



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**Centro de Ciências Exatas e da Natureza**  
**Pós-Graduação em Ciência de Materiais**

**Difusão e Formação de Agregados de Prata  
em Vidros Oxifluoretos**

**Sidney Ramos de Santana**

**Tese de Doutorado**



**Recife, Agosto 2006**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Pós-Graduação em Ciência de Materiais

## **Difusão e Formação de Agregados de Prata em Vidros Oxifluoretos**

**Sidney Ramos de Santana\***

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

\* Bolsista Capes

Orientadores:

Prof. Dr. Ricardo L. Longo (DQF/UFPE)

Prof. Dr. José Albino O. de Aguiar (DF/UFPE)

Tese de Doutorado



Recife, Agosto de 2006

Santana, Sidney Ramos de

Difusão e formação de agregados de prata em vidros oxifluoretos / Sidney Ramos de Santana. – Recife : O autor, 2006.

106 folhas : il., fig.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência dos materiais, 2006.

Inclui bibliografia.

1. Física da matéria condensada. 2. Dinâmica molecular. 3. Difusão. 4. Formação de agregados metálicos em vidros . I. Título.

530.41

CDD (22.ed.)

FQ2006-0016



**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE TESE**

***SIDNEY RAMOS DE SANTANA***

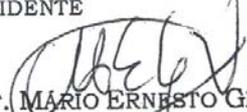
*"DIFUSÃO E FORMAÇÃO DE AGREGADOS DE PRATA EM VIDROS OXIFLUORETOS"*

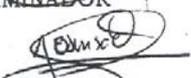
A Banca Examinadora composta pelos Professores Ricardo Luiz Longo (Presidente), Severino Alves Júnior, Cid Bartolomeu de Araújo todos da Universidade Federal de Pernambuco; Professores Mário Ernesto Giroldo Valério, da Universidade Federal de Sergipe, e Fabrício Ronil Sensato da Fundação Santo André, Faculdade de Engenharia, considera o candidato:

( ) APROVADO COM DISTINÇÃO (X) APROVADO ( ) REPROVADO

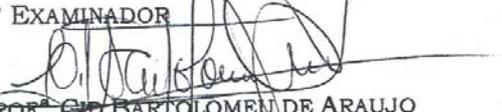
Secretaria do Programa de Pós Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, aos dezoito dias do mês de agosto de 2006.

  
PROF. RICARDO LUIZ LONGO  
PRESIDENTE

  
PROF. MÁRIO ERNESTO GIROLDO VALÉRIO  
1º EXAMINADOR

  
PROF. FABRÍCIO RONIL SENSATO  
2º EXAMINADOR

  
PROF. SEVERINO ALVES JÚNIOR  
3º EXAMINADOR

  
PROF. CID BARTOLOMEU DE ARAUJO  
4ª EXAMINADOR

## RESUMO

**Palavras-chave:** dinâmica molecular, difusão, potencial de Buckingham, formação de agregados de prata, vidros oxifluoretos.

Apresentamos algumas propostas de parametrização do potencial de Buckingham e de um potencial de curto alcance (SHREP) de interação entre pares de íons, para utilização em simulações computacionais de dinâmica molecular (MD). Descrevemos as propriedades estruturais e dinâmicas dos íons na matriz vítrea  $56,4\text{PbF}_2-37,6\text{GeO}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{Ag}_2\text{O}$ , que levam a formação de um filme fino metálico não condutor de prata durante o processo de tratamento térmico. Seis modelos foram criados e testados, baseados em relações empíricas, dados experimentais ou cálculos quânticos. Destes, somente o *Modelo Empírico Vítreo* forneceu resultados consistentes e adequados, quando se considera a convergência e estabilidade das simulações e de suas propriedades mecânicas. Os cátions apresentam coordenação seletiva com o óxido ou o fluoreto. Os íons fluoreto e prata apresentaram os maiores coeficientes de difusão, consistentes com o uso deste tipo de matriz vítrea como condutores iônicos rápidos. O tratamento térmico foi simulado pela transformação de íons prata em átomos de prata com a respectiva remoção de íons fluoreto. Isto é equivalente a considerar o seguinte processo redox:  $\text{Ag}^+ + \text{F}^- \rightarrow \text{Ag} + \frac{1}{2}\text{F}_2(\text{g})$ . O coeficiente de difusão dos átomos de prata foi pelo menos 10 vezes maior que o do íons fluoreto, o qual apresenta o maior coeficiente de difusão dentre os íons. Observamos que a maioria dos átomos de prata permanecem como átomos ou dímeros, o que é consistente com a sua migração rápida para a superfície, já que agregados poliatômicos ficam praticamente retidos no interior da matriz onde são formados. Simulações do sistema vítreo levando em consideração os efeitos da superfície (periodicidade 2-D ou geometria *slab*) permitiram mostrar que há uma maior concentração de átomos próximas à superfície, o que explica a sua migração para a superfície seguida da formação do filme observado experimentalmente.

## ABSTRACT

Keyword: molecular dynamics, diffusion, parameterization, Buckingham potential, silver clustering, oxyfluoride glasses.

Several approaches for parameterization of the Buckingham potential and a Short Range Effective Potential (SHREP) for describing the interactions between ions in glasses have been proposed and tested for applications in molecular dynamics (MD) simulations. We described the structural and dynamical properties of the glass matrix  $56.4\text{PbF}_2\text{-}37.6\text{GeO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Ag}_2\text{O}$ , which has the peculiar behavior of forming a non-conducting silver thin film during a thermal treatment. From the six models proposed and tested, based upon empirical relations, experimental data, and quantum chemical calculations, only the *Glass Empirical Model* was adequate for these MD simulations for yielding equilibrated microscopic and macroscopic properties similar to the experimental ones. The cations presented a selective coordination towards the oxide or the fluoride ions. The fluoride and silver ions presented the largest diffusion coefficients, which are consistent with the use of this type of glass matrices for fast ion conductors. The thermal treatment has been simulated by transforming some silver ions into silver atoms and the removal of an equivalent number of fluoride ions. This is equivalent to the following redox process:  $\text{Ag}^+ + \text{F}^- \rightarrow \text{Ag} + \frac{1}{2}\text{F}_2(\text{g})$ . The silver atom diffusion coefficient is at least 10 times larger than that of fluoride ions, which are the largest amongst the ions. It was observed that most silver atoms remain as atoms or dimmers, which is consistent with their fast migration towards the surface, since polyatomic clusters remain basically within the matrix where they are formed. Simulations of this glass matrix considering the surface effects (2-D periodicity or slab geometry) have been performed and showed a larger concentration of silver atoms near the surface, which explains their facile migration to the surface followed by the thin film formation as observed experimentally.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pela ajuda e força nos momentos fáceis e difíceis.

Aos meus pais Arnaldo e Marly e minha esposa Sandra pela paciência, amor e compreensão.

Ao professor Ricardo Longo pela orientação, amizade e confiança no meu trabalho.

Ao professor Mario Ernesto Giroldo do Departamento de Física da UFS, pela ajuda na obtenção das estruturas cristalográficas, para uma das etapas de parametrização do potencial de Buckingham, e pelas dicas com o programa GULP.

A Flavia Borba, aluna de I.C. e atual mestranda, pelas longas discussões sobre o trabalho.

Aos alunos, professores e funcionários da PGMTR pela amizade.

A PADCT, FINEP, RENAMI, pelos auxílios computacionais e de eventos, e a CAPES, pela bolsa concedida.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Fatos históricos que culminaram no desenvolvimento dos vidros atuais	5
Tabela 1.2: Definições de vidro encontradas na literatura	6
Tabela 3.1: Dados para a obtenção do parâmetro $A_{ij}$ do potencial BHM	49
Tabela 3.2: Parâmetros do potencial de Buckingham para o vidro $PbF_2 - GeO_2 - Al_2O_3 - Ag_2O$ baseados nos trabalhos de Nanba	55
Tabela 3.3: Parâmetros envolvendo $Ag^0$ no vidro $PbF_2 - GeO_2 - Al_2O_3 - Ag_2O:Ag^0$ para o potencial de Lennard-Jones baseado nos trabalhos de Timpel	56
Tabela 3.4: Características das Caixas de Simulação do Tipo SLAB	57
Tabela 3.5: Características das Caixas de Simulação	60
Tabela 3.6: Protocolo de simulação da etapa antes do tratamento térmico	61
Tabela 3.7: Protocolo de simulação da etapa durante o tratamento térmico	61
Tabela 4.1: Parâmetro $A_{ij}$ (eV) do potencial de Buckingham segundo o Modelo Quântico dos Pares Isolados	62
Tabela 4.2: Parâmetro $\rho_{ij}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ ) do potencial de Buckingham segundo o Modelo Quântico dos Pares Isolados	62
Tabela 4.3: Parâmetro $C_{ij}$ ( $\text{\AA}^6$ eV) do potencial de Buckingham segundo o Modelo Quântico dos Pares Isolados	62
Tabela 4.4: Parâmetros do Vidro $PbF_2 - GeO_2 - Al_2O_3 - Ag_2O$ para o potencial BHM usando o Modelo Empírico de Cargas Parciais com $\rho_{ij} = 0.29$ ( $\text{\AA}^{-1}$ ) para todos os pares de íons	73
Tabela 4.5: Parâmetros $A_{ij}$ (eV) e, entre parênteses, $\rho_{ij}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ ) segundo o Modelo Empírico Cristalográfico para $Pb_9Al_8O_{21}$	74
Tabela 4.6: Estimativa dos Números de Coordenação dos Íons para $T = 280^\circ\text{C}$ antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.	82
Tabela 4.7: Estimativa dos Números de Coordenação dos Íons para $T = 280^\circ\text{C}$ antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.	82
Tabela 4.8: Coeficiente de difusão (D) em $280^\circ\text{C}$ , fator pré-exponencial ( $D_0$ ) e energia de ativação ( $E_a$ ) da difusão segundo o modelo de Arrhenius para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.	84
Tabela 4.9: Estimativa dos Números de Coordenação dos Íons durante o tratamento térmico em $280^\circ\text{C}$ para uma caixa de simulação contendo 1982 íons com 80% de $Ag^0$ .	96
Tabela 4.10: Estimativa dos Números de Coordenação dos Íons durante o tratamento térmico em $280^\circ\text{C}$ para uma caixa de simulação contendo 10108 íons com 80% de $Ag^0$ .	96
Tabela 4.11: Módulo da diferença entre estimativa dos Números de Coordenação dos Íons antes e durante o tratamento térmico em $280^\circ\text{C}$ para uma caixa de simulação contendo 10108 íons com 80% de $Ag^0$ .	96
Tabela 4.12: Coeficientes de difusão de íons e $Ag^0$ numa caixa de simulação SLAB com 100% $Ag^0$ num sistema com 10108 íons, empregando um campo de reação com $\epsilon_1 = 40$ em $280^\circ\text{C}$ .	101

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Foto de uma obsidiana bruta (à esquerda) e polida (à direita)	1
Figura 1.2: Exemplos de aplicações do vidro faience	2
Figura 1.3: Instruções secretas para fabricação de vidros	2
Figura 1.4: Processo de manufatura de vidros segundo os métodos casting (à esquerda) e sopragem (à direita)	3
Figura 1.5: Etapa da produção de recipientes de vidro pela técnica core forming	4
Figura 1.6: Vitral Oeste. Catedral de Chartres (França)	4
Figura 1.7: Modelo estrutural bidimensional de óxido $M_2O_3$ para cristais e vidros, onde “M” representa o cátion (em preto) e os oxigênios estão em vermelho.	7
Figura 1.8: Modelo estrutural de um vidro que possui vários tipos de cátions	8
Figura 1.9: Variação do Volume com a Temperatura à medida que uma mistura fundida é resfriada	9
Figura 1.10: Foto de N. Metropolis	11
Figura 1.11: Foto do MANIAC	11
Figura 1.12: Foto de B. J. Alder	12
Figura 1.13: Ensemble NPT	13
Figura 1.14: Exemplo de uma Superfície de Energia Potencial (unidades arbitrárias)	15
Figura 1.15: Representação do NaCl solvatado por moléculas de água	18
Figura 1.16: Representação Gráfica do Potencial Lennard-Jones	20
Figura 1.17: Mapeamento dos limites das regiões cristalinas, vidros estáveis transparentes e vidros opacos na formação do sistema ternário $PbF_2$ – $PbO$ – $GeO_2$ .	22
Figura 1.18: Microscopia eletrônica de varredura de diferentes regiões opacas do	22
Figura 1.19: Micrografia de HRTEM indicando a formação de agregados de prata no vidro $Na_2Si_2O_5$ – $AgNO_3$ , extraído da ref. 85.	27
Figura 1.20: Dependência do tamanho dos agregados de prata com o potencial utilizado em simulações de MD de vidros silicatos comerciais submetidos a condições de troca iônica 30 % $NaNO_3$ / $AgNO_3$ , extraído da ref. 90.	27
Figura 1.21: Divergências na correlação teórica – experimental de resultados de difusão de prata iônica em simulações de MD de vidros silicatos comerciais submetidos a condições de troca iônica 30 % $NaNO_3$ / $AgNO_3$ , extraído da ref. 92. Em destaque vemos os resultados de Halberstadt, Inman, Dorodemus, Kubaschewki e Kreibig.	28
Figura 1.22: Foto do vidro $PbF_2$ – $GeO_2$ – $Al_2O_3$ – $AgNO_3$	30
Figura 1.23: Foto do Vidro	31
Figura 1.24: DSC do vidro $PbF_2$ – $GeO_2$ – $Al_2O_3$ sem e com $Ag_2O$	31

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Representação bidimensional das condições de contorno periódicas (PBC).	34
Figura 3.2: A Convenção da Imagem Mínima em um sistema bidimensional.	34
Figura 3.3: Exemplo de uma Função de Distribuição Radial (RDF)	41
Figura 3.4: Exemplo de Função de Auto-Correlação de Velocidade (VACF)	43
Figura 3.5: Exemplo do Deslocamento Quadrático Médio (MSD)	43
Figura 3.6: Potencial de Buckingham ajustado à energia de interação não-coulômbica, $E_{int}$ , calculada ab initio versus a distância entre os íons.	46
Figura 3.7: Potencial SHREP ajustado à energia de interação não-coulômbica, $E_{int}$ , calculada ab initio versus a distância entre os íons.	47
Figura 3.8: Primeiro grupo de estruturas cristalinas encontradas no ICSD e seus respectivos grupos espaciais entre parênteses.	50
Figura 3.9: Segundo grupo de estruturas cristalinas encontradas no ICSD e seus respectivos grupos espaciais entre parênteses	51
Figura 3.10: Terceiro grupo de estruturas cristalinas encontradas no ICSD e seus respectivos grupos espaciais entre parênteses.	52
Figura 3.11: Quarto grupo de estruturas cristalinas encontradas no ICSD e seus respectivos grupos espaciais entre parênteses.	53
Figura 3.12: Quinto grupo de estruturas cristalinas encontradas no ICSD e seus respectivos grupos espaciais entre parênteses.	54
Figura 3.13: Condições periódicas de contorno aplicadas a uma caixa de simulação do tipo SLAB	57
Figura 3.14: Descrição da caixa de simulação com o método de Campo de Reação.	58
Figura 4.1: Ajuste do potencial de Buckingham sobre a $E_{int}$ para os pares de íons $Ag^+—Ge^{4+}$ , $Ag^+—O^{2-}$ e $Al^{3+}—Ag^+$	63
Figura 4.2: Ajuste do potencial de Buckingham sobre a $E_{int}$ para os pares de íons $Al^{3+}—Al^{3+}$ , $Al^{3+}—O^{2-}$ , $F^-—Ag^+$ - e $F^-—Al^{3+}$	64
Figura 4.3: Ajuste do potencial de Buckingham sobre a $E_{int}$ para os pares de íons $F^-—F^-$ , $F^-—Ge^{4+}$ , $F^-—O^{2-}$ , e $Ge^{4+}—Al^{3+}$	65
Figura 4.4: Ajuste do potencial de Buckingham sobre a $E_{int}$ para os pares de íons $Ge^{4+}—Ge^{4+}$ , $Ge^{4+}—O^{2-}$ , e $O^{2-}—O^{2-}$	66
Figura 4.5: Ajuste do potencial de Buckingham sobre a $E_{int}$ para os pares de íons $Pb^{2+}—Ag^+$ , $Pb^{2+}—Al^{3+}$ , e $Pb^{2+}—F^-$	67
Figura 4.6: Ajuste do potencial de Buckingham sobre a $E_{int}$ para os pares de íons $Pb^{2+}—Pb^{2+}$ , $Pb^{2+}—O^{2-}$ , $Pb^{2+}—Ge^{4+}$ e $Ag^+—Ag^+$	68

## LISTA DE FIGURAS

Figura 4.7: Carga de Mulliken em função da distância entre os $F^-$ e $Ge^{4+}$ durante o cálculo da energia de interação segundo o Modelo Quântico de Pares Isolados	69
Figura 4.8: Ajuste do potencial de Buckingham sobre a $E_{int}$ para o pares de íons $Ge^{4+}-F^-$ considerando o ânion, com todos os orbitais, e o cátion, com apenas os orbitais S de valência e os orbitais do caroço.	70
Figura 4.9: Ajuste do Potencial de Curto Alcance sobre os dados de $E_{int} \times R_{Ag^+ \dots O^{2-}}$ num sistema de cargas pontuais com $1,5 \text{ \AA} \leq R_{Ag^+ \dots O^{2-}} \leq 8,0 \text{ \AA}$ , com o eixo X inicial do par de íons localizado na origem.	71
Figura 4.10: Ajuste do Potencial de Curto Alcance sobre os dados de $E_{int} \times R_{Ag^+ \dots O^{2-}}$ num sistema de cargas pontuais com $1,5 \text{ \AA} \leq R_{Ag^+ \dots O^{2-}} \leq 8,0 \text{ \AA}$ , com o eixo X inicial do par de íons localizado 2 \AA abaixo da origem.	71
Figura 4.11: Ajuste do Potencial de Curto Alcance sobre os dados de $E_{int} \times R_{Ag^+ \dots O^{2-}}$ num sistema de cargas pontuais com $1,5 \text{ \AA} \leq R_{Ag^+ \dots O^{2-}} \leq 8,0 \text{ \AA}$ , com o eixo X inicial do par de íons localizado 2 \AA acima da origem.	72
Figura 4.12: Estrutura $Pb_9Al_8O_{21}$ com $a = 13,26 \text{ \AA}$ e grupo espacial “P A 3”, obtida com os parâmetros ajustados com o programa GULP para $1,0 \leq R_{ij} \leq 10,0 \text{ \AA}$ , com erro percentual médio de 5,52 % em relação a experimental.	74
Figura 4.13: Pressão (P) e energia total (Clássica) em função da temperatura (T) do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.	76
Figura 4.14: Pressão (P) e energia total (Clássica) em função da temperatura (T) do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.	76
Figura 4.15: Pressão (P) e densidade ( $\rho$ ) em função da Temperatura (T) do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.	77
Figura 4.16: Pressão (P) e densidade ( $\rho$ ) em função da temperatura (T) do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.	77
Figura 4.17: Pressão (P) e volume (V) em função da temperatura (T) do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.	78
Figura 4.18: Pressão (P) e volume (V) em função da temperatura (T) do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.	78
Figura 4.19: RDF do par de íons $Pb^{2+}-Ag^+$ em função da distância interiônica e da temperatura (T) do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.	79
Figura 4.20: RDF do par de íons $F^- - Ag^+$ em função da distância interiônica e da temperatura (T) do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.	80

## LISTA DE FIGURAS

Figura 4.21: RDF do par de íons $\text{Ge}^{4+}$ — $\text{Ag}^+$ em função da distância interiônica e da temperatura (T) do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.	80
Figura 4.22: RDF do par de íons $\text{O}^{2-}$ — $\text{Ag}^+$ em função da distância interiônica e da temperatura (T) do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.	81
Figura 4.23: Logaritmo Natural do Coeficiente de Difusão dos Íons $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Ge}^{4+}$ versus o inverso da Temperatura $1000 \times (1/T)$ do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.	83
Figura 4.24: Logaritmo Natural do Coeficiente de Difusão dos Íons $\text{F}^-$ e $\text{O}^{2-}$ versus o inverso da temperatura $1000 \times (1/T)$ do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.	83
Figura 4.25: Logaritmo Natural do Coeficiente de Difusão dos Íons $\text{Ag}^+$ e $\text{Al}^{3+}$ versus o inverso da Temperatura $1000 \times (1/T)$ do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.	84
Figura 4.26: Formação dos agregados de prata metálica durante o tratamento térmico em $280^\circ\text{C}$ para uma caixa de simulação contendo 1982 íons. Visão sobre o plano XZ.	87
Figura 4.27: Formação dos agregados de prata metálica durante o tratamento térmico em $280^\circ\text{C}$ para uma caixa de simulação contendo 10108 íons. Visão sobre o plano XZ.	88
Figura 4.28: Maior agregado, contendo 7 átomos de prata metálica, observado durante o tratamento térmico em $280^\circ\text{C}$ para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.	89
Figura 4.29: Maior agregado, contendo 9 átomos de prata metálica, observado durante o tratamento térmico em $280^\circ\text{C}$ para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.	89
Figura 4.30: Frequência dos átomos de prata nos agregados, com os devidos percentuais, em função do tamanho do agregado num sistema com 10108 íons durante 200 ps em intervalos de 2 ps.	90
Figura 4.31: Pressão (P) e Energia Total (Clássica) versus o percentual de prata reduzida (% $\text{Ag}^0$ ) no sistema durante o tratamento térmico em $280^\circ\text{C}$ para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.	91
Figura 4.32: Pressão (P) e Energia Total (Clássica) versus o percentual de prata reduzida (% $\text{Ag}^0$ ) no sistema durante o tratamento térmico em $280^\circ\text{C}$ para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.	91
Figura 4.33: Pressão (P) e Volume (V) versus o percentual de prata reduzida (% $\text{Ag}^0$ ) no sistema durante o tratamento térmico em $280^\circ\text{C}$ para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.	92
Figura 4.34: Pressão (P) e Volume (V) versus o percentual de prata reduzida (% $\text{Ag}^0$ ) no sistema durante o tratamento térmico em $280^\circ\text{C}$ para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.	92
Figura 4.35: RDF do par de íons $\text{Pb}^{2+}$ — $\text{Ag}^+$ em função da distância interiônica e do percentual de prata reduzida no sistema (% $\text{Ag}^0$ ) durante o tratamento térmico em $280^\circ\text{C}$ para o sistema com 1982 íons.	93

## LISTA DE FIGURAS

Figura 4.36: RDF do par de íons $F^-—Ag^+$ em função da distância interiônica e do percentual de prata reduzida no sistema (% Ag <sup>0</sup> ) durante o tratamento térmico em 280°C para o sistema com 1982 íons.	94
Figura 4.37: RDF do par de íons $Ge^{4+}—Ag^+$ em função da distância interiônica e do percentual de prata reduzida no sistema (% Ag <sup>0</sup> ) durante o tratamento térmico em 280°C para o sistema com 1982 íons.	94
Figura 4.38: RDF do par de íons $O^{2-}—Ag^+$ em função da distância interiônica e do percentual de prata reduzida no sistema (% Ag <sup>0</sup> ) durante o tratamento térmico em 280°C para o sistema com 1982 íons.	95
Figura 4.39: Coeficiente de Difusão dos Íons $F^-$ , $O^{2-}$ e $Ag^0$ em função do percentual de prata reduzida no sistema (%Ag <sup>0</sup> ) durante o tratamento térmico em 280°C para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.	98
Figura 4.40: Coeficiente de Difusão dos Íons $F^-$ , $O^{2-}$ e $Ag^0$ em função do percentual de prata reduzida no sistema (%Ag <sup>0</sup> ) durante o tratamento térmico em 280°C para uma caixa de simulação contendo 10108 íons. As linhas pontilhadas indicam quantas vezes o $D[Ag^0]$ é maior do que o $D[F^-]$ , e no canto superior direito temos o seu valor médio.	98
Figura 4.41: Dependência do erro percentual médio do coeficiente de difusão dos íons $Pb^{2+}$ , $F^-$ , $Ge^{4+}$ e $O^{2-}$ com a constante dielétrica do método de campo de reação em relação ao método de Ewald. Protocolo: 1982 íons, em 280°C, ensemble NPT, tempo de equilíbrio de 300 ps e passo temporal de 1 fs para diferentes tempos de aquisição.	99
Figura 4.42: Estrutura inicial da caixa de simulação com 10108 íons usando um ensemble NVT com o método de campo de reação com $\epsilon = 40$ em 280°C. A seta indica o eixo Z.	100
Figura 4.43: Estrutura final da caixa de simulação com 10108 íons usando um ensemble NVT com o método de campo de reação com $\epsilon = 40$ em 280°C. A seta indica o eixo Z.	100
Figura 4.44: Agregados de prata encontrados na última caixa da geometria slab para o ensemble NVT, utilizando o método campo de reação com $\epsilon = 40$ num sistema com 10108 espécies em 280°C.	102
Figura 4.45: Maior agregado contendo nove átomos de prata um sistema com 10108 espécies numa caixa de simulação do tipo slab, empregando o método campo de reação com $\epsilon = 40$ em 280°C.	102
Figura 4.46: Frequência média dos átomos de prata em função do eixo Z num sistema com 10108 espécies numa caixa de simulação do tipo do slab, durante 200 ps em intervalos de 20 ps em relação à origem em $X = 0$ , $Y = 0$ e $Z = 0$ , no centro da caixa, em 280°C.	103

## LISTA DE ABREVIATURAS

Born-Huggins-Mayer Potential	BHM
Born-Oppenheimer Molecular Dynamics	BOMD
Car-Parrinello Molecular Dynamics	CPMD
Complete Neglect of Differential Overlap	CNDO
Density Functional Theory	DFT
Differential Scanning Calorimetric	DSC
Effective Core Potential	ECP
Embedded Atomic Potential	EAM
Fast Ion Conductor	FIC
Gaussian 03	G03
Gaussian 98	G98
General Utility Lattice Program	GULP
Glass Transition Temperature	$T_g$
Hartree-Fock Theory ou Self Consistent Field Method	HF ou SCF
High Resolution Transmission Eletronic Microscopy	HRTEM
Inorganic Crystal Structure Database	ICSD
Intermediate Neglect of Differential Overlap	INDO
Large-scale Atomic /Molecular Massively Parallel Simulator	LAMMPS
Lennard-Jones Potential	LJ
Linear Combination of Atomic Orbitals	LCAO
Mathematical Analyser Numerator, Integrator and Computer	MANIAC
Mean Square Displacement	MSD
Molecular Dynamics	MD
Monte Carlo	MC
Møller-Plesset Theory n-Order	MPn
Neglect of Diatomic Differential Overlap	NDDO
Periodic Boundary Conditions	PBC
Potential Energy Surface	PES
Radial Distribution Function	RDF
Scanning Eletronic Microscopy	SEM
SHort Range Effective Pair Potential	SHREP
Structural Unpinning Number	SUN
Velocity Auto-Correlation Function	VACF

# ÍNDICE

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	A História do Vidro	1
1.2	Como são definidos os Vidros ?	6
1.3	A Formação de um Vidro	9
1.4	As Origens da Simulação Computacional	11
1.4.1	Simulação Computacional: Uma Visão Estatística	12
1.4.2	Simulação Computacional: Uma Visão Quântica	14
1.4.3	Simulação Computacional: Uma Visão Clássica	18
1.5	Os Vidros Oxifluoretos Baseados no Dióxido de Germânio e Fluoreto de Chumbo	21
1.6	Difusão e Formação de Agregados de Prata em Vidros	25
1.7	O Sistema Vítreo $PbF_2 - GeO_2 - Al_2O_3$ dopado com Prata	30
<b>2.</b>	<b>MOTIVAÇÃO</b>	<b>32</b>
2.1	OBJETIVOS GERAIS	32
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
<b>3.</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>33</b>
3.1	Dinâmica Molecular: A Teoria	36
3.1.1	O Protocolo da Simulação	38
3.2	A Obtenção dos Parâmetros do Potencial	44
3.2.1	Modelo Quântico dos Pares Isolados	45
3.2.2	Modelo Quântico dos Pares em Ambiente Iônico	46
3.2.3	Modelo Empírico das Cargas Parciais	48
3.2.4	Modelo Empírico Cristalográfico	49
3.2.5	Modelo Empírico Vítreo	55
3.2.6	Modelo Empírico Vítreo Considerando a Superfície	57
3.3	A Simulação Computacional do Sistema Vítreo: $PbF_2-GeO_2-Al_2O_3-Ag_2O$	60
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>62</b>
4.1	Parâmetros Obtidos com o Modelo Quântico dos Pares Isolados	62
4.2	Parâmetros obtidos com o Modelo Quântico dos Pares em Ambiente Iônico	71
4.3	Parâmetros Obtidos com o Modelo Empírico de Cargas Parciais	73
4.4	Parâmetros Obtidos com o Modelo Empírico Cristalográfico	74
4.5	Simulações de MD com Parâmetros do Modelo Empírico Vítreo	75
4.5.1	Etapa Antes do Tratamento Térmico a 280°C	75
4.5.2	Etapa Durante o Tratamento Térmico a 280°C	86
4.6	Simulações com o Modelo Empírico Vítreo Considerando a Superfície	99
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>104</b>
<b>6.</b>	<b>PERSPECTIVAS</b>	<b>106</b>

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 A História do Vidro

Durante boa parte da história da humanidade o vidro exerceu um grande fascínio, tanto pelas cores e formas quanto pela sua constituição e propriedades químicas e físicas. Os primeiros registros da sua existência estão associados à formação de um material baseado em sílica (óxido de silício) com alto grau de impurezas provenientes da ação da lava vulcânica sobre o solo arenoso, denominado *obsidiana*. Na Figura 1.1 o material bruto, à esquerda, e o polido, à direita, nos remetem para aproximadamente 75.000 anos a.C. na era paleolítica, onde este material era usado para a fabricação de ferramentas de corte, sendo hoje usado como adornos.



