Níquelatos de terras-raras ortorrômbicos	6
2.3 Modelagem computacional estática	9
3 Metodologia	11
4 Resultados e discussões	14
4.1 Escolha e obtenção dos potenciais de curto alcance	14
4.2 Análise estrutural sob pressão química e hidrostática	17
4.3 Propriedades mecânicas sob pressão química e hidrostática	25
5 Conclusões e perspectivas	30
5.1 Conclusões	30
5.2 Perspectivas	32

II Simulação e estudo teórico dos ambientes do íon Eu^{3+} em vidro de aluminiossílico	33
6 Fundamentação teórica	34
6.1 Aluminossilicatos dopados com íons terras-raras	34
6.2 Dinâmica molecular	35
7 Metodologia	38
8 Resultados e discussões	41
8.1 Escolha e obtenção dos potenciais de curto alcance	41
8.2 Aluminossilicato e a respeito da dopagem com o íon Eu^{3+}	45
9 Conclusões e perspectivas	51
9.1 Conclusões	51
9.2 Perspectivas	53
Trabalhos publicados	54
Referências bibliográficas	56
Apêndice A Input para simulação do aluminossilicato com 40% de Al_2O_3 e a uma taxa de resfriamento de 5 K/ps	68

Listas de Figuras

Figura 2.1 - Diagrama de fases dos $RNiO_3$ retirado da referência [33]. Relação da temperatura em função do fator de tolerância das estruturas (t) e do ângulo de ligação entre os octaedros NiO_6 nas transições de fase condutiva e magnética.	7
Figura 2.2 - (a) Ângulos de ligação Ni-O1-Ni e Ni-O2-Ni. (b) Comprimentos de ligação não equivalentes no sítio de Ni e (c) no sítio de R (nas três direções cristalográficas).	8
Figura 3.1 - Fluxograma ilustrando os passos para o ajuste empírico dos potenciais	12
Figura 4.1 - Dependência dos parâmetros de rede dos $RNiO_3$ ortorrômbicos sob pressão química.	17
Figura 4.2 - (a) Dependência dos parâmetros de rede da família de $RNiO_3$ e (b) do volume da célula unitária sob pressão hidrostática.	18
Figura 4.3 - (a) Dependência do $\langle Ni-O \rangle$, $\langle R-O \rangle$, e (b) do fator de tolerância (t) em função da pressão química. Os valores experimentais foram retirados da referência [46]	19
Figura 4.4 - Comportamento decrescente do (c) $\langle Ni-O \rangle$ e do (d) $\langle R-O \rangle$ com o aumento da pressão hidrostática.	20
Figura 4.5 - Comportamento dos ângulos de ligação sob pressão hidrostática das estruturas (a) $PrNiO_3$ e (b) $NdNiO_3$. Os dados experimentais do $NdNiO_3$ foram retirados da referência [51].	21
Figura 4.6 - Comportamento dos ângulos de ligação sob pressão hidrostática das estruturas (a) $SmNiO_3$ e (b) $EuNiO_3$. Os dados experimentais do $SmNiO_3$ foram retirados da referência [52].	22
Figura 4.7 - Comportamento dos ângulos de ligação sob pressão hidrostática das estruturas (a) $GdNiO_3$ e (b) $DyNiO_3$	22
Figura 4.8 - Comportamento dos ângulos de ligação sob pressão hidrostática das estruturas (a) $YNiO_3$ e (b) $HoNiO_3$	23

Figura 4.9 - Comportamento dos ângulos de ligação sob pressão hidrostática das estruturas (a) $ErNiO_3$ e (b) $TmNiO_3$	23
Figura 4.10 -Comportamento dos ângulos de ligação sob pressão hidrostática das estruturas (a) $YbNiO_3$ e (b) $LuNiO_3$	24
Figura 4.11 -Linearidade do ângulo Ni-O ₂ -Ni sob pressão hidrostática para as estruturas (a) $NdNiO_3$ e (b) $TmNiO_3$	24
Figura 4.12 -Evolução do comprimento de ligação R1-O ₂ na direção perpendicular ao plano (121) em função da pressão química.	25
Figura 4.13 -Planos (100), (010) e (001) das simetrias (a) ortorrômbica e (b) romboédrica para os $RNiO_3$	27
Figura 4.14 -Variação das constantes elásticas em função da pressão hidrostática	28
Figura 4.15 -(a) Bulk (B) e (b) shear (G) moduli da família $RNiO_3$ sob pressão hidrostática.	29
Figura 4.16 -Razão B/G para a família $RNiO_3$ sob pressão hidrostática.	29
Figura 7.1 - (Diagrama de fases do $SiO_2 - Al_2O_3$ retirado da referência [101]).	39
Figura 8.1 - Exemplo de gráfico das distribuições radiais e cumulativas para a interação Si-O na estrutura andalusita.	46
Figura 8.2 - Representação do (a) fator de estrutura normalizado e da (b) função de correlação com seus respectivos dados experimentais.	47
Figura 8.3 - Simulação da transição vítreia de amostras com (a) 15% de Al_2O_3 e (b) 30% de Al_2O_3	48
Figura 8.4 - Simulação da transição vítreia de amostras com (a) 40% de Al_2O_3 e (b) 67% de Al_2O_3	49

Listas de Tabelas

Tabela 4.1 - Parâmetros do Buckingham e Shell-model para as estruturas ortorrômbicas de $RNiO_3$	15
Tabela 4.2 - (a) Raios iônicos, parâmetros de rede (a , b , c) e volume da célula unitária (V) dos $RNiO_3$ ortorrômbicos simulados a 0 GPa. (b) Parâmetros de rede e volume da célula unitária dos sesquióxidos simulados com os novos potenciais parametrizados neste trabalho.	16
Tabela 4.3 - Variação das constantes elásticas sob pressão química à 0 GPa.	25
Tabela 4.4 - Cálculo da estabilidade mecânica dos $RNiO_3$ à 0 GPa.	26
 Tabela 8.1 - Raios iônicos, parâmetros de rede (a , b , c) e volume da célula unitária (V) dos Al_2O_3 simulados no GULP	42
Tabela 8.2 - Constantes elásticas e bulk moduli dos Al_2O_3 simulados no GULP .	43
Tabela 8.3 - Parâmetros do potencial de Morse e do termo repulsivo C_{ij} para as estruturas de Al_2O_3 e Al_2SiO_5	44
Tabela 8.4 - Raios iônicos, parâmetros de rede (a , b , c) e volume da célula unitária (V) dos Al_2O_3 simulados no LAMMPS	44
Tabela 8.5 - Raios iônicos, parâmetros de rede (a , b , c), volume da célula unitária (V) e bulk modulii dos Al_2SiO_5 simulados no LAMMPS	45
Tabela 8.6 - Valores de comprimentos de ligação e número de coordenação das estruturas de Al_2SiO_5	45

Capítulo 1

Introdução e objetivos

1.1 Considerações iniciais

É imprescindível imaginar nossa vida desconexa de aparelhos eletrônicos, seja para comunicação, entretenimento ou estudo. O desenvolvimento de ferramentas tecnológicas ocorre lado a lado com o desenvolvimento da ciência para explicar e prever propriedades da matéria. Uma das áreas que mais cresceu foi a simulação computacional. Isso porquê pode-se estudar sistemas em ambientes idealizados ou com extração de grandezas físicas as quais ainda não são possíveis experimentalmente, servindo como inspiração para estudos teóricos e experimentais. Também foi uma importante área no período da pandemia de COVID-19, não somente por todas as simulações envolvendo o tema, inclusive com relação à vacina, mas sim para toda a ciência. Somente em 2021, cerca de 5 mil artigos foram publicados utilizando dinâmica molecular através do software LAMMPS, de acordo com o site do software.

Modelagem computacional, em especial a clássica, é o foco deste trabalho. Aproveitamos de lacunas e inspirações da área experimental para desenvolver as duas pesquisas que abordaremos. O primeiro trabalho envolve a simulação estática de uma família de perovskitas. As estruturas em questão são os niquelatos de terras-raras $RNiO_3$. Juntamos a inspiração de dois trabalhos que traziam simulação estática de materiais sob pressão hidrostática e estudo de suas propriedades mecânicas [1] e análise de transição de fase através do estudo do comportamento de comprimentos e ângulos de ligação do sistema [2]. A princípio, a pesquisa tinha como objetivo estudar as três primeiras estruturas da família de niquelatos, mas notamos que haviam poucas análises a respeito dessa família sob pressão, principalmente de suas propriedades mecânicas. Foi a oportunidade de elucidar e trazer novas informações a respeito desse sistema que é de tanto interesse para a

comunidade científica.

O segundo trabalho foi realizado utilizando tanto modelagem computacional estática como dinâmica. Fruto da colaboração entre nosso grupo de pesquisa e o *Laboratoire de Photonique d'Angers* que já ocorre desde 2008 [3]. Vidros silicatos dopados com terras-raras já vinham sendo objeto de estudo nessa colaboração. Recentemente, o grupo do *Laboratoire de Photonique d'Angers* desenvolveu uma estratégia utilizando a dinâmica molecular para simular e compreender a separação de fase da sílica com um codopante, permitindo que os íons terras-raras sejam agrupados em nanopartículas de óxido [4, 5]. Já é sabido que a sílica dopada com terras-raras aumenta sua resposta fluorescente quando codopada com Al^{3+} [6]. Além disso, é comumente aceito que o Al^{3+} tem o papel de prevenir o reagrupamento dos íons terras-raras na matriz de vidro [7]. Vimos a oportunidade de simular o aluminossilicato dopado com o Eu^{3+} e calcular os parâmetros de campo cristalino com objetivo de compreender as estruturas locais formadas do íon terra-rara no vidro que vão estar relacionadas diretamente com sua luminescência. Este trabalho ainda está em andamento.

Desta forma, a tese está dividida em duas partes, uma para cada trabalho. Cada parte possui uma seção de fundamentação teórica, de metodologia, de resultados e discussões e de conclusões e perspectivas. No fim do texto haverá uma seção com os trabalhos que foram publicados durante o período do doutorado e encerrando com as referências bibliográficas.

1.2 Objetivo geral

Discutir a relação de propriedades estruturais e mecânicas com luminescência e transições de fase em estruturas cristalinas e vítreas envolvendo íons terras-raras utilizando técnicas de modelagem computacional clássica.

1.3 Objetivos específicos

- Simular todos os sistemas possíveis de $RNiO_3$ ($R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb$ e Lu) na fase $Pnma$ através de potenciais interatômicos;
- Ajustar dois potenciais encontrados na literatura e verificar a transferibilidade de ambos para a simulação dos $RNiO_3$;
- Investigar a reposta dos comprimentos de ligação (R-O e Ni-O) e dos ângulos de ligação do octaedro NiO_6 (Ni-O-Ni) sob as pressões hidrostática e química;
- Simular as propriedades elásticas e discutir sobre a plasticidade do $RNiO_3$ sob as pressões química e hidrostática;
- Dominar os procedimentos de utilização do Large-scale Atomic/Molecular Massive Parallel Simulator (LAMMPS);
- Ajustar potencial interatômico para simular quatro fases do Al_2O_3 e, em seguida, três fases do Al_2SiO_5 ;
- Simular os vidros de aluminossilicatos com porcentagens de acordo com diagrama de fases e discutir a respeito da temperatura de transição vítreia.

Parte I

**Efeito da pressão química e
hidrostática nas propriedades
estruturais e mecânicas do $RNiO_3$
ortorrômbico**

Capítulo 2

Fudamentação teórica

2.1 Perovskita

A estrutura perovskita é definida no formato ABX_3 . Seu nome advém do minério perovskita ($CaTiO_3$). Historicamente, A seria um metal alcalino ou alcalino terroso, B é um metal de transição e X o oxigênio. Hoje encontramos inúmeras pesquisas nas quais o íon A é também um metal de transição [8, 9, 10], o X qualquer ânion e também no formato $A_2(BB')O_6$ [11, 12], conhecida como perovskita dupla. As estruturas perovskitas são estudadas desde o início do século XX devido à sua multifuncionalidade para desenvolvimento tecnológico [13]. Uma pesquisa simples em site de buscas de trabalhos acadêmicos mostra que ao menos 31 mil trabalhos científicos foram publicados desde 2018 com a palavra ”perovskite” no título. Dentre esses, há trabalhos com centenas de citações e em revistas científicas de alto impacto envolvendo a aplicabilidade tecnológica desses materiais.

Em específico, uma das famílias de metais de transição que é estudada em estruturas perovskitas são os terras-raras. A família é composta pelo escândio, ítrio e os lanthanídeos. O interesse nesses elementos é justificado pela vasta aplicabilidade em dispositivos eletrônicos, luminescentes e energéticos, tais como LED’s, baterias, disco de memórias de estado sólido (SSD) e mais recentemente em estudos sobre eletrocatalise [14, 15, 16]. Quando tratamos de óxidos perovskitas de terras-raras, encontra-se uma série de estudos relacionados ao desenvolvimento de células solares, tecnologia spintrônica, memórias magnéticas, óxidos condutores transparentes, entre outros [17, 18, 19, 20]. Temos como exemplo as cromitas com terras-raras ($RCrO_3$). O $LaCrO_3$ é investigado por apresentar antiferromagnetismo *G-type* [21] e quando dopado com estrôncio é observado como um óxido condutor transparente *p-type* [18]. É visto também interesse no $SmCrO_3$ devido o

interessanteacomplamento spin-phonon que essa estrutura apresenta [22] e interesse no $YCrO_3$ relacionado ao seu magnetismo em altas temperaturas [23]. Além das cromitas, encontra-se interesse na família de manganitas $RMnO_3$ (onde $R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y$) por conta da simultaneidade da ferroeletricidade e do magnetismo apresentada por componentes dessa família [24], para investigar as distorções de Jahn-Teller devido ao íon Mn^{3+} [25] e por apresentar magnetismo geometricamente frustado sob aplicação de pressão hidrostática [17, 23].

Esses óxidos, geralmente, são característicos por propriedades que são induzidas por temperatura, pressão química ou pressão hidrostática, as quais relacionam-se com a mudança de estados de elétrons localizados para deslocalizados em sua estrutura eletônica. Isso é visto, por exemplo, na transição de Mott que esses óxidos apresentam de forma significativa quando comparado com óxidos convencionais [26, 27, 28]. A luminescência dos óxidos perovskitas de terras-raras também pode ser induzida por agentes externos, tais como a pressão hidrostática, uma vez que a luminescência é afetada em materiais comprimidos pelo encurtamento das distâncias interatômicas e pela criação de defeitos na formação do cristal ao aplicar a pressão [29, 30, 31, 32].

Nota-se que ainda há muito o que se aprender com os óxidos perovskitas de terras-raras e seu comportamento sob ação de forças externas. O interesse nos níquelatos de terras-raras advém do íon Ni^{3+} ser do tipo *Jahn – Teller* e por ser uma das famílias mais importantes para aplicação tecnológica em spintrônica [33], células combustíveis [34], sensor de campo elétrico [35] e transistor sináptico [36]. A seção a seguir iremos tratar das propriedades físicas e químicas por trás dos $RNiO_3$ que os tornam tão interessantes na área de desenvolvimento tecnológico.

2.2 Níquelatos de terras-raras ortorrômbicos

Exceto o $LaNiO_3$, a família $RNiO_3$ ($R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb$ e Lu) é conhecida por apresentar a transição metal-isolante (metal-insulating transition (MIT)), a qual está diretamente ligada às propriedades eletrônicas e magnéticas o que mantém o interesse em estudar essa família. O diagrama de fases dessa família é bem difundido e mostra que a temperatura de transição (T_{MI}) aumenta com a diminuição do raio iônico (Figura 2.1). O intervalo de temperatura varia entre 130 K para o $PrNiO_3$ até 600 K para o $LuNiO_3$ [37, 38, 39, 40]. Abaixo da T_{MI} os compostos são metálicos e encontram-se na fase ortorrômbica. Naturalmente, acima da T_{MI} temos os compostos agora isolantes e esse estado leva-os à fase monoclinica. A transição ocorre devido à

forte correlação entre os orbitais O-2p e Ni-3d, no qual o gap que caracteriza a fase isolante é descrito com o ordenamento de carga $3d^8L + 3d^8L \rightarrow 3d^8 + 3d^8L^2$, onde L é um buraco ligante na banda do oxigênio. Além disso, a fase isolante é caracterizada por dois octaedros NiO_6 com momentos magnéticos distinos, crucial para a ocorrência do MIT [33, 41, 42, 43, 44].

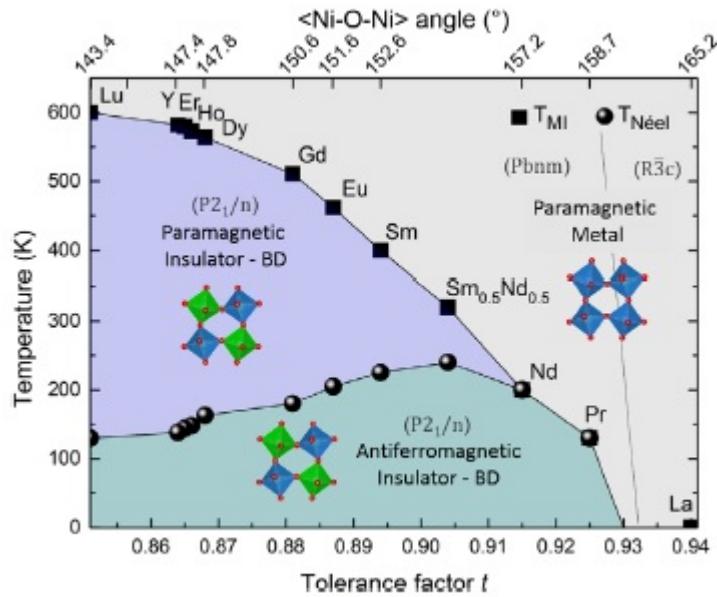


Figura 2.1: Diagrama de fases dos $RNiO_3$ retirado da referência [33]. Relação da temperatura em função do fator de tolerância das estruturas (t) e do ângulo de ligação entre os octaedros NiO_6 nas transições de fase condutiva e magnética.

Outro fenômeno que essa família possui é a transição de fase magnética, de antiferromagnético para ferromagnético, controlada pela temperatura de Néel ($T_{Néel}$). A fase antiferromagnética é vinculada à fase isolante sendo o vetor de propagação descrito por $\vec{k} = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ na notação ortorrômbica [45]. Tanto a transição magnética como o MIT são sensíveis à variações estruturais nos sítios dos terras-raras ou nos octaedros NiO_6 , como o ângulo de ligação Ni-O-Ni e os comprimentos de ligação Ni-O e R-O, mostrados na Figura 2.2. Como já visto no diagrama de fase da família, o T_{MI} é inversamente proporcional ao fator de tolerância de Goldschmidt (t) que é ligado diretamente com a redução do íon R [46, 47]. Redução esta que aumenta a pressão interna, que trataremos neste trabalho como pressão química [48], atuando sobre a inclinação do ângulo de ligação favorecendo mudanças de fases.

Mesmo com um diagrama de fase bem difundido, ainda há lacunas a serem entendidas a

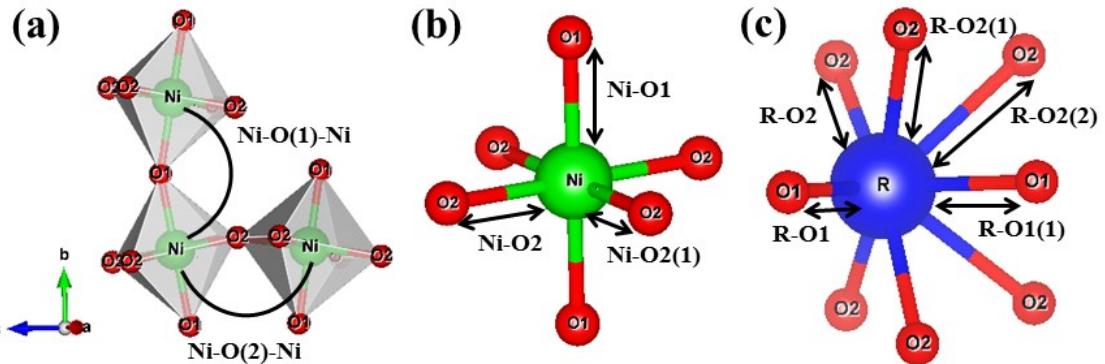


Figura 2.2: (a) Ângulos de ligação Ni-O1-Ni e Ni-O2-Ni. (b) Comprimentos de ligação não equivalentes no sítio de Ni e (c) no sítio de R (nas três direções cristalográficas).

respeito do comportamento desta família sob pressão química e hidrostática. Os pioneiros nesse tipo de análise foram *Canfield et al.* [49] e *Obradors et al.* [50]. Ambos observaram o decréscimo da T_{MI} com o aumento da pressão hidrostática (P_{ext}) para $PrNiO_3$ e $NdNiO_3$. Embora os trabalhos apresentem valores distintos de $\frac{dT_{MI}}{dP_{ext}}$, ambos mostraram-se negativos (Entre -9,2 K/kbar e -6,1 K/kbar no trabalho de Canfield e -4,2 K/kbar no trabalho de Obradors). Ainda sobre o $PrNiO_3$ e $NdNiO_3$, a literatura relacionada indica que ambos mudam de fase ortorrômbica para romboédrica quando $P_{ext} > 4$ [48, 51]. Não obstante, a pressão também pode induzir transições do tipo condutiva (MIT) ou magnética (Néel) sem causar uma mudança de simetria. Isso é visto no caso do $SmNiO_3$ que apresenta metalização induzida por pressão em torno de 2,5 GPa [52] e no caso do $EuNiO_3$ que é visto a metalização induzida em torno de 6 GPa [53] e uma transição magnética induzida por pressão em 10,5 GPa [40]. Entretanto, não há muitos análises para niquelatos com $R < R_{Eu}$ sob pressão hidrostática, haja vista dificuldade experimental em estabilizar o Ni^{3+} em estruturas com íons R cada vez menores [46, 47]. Também não há estudos discutindo as propriedades mecânicas dessa família, tais como elasticidade e plasticidade. Para lidar com tudo isso, a utilização de técnicas simulacionais atomísticas é uma via que mostra-se cada vez útil. É possível a investigação prévia desses materiais sob pressão na esperança de inspirar trabalhos experimentais. A próxima seção mostrará a importância e a funcionalidade da modelagem computacional para analisar o que estamos propondo.