**Figura 1.1: Foto de uma obsidiana bruta (à esquerda) e polida (à direita)**

O primeiro vidro acidentalmente produzido pelo homem foi atribuído a pescadores Fenícios<sup>1</sup>, de uma região onde hoje está o Líbano em aproximadamente 1500 a.C., quando cozinhavam às margens do rio Nilo, observaram que da terra embaixo das suas fogueiras fluía um líquido que quando endurecido dava origem a um vidro, que foi chamado de *faience*, sendo baseado em sílica, sal marinho e óxido de sódio. Esta *tecnologia* foi rapidamente difundida entre os egípcios que passaram a adicionar óxido de cobre e óxido de cobalto aos vidros para conseguir uma coloração azulada, passando a ser empregada na fabricação de estátuas, potes e adornos usados no processo de mumificação no antigo Egito. Como por exemplo, nas paredes, Figura 1.2 (esquerda), e colares, Figura 1.2 (direita), encontrados em algumas câmaras mortuárias.

<sup>1</sup> F. Starr, “Science – A Resource for Glass”, The Corning Museum of Glass Education Dept., Corning, NY, USA (1998) (<http://www.cmog.org/index.asp?pageId=426>, visitada em 14/04/2006)



**Figura 1.2: Exemplos de aplicações do vidro faience**

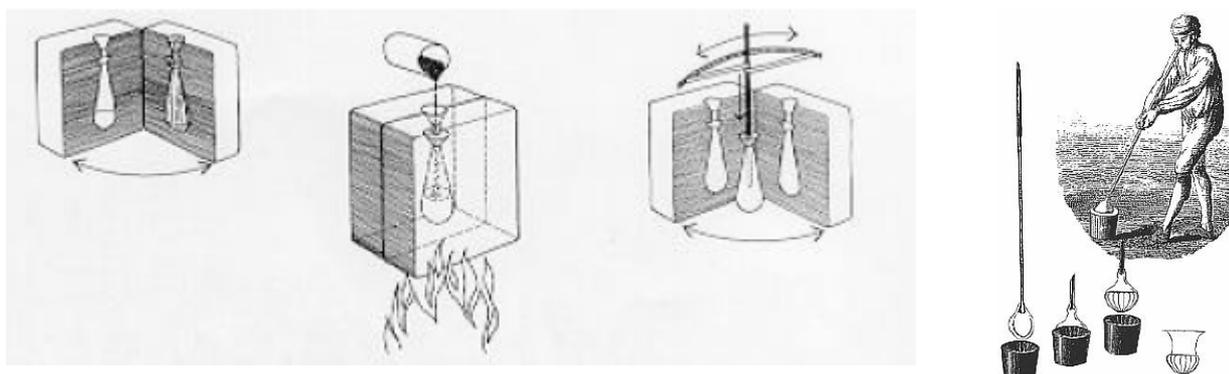
Curiosamente na Mesopotâmia, numa região entre o Iraque e a Síria, foram encontradas inscrições em pedras num alfabeto cuneiforme, datadas de aproximadamente 1300 a.C., que forneciam instruções para a preparação de vidros, veja Figura 1.3. Estas instruções devem ter sido copiadas pelos vários povos que passaram por aquele local como egípcios, persas, dentre outros, disseminando a produção do vidro entres os povos.



**Figura 1.3: Instruções secretas para fabricação de vidros**

Um desenvolvimento fundamental na arte de fazer objetos de vidro deu-se por volta do ano 200 a.C.<sup>2</sup>, quando artesãos sírios da região da Babilônia e Sidon desenvolveram a *técnica de sopragem*. Através desta, a ponta de um tubo de ferro de aproximadamente 100 a 150 cm de comprimento e com uma abertura de 1 cm de diâmetro, era introduzida num forno contendo uma massa de vidro fundida. Neste tubo era retirada uma certa quantidade desta massa do fundido, que quando soprada pela extremidade oposta dava origem a uma peça oca, veja Figura 1.4 à direita.

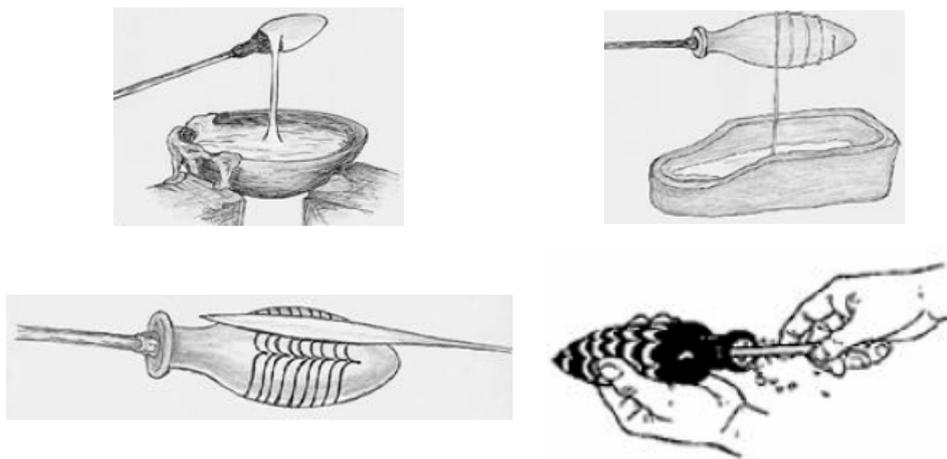
<sup>2</sup> O. L. Alves, I. F. Gimenez, I. O. Mazali, "Cadernos Temáticos da Química Nova na Escola", Edição Especial, p. 13 - 23 (2001)



**Figura 1.4: Processo de manufatura de vidros segundo os métodos *casting* (à esquerda) e *sopragem* (à direita)**

Data desta época, também, a utilização de moldes de madeira para a produção de peças de vidro padronizadas, esta técnica foi denominada de *casting*, veja Figura 1.4.

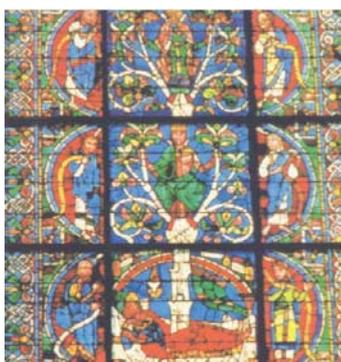
Neste período, houve um outro método de produção de recipientes de vidro usado pelos egípcios denominado de *core forming*<sup>1</sup>. Este empregava um bastão metálico com uma de suas pontas envolto por uma mistura de argila, que é formada de óxido de silício, óxido de alumínio e outros óxidos metálico, com excremento de animais. Este mistura era deixada para secar ao sol. Após secagem, era mergulhada em um pote contendo o vidro fundido de modo a cobrir toda a sua superfície. Deixada para secar novamente. E finalmente mergulhada, mas agora não totalmente, sobre o fundido à medida que o bastão metálico era então girado para que o fundido fornecesse uma estrutura circular sobre a sua superfície. Por último uma paleta metálica aquecida era passada sobre a superfície para modelar a mesma, e o material era deixado descansar. Quando o recipiente vidro atingia a temperatura ambiente o recipiente de vidro era segurado com firmeza e o bastão metálico era girado cuidadosamente de modo a ser retirado deste recipiente, veja Figura 1.5.



**Figura 1.5:** Etapa da produção de recipientes de vidro pela técnica *core forming*

Os primeiros vidros incolores<sup>2</sup>, entretanto, só foram obtidos por volta de 100 d.C., em Alexandria no Egito durante o Império Romano, graças à introdução de óxido de manganês nas composições e de melhoramentos importantes nos fornos, como a produção em altas temperaturas e o controle da atmosfera de combustão, os quais tiveram influência marcante sobre a qualidade dos vidros e permitiram uma fusão mais eficiente dos materiais constituintes. A qualidade e o refinamento da arte de trabalhar com vidro permitiam a criação de jóias e imitações perfeitas de pedras preciosas.

O vidro ganha novamente as páginas da história durante o império Bizantino<sup>2</sup>, por volta de 1100 d.C., devido a influência muçumana sobre a França e Alemanha com a produção de pequenos pedaços de vidro polido, de até 15 cm de lado, rejuntados com tiras de chumbo e fixados nas construções formando janelas, sendo esta técnica denominada de *vitrais*. O período de ouro desta técnica deu-se no século XV. Catedrais, igrejas, palácios e residências tinham janelas decoradas com vitrais, veja Figura 1.6.



**Figura 1.6:** Vitral Oeste. Catedral de Chartres (França)

Desenvolvimentos nas áreas de química e física se faziam necessários, para permitir a análise tanto dos vidros quanto das suas matérias-primas, para um melhor entendimento das diferenças entre os elementos químicos, e dos processos de fusão e solidificação.

Isto começou a ocorrer durante a Renascença no século XVIII, seguido por vários fatos durante os últimos 300 anos, resumidos na Tabela 1.1.

**Tabela 1.1: Fatos históricos que culminaram no desenvolvimento dos vidros atuais<sup>2</sup>**

Data	Estudos e Desenvolvimentos
1787	Utilização de aparelhos de vidro para o estudo das propriedades físicas dos gases: lei de Boyle e Charles
1800	Revolução industrial abre nova era na fabricação de vidros. Matérias-primas sintéticas são usadas pela primeira vez. Vidros com propriedades controladas são disponíveis.
1840	Siemens desenvolve o forno do tipo tanque, para a produção de vidro em grande escala; produção de recipientes e vidro plano
1863	Processo "Solvay" <sup>#</sup> reduz dramaticamente o preço da principal matéria-prima para fabricação de vidros: óxido de sódio
1875	Vidros especiais são desenvolvidos na Alemanha por Abbe, Schott e Carl Zeiss. A Universidade de Jena, na Alemanha, torna-se o maior centro de ciência e engenharia do vidro. A química do vidro está em sua infância
1876	Bauch & Lomb Optical Company é fundada em Rochester, Nova York. Tem início a fabricação de lentes e outros componentes ópticos
1881	Primeiros estudos sobre propriedade-composição de vidros para a construção de instrumentos ópticos, tais como o microscópio
1886	Desenvolvida por Ashley a primeira máquina para soprar vidro
1915	A Universidade de Sheffield, na Inglaterra, funda o Departamento de Tecnologia do Vidro, hoje chamado Centro para a Pesquisa do Vidro
1920	Griggith propõe a teoria que permite compreender a resistência dos bulbos de vidro, o que levou ao entendimento e aperfeiçoamento da resistência dos vidros
1926	Wood e Gray desenvolveram uma máquina que permitiu a fabricação de bulbos e invólucros de vidro em grande escala (1000 peças/minuto)
1932	Zachariasen publica seu famoso trabalho sobre a hipótese da rede aleatória e as regras para a formação de vidros no <i>Journal of the American Chemical Society</i>
1950-1960	A companhia americana Ford Motor Co. funda o principal centro de pesquisa em vidro. A Ciência do Vidro torna-se sua maior área de pesquisa
1960	Turnbull e Cohen propõem modelo para a formação de vidros, baseado no controle da cristalização através da taxa de resfriamento
1970	A Corning Glass americana produz a primeira fibra óptica de sílica, usando técnicas de deposição de vapor químico para reduzir a atenuação e aumentar o sinal da transmissão
1984	Marcel e Michel Poulain e Jacques Lucas descobrem os primeiros vidros fluoretos em Rennes, na França

# O processo "Solvay" é a produção de carbonato de sódio a partir do cloreto de sódio e amônia

## 1.2 Como são definidos os Vidros ?

Na literatura científica podemos encontrar diversas definições de vidro, veja Tabela 1.2 para algumas delas.

**Tabela 1.2: Definições de vidro encontradas na literatura**

Autor	[Ano]	Definição
Elliott <sup>3</sup>	[1989]	“Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exhibe uma transição vítrea.”
Zarzycki <sup>4</sup>	[1991]	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea.”
Doremus <sup>5</sup>	[1994]	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo.”
Varshneya <sup>6</sup>	[1994]	“Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X.”
Shelby <sup>7</sup>	[1997]	“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.”

E para nós, vidros são sólidos homogêneos e amorfos geralmente obtidos pelo resfriamento rápido de fundido de halogenetos e/ou calcogenetos de metais ou semi-metais de modo que o sistema sofra uma transição vítrea devido a relaxação estrutural que provoca a perda da sua periodicidade. Este resfriamento rápido faz com que os seus átomos, íons e espécies moleculares constituintes não se encontrem nas posições ou arranjos mais estáveis dentro da sua estrutura sólida. Diferente dos cristais que possuem uma estrutura totalmente ordenada até longo alcance formando

<sup>3</sup> S. R. Elliot, “*Physics of Amorphous Materials*”, Essex, Longman (1989)

<sup>4</sup> J. Zarzyck, “*Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment - Glasses and Amorphous Materials*”, Vol. 9, New York, VCH Publishers (1991)

<sup>5</sup> R. H. Doremus, “*Glass Science*”, New York, John Wiley & Sons Inc (1994)

<sup>6</sup> A. K. Varshneya, “*Fundamentals of Inorganic Glasses*”, London, Academic Press, (1994)

<sup>7</sup> J. E. Shelby, “*Introduction to Glass Science and Technology*”, Cambridge, The Royal Society of Chemistry (1997)

uma rede periódica, como vemos na Figura 1.7 (esquerda), os vidros não possuem estrutura de longo alcance, e formam uma rede aleatória e aperiódica<sup>8</sup>, ilustrada na Figura 1.7 (direita). Todavia, tanto o cristal quanto o vidro possuem ordem à curta distância, pois são formados de unidades poliédricas, que, no caso da Figura 1.7 são triangulares do tipo  $\text{MO}_3$ .

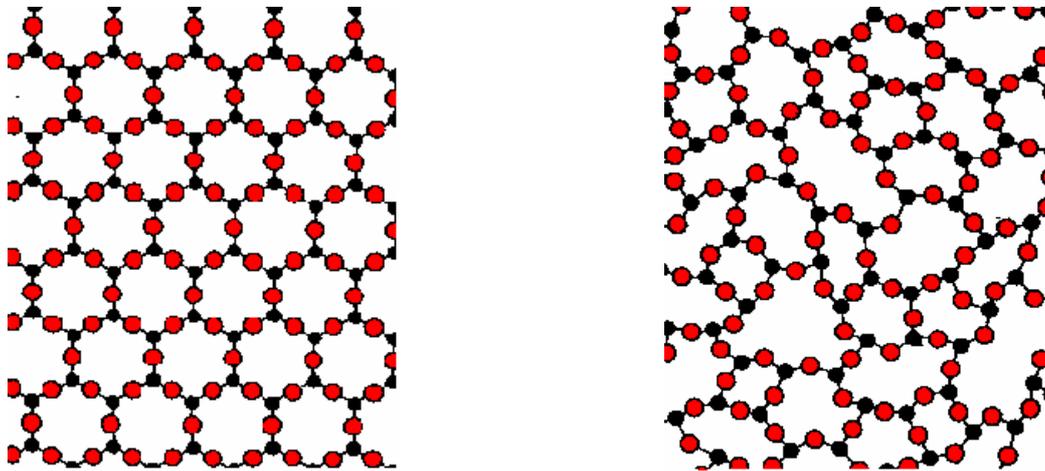


Figura 1.7: Modelo estrutural bidimensional de óxido  $\text{M}_2\text{O}_3$  para cristais e vidros, onde “M” representa o cátion (em preto) e os oxigênios estão em vermelho.

Há ainda uma classificação para os cátions em um vidro segundo as suas funções estruturais, descritas abaixo e ilustradas na Figura 1.8:

- ◆ **Cátions Formadores:** possuem a habilidade de montar redes tridimensionais a partir da conexão entre unidades estruturais formadas pelo cátion central formador da rede vítrea.
- ◆ **Cátions Modificadores:** são incapazes de montar uma rede contínua por geralmente possuírem raios atômicos e/ou iônicos maiores do que os formadores, sendo utilizados para interromper a rede periódica, criando ânions terminais e assim dificultando a cristalização do material. As cores de um vidro geralmente estão associadas à presença deste tipo de cátions.
- ◆ **Cátions Estabilizadores:** por geralmente possuírem raios atômicos e/ou iônicos menores do que os dos formadores não formam a rede vítrea sozinhos, mas fazem parte desta, associando-se aos formadores e estabilizando a estrutura.

<sup>8</sup> W. H. Zachariasen, *J. Amer. Chem. Soc.* **54** (1932) 3841

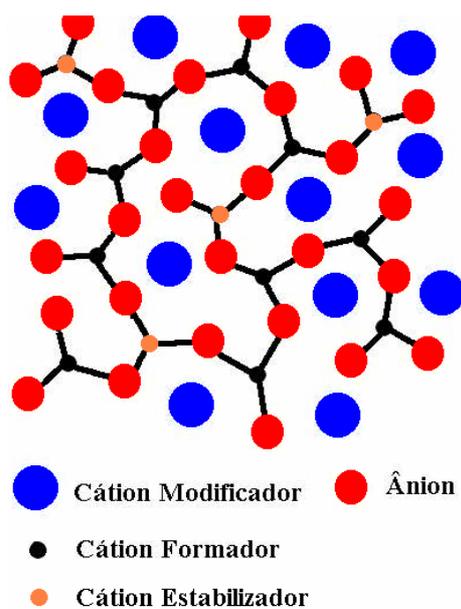


Figura 1.8: Modelo estrutural de um vidro que possui vários tipos de cátions

### 1.3 A Formação de um Vidro<sup>2</sup>

Os vidros são geralmente produzidos através do método de fusão-resfriamento, onde uma mistura dos materiais de partida é fundida, em geral em altas temperaturas, seguido de um resfriamento rápido do fundido. Quando esta mistura encontra-se fundida, sua estrutura assemelha-se com a de um líquido e o arranjo estrutural interno do material fundido pode trilhar diferentes caminhos, de acordo com a taxa de resfriamento utilizada.

Um parâmetro que pode ser usado como sonda da estrutura de um vidro é a variação de volume, veja Figura 1.9. Ao ser resfriado abaixo de sua temperatura de líquido ( $T_L$ ), o fundido atravessa uma região de equilíbrio metaestável, ou seja, uma situação de equilíbrio termodinâmico incipiente, o qual pode ceder frente a pequenas perturbações podendo, por exemplo, cristalizar-se. Durante o processo de cristalização, faz-se necessário um certo tempo para que as pequenas unidades formadoras se orientem, até atingirem as posições adequadas para formar o cristal. É por isto que um resfriamento rápido faz com que as unidades percam a mobilidade antes de se ordenarem. Se a cristalização não ocorrer, o líquido permanecerá no estado de equilíbrio metaestável, abaixo de  $T_L$ . Conforme a temperatura diminui, aproxima-se de uma condição em que a mobilidade na escala atômica dentro do líquido torna-se muito reduzida e os átomos fixam-se em suas posições.

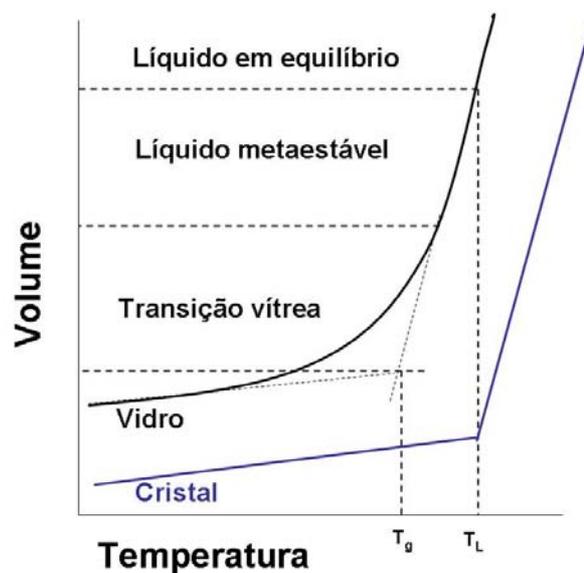


Figura 1.9: Variação do Volume com a Temperatura à medida que uma mistura fundida é resfriada

Tal fenômeno ocorre em uma faixa de temperaturas denominada transição vítrea. Por definição, há um único ponto de interseção das linhas extrapoladas, que definem a região de líquido metaestável e a região de vidro, que é o parâmetro conhecido como  $T_g$  (temperatura de transição vítrea). A transição vítrea é o intervalo de temperaturas em que tem início a chamada relaxação estrutural, quando algumas propriedades como viscosidade, capacidade calorífica e expansão térmica começam a manifestar um comportamento diferente do padrão verificado até então. A relaxação estrutural ocorre em consequência do aumento dos movimentos entre as cadeias (movimento translacional). Logo, quando um vidro é formado a partir de um fundido, o processo envolve a homogeneização dos componentes acima de  $T_L$  e o resfriamento abaixo de  $T_g$ . A velocidade de resfriamento deve ser suficientemente elevada para que não se forme uma quantidade significativa de cristais, uma vez que o vidro completamente amorfo é uma situação ideal. No outro extremo, temos o cristal ideal. A velocidade de resfriamento necessária depende das cinéticas de nucleação e crescimento.

A temperatura de transição vítrea<sup>2</sup>,  $T_g$ , é uma temperatura característica para os vidros, definindo a passagem do estado vítreo para o estado viscoelástico, através da relaxação estrutural. O termo viscoelástico descreve o comportamento de um corpo que responde elasticamente a uma força aplicada, portanto, sem apresentar uma deformação permanente. Adicionalmente, tal resposta elástica não é instantânea, devido a um componente significativo de viscosidade. Em contrapartida, o comportamento vítreo está associado a um corpo que não pode ser deformado nem permanentemente nem elasticamente, sendo mais propenso a absorver a energia e dissipá-la através de fraturas.

Quando se aquece um vidro acima da  $T_g$  o comportamento viscoelástico tem início, devido à possibilidade das cadeias escoarem umas em relação às outras, dentro do vidro. Sendo assim, quando uma força é aplicada, as cadeias se movimentam, mas a atração que existe entre as mesmas as faz retornar elasticamente à situação inicial, com uma velocidade relativamente baixa, devido à elevada viscosidade. Diz-se, neste caso, que ocorre um aumento na chamada entropia configuracional do sistema, o que significa que, à medida que as unidades formadoras do vidro adquirem a capacidade de escoamento, estas podem ser encontradas em um número cada vez maior de diferentes arranjos relativos.

## 1.4 As Origens da Simulação Computacional

A primeira simulação computacional surgiu no início da década de 50, quando os computadores, até então construídos pela marinha americana durante a Segunda Guerra Mundial para decodificar informações cifradas pelos nazistas, começaram a ser empregados com fins científicos através da simulação de líquidos densos, por Metropolis, veja Figura 1.10, e colaboradores<sup>9,10</sup> em um computador chamado MANIAC (Mathematical Analysing Numerical Integrator and Computer), ilustrado Figura 1.11, construído em Los Alamos em 1951. Estes pesquisadores introduziram a metodologia chamada *Monte Carlo* (MC) pois é baseada na utilização de número aleatórios usados na geração de novas configurações do sistema. Na mesma época, Fermi e colaboradores<sup>11</sup> realizaram estudos sobre a dinâmica de um cristal unidimensional não-harmônico.

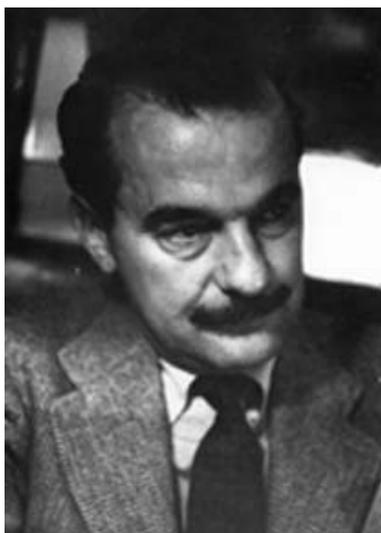


Figura 1.10: Foto de N. Metropolis

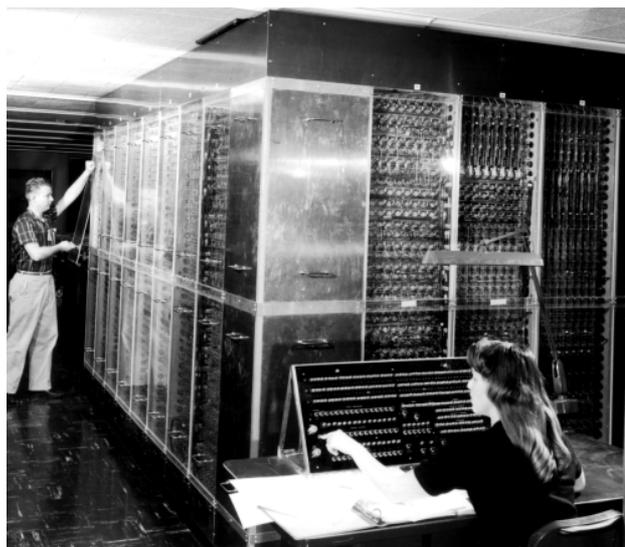


Figura 1.11: Foto do MANIAC

Pouco tempo depois, uma outra metodologia denominada *Dinâmica Molecular* (MD) foi proposta por Alder, veja Figura 1.12, e Wainwright<sup>12,13</sup> sendo inicialmente empregada na descrição da dinâmica da agregação e transição de fase num sistema de esferas rígidas através da resolução das equações clássicas de movimento (equações de Newton).

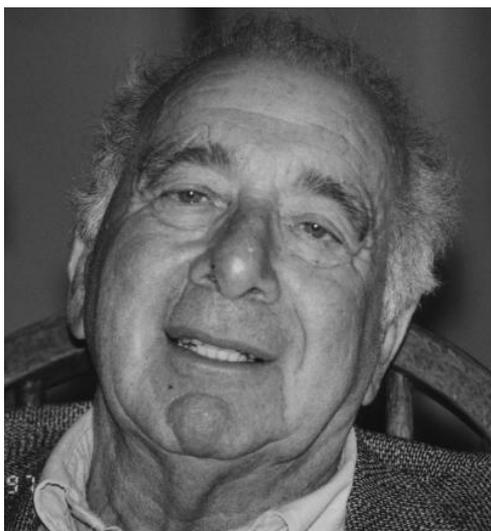
<sup>9</sup> N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. N. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 1087

<sup>10</sup> N. Metropolis, *Science* **12** (1987) 125

<sup>11</sup> E. Fermi, J. G. Pasta, S. M. Ulam, LALS, Report LA-1940, (1955)

<sup>12</sup> B. J. Alder, T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27** (1957) 1208

<sup>13</sup> B. J. Alder, T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **31** (1959) 459



**Figura 1.12: Foto de B. J. Alder**

A primeira simulação de um material “real” reportada por Vineyard e colaboradores<sup>14</sup> em 1959, e publicada em 1960, tratava dos danos provocados pela radiação eletromagnética na superfície de cobre cristalino e a primeira simulação de um líquido real (argônio) foi reportada por Rahman<sup>15</sup> em 1964, em que todas as partículas tinham a mesma velocidade e sofriam colisões perfeitamente elásticas.

Com o surgimento dos transistores, à medida que os anos foram passando, foi possível promover o desenvolvimento dos computadores e conseqüentemente das metodologias.

#### **1.4.1 Simulação Computacional: Uma Visão Estatística**

Segundo a mecânica estatística<sup>16</sup>, “*ensemble*” é o conjunto de um grande número “ $\mathfrak{R}$ ” de réplicas macroscópicas do sistema termodinâmico real, cujas propriedades serão investigadas. Por exemplo, suponha que estejamos interessados em simular um sistema em equilíbrio na pressão “P” com um número de moléculas “N” e que esteja imerso em um banho térmico na temperatura “T”. As variáveis termodinâmicas N, P e T são suficientes para determinar os estados termodinâmicos do sistema. Neste caso o *ensemble* consistirá de  $\mathfrak{R}$  sistemas onde todos serão construídos para reproduzir o estado termodinâmico (N, P, T), Figura 1.13, e o ambiente (sistema fechado imerso em um banho térmico) do sistema real. Embora todos os sistemas do *ensemble* sejam

<sup>14</sup> G. H. Vineyard, J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, *Phys. Rev.* **120** (1960) 1229

<sup>15</sup> A. Rahman, *Phys. Rev. A* **120** (1964) 405

<sup>16</sup> T. L. Hill, “*Introduction to Statistical Thermodynamics*”, Dover Publication Inc., New York, USA (1986)



### 1.4.2 Simulação Computacional: Uma Visão Quântica

A descrição quântica de átomos e moléculas<sup>17</sup> envolve a energia total de um sistema,  $E_T$ , associada à ação do operador Hamiltoniano,  $\hat{H}$ , sobre as funções, denominadas funções de onda, que descrevem os estados quânticos do sistema,  $\Psi$ , e que dependem das posições dos elétrons,  $\vec{r}$ , e dos núcleos do sistema,  $\vec{R}$ . Tal descrição é dada pela equação de Schrödinger<sup>18</sup>, eq. ( 1.1 ):

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E_T \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad ( 1.1 )$$

A solução exata desta equação é inviável para sistemas poliatômicos e/ou polieletrônicos.

Entretanto, devido à diferença na escala temporal dos movimentos eletrônicos e nucleares, a função de onda pode ser aproximada pelo produto de uma função de onda que depende apenas das coordenadas nucleares,  $\phi(\vec{R})$ , e uma função de onda eletrônica parametricamente dependente das posições nucleares,  $\chi(\vec{r}; \vec{R})$ , sendo esta a aproximação de Born-Oppenheimer<sup>19</sup>, eq. ( 1.2 ).

$$\Psi(\vec{r}; \vec{R}) = \chi(\vec{r}; \vec{R}) \phi(\vec{R}) \quad ( 1.2 )$$

Deste modo, é possível separar a eq. ( 1.1 ) numa equação nuclear e numa eletrônica. A parte nuclear, eq. ( 1.3 ), descreve os arranjos nucleares associados às translações, rotações, vibrações, processos de fotodissociação e espalhamento elástico, inelástico e reativo de moléculas. A parte eletrônica, eq. ( 1.4 ), descreve a estrutura eletrônica para uma dada configuração nuclear, onde cada uma destas configurações gera uma solução da energia do estado eletrônico de interesse.

---

<sup>17</sup> I. N. Levine, “*Quantum Chemistry*”, Prentice Hall Inc., 4<sup>th</sup> Ed., London, UK (1991)

<sup>18</sup> E. Schrödinger, *Ann. Physik.*, **79** (1926) 361

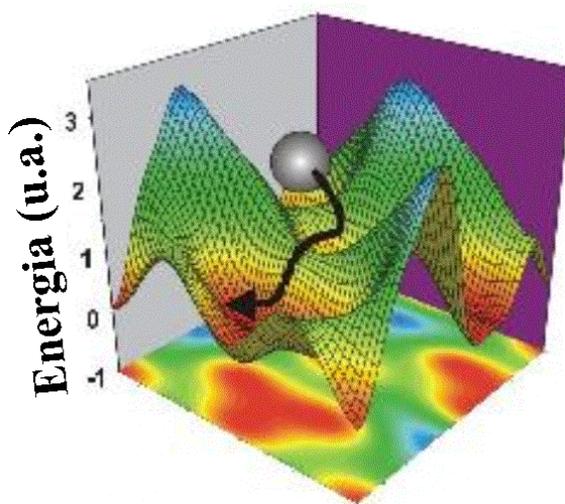
<sup>19</sup> M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, **84** (1927) 457

$$\hat{H}_N \phi_i(\vec{R}) = E_T \phi_i(\vec{R}) \quad (1.3)$$

$$\hat{H}_E \chi_i(\vec{r}; \vec{R}) = \varepsilon(\vec{R}) \chi_i(\vec{r}; \vec{R}) \quad (1.4)$$

Deste modo,  $\varepsilon(\vec{R})$  simboliza a energia eletrônica total que desempenha um papel de potencial para os núcleos, sendo denominada de “Superfície de Energia Potencial” (Potential Energy Surface - PES), veja Figura 1.14, pois o hamiltoniano nuclear é descrito pela soma entre a energia cinética dos núcleos mais a PES.

O conhecimento preciso da superfície de energia de potencial é a base para o cálculo das trajetórias clássicas dos átomos de um sistema molecular, sendo uma poderosa ferramenta no estudo da dinâmica das reações químicas associadas ao sistema.



**Figura 1.14: Exemplo de uma Superfície de Energia Potencial (unidades arbitrárias)**

Tradicionalmente tal superfície é obtida pela construção de uma função analítica da energia potencial ajustada para reproduzir dados experimentais e/ou cálculos *ab initio*, das energias para um grande número de configurações geométricas.

Segundo o procedimento *ab initio*, as equações de movimento são então integradas numericamente na superfície ajustada usando-se algoritmos de integração bem desenvolvidos como, por exemplo, o método de Runge-Kutta<sup>20</sup> ou o método “predictor-corretor”<sup>21,22</sup>. O maior problema

<sup>20</sup> W. H. Press, et al; “*Numerical Recipes in Fortran 77 - The Art of Scientific Computing*”; 2<sup>nd</sup> Ed.; Vol. 1; Cambridge University Press; Cambridge, (1992)

<sup>21</sup> C. W. Gear, “*The Numerical Integration of ordinary differential equations of various orders*”; Report ANL 7126; Argonne National Laboratory; USA (1966)

deste procedimento é a construção da superfície, pois devido à alta dimensionalidade da maioria das superfícies se faz necessário introduzir várias aproximações<sup>23</sup> tornando a confiança modelo questionável.

A solução da parte eletrônica, eq. ( 1.4 ), requer várias técnicas (aproximadas) sendo o método de campo autoconsistente (SCF), ou método de “Hartree-Fock” (HF)<sup>24,25</sup>, um dos mais utilizados.

Nesta metodologia a função de onda eletrônica é aproximada por um produto anti-simetrizado de funções de um-elétron, denominadas spin-orbitais, que pode ser representado por um determinante de Slater<sup>26</sup>. Além disto, estes spin-orbitais são aproximados por uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)<sup>27</sup>, que computacionalmente são representados por funções gaussianas, denominadas de *funções de base*. Cabe ressaltar que nesta descrição despreza-se os efeitos da correlação eletrônica, isto é, as interações diretas entre os elétrons são tratadas na forma de um campo médio. A demanda computacional (tempo de cálculo, memória RAM e espaço no disco rígido) deste método varia com  $\aleph^4$ , onde  $\aleph$  é o número de funções de base. Deste modo o tamanho médio dos sistemas moleculares tratados corriqueiramente com o método HF é de cerca de 50 a 100 átomos.

Os efeitos da correlação eletrônica podem ser incluídos explicitamente na solução da equação eletrônica, por exemplo, pela teoria de perturbação de Møller-Plesset<sup>28</sup>. Quanto maior a ordem da perturbação mais correlação eletrônica será incluída no problema, contudo, maior será a demanda computacional envolvida. Por exemplo, para uma perturbação de segunda ordem (MP2) a demanda computacional é de  $\aleph^5$ , de terceira ordem (MP3) de  $\aleph^6$ , de quarta ordem de  $\aleph^7$  e assim sucessivamente tornando a descrição de sistemas moleculares, mesmo pequenos, inviáveis com a disponibilidade atual de computadores.

Todavia existem aproximações denominadas semiempíricas, como o *Completo Desprezo da Sobreposição Diferencial* (CNDO)<sup>29,30,31</sup>, e *Desprezo Intermediário da Sobreposição Diferencial* (INDO)<sup>32</sup>, e o *Desprezo da Sobreposição Diferencial Diatômica* (NDDO)<sup>30</sup>, em que se empregam parâmetros ajustáveis em substituição a algumas integrais nas etapas de solução da equação

---

<sup>22</sup> C. W. Gear, “*Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*”, Prentice-Hall, NJ, USA (1971)

<sup>23</sup> R. Gargano, “*Superfície de energia potencial: conexão entre a estrutura eletrônica e a dinâmica molecular*”; Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica; Juiz de Fora; MG, Brasil (2002)

<sup>24</sup> D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24** (1928) 89

<sup>25</sup> V. Fock, *Z. Physik* **61** (1930) 126

<sup>26</sup> J. C. Slater, *Phys. Rev.* **34** (1929) 1293

<sup>27</sup> C. C. J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.* **23** (1951) 69

<sup>28</sup> C. Moller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46** (1934) 618

<sup>29</sup> G. A. Segal, D. P. Santry, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 129

<sup>30</sup> G. A. Segal, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 136

<sup>31</sup> G. A. Segal, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 3289

<sup>32</sup> J. A. Pople, D. Beveridge, P. Dobosh, *J. Chem. Phys.* **47** (1967) 2026

eletrônica, visando reproduzir propriedades físicas e químicas do sistema molecular em questão. Tais procedimentos conseguem diminuir a demanda computacional para  $\mathcal{N}^2$ - $\mathcal{N}^3$ , permitindo tratar corriqueiramente sistemas moleculares com centenas de átomos, entretanto, a obtenção destes parâmetros é um dos problemas desta metodologia.

Há uma outra teoria *ab initio* denominada *Teoria do Funcional da Densidade* (DFT)<sup>33,34,35</sup>, onde a principal grandeza física é a densidade eletrônica e não a função de onda. Tal teoria foi colocada de forma prática na equação exata de Kohn–Sham<sup>39</sup>. Porém esta equação até hoje foi resolvida empregando-se funcionais *semiempíricos* universais, isto é, aplicáveis a qualquer sistema molecular. A demanda computacional é de  $\mathcal{N}^3$ - $\mathcal{N}^4$ , o que torna esta metodologia muito popular no tratamento do estado fundamental de moléculas, pois inclui efeitos de correlação eletrônica.

No fim da década de 80 e durante a década de 90 novas metodologias foram desenvolvidas, como a *Dinâmica Molecular de Car-Parinello* (CPMD)<sup>36</sup> e a *Dinâmica Molecular de Born-Oppenheimer* (BOMD)<sup>37</sup>, para tratar problemas da dinâmica molecular baseando-se na metodologia *ab initio*<sup>38,39,40</sup>, HF ou DFT. Isto tornou viável o tratamento dinâmico de sistemas moleculares pequenos, isto é, 10-20 átomos.

---

<sup>33</sup> P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136** (1964) 864

<sup>34</sup> W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140** (1965) 1133

<sup>35</sup> R. G. Parr, W. Yang, “*Density-functional theory of atoms and molecules*”, Oxford Univ. Press, Oxford, UK (1989)

<sup>36</sup> R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2471

<sup>37</sup> T. Helgaker, E. Uggerud, H. J. Aa. Jensen, *Chem. Phys. Lett.* **173**, (1990) 145

<sup>38</sup> W. Chen, W. L. Hase, and H. B. Schlegel, *Chem. Phys. Lett.* **228** (1994) 436

<sup>39</sup> X. Li, J.M. Millam, H.B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **113** (2000) 10062

<sup>40</sup> H.B. Schlegel, S.S. Iyengar, X. Li, J.M. Millam, G.A. Voth, G.E. Scuseria, M.J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 8694

### 1.4.3 Simulação Computacional: Uma Visão Clássica

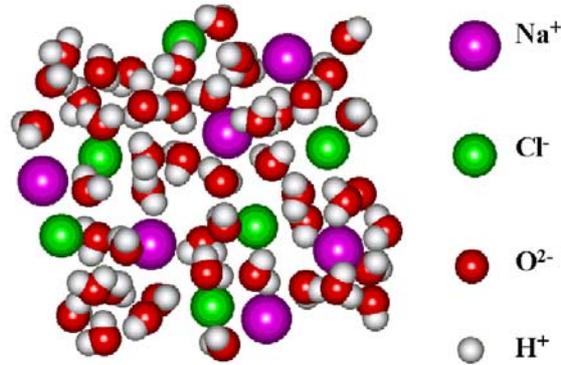


Figura 1.15: Representação do NaCl solvatado por moléculas de água

Considere um sistema molecular compreendido por cloreto de sódio (NaCl) dissolvido em água (H<sub>2</sub>O), como ilustrado na Figura 1.15. Este sistema, em geral, não deve ser descrito simplesmente por um potencial Coulômbico, requerendo algo mais para que tenhamos uma descrição completa de efeitos como interações dipolo–dipolo, dipolo–dipolo induzido e dipolo induzido–dipolo induzido, ou seja, mesmo considerando as moléculas e os íons como sistemas rígidos e os elétrons considerados de forma efetiva, o potencial de interação intermolecular é de muitos corpos, isto é,  $E = E(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$ , em que  $\vec{R}_j$  é a posição dos átomos que compõe as moléculas ou os íons. Esta forma do potencial de interação é muito complexa e para a sua obtenção, utiliza-se a aproximação de interação entre pares, isto é,

$$E(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \approx \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V_{ij}(\mathbf{R}_{ij}) \quad (1.5)$$

em que  $V_{ij}(\mathbf{R}_{ij})$  é o potencial efetivo entre as partículas “i” e “j” sendo  $\mathbf{R}_{ij} = |\vec{R}_i - \vec{R}_j|$ .

Em geral,  $V_{ij}(\mathbf{R}_{ij})$  é separado em duas contribuições de acordo com o alcance do potencial de interação, a saber,  $V_{ij}(\mathbf{R}_{ij}) = V_{ij}^C(\mathbf{R}_{ij}) + V_{ij}^{NC}(\mathbf{R}_{ij})$ , onde  $V_{ij}^C(\mathbf{R}_{ij})$  corresponde a interação coulômbica (Carga-Carga) entre partículas “i” e “j” e  $V_{ij}^{NC}(\mathbf{R}_{ij})$  contém os termos Não-Coulômbicos, geralmente de curto alcance.

Entretanto, não existe uma única expressão que descreva a energia potencial não-coulômbica<sup>41</sup>, ou seja, para cada caso há um tipo de potencial de interação, geralmente de dois corpos com correção ou não de três corpos, envolvendo um determinado número de parâmetros a serem ajustados.

Os potenciais de dois corpos mais comuns para sistemas iônicos são Born-Huggins-Mayer (BHM)<sup>42,43,44</sup>,

$$V_{ij}(R_{ij}) = A_{ij} e^{-R_{ij}/\rho_{ij}} \quad (1.6)$$

$$A_{ij} = \left(1 + \frac{Z_i}{n_i} + \frac{Z_j}{n_j}\right) b \exp[(R_i + R_j)/\rho_{ij}]$$

e o potencial de Buckingham<sup>45</sup>,

$$V_{ij}(R_{ij}) = A_{ij} e^{-R_{ij}/\rho_{ij}} - \frac{C_{ij}}{R_{ij}^6} \quad (1.7)$$

em que  $Z_i$  é a carga do íon “i”,  $R_i$  o raio iônico,  $n_i$  o número de elétrons de valência,  $R_{ij}$  a distância entre os íons, “ $A_{ij}$ ” é um parâmetro que pode ser ajustado ou calculado analiticamente, e “ $b$ ”, “ $C_{ij}$ ” e “ $\rho_{ij}$ ” parâmetros ajustáveis positivos.

O potencial de Lennard–Jones<sup>46</sup>, ou 12–6, é indicado para a descrição de sistemas neutros ou moleculares:

$$V_{ij}(R_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1.8)$$

em que “ $\varepsilon_{ij}$ ” e “ $\sigma_{ij}$ ” são parâmetros ajustáveis.

No caso do potencial Lennard Jones, ( 1.8 ), o significado físico dos seus parâmetros “ $\sigma_{ij}$ ” e “ $\varepsilon_{ij}$ ” estão ilustrados na Figura 1.16, e correspondem ao valor de  $R_{ij}$  no qual o potencial é nulo e à profundidade do poço atrativo, respectivamente.

<sup>41</sup> T. F. Soules, *J. Non-Cryst. Solids* **123** (1990) 48

<sup>42</sup> M. Born, J. E. Mayer, *Z. Phys.* **75** ( 1932) 1

<sup>43</sup> J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.* **1** (1933) 270

<sup>44</sup> M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.* **5** (1937) 143

<sup>45</sup> R. A. Buckingham, *Proc. Roy. Soc. A* **168** (1934) 264

<sup>46</sup> J. E. Jones, *Proc. Roy. Soc. A* **106** (1924) 463

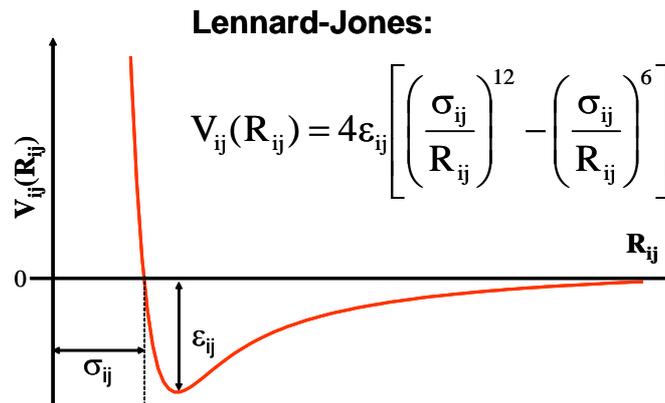


Figura 1.16: Representação Gráfica do Potencial Lennard-Jones

Dentre os potenciais de três corpos mais conhecidos na literatura destaca-se o potencial de Stillinger–Weber<sup>47</sup>.

$$V_{ijk}(R_{ij}, R_{jk}) = B \left[ \cos(\theta_{i,j,k}) - \cos(\theta_0) \right]^2 \exp \left[ \frac{\lambda}{(R_{ij} - a)} + \frac{\lambda}{(R_{jk} - a)} \right] \quad (1.9)$$

$$\cos(\theta_{i,j,k}) = \frac{R_{ij}^2 + R_{jk}^2 - R_{ik}^2}{2 R_{ij} R_{jk}}$$

Sendo “B”, “λ”, e “θ<sub>0</sub>” parâmetros ajustáveis e “a” um dado potencial de dois corpos.

Como estado da arte em termos de tamanho de sistema em uma simulação, podemos citar o trabalho de Plimpton<sup>48</sup> que desenvolveu novos algoritmos para o processamento paralelo das informações numa simulação por dinâmica molecular. Estes algoritmos foram implementados em um programa chamado LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), em setembro de 2004, num sistema computacional “Blue Gene” da IBM contendo 65.535 processadores PowerPC 440 de 700 MHz ligados em rede de 150 MB/s, permitindo tratar um sistema com 40 bilhões átomos<sup>49</sup> interagindo via um potencial Lennard–Jones. Isto requereu um pouco menos que 0,5 Terabyte de memória, 4,34 Tflops de processamento e 8,98 μs por átomo por passo temporal, em passos de 1 ps.

<sup>47</sup> F. H. Stillinger, T. A. Weber, *Phys. Rev. A* **31** (1985) 5262

<sup>48</sup> S. J. Plimpton, *J. Comp. Phys.* **117** (1995) 1

<sup>49</sup> LAMMPS Molecular Dynamics Simulator Benchmarks, <http://www.cs.sandia.gov/~sjplimp/lammps/bench.html> (visitada em 14/04/2006)

## 1.5 Os Vidros Oxifluoretos Baseados no Dióxido de Germânio e Fluoreto de Chumbo

He, Xu e Gan<sup>50</sup> produziram um dos primeiros registros de sistemas vítreos de oxifluoretos baseados no fluoreto de chumbo e no dióxido de germânio ( $\text{PbF}_2 - \text{GeO}_2$ ) com intuito de desenvolver novos materiais para aplicações em ótica na região do infravermelho. Foram investigadas propriedades físicas como temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização, índice de refração, densidade, coeficiente de expansão térmica e módulo elástico em três séries de formulações na região vítrea do ternário  $\text{PbF}_2 - \text{GeO}_2 - \text{ZnF}_2$ . Foram elas (em mol %):  $(70 - x)\text{GeO}_2 - (20 + x)\text{PbF}_2 - 10\text{ZnF}_2$ ,  $(70 - y)\text{GeO}_2 - 30\text{PbF}_2 - y\text{ZnF}_2$ ,  $60\text{GeO}_2 - (40 - z)\text{PbF}_2 - z\text{ZnF}_2$ , sendo  $x, y, z = 0, 5, 10, 15, 20$ . Cada formulação de partida, que continha 40 g, foi fundida em um cadinho de platina a uma temperatura de  $1070 \pm 30^\circ\text{C}$  por  $40 \pm 5$  minutos. Eles observaram que há uma grande região vítrea neste sistema ternário, compreendida nos intervalos de 35–100 mol % de  $\text{GeO}_2$ , 0–65 mol% de  $\text{PbF}_2$ , e 0–25 mol% de  $\text{ZnF}_2$ . Segundo a análise térmica diferencial (DTA), a temperatura de transição vítrea variou entre  $380\text{--}450^\circ\text{C}$ , a temperatura de cristalização de  $530\text{--}700^\circ\text{C}$ , o índice refração de 1,75–1,95, a densidade entre 5,2–6,5  $\text{g/cm}^3$ , o coeficiente de expansão térmica de  $5 \times 10^{-6}$ – $10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  e o módulo de Young é cerca de  $6500 \text{ kg/mm}^2$ . O comprimento de onda de absorção associado ao estiramento Ge–O é cerca de 6,5  $\mu\text{m}$  indicando a sua transparência na região de infravermelho. Além destas características, a razão  $\text{F}^-/\text{O}^{2-}$  e a quantidade de íons  $\text{Pb}^{2+}$  apresentaram influência sobre algumas destas propriedades, sendo notado que o aumento desta razão diminui a temperatura de transição vítrea, o módulo elástico e aumenta o coeficiente de expansão térmica e o comprimento de onda de absorção do estiramento Ge–O. Entretanto, quando a quantidade de  $\text{Pb}^{2+}$  aumenta, o índice de refração e a densidade do vidro aumentam rapidamente.

Ivanova investigou a formação vítrea do sistema multicomponente  $\text{PbF}_2\text{--PbO--GeO}_2\text{--TeO}_2$  variando a concentração de óxido de telúrio<sup>51</sup> de 2,5; 5,0; e 7,5 mol%. Inicialmente mapeou-se as regiões associadas à formação de sistemas cristalinos, vidros estáveis transparentes e vidros opacos, ilustradas na Figura 1.17., e a influência das concentrações de  $\text{TeO}_2$  nas regiões mapeadas.

<sup>50</sup> S. He, C. Xu, F. Gan, *J. Non-Cryst. Solids* **112** (1989) 151

<sup>51</sup> Y. Ivanova, *J. Mat. Sci. Lett.* **10** (1991) 1309

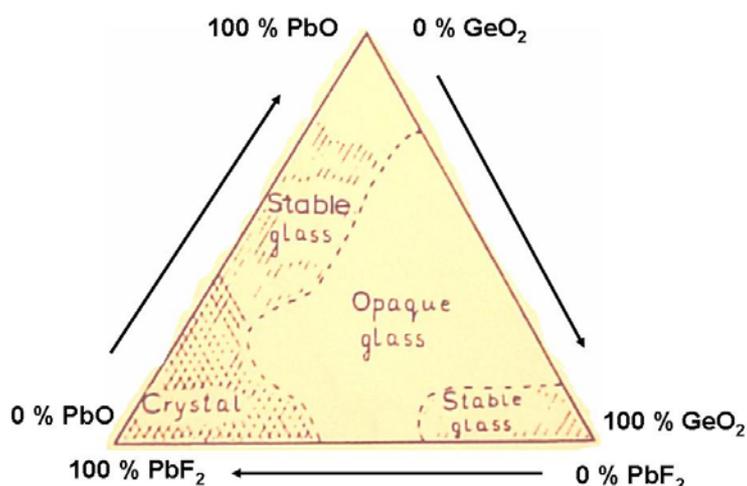


Figura 1.17: Mapeamento dos limites das regiões cristalinas, vidros estáveis transparentes e vidros opacos na formação do sistema ternário PbF<sub>2</sub>-PbO-GeO<sub>2</sub>.

Analisando as concentrações moderadas de PbF<sub>2</sub> correspondente às regiões opacas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), Figura 1.18, descobriu-se a formação de regiões de micro-impurezas. Notou-se que a adição de até 7,5 mol% de TeO<sub>2</sub> não provoca alteração significativa no processo de formação do vidro. A temperatura de cristalização variou entre 280–390°C e a temperatura de fusão variou entre 350–520°C. Foi observada a perda de 1,5–3,0% de flúor durante a fusão via termogravimetria. Todas as composições apresentaram transparência na região do infravermelho até 6,5 μm.

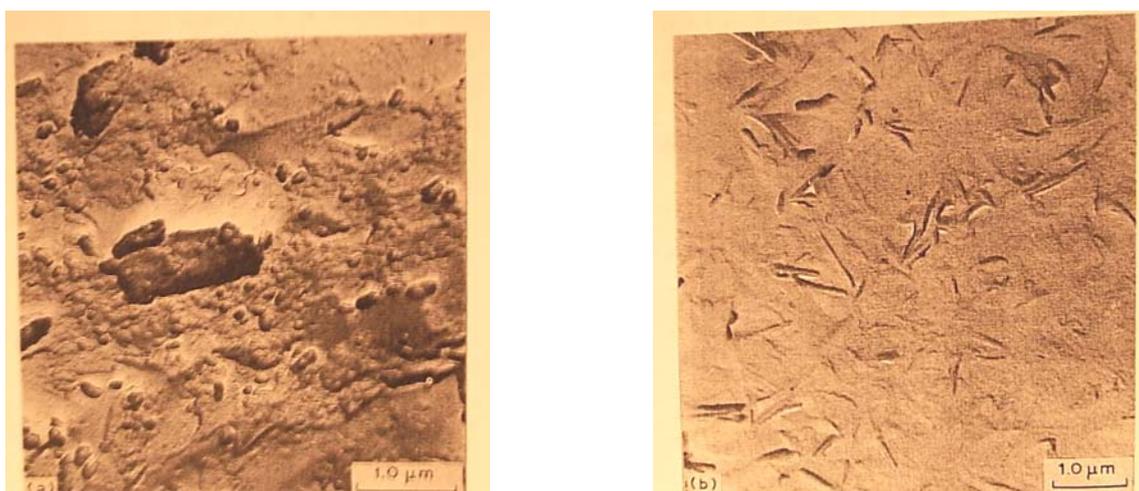


Figura 1.18: Microscopia eletrônica de varredura de diferentes regiões opacas do sistema ternário PbF<sub>2</sub>-PbO-GeO<sub>2</sub>.

As regiões de micro-impurezas foram novamente abordadas por Ivanova<sup>52</sup>, via SEM, onde foram observados cristais de diversos tamanhos, variando entre 2–10  $\mu\text{m}$ , em função das proporções dos constituintes do vidro nas regiões opacas, segundo a Figura 1.17.