2.3 Modelagem computacional estática

Para a análise estrutural sob pressões que estamos nos propondo, técnicas de modelagem computacional estática já se mostraram bem úteis. Temos como exemplos recentes de análises semelhantes com o uso da simulação estática os óxidos $YMnO_3$ [54], $AMgF_3$ ($A = K, Rb$, e Cs) [1], $RMnO_3$ ($R = Er, Tm, Yb, Lu, In$, e, Sc) [55] e $BaSnO_3$ [56]. Além disso, em comparação com técnicas de simulação quântica, tais como simulação via *Density Functional Theory (DFT)*, a simulação estática demanda muito menos memória computacional, o que favorece a grande quantidade de estruturas que simulamos. Trata-se de uma simulação clássica, na qual a coesão da rede cristalina é descrita por potenciais clássicos [57]. Essa energia de rede é descrita como o somatório de subconjuntos de interações entre os n íons que compõe a rede, como mostra a Expressão 2.3.1, sendo (i, j, k, \dots) a representação dos íons na célula unitária. Em outras palavras, temos a contribuição de potenciais de dois corpos, três corpos, etc.

$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n V_{ij} + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k}^n V_{ijk} + \dots \quad (2.3.1)$$

Em geral, cristais predominantemente iônicos são satisfatoriamente simulados aproximando a energia da rede ao somatório do potencial de dois corpos. Este termo de dois corpos é dividido em ao menos dois potenciais: o potencial coulombiano, que representa 90% do potencial total, e potenciais de curto-alcance que descrevem interações do tipo dipolo-dipolo, princípio de exclusão de Pauli e etc, como mostra a Expressão 2.3.2, na qual V'_{ij} representa as interações de curto alcance.

$$V_{ij}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \left(\frac{q_i q_j}{r_{ij}} + V'_{ij} \right) \quad (2.3.2)$$

A respeito do potencial coulombiano, este é divergente. A interação coulombiana diminui com a distância r , entretanto as interações dos íons do sistema aumentam com a área de uma superfície esférica $4\pi r^2$, fazendo com que o potencial seja divergente em r . Uma das soluções desse problema é através do método de Ewald, no qual descreve-se o potencial em séries convergentes no espaço real e espaço recíproco. Além disso, a carga do íon é agora distribuída em uma curva gaussiana para otimizar os cálculos [58]. Como a solução do potencial de longo alcance é conhecida, nossa preocupação é escolher o melhor conjunto de potenciais de curto alcance. Este processo é semi-empírico, baseando-se na escolha de potenciais que já sugerem ser funcionais para a simulação das estruturas

que nos propomos. Após a escolha do potencial, geralmente se faz necessário ajustar os parâmetros que compõe o potencial estando de acordo com propriedades do sistema, tais como parâmetros de rede, constantes elásticas, pizoelectricidade e etc. Realizamos todos esses cálculos no software *GULP* versão 6.0.0. Este simulador baseia-se na minimização da energia da rede e, dentre os métodos de otimização, utilizamos o método de Newton-Raphson, no qual expande-se a energia em série de Taylor, faz-se a derivada em seguida e a iguala a zero para calcular o mínimo de energia. Após sucessivas iterações da Expressão 2.3.3 é possível encontrar O mínimo da energia, em que $g = \frac{\partial U(x)}{\partial x}$ é o vetor gradiente e $H = \frac{\partial^2 U(x)}{\partial^2 x}$ é a matriz hessiana.

$$\delta x = -H^{-1}g \quad (2.3.3)$$

A estrutura otimizada nos retorna o valor satisfatório de parâmetros de rede e de volume da célula unitária. As propriedades elásticas são calculadas de acordo com a Expressão 2.3.4 para as constantes elásticas. No caso do cálculo do bulk modulus (B) e shear modulus (S), foram realizados utilizando a definição de Hill em que se utiliza a média entre os valores calculados pela definição de Voight e Reuss [58]. Voight calcula ambos moduli através de uma combinação linear entre constantes elásticas, enquanto que Reuss calcula utilizando a constante de conformidade S_{ij} que é o inverso das constantes elásticas [59, 57].

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right) \quad (2.3.4)$$

Capítulo 3

Metodologia

A primeira etapa deste trabalho consistiu em identificar todas as possíveis perovskitas que poderiam ser simuladas. Para isso, fomos em busca dos $RNiO_3$ que já possuíam informações cristalográficas em bancos de dados. Encontramos dados cristalográficos para a maioria dos niquelatos ortorrômbicos na fase $Pnma$, com exceção para os niquelatos com cério, promécio, térbio e escândio.

Feito isso, identificamos que não havia publicações sobre simulação computacional do íon trivalente de níquel. Para além disso, não foram encontrados trabalhos com simulação estática com íons de praseodímio,disprósio, hólmio e túlio. Buscamos então parametrizar potenciais de curto alcance capazes de simular o íons supracitados. A técnica de parametrização utilizada foi a do ajuste empírico. Tal técnica consiste em ajustar manualmente os parâmetros dos potenciais de curto alcance até que propriedades (estruturais, elásticas, dielétricas e etc.) do material simulado esteja consistente com os valores encontrados nos bancos de dados cristalográficos. O fluxograma da Figura 3.1 ilustra o passo a passo da técnica do ajuste empírico.

Após simularmos toda a família de $RNiO_3$, aplicamos às simulações pressão interna e externa. A pressão interna é a pressão química que é devido ao tamanho do íon R . Quanto menor o raio iônico de R , maior será a pressão que este exercerá em seu ambiente local [48]. Os valores dos raios iônicos foram obtidos do trabalho de Shannon [60] para as terras-raras com número de coordenação VIII. A pressão externa é atuação da pressão hidrostática de 0 GPa a 15 GPa com passo de 1 GPa em todos os sistemas. A escolha deste intervalo de pressão hidrostática nos pareceu suficiente para as análises que nos propusemos a discutir. Foram feitas 192 simulações ao todo, um arquivo para cada unidade de pressão hidrostática. Analisamos os parâmetros de rede (a , b e c), o volume da célula unitária (V), a média dos comprimentos de ligação do sítio do níquel ($\langle Ni - O \rangle$), a média dos

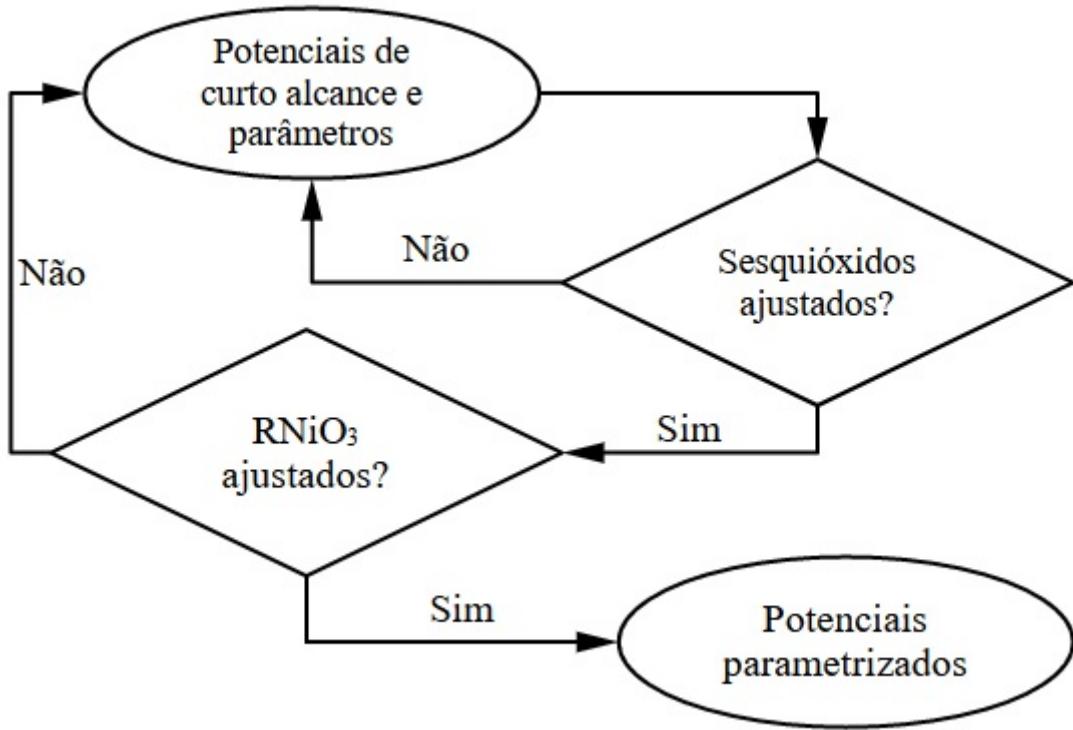


Figura 3.1: Fluxograma ilustrando os passos para o ajuste empírico dos potenciais

comprimentos de ligação do sítio dos terras-raras ($\langle R-O \rangle$), a média dos ângulos de ligação do sítio de níquel ($\langle Ni-O-Ni \rangle$) e o fator de tolerância de Goldschmidt (t). Este último é apresentado na Equação 3.0.1 e indica o grau de anisotropicidade do sistema. Quando $t = 1$ trata-se de um sistema cúbico e quanto menor é o valor de t mais anisotrópico é o sistema [33, 37, 41].

$$t = \frac{\langle R - O \rangle}{\langle Ni - O \rangle \sqrt{2}} \quad (3.0.1)$$

Por fim, analisamos as curvas das constantes elásticas, bulk modulii (B) e shear modulii (G) sob ambas as pressões na família de $RNiO_3$. A princípio, verificamos se os compostos eram mecanicamente estáveis segundo as condições descritas no trabalho de Mouhat e Couvert [61]. As Expressões 3.0.2 são as condições para a estrutura ortorrômbica. A última grandeza que calculamos e analisamos foi a razão entre B e S que, segundo o trabalho de Pugh [62], classifica o material quanto a sua plasticidade. Se $\frac{B}{G} < 1,75$ o material é considerado quebradiço, no caso contrário o material é considerado dúctil.

$$C_{11} > 0 \quad (3.0.2a)$$

$$C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0 \quad (3.0.2b)$$

$$C_{11}C_{22}C_{33} + 2C_{12}C_{13}C_{23} - C_{11}C_{23}^2 - C_{22}C_{13}^2 - C_{33}C_{12}^2 > 0 \quad (3.0.2c)$$

$$C_{44} > 0 \quad (3.0.2d)$$

$$C_{55} > 0 \quad (3.0.2e)$$

$$C_{66} > 0 \quad (3.0.2f)$$

Capítulo 4

Resultados e discussões

4.1 Escolha e obtenção dos potenciais de curto alcance

O ponto inicial para a escolha do potencial ideal é refletir sobre características químicas do material. A família de peroviskitas $RNiO_3$ apresenta caráter predominantemente iônico. Desta forma, a combinação do potencial de Buckingham[63] e o potencial de polarizabilidade iônica de Dick e Overhauser (Shell-model)[64] é um bom ponto de partida, visto que essa combinação é conhecida para simular cristais iônicos. A Equação 4.1.1 ilustra o potencial utilizado.

$$U_{ij}^{rede}(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \left(U_{Coulomb} + Ae^{-\frac{r_{ij}}{\rho}} - \frac{C}{r_{ij}^6} + \frac{1}{2}kr_{ij}^2 \right) \quad (4.1.1)$$

O potencial de Buckingham insere contribuições repulsivas no termo exponencial do potencial devido o princípio de exclusão de Pauli e insere contribuições atrativas devido forças de van der Walls no termo que apresenta o quociente r_{ij}^6 . Já o último termo do potencial é a contribuição do Shell-model qual insere os efeitos da polarizabilidade iônica separando o íon em duas partes: o caroço (núcleo) e casca (orbitais de valência). A interação entre as duas partes é descrita como um movimento harmônico o qual ilustra o fenômeno de polarização do íon, sendo seu valor o quociente entre a carga da casca (Y) ao quadrado e a constante harmônica (k), como mostra a Equação 4.1.2.

$$\alpha = \frac{Y^2}{k} \quad (4.1.2)$$

Tabela 4.1: Parâmetros do Buckingham e Shell-model para as estruturas ortorrômbicas de $RNiO_3$

Carga (e)	R = 3,00000	Ni = 3,00000	O = 1,36902
Potencial de Buckingham (<i>cutoff</i> 0 Å - 12 Å)			
Interaction	A (eV)	r (Å)	C (eV.Å ⁶)
$Pr_{core} - O_{shell}$ †	2016,70	0,3436	22,690
$Nd_{core} - O_{shell}$ [65]	1995,20	0,3430	22,590
$Sm_{core} - O_{shell}$ [65]	1944,44	0,3414	21,490
$Eu_{core} - O_{shell}$ [65]	1925,71	0,3403	20,590
$Gd_{core} - O_{shell}$ [65]	1885,75	0,3399	20,340
$Dy_{core} - O_{shell}$ †	1719,91	0,3387	17,850
$Y_{core} - O_{shell}$ [65]	1766,40	0,3385	19,430
$Ho_{core} - O_{shell}$ †	1699,91	0,3387	17,450
$Er_{core} - O_{shell}$ [65]	1739,91	0,3389	17,550
$Tm_{core} - O_{shell}$ †	1609,80	0,3385	16,140
$Yb_{core} - O_{shell}$ [65]	1649,80	0,3386	16,570
$Lu_{core} - O_{shell}$ [65]	1618,80	0,3385	19,270
$Ni_{core} - O_{shell}$ †	1629,82	0,2815	0,000
$O_{shell} - O_{shell}$ [66]	769,00	0,2660	27,987
Shell-model			
Interaction	Y (e)	k (eV.Å ⁻²)	
$O_{core} - O_{shell}$ [66]	-3,36902	157,96	

† Parâmetros ajustados neste trabalho.

No momento em que distinguimos o íon em casca e caroço, devemos levar em consideração que a carga total do íon será compartilhada entre essas duas partes. Sendo assim, a carga da casca é parametrizável de tal forma que a soma com a carga do caroço seja igual à carga do íon. Com isso, temos cinco termos parametrizáveis. São eles o Y , A , ρ , C e k . Buscamos então potenciais parametrizados que pudessem ser adaptados para a simulação da família de $RNiO_3$. O trabalho de *Minervini et al.* [65] apresenta potenciais de Buckingham para as interações dos R^{3+} com o O^{2-} , exceto para praseodímio, disprósio, hólmio e túlio. Parametrizamos os potenciais desses quatro íons seguindo o padrão baseado no trabalho de *Minervini et al.* [65]. Para validar o novo potencial parametrizado, simulamos satisfatoriamente os parâmetros de rede e o volume da célula unitária de seus sesquióxidos (R_2O_3). Em conjunto, utilizamos os potenciais de Buckingham para a interação $O^{2-} - O^{2-}$ e o Shell-model para o íon de oxigênio do trabalho de *Otsuka et al.* [66] por parecerem promissores para a simulação de materiais com certo grau de covalência

e por simular satisfatoriamente óxidos diatômicos. Por fim, ajustamos um potencial de Buckingham para a interação do íon trivalente de níquel com o íon de oxigênio baseado no trabalho de *Catlow et al.* [67] que apresenta um potencial de Buckingham para o íon bivalente de níquel. Com isso, é ilustrado na Tabela 4.1 o conjunto de potenciais utilizados neste trabalho.

Tabela 4.2: (a) Raios iônicos, parâmetros de rede (a , b , c) e volume da célula unitária (V) dos $RNiO_3$ ortorrômbicos simulados a 0 GPa. (b) Parâmetros de rede e volume da célula unitária dos sesquióxidos simulados com os novos potenciais parametrizados neste trabalho.

(a)

Perovskitas	Raios iônicos dos R^{3+} (\AA)[60]	a (\AA)		b (\AA)		c (\AA)		V (\AA^3)	
		Simul.	$\Delta(\%)$	Simul.	$\Delta(\%)$	Simul.	$\Delta(\%)$	Simul.	$\Delta(\%)$
$PrNiO_3$ [68]	1.126	5.450	1.41	7.688	0.86	5.436	0.36	227.8	2.66
$NdNiO_3$ [69]	1.109	5.444	1.13	7.673	0.84	5.425	0.71	226.6	2.70
$SmNiO_3$ [70]	1.079	5.430	0.20	7.638	0.99	5.398	1.33	223.9	2.54
$EuNiO_3$ [71]	1.066	5.423	0.60	7.620	1.11	5.382	1.67	222.4	2.19
$GdNiO_3$ [46]	1.053	5.417	1.25	7.603	1.22	5.366	2.01	221.0	1.96
$DyNiO_3$ [72]	1.027	5.388	2.33	7.550	1.21	5.298	1.44	215.5	0.27
$YNiO_3$ [73]	1.019	5.393	2.54	7.557	1.75	5.310	2.11	216.4	1.26
$HoNiO_3$ [73]	1.015	5.385	2.59	7.546	1.51	5.291	1.70	215.0	0.55
$ErNiO_3$ [73]	1.004	5.393	2.52	7.557	2.02	5.309	2.46	216.4	1.89
$TmNiO_3$ [38]	0.994	5.367	2.99	7.530	2.02	5.253	1.74	212.3	0.68
$YbNiO_3$ [38]	0.985	5.376	2.80	7.537	2.42	5.271	2.38	213.6	1.92
$LuNiO_3$ [73]	0.977	5.364	2.99	7.528	2.50	5.250	2.30	212.0	1.72

(b)

Sesquióxidos	a (\AA)		V (\AA^3)	
	Simul.	$\Delta(\%)$	Simul.	$\Delta(\%)$
Pr_2O_3 [74]	11.185	0.30	1399.476	0.90
Dy_2O_3 [75]	10.685	0.12	1219.965	0.37
Ho_2O_3 [76]	10.663	0.44	1212.440	1.32
Tm_2O_3 [77]	10.55	0.57	1174.395	1.72

Já na Tabela 4.2 apresenta-se o resultado das simulações. Nota-se para esse primeiro resultado que todos os $RNiO_3$ estudados foram satisfatoriamente simulados, visto que o erro dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária foram abaixo de 3% (Tabela 4.2(a)). Além disso, os mesmos parâmetros para os sesquióxidos foram simulados com erro abaixo de 2% (Tabela 4.2(b)). Temos então uma primeira indicação de que os po-

tenciais parametrizados encontrados na literatura são transferíveis e de que os potenciais que ajustamos para o Ni^{3+} e para os Pr^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} e Tm^{3+} são satisfatórios, possibilitando a continuidade do trabalho para as análises dos comprimentos de ligação, dos ângulos de ligação e das propriedades mecânicas dos $RNiO_3$ sob atuação das pressões.

4.2 Análise estrutural sob pressão química e hidrostática

A primeira análise realizada foi a atuação da pressão química sobre os parâmetros de rede, ilustrada na Figura 4.1. Considerando que a fase ortorrômbica $Pmna$ é uma pseudo-cúbica, a unidade dos parâmetros de rede pode ser descrita como a de perovskitas cúbicas ideais, onde $a \approx a_0\sqrt{2}$, $b \approx 2a_0$ e $c \approx a_0\sqrt{2}$, em que a_0 é o parâmetro da célula unitária cúbica [46, 78]. Nota-se que as estruturas tornam-se mais ortorrômbicas à medida que a pressão química aumenta. Tal comportamento é semelhante ao apresentado por Zhou *et al.* [48] para a estruturas com La^{3+} até o Gd^{3+} . É de suma importância comentar que as linhas contínuas ilustradas nos gráficos a partir deste ponto são somente para guiar os olhos do leitor.

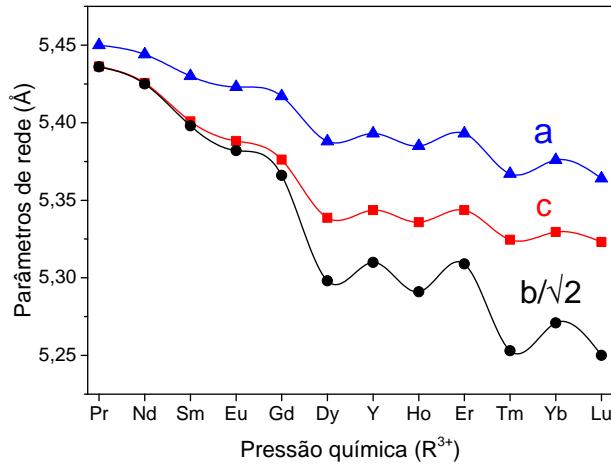


Figura 4.1: Dependência dos parâmetros de rede dos $RNiO_3$ ortorrômbicos sob pressão química.

Quando investigamos os parâmetros de rede (Figura 4.2(a)) e o volume da célula unitária (Figura 4.2(b)) sob pressão hidrostática, nota-se que há uma compressão linear dessas grandezas. Este comportamento também está de acordo com o que é reportado por Zhou *et al.* [48], sendo mais um indicativo validativo dos potenciais que parametrizamos e adaptamos para os $RNiO_3$.