Gopalakrishnan, Chowdari e Tan<sup>53</sup> investigaram as propriedades físicas, químicas e estruturais de vidros  $x\text{PbF}_2-(100-x)[\text{PbO}:\text{GeO}_2]$ , em que  $x$  varia de 0,0 a 90,0 mol%, sendo estas formulações fundidas entre 1000-1073 K por 15 minutos. Eles observaram que com o aumento da concentração de  $\text{PbF}_2$  a temperatura de transição vítrea diminui, e passa por um mínimo, a condutividade aumenta progressivamente, obedecendo a lei de Arrhenius com energia de ativação de 1,19 eV, até  $6,76 \times 10^{-7} (\Omega/\text{cm})^{-1}$  à 573 K para  $x = 30$  mol%. Entretanto, o aumento de “ $x$ ” não provocou nenhuma melhora apreciável no processo de transporte iônico. Resultados de espectroscopia fotoeletrônica revelaram uma energia de ionização de 683,4 eV associada à ligação  $\text{Pb}-\text{F}$  e de 684,4 eV associada à ligação  $\text{Ge}-\text{F}-\text{Pb}$ .

Shelby e Bolden<sup>54</sup> estudaram a formação e as propriedades físicas de vidros fluorgermanatos de chumbo ( $\text{PbF}_2-\text{GeO}_2$ ) visando o desenvolvimento de novos materiais com alta mobilidade iônica que possam ser empregados em baterias de estado sólido. A análise focou nos efeitos da concentração de flúor na densidade, temperatura de transição vítrea, coeficiente de expansão térmica e condutividade elétrica do material. Foram preparadas cinco amostras, cada uma contendo 10 g, da formulação 35 mol% de  $\text{PbF}_2$  e 65 mol% de  $\text{GeO}_2$ , fundidas a 1000°C e retiradas do forno em diferentes tempos: 2, 3, 10, 30 e 60 minutos. Observou-se um aumento na temperatura de transição vítrea de 372°C para 435°C, uma diminuição na densidade de 6,18 para 5,95  $\text{g}/\text{cm}^3$ , e uma diminuição de 3 ordens de grandeza na condutividade elétrica, a saber, de  $\approx 5 \times 10^{-6}$  para  $7 \times 10^{-9} (\Omega/\text{cm})^{-1}$  à 300°C, com o aumento do tempo da amostra submetida à fusão. Shelby repetiu então a mesma análise para a formulação  $(100-x)\text{PbF}_2-x\text{GeO}_2$ , variando  $x = 40-100$  mol%. Notou-se uma diminuição no coeficiente de expansão térmica, na densidade, e na condutividade elétrica para valores ainda menores do que para a concentração  $x = 65$  mol% (anteriormente descrita), com o aumento da concentração de  $\text{GeO}_2$ . Analisando a temperatura de transição vítrea, observou-se que a mesma cresce com o aumento do percentual de  $\text{GeO}_2$  até atingir um platô em aproximadamente 470°C aumentando novamente apenas após 90 mol% de  $\text{GeO}_2$ . Comparando os resultados de Shelby e Bolden com os de He e colaboradores<sup>50</sup> percebeu-se que os resultados, destes últimos pesquisadores, foram equivocados, pois não levaram em consideração a perda de flúor durante a fusão. Segundo Shelby, os íons fluoretos substituem os íons oxigênio em sítios que conectam unidades  $\text{Pb}-\text{O}$ , formando ligações fracas e efetivamente *despolimerizando*, isto é, rompendo as

<sup>52</sup> Y. Ivanova, *J. Mat. Sci. Lett.* **10** (1991) 1356

<sup>53</sup> R. Gopalakrishnan, B. V. R. Chowdari, K. L. Tan, *Solid State Ionics* **51** (1992) 203

<sup>54</sup> J. E. Shelby, E. A. Bolden, *J. Non-Cryst. Solids* **142** (1992) 269

cadeias da estrutura do vidro. O aumento destas fracas ligações diminui a viscosidade, diminui a temperatura de transição vítrea e aumenta o coeficiente de expansão térmica.

Nanba e colaboradores<sup>55</sup> realizaram a primeira simulação computacional, aliada à difração de raios-X e espectroscopia Raman, com o intuito de descrever a estrutura e o espectro vibracional do sistema  $x\text{PbF}_2-(100-x-y)\text{PbO}-y\text{GeO}_2$ , onde  $x = 0$  e 20 mol%, e  $y = 30, 50$  e 70 mol%. No modelo estrutural obtido, o vidro é formado por unidades  $\text{GeO}_4$  tetraédricas, além de poliédros  $\text{Ge}(\text{O}, \text{F})_5$  e  $\text{Ge}(\text{O}, \text{F})_6$ . O número de coordenação do Ge variou entre 4,1–4,5 com preferência pelo oxigênio, e o do Pb variou entre 5,5–6,6 com preferência pelo oxigênio. Foram atribuídas bandas no espectro Raman associadas aos estiramentos Ge–F ( $200\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ ) e Ge–O ( $800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ ).

Estes vidros  $\text{PbF}_2\text{--PbO--GeO}_2$  são utilizados ainda no desenvolvimento de dispositivos para conversão ascendente de energia (up-conversion) quando dopados com íons lantanídeos, como érbio ( $\text{Er}^{3+}$ )<sup>56,57,58,59,60,61,62,63,64</sup>, itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ )<sup>56,57,59,65,66,67</sup>, térbio ( $\text{Tb}^{3+}$ )<sup>68</sup> e túlio ( $\text{Tm}^{3+}$ )<sup>65,66,68,69,70</sup>, assim como dispositivos eletrônicos, semicondutores (capacitores passivados por vidros baseados no oxifluoreto de chumbo)<sup>71,72,73</sup> e vidros transparentes na região do infravermelho destinados para janelas de espectrofotômetros<sup>74,75</sup>. Entretanto, dependendo da composição, da concentração de érbio adicionado ao sistema e da temperatura do tratamento térmico dos sistemas vítreos baseado no oxifluoreto de chumbo, observou-se a formação de fases cristalinas como ( $\beta\text{-PbF}_2$ )<sup>63,69</sup>, ( $\text{PbGe}_3\text{O}_7$ )<sup>69</sup> ou ( $\text{PbGeO}_3$  e  $\text{PbGe}_4\text{O}_9$ )<sup>64</sup>.

<sup>55</sup> T. Nanba, T. Miyaji, J. Takada, A. Osaka, Y. Miura, I. Yasui, *J. Non-Cryst. Solids* **177** (1994) 131

<sup>56</sup> F. Auzel, D. Pecille, D. Morin, *J. Electrochem. Soc.* **122** (1972) 101

<sup>57</sup> G. F. da Sá, P. A. Santa-Cruz, F. Auzel, *J. Lumin.* **31-32** (1984) 693

<sup>58</sup> Xu Wu, J. P. Denis, G. Özen, Ph. Goldner, F. Pellé, *Appl. Phys. B* **56** (1991) 269

<sup>59</sup> Xu Wu, J. P. Denis, G. Özen, Ph. Goldner, F. Pellé, *Solid State Commun.* **85** (1993) 351

<sup>60</sup> Xu Wu, J. P. Denis, G. Özen, Ph. Goldner, F. Pellé, *J. Phys. Chem. Solids* **54** (1993) 717

<sup>61</sup> Xu Wu, G. Chen, J. R. Peterson, *Chem. Phys. Lett.* **224** (1994) 56

<sup>62</sup> Y. Zhong-Min, X. Shin-Quing, H. Li-Li, J. Zhong-Hong, *Chin. Phys. Lett.* **20** (2003) 1347

<sup>63</sup> M. Mortier, *J. Non-Cryst. Solids* **318** (2003) 56

<sup>64</sup> M. Mortier, C. Chateau, M. Génotelle, N. Gardant, *J. Non-Cryst. Solids* **326-327** (2003) 287

<sup>65</sup> Xu Wu, J. P. Denis, G. Özen, A. Kermaoul, F. Pellé, B. Blanzat, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 4180

<sup>66</sup> Xu Wu, J. P. Denis, G. Özen, A. Kermaoul, F. Pellé, *Phys. Stat. Sol. A* **141** (1994) 445

<sup>67</sup> F. C. Guinhos, P. C. Nóbrega, P. A. Santa-Cruz, *J. Alloy Comp.* **323-324** (2001) 358

<sup>68</sup> Xu Wu, G. Chen, J. R. Peterson, *J. Sol. State. Chem.* **115** (1995) 71

<sup>69</sup> K. Hirao, K. Tanaka, M. Makita, N. Soga, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 3445

<sup>70</sup> W.S. Tsang, W. M. Yu, C. L. Mark, W. L. Tsui, K. H. Wong, H. K. Hui, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 1871

<sup>71</sup> K. Kobayashi, *J. European. Ceramic Soc.* **16** (1996) 911

<sup>72</sup> K. Kobayashi, *J. Non-Cryst. Solids* **217** (1997) 323

<sup>73</sup> K. Kobayashi, *J. European. Ceramic Soc.* **17** (1997) 49

<sup>74</sup> K. Kobayashi, S. Sasaki, *J. European. Ceramic Soc.* **19** (1999) 637

<sup>75</sup> K. Kobayashi, *J. Non-Cryst. Solids* **316** (2003) 403

## 1.6 Difusão e Formação de Agregados de Prata em Vidros

No início da década de 80<sup>76</sup>, uma classe especial de sólidos, denominada *Condutores Rápidos de Íons* (Fast Ion Conductors – FIC), ganhou destaque no meio científico por conter em sua composição metais alcalinos ou prata com alta mobilidade iônica, podendo-se obter uma condutividade iônica da ordem de  $10^{-2}$  S/cm<sup>-1</sup> em temperaturas próximas da transição vítrea.

Soules<sup>77</sup> realizou simulações computacionais por dinâmica molecular (Molecular Dynamics – MD) destes sistemas usando um potencial de pares do tipo Born-Huggins-Mayer (BHM)<sup>78,79,80</sup>, e mostrou a sua viabilidade na descrição estrutural e da difusão em vidros baseados em fluoreto de berílio (BeF<sub>2</sub>), dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), óxido de boro (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O).

Abramo, Pizzimenti e Carini<sup>81</sup> estudaram a difusão de Ag<sup>+</sup> em vidros boratos de composição 10Ag<sub>2</sub>O-90B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Eles usaram uma caixa de simulação cúbica com 240 íons aleatoriamente distribuídos, com um passo temporal de 1,63 fs, num *ensemble* NVT. A temperatura inicial foi de 6000 K equilibrada em 4000 passos temporais, sendo então resfriado para 2500 K e re-equilibrada, para 1250 K e re-equilibrada, e finalmente para 293 K e re-equilibrada. Observou-se que a presença da prata não muda o número de coordenação do boro de 3 para 4, ou seja, não ocorre a transformação de unidades BO<sub>3</sub> trigonais planas, típicas em óxidos de boro, para grupos BO<sub>4</sub>.

Shastry e Rao<sup>82</sup> reuniram um grande número de FICs baseados em AgI com a fórmula geral AgI-Ag<sub>2</sub>O-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> = MoO<sub>3</sub>, SeO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>) para o desenvolvimento de uma aproximação química na tentativa de investigar a origem da alta condutividade nestes materiais. Um índice denominado *Número de Desanexação Estrutural* (Structural Unpinning Number – SUN) baseado nas cargas dos íons e nas eletronegatividades da matriz de haleto-oxiânions destes vidros foi proposto na tentativa de quantificar este fenômeno. Algumas tendências nas propriedades físicas dos vidros foram observadas, como a diminuição da densidade, do volume molar, da temperatura de transição vítrea e da capacidade calorífica, com o aumento da concentração de AgI, com exceção do V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com relação à temperatura de transição vítrea. Entretanto, a condutividade aumenta com o aumento da concentração de AgI. Notou-se que a condutividade aumenta segundo um perfil logarítmico, com o aumento do SUN e diminuição da

<sup>76</sup> S. Chandra; “*Superionic Solids – Principles and Applications*”; North-Holland Publishing Company (1981)

<sup>77</sup> T. F. Soules, *J. Non-Cryst. Solids* **49** (1982) 29

<sup>78</sup> M. Born, J. E. Mayer, *Z. Phys.* **75** (1932) 1

<sup>79</sup> J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.* **1** (1933) 270

<sup>80</sup> M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.* **5** (1937) 143

<sup>81</sup> M. C. Abramo, G. Pizzimenti, G. Carini, *J. Non-Cryst. Solids* **85** (1986) 233

<sup>82</sup> M. C. R. Shastry, K. J. Rao, *Solid State Ionics* **37** (1989) 17

eletronegatividade média entre os íons, para temperatura de 298 K e temperaturas próximas da temperatura de transição vítrea. Num segundo trabalho, Rao e Karthikeyan<sup>83</sup> descreveram a estrutura e o transporte de íons em sistemas vítreos do tipo  $x\text{AgI}-(100-x)\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ , onde  $x = 20, 40, 60, \text{ e } 80$  mol%, através de dinâmica molecular. Foi utilizado o potencial BHM e um algoritmo de integração do tipo “preditor-corretor”<sup>22</sup> de quinta ordem juntamente com o algoritmo de “quaternion”<sup>84</sup> para descrever os grupos molibdatos, no *ensemble* NVE. A simulação foi iniciada em 5000 K e o sistema foi resfriado para 3000 K e depois para 1000 K, numa taxa de 1 K/fs, e depois para 700 K e então 300 K a uma taxa de 0,1 K/fs. Eles observaram que a estrutura do AgI no vidro correspondia a uma estrutura do tipo NaCl distorcida. A distância  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$  aumentou de 3,800 Å para 4,125 Å com o aumento da concentração de AgI. O número de coordenação  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$  ficou em torno de 10, independente da concentração de AgI. A distribuição angular  $\text{Ag}^+-\text{Ag}^+-\text{Ag}^+$  possui máximos em 60°, 90° e 120° (para  $x = 80$  mol%), indicando que os íons  $\text{Ag}^+$  têm preferência por sítios octaédricos. Notou-se que a percolação dos íons  $\text{Ag}^+$  ocorria nas várias concentrações de AgI e sendo em média de 4,3 Å. Entretanto, para altas concentrações havia percolação da prata que associada aos iodetos, e para baixas concentrações, percolação da maioria da prata estava ligada aos oxigênios. A energia de ativação deste processo variou no intervalo 0,21–0,36 eV.

Timpel e Scheerschmidt<sup>85,86</sup> realizaram um estudo de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (High Resolution Transmission Electronic Microscopy – HRTEM), refinada por dinâmica molecular, de prata incorporada em cristais de silicato de sódio ( $\alpha - \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), com grupo espacial ortorrômbico PCNB, parâmetros de rede  $a = 0,6410$  nm,  $b = 1,5420$  nm,  $c = 0,4896$  nm e densidade de 2,514 g/cm<sup>3</sup>, usando o programa CERIUS<sup>87</sup>. O crescimento de agregados de prata, que podem chegar a 120 nm, foi estudado em vidros silicatos de sódio comerciais (72SiO<sub>2</sub>-13,8Na<sub>2</sub>O-6,5CaO-6,0MgO, dopados com 13% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) expostos a condições de troca iônica 30% NaNO<sub>3</sub> / AgNO<sub>3</sub> quando fundidos a 400°C. Este sistema também foi estudado por simulação computacional de dinâmica molecular empregando o potencial BHM modificado para incluir os termos angulares de Stillinger–Weber<sup>47,88</sup> para descrever as interações entre os íons, e os potenciais Lennard–Jones<sup>46</sup> e EAM (Embedded Atomic Potential)<sup>89</sup> para descrever as interações entre átomos de Ag, em diferentes caixas de simulação contendo agregados de Ag com 640 e 1290 átomos. Eles observaram por HRTEM agregados de cerca de 4 nm de diâmetro no vidro, conforme ilustrado na Figura 1.19. Além disto, segundo as funções de distribuições radiais, as distâncias entre

<sup>83</sup> A. Karthikeyan, K. J. Rao, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 3105

<sup>84</sup> D. J. Evans, *Mol. Phys.* **34** (1977) 317

<sup>85</sup> D. Timpel, K. Scheerschmidt, *Phys. Stat. Sol. A* **150** (1995) 51

<sup>86</sup> D. Timpel, K. Scheerschmidt, S. Ruvimov, *Mat. Sci. Engineering. A* **150** (1995) 51

<sup>87</sup> CERIUS, um programa de MD que já está na sua segunda versão CERIUS2, Accelrys Inc., San Diego, CA, USA

<sup>88</sup> S. H. Garofalini, *J. Non-Cryst. Solids* **120** (1990) 1

<sup>89</sup> G. J. Ackland, G. Tichy, V. Vitek, M. W. Finnis, *Philos. Mag.* **A 56** (1987) 735

os vizinhos mais próximos aumentam com o aumento do tamanho dos agregados de prata. Timpel e colaboradores<sup>90</sup> conseguiram ajustar os parâmetros dos potenciais Lennard-Jones e BHM modificado<sup>91</sup> para estes vidros silicatos de sódio dopados com prata, que incluíam interações fracas de três corpos, e observaram que há uma dependência do potencial escolhido para representar as interações entre  $\text{Ag}^0\text{-Ag}^0$  e  $\text{Ag}^0\text{-íons}$  e o tamanho dos agregados de prata formados durante a simulação, conforme ilustrado na Figura 1.20.

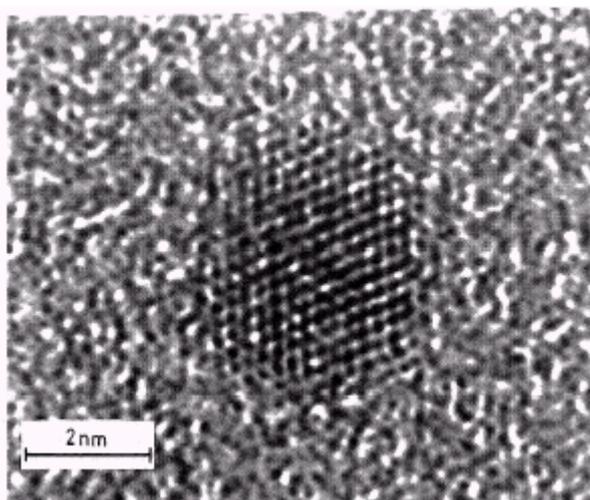


Figura 1.19: Micrografia de HRTEM indicando a formação de agregados de prata no vidro  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 - \text{AgNO}_3$ , extraído da ref. 85.

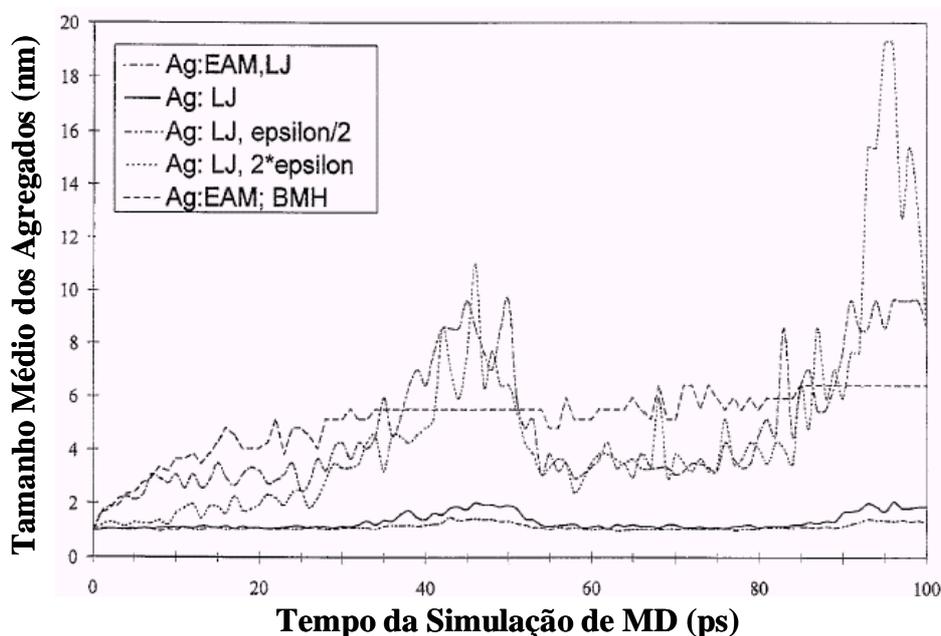


Figura 1.20: Dependência do tamanho dos agregados de prata com o potencial utilizado em simulações de MD de vidros silicatos comerciais submetidos a condições de troca iônica 30 %  $\text{NaNO}_3 / \text{AgNO}_3$ , extraído da ref. 90.

<sup>90</sup> D. Timpel, K. Scheerschmidt, S. H. Garofalini, *J. Non-Cryst. Solids* **221** (1997) 187

<sup>91</sup> B. P. Feuston, S. H. Garofalini, *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 5818

Além disto, Timpel e colaboradores<sup>92</sup> mostraram que, apesar da boa descrição estrutural dos vidros silicatos dopados com prata por troca iônica existem vários resultados experimentais de medidas de coeficiente de difusão de prata iônica o que torna difícil uma comparação adequada com os muitos distintos resultados experimentais, conforme mostrado na Figura 1.21. Os resultados obtidos para os coeficientes de difusão calculados via deslocamento quadrático médio (Mean Square Displacement – MSD)<sup>93,94</sup> ou via função de autocorrelação de velocidades (Velocity Auto – Correlation Function – VACF) são equivalentes.

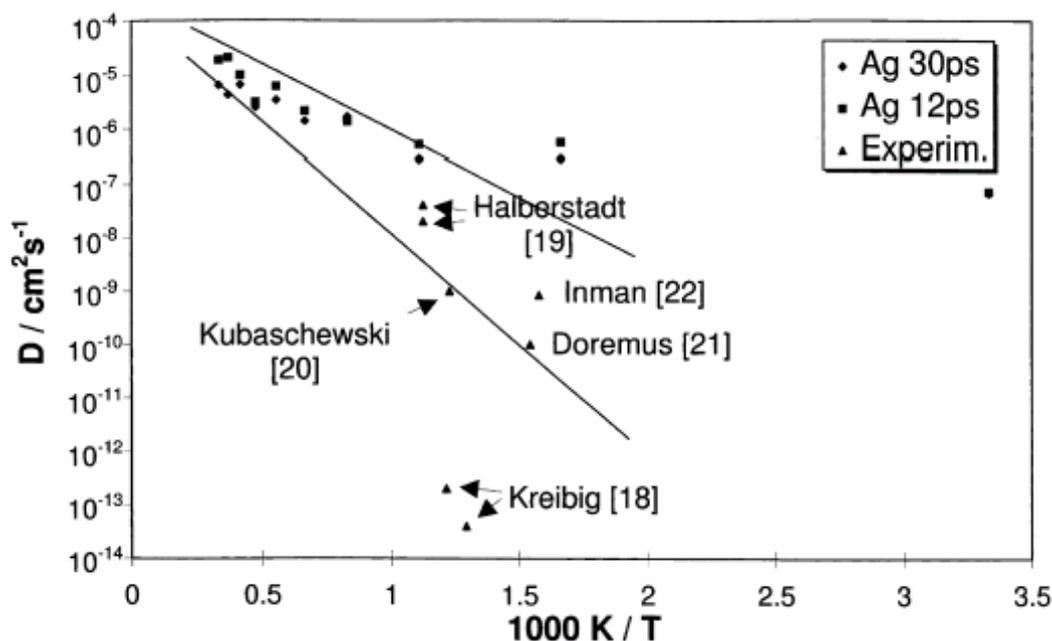


Figura 1.21: Divergências na correlação teórica – experimental de resultados de difusão de prata iônica em simulações de MD de vidros silicatos comerciais submetidos a condições de troca iônica 30 %  $\text{NaNO}_3 / \text{AgNO}_3$ , extraído da ref. 92. Em destaque vemos os resultados de Halberstadt<sup>95</sup>, Inman<sup>96</sup>, Dorodemus<sup>97</sup>, Kubaschewski<sup>98</sup> e Kreibig<sup>99</sup>.

<sup>92</sup> D. Timpel, K. Scheerschmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **232 – 234** (1998) 245

<sup>93</sup> M. P. Allen, D. J. Tildesley, “*Computer Simulation of Liquids*”, Clarendon Press, Oxford, UK (1987)

<sup>94</sup> D. Frenkel, B. Smit, “*Understanding Molecular Simulation – From Algorithms to Applications*”, 2<sup>nd</sup> Ed., Academic Press, London, UK (2002)

<sup>95</sup> J. Halberstadt, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **211** (1953) 185

<sup>96</sup> J.M. Inman, S.N. Houde-Walter, B.L. McIntyre, Z.M. Liao, R.S. Parker, V. Simmons, *J. Non-Cryst. Solids* **194** (1996) 85

<sup>97</sup> R.H. Doremus, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 414

<sup>98</sup> O. Kubaschewski, *Z. Elektrochem.* **42** (1956) 5

<sup>99</sup> G.H. Frischat, “*Ionic Diffusion in Oxide Glasses*”, Trans Tech., Aedermannsdorf, (1975)

Bychkov e colaboradores<sup>100</sup> realizaram medidas de condutividade e difusão de  $^{110}\text{Ag}$  em vidros calcogenetos dopados com prata. Estes materiais são empregados como resistores inorgânicos para litografia da ordem de submícron e em membranas químicas seletivas de íons. Foi analisado, um sistema baseado em sulfetos do tipo  $y\text{Ag}_2\text{S}-60\text{GeS}-(40-y)\text{GeS}_2$  com  $y$  variando de 0,008 a 25 mol%, e um sistema baseado em selenetos do tipo  $\text{Ag}_y\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  com  $y$  variando de 0,01 a 22,5 mol%. Notou-se que a condutividade aumenta 9,0 a 9,5 ordens de grandeza, e que a energia de ativação diminui aproximadamente 2,5 vezes com o aumento da concentração de Ag a 298 K. O coeficiente de difusão dos traçadores de prata a 298 K aumenta de 5,0 – 5,5 ordens de grandeza com a diminuição da energia de ativação. Analisando uma grandeza dada pela razão entre o coeficiente de difusão medido e o coeficiente de difusão calculado segundo a equação de Nernst-Einstein<sup>101</sup>, mostrou-se que há dois regimes de transporte iônico, um que obedece a uma lei de potência com a temperatura para baixas concentrações de prata (< 5 mol%) sendo denominado *percolação controlada*, e outro que obedece a uma relação linear com a temperatura para altas concentrações de prata (> 10 mol%) sendo denominado *rede controlada* onde a difusão depende de alterações no sistema vítreo.

---

<sup>100</sup> E. Bychkov, V. Tsegelnink, Y.u. Vlasov, A. Pradel, M. Ribes, *J. Non-Cryst. Solids* **208** (1996) 1

<sup>101</sup> P. W. Atkins, “*Physical Chemistry*”, 5<sup>th</sup> Ed., Oxford University Press, Oxford, UK, (1994) pg.849

## 1.7 O Sistema Vítreo $\text{PbF}_2 - \text{GeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ dopado com Prata

De Araújo e Santa-Cruz<sup>102</sup> descrevem uma nova composição de vidros baseados em oxifluoreto de chumbo, óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ). Foram preparadas amostras de 3 e 5 g das composições  $\text{PbF}_2/\text{GeO}_2 = 1,5$ ; com 3 ou 5 mol% de  $\text{AgNO}_3$ , 3 mol% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , empregando európio ( $\text{Eu}^{+3}$ ) como sonda estrutural em concentrações menores que 1,5 mol%. Neste material durante o tratamento térmico ocorre a redução da prata iônica em prata metálica, onde esta última migra para a superfície formando um filme de prata metálica, ilustrado na Figura 1.22. Entretanto, não foi possível realizar medidas de condutividade deste filme fino.

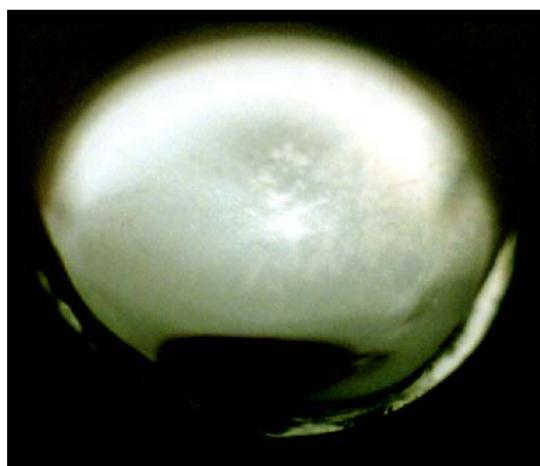


Figura 1.22: Foto do vidro  $\text{PbF}_2 - \text{GeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AgNO}_3$

Pedrosa e Santa-Cruz<sup>103</sup> também observaram a formação do mesmo filme metálico quando o nitrato de prata é substituído pelo óxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) e retirando o európio, nas mesmas composições acima citadas, ilustrado na Figura 1.23.

<sup>102</sup> A. C. V. De Araújo, P. A. Santa-Cruz, “Autoformação Controlada de Filmes Finos em Materiais Vítreos Utilizando  $\text{Eu(III)}$  como sonda espectroscópica – Desenvolvimento de um Novo Material”, **Dissertação de Mestrado**, Departamento de Química Fundamental, UFPE (1999)

<sup>103</sup> G. G. Pedrosa, P. A. Santa-Cruz, **Tese de Doutorado**, Pós-Graduação em Ciência de Materiais, UFPE (em andamento)



Figura 1.23: Foto do Vidro  
 $\text{PbF}_2 - \text{GeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ag}_2\text{O}$

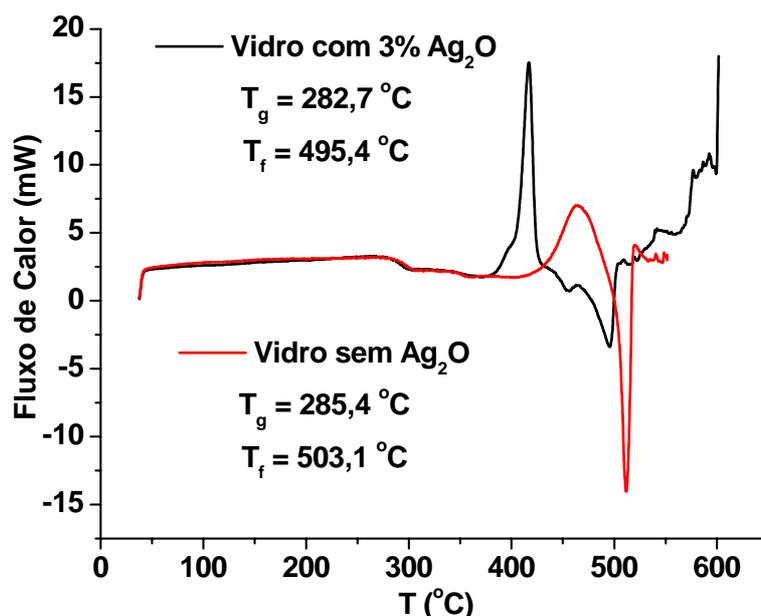


Figura 1.24: DSC do vidro  $\text{PbF}_2 - \text{GeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  sem e com  $\text{Ag}_2\text{O}$

Não foi observada cristalização da fase  $\beta\text{-PbF}_2$  neste material, como se pode observar pela *varredura calorimétrica diferencial* (Differential Scanning Calorimetric – DSC) apresentada na Figura 1.24.

Este é o primeiro relato da formação de filmes finos metálicos sobre vidros do interior para a superfície, e como o estudo deste sistema está em andamento, ainda temos poucas informações experimentais que possam ser confrontadas com os nossos eventuais resultados. Entretanto, tais sistemas poderão vir a ter aplicações no campo das baterias de estado sólido, conversores ascendentes de energia e fibras óticas.

Deste modo o vidro  $56,4\text{PbF}_2 - 37,6\text{GeO}_2 - 3\text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{Ag}_2\text{O}$  será o nosso objeto de estudo, entretanto, como estamos interessados em descrever a dinâmica dos íons na matriz vítrea apenas a metodologia de dinâmica molecular será abordada e utilizada neste trabalho.

## 2. MOTIVAÇÃO

Pouco se conhece sobre os mecanismos e processos envolvendo a redução de  $\text{Ag}^+$  em vidros, bem como as suas eventuais implicações estruturais nas propriedades físicas e químicas deste material.

Deste modo, acreditamos que o entendimento da dinâmica estrutural devido a este processo de redução possa levar-nos ao desenvolvimento de um novo tipo de material que possa ser aplicado no desenvolvimento de baterias de estado sólido ou de fibras óticas.

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Investigar por dinâmica molecular a formação de filmes de prata em vidros oxifluoretos durante o processo de tratamento térmico visando o desenvolvimento de novos materiais.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Descrever a dinâmica dos íons e dos átomos de prata, assim como as eventuais modificações estruturais do sistema vítreo  $56,4\text{PbF}_2-37,6\text{GeO}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{Ag}_2\text{O}$ , empregando o potencial de Buckingham e de Lennard-Jones em simulações computacionais de dinâmica molecular, assim como propor mecanismos para a redução de  $\text{Ag}^+$  durante o tratamento térmico do material.

### 3 METODOLOGIA

A metodologia empregada neste trabalho está focada na técnica denominada dinâmica molecular (Molecular Dynamics - MD)<sup>104,105</sup> que possibilita o estudo de propriedades de equilíbrio e de transporte de um sistema clássico com  $N$  partículas, ou seja, empregar as leis da mecânica clássica para descrever os movimentos dos átomos e/ou partículas do sistema para fornecer informações sobre as propriedades do sistema macroscópico correspondente.

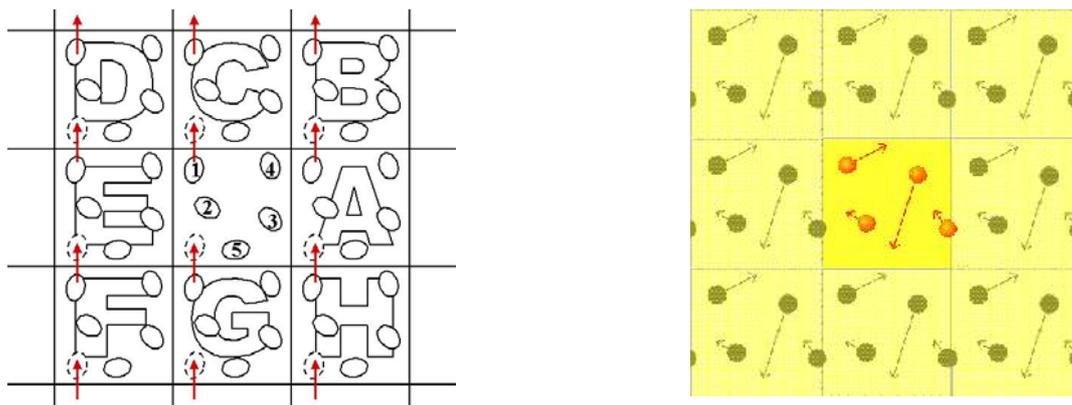
A maioria das simulações computacionais sonda a estrutura e as propriedades termodinâmicas de sistemas contendo de centenas a milhares de átomos, mas claramente isto ainda está longe do limite termodinâmico. Deste modo ocorrem problemas associados aos efeitos de superfície gerando uma dependência das propriedades estudadas com tamanho do sistema, pois num cristal cúbico simples contendo 1000 átomos cerca de 49% dos átomos estarão na superfície e quando este número se eleva para  $10^6$  átomos ainda se tem 6% deles na superfície<sup>104,105</sup>.

Para minimizar, ou eliminar, este problema emprega-se a técnica chamada “Condições de Contorno Periódicas” (Periodic Boundary Conditions)<sup>104,105</sup> em que é possível mimetizar o material macroscópico. Isto é alcançado fazendo com que a caixa de simulação, de volume  $V$  contendo  $N$  partículas, seja replicada de modo a formar uma rede periódica infinita de caixas idênticas, como está ilustrado com a caixa de referência na Figura 3.1 (esquerda). Sendo assim quando uma partícula move-se na caixa referência (centro da figura) suas imagens periódicas, em cada uma das réplicas, movem-se exatamente do mesmo modo, Figura 3.1 (direita), e quando uma partícula deixa a caixa central, uma de suas imagens imediatamente irá entrar pela face oposta sendo este movimento reproduzido por cada uma de suas imagens, Figura 3.1 (esquerda).

---

<sup>104</sup> M. P. Allen, D. J. Tildesley, “*Computer Simulation of Liquids*”, Clarendon Press, Oxford, UK (1987)

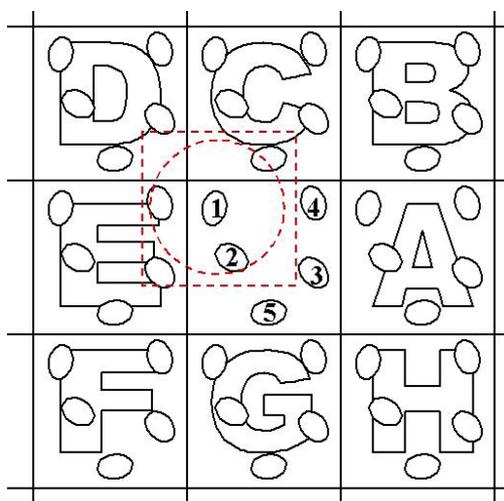
<sup>105</sup> D. Frenkel, B. Smit, “*Understanding Molecular Simulation – From Algorithms to Applications*”, Academic Press, London, UK (1996)



**Figura 3.1:** Representação bidimensional das condições de contorno periódicas (PBC).

O aspecto mais importante de uma simulação computacional MD envolve o cálculo da energia potencial e das forças agindo sobre todas as partículas submetidas às condições de contorno periódicas (PBC). Deste modo, vamos imaginar que queremos calcular a força sobre a partícula 1, assumindo um potencial aditivo de pares entre as partículas. Para isto devemos incluir interações entre a partícula 1 com todas as outras ( $N - 1$ ) partículas da caixa de simulação de referência, assim como com todas as infinitas imagens nas réplicas (PBC). Isto gera um número infinito de termos necessitando-se assim de tratamentos especiais para as interações de longo alcance.

Para as contribuições de curto alcance é possível restringir estas interações, estabelecendo um raio de corte e aplicando correções. Considere a partícula 1 no centro de uma região de mesmo tamanho e estrutura como uma caixa de simulação básica, Figura 3.2. A partícula 1 interage com todas as partículas que estiverem dentro desta região, ou seja, com a imagem periódica mais próxima das ( $N - 1$ ) partículas. Isto é chamado de “convenção da imagem mínima” onde, por exemplo, na Figura 3.2 a partícula 1 interage com as partículas 2, 3<sub>E</sub>, 4<sub>E</sub> e 5<sub>C</sub>.



**Figura 3.2:** A Convenção da Imagem Mínima em um sistema bidimensional.

Para o restante das interações de curto alcance, considera-se que o potencial de pares  $V_{ij}(R)$  seja nulo quando  $R \geq R_C$ , onde  $R_C$  é o raio de corte. O círculo tracejado na Figura 3.2 representa um corte, e neste caso as partículas 2 e 4<sub>E</sub> contribuem para a força em 1, pois os seus centros estão dentro do corte, porém as partículas 3<sub>E</sub> e 5<sub>C</sub> não contribuem para tal força. Sendo assim, o raio de corte não pode ser maior do que metade do comprimento da caixa de simulação para que haja consistência com a convenção da imagem mínima. Este raio é um parâmetro que deve ser otimizado durante as simulações computacionais de qualquer sistema.

Contudo, existem interações no sistema que decaem mais lentamente do que  $1/R^d$  onde “d” é a dimensionalidade do sistema. Nesta categoria esta incluída as interações carga–carga, que são proporcionais a  $1/R$ . Estas interações são, portanto, de longo alcance, sendo um sério problema, pois suas extensões são maiores do que metade do tamanho da caixa de simulação. Ewald<sup>106</sup> desenvolveu uma técnica para calcular interações eletrostáticas em sistemas neutros periódicos ou pseudo-periódicos, composto por íons carregados interagindo via um potencial Coulômbico. O método de Ewald faz duas considerações: i) cada íon é efetivamente neutralizado, a longo alcance, pela superposição de uma distribuição gaussiana de carga oposta ao íon em questão, e centrada neste. Assim, a interação coulômbica entre cada íon com sua densidade gaussiana de carga oposta é somada no espaço real, cuja convergência é rápida devido à blindagem; ii) a interação coulômbica entre os íons com as suas densidades gaussianas de mesma carga é transformada numa série de Fourier e somada no espaço recíproco, também com convergência rápida.

As simulações empregando dinâmica molecular são em muitos aspectos, similares aos experimentos reais. Quando realizamos um experimento, seguimos, por exemplo, o procedimento: preparamos uma amostra do material, colocamos esta amostra no equipamento de medida e esperamos o sistema entrar em equilíbrio, e depois medimos a propriedade de interesse durante um certo intervalo de tempo. Se nossas medidas estão sujeitas aos ruídos estatísticos, como acontece na maioria das medidas, quanto mais longo forem as médias dos valores obtidos em nossas medidas mais preciso serão os resultados. Numa simulação de MD segue-se a mesma idéia. Primeiro prepara-se uma amostra selecionando um sistema modelo consistindo de N partículas e resolvemos as equações de movimento de Newton para este sistema até que as médias das propriedades não mais variem com o tempo (dizemos que o sistema está “equilibrado”). Após a estabilização, realizamos as medidas das propriedades de interesse. Para realizar medidas de uma quantidade observável em uma simulação MD, devemos primeiro expressar este observável em função da posição e do momento das partículas do sistema. Por exemplo, uma maneira de calcular a

<sup>106</sup> P. Ewald, *Ann. Phys.* **64** (1921) 253

temperatura de um sistema consiste em determinar a média da energia cinética para todos os graus de liberdade, ou seja,

$$\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (3.1)$$

Numa simulação, usamos esta equação ( 3.1 ) como uma definição operacional da temperatura, entretanto, como a energia cinética do sistema flutua, se dividirmos ( 3.1 ) pelo seu número de graus de liberdade ( $N_f = 3N - 3$ ) para um sistema como um momento total fixo podemos obter a “temperatura instantânea”,

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{k_B N_f} \quad (3.2)$$

A flutuação relativa à temperatura é da ordem de  $1/\sqrt{N_f}$ . Como  $N_f$  é tipicamente da ordem de  $10^2 - 10^3$ , as flutuações estatísticas na temperatura são da ordem de 5 – 10%.

### 3.1 Dinâmica Molecular: A Teoria

O objetivo desta técnica é resolver as equações clássicas de movimento de Newton para um sistema de  $N$  partículas interagindo via um potencial,  $E_p$ . A forma mais adequada destas equações é a forma Lagrangiana.

$$\frac{d}{dt} \left( \partial L / \partial \dot{q}_i \right) - (\partial L / \partial q_i) = 0 \quad (3.3)$$

onde a função Lagrangiana,  $L(q_i, \dot{q}_i)$ , é a subtração da energia cinética,  $E_c$ , pela energia potencial,  $E_p$ :

$$L = E_c - E_p \quad (3.4)$$

Em que  $q_i$  são as coordenadas generalizadas e suas derivadas temporais,  $\dot{q}_i$ . No caso particular de utilizarmos coordenadas cartesianas  $R$ , obtemos as equações de movimento de Newton:

$$m_i \ddot{\vec{R}}_i = \vec{f}_i \quad (3.5)$$

onde  $m_i$  é a massa da partícula “i” e, para um sistema conservativo:

$$\vec{f}_i = \vec{\nabla}_{R_i} L = -\vec{\nabla}_{R_i} E_P \quad (3.6)$$

é a força sobre aquela partícula. Uma vez definido o momento generalizado,  $p_i$ , da partícula  $i$  é possível obter as equações de movimento de Hamilton:

$$p_i = \partial L / \partial \dot{q}_i \quad (3.7)$$

$$\dot{q}_i = \partial H / \partial p_i \quad (3.8)$$

$$\dot{p}_i = -\partial H / \partial q_i \quad (3.9)$$

onde

$$H(p, q) = \sum_i \dot{q}_i p_i - L(q, \dot{q}) \quad (3.10)$$

é a função Hamiltoniana do sistema.

Para qualquer sistema é sempre possível escolher um conjunto de 6 coordenadas generalizadas  $q_i$  que correspondam a translação do centro de massas e rotações dos eixos principais de inércia do sistema. Logo, somente as  $3N - 6$  coordenadas restantes são de interesse. Portanto, o momento linear total,  $\Pi$ , e o momento angular total,  $\Omega$ , em relação ao centro de massas são conservados, isto é,  $\dot{\Pi} = 0$  e  $\dot{\Omega} = 0$  sendo:

$$\Pi = \sum_i \vec{p}_i \quad (3.11)$$

$$\Omega = \sum_i \vec{R}_i \times \vec{p}_i = \sum_i \vec{R}_i \times \dot{\vec{R}}_i \quad (3.12)$$

Além disto, a energia total, dada pela Hamiltoniana também é constante,

$$\dot{H} = \partial H / \partial t = 0 \quad (3.13)$$

para um sistema conservativo.

Uma característica das equações de movimento, independente da formulação, é a reversibilidade temporal, ou seja, a mudança no sinal de todas as velocidades ou momentos causará retorno das partículas às suas configurações iniciais.

### 3.1.1 O Protocolo da Simulação

Toda a simulação computacional, em particular por MD, segue um determinado procedimento denominado protocolo da simulação que envolve três etapas: i) inicialização, ii) equilíbrio e iii) aquisição.

Na etapa de inicialização os parâmetros iniciais são fornecidos e são geradas as posições e velocidades iniciais de todas as partículas do sistema. Podem-se escolher as posições iniciais como uma rede cristalina ou então posições iniciais aleatórias, dependendo do sistema e das condições de simulação. A cada partícula é atribuída uma velocidade que obedece à distribuição de Maxwell-Boltzmann para a temperatura inicial estabelecida. Subseqüentemente, todas as velocidades são modificadas de modo que o momento total seja zero, escalonando a velocidade resultante através do ajuste da energia cinética média para o valor desejado no equilíbrio térmico, veja ( 3.1 ). Deste modo é possível ajustar a temperatura instantânea  $T(t)$ , veja ( 3.2 ), para a temperatura desejada escalonando as velocidades por um fator  $[T/T(t)]^{1/2}$ . Além disto, especifica-se o potencial de interação e sob quais condições o sistema será simulado, por exemplo, tipo de ensemble, temperatura, pressão, número de partículas, densidade ou volume, tamanho do passo temporal, algoritmo de integração, correções de longo alcance, número de passos temporais na equilíbrio e número de passos temporais na aquisição.

Na etapa de equilíbrio as forças entre as partículas são calculadas e as partículas são propagadas no espaço empregando-se um algoritmo de integração das equações de movimento, de modo a atingir as condições estabelecidas pelo ensemble escolhido na simulação: NVT, NPT, etc. Tomando como exemplo o potencial de Lennard-Jones, segundo ( 3.6 ), as forças são:

$$f(\mathbf{R}_{ij}) = -24 \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^6 \left[ \frac{2\sigma_{ij}^6 - \mathbf{R}_{ij}^6}{\mathbf{R}_{ij}^{13}} \right] \quad (3.14)$$

O cálculo das forças é a etapa de maior demanda computacional numa simulação de MD pois, sendo necessário calcular as forças agindo sobre cada uma das  $N$  partículas, isto é, um total de  $[N(N-1)/2]$  termos.

Uma vez calculadas as forças podemos integrar as equações de movimento, sendo outro passo fundamental na equilibração a escolha do algoritmo de integração destas equações. Estes algoritmos seguem a idéia onde a partir das posições e velocidades num tempo  $t$ , tenta-se obter as posições, velocidades, e as forças, em um tempo posterior  $t + \delta t$ , sendo o  $\delta t$  denominado de passo temporal, com uma suficiente precisão. Esse procedimento é continuado até que as propriedades termodinâmicas estejam em equilíbrio.

Um dos algoritmos mais conhecidos foi inicialmente adotado por Verlet<sup>107</sup> e ficou conhecido pelo mesmo nome. O algoritmo é baseado nas posições,  $\vec{R}(t)$ , nas acelerações,  $\vec{f}(t)/m$ , e nas posições anteriores. Esta solução é obtida expandindo numa série de Taylor a posição de uma dada partícula, em torno do tempo  $t$ :

$$\mathbf{R}(t + \delta t) = \mathbf{R}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m}\delta t^2 + \frac{\delta t^3}{3!} \ddots \mathbf{R}(t) + \dots \quad (3.15)$$

similarmente,

$$\mathbf{R}(t - \delta t) = \mathbf{R}(t) - \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m}\delta t^2 - \frac{\delta t^3}{3!} \ddots \mathbf{R}(t) + \dots \quad (3.16)$$

Somando estas duas equações temos:

$$\mathbf{R}(t + \delta t) = 2\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(t - \delta t) + \frac{\mathbf{f}(t)}{m}\delta t^2 + O[\delta t^4] \quad (3.17)$$

e subtraindo (3.16) de (3.15) temos:

<sup>107</sup> L. Verlet, *Phys. Rev.* **159** (1967) 98

$$v(t) = \frac{R(t + \delta t) + R(t - \delta t)}{2\delta t} + O[\delta t^3] \quad (3.18)$$

O algoritmo de Verlet é rápido e preciso, mesmo para longos passos temporais ( $\delta t$ ), contudo, a velocidade, não é calculada com a mesma precisão que a posição,  $O[\delta t^4]$ .

Modificações no esquema básico de Verlet foram propostas para corrigir este problema. Uma das mais conhecidas é chamada algoritmo de meio passo denominado “Leap Frog”<sup>108</sup>. Ele gera as velocidades de meio passo temporal e usa estas velocidades para calcular as novas posições,

$$R(t + \delta t) = R(t) + v\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right)\delta t \quad (3.19)$$

$$v\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = v\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + \frac{f(t)}{m}\delta t \quad (3.20)$$

Na última etapa da simulação computacional, conhecida como aquisição o sistema já atingiu as condições descritas pelo ensemble, isto é, o sistema está em equilíbrio, e neste momento deixamos o sistema se propagar por muitos passos temporais para que possamos fazer as medidas das propriedades físico-químicas de interesse.

Segundo o princípio ergódico da mecânica estatística, vide seção 1.4.1, é possível fazer médias de uma dada propriedade termodinâmica “A” sobre as réplicas do ensemble, e estas médias,  $\langle A \rangle$ , são postuladas como sendo iguais ao valor experimental da propriedade, obtida por uma média temporal,

$$A \equiv \langle A \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_i \quad (3.21)$$

Em que “n” é o número de configurações geradas (ensemble) e  $A_i$  é o valor da propriedade desejada, como volume, energia, densidade, pressão, etc.

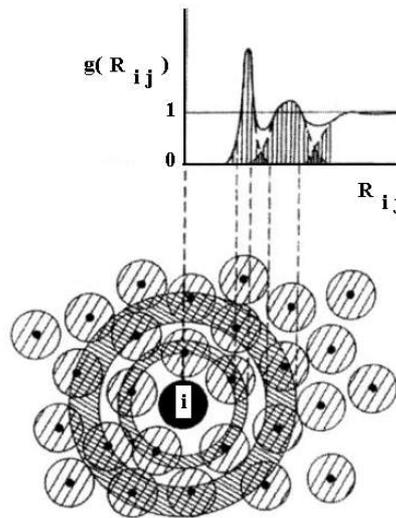
<sup>108</sup> R. W. Hockney, *Methods Comput. Phys.* **9** (1970) 136

Outras propriedades termodinâmicas não dependem explicitamente da função de partição, como a energia cinética,  $E_C$ , o virial,  $W$ , e “PV”, mas podem ser determinadas diretamente a partir das forças e médias sobre as velocidades:

$$W = \sum_{i < j} R_{ij} f_{ij} \quad (3.22)$$

$$PV = 2/3 E_C + 1/3 W \quad (3.23)$$

Há ainda uma importante propriedade estrutural denominada Função de Distribuição Radial (RDF) ou  $g(R)$ , que descreve a estrutura local entre as partículas do sistema. Esta é uma propriedade que pode ser obtida a partir de experimentos de espalhamento de nêutrons e/ou raios-X, podendo ser usada para validar a RDF obtida por simulações computacionais. Na Figura 3.3 temos uma representação gráfica de uma RDF para um sistema líquido.



**Figura 3.3: Exemplo de uma Função de Distribuição Radial (RDF)**

A RDF para uma determinada configuração ( $n$ ) equilibrada do sistema, pode ser obtida escolhendo-se uma partícula “ $i$ ” de referência e contabilizando-se a razão entre  $N_j$ , que é o número médio de partículas “ $j$ ” que existem num intervalo  $R_{ij}$  e  $R_{ij} + \delta R_{ij}$ , e  $N_j^{id}$ , o mesmo número supondo que o sistema seja ideal, isto é, não apresenta interações, com a mesma densidade,  $\rho$ , sendo assim:

$$B_{ij}^{(n)}(R_{ij}) = N_j / N_j^{id} \quad (3.24)$$

O valor  $N_j$  é obtido pelo valor médio, dividindo-se a caixa de simulação em histogramas, e o valor de  $N_j^{\text{id}}$  é dado pela expressão:

$$N_j^{\text{id}} = \frac{4\pi\rho}{3} \left[ (R_{ij} + \delta R_{ij})^3 - R_{ij}^3 \right] \quad (3.25)$$

As RDFs do sistema são então calculadas fazendo-se uma média sobre todas as configurações adquiridas:

$$\text{RDF}_{ij} = \frac{\sum_{\alpha=1}^n B_{ij}^{(\alpha)}(R_{ij})}{n} \quad (3.26)$$

Informações importantes podem ser obtidas da RDF, como por exemplo, as esferas de coordenação ou camadas de solvatação da partícula “i”, Figura 3.3, que são dadas pelas estruturas de máximos e mínimos da RDF, sendo a integral entre dois mínimos relacionada ao número de coordenação ou número de solvatação para uma dada esfera de coordenação da partícula “i”.

Segundo a mecânica estatística, através da relação de Green–Kubo, os coeficientes de transportes podem ser definidos em termos de pequenas perturbações no sistema em equilíbrio, e podem ser calculados através de médias temporais de propriedades conhecidas como funções de auto-correlação (ACF). Deste modo, para um determinado coeficiente de transporte,  $\gamma$ , é possível associá-lo a uma função de correlação temporal  $\Theta$ , pela expressão:

$$\gamma = \int_0^{\infty} \langle \Theta(t)\Theta(0) \rangle dt \quad (3.27)$$

Em particular, como a difusão está relacionada ao fluxo de partículas devido a um gradiente de concentração é possível obter o coeficiente de difusão,  $D$ , através da função de auto-correlação de velocidade (VACF),

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle dt \quad (3.28)$$

e exemplificada na Figura 3.4.

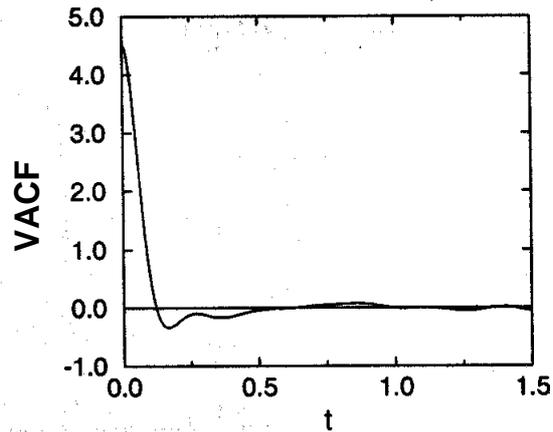


Figura 3.4: Exemplo de Função de Auto-Correlação de Velocidade (VACF)

Também é possível, segundo a relação de Einstein, associar o coeficiente de transporte,  $\gamma$ , com médias temporais quadráticas das propriedades levemente perturbadas pela expressão:

$$2t\gamma = \left\langle (\Theta(t) - \Theta(0))^2 \right\rangle, \text{ com } t \rightarrow \infty \quad (3.29)$$

Logo a relação equivalente para a difusão é dada pela dependência temporal do deslocamento quadrático médio (MSD),

$$2tD = \frac{1}{3} \left\langle (R(t) - R(0))^2 \right\rangle = \frac{1}{3} \text{MSD}, \text{ com } t \rightarrow \infty \quad (3.30)$$

ilustrado na Figura 3.5.