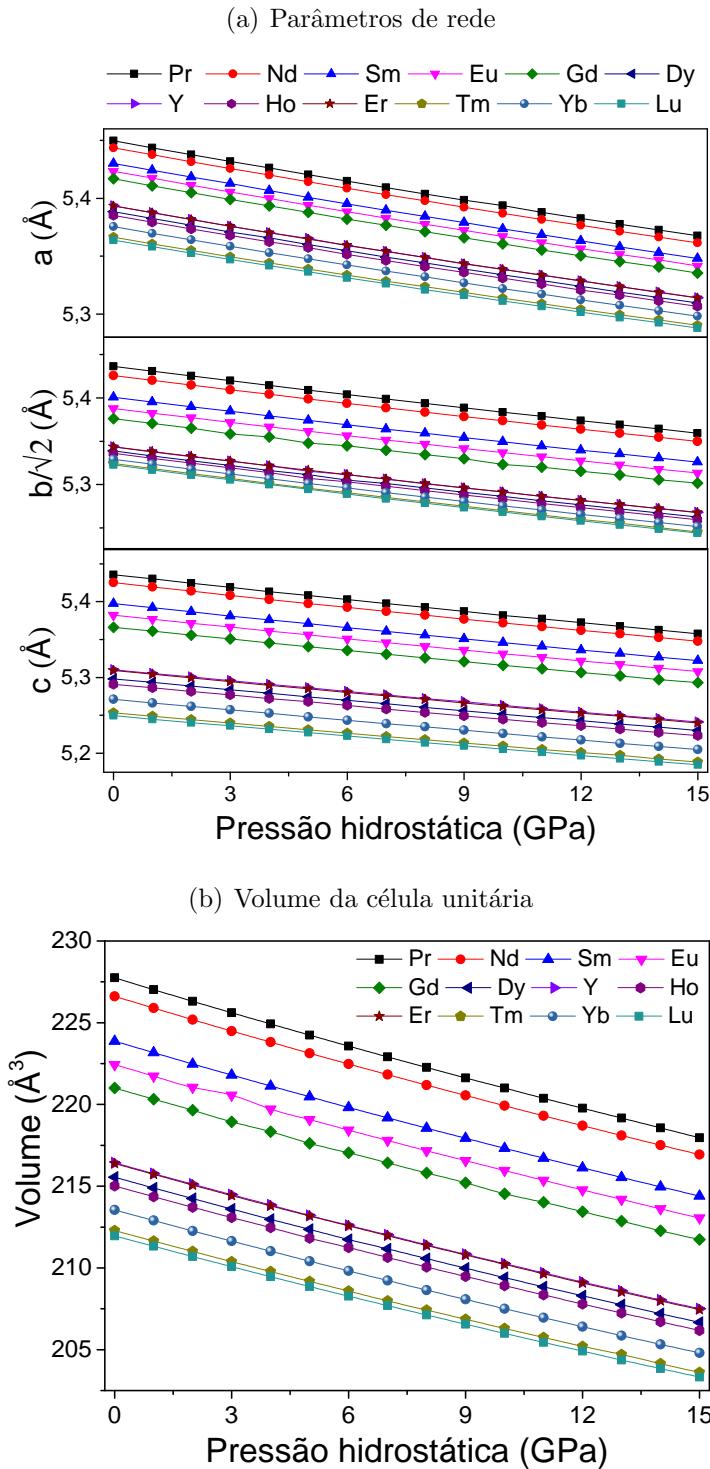


Figura 4.2: (a) Dependência dos parâmetros de rede da família de $RNiO_3$ e (b) do volume da célula unitária sob pressão hidrostática.

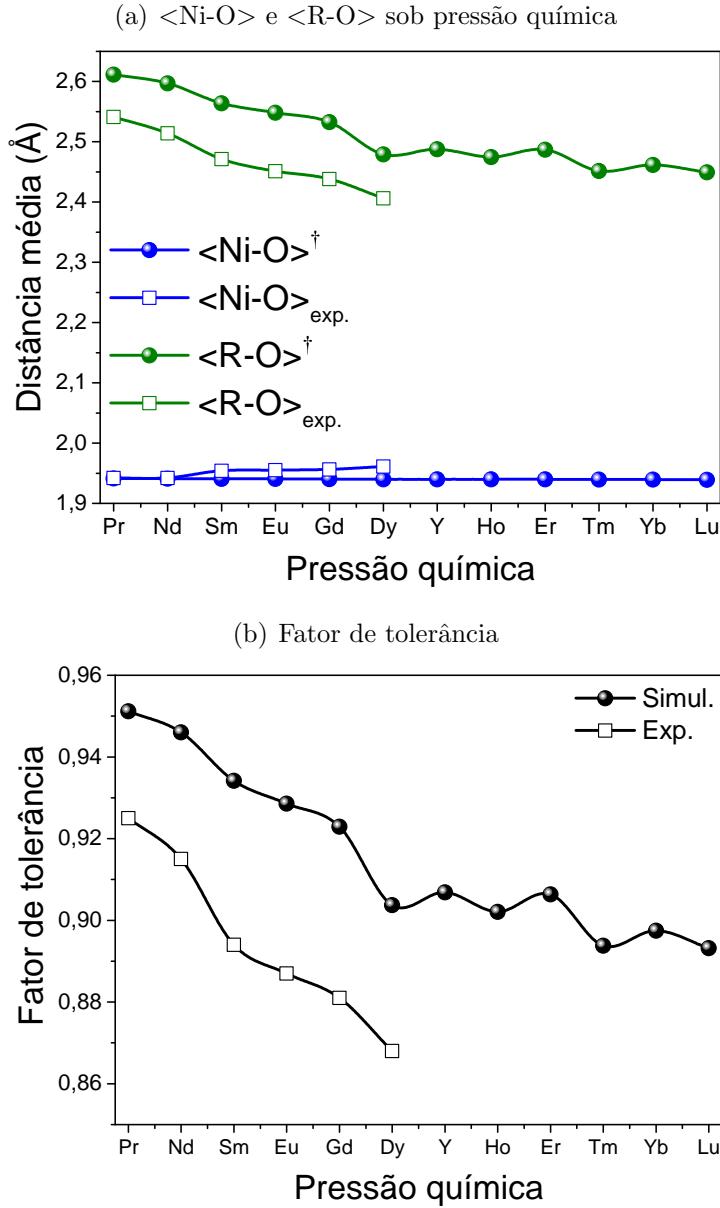


Figura 4.3: (a) Dependência do $\langle \text{Ni-O} \rangle$, $\langle \text{R-O} \rangle$, e (b) do fator de tolerância (t) em função da pressão química. Os valores experimentais foram retirados da referência [46]

Em seguida, analisamos os comprimentos de ligação nos sítios de Ni^{3+} e nos sítios de R^{3+} . A Figura 4.3(a) ilustra o comprimento de ligação médio do $\langle \text{R-O} \rangle$ e $\langle \text{Ni-O} \rangle$ sob a pressão química. Nota-se que ambos comprimentos de ligação médio decrescem. No caso do $\langle \text{Ni-O} \rangle$ o decréscimo é muito sutil. Tendo em vista o trabalho do Alonso *et al.* [46], nossas simulações estão qualitativamente de acordo. Para além dos comprimentos de ligação, a oscilação do fator de tolerância t (Equação 3.0.1) é semelhante ao apre-

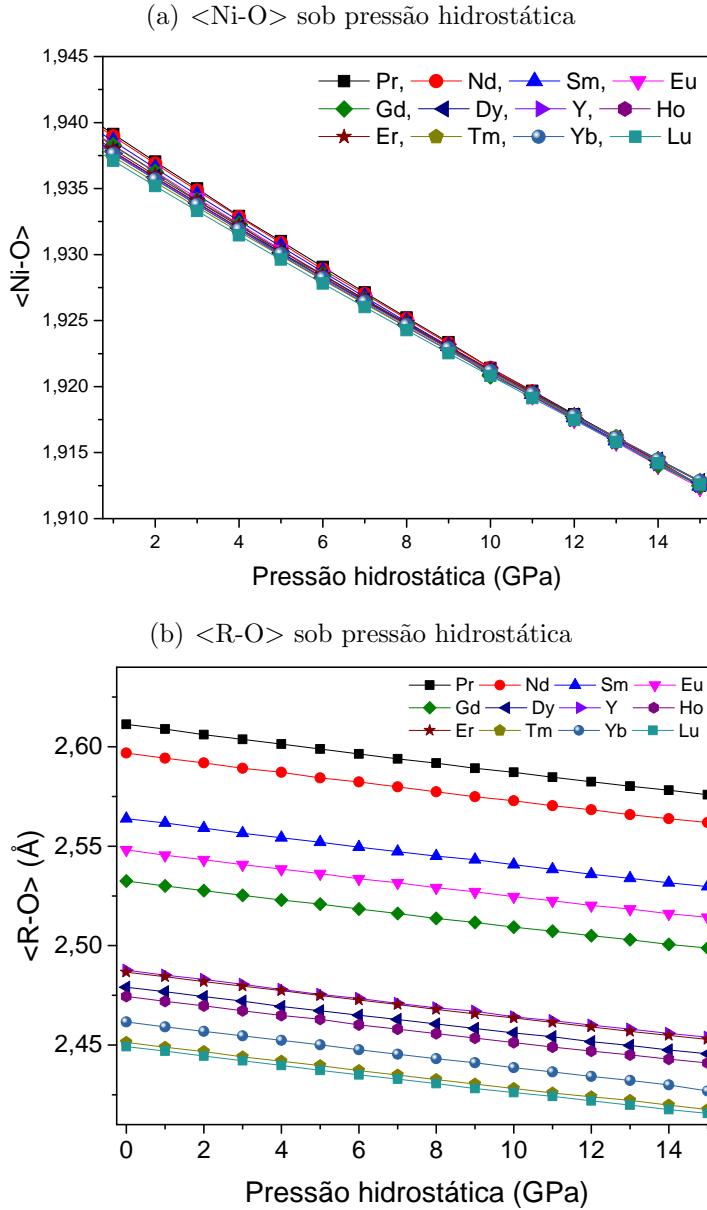


Figura 4.4: Comportamento decrescente do (c) $\langle \text{Ni-O} \rangle$ e do (d) $\langle \text{R-O} \rangle$ com o aumento da pressão hidrostática.

sentado por *Alonso et al.* [46] (Figura 4.3(b)), seguindo a tendência direta de aumento da anisotropia com a pressão química. Em seguida, nas Figuras 4.4(a) e 4.4(b) vemos o decréscimo do $\langle \text{Ni-O} \rangle$ e do $\langle \text{R-O} \rangle$, respectivamente, sob pressão externa. É evidente que a compressão vista na Figura 4.4(b) se assemelha à da Figura 4.2(b). Por outro lado, o $\langle \text{Ni-O} \rangle$ sob pressão hidrostática mostra uma tendência de saturação a partir de 10 GPa, levando todos os materiais ao mesmo valor de $\langle \text{Ni-O} \rangle$.

Em face dos dados apresentados, indicamos que o aumento da anisotropia converge com a compressão do $\langle R-O \rangle$. Esta compressão se assemelha com a compressão vista nos parâmetros de rede e volume sob pressão interna e externa. Já o $\langle Ni-O \rangle$ não parece estar sendo influenciado pelos efeitos da anisotropia. Este indicativo tem sustentação no trabalho de Medarde [37], o qual reporta que o octaedro NiO_6 comporta-se como um corpo rígido. Isso nos leva à ideia de que o principal mecanismo de balanceamento das distorções anisotrópicas é o ângulo de ligação.

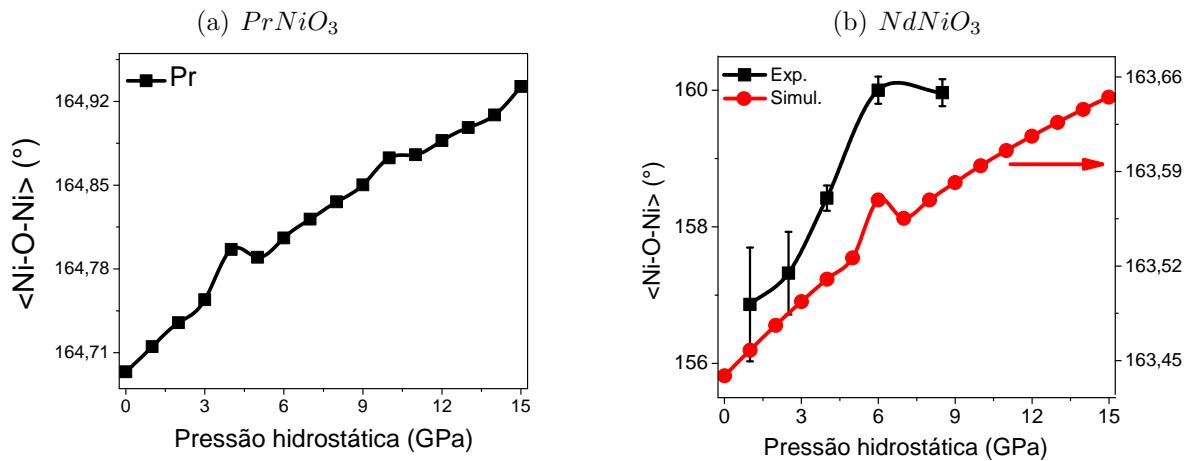


Figura 4.5: Comportamento dos ângulos de ligação sob pressão hidrostática das estruturas (a) $PrNiO_3$ e (b) $NdNiO_3$. Os dados experimentais do $NdNiO_3$ foram retirados da referência [51].

Podemos observar da Figura 4.5 até a Figura 4.10, em geral, a expansão do $\langle Ni-O-Ni \rangle$ com o aumento da pressão hidrostática. Porém, é curioso observar que a partir do $GdNiO_3$ o $\langle Ni-O-Ni \rangle$ começa a apresentar um comportamento não-linear. Para o $TmNiO_3$, o $YbNiO_3$ e o $LuNiO_3$ é evidente o ponto de máximo da curva, o que nos leva a conclusão que o ponto crítico é inversamente proporcional ao tamanho do íon R^{3+} . Essa tendência do $\langle Ni-O-Ni \rangle$ contrair a partir de um determinado tamanho de íon e após uma pressão crítica (que também é dependente do tamanho do íon) pode estar relacionada ao trabalho de *Cheng et al.* [79] no qual discute-se que a T_{MI} é pouco sensível à ação da pressão externa para os $RNiO_3$ com íons R pequenos. Essa relação é justificada sabendo que a contração do ângulo de ligação reduz o recobrimento entre os orbitais Ni-3d e O-2p [33].

Partindo de uma visão exclusivamente estrutural, descobrimos que o comportamento não-linear do $\langle Ni-O-Ni \rangle$ é devido ao ângulo Ni-O₂-Ni e que começa a contrair a partir

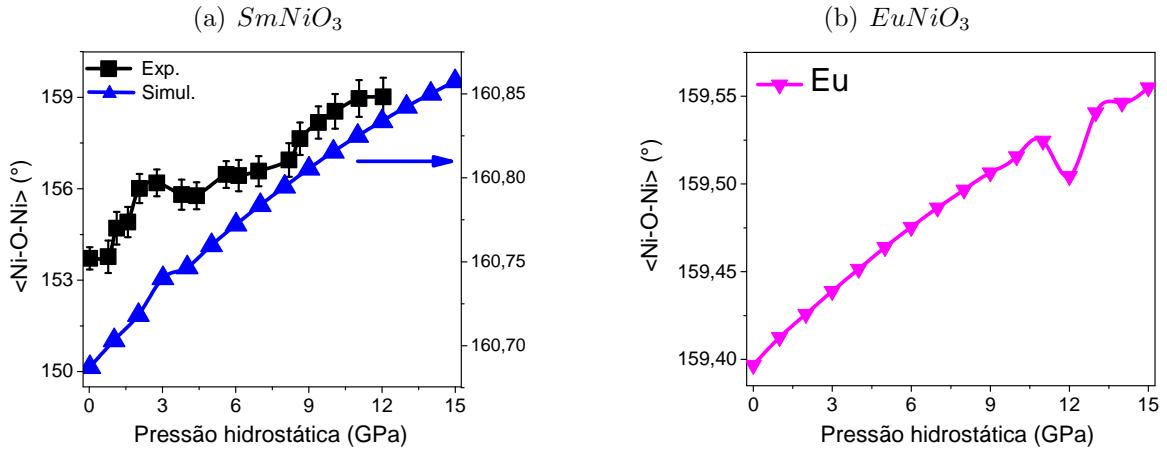


Figura 4.6: Comportamento dos ângulos de ligação sob pressão hidrostática das estruturas (a) SmNiO_3 e (b) EuNiO_3 . Os dados experimentais do SmNiO_3 foram retirados da referência [52].

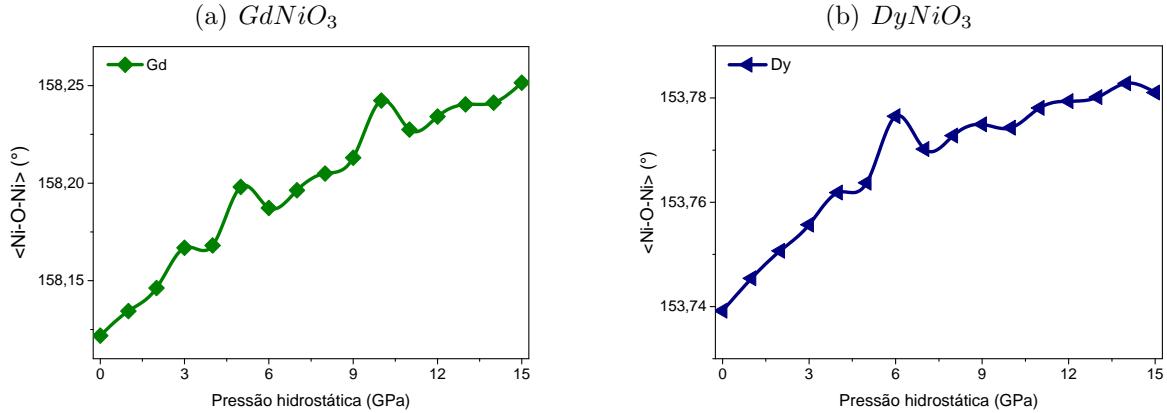


Figura 4.7: Comportamento dos ângulos de ligação sob pressão hidrostática das estruturas (a) GdNiO_3 e (b) DyNiO_3 .

do GdNiO_3 . Exemplificamos na Figura 4.11 a expansão do ângulo para o NdNiO_3 e a contração para o TmNiO_3 . Tal contração ocorre devido à atração do íon R^{3+} na direção do primeiro vizinho perpendicular ao plano (121), ilustrado na Figura 4.12. Isso mostra também a resposta do ângulo de ligação aos efeitos da anisotropia.

Ainda acerca das Figuras 4.5 até 4.10, notamos que algumas flutuações estão de acordo com transições de fases induzidas por pressão observadas experimentalmente. Para o PrNiO_3 , a flutuação vista em 4 GPa (Figura 4.5(a)) está relacionada com a transição estrutural ortorrômbica-romboédrica[48]. A mesma transição estrutural é relacionada à

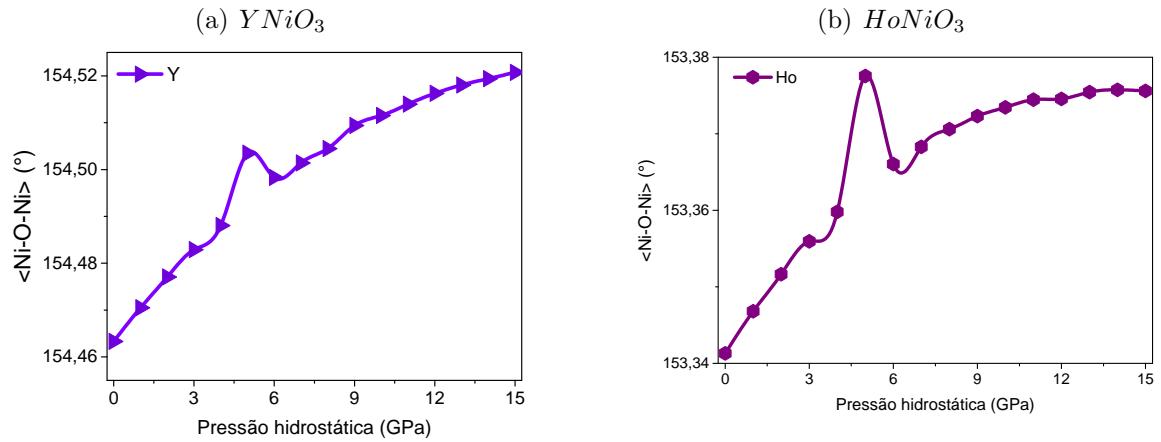


Figura 4.8: Comportamento dos ângulos de ligação sob pressão hidrostática das estruturas (a) $YNiO_3$ e (b) $HoNiO_3$.

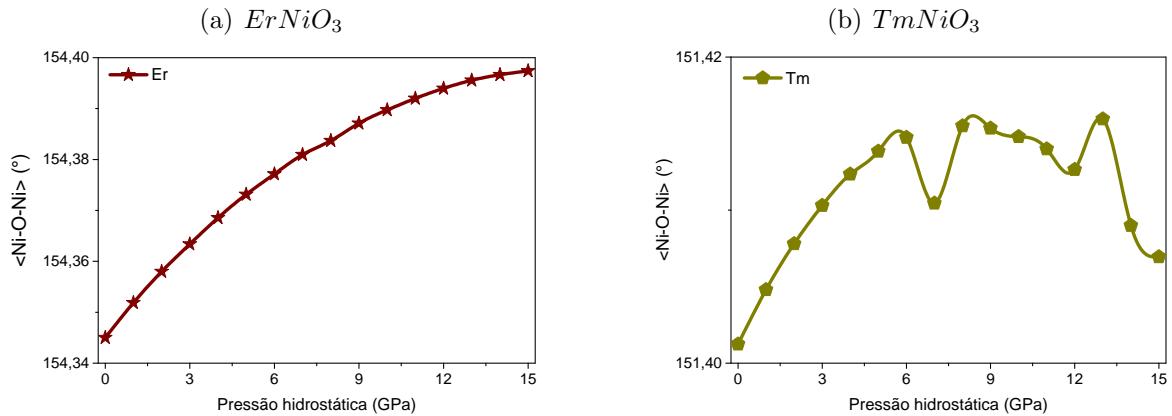


Figura 4.9: Comportamento dos ângulos de ligação sob pressão hidrostática das estruturas (a) $ErNiO_3$ e (b) $TmNiO_3$.

flutuação em 6 GPa [51] para o $NdNiO_3$ (Figura 4.5(b)). Já para o $SmNiO_3$ (Figura 4.6(a)), a flutuação em 3 GPa pode ter relação com a metalização induzida por pressão observada experimentalmente em 2,5 GPa [52]. Por fim, a flutuação vista em 12 GPa para o $EuNiO_3$ (Figura 4.6(b)) pode ter ligação com a transição magnética para não magnética vista experimentalmente em 10,5 GPa [40]. Sabemos também que compostos como o $SmNiO_3$ e $EuNiO_3$ apresentam mais de uma transição de fase induzida por pressão [52, 40]. Com tudo isso, é plausível indicar a possibilidade de que todas as flutuações mostradas nas curvas do $\langle \text{Ni-O-Ni} \rangle$ sejam relacionadas com transições de fase

induzidas por pressão.