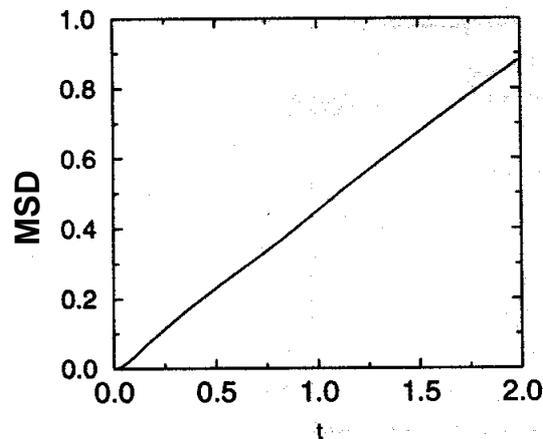


Figura 3.5: Exemplo do Deslocamento Quadrático Médio (MSD)

Outras propriedades de transportes podem ser calculadas usando as relações de Green–Kubo, como por exemplo, a viscosidade laminar,  $\eta$ , que está associada às pequenas perturbações na pressão conhecidas como tensor de estresse,  $\varpi_{\alpha\beta}$ , em que, “ $\alpha$ ” e “ $\beta$ ” são as coordenadas x, y e z:

$$\eta = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty dt \langle \varpi_{\alpha\beta}(t) \cdot \varpi_{\alpha\beta}(0) \rangle \quad (3.31)$$

sendo  $\alpha \neq \beta$ ,

$$\varpi_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left( \sum_i \frac{P_{i\alpha} P_{i\beta}}{m_i} + \sum_i R_{i\alpha} f_{i\beta} \right) \quad (3.32)$$

Assim como, a condutividade térmica,  $\lambda_T$ , que está associada às pequenas perturbações no fluxo de calor,  $J_\alpha^\varepsilon$ , em que “ $\alpha$ ” são as coordenadas x, y e z.

$$\lambda_T = \frac{1}{k_B T} \int_0^\infty dt \langle J_\alpha^\varepsilon(t) \cdot J_\alpha^\varepsilon(0) \rangle \quad (3.33)$$

em que,

$$J_\alpha^\varepsilon = \frac{d}{dt} \left[ \sum_i \frac{\alpha_i}{2V} \left( m_i v_i^2 + \sum_{j \neq i} E_P(R_{ij}) \right) \right] \quad (3.34)$$

### 3.2 A Obtenção dos Parâmetros do Potencial

O potencial de interação, representado por expressões matemáticas e seus parâmetros, é a principal informação necessária para a simulação computacional de um sistema real. Logo, muita investigação é empregada para obter-se potenciais que forneçam simulações confiáveis e representativas do sistema.

A escolha de funções que reproduzam as interações existentes num sistema real é o primeiro passo para a realização de simulações computacionais clássicas.

Uma vez escolhidas as funções representativas das interações existentes no sistema (função potencial) é necessária a obtenção dos parâmetros destas funções que irão descrever o sistema em particular que queremos tratar. Na maioria dos sistemas estes parâmetros são transferíveis, mas como o nosso sistema oxifluoreto  $56,4\text{PbF}_2\text{--}37,6\text{GeO}_2\text{--}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}3\text{Ag}_2\text{O}$  é um material inédito, não existem na literatura todos os parâmetros de interação para o potencial de Buckingham, por

exemplo, que é um dos potenciais mais empregados em sistemas iônicos. Assim, precisaremos parametrizá-lo e para isto utilizamos seis métodos ou modelos para obtenção destes parâmetros. Uma vez obtidos os parâmetros do potencial estaremos aptos a realizar as simulações de MD para este sistema vítreo.

### 3.2.1 Modelo Quântico dos Pares Isolados

Neste modelo calculamos a energia total de pares de íons com o método MP2/CEP-121G:6-31G\* implementado num programa Gaussian 98<sup>109</sup>. A correlação eletrônica necessária para descrever as interações de van der Waals foi calculada através da teoria de perturbação de segunda ordem (MP2)<sup>110,111</sup>. Os elétrons internos, denominados de caroço, foram descritos por um potencial efetivo do caroço (ECP) do tipo CEP-121G<sup>112,113,114</sup> e os elétrons de valência foram descritos por funções de bases gaussianas do tipo 6-31G\*<sup>115,116,117,118,119</sup>.

Desta energia total, que inclui interações eletrônicas e nucleares, foram subtraídas as interações coulômbicas clássicas entre cada par de íons.

A energia resultante é equivalente à energia de interação não-coulômbica,  $E_{\text{int}}$ , e no nosso caso deve obedecer ao perfil de um potencial de Buckingham. Neste cálculo empregamos a teoria MP2 com o ECP CEP-121G para descrever os cátions  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ag}^+$ , e os demais íons foram descritos com a base 6-31G\*.

Deste modo as energias de interação não-coulômbicas foram calculadas variando-se as distâncias interiônica de 1 a 10 Å, em intervalos de 0,1 Å, entre todos os pares de íons existentes no sistema  $\text{PbF}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$ . Para cada par de íons foi feito um gráfico da energia de interação não-coulômbica versus a distância interiônica e um potencial de Buckingham foi ajustado usando o

<sup>109</sup> M. J. Frisch, *et. al*, Gaussian 98, **Revision A.6** (1998) Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA

<sup>110</sup> C. Moller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46** (1934) 618

<sup>111</sup> M. Head-Gordon, T. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **220** (1994) 122

<sup>112</sup> W. Stevens, H. Basch, J. Krauss, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 6026

<sup>113</sup> W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* **70** (1992) 612

<sup>114</sup> T. R. Cundari, W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5555

<sup>115</sup> R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 724

<sup>116</sup> W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 2257

<sup>117</sup> P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theo. Chim. Acta.* **28** (1973) 213

<sup>118</sup> P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.* **27** (1974) 209

<sup>119</sup> M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **76** (1980) 163

método de regressão não linear de Levenberg-Marquardt<sup>120</sup>, implementado no programa Origin<sup>121</sup>, conforme ilustrado para o par  $\text{Pb}^{2+}-\text{O}^{2-}$  na Figura 3.6.

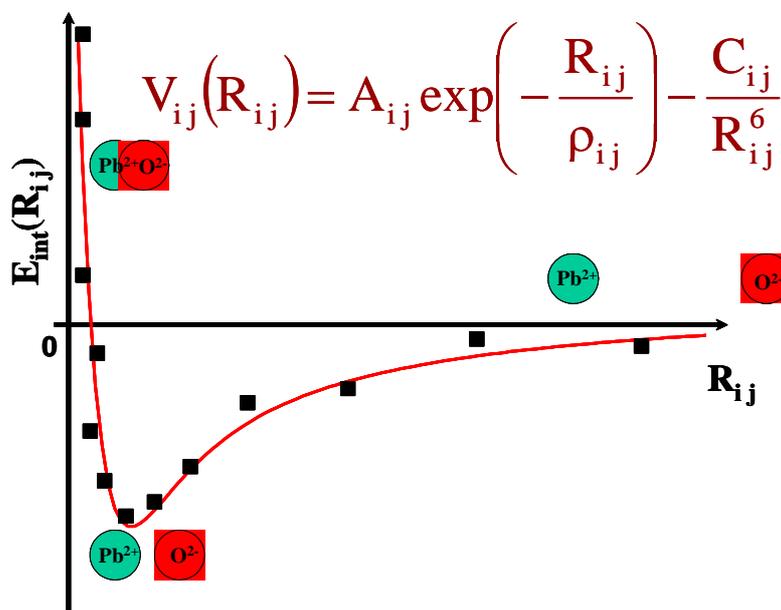


Figura 3.6: Potencial de Buckingham ajustado à energia de interação não-coulômbica,  $E_{\text{int}}$ , calculada *ab initio* versus a distância entre os íons.

### 3.2.2 Modelo Quântico dos Pares em Ambiente Iônico

Neste segundo modelo o cálculo da energia de interação e os ajustes do potencial são feitos do mesmo modo que aquele empregado no Modelo Quântico dos Pares Isolados, porém duas modificações são feitas.

A primeira modificação consiste numa descrição mais realista da interação entre dois íons na matriz vítrea pela inclusão dos efeitos desta matriz iônica. Assim os íons são considerados efetivamente no cálculo da energia de interação. Isto é feito através da variação da distância interiônica de 1 a 10 Å, em intervalos de 0,1 Å, entre dois íons numa caixa de simulação equilibrada. Tal caixa contém 1982 íons e é obtida pelo Modelo Empírico Vítreo, descrito na seção 3.2.5, em que os outros 1980 íons da caixa de simulação são tratados como cargas pontuais<sup>122,123</sup>.

<sup>120</sup> W. P. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, "Numerical Recipes in Fortran 77: The Art of Scientific Computing", 2<sup>nd</sup> Ed., Vol. 1, Chap. 15.5, Cambridge University Press, Cambridge, UK (1997)

<sup>121</sup> Origin 7.0, (2002) OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA

<sup>122</sup> G. G. Hall, C. M. Smith, *Int. J. Quantum Chem.* **25** (1984) 881

<sup>123</sup> C. M. Smith, G. G. Hall, *Theor. Chim. Acta* **69** (1986) 63

No cálculo da energia total do par de íons, conforme ilustrado na Figura 3.7, foi empregado o método MP2/CRENBL implementado no programa Gaussian 98. Os elétrons internos, denominados de caroço, foram descritos por um potencial efetivo do caroço (ECP) do tipo CRENBL<sup>124,125,126,127</sup> e os elétrons de valência foram descritos por funções de bases gaussianas do tipo CRENBL<sup>124,125,126,127</sup>.

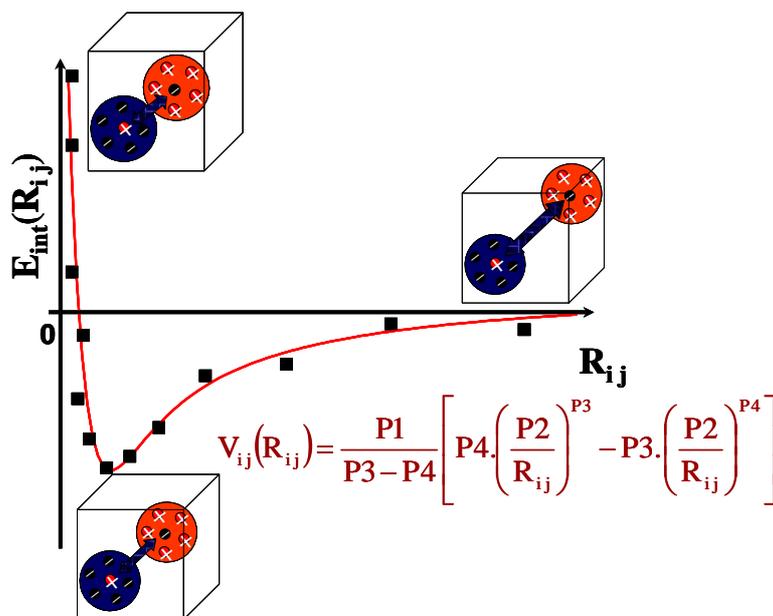


Figura 3.7: Potencial SHREP ajustado à energia de interação não-coulômbica,  $E_{int}$ , calculada *ab initio* versus a distância entre os íons.

A segunda modificação está relacionada à forma da função do potencial usado para descrever as interações entre o par de íons em questão. Um estudo sistemático foi realizado por Clarke e colaboradores<sup>128</sup> empregando o potencial de Born-Huggins-Mayer (BHM) e um potencial de curto alcance, denominado “Short Range Effective Pair Potential” (SHREP), ilustrado na Figura 3.7, na descrição das interações entre 4.000 íons contidos em cloreto de potássio (KCl) a 1300K.

O potencial SHREP possui a seguinte forma funcional:

$$V_{ij}(R_{ij}) = \frac{P1}{P3 - P4} \left[ P4 \left( \frac{P2}{R_{ij}} \right)^{P3} - P3 \left( \frac{P2}{R_{ij}} \right)^{P4} \right] \quad (3.35)$$

<sup>124</sup> W.C. Ermler, R.B. Ross, P.A. Christiansen, *Int. J. Quantum Chem.* **40** (1991) 829

<sup>125</sup> M.M. Hurley, L.F. Pacios, P.A. Christiansen, R.B. Ross, W.C. Ermler, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 6840

<sup>126</sup> L. F. Pacios, P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 2664

<sup>127</sup> L.A. LaJohn, P.A. Christiansen, R. B. Ross, T. Atashroo, W.C. Ermler, *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 2812

<sup>128</sup> J. H. R. Clarke, W. Smith, L. V. Woodcock, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 2290

em que os parâmetros P1, P2, P3 e P4 são ajustáveis. A profundidade do poço de potencial,  $\epsilon$ , é descrita pela razão  $\epsilon = P1 / (P3 - P4)$  e a distância de equilíbrio entre o par de íons é descrito pelo parâmetro P2.

Esta forma do potencial tenta incorporar os efeitos de muitos corpos do ambiente iônico da matriz, ou seja, as cargas são blindadas pela atmosfera iônica, deste modo, a interação efetiva carga-carga torna-se de curto alcance quando comparada com a interação com dependência de  $1/R_{ij}$ . Este modelo dispensa o tratamento de Ewald para as interações de longo alcance, tornando as simulações mais rápidas. Cabe ressaltar que Clarke e colaboradores utilizam esta forma do potencial em que os parâmetros foram ajustados para reproduzir, com sucesso, as simulações de MD de sistemas como KCl, utilizando o potencial de longo alcance num tratamento apropriado para reproduzir o método de Ewald.

Neste estudo foi observado que o ordenamento de cargas associado às interações de longo alcance não são descritas corretamente pela parte Coulômbica do potencial, pois este considera a interação entre partículas rígidas, ou seja, sem a capacidade de polarização da nuvem eletrônica dos íons.

Segundo Clarke e colaboradores as interações de longo alcance representam uma pequena contribuição no potencial de interação de pares, pois estas interações são dinâmicas, ou seja, são associadas a efeitos de polarização de carga entre os íons. Uma solução apontada por Clarke é a modificação da forma funcional do potencial de pares para descrever com precisão as interações de curto alcance SHREP sem a necessidade de empregar o método de Ewald como correções de longo alcance, a qual foi obtida quando  $P3 = 8$  e  $P4 = 4$ .

### 3.2.3 Modelo Empírico das Cargas Parciais

Neste terceiro modelo nos baseamos no trabalho de Abramo e colaboradores<sup>129</sup> que estudaram a difusão de íons de prata em vidros boratos. Neste trabalho eles consideraram um potencial do tipo o BHM, que é igual ao primeiro termo do potencial de Buckingham,  $V(R_{ij}) = A_{ij} \exp(R_{ij}/\rho_{ij})$ , em que o parâmetro  $A_{ij}$  é dado pela expressão:

$$A_{ij} = \left( 1 + \frac{Z_i}{n_i} + \frac{Z_j}{n_j} \right) B \exp \left[ \frac{(\sigma_i + \sigma_j)}{\rho_{ij}} \right] \quad (3.36)$$

<sup>129</sup> M. C. Abramo, G. Pizzimenti, G. Carini, *J. Non-Cryst. Solids* **85** (1986) 233

onde  $Z_i$ ,  $n_i$ , e  $\sigma_i$ , são a carga eletrônica, o número de elétrons de valência e o raio iônico do íon “i”, respectivamente.  $B$  e  $\rho_{ij}$  são parâmetros fixos com valores:  $B = 0,338 \times 10^{-12}$  erg e  $\rho_{ij} = 0,29$  Å, independente do par iônico.

Os parâmetros  $A_{ij}$ ,  $B$  e  $\rho_{ij}$ , são baseados no trabalho de Pauling<sup>130</sup> sobre ligação química. Logo, decidimos testar esta descrição para o sistema vítreo  $56,4\text{PbF}_2-37,6\text{GeO}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{Ag}_2\text{O}$ . Os dados para o cálculo dos parâmetros dos íons, considerando os números de coordenação destes iguais a seis, foram então obtidos segundo os dados da Tabela 3.1

**Tabela 3.1: Dados para a obtenção do parâmetro  $A_{ij}$  do potencial BHM**

Íon “i”	$Z_i$	$n_i$	$\sigma_i$ (Å) <sup>131</sup>
$\text{Ag}^+$	1.0	10	1,290
$\text{Pb}^{2+}$	2.0	2	1,330
$\text{Ge}^{4+}$	4.0	10	0,670
$\text{Al}^{3+}$	3.0	8	0,675
$\text{F}^-$	-1.0	8	1,190
$\text{O}^{2-}$	-2.0	8	1,260

### 3.2.4 Modelo Empírico Cristalográfico

Neste quarto modelo decidimos fazer uma busca no banco de dados de estruturas de cristais de compostos inorgânicos (Inorganic Crystal Structure Database – ICSD)<sup>132</sup>. O acesso a este banco de dados nos foi fornecido através do professor Mário Ernesto Giroldo, do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, que também nos auxiliou nesta busca. Este banco de dados armazena as estruturas cristalográficas com suas respectivas referências bibliográficas de minerais, metais e compostos intermetálicos desde 1913, possuindo um acervo com 82676 estruturas até novembro de 2004.

Procuramos por estruturas cristalinas que possuíssem pelo menos três dos íons constituintes do nosso sistema vítreo. Uma vez encontradas estas estruturas usamos o programa GULP (General Utility Lattice Program)<sup>133,134,135</sup> para a obtenção dos parâmetros do potencial de Buckingham,

<sup>130</sup> L. Pauling, “*The Nature of the Chemical Bond*”, Cornell University Press. Ithaca, New York, (1960)

<sup>131</sup> J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, “*Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*”, 4<sup>th</sup> Ed., Harper Collins College Publisher, NY, USA (1993)

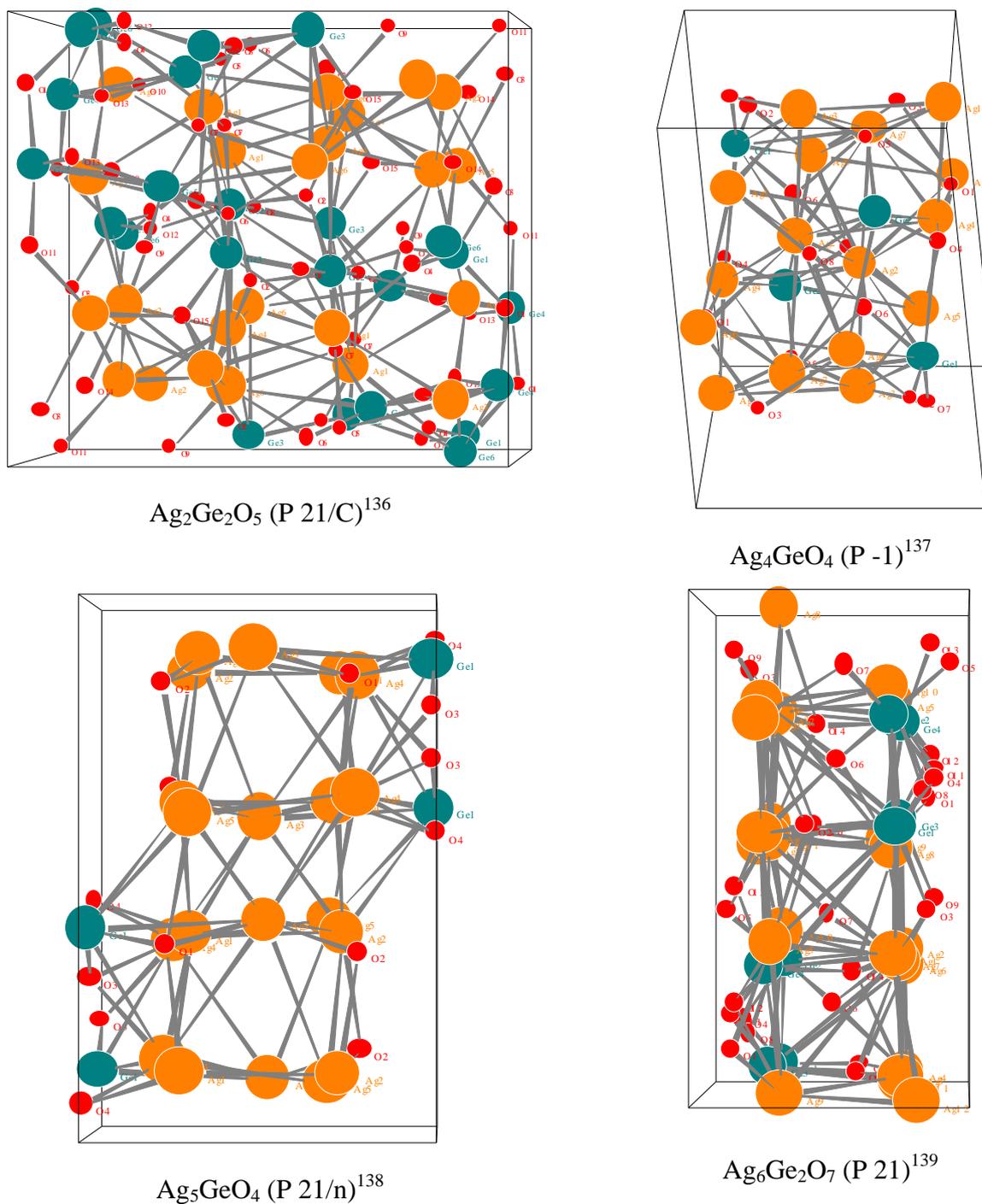
<sup>132</sup> <http://icsdweb.fiz-karlsruhe.de> (visitada em 10/01/2005)

<sup>133</sup> J. D. Gale, *JCS Faraday Trans.* **93** (1997) 629

<sup>134</sup> J. D. Gale, *Phil. Mag. B* **73** (1996) 3

<sup>135</sup> J. D. Gale, A. L. Rohl, *Mol. Simul.* **29** (2003) 291

através de rotinas de minimização de gradiente. As estruturas cristalinas encontradas estão representadas das Figuras 3.8-3.12, agrupadas apenas para facilitar a sua visualização.



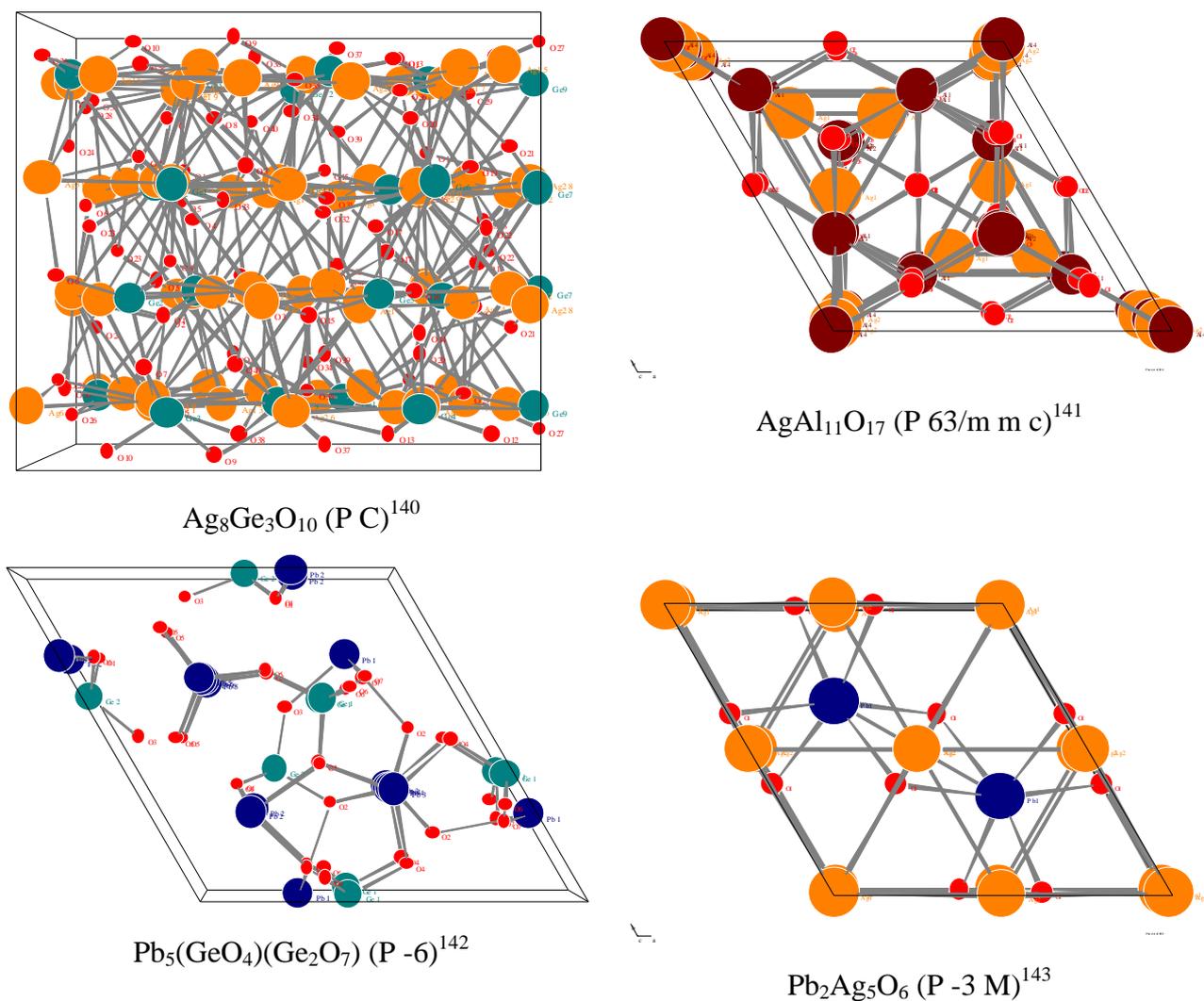
**Figura 3.8:** Primeiro grupo de estruturas cristalinas encontradas no ICSD e seus respectivos grupos espaciais entre parênteses.

<sup>136</sup> M. Jansen, B. Standke, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **510** (1984) 143

<sup>137</sup> C. Linke, R. Hundt, M. Jansen, *Zeitschrift fuer Kristallographie* **210** (1995) 850

<sup>138</sup> M. Jansen, C. Linke, *Angewandte Chemie* **104** (1992) 618

<sup>139</sup> M. Jansen, C. Linke, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **622** (1996) 486



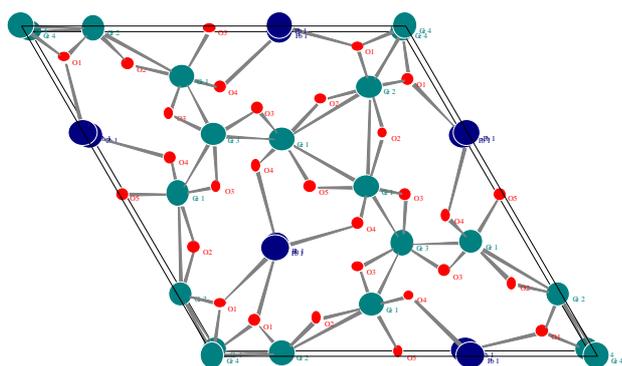
**Figura 3.9:** Segundo grupo de estruturas cristalinas encontradas no ICSD e seus respectivos grupos espaciais entre parênteses

<sup>140</sup> M. Jansen, C. Linke, *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie* **51** (1996) 1591

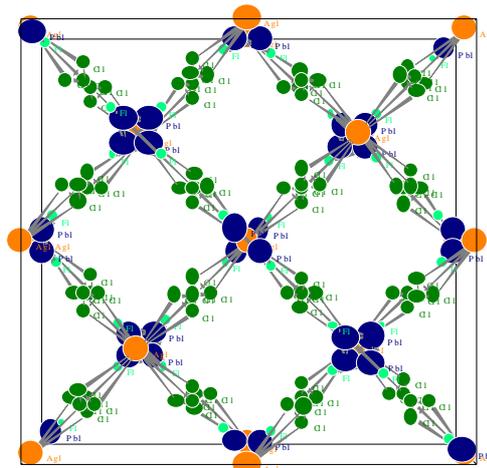
<sup>141</sup> J. M. Newsam, A. K. Cheetham, B. C. Tofield, *J. Phys. Cond. Matter* **2** (1990) 2335

<sup>142</sup> Y. Iwata, *J. Phys. Soc. Japan* **43** (1977) 961

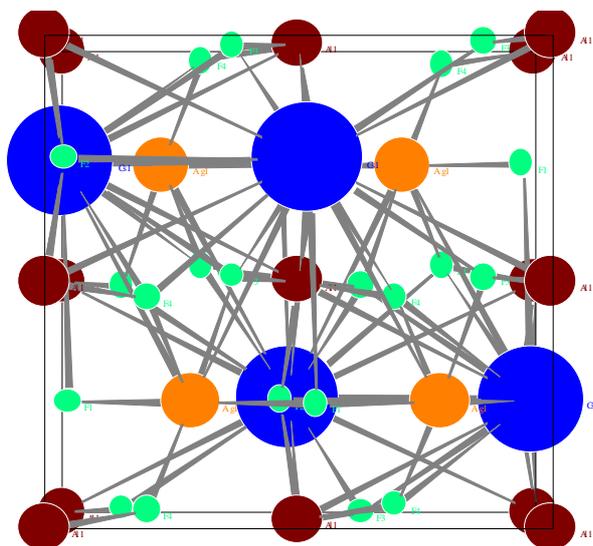
<sup>143</sup> M. Jansen, M. Bortz, K. Heidebrecht, *J. Less-Common Metals* **161** (1990) 175



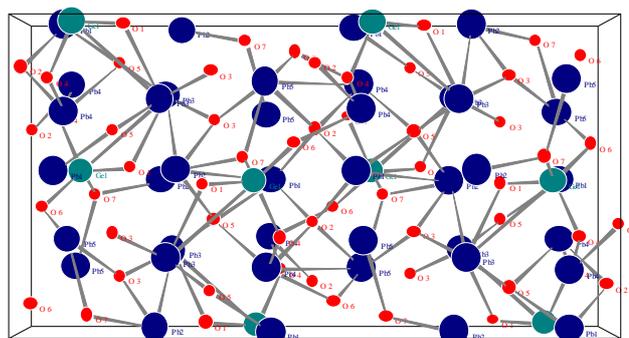
$\text{PbGe}_4\text{O}_9$  (P 3 21)<sup>144</sup>



$\text{Pb}_2\text{AgCl}_3\text{F(OH)}$  (F D 3 M)<sup>145</sup>



$\text{CsAgAlF}_6$  (P N M A)<sup>146</sup>



$\text{Pb}_5\text{O}_3(\text{GeO}_4)$  (P B C A)<sup>147</sup>

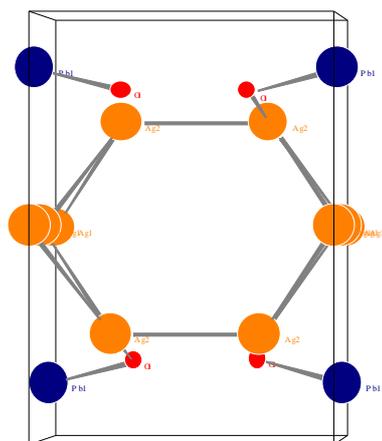
Figura 3.10: Terceiro grupo de estruturas cristalinas encontradas no ICSD e seus respectivos grupos espaciais entre parênteses.

<sup>144</sup> A. Y. Shashkov, V. A. Efremov, I. Matschek, N. V. Rannev, Y. N. Venevtsev, V. K. Trunov, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **26** (1981) 583

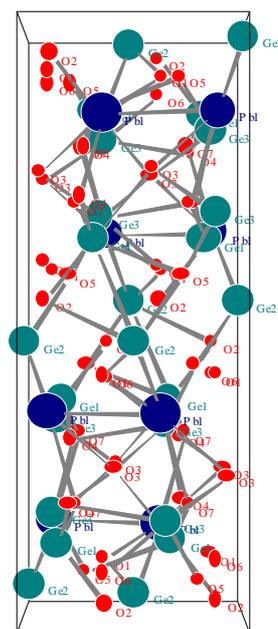
<sup>145</sup> M. A. Cooper, F. C. Hawthorne, S. Merlino, M. Pasero, N. Perchiazzi, *Canadian Mineralogist* **37** (1999) 915

<sup>146</sup> B. G. Mueller, *J. Fluorine Chem.* **17** (1981) 317

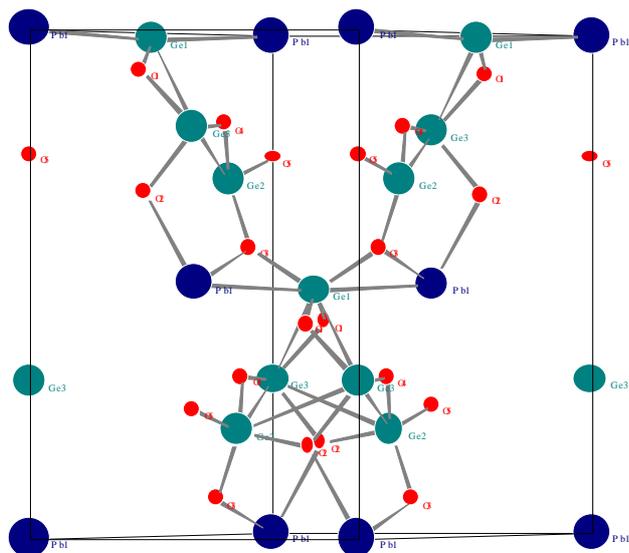
<sup>147</sup> K. Kato, *Acta Crystallographica* **B35** (1979) 795



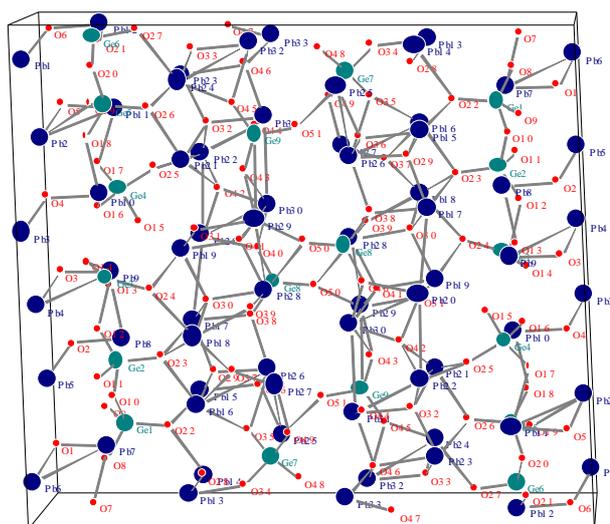
$\text{PbAg}_2\text{O}_2$  (I 2/c)<sup>148</sup>



$\text{PbGe}(\text{O}(\text{Ge}_2\text{O}_6))$  (P C A B)<sup>149</sup>



$\text{PbGe}_4\text{O}_9$  (C 21)<sup>150</sup>



$\text{Pb}_{11}(\text{Ge}_3\text{O}_{17})$  (P -1)<sup>151</sup>

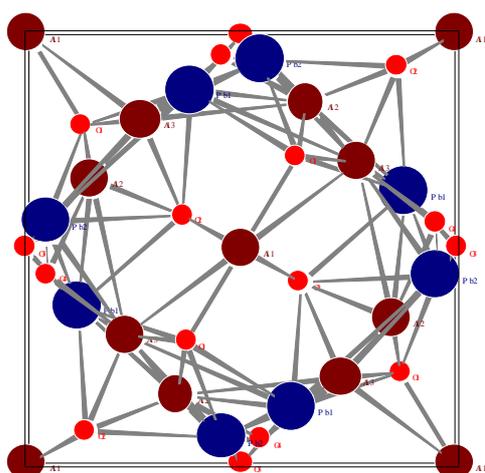
Figura 3.11: Quarto grupo de estruturas cristalinas encontradas no ICSD e seus respectivos grupos espaciais entre parênteses.

<sup>148</sup> M. Jansen, M. Bortz, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **579** (1989) 123

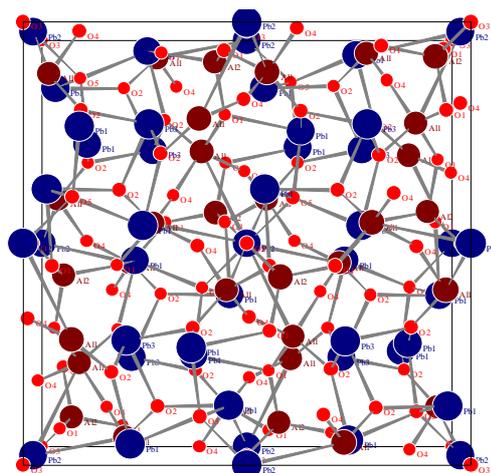
<sup>149</sup> H. H. Otto, *Zeitschrift fuer Kristallographie* **149** (1979) 197

<sup>150</sup> A. Y. Shashkov, N. V. Rannev, Y. N. Venetsev, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **26** (1981) 2926

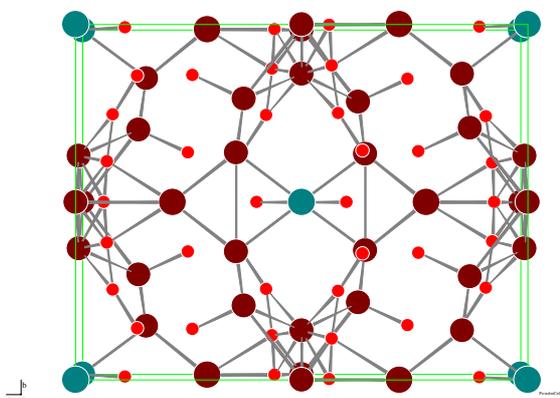
<sup>151</sup> K. Kato, K. Hirota, Y. Kanke, A. Sato, K. Ohsumi, T. Takase, M. Uchida, O. Jarchow, K. Friese, G. Adiwidjaja, *Zeitschrift fuer Kristallographie* **210** (1995) 188



$\text{Al}_5\text{Ge}_{0.972}\text{Pb}_{0.2}\text{O}_{9.71}$  (P 21 21 2)<sup>152</sup>



$\text{Pb}_9\text{Al}_8\text{O}_{21}$  (P A 3)<sup>153</sup>



$\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$  (I 12/M1)<sup>154</sup>

Figura 3.12: Quinto grupo de estruturas cristalinas encontradas no ICSD e seus respectivos grupos espaciais entre parênteses.

<sup>152</sup> H. Saalfeld, K. H. Klaska, *Zeitschrift fuer Kristallographie* **172** (1985) 129

<sup>153</sup> K. B. Ploetz, H. Mueller-Buschbaum, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **480** (1981) 149

<sup>154</sup> H. Vinek, H. Voellenkle, H. Nowotny, *Monatshefte fuer Chemie* **101** (1970) 275

### 3.2.5 Modelo Empírico Vítreo

Este modelo é dividido em duas abordagens. A primeira abordagem é baseada no trabalho de Nanba e colaboradores<sup>155</sup> que realizaram simulações computacionais com o intuito de descrever a estrutura e o espectro vibracional do sistema oxifluoretos baseados em  $\text{PbF}_2\text{-GeO}_2$ .

Contudo, mesmo usando os parâmetros de Nanba e colaboradores para descrever parte do nosso sistema  $56,4\text{PbF}_2\text{-}37,6\text{GeO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Ag}_2\text{O}$  ainda tínhamos a necessidade de encontrar parâmetros para descrever os íons de prata e alumínio. Este problema foi resolvido fazendo as seguintes aproximações: os íons de prata ( $\text{Ag}^+$ ) serão tratados com os mesmos parâmetros dos íons de chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) e os íons de alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) serão tratados com os parâmetros dos íons de germânio ( $\text{Ge}^{4+}$ ), uma vez que os raios iônicos destas espécies são bastante próximos. Os parâmetros do potencial de Buckingham usados são apresentados na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2: Parâmetros do potencial de Buckingham para o vidro  $\text{PbF}_2 - \text{GeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ag}_2\text{O}$  baseados nos trabalhos de Nanba**

Íon “i”	Íon “j”	$A_{ij}$ ( $\times 10^2$ eV)	$\rho_{ij}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	Íon “i”	Íon “j”	$A_{ij}$ ( $\times 10^2$ eV)	$\rho_{ij}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )
$\text{Al}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	151,357	0,30	$\text{O}^{2-}$	$\text{O}^{2-}$	7,365	0,35
$\text{Al}^{3+}$	$\text{Pb}^{2+}$	296,846	0,30	$\text{O}^{2-}$	$\text{F}^-$	6,616	0,32
$\text{O}^{2-}$	$\text{Al}^{3+}$	17,039	0,30	$\text{O}^{2-}$	$\text{Pb}^{2+}$	107,292	0,25
$\text{F}^-$	$\text{Al}^{3+}$	9,362	0,30	$\text{O}^{2-}$	$\text{Ge}^{4+}$	17,039	0,30
$\text{Ge}^{4+}$	$\text{Al}^{3+}$	151,357	0,30	$\text{Ge}^{4+}$	$\text{Ge}^{4+}$	151,357	0,30
$\text{Al}^{3+}$	$\text{Ag}^+$	296,846	0,30	$\text{Ge}^{4+}$	$\text{Pb}^{2+}$	296,846	0,30
$\text{Ag}^+$	$\text{Ag}^+$	2746,01	0,29	$\text{F}^-$	$\text{Ge}^{4+}$	9,362	0,30
$\text{O}^{2-}$	$\text{Ag}^+$	107,292	0,25	$\text{F}^-$	$\text{F}^-$	5,243	0,30
$\text{Ge}^{4+}$	$\text{Ag}^+$	296,846	0,30	$\text{F}^-$	$\text{Pb}^{2+}$	34,89	0,30
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Ag}^+$	2746,01	0,29	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	2746,01	0,29
$\text{F}^-$	$\text{Ag}^+$	34,89	0,30				

<sup>155</sup> T. Nanba, T. Miyaji, J. Takada, A. Osaka, Y. Miura, I. Yasui, *J. Non-Cryst. Solids* **177** (1994) 131

Além disto, o sistema vítreo  $56,4\text{PbF}_2-37,6\text{GeO}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{Ag}_2\text{O}$  apresenta redução dos íons de  $\text{Ag}^+$  para prata metálica ( $\text{Ag}^0$ ) durante o processo de tratamento térmico a  $280^\circ\text{C}$ , levando a formação de um filme não condutor de prata metálica na superfície do material. Logo, tem-se que determinar os parâmetros de interação dos pares  $\text{Ag}^0 - \text{Ag}^0$  e  $\text{Ag}^0 - \text{íons}$ .

A segunda abordagem é baseada nos trabalhos de Timpel e colaboradores<sup>156,157,158,159</sup>, sobre a dinâmica de átomos de prata metálica,  $\text{Ag}^0$ , em vidros silicatos comerciais quando expostos as condições de troca iônica 30%  $\text{NaNO}_3 / \text{AgNO}_3$ .

As interações  $\text{Ag}^0-\text{Ag}^0$  e  $\text{Ag}^0-\text{íons}$  foram então dadas pelos parâmetros de Timpel e colaboradores, em que utilizamos novamente as semelhanças entre os raios iônicos. Infelizmente, devido à falta de parâmetros para descrever estas interações, tivemos que fazer fizemos a seguinte aproximação: os parâmetros de interação  $\text{Ag}^0-\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ag}^0-\text{Ag}^+$  serão iguais aos parâmetros  $\text{Ag}^0-\text{Ag}^0$ , os parâmetros de interação  $\text{Ag}^0-\text{Ge}^{4+}$  e  $\text{Ag}^0-\text{Al}^{3+}$  serão iguais aos parâmetros de interação  $\text{Ag}^0-\text{Si}^{4+}$ , e por fim, os parâmetros de interação  $\text{Ag}^0-\text{F}^-$  serão iguais aos parâmetros  $\text{Ag}^0-\text{O}^{2-}$ , como apresentados na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3: Parâmetros envolvendo  $\text{Ag}^0$  no vidro  $\text{PbF}_2 - \text{GeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ag}_2\text{O} : \text{Ag}^0$  para o potencial de Lennard-Jones baseado nos trabalhos de Timpel**

“i”	“j”	$\epsilon_{ij}$ (eV)	$\sigma_{ij}$ (Å)
$\text{Ag}^0$	$\text{Ag}^0$	0,3446	2,540
$\text{Ag}^0$	$\text{Pb}^{2+}$	0,3446	2,540
$\text{Ag}^0$	$\text{Ag}^+$	0,3446	2,540
$\text{Ag}^0$	$\text{Ge}^{4+}$	0,1498	1,917
$\text{Ag}^0$	$\text{Al}^{3+}$	0,1498	1,917
$\text{Ag}^0$	$\text{O}^{2-}$	0,1723	1,880
$\text{Ag}^0$	$\text{F}^-$	0,1723	1,880

<sup>156</sup> D. Timpel, K. Scheerschmidt, *Phys. Stat. Sol. A* **150** (1995) 51

<sup>157</sup> D. Timpel, K. Scheerschmidt, S. Ruvimov, *Mat. Sci. Engineering A* **150** (1995) 51

<sup>158</sup> D. Timpel, K. Scheerschmidt, S. H. Garofalini, *J. Non-Cryst. Solids* **221** (1997) 187

<sup>159</sup> D. Timpel, K. Scheerschmidt, *J. Non-Cryst. Solids* **232 – 234** (1998) 245

### 3.2.6 Modelo Empírico Vítreo Considerando a Superfície

Neste modelo iremos considerar o Modelo Empírico Vítreo submetido a duas modificações, com o intuito de tentar descrever o processo de formação do filme de prata na superfície do vidro durante o processo de tratamento térmico, empregando os mesmos parâmetros deste modelo.

A primeira modificação consiste em usar um novo tipo de caixa de simulação onde as condições periódicas de contorno são aplicadas apenas nas direções X e Y, mantendo o comprimento na direção Z fixo. Este tipo de caixa de simulação é denominado *slab*, veja Figura 3.13, e foi construída baseando-se na densidade de uma caixa de simulação cúbica equilibrada em 280°C e contendo 10108 íons, veja a Tabela 3.4, segundo o protocolo descrito na Seção 3.3.

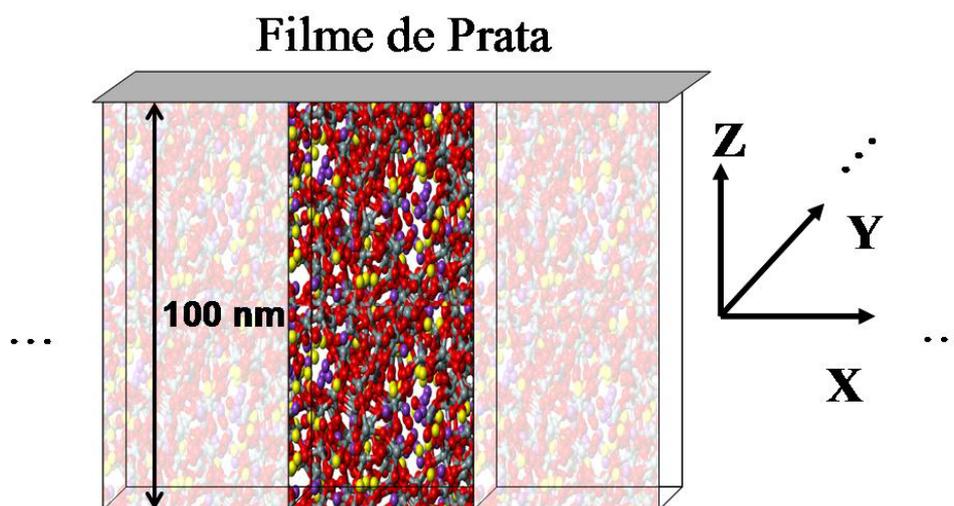


Figura 3.13: Condições periódicas de contorno aplicadas a uma caixa de simulação do tipo *slab*

Tabela 3.4: Características das Caixas de Simulação do Tipo *slab*

Número de íons:	10108 (Distribuição Inicial Aleatória): 1196 $\text{Pb}^{2+}$ ; 2391 $\text{F}^-$ ; 1869 $\text{Ge}^{4+}$ ; 4179 $\text{O}^{2-}$ ; 269 $\text{Ag}^+$ e 204 $\text{Al}^{3+}$
Densidade	4,22 $\text{g/cm}^3$
Volume	219.000,0 $\text{Å}^3$
Dimensões	Lado: 41,793 $\text{Å}$ Altura: 125,380 $\text{Å}$

A segunda modificação consiste em descrever as interações eletrostáticas de longo alcance com o método de Campo de Reação ao invés do método de Ewald.

O método de Campo de Reação<sup>160</sup> assume que uma determinada partícula está em uma cavidade esférica de raio finito denominado de raio do corte ( $r_c$ ), onde as interações eletrostáticas são calculadas explicitamente pelo potencial Coulômbico, estando esta cavidade imersa num dielétrico contínuo, veja Figura 3.14.

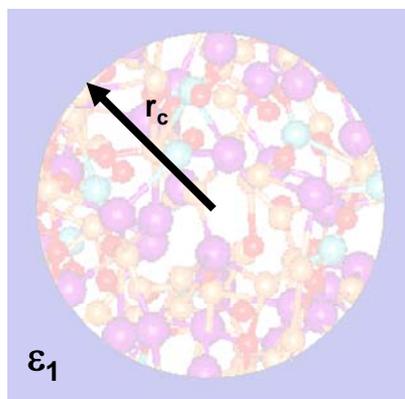


Figura 3.14: Descrição da caixa de simulação com o método de Campo de Reação.

Isto permite reescrever a parte Coulômbica do potencial através de correções, para uma soma finita mais um campo de reação descrito por uma constante dielétrica, que descreverá o meio em questão. Logo, a parte Coulômbica do potencial é dada por:

$$U_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j>i} q_i q_j \left[ \frac{1}{r_{ij}} + \frac{B_0 r_{ij}^2}{2r_c^3} \right] \quad (3.37)$$

em que  $q_i$  é carga do íon “i”,  $r_{ij}$  é a distância entre o íon “i” e o íon “j”,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo. O segundo termo no somatório da expressão ( 3.37 ) representa a correção do Campo de Reação, para a soma Coulômbica, para o raio de corte  $r_c$ . A constante  $B_0$  é dada por:

$$B_0 = \frac{2(\epsilon_1 - 1)}{(2\epsilon_1 + 1)} \quad (3.38)$$

sendo  $\epsilon_1$  é a constante dielétrica do meio.

O raio da cavidade é escolhido de acordo com o tamanho da caixa de simulação, já a constante dielétrica do método tem pouca relação com a constante dielétrica real do material. O valor desta constante dielétrica foi ajustado para reproduzir os coeficientes de difusão dos íons constituintes de uma caixa de simulação equilibrada (NPT), segundo o modelo de empírico vítreo contendo 1982 íons. Como o nosso interesse principal está na difusão de íons e átomos na matriz

<sup>160</sup> Neumann, M., J. Chem. Phys., 82 (1985) 5663

vítrea, o valor da constante dielétrica foi obtido da comparação do coeficiente de difusão obtido empregando campo de reação variando o seu valor para entre 10 e 80, em relação ao valor do coeficiente de difusão encontrado empregando correções de Ewald de longo alcance. O erro percentual foi calculado fazendo a média dos erros percentuais dos coeficientes de difusão para os íons  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$ , segundo a expressão;

$$\text{Erro} = \frac{\sum_{i=\text{Pb},\text{F},\text{Ge},\text{O}} \left| \frac{D_i^{\text{Ewald}} - D_i^\varepsilon}{D_i^{\text{Ewald}}} \right| \times 100\%}{4} \quad (3.39)$$

em que,  $D_i^{\text{Ewald}}$  é o coeficiente de difusão para o íon “i” obtido com o método de Ewald, e  $D_i^\varepsilon$  é o coeficiente de difusão do íon “i” obtido com o método de campo de reação, com um valor de constante dielétrica “ $\varepsilon$ ”.

### 3.3 A Simulação Computacional do Sistema Vítreo: $\text{PbF}_2\text{-GeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$

As simulações de dinâmica molecular do sistema vítreo, estando os percentuais em mol%,  $56,4\text{PbF}_2\text{-}37,6\text{GeO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Ag}_2\text{O}$  foram divididas em duas partes: antes e depois da redução da prata durante o tratamento térmico.

Baseando-se no trabalho de Nanba<sup>161</sup>, as caixas de simulação possuíam as seguintes características:

**Tabela 3.5: Características das Caixas de Simulação**

Tipo:	Cúbica
Número de íons:	1982 (Distribuição Inicial Aleatória): 235 $\text{Pb}^{2+}$ ; 469 $\text{F}^-$ ; 366 $\text{Ge}^{4+}$ ; 819 $\text{O}^{2-}$ ; 53 $\text{Ag}^+$ e 40 $\text{Al}^{3+}$
	10108 (Distribuição Inicial Aleatória): 1196 $\text{Pb}^{2+}$ ; 2391 $\text{F}^-$ ; 1869 $\text{Ge}^{4+}$ ; 4179 $\text{O}^{2-}$ ; 269 $\text{Ag}^+$ e 204 $\text{Al}^{3+}$
Densidade	6,72 g/cm <sup>3</sup>
Volume	1982 íons: 25.719,4 Å <sup>3</sup>
	10.108 íons: 131.060,0 Å <sup>3</sup>
Aresta	1.982 íons: 29,518 Å
	10.108 íons: 50,795 Å

O protocolo de simulação foi dividido em duas etapas: antes e durante a redução da prata no tratamento térmico.

Na etapa “antes do tratamento térmico”, fizemos simulações de MD variando a temperatura da simulação entre 200°C e 600°C, em intervalos de 25°C, em busca de eventuais fases cristalinas do material. Para simular as mesmas condições experimentais o ensemble NPT foi empregado, com número de partículas (N), pressão (P) e temperatura (T) mantidas constantes. Entretanto, equilibrar a pressão do sistema só foi possível equilibrando antes o seu volume (V), logo, primeiro usamos o ensemble NVT, e após a estabilização, utilizamos a última configuração como entrada para uma nova simulação agora com o ensemble NPT, Tabela 3.6.

<sup>161</sup> T. Nanba, T. Miyaji, J. Takada, A. Osaka, Y. Miura, I. Yasui, *J. Non-Cryst. Solids* **177** (1994) 131  
Tese de Doutorado de *Sidney Ramos de Santana*

**Tabela 3.6: Protocolo de simulação da etapa antes do tratamento térmico**

Programa:	DLPOLY <sup>162</sup>
Ensemble:	NVT (Equilibração do Volume) NPT (Equilibração da Pressão)
Tempo de Equilibração:	200.000 fs
Tempo de Aquisição:	200.000 fs
Temperatura:	200° – 600°C (variando em intervalos de 25 °C)
Passo Temporal:	1,0 fs

Durante o tratamento térmico a prata está sendo reduzida, logo a composição do nosso sistema passa ser  $56,4\text{PbF}_2-37,6\text{GeO}_2-3\text{Al}_2\text{O}_3-3(1-\phi)\text{Ag}_2\text{O}-\phi\text{Ag}^0$  onde  $\phi$  varia de 0 a 1, em intervalos de 0,2. Para facilitar a compreensão os valores de “ $\phi$ ” também serão citados em termos de percentuais de prata reduzida (% Ag<sup>0</sup>). Esta etapa do protocolo está descrita na Tabela 3.7.

**Tabela 3.7: Protocolo de simulação da etapa durante o tratamento térmico**

Programa:	DLPOLY <sup>162</sup>
Ensemble:	NVT (Equilibração do Volume) NPT (Equilibração da Pressão)
Tempo de Equilibração:	200.000 fs
Tempo de Aquisição:	200.000 fs
Temperatura:	280°C
Passo Temporal:	1,0 fs
Percentual de Ag <sup>0</sup> Reduzida:	0 – 100 % (em intervalos de 20%)

<sup>162</sup> W. Smith, M. Leslie, T. R., Forester, *DLPOLY 2.15*, CCP5, Daresbury, UK (2003)

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Parâmetros Obtidos com o Modelo Quântico dos Pares Isolados

Nesta seção apresentaremos os resultados dos parâmetros obtidos com o *Modelo Quântico de Pares Isolados* e seus respectivos erros padrões, veja nas Tabelas 4.1-4.3, extraídos do ajuste para o potencial de Buckingham sobre a energia de interação calculada para os pares de íons, ilustradas nas Figuras 4.1-4.6.