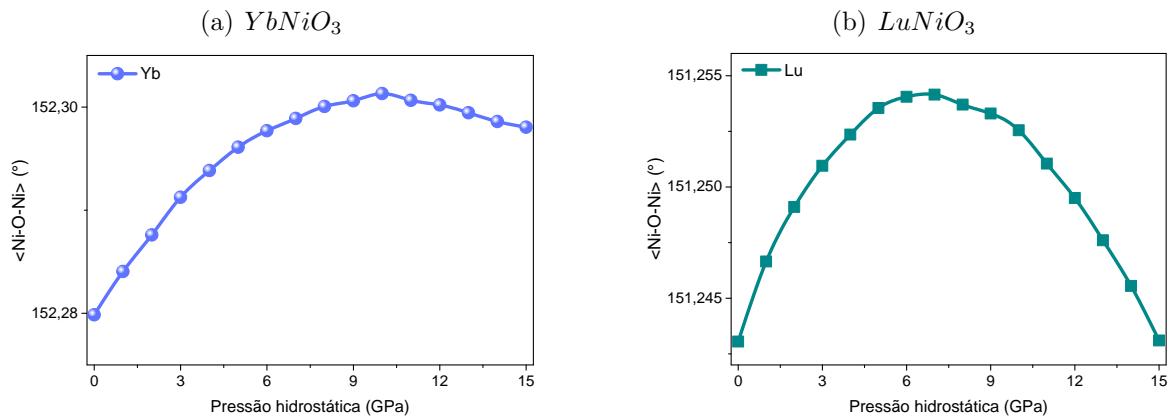


Figura 4.10: Comportamento dos ângulos de ligação sob pressão hidrostática das estruturas (a) $YbNiO_3$ e (b) $LuNiO_3$.

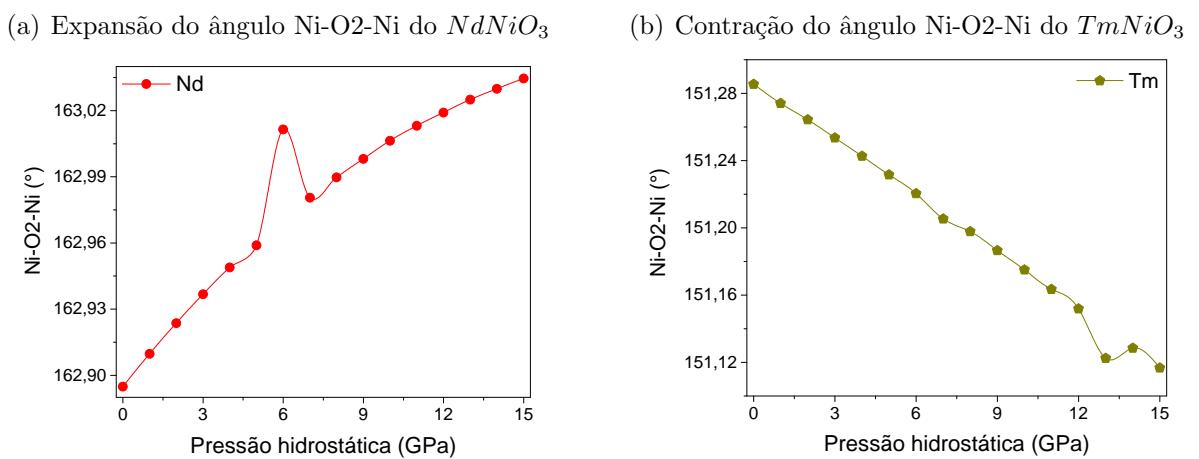


Figura 4.11: Linearidade do ângulo Ni-O₂-Ni sob pressão hidrostática para as estruturas (a) $NdNiO_3$ e (b) $TmNiO_3$.

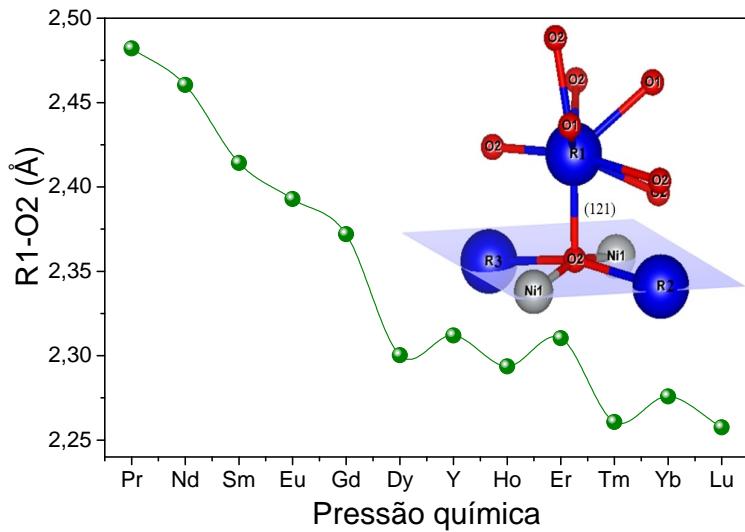


Figura 4.12: Evolução do comprimento de ligação R1-O2 na direção perpendicular ao plano (121) em função da pressão química.

4.3 Propriedades mecânicas sob pressão química e hidrostática

Nesta seção trataremos dos valores simulados de constantes elásticas, bulk modulus e shear modulus. Importante salientar o ineditismo desses dados para esses materiais. A Tabela 4.3 mostra os valores das 9 constantes elásticas à pressão ambiente para cada $RNiO_3$.

Tabela 4.3: Variação das constantes elásticas sob pressão química à 0 GPa.

Perovskitas	Constantes elásticas (10^1 GPa)								
	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
$PrNiO_3$	54.18	25.77	12.14	42.12	25.99	56.31	21.37	7.78	24.07
$NdNiO_3$	53.57	25.90	12.80	42.36	26.09	56.12	20.90	7.88	23.95
$SmNiO_3$	52.29	26.19	14.28	42.86	26.35	55.90	19.83	8.09	23.64
$EuNiO_3$	51.79	26.32	14.98	43.12	26.51	55.96	19.36	8.20	23.50
$GdNiO_3$	51.30	26.41	15.65	43.24	26.67	55.98	18.81	8.26	23.30
$DyNiO_3$	50.33	26.52	17.75	43.28	27.32	56.58	16.90	8.33	22.39
$YNiO_3$	50.49	26.54	17.42	43.40	27.22	56.51	17.28	8.37	22.61
$HoNiO_3$	50.30	26.51	17.92	43.24	27.38	56.66	16.72	8.32	22.27
$ErNiO_3$	50.35	26.52	17.48	43.29	27.21	56.43	17.14	8.33	22.53
$TmNiO_3$	50.35	26.42	18.74	43.01	27.70	57.15	15.89	8.25	21.67
$YbNiO_3$	50.28	26.47	18.38	43.12	27.55	56.91	16.25	8.29	21.96
$LuNiO_3$	50.51	26.43	18.79	43.06	27.73	57.23	15.89	8.26	21.63

O princípio desta discussão é verificar se os compostos são mecanicamente estáveis. Na Tabela 4.4 apresentamos que as condições estabelecidas por Mouhat e Coubert [61] foram satisfeitas.

Tabela 4.4: Cálculo da estabilidade mecânica dos $RNiO_3$ à 0 GPa.

Perovskitas	Condições de Mouhat e Coubert [61]					
	Eq. 3.0.2a	Eq. 3.0.2b	Eq. 3.0.2c	Eq. 3.0.2d	Eq. 3.0.2e	Eq. 3.0.2f
$PrNiO_3$	54,18	1617,97	64564,51	21,37	7,78	24,07
$NdNiO_3$	53,57	1598,42	63597,05	20,90	7,88	23,95
$SmNiO_3$	52,29	1555,23	61600,92	19,83	8,09	23,64
$EuNiO_3$	51,79	1540,44	61034,42	19,36	8,20	23,50
$GdNiO_3$	51,30	1520,72	60096,86	18,81	8,26	23,30
$DyNiO_3$	50,33	1474,97	57973,27	16,90	8,33	22,39
$YNiO_3$	50,49	1486,89	58613,99	17,28	8,37	22,61
$HoNiO_3$	50,30	1472,19	57835,01	16,72	8,32	22,27
$ErNiO_3$	50,35	1476,34	58031,77	17,14	8,33	22,53
$TmNiO_3$	50,35	1467,54	57561,25	15,89	8,25	21,67
$YbNiO_3$	50,28	1467,41	57587,00	16,25	8,29	21,96
$LuNiO_3$	50,51	1476,42	57995,05	15,89	8,26	21,63

Em seguida, podemos notar que três constantes (C_{11} , C_{44} e C_{66}) tendem a se tornar mais flexíveis com a pressão química. Além dessas, a C_{33} também decresce, porém, a partir do $DyNiO_3$ a constante começa a se enrijecer. Esse enrijecimento está conectado com o aumento da incompressibilidade na direção do eixo cristalográfico c que está relacionado com a contração do ângulo Ni-O2-Ni vista na seção anterior.

Outra análise importante é sobre a incompressibilidade linear que é discutida olhando os valores de C_{11} , C_{22} e C_{33} . Notamos que C_{11} e C_{33} são mais incompressíveis que o C_{22} . Para além disto, a constante elástica compressível é a C_{55} . Tudo que foi dito até agora nos leva à análise de que a deformação linear mais provável ocorre na direção do eixo b e a deformação de cisalhamento mais provável ocorre no plano (010), indicando que o parâmetro de rede b e o ângulo γ são os mais sensíveis à variações estruturais por conta de forças externas. Utilizando a Figura 4.13 como base, podemos notar que o aumento do parâmetro b e do ângulo γ levaria a fase ortorrômbica dos $RNiO_3$ para a fase romboédrica do $LaNiO_3$. Podemos notar ainda que a pressão química contribui para dificultar a transição de fase, pois as constantes C_{22} e C_{55} enrijecem. Portanto, as constantes elásticas nos sinalizam a transição estrutural induzida por pressão discutidas na seção anterior.

Com relação às constantes elásticas sob pressão hidrostática, todas as constantes en-

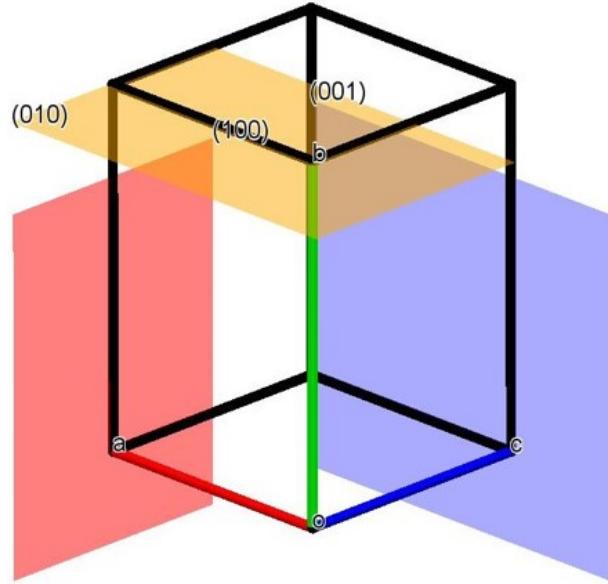
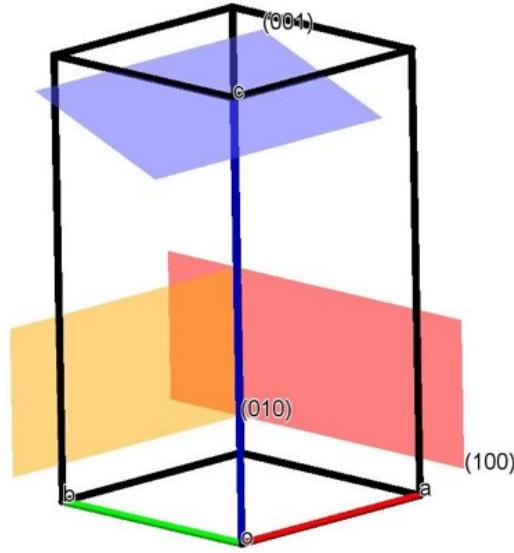
(a) Planos no $RNiO_3$ ortorrômbico(b) Planos no $RNiO_3$ romboédrico

Figura 4.13: Planos (100), (010) e (001) das simetrias (a) ortorrômbica e (b) romboédrica para os $RNiO_3$.

rijecem (ver Figura 4.14), contudo, a constante C_{33} apresenta uma peculiaridade. Os compostos com $R \geq R_{Gd}$ tendem a enrijecer mais rapidamente. Isto aparenta estar relacionado com o contração do ângulo Ni-O₂-Ni, a qual decresce o $\frac{dC_{33}}{dP_{ext}}$ para estruturas com $R \leq R_{Gd}$. Uma hipótese é que a estabilidade da estrutura ortorrômbica com íon R pequeno pode estar associada com a contração lantanídea, pois o tamanho do íon implica

em menos estresse na estrutura.

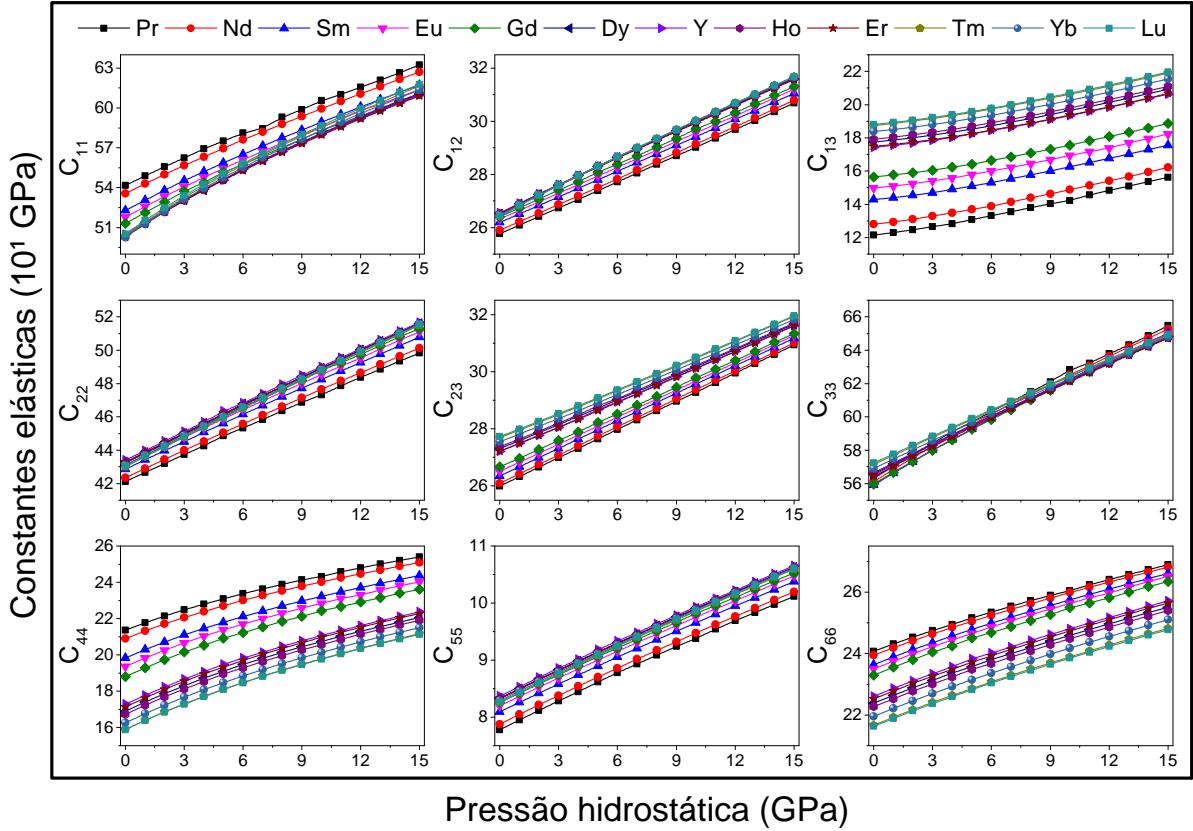


Figura 4.14: Variação das constantes elásticas em função da pressão hidrostática

A última análise que fizemos quanto as propriedades mecânicas foi sobre o bulk (B) e o shear (G) modulii. Podemos observar que ambos modulii enrijecem sob pressão hidrostática (ver Figuras 4.15(a) e 4.15(b)), porém, sob a perspectiva da pressão química, notamos que íons menores tem mais facilidade para mudar sua forma (menor shear modulus) e mais dificuldade para deformar seu volume (maior bulk modulus). De toda forma, quando comparamos os modulii, notamos que o bulk é mais que o dobro do shear. Portanto, sistemas como o $PrNiO_3$ e o $NdNiO_3$ possuem transição estrutural induzida por baixa pressão (4-6 GPa) [48, 37].

Já a Figura 4.16 mostra que a razão $\frac{B}{G}$ aumenta com a pressão hidrostática e também aumenta com a pressão química. Nota-se que todas as estruturas são dúcteis de acordo com o limite de Pugh[62] ($\frac{B}{G} > 1,75$). É curioso notar que o $PrNiO_3$ e o $NdNiO_3$ apresentam um mínimo local na região que é conhecida como a transição de fase ortorrômbica-romboédrica. Podemos notar que para o caso dos $SmNiO_3$, $EuNiO_3$ e $GdNiO_3$ o ponto

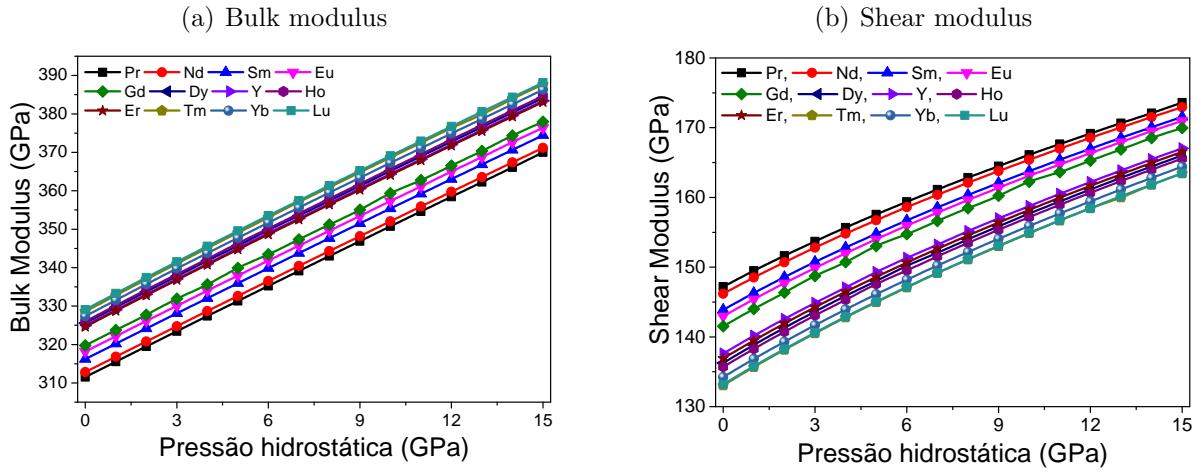


Figura 4.15: (a) Bulk (B) e (b) shear (G) moduli da família $RNiO_3$ sob pressão hidrostática.

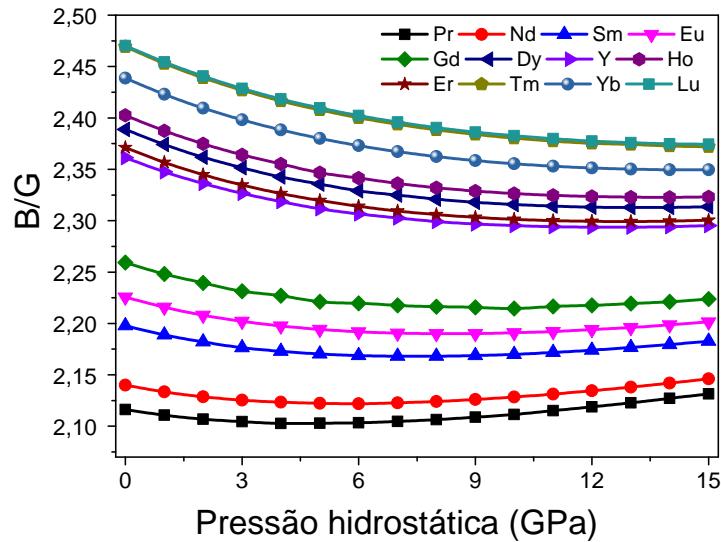


Figura 4.16: Razão B/G para a família $RNiO_3$ sob pressão hidrostática.

crítico é próximo do intervalo de pressão hidrostática que utilizamos. A literatura menciona que o $SmNiO_3$ [52] e o $EuNiO_3$ [53] podem alcançar a transição de fase estrutural a partir de $P_{ext} > 20$ GPa. Com isso, sugerimos que a presença de um mínimo local na curva do $\frac{B}{G}$ sob pressão hidrostática indica transição de fase estrutural e que esse ponto no qual a pressão induz a transição aumenta com a pressão química.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

5.1 Conclusões

Nesta tese desenvolvemos um conjunto de potenciais parametrizados para o $Pr^{3+} - O^{2-}$, $Dy^{3+} - O^{2-}$, $Ho^{3+} - O^{2-}$, $Tm^{3+} - O^{2-}$ e $Ni^{3+} - O^{2-}$. Esses potenciais se mostraram promissores quanto à transferibilidade, visto que foi possível simular os sesquióxidos dos terras-raras mencionados anteriormente. Em conjunto de potenciais da literatura relacionada, foi possível simular toda a família de $RNiO_3$ ($R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, e Lu$). Mostramos que os potenciais da literatura podem ser considerados adaptáveis e transferíveis, pois foi possível de simular os parâmetros de rede e o volume da célula unitária satisfatoriamente, assim como os comprimentos médio de ligação ($\langle Ni-O \rangle$ e $\langle R-O \rangle$) e o fator de tolerância. Todos sob pressão hidrostática e química. Nossa simulação conseguiu explicar fenômenos experimentais, tais como o tratamento como corpo rígido para o octaedro NiO_6 .

Com relação aos ângulos de ligação $\langle Ni-O-Ni \rangle$, observamos um comportamento não-linear sob pressão hidrostática para os materiais com $R \leq R_{Gd}$. Este comportamento está associado com a contração do ângulo Ni-O₂-Ni. A expansão e, em seguida a contração do $\langle Ni-O-Ni \rangle$, é um bom indicativo que simulamos a baixa sensitividade de variação do T_{MI} sob pressão externa para $RNiO_3$ com R pequenos. Além disso, verificamos que flutuações existentes no $\langle Ni-O-Ni \rangle$ sob pressão hidrostática podem indicar pontos onde há transições induzidas por pressão, seja estrutural, condutiva ou magnética.

Este trabalho apresentou as propriedades elásticas e plásticas dessa família com ineditismo. Mostramos que todos os compostos são mecanicamente estáveis e são dúcteis. Identificamos a contração do Ni-O₂-Ni na forma como a constante C_{33} se apresentou sob pressão hidrostática. Vimos que a constante C_{55} é a menor das constantes e que a cons-

tante C_{22} é a menor entre as constantes que nos informa sobre compressibilidade linear. Isso, somado com os pontos críticos encontrados na curva de $\frac{B}{G}$ sob pressão hidrostática para o $PrNiO_3$ e $NdNiO_3$, indicam a possibilidade da transição de fase estrutural ortorrômbica-romboédrica e nos leva a crer que a contração lantanídea pode contribuir para dificultar tal transição de fase.

5.2 Perspectivas

- Estudar a transferibilidade dos potenciais desenvolvidos neste trabalho para torná-los universais;
- Investigar a mesma família de niquelatos utilizando a técnica de dinâmica molecular e analisar os efeitos sob temperatura;
- Verificar as transições induzidas por pressão através de simulação quântica;
- Inspirar a sintetização de niquelatos, tais como o $TbNiO_3$, que pode elucidar ainda mais o motivo da contração do ângulo Ni-O₂-Ni;
- Relizar medidas de elasticidade e plasticidade nos $RNiO_3$, a fim de confirmar os dados e análises apresentados neste trabalho.

Parte II

**Simulação e estudo teórico dos
ambientes do íon Eu^{3+} em vidro de
aluminioossilicato**

Capítulo 6

Fudamentação teórica

6.1 Aluminossilicatos dopados com íons terras-raras

Vidros de sílica dopados com íons terras-raras são objetos de estudo para o desenvolvimento de dispositivos ópticos em geral (lasers, amplificadores ópticos, sensores) devido, por exemplo, a sua boa estabilidade química, alta resistência térmica e baixo índice não-linear, além de serem vantajosos financeiramente [4, 6, 7, 80, 81, 82]. Suas propriedades mecânicas enquanto material do tipo quebradiço também são objetos de estudo em desenvolvimento de para-brisas de aeronaves, por exemplo [83, 84]. A respeito da luminescência, essa resposta em sistemas dopados com íons terras-raras está ligada à forma como o íon terra-rara se estrutur na matriz, seja matriz cristalina ou vítreo. Segue uma rápida revisão bibliográfica a respeito da luminescência em vidros com íons terras-raras. *Monteil et al.* [81] publicaram um trabalho experimental e computacional no qual os autores observam que o alumínio atrasa o mecanismo de desidroxilação no vidro e causa um efeito de *anti-quenching*, aumentando a eficiência luminescente do material, através de uma modificação que este causa na estrutura local do íon terra-rara. O mesmo fenômeno de *anti-quenching* é observado por *Qiao et al.* [6] no vidro de silício dopado com Nd^{3+} e co-dopado com alumínio e também verifica-se que o efeito está ligado com uma modificação que o alumínio causa na estrutura local do Nd^{3+} .

Bidault et al. [5] desenvolvem um potencial interatômico adaptativo simples para reproduzir o fenômeno de separação de fases no sistema binário $MgO - SiO_2$. É a primeira vez, usando a técnica de dinâmica molecular, que nano partículas (NP) tão grandes são formadas neste sistema, com uma tendência de composição. Seguindo a mesma temática, *Ben Slimen et al.* [7] produziram e simularam por dinâmica molecular o vidro de $SiO_2 - P_2O_5$ dopado com Eu^{3+} , propondo uma interpretação sobre o papel do fósforo

na estruturação do ambiente do íon terra-rara e explicando a origem dos dois tipos de sítios que foram distinguidos por medidas de excitação seletiva à laser e por dinâmica molecular. Por fim, *Turlier et al.* [4] simularam por dinâmica molecular o $MgO - SiO_2$ dopado com $R = Eu$ e Er , utilizando o potencial desenvolvido no trabalho de *Bidault et al.* [5] e discutiram em detalhes a estrutura e propriedades compostionais de NPs de silicato de magnésio dopadas com R , bem como os ambientes locais dos R . A estratégia em agrupar os íons terras-raras em nano partículas de óxidos no vidro visa aumentar a eficiência luminescente do material. Segue, portanto, que a junção de NPs de terra-rara com a codopagem do alumínio no vidro pode gerar uma alta eficiência luminescente no sistema aumentando seu potencial para desenvolvimento de dispositivos ópticos. É importante salientar que será necessário parametrizar um novo potencial interatômico que permita simular a codopagem de alumínio no vidro utilizando como base o potencial desenvolvido por *Bidault et al.* [5].

Uma estratégia para estudar a luminescência de materiais contendo íons terras-raras é através da teoria de campo cristalino, a qual relaciona a forma como o íon terra-rara se insere no meio químico com o fenômeno luminescente. A inserção do Eu^{3+} para realizar esse estudo é muito conveniente, visto que este íon apresenta peculiaridades a respeito de seus níveis de energia que o faz ser conhecido como uma sonda espectroscópica [85]. Temos alguns exemplos da funcionalidade dos cálculos de campo cristalino em vidro. *Bezerra et al.* [3] investigaram pela primeira vez o efeito do campo cristalino em vidro dopado com terra-rara. Outro estudo que buscou estudar o efeito de campo cristalino em vidros foi publicado por *Lavin et al.* [86] em que investigam a formação de micro cristais de terra-rara dopados em vidros de fluorzirconato e propõem um modelo geométrico da estrutura local após análise do efeito do campo cristalino. *Lima et al.* [87], simularam por dinâmica molecular o vidro de $Eu_2O_3 - PbO - SiO_2$ dopado com Eu^{3+} e analisam a formação de cristais do óxido de terra-rara na matriz vítreia relacionando cálculo de modelos de campo cristalino com dados experimentais.

Esses trabalhos são a base deste estudo, ainda em andamento, em que estamos em busca de compreender em detalhes a natureza do ambiente no qual os íons terras-raras estão integrados e como esses ambientes estão estruturados.

6.2 Dinâmica molecular

Neste tipo de simulação, estamos interessados em entender a evolução de um sistema no tempo sob alguma força, temperatura ou pressão. As bases da dinâmica envolvem as

equações de movimento newtonianas, na qual a força é proporcional à derivada segunda da posição da partícula no tempo. Além disso, tratando somente de forças conservativas, sabe-se que a força é o negativo do gradiente de um potencial. Considerando um sistema com N átomos, a força total vai ser o somatório das forças interatômicas dos pares de átomos. Compreendendo que a simulação é discreta, o instante de cada passo (Δt) deve ser pequeno de tal forma que a força entre dois instantes permaneça constante. Sendo assim, um dos algoritmos mais utilizados para resolver esse tipo de problema é o método de Störmer-Verlet [88], no qual expande-se a equação da posição (r) em série de Taylor até terceira ordem em dois instantes: $t + \Delta t$ e $t - \Delta t$. Isso nos leva às Equações 6.2.1a e 6.2.1b.

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \vec{F}_i(t) \quad (6.2.1a)$$

$$\vec{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t}(\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)) \quad (6.2.1b)$$

Porém, nota-se que não é possível conhecer a posição e a velocidade para um mesmo t no mesmo instante. Para corrigir isso, é necessário isolar $\vec{r}_i(t - \Delta t)$ na Equação 6.2.1b e substituir na Equação 6.2.1a. Dessa forma iremos obter uma nova equação para $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ que é a Equação 6.2.2a. Substituindo novamente em 6.2.1b conseguimos encontrar a Equação 6.2.2b que pode ser reescrita em termos somente das velocidades e forças utilizando novamente a Equação 6.2.2a, chegando assim na Equação 6.2.2c.

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \vec{F}_i(t) \quad (6.2.2a)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \frac{1}{\Delta t}(\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t)) + \frac{\Delta t}{2m_i} \vec{F}_i(t + \Delta t) \quad (6.2.2b)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i}(\vec{F}_i(t) + \vec{F}_i(t + \Delta t)) \quad (6.2.2c)$$

As Equações 6.2.2a e 6.2.2c são as variações que compõe o método Velocity-Störmer-Verlet [89]. O algoritmo inicia-se com $\vec{F}_i(0)$ a partir das posições iniciais $\vec{r}_i(0)$ dos íons que compõe a rede cristalina ou posições aleatórias tratando-se de vidro. Em seguida as posições $\vec{r}_i(t + \Delta t)$, as forças $\vec{F}_i(t + \Delta t)$ são calculadas a partir dessas posições e por fim as velocidades $\vec{v}_i(t + \Delta t)$ são determinadas. Essa é a rotina da simulação. É interessante comentar que as velocidades iniciais $\vec{v}_i(0)$ são encontradas através da distribuição de Maxwell-Boltzmann considerando a energia cinética a energia do teorema de equipartição. Baseados nisso, podemos expressar a temperatura em função das velocidades do sistema,

ilustrado na Equação 6.2.3.

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \vec{v}_i^2 \quad (6.2.3)$$

Nesse ponto é interessante comentar que controlamos a temperatura e a pressão através do termostato e do barostato de Nosé-Hoover [90, 91]. Estamos tratando então de um ensemble grand canônico do tipo *NPT*. O princípio de Nosé-Hoover é pôr o sistema em banho térmico ou de pressão e com isso adicionar um termo de fricção para o controle da temperatura e outro para o controle da pressão. Esse termo de fricção varia no tempo de forma a manter a temperatura ou a pressão desejada.

Com relação ao potencial que vão estar relacionados diretamente com a força entre os íons na simulação, são potenciais interatônicos da mesma natureza dos que são utilizados na simulação estática e, portanto, estão na forma da Expressão 2.3.1. Mesmo neste trabalho para simulação do vidro de aluminossilicato, foi suficiente considerar apenas potenciais de dois corpos. Utilizamos o potencial desenvolvido por *Pedone et al.* [92] (Expressão 6.2.4) que já mostrou ser útil, em conjunto com as modificações propostas por Bidault el al. [5], para simular separação de fase em vidros de sílicas binárias. O potencial é a soma do potencial de coulomb, potencial de Morse [93] e um termo corretivo de repulsão. Temos nesse caso os parâmetros ajustáveis D_{ij} , a_{ij} , r_0 e C_{ij} . Há uma mudança a respeito do método de convergência da força coulombiana. Bidault el al. [5] mostraram que utilizar o método de Wolf [94] é mais eficiente para simular vidros com o potencial de *Pedone et al.* do que utilizar o método de Ewald. Wolf negligencia o termo do espaço recíproco com a justificativa de que as interações coulombianas só são relevantes à curtas distâncias.

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^n \left(U_{Coulomb} + D_{ij} \left(1 - e^{(-a_{ij}(r_{ij}-r_0))} \right)^2 - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^{12}} \right) \quad (6.2.4)$$

Todas as simulações de dinâmica molecular foram realizadas utilizando o simulador LAMMPS. Esse software foi desenvolvido na década de 90 por um projeto de pesquisa liderado por S. Plimpton [95] e se tornou referência para simulação de sistemas por dinâmica molecular.

Capítulo 7

Metodologia

A primeira parte do trabalho consiste em ajustar o potencial de morse da interação Al-O para a correta simulação do óxido de alumínio (Al_2O_3). A técnica utilizada para a parametrização é o ajuste empírico através do GULP. Assim como na parametrização dos potencias para simular os niquelatos, observamos a menor discrepância com os valores experimentais de quantidades como parâmetros de rede, volume da célula unitária, constantes elásticas e bulk modulus. Usamos como ponto de partida para parametrização os valores publicados por *Pedone et al.* [92]. Simulamos quatro fases de Al_2O_3 , uma trigonal (R-3c), duas ortorrômbicas (Pbcn; Pna21) e uma monoclinica (C2/m). Todas as estruturas, inclusive os valores das constantes elásticas e bulk modulus, foram encontradas no banco de dados *Materials Project* [96]. As estruturas serão denominadas do mesmo jeito que está no banco de dados. Sobre a interação Si-O para o silicato (SiO_2), utilizamos os parâmetros do potencial de morse do trabalho de *Pedone et al.* [92] sem qualquer alteração.

A segunda parte do trabalho envolve simular as quatro fases do Al_2O_3 e as três fases do Al_2SiO_5 (silimanita, andalusita e cianita) através do LAMMPS utilizando o potencial parametrizado no GULP. As fases silimanita e andalusita são ortorrômbicas (Pnma e Pnnm, respectivamente), enquanto que a fase cianita é tríclinica (P-1). Todas as três foram encontradas também no *Materials Project*. Entretanto, utilizamos outros dois trabalhos com valores do bulk modulus dessas estruturas [97, 98]. Buscamos a menor discrepância para as mesmas quantidades analisadas na parametrização do potencial Al-O. Em seguida calculamos as funções de distribuição radial ($g_{ij}(r)$) e acumulada ($n_{ij}(r)$) nas fases de Al_2SiO_5 , com essas informações pudemos calcular o comprimento de ligação Al-O e Si-O, o número de coordenação dos sítios de Al e Si e os espectros de difração de nêutron, permitindo extrair o fator de estrutura e a função de correlação do sistema. O fator de

estrutura é calculado através do formalismo de Faber-Zirman [99] levando à função de fator de estrutura total, como ilustra a Equação 7.0.1.

$$F(Q) = \sum_{i,j} c_i c_j \bar{b}_i \bar{b}_j [F_{ij}(Q) - 1] \quad (7.0.1)$$

Onde c é a fração molar de cada íon, \bar{b} é o coeficiente de difusão neutrônica para cada íon, Q é a norma do vetor difusão e os $F_{ij}(Q)$ são calculados através dos $g_{ij}(r)$ seguindo a Expressão 7.0.2.

$$F_{ij}(Q) = 1 + \rho_0 \int_0^\infty 4\pi r^2 [g_{ij}(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (7.0.2)$$

Podemos então traçar o fator de estrutura normalizado definido pela Expressão 7.0.3.

$$S(Q) = 1 + \frac{F(Q)}{\left(\sum_{i=1}^n c_i \bar{b}_i\right)^2} \quad (7.0.3)$$

Como pode ser difícil interpretar as características estruturais no espaço recíproco, é possível retornar ao espaço direto pela transformada de Fourier da função $F(Q)$, obtendo-se assim a função de correlação $D(r)$. Essa função também é obtida da simulação calculando a soma ponderada das funções de distribuição radial (Expressão 7.0.4).

$$D(r) = 4\pi r \rho_0 \sum_{i,j} c_i c_j \bar{b}_i \bar{b}_j [g_{ij}(r) - 1] \quad (7.0.4)$$

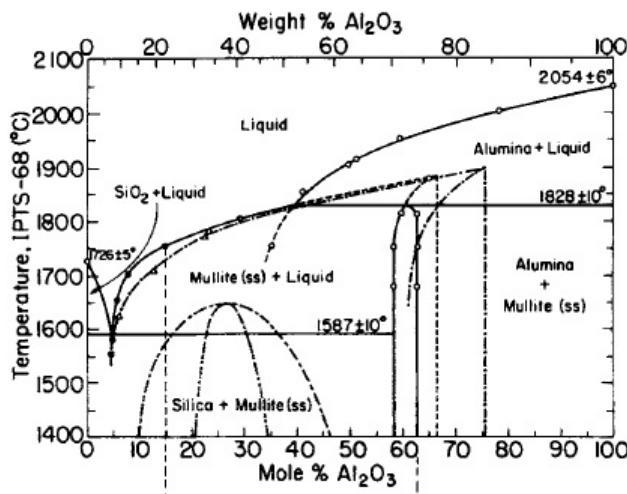


Figura 7.1: (Diagrama de fases do $SiO_2 - Al_2O_3$ retirado da referência [101]).

Em seguida, simulamos os vidros de aluminossilicato ($SiO_2 - Al_2O_3$) com porcentagens de 15%, 30%, 40% e 67% de alumínio. As três primeiras porcentagens foram escolhidas em razão do diagrama de fases [100, 101] do $SiO_2 - Al_2O_3$, ilustrado na Figura 7.1. Produzimos os vidros variando a taxa de resfriamento para observar o intervalo de temperatura onde se produz a transição vítreia e constatar o efeito da velocidade de resfriamento sobre este intervalo.

Por fim, chegamos a dopar o aluminossilicato com 40% de alumínio e 1% de Eu^{3+} . Replicamos a célula de simulação por 3x3x3 inicialmente a fim de poder efetuar uma análise estatística sobre aproximadamente 1300 íons de európio. Entretanto, esses resultados ainda são muito preliminares e por isso decidimos não abordá-los neste texto no momento.

Capítulo 8

Resultados e discussões

8.1 Escolha e obtenção dos potenciais de curto alcance

Iniciamos a parametrização do potencial pela carga do íon alumínio. Calculamos a diferença de eletronegatividade das interações Al-O e Si-O. Obtivemos que a ligação Al-O é um pouco mais iônica que a ligação Si-O ($\Delta\chi_{Al-O} = 1,83 > \Delta\chi_{Si-O} = 1,54$). Levantamos a hipótese de que a carga do Al não poderia ser menor que metade da carga do silício, seguindo o trabalho de *Fourmont et al.* [82]. Desta forma, simulamos as quatro fases do Al_2O_3 utilizando como cargas do Al os valores 2,40; 2,34; 2,22; 2,10; 2,04; 1,92; 1,80; 1,74; 1,62; 1,50; 1,44; e 1,32. Não fizemos qualquer alteração na carga do Si. A respeito da carga do O, esta é adaptável para manter a neutralidade do sistema. Após exaustivos ajustes no GULP, os melhores resultados ocorreram com a carga do Al = 1,62e. Como pode ser visto nas Tabelas 8.1, a discrepância com os valores experimentais dos parâmetros de rede e do volume da célula unitária se mantiveram abaixo de 2%, abaixo de 10% para o bulk modulus e inferior a 15% para as componentes elásticas C_{11} , C_{22} e C_{33} . Apenas a constante C_{11} da fase Pbcn apresentou discrepância fora do padrão. Esses valores de discrepâncias são considerados satisfatórios.

Utilizamos então o potencial ajustado (Tabela 8.3) para simular as quatro fases do Al_2O_3 e as três fases do Al_2SiO_5 no LAMMPS para validar o ajuste. Observando as Tabelas 8.4 e 8.5, a discrepância dos valores experimentais dos parâmetros de rede se mostraram abaixo de 1%, abaixo de 2% do volume da célula unitária e abaixo de 10% do bulk modulus para todas as fases do Al_2O_3 e Al_2SiO_5 , com exceção ao volume da célula unitária da fase silimanita (Pnma) do Al_2SiO_5 e do bulk modulus da fase cianita

Tabela 8.1: Raios iônicos, parâmetros de rede (a , b , c) e volume da célula unitária (V) dos Al_2O_3 simulados no GULP

Al_2O_3						
	Trigonal (R-3c) (mp-1143)			Ortorrômico (Pbcn) (mp-1938)		
	Exp.	Simul.	Div. (%)	Exp.	Simul.	Div. (%)
a	4,81	4,79	-0,37	7,09	7,18	1,31
b	4,81	4,79	-0,37	4,85	4,82	-0,65
c	13,12	13,27	1,14	4,99	4,98	-0,09
α	90,00	90,00	0,00	90,00	90,00	0,00
β	90,00	90,00	0,00	90,00	90,00	0,00
γ	120,00	120,00	0,00	90,00	90,00	0,00
V	262,26	263,35	0,41	171,32	172,32	0,58
	Ortorrômico (Pna21) (mp-2254)			Monoclínico (C2/m) (mp-7048)		
	Exp.	Simul.	Div. (%)	Exp.	Simul.	Div. (%)
a	4,89	4,86	-0,46	11,93	11,74	-1,60
b	8,40	8,36	-0,40	2,94	2,92	-0,65
c	9,02	9,06	0,40	5,67	5,76	1,52
α	90,00	90,00	0,00	90,00	90,00	0,00
β	90,00	90,00	0,00	104,03	104,52	0,47
γ	90,00	90,00	0,00	90,00	90,00	0,00
V	370,29	368,60	-0,46	192,95	191,19	-0,92

(P-1) também do Al_2SiO_5 , as quais ficaram um pouco acima da discrepância estabelecida. Entretanto, isso não se torna um desvalidador do potencial ajustado. Realizamos a simulação dos cristais de Al_2O_3 e Al_2SiO_5 sob 300 K e 1 bar durante 100 ps.

Passamos para a etapa seguinte, na qual calculamos as funções de distribuição ($g_{ij}(r)$) e ($n_{ij}(r)$) para análise dos comprimentos de ligação e número de coordenação do Al e Si nas fases de Al_2SiO_5 . Na Tabela 8.6, observa-se que a simulações apresentaram erro inferior à 2,5% para todos os comprimentos de ligação analisados. A presença de dois comprimentos de ligação para a estrutura silimanita é justificada por comportar dois sítios distintos de óxido de alumínio, o AlO_4 e o AlO_6 . Ambos sítios são reproduzidos por simulação e, claramente, podem ser observados nas curvas de $g_{ij}(r)$. Podemos ver um exemplo de gráfico na Figura 8.1, no qual o valor do comprimento de ligação é o pico da curva $g_{ij}(r)$ e o número de coordenação é encontrado no primeiro máximo da curva de $n_{ij}(r)$. É por esta razão que o número de coordenação para o Al na estrutura silimanita apresentado é N = 5. No caso da estrutura andalusita, o valor de N = 5,5 está ligado a existência de sítios de AlO_5 e o AlO_6 também em igual proporção. No entanto, existe

Tabela 8.2: Constantes elásticas e bulk moduli dos Al_2O_3 simulados no GULP

Al_2O_3						
	Trigonal (R-3c) (mp-1143)			Ortorrômico (Pbcn) (mp-1938)		
	Exp.	Simul.	Div. (%)	Exp.	Simul.	Div. (%)
C_{11}	452,00	439,15	-2,93	450,00	349,80	-28,64
C_{22}	452,00	439,15	-2,93	394,00	456,35	13,66
C_{33}	454,00	455,03	0,23	466,00	465,61	-0,08
C_{44}	132,00	112,26	-17,59	164,00	100,15	-63,76
C_{55}	132,00	112,26	-17,59	120,00	104,65	-14,67
C_{66}	151,00	135,12	-11,76	143,00	138,09	-3,55
C_{12}	150,00	168,92	11,20	146,00	184,36	20,81
C_{13}	107,00	140,55	23,87	87,00	165,10	47,30
C_{14}	20,00	19,63	-1,89	0,00	0,00	-
C_{15}	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-
C_{23}	107,00	140,55	23,87	150,00	112,87	-32,89
C_{25}	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-
C_{35}	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-
C_{46}	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-
B	232,00	248,13	6,50	231,00	243,56	5,16
	Ortorrômico (Pna21) (mp-2254)			Monoclínico (C2/m) (mp-7048)		
	Exp.	Simul.	Div. (%)	Exp.	Simul.	Div. (%)
C_{11}	333,00	371,20	10,29	251,00	238,86	-5,08
C_{22}	343,00	335,33	-2,29	387,00	337,70	-14,60
C_{33}	375,00	350,02	-7,14	387,00	383,11	-1,02
C_{44}	76,00	90,91	16,40	62,00	66,99	7,45
C_{55}	124,00	75,71	-63,79	119,00	96,74	-23,02
C_{66}	98,00	105,54	7,15	128,00	101,86	-25,66
C_{12}	119,00	166,31	28,45	116,00	116,84	0,72
C_{13}	149,00	143,71	-3,68	152,00	179,15	15,16
C_{14}	0,00	0,00	-	0,00	0,00	-
C_{15}	0,00	0,00	-	-1,00	-39,08	97,44
C_{23}	116,00	136,17	14,81	61,00	112,25	45,66
C_{25}	0,00	0,00	-	2,00	7,81	74,40
C_{35}	0,00	0,00	-	22,00	15,56	-41,38
C_{46}	0,00	0,00	-	5,00	20,66	75,80
B	202,00	216,13	6,54	187,00	191,86	2,54

apenas um valor de comprimento de ligação porque em ambos sítios o comprimento médio de ligação Al-O é o mesmo.

Mostramos que o potencial ajustado simula satisfatoriamente as fases cristalinas do

Tabela 8.3: Parâmetros do potencial de Morse e do termo repulsivo C_{ij} para as estruturas de Al_2O_3 e Al_2SiO_5

	D_{ij} (eV)	a_{ij} (\AA)	r_0 (\AA)	C_{ij} ($eV \cdot \text{\AA}^{12}$)
Si-O	0,340554	2,0067	2,1	1
Si-Si	-	-	-	-
Si-Al	-	-	-	-
Al-Al	-	-	-	-
Al-O	0,37765661	2,2250979	2,066038	0,9
O-O	0,042395	1,79316	3,618701	22

Tabela 8.4: Raios iônicos, parâmetros de rede (a , b , c) e volume da célula unitária (V) dos Al_2O_3 simulados no LAMMPS

Al_2O_3						
	Trigonal (R-3c) (mp-1143)			Ortorrômico (Pbcn) (mp-1938)		
a	Exp.	Simul.	Div. (%)	Exp.	Simul.	Div. (%)
a	4,81	4,83	0,46	7,09	7,12	0,47
b	4,81	4,83	0,46	4,85	4,87	0,47
c	13,12	13,18	0,46	4,99	5,01	0,47
α	90,00	90,00	0,00	90,00	90,00	0,00
β	90,00	90,00	0,00	90,00	90,00	0,00
γ	120,00	120,00	0,00	90,00	90,00	0,00
V	262,26	265,93	1,38	171,32	173,74	1,39
	Ortorrômico (Pna21) (mp-2254)			Monoclínico (C2/m) (mp-7048)		
a	Exp.	Simul.	Div. (%)	Exp.	Simul.	Div. (%)
a	4,89	4,90	0,21	11,93	11,93	0,00
b	8,40	8,41	0,21	2,94	2,94	0,00
c	9,02	9,04	0,21	5,67	5,67	0,00
α	90,00	90,00	0,00	90,00	90,00	0,00
β	90,00	90,00	0,00	104,03	104,03	0,00
γ	90,00	90,00	0,00	90,00	90,00	0,00
V	370,29	372,61	0,62	192,95	192,94	-0,01

aluminossilicato. Veremos em seguida a validade de nossa parametrização para o vidro.

Tabela 8.5: Raios iônicos, parâmetros de rede (a , b , c), volume da célula unitária (V) e bulk modulii dos Al_2SiO_5 simulados no LAMMPS

Al_2SiO_5									
	Silimanita (Pnma) (mp-4934)			Andalusita (Pnnm) (mp-4753)			Cianita (P-1)(mp-5065)		
	Exp.	Simul.	Div. (%)	Exp.	Simul.	Div. (%)	Exp.	Simul.	Div. (%)
a	7,67	7,75	0,98	7,88	7,89	0,19	5,64	5,64	0,08
b	5,77	5,83	0,98	7,98	7,99	0,19	7,20	7,21	0,08
c	7,48	7,56	0,98	5,61	5,62	0,19	7,93	7,94	0,08
α	90,00	90,00	0,00	90,00	90,00	0,00	73,99	73,99	0,00
β	90,00	90,00	0,00	90,00	90,00	0,00	89,90	89,90	0,00
γ	90,00	90,00	0,00	90,00	90,00	0,00	78,87	78,87	0,00
V	331,21	341,19	2,92	352,80	354,77	0,56	285,65	286,32	0,23
B	167,00	181,86	-8,17	158,00	150,05	5,30	223,00	199,78	11,62

Tabela 8.6: Valores de comprimentos de ligação e número de coordenação das estruturas de Al_2SiO_5

Cristal	r (\AA)			N
Silimanita	Exp.	Simul.	Ecart (%)	
Al-O	1,76	1,79	1,70	4,99
Al-O	1,91	1,94	1,57	4,99
Si-O	1,62	1,60	-1,23	4,01
Andalusita				
Al-O	1,89	1,88	-0,53	5,51
Si-O	1,63	1,60	-1,84	4,01
Cianita				
Al-O	1,91	1,92	0,52	5,98
Si-O	1,64	1,60	-2,44	4,00

8.2 Aluminossilicato e a respeito da dopagem com o íon Eu^{3+}

A priori, simulamos o vidro de aluminossilicato na composição $2Al_2O_3 - SiO_2$, portanto, 67% de Al_2O_3 e 33% de SiO_2 , por haver na literatura relacionada um espectro de difração de neutrões desta amostra com o qual podemos simular e utilizar como validação do potencial ajustado para simulação do vidro [102]. Segue na Figura 8.2(a) o fator de estrutura normalizado $S(Q)$ em função da norma do vetor de difusão Q . Os valores de

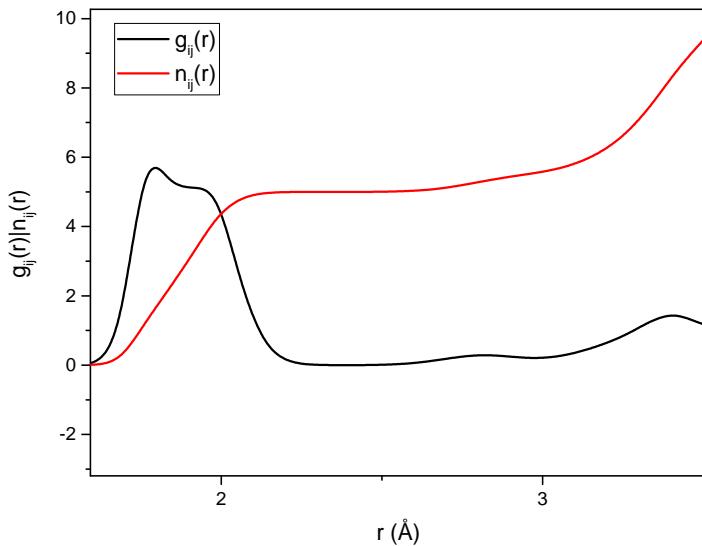


Figura 8.1: Exemplo de gráfico das distribuições radiais e cumulativas para a interação Si-O na estrutura andalusita.

c e \bar{b} foram retirados do trabalho de *Sears* [103]. Observa-se que a simulação está em ótimo acordo com o espectro experimental. Em seguida, fizemos a análise no espaço direto através da função de correlação $D(r)$, ilustrado na Figura 8.2(b). A diferença de intensidade entre o espectro simulado e o experimental pode ser devida à utilização da modificação de Lorch na transformada de Fourier do fator de estrutura experimental [102]. Entretanto, os picos da simulação coincidem satisfatoriamente. O pico em 1,76 Å representa as ligações Si-O e Al-O, essas estão posicionadas em nossa simulação respectivamente a 1,58 Å e 1,80 Å. O segundo pico apresentado no espectro experimental corresponde à ligação O-O (2,80 Å) e nota-se que nossa simulação está de bom acordo com o observado experimentalmente.

Seguimos, então, para a simulação de vidros com diferentes concentrações de óxido de alumínio Al_2O_3 (15%, 30%, 40% e 67%) seguindo o diagrama de fases do $SiO - Al_2O_3$ (Figura 7.1). Produzimos os vidros variando a taxa de resfriamento para visualizar o intervalo de temperaturas onde ocorre a transição vítreia T_g e constatar o efeito da velocidade de resfriamento sobre esse intervalo. O sistema é aquecido até 4000 K e em seguida é resfriado até 300 K rapidamente. Variamos a taxa de resfriamento (50 K/ps, 5 K/ps e 0,5 K/ps) para visualizar a transição vítreia. Para controlar a porcentagem de Al_2O_3 , consideramos o número de íons de silício igual e constante a 2916. No Apêndice A há o *input* do vidro com 40% Al_2O_3 e com taxa de resfriamento de 5 K/ps como exemplo de como é realizada a simulação. A T_g é encontrada pela intersseção de duas retas de

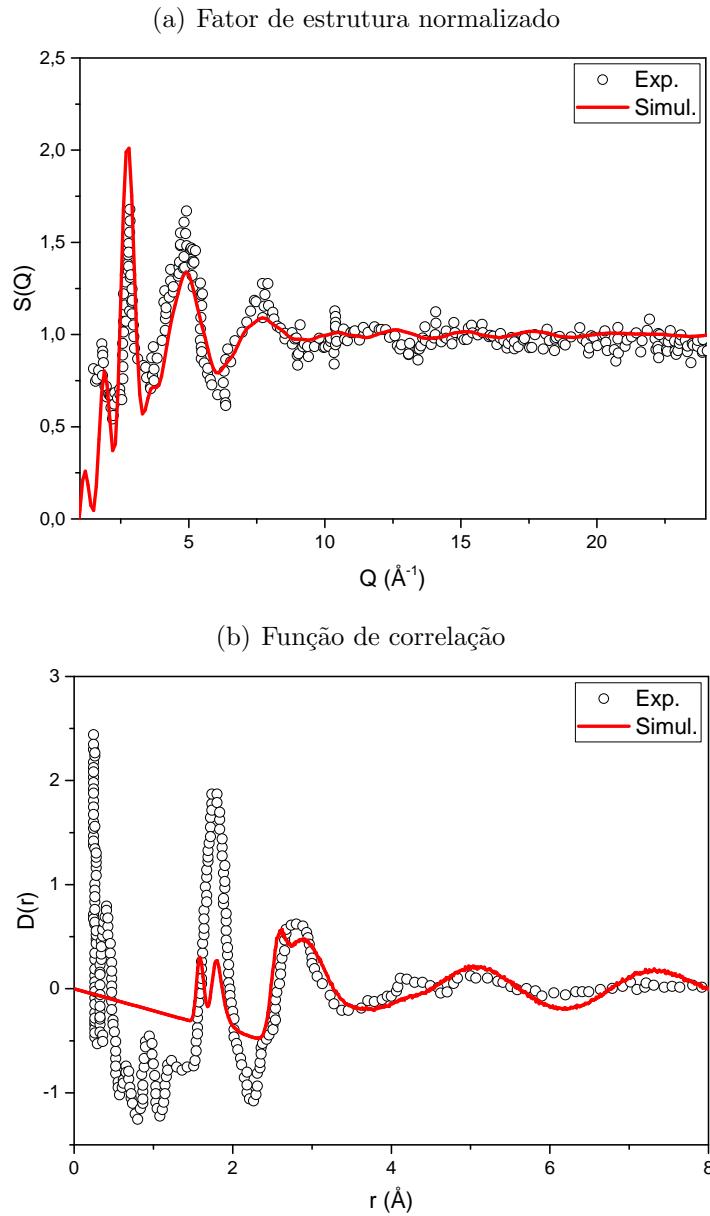


Figura 8.2: Representação do (a) fator de estrutura normalizado e da (b) função de correlação com seus respectivos dados experimentais.

interpolação. Com isso, temos que a $T_g = 1980\text{ K}$ para 15% de Al_2O_3 , $T_g = 1814\text{ K}$ para 30% de Al_2O_3 , $T_g = 1649\text{ K}$ para 40% de Al_2O_3 e $T_g = 1308\text{ K}$ para 67% de Al_2O_3 . É interessante notar que quanto maior a porcentagem de Al_2O_3 , menor se torna a temperatura de transição vítreia. A explicação para isto está ligada ao ponto de fusão os elementos que compõe o vidro. O ponto de fusão do alumínio é por volta de 933 K , enquanto que o ponto de fusão do silício é 1687 K . Desta forma, a T_g tende a diminuir em

função do aumento da concentração de alumínio no sistema que diminui, por influência direta do ponto de fusão do sistema.

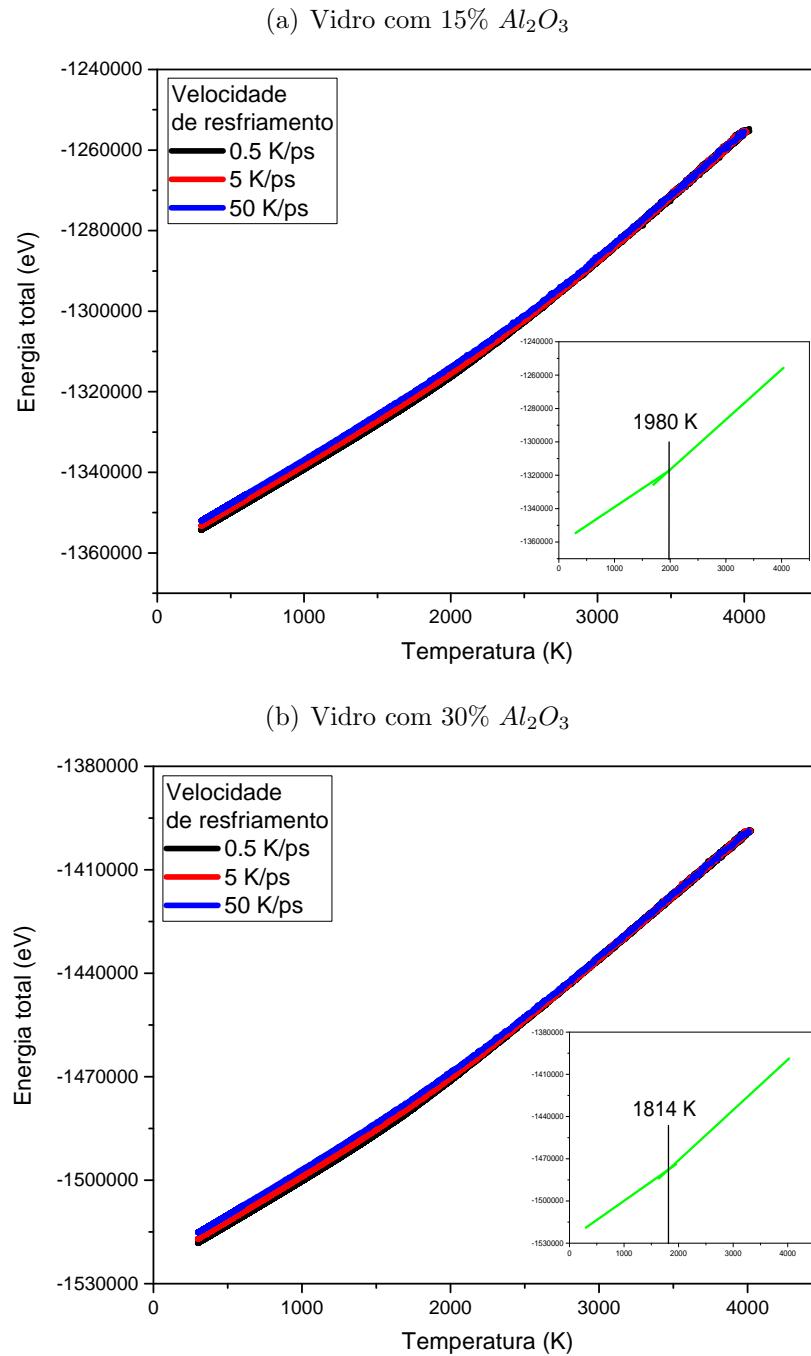


Figura 8.3: Simulação da transição vítreo de amostras com (a) 15% de Al_2O_3 e (b) 30% de Al_2O_3 .

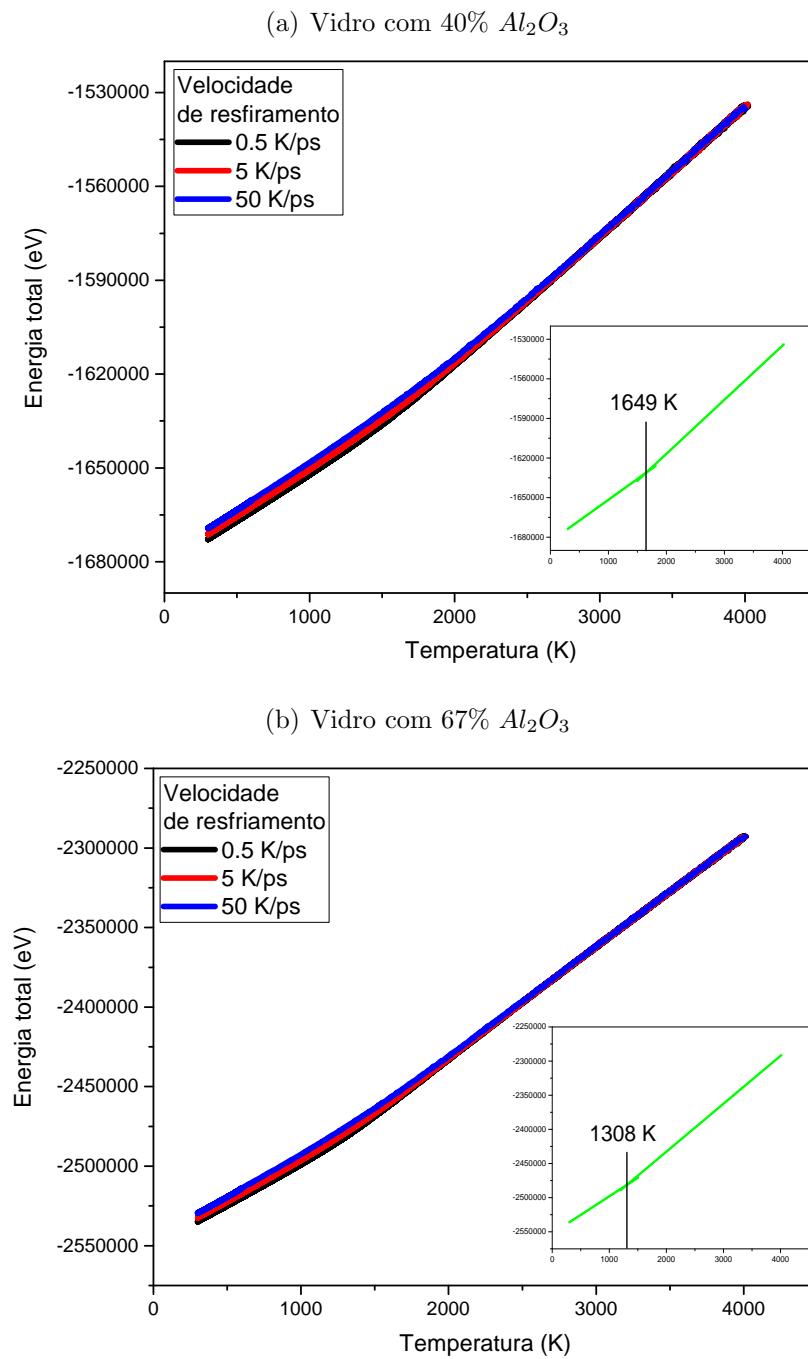


Figura 8.4: Simulação da transição vítreo de amostras com (a) 40% de Al_2O_3 e (b) 67% de Al_2O_3

Tendo o valor da temperatura de transição, simulamos agora os vidros dopados com Eu^{3+} com velocidade de resfriamento de 5 K/ps antes e depois do intervalo de 1000 K

no qual o T_g é a mediana do intervalo. Dentro do intervalo, utilizamos a velocidade de 0,5 K/ps pois, como pode ser observado nos gráficos, é taxa a que deixa mais evidente o fenômeno de transição vítreia. Esse trabalho está em andamento e as próximas análises consistem em investigar os ambientes de Eu^{3+} na matriz vítreia.

Capítulo 9

Conclusões e perspectivas

9.1 Conclusões

Em suma, ajustamos o potencial interatômico para a simulação do vidro de $SiO - Al_2O_3$ dopado com Eu^{3+} . A parametrização se iniciou com as simulações de quatro fases (R-3c, Pbcn, Pna21 e C2/m) do Al_2O_3 utilizando o GULP. Após análise de doze possíveis cargas para o alumínio, as simulações mostraram-se estar de bom acordo com as quantidades experimentais (parâmetros de rede, volume da célula unitária, constantes elásticas e bulk modulus) analisadas considerando a carga do alumínio igual a $1,62e$. Seguimos para a simulação das quatro fases do Al_2O_3 e de três fases do Al_2SiO_5 (silimanita, andalusita e cianita) através do LAMMPS, as quais apresentaram bom acordo com as mesmas quantidades analisadas na etapa da modelagem estática. Além disso, calculamos o valor médio dos comprimentos de ligação e o número de coordenação dos sítios de AlO_x e SiO_4 nas três fases de Al_2SiO_5 através do cálculo das funções de distribuição radiais e acumuladas ($g_{ij}(r)$ e $n_{ij}(r)$). Mostramos que o potencial ajustado simulou com bom acordo os sítios AlO_4 e AlO_6 da silimanita, os sítios AlO_4 e AlO_5 da andalusita e o sítio AlO_6 da cianita, além do bom acordo com os sítios de SiO_4 nas três estruturas.

Após mostrar que o potencial ajustado simulou as fases cristalinas do aluminossilicato, passamos à etapa da simulação do vidro, começando pela simulação do espectro de difração de nêutrons do vidro $2Al_2O_3 - SiO_2$. Reproduzimos bem o espectro do fator estrutural normalizado ($S(Q)$) no espaço dos comprimentos de onda Q e, em seguida, reproduzimos os picos do espectro da função de correlação ($D(r)$) no espaço direto, com os quais podemos relacionar com as interações Al-O e Si-O no vidro. Simulamos, então, quatro vidros de aluminossilicato com porcentagens de 15%, 30%, 40% e 67% de Al_2O_3 seguindo diagrama de fases da literatura relacionada. Investigamos a temperatura de

transição dos vidros e variando a velocidade de resfriamento. Notamos que T_g é maior quanto menor é a quantidade de óxido de alumínio no vidro. Isto vai estar relacionado com a temperatura de fusão do alumínio e o aumento de concentração deste íon no vidro. Além disso, vimos que com a menor velocidade de resfriamento dentre as escolhidas, temos uma melhor visualização da transição de vítreo. Determinamos então os parâmetros para a simulação do vidro dopado com o íon trivalente de európio.

9.2 Perspectivas

- Simular o vidro dopado com o íon trivalente de európio utilizando o potencial ajustado e os parâmetros do vidro que abordamos até o momento;
- Investigar as condições que favorecem a formação de európio no aluminossilicato, tais como a concentração de ambientes de európio em função da porcentagem de alumínio;
- Calcular os parâmetros de campo cristalino (B_k^q 's) e com isso ter uma indicação da geometria do sítio do európio;

Trabalhos publicados

- OTSUKA, A.M.; JUNOT, D.O.; LIMA, H.; REZENDE, M.V. DOS S.; DOS SANTOS, M.A. COUTO. Atomistic simulation and spectroscopic study of the Eu³⁺-doped. *JOURNAL OF LUMINESCENCE*, v. 226, p. 117503, 2020;
- SILVA, ROMUALDO S.; OTSUKA, ANDRÉ M.; FERREIRA, NILSON S.. Al³⁺-doping dependence on structural phase evolution in the LaCrO₃ compound studied using atomistic simulation. *JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS*, v. 148, p. 109734, 2020;
- MESQUITA, B.R.; OTSUKA, A.M.; DOS S REZENDE, M.V.; COUTO DOS SANTOS, M.A.. Computational simulation and crystal field analysis of the Eu³⁺-doped LiF. *JOURNAL OF LUMINESCENCE*, v. 229, p. 117705, 2021;
- SOUSA, MARCOS F.; OLIVEIRA, JOÉSLEI L.; SANTOS, RICARDO D.S.; OTSUKA, ANDRÉ M.; COUTO DOS SANTOS, MARCOS A.; LIMA, HEVESON; REZENDE, MARCOS V.DOS S.. Defect and spectroscopy properties of Eu-doped LiMgPO₄ phosphors. *OPTICAL MATERIALS*, v. 122, p. 111756, 2021;
- OTSUKA, A.M.; SILVA JR., ROMUALDO S.; DOS SANTOS, CLEDSO; FERREIRA, NILSON S.; REZENDE, M.V. DOS S.; COUTO DOS SANTOS, M.A.. Effect of chemical and hydrostatic pressures on the structural and mechanical properties of orthorhombic rare-earth. *COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE*, v. 197, p. 110691, 2021;
- OLIVEIRA, JOÉSLEI L.; SOUSA, MARCOS F.; SANTOS, RICARDO D.S.; OTSUKA, ANDRÉ M.; DOS SANTOS, MARCOS A.COUTO ; DOS S. REZENDE, MARCOS V.. Atomistic simulation and spectroscopy study of the Eu-doped NaCdPO₄ compound. *OPTICAL MATERIALS*, v. 113, p. 110821, 2021;

- LUCENA, JOÉSLEI L.O.; DE MESQUITA, BRUNO RIBEIRO; SANTOS, RICARDO D.S.; **OTSUKA, ANDRÉ M.**; COUTO DOS SANTOS, MARCOS A.; REZENDE, MARCOS V. DOS S.; JACKSON, ROBERT A.. Computer modelling of RbCdF₃: Structural and mechanical properties under high pressure, defect disorder and spectroscopic study. *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY*, v. 312, p. 123173, 2022;
- CONTASSOT, RAÍSSA; BATISTA, JOÃO; **OTSUKA, ANDRÉ MASSAO**; SOUZA, ANTÔNIO; FERRAZ, EDWARD; SOUZA, ADELMO; SANTOS, JORGE; COELHO, VINICIUS; LIMA, HEVESON. Elucidating the role of intrinsic defects on dosimetric properties of the MgB₄O₇ compound: an atomistic simulation approach. *New Journal of Chemistry*, v. 46, p. 6403-6413, 2022.

Referências Bibliográficas

- [1] A. Sousa and H. Lima, “Atomistic simulation of structural and mechanical properties of the amgf3 ($a = k$, rb , and cs) compounds under hydrostatic pressure,” *J. Comput. Chem.*, vol. 41, no. 7, pp. 646–652, 2020.
- [2] R. S. Silva, A. M. Otsuka, and N. S. Ferreira, “Al³⁺-doping dependence on structural phase evolution in the laco₃ compound studied using atomistic simulation,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 148, p. 109734, 2021.
- [3] M. Bezerra, M. Couto dos Santos, A. Monteil, and S. Chaussédent, “Theoretical investigation of the 7f1 level splitting in a series of Eu³⁺ doped oxides matrixes,” *Optical Materials*, vol. 30, no. 7, pp. 1013–1016, 2008. Selected papers from the 1st International Conference on Physics of Optical Materials and Devices.
- [4] J. Turlier, J. Fourmont, X. Bidault, W. Blanc, and S. Chaussédent, “In situ formation of rare-earth-doped nanoparticles in a silica matrix from molecular dynamics simulations,” *Ceramics International*, vol. 46, no. 16, Part B, pp. 26264–26272, 2020. Selected Papers from the 8th International Workshop on Photoluminescence in Rare Earths: Photonic materials and devices.
- [5] X. Bidault, S. Chaussédent, and W. Blanc, “A simple transferable adaptive potential to study phase separation in large-scale xmgo-(1-x)sio₂ binary glasses,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 143, no. 15, p. 154501, 2015.
- [6] Y. Qiao, N. Da, D. Chen, Q. Zhou, J. Qiu, and T. Akai, “Spectroscopic properties of neodymium doped high silica glass and aluminum codoping effects on the enhancement of fluorescence emission,” *Applied Physics B*, vol. 87, pp. 717–722, Jun 2007.
- [7] F. Ben Slimen, M. Haouari, H. Ben Ouada, D. Guichaoua, P. Raso, X. Bidault, J. Turlier, N. Gaumer, and S. Chaussédent, “Investigation of the local environment

- of Eu³⁺ in a silicophosphate glass using site-selective spectroscopy and molecular dynamics simulations,” *Optical Materials*, vol. 64, pp. 479–488, 2017.
- [8] P. Pattanayak, P. Singh, N. K. Bansal, M. Paul, H. Dixit, S. Porwal, S. Mishra, and T. Singh, “Recent progress in perovskite transition metal oxide-based photocatalyst and photoelectrode materials for solar-driven water splitting,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, no. 5, p. 108429, 2022.
- [9] B. He, Z. Wang, G. Li, S. Liu, and X. Gao, “Perovskite transition metal oxide of nanofibers as catalytic hosts for lithium?sulfur battery,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 918, p. 165660, 2022.
- [10] J. Flores-Lasluisa, F. Huerta, D. Cazorla-Amorós, and E. Morallón, “Transition metal oxides with perovskite and spinel structures for electrochemical energy production applications,” *Environmental Research*, vol. 214, p. 113731, 2022.
- [11] L. A. Muscarella and E. M. Hutter, “Halide double-perovskite semiconductors beyond photovoltaics,” *ACS Energy Letters*, vol. 7, no. 6, pp. 2128–2135, 2022.
- [12] S. Chand Yadav, A. Srivastava, V. Manjunath, A. Kanwade, R. S. Devan, and P. M. Shirage, “Properties, performance and multidimensional applications of stable lead-free Cs₂AgBiBr₆ double perovskite,” *Materials Today Physics*, vol. 26, p. 100731, 2022.
- [13] A. Bhalla, R. Guo, and R. Roy, “The perovskite structure?a review of its role in ceramic science and technology,” *Materials Research Innovations*, vol. 4, no. 1, pp. 3–26, 2000.
- [14] B. Zheng, J. Fan, B. Chen, X. Qin, J. Wang, F. Wang, R. Deng, and X. Liu, “Rare-earth doping in nanostructured inorganic materials,” *Chemical Reviews*, vol. 122, no. 6, pp. 5519–5603, 2022. PMID: 34989556.
- [15] A. Mehtab, J. Ahmed, S. M. Alshehri, Y. Mao, and T. Ahmad, “Rare earth doped metal oxide nanoparticles for photocatalysis: a perspective,” *Nanotechnology*, vol. 33, p. 142001, jan 2022.
- [16] X. Wang, Y. Tang, J.-M. Lee, and G. Fu, “Recent advances in rare-earth-based materials for electrocatalysis,” *Chem Catalysis*, vol. 2, no. 5, pp. 967–1008, 2022.

- [17] G. Niu, X. Guo, and L. Wang, “Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, pp. 8970–8980, 2015.
- [18] K. H. L. Zhang, Y. Du, A. Papadogianni, O. Bierwagen, S. Sallis, L. F. J. Piper, M. E. Bowden, V. Shutthanandan, P. V. Sushko, and S. A. Chambers, “Perovskite sr-doped laco₃ as a new p-type transparent conducting oxide,” *Advanced Materials*, vol. 27, no. 35, pp. 5191–5195, 2015.
- [19] S. Mathews, R. Ramesh, T. Venkatesan, and J. Benedetto, “Ferroelectric field effect transistor based on epitaxial perovskite heterostructures,” *Science*, vol. 276, no. 5310, pp. 238–240, 1997.
- [20] K. Liao, X. Hu, Y. Cheng, Z. Yu, Y. Xue, Y. Chen, and Q. Gong, “Spintronics of hybrid organic-inorganic perovskites: Miraculous basis of integrated optoelectronic devices,” *Advanced Optical Materials*, vol. 7, no. 15, p. 1900350, 2019.
- [21] J.-S. Zhou, J. A. Alonso, A. Muoñz, M. T. Fernández-Díaz, and J. B. Goodenough, “Magnetic structure of laco₃ perovskite under high pressure from in situ neutron diffraction,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 057201, Jan 2011.
- [22] V. S. Bhadram, B. Rajeswaran, A. Sundaresan, and C. Narayana, “Spin-phonon coupling in multiferroic RCrO₃ (r-y, lu, gd, eu, sm): A raman study,” *Europhys. Lett.*, vol. 101, p. 17008, jan 2013.
- [23] Y. Zhu, S. Wu, B. Tu, S. Jin, A. Huq, J. Persson, H. Gao, D. Ouyang, Z. He, D.-X. Yao, Z. Tang, and H.-F. Li, “High-temperature magnetism and crystallography of a ycro₃ single crystal,” *Phys. Rev. B*, vol. 101, p. 014114, Jan 2020.
- [24] A. Sousa, A. Lima, and M. S. Rezende, “Atomistic simulation of trivalent ions doped in the hexagonal lumno₃ ferroelectric phase,” *J. Alloys Compd.*, vol. 689, pp. 977 – 982, 2016.
- [25] J. Alonso, M. Martinez-Lope, M. Casais, and M. Fernandez-Diaz, “Evolution of the jahn-teller distortion of mno₆ octahedra in rmno₃ perovskites (r = pr, nd, dy, tb, ho, er, y): A neutron diffraction study,” *Inorg. Chem.*, vol. 39, no. 5, pp. 917–923, 2000. PMID: 12526369.
- [26] G. Sclauzero, K. Dymkowski, and C. Ederer, “Tuning the metal-insulator transition in *d*¹ and *d*² perovskites by epitaxial strain: A first-principles-based study,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 245109, Dec 2016.

- [27] A. Paul, A. Mukherjee, I. Dasgupta, A. Paramekanti, and T. Saha-Dasgupta, “Hybridization-switching induced mott transition in ab_3 perovskites,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 122, p. 016404, Jan 2019.
- [28] I. Loa, P. Adler, A. Grzechnik, K. Syassen, U. Schwarz, M. Hanfland, G. K. Rosenberg, P. Gorodetsky, and M. P. Pasternak, “Pressure-induced quenching of the jahn-teller distortion and insulator-to-metal transition in $lamno_3$,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, p. 125501, Aug 2001.
- [29] M. D. Wisser, M. Chea, Y. Lin, D. M. Wu, W. L. Mao, A. Salleo, and J. A. Dionne, “Strain-induced modification of optical selection rules in lanthanide-based upconverting nanoparticles,” *Nano Letters*, vol. 15, no. 3, pp. 1891–1897, 2015. PMID: 25647523.
- [30] M. Runowski, J. Marciniak, T. Grzyb, D. Przybylska, A. Shyichuk, B. Barszcz, A. Katrusiak, and S. Lis, “Lifetime nanomanometry at high-pressure luminescence of up-converting lanthanide nanocrystals $\text{sr}_{2+\text{yb}^{3+},\text{er}^{3+}}$,” *Nanoscale*, vol. 9, pp. 16030–16037, 2017.
- [31] M. Runowski, A. Shyichuk, A. TymiÅski, T. Grzyb, V. LavÃn, and S. Lis, “Multi-functional optical sensors for nanomanometry and nanothermometry: High-pressure and high-temperature upconversion luminescence of lanthanide-doped phosphates $\text{LaPO}_4/\text{YPO}_4:\text{yb}^{3+},\text{tm}^{3+}$,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 20, pp. 17269–17279, 2018. PMID: 29722259.
- [32] Y. Wang, T. Seto, K. Ishigaki, Y. Uwatoko, G. Xiao, B. Zou, G. Li, Z. Tang, Z. Li, and Y. Wang, “Pressure-driven Eu^{2+} -doped $\text{BaLi}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{N}_6$: A new color tunable narrow-band emission phosphor for spectroscopy and pressure sensor applications,” *Advanced Functional Materials*, vol. 30, no. 34, p. 2001384, 2020.
- [33] S. Catalano, M. Gibert, J. Fowlie, J. Íñiguez, J.-M. Triscone, and J. Kreisel, “Rare-earth nickelates $R\text{NiO}_3$: thin films and heterostructures,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 81, p. 046501, feb 2018.
- [34] Y. Zhou, X. Guan, H. Zhou, K. Ramadoss, S. Adam, H. Liu, S. Lee, J. Shi, M. Tsuchiya, D. D. Fong, and S. Ramanathan, “Strongly correlated perovskite fuel cells,” *Nature*, vol. 534, pp. 231–234, Jun 2016.

- [35] Z. Zhang, D. Schwanz, B. Narayanan, M. Kotiuga, J. A. Dura, M. Cherukara, H. Zhou, J. W. Freeland, J. Li, R. Sutarto, F. He, C. Wu, J. Zhu, Y. Sun, K. Ramadoss, S. S. Nonnenmann, N. Yu, R. Comin, K. M. Rabe, S. K. R. S. Sankarana-rayanan, and S. Ramanathan, “Perovskite nickelates as electric-field sensors in salt water,” *Nature*, vol. 553, pp. 68–72, Jan 2018.
- [36] J. Shi, S. D. Ha, Y. Zhou, F. Schoofs, and S. Ramanathan, “A correlated nickelate synaptic transistor,” *Nature Communications*, vol. 4, p. 2676, Oct 2013.
- [37] M. L. Medarde, “Structural, magnetic and electronic properties of perovskites ($r =$ rare earth),” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 9, pp. 1679–1707, feb 1997.
- [38] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, I. A. Presniakov, A. V. Sobolev, V. S. Rusakov, A. M. Gapochka, G. Demazeau, and M. T. Fernández-Díaz, “Charge disproportionation in $rnio_3$ ($r = \text{tm, yb}$) perovskites observed in situ by neutron diffraction and ^{57}Fe probe mössbauer spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, p. 184111, May 2013.
- [39] N. Wagner, D. Puggioni, and J. M. Rondinelli, “Learning from correlations based on local structure: Rare-earth nickelates revisited,” *J. Chem. Inf. Model.*, vol. 58, no. 12, pp. 2491–2501, 2018. PMID: 30111111.
- [40] H. Kobayashi, S. Ikeda, Y. Yoda, N. Hirao, Y. Ohishi, J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, R. Lengsdorf, D. I. Khomskii, and M. M. Abd-Elmeguid, “Pressure-induced unusual metallic state in $eunio_3$,” *Phys. Rev. B*, vol. 91, p. 195148, May 2015.
- [41] J. Varignon, M. N. Grisolia, J. Íñiguez, A. Barthélémy, and M. Bibes, “Complete phase diagram of rare-earth nickelates from first-principles,” *npj Quantum Materials*, vol. 2, p. 21, Apr 2017.
- [42] H. Park, A. J. Millis, and C. A. Marianetti, “Site-selective mott transition in rare-earth-element nickelates,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 156402, Oct 2012.
- [43] A. Hampel and C. Ederer, “Interplay between breathing mode distortion and magnetic order in rare-earth nickelates $rnio_3$ within DFT + u ,” *Phys. Rev. B*, vol. 96, p. 165130, Oct 2017.
- [44] S. Johnston, A. Mukherjee, I. Elfimov, M. Berciu, and G. A. Sawatzky, “Charge disproportionation without charge transfer in the rare-earth-element nickelates as a possible mechanism for the metal-insulator transition,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, p. 106404, Mar 2014.

- [45] J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, and P. Lacorre, “Sudden appearance of an unusual spin density wave at the metal-insulator transition in the perovskites RNiO₃ ($r = \text{pr, nd}$),” *Europhys. Lett.*, vol. 20, pp. 241–247, oct 1992.
- [46] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, M. A. G. Aranda, and M. T. Fernández-Díaz, “Metal-insulator transitions, structural and microstructural evolution of rnio_3 ($r = \text{sm, eu, gd, dy, ho, y}$) perovskites: Evidence for room-temperature charge disproportionation in monoclinic honio_3 and ynio_3 ,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 20, pp. 4754–4762, 1999.
- [47] J. Alonso, M. Martinez-Lope, M. Casais, J. Garcia-Munoz, and M. Fernandez-Diaz, “Room-temperature monoclinic distortion due to charge disproportionation in rnio_3 perovskites with small rare-earth cations ($r = \text{Ho, y, er, tm, yb, and lu}$): A neutron diffraction study,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 1756–1763, Jan 2000.
- [48] J.-S. Zhou, J. Goodenough, and B. Dabrowski, “Structure anomaly and electronic transition in rnio_3 ($r = \text{La, Pr, \dots, Gd}$),” *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 081102(R), Aug 2004.
- [49] P. C. Canfield, J. D. Thompson, S.-W. Cheong, and L. W. Rupp, “Extraordinary pressure dependence of the metal-to-insulator transition in the charge-transfer compounds ndnio_3 and prnio_3 ,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 12357–12360, May 1993.
- [50] X. Obradors, L. M. Paulius, M. B. Maple, J. B. Torrance, A. I. Nazzal, J. Fontcuberta, and X. Granados, “Pressure dependence of the metal-insulator transition in the charge-transfer oxides rnio_3 ($r=\text{pr,nd,nd}_{0.7}\text{la}_{0.3}$),” *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 12353–12356, May 1993.
- [51] M. Medarde, J. Mesot, S. Rosenkranz, P. Lacorre, W. Marshall, S. Klotz, J. Loveday, G. Hamel, S. Hull, and P. Radaelli, “Pressure-induced orthorhombic-rhombohedral phase transition in ndnio_3 ,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 234-236, pp. 15 – 17, 1997. Proceedings of the First European Conference on Neutron Scattering.
- [52] M. Amboage, M. Hanfland, J. A. Alonso, and M. J. Martínez-Lope, “High pressure structural study of SmNiO_3 ,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 17, pp. S783–S788, mar 2005.
- [53] R. Lengsdorf, A. Barla, J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, H. Micklitz, and M. M. Abd-Elmeguid, “The observation of the insulator–metal transition in EuNiO_3 under high pressure,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 16, pp. 3355–3360, may 2004.

- [54] N. Jiang, S. M. Woodley, C. R. A. Catlow, and X. Zhang, “Applying a new interatomic potential for the modelling of hexagonal and orthorhombic ymno_3 ,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, pp. 4787–4793, 2015.
- [55] A. Sousa, A. Lima, and M. dos S. Rezende, “Atomistic simulation study of the ferroelectric and paraelectric phases of the hexagonal rmno_3 ($\text{r} = \text{er, tm, yb, lu, in}$ and sc) family,” *J. Solid State Chem.*, vol. 269, pp. 312 – 319, 2019.
- [56] Y. Z. Wang, E. Bevillon, A. Chesnaud, G. Geneste, and G. Dezanneau, “Atomistic simulation of pure and doped basno_3 ,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 47, pp. 20486–20492, 2009.
- [57] I. M. Torrens, *Interatomic Potentials*. Academic Press New York and London, 1972.
- [58] J. D. Gale, “Gulp: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids,” *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 93, pp. 629–637, 1997.
- [59] J. Nye, *Physical properties of crystals: Their representation by tensors and matrices*. Oxford University Press, 1985.
- [60] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976.
- [61] F. Mouhat and F. X. Coudert, “Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 224104, Dec 2014.
- [62] S. Pugh, “Xcii. relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, no. 367, pp. 823–843, 1954.
- [63] R. A. Buckingham and J. E. Lennard-Jones, “The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 168, no. 933, pp. 264–283, 1938.
- [64] B. G. Dick and A. W. Overhauser, “Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 112, pp. 90–103, Oct 1958.
- [65] L. Minervini, R. W. Grimes, and K. E. Sickafus, “Disorder in pyrochlore oxides,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 8, pp. 1873–1878, 2000.

- [66] A. Otsuka, D. Junot, H. Lima, M. dos S. Rezende, and M. C. dos Santos, “Atomistic simulation and spectroscopic study of the eu³⁺ doped caso₄ crystal,” *J. Lumin.*, vol. 226, p. 117503, 2020.
- [67] C. J. J. Den Ouden, R. A. Jackson, C. R. A. Catlow, and M. F. M. Post, “Location of nickel(2+) ions in siliceous mordenite: a computational approach,” *J. Phys. Chem.*, vol. 94, no. 13, pp. 5286–5290, 1990.
- [68] H. Falcón, M. Martínez-Lope, J. Alonso, and J. Fierro, “Large enhancement of the catalytic activity for co oxidation on hole doped (ln,sr)nio₃ (ln=pr, sm, eu) perovskites,” *Solid State Ionics*, vol. 131, no. 3, pp. 237 – 248, 2000.
- [69] J. L. García-Muñoz, M. A. G. Aranda, J. A. Alonso, and M. J. Martínez-Lope, “Structure and charge order in the antiferromagnetic band-insulating phase of ndnio₃,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 134432, Apr 2009.
- [70] P. F. Henry, M. T. Weller, and C. C. Wilson, “Variable temperature powder neutron diffraction study of smnio₃ through its m³⁺?i transition using a combination of samarium and nickel isotopic substitution,” *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 10, pp. 4104–4110, 2002.
- [71] J. Alonso, M. J. Martínez-Lope, and I. Rasines, “Preparation, crystal structure, and metal-to-insulator transition of eunio₃,” *J. Solid State Chem.*, vol. 120, no. 1, pp. 170 – 174, 1995.
- [72] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, G. Demazeau, M. T. Fernández-Díaz, I. A. Presniakov, V. S. Rusakov, T. V. Gubaidulina, and A. V. Sobolev, “On the evolution of the dynio₃ perovskite across the metal-insulator transition though neutron diffraction and moessbauer spectroscopy studies,” *Dalton Trans.*, pp. 6584–6592, 2008.
- [73] J. Alonso, M. Martinez-Lope, M. Casais, J. Garcia-Munoz, M. Fernandez-Diaz, and M. Aranda, “High-temperature structural evolution of rnio₃ (*r* = Ho, Y, Er, Lu) perovskites: Charge disproportionation and electronic localization,” *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 094102, Jul 2001.
- [74] R. P. Turcotte, J. M. Warmkessel, R. J. Tilley, and L. Eyring, “On the phase interval pro1.50 to pro1.71 in the praseodymium oxide-oxygen system,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 3, no. 2, pp. 265–272, 1971.

- [75] M. Chandrasekhar, H. Nagabhushana, K. Sudheerkumar, N. Dhananjaya, S. Sharma, D. Kavyashree, C. Shivakumara, and B. Nagabhushana, “Comparison of structural and luminescence properties of dy_2o_3 nanopowders synthesized by co-precipitation and green combustion routes,” *Materials Research Bulletin*, vol. 55, pp. 237–245, 2014.
- [76] Z. K. Heiba, M. Bakr Mohamed, and H. Fuess, “Xrd, ir, and raman investigations of structural properties of $\text{dy}_2\text{-x}\text{ho}_x\text{o}_3$ prepared by sol gel procedure,” *Crystal Research and Technology*, vol. 47, no. 5, pp. 535–540, 2012.
- [77] J. Blanusa, M. Mitric, D. Rodic, A. Szytula, and M. Slaski, “An x-ray diffraction and magnetic susceptibility study of $\text{tm}_{xy}2\text{--}x\text{o}_3$,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 213, no. 1, pp. 75–81, 2000.
- [78] M. Romero, R. Escamilla, V. Marquina, and R. Gómez, “Structural and mechanic properties of rfeo_3 with $\text{r} = \text{y, eu}$ and la perovskites: a first-principles calculation,” *The European Physical Journal D*, vol. 69, p. 177, Jul 2015.
- [79] J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, J. A. Alonso, and M. J. Martinez-Lope, “Pressure dependence of metal-insulator transition in perovskites rnio_3 ($\text{r} = \text{Eu, y, lu}$),” *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 085107, Aug 2010.
- [80] D. Chen, Y. Zhou, Z. Wan, Z. Ji, and P. Huang, “Tuning into single-band red upconversion luminescence in $\text{yb}^{3+}/\text{ho}^{3+}$ activated nano-glass-ceramics through ce^{3+} doping,” *Dalton Trans.*, vol. 44, pp. 5288–5293, 2015.
- [81] A. Monteil, S. Chaussédent, G. Alombert-Goget, N. Gaumer, J. Obriot, S. Ribeiro, Y. Messaddeq, A. Chiasera, and M. Ferrari, “Clustering of rare earth in glasses, aluminum effect: experiments and modeling,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 348, pp. 44–50, 2004. Proceedings of the 6th Brazilian Symposium of Glasses and Related Materials and 2nd International Symposium on Non-Crystalline Solids in Brazil.
- [82] J. Fourmont, W. Blanc, D. Guichaoua, and S. Chaussédent, “Phase-separated ca and mg-based nanoparticles in $\text{sio}_{2}\text{glass}$ investigated by molecular dynamics simulations,” *Scientific Reports*, vol. 12, p. 11959, Jul 2022.
- [83] M. Zekri, A. Herrmann, R. Turki, C. Rüssel, R. Maâlej, and K. Damak, “Experimental and theoretical studies of dy^{3+} doped alkaline earth aluminosilicate glasses,” *Journal of Luminescence*, vol. 212, pp. 354–360, 2019.

- [84] Z. Wang, D. Ma, T. Suo, Y. Li, and A. Manes, “Investigation into different numerical methods in predicting the response of aluminosilicate glass under quasi-static and impact loading conditions,” *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 196, p. 106286, 2021.
- [85] C. Görller-Walrand and K. Binnemans, “Chapter 167 spectral intensities of f-f transitions,” vol. 25 of *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, pp. 101–264, Elsevier, 1998.
- [86] J. E. Muñoz-Santiuste, U. R. Rodríguez-Mendoza, J. González-Platas, and V. Lavín, “Structural study of the eu³⁺ environments in fluorozirconate glasses: Role of the temperature-induced and the pressure-induced phase transition processes in the development of a rare earth? local structure model,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 130, no. 15, p. 154501, 2009.
- [87] H. Lima, H. de Oliveira, X. Bidault, T. dos Santos, S. Chaussédent, and M. Couto dos Santos, “Molecular dynamics simulation and crystal field calculations of the eu₂o₃-pbo-sio₂ glassy system submitted to long annealing time,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 448, pp. 62–67, 2016.
- [88] L. Verlet, “Computer ”experiments” on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules,” *Phys. Rev.*, vol. 159, pp. 98–103, Jul 1967.
- [89] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson, “A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 76, no. 1, pp. 637–649, 1982.
- [90] W. G. Hoover, “Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions,” *Phys. Rev. A*, vol. 31, pp. 1695–1697, Mar 1985.
- [91] S. Nosé, “A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble,” *Molecular Physics*, vol. 52, no. 2, pp. 255–268, 1984.
- [92] A. Pedone, G. Malavasi, M. C. Menziani, A. N. Cormack, and U. Segre, “A new self-consistent empirical interatomic potential model for oxides, silicates, and silica-based glasses,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 24, pp. 11780–11795, 2006. PMID: 16800478.

- [93] P. M. Morse, “Diatomc molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels,” *Phys. Rev.*, vol. 34, pp. 57–64, Jul 1929.
- [94] D. Wolf, P. Kebinski, S. R. Phillipot, and J. Eggebrecht, “Exact method for the simulation of coulombic systems by spherically truncated, pairwise r^{-1} summation,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, no. 17, pp. 8254–8282, 1999.
- [95] S. Plimpton, “Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics,” *Journal of Computational Physics*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, 1995.
- [96] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, and K. A. Persson, “Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation,” *APL Materials*, vol. 1, no. 1, p. 011002, 2013.
- [97] B. Winkler, M. Hytha, M. C. Warren, V. Milman, J. D. Gale, and J. Schreuer, “Calculation of the elastic constants of the al₂si₅ polymorphs andalusite, sillimanite and kyanite,” *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 216, no. 2, pp. 67–70, 2001.
- [98] N. A. Gaida, S. Gréaux, Y. Kono, H. Ohfuji, H. Kuwahara, N. Nishiyama, O. Beermann, T. Sasaki, K. Niwa, and M. Hasegawa, “Elasticity of nanocrystalline kyanite at high pressure and temperature from ultrasonic and synchrotron x-ray techniques,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 104, no. 1, pp. 635–644, 2021.
- [99] D. A. Keen, “A comparison of various commonly used correlation functions for describing total scattering,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 34, pp. 172–177, Apr 2001.
- [100] S. ARAMAKI and R. ROY, “Revised phase diagram for the system al₂o₃?si_o₂,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 45, no. 5, pp. 229–242, 1962.
- [101] . A. AKSAF and J. A. PASK, “Stable and metastable equilibria in the system si_o₂-al₂o₃,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 58, no. 11-12, pp. 507–512, 1975.
- [102] R. Weber, S. Sen, R. E. Youngman, R. T. Hart, and C. J. Benmore, “Structure of high alumina content al₂o₃?si_o₂ composition glasses,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, no. 51, pp. 16726–16733, 2008. PMID: 19053688.

- [103] V. F. Sears, “Neutron scattering lengths and cross sections,” *Neutron News*, vol. 3, no. 3, pp. 26–37, 1992.

Apêndice A

Input para simulação do aluminossilicato com 40% de Al_2O_3 e a uma taxa de resfriamento de 5 K/ps

```
1 shell mkdir 40Al60Si_glass_tg
2 shell cd      40Al60Si_glass_tg
3
4 log  log.lammps
5
6 # Mai 2019
7
8 # ----- INITIALIZATION -----
9
10 # ----- GPU -----
11 #newton    off
12 #package   gpu force/neighbor 0 0 1.0
13
14 # ----- INIT -----
15 units      metal
16 dimension 3
17 boundary p p p
18 atom_style charge      # = atomic + charge
19 #atom_modify map array
20 #atom_modify sort 0 0.0
21
22
23 # ----- Variables -----
24 variable Step equal "step"
```

```
25 variable Ec equal "ke"
variable Ep equal "pe"
27 variable Etot equal "etotal"
variable T equal "temp"
29 variable P equal "press"
variable P_Virial equal "c_Virial"
31 variable PKE equal "c_PressKE"
variable V equal "vol"
33 variable Lx equal "lx"
variable Ly equal "ly"
35 variable Lz equal "lz"
variable Density equal 1.660538921*mass(all)/vol
37
# ----- ATOMS DEFINITION -----
39 #read_data ../SiO2_glass_pedone.data

41 #lattice sc 5.658280377

43 region box block 0 54.7 0 54.7 0 54.7 units box
create_box 3 box
45 lattice sc 1.0

47 create_atoms 1 random 2916 1625 NULL
create_atoms 2 random 8748 2695 NULL
49 create_atoms 3 random 1944 10365 NULL

51 mass 1 28.086
mass 2 15.999
53 mass 3 26.98154

55 replicate 2 2 2

57 set type 1 charge +2.40
set type 2 charge -1.08
59 set type 3 charge +1.62

61 group group_Si type 1
group group_O type 2
63 group group_Al type 3

65 # ----- FORCE FIELDS -----
```

```
pair_style hybrid/overlay coul/wolf 0.30 7.5 table linear 1000
  tableCoulWolf linear 1000 0.30 7.5
67 pair_coeff 1 1 tableCoulWolf ../Al2SiO5_XBWolf030HybSmooth55_21e.table
  XB_1_1
  pair_coeff 1 2 table      ../Al2SiO5_XBWolf030HybSmooth55_21e.table
  XB_1_2
69 pair_coeff 1 3 tableCoulWolf ../Al2SiO5_XBWolf030HybSmooth55_21e.table
  XB_1_3
  pair_coeff 2 2 table      ../Al2SiO5_XBWolf030HybSmooth55_21e.table
  XB_2_2
71 pair_coeff 2 3 table      ../Al2SiO5_XBWolf030HybSmooth55_21e.table
  XB_3_2
  pair_coeff 3 3 tableCoulWolf ../Al2SiO5_XBWolf030HybSmooth55_21e.table
  XB_3_3
73 pair_coeff 2 2 coul/wolf

75 fix 2 group_O qoq 1 7.5 -1.128

77 neighbor 1.0 bin
neigh_modify delay 0 check yes
79
# ----- SETTINGS -----
81 compute Virial all pressure thermo_temp virial
compute PressKE all pressure thermo_temp ke
83
85 compute charge2 group_O property/atom q
compute q2 group_O reduce ave c_charge2

87 variable etol equal 0.0
variable ftol equal 1.0e-6
89 variable maxiter equal 1000
variable maxeval equal 10000
91 variable dmax equal 1.0e-2
min_style cg
93 min_modify dmax ${dmax} line backtrack

95 ######
# SIMULATION
97 reset_timestep 0
timestep 0.001
99
# Set thermo output
```

```
101 thermo 1000
thermo_style custom step cpu lx ly lz vol temp press etotal v_Density c_q2
103 fix myResults all print 100 "${Step} ${T} ${P} ${V} ${Ec} ${Ep} ${Etot} ${{
    P_Virial} ${PKE}}" &
        file myResults.txt screen no &
        title "Step Temperature Pressure Volume Ec Ep Etotal Virial CinPress"
105
107 dump XYZ2 all custom 1000 dump.xyz type id q x y z
109
111 velocity all create 300 6645 mom yes rot yes dist gaussian #units box
velocity all scale 300
113 fix ensemble all nve/limit 0.01
run 10000
unfix ensemble
115 #### Chauffe 300 K —> 4000 K #####
117 velocity all create 300 4591 mom yes rot yes dist gaussian #units box
velocity all scale 300
119 fix ensemble all npt temp 300 4000 0.01 iso 1.0 1.0 0.1 tchain 1 pchain 1
run 40000
121
123 unfix ensemble
125 #### Equilibration 4000 K #####
127 velocity all create 4000 4591 mom yes rot yes dist gaussian #units box
velocity all scale 4000
129 fix ensemble all npt temp 4000 4000 0.01 iso 1.0 1.0 0.1 tchain 1 pchain 1
run 100000
131
133 unfix ensemble
135 fix ensemble all nvt temp 4000 4000 0.01 tchain 1
run 100000
137
139 #### Trempe à 5 K/ps #####
141 #### 4000K —> 3600K #####
```

```
143 velocity all create 4000 14390 mom yes rot yes dist gaussian #units box
  velocity all scale 4000
145 fix ensemble all npt temp 4000 3600 0.01 iso 1.0 1.0 0.1 tchain 1 pchain 1
147 run 200000
149 unfix ensemble
151 #### 3600K —> 3200K #####
153 velocity all create 3600 14390 mom yes rot yes dist gaussian #units box
  velocity all scale 3600
155 fix ensemble all npt temp 3600 3200 0.01 iso 1.0 1.0 0.1 tchain 1 pchain 1
157 run 200000
159 unfix ensemble
161 #### 3200K —> 2800K #####
163 velocity all create 3200 14390 mom yes rot yes dist gaussian #units box
  velocity all scale 3200
165 fix ensemble all npt temp 3200 2800 0.01 iso 1.0 1.0 0.1 tchain 1 pchain 1
167 run 200000
169 unfix ensemble
171 #### 2800K —> 2400K #####
173 velocity all create 2800 14390 mom yes rot yes dist gaussian #units box
  velocity all scale 2800
175 fix ensemble all npt temp 2800 2400 0.01 iso 1.0 1.0 0.1 tchain 1 pchain 1
177 run 200000
179 unfix ensemble
181 #### 2400K —> 2000K #####
183 velocity all create 2400 14390 mom yes rot yes dist gaussian #units box
```

```
velocity all scale 2400
185 fix ensemble all npt temp 2400 2000 0.01 iso 1.0 1.0 0.1 tchain 1 pchain 1
187 run 200000

189 unfix ensemble

191 #### 2000K —> 1600K #####
193 velocity all create 2000 14390 mom yes rot yes dist gaussian #units box
velocity all scale 2000
195 fix ensemble all npt temp 2000 1600 0.01 iso 1.0 1.0 0.1 tchain 1 pchain 1
197 run 200000

199 unfix ensemble

201 #### 1600K —> 1200K #####
203 velocity all create 1600 14390 mom yes rot yes dist gaussian #units box
velocity all scale 1600
205 fix ensemble all npt temp 1600 1200 0.01 iso 1.0 1.0 0.1 tchain 1 pchain 1
207 run 200000

209 unfix ensemble

211 #### 1200K —> 800K #####
213 velocity all create 1200 14390 mom yes rot yes dist gaussian #units box
velocity all scale 1200
215 fix ensemble all npt temp 1200 800 0.01 iso 1.0 1.0 0.1 tchain 1 pchain 1
217 run 200000

219 #### 800K —> 300K #####
221 velocity all create 800 14390 mom yes rot yes dist gaussian #units box
223 velocity all scale 800
fix ensemble all npt temp 800 300 0.01 iso 1.0 1.0 0.1 tchain 1 pchain 1
225
```

```
run 250000
227
unfix ensemble
229
### Thermalization 300 K #####
231 reset_timestep 0
timestep 0.001
233
compute myRDF all rdf 100 1 1 1 2 2 2 3 2 3 3 1 3
235
fix 1 all ave/time 100 2000 200000 c_myRDF file rdf.txt mode vector &
237 title3 "Ligne r RDF_SiSi CDF_SiSi RDF_SiO CDF_SiO RDF_OO CDF_OO
          RDF_AlO CDF_AlO RDF_AlAl CDF_AlAl RDF_SiAl CDF_SiAl"
239 velocity all create 300 4591 mom yes rot yes dist gaussian #units box
velocity all scale 300
241 fix ensemble all npt temp 300 300 0.001 iso 1.0 1.0 0.1 tchain 1 pchain 1
243 run 100000
245
unfix ensemble
247 #### Acquisitions finales #####
249 dump XYZ all custom 1000 dump_40Al60Si-glass-tg.xyz type id q x y z
251 velocity all create 300 9845 mom yes rot yes dist gaussian #units box
velocity all scale 300
253 fix ensemble all npt temp 300 300 0.01 iso 1 1 0.1 tchain 1 pchain 1
255 run 100000
257
unfix ensemble
undump XYZ
259 undump XYZ2
unfix myResults
261
#####
263 # SIMULATION cpu DONE
print "All done"
```