Tabela 4.1: Parâmetro  $A_{ij}$  (eV) do potencial de Buckingham segundo o *Modelo Quântico dos Pares Isolados*

	$Pb^{2+}$	$F^-$	$Ge^{4+}$	$O^{2-}$	$Ag^+$	$Al^{3+}$
$Pb^{2+}$	2165,39 ± 187,02	36180,11 ± 42260,43	<b>105166,55 ± 18832,31</b>	114308,61 ± 74189,55	22628,85 ± 1422,07	72029,19 ± 7383,72
$F^-$	--	3757,08 ± 64,19	215224,15 ± 155657,90	3318,47 ± 93,87904	31659,90 ± 9588,70	98434,66 ± 67874,57
$Ge^{4+}$	--	--	76080,27 ± 1082,98	372221,58 ± 262679,29	131488,63 ± 43461,99	39879,47 ± 728,89
$O^{2-}$	--	--	--	4107,46 ± 387,33	115353,77 ± 51868,23	198972,46 ± 163314,05
$Ag^+$	--	--	--	--	3202,94 ± 835,38	74902,05 ± 22664,68
$Al^{3+}$	--	--	--	--	--	25486,11 ± 230,39

Tabela 4.2: Parâmetro  $\rho_{ij}$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) do potencial de Buckingham segundo o *Modelo Quântico dos Pares Isolados*

	$Pb^{2+}$	$F^-$	$Ge^{4+}$	$O^{2-}$	$Ag^+$	$Al^{3+}$
$Pb^{2+}$	0,35 ± 0,01	0,20 ± 0,02	<b>0,26 ± 0,01</b>	0,19 ± 0,01	0,23 ± 0,00	0,19 ± 0,00
$F^-$	--	0,24 ± 0,00	0,18 ± 0,01	0,25 ± 0,00	0,20 ± 0,00	0,19 ± 0,01
$Ge^{4+}$	--	--	0,16 ± 0,00	0,17 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,16 ± 0,00
$O^{2-}$	--	--	--	0,22 ± 0,00	0,19 ± 0,01	0,19 ± 0,01
$Ag^+$	--	--	--	--	0,32 ± 0,02	0,19 ± 0,00
$Al^{3+}$	--	--	--	--	--	0,14 ± 0,00

Tabela 4.3: Parâmetro  $C_{ij}$  ( $\text{\AA}^6$  eV) do potencial de Buckingham segundo o *Modelo Quântico dos Pares Isolados*

	$Pb^{2+}$	$F^-$	$Ge^{4+}$	$O^{2-}$	$Ag^+$	$Al^{3+}$
$Pb^{2+}$	44,48 ± 4,86	185,57 ± 235,31	<b>3753,86 ± 969,05</b>	561,43 ± 377,39	64,92 ± 10,56	313,03 ± 36,07
$F^-$	--	16,19 ± 0,54	918,68 ± 751,12	31,92 ± 0,90	119,94 ± 50,42	415,15 ± 329,19
$Ge^{4+}$	--	--	86,11 ± 2,82	1670,91 ± 1275,49	455,25 ± 212,05	52,23 ± 1,98
$O^{2-}$	--	--	--	32,68 ± 2,73	484,50 ± 253,01	919,65 ± 801,15
$Ag^+$	--	--	--	--	<b>-156,10 ± 16,53</b>	263,13 ± 110,62
$Al^{3+}$	--	--	--	--	--	8,12 ± 0,10

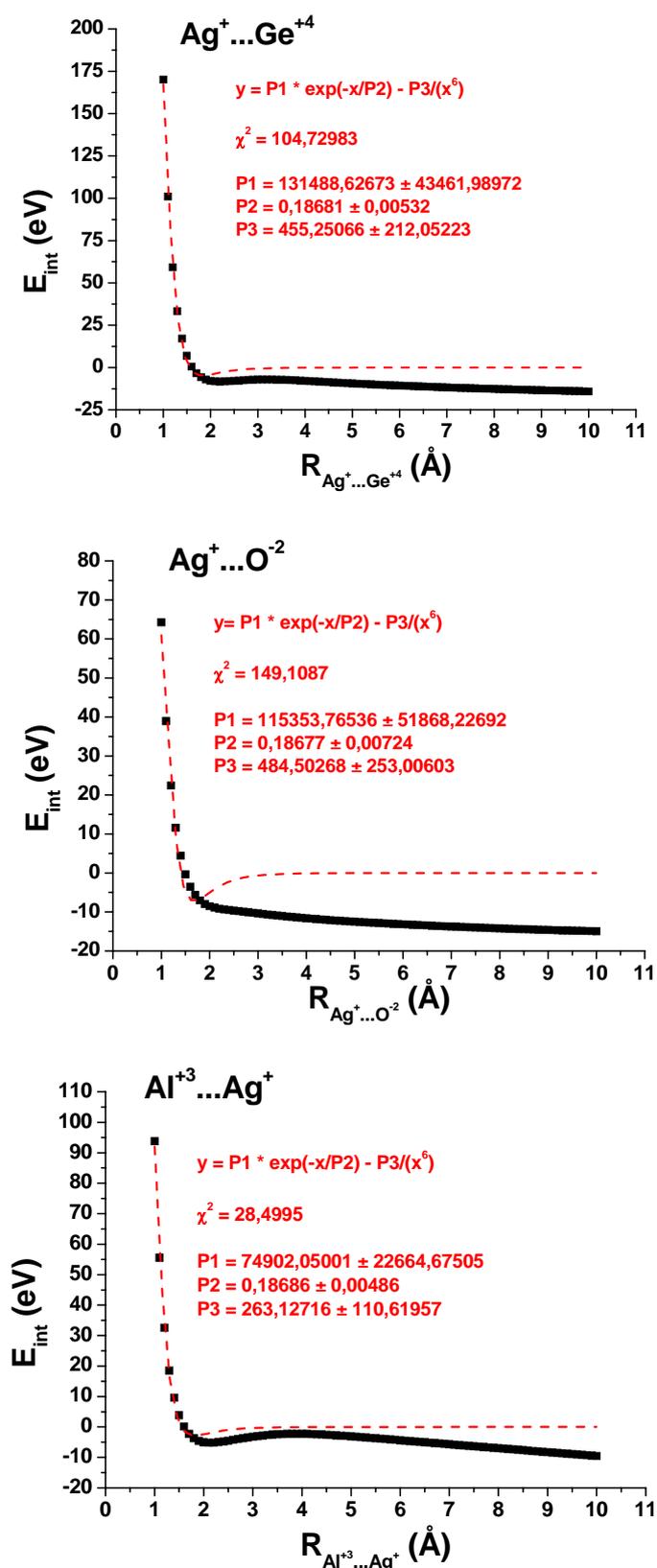


Figura 4.1: Ajuste do potencial de Buckingham sobre a  $E_{int}$  para os pares de íons  $Ag^+ - Ge^{4+}$ ,  $Ag^+ - O^{2-}$  e  $Al^{3+} - Ag^+$

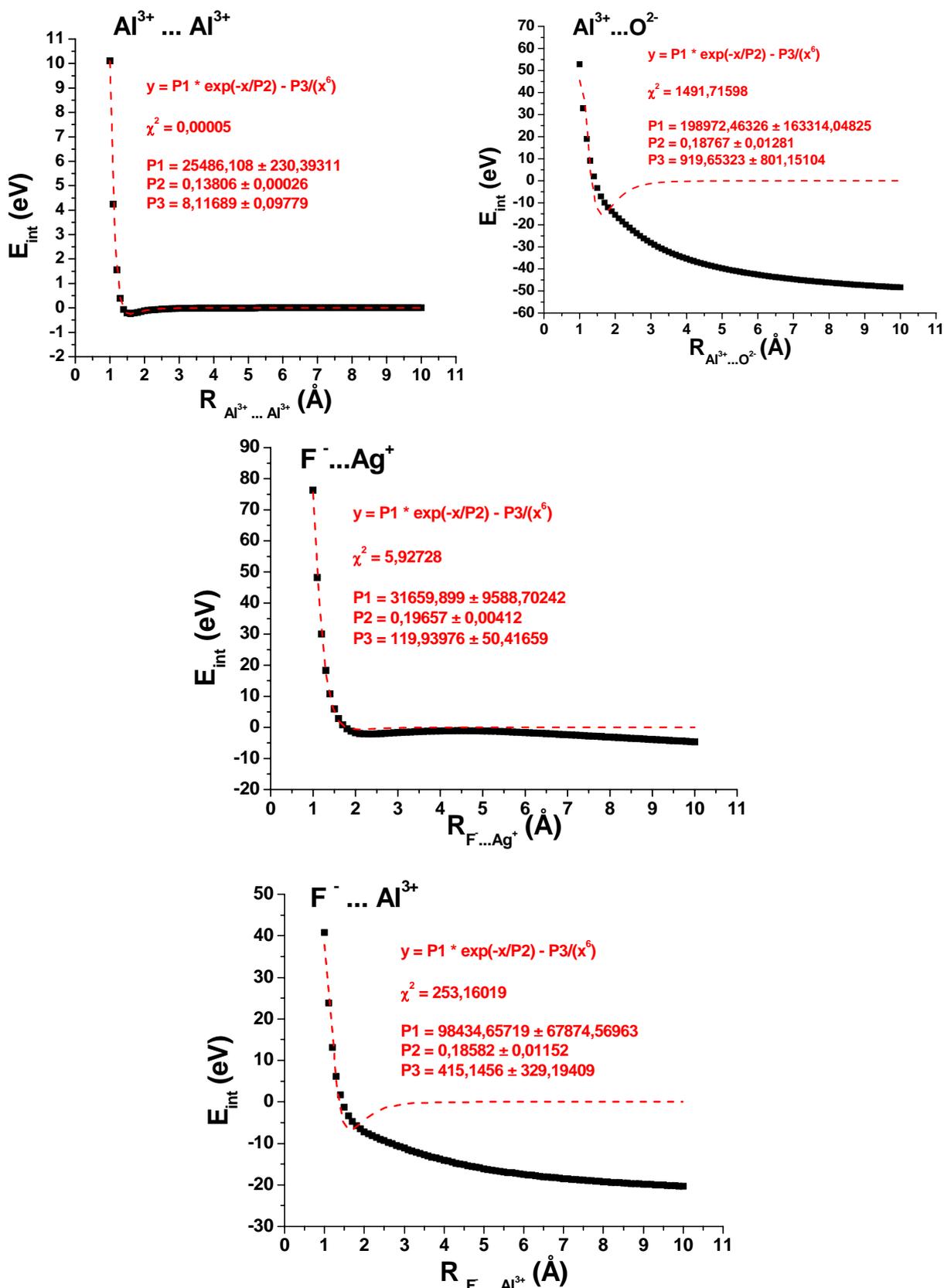


Figura 4.2: Ajuste do potencial de Buckingham sobre a  $E_{int}$  para os pares de íons  $Al^{3+}-Al^{3+}$ ,  $Al^{3+}-O^{2-}$ ,  $F^{-}-Ag^{+}$  e  $F^{-}-Al^{3+}$

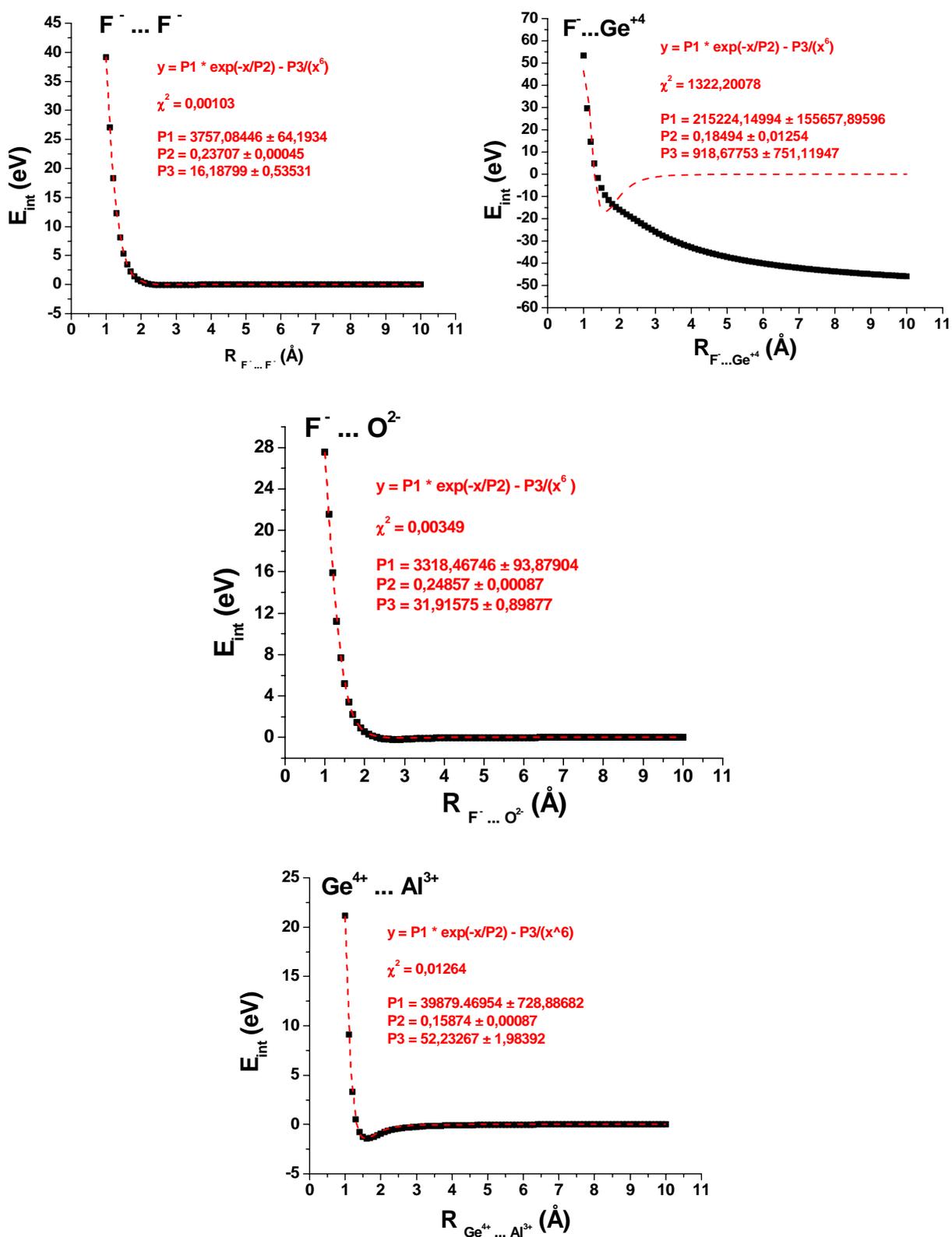


Figura 4.3: Ajuste do potencial de Buckingham sobre a  $E_{int}$  para os pares de íons  $F^-$ - $F^-$ ,  $F^-$ - $Ge^{4+}$ ,  $F^-$ - $O^{2-}$ , e  $Ge^{4+}$ - $Al^{3+}$

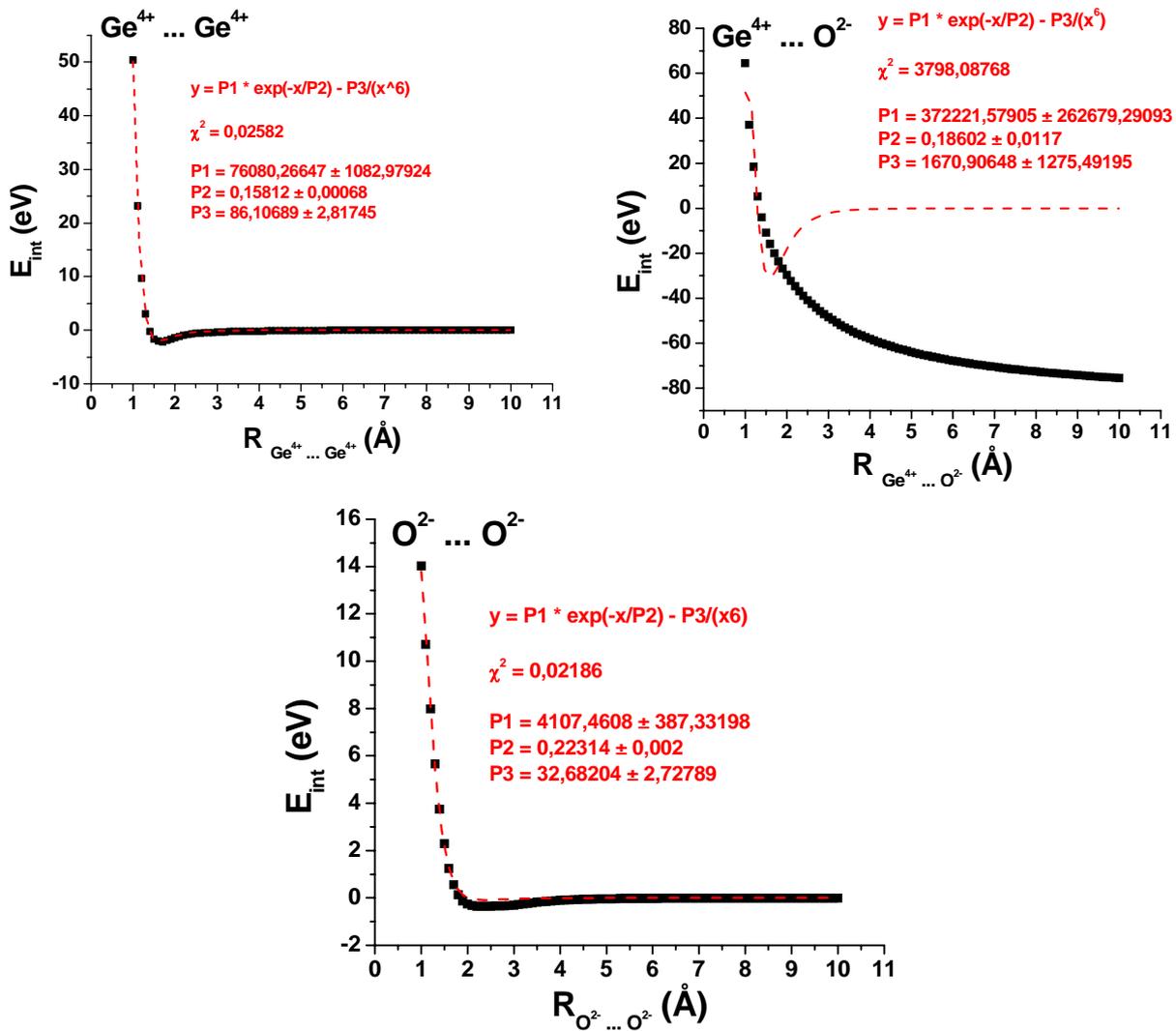


Figura 4.4: Ajuste do potencial de Buckingham sobre a  $E_{int}$  para os pares de íons  $Ge^{4+}-Ge^{4+}$ ,  $Ge^{4+}-O^{2-}$ , e  $O^{2-}-O^{2-}$

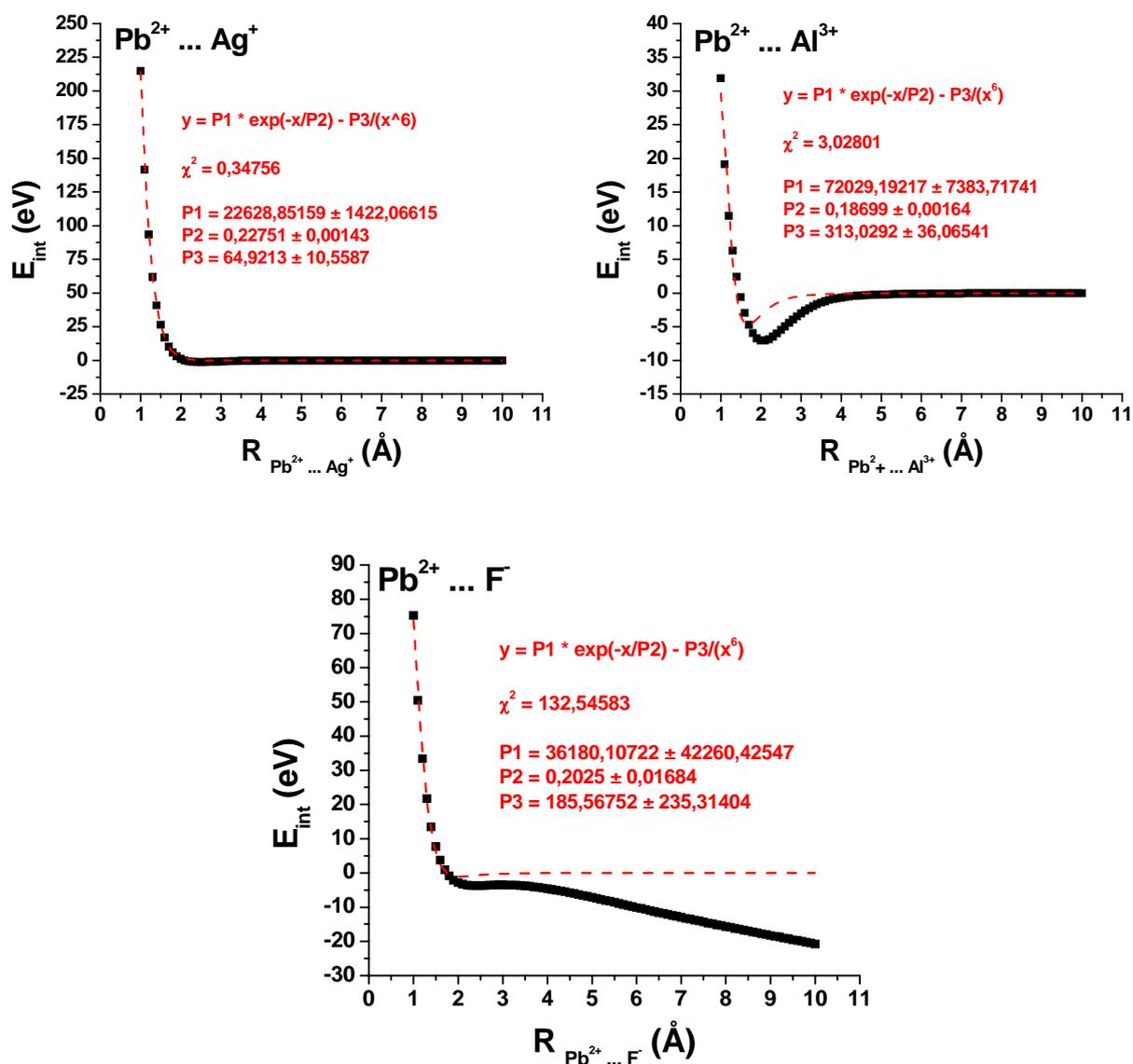


Figura 4.5: Ajuste do potencial de Buckingham sobre a  $E_{int}$  para os pares de íons  $Pb^{2+}-Ag^+$ ,  $Pb^{2+}-Al^{3+}$ , e  $Pb^{2+}-F^-$

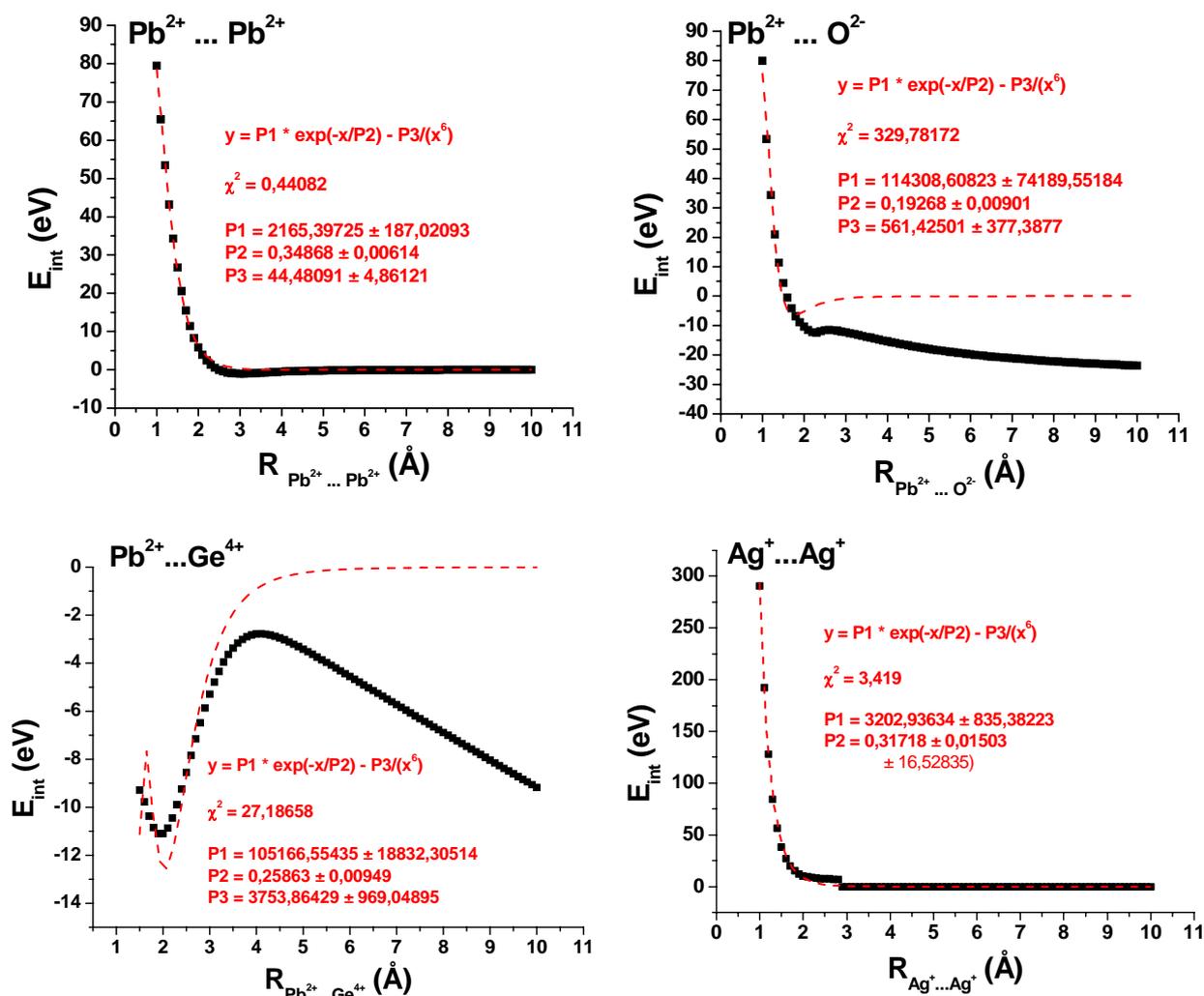


Figura 4.6: Ajuste do potencial de Buckingham sobre a  $E_{\text{int}}$  para os pares de íons  $\text{Pb}^{2+} - \text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+} - \text{O}^{2-}$ ,  $\text{Pb}^{2+} - \text{Ge}^{4+}$  e  $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$

O *Modelo Quântico de Pares Isolados* forneceu os parâmetros descritos na Tabela 4.1, Tabela 4.2 e Tabela 4.3 com seus respectivos desvios padrões. Estes ficaram abaixo de 10% do valor médio para o parâmetro  $A_{ij}$ , de 7% do valor médio para o parâmetro  $\rho_{ij}$ , e abaixo de 70% do valor médio para o parâmetro  $C_{ij}$ . Isto nos indica que este modelo tem problemas para ajustar o parâmetro  $C_{ij}$  necessário para descrever as interações dipolo-dipolo. Podemos observar que o ajuste do potencial de Buckingham usando o método de ajuste não-linear de Levenberg-Marquardt foi bem sucedido na descrição das interações em pares cátions e ânions de mesmo íon, como em  $\text{Al}^{3+} - \text{Al}^{3+}$  (Figura 4.2),  $\text{Ge}^{4+} - \text{Ge}^{4+}$  (Figura 4.4),  $\text{Pb}^{2+} - \text{Pb}^{2+}$  (Figura 4.6),  $\text{F}^- - \text{F}^-$  (Figura 4.3),  $\text{F}^- - \text{O}^{2-}$  (Figura 4.3),  $\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$  (Figura 4.4), assim como em algumas interações entre cátions diferentes como em  $\text{Ge}^{4+} - \text{Al}^{3+}$  (Figura 4.3) e  $\text{Pb}^{2+} - \text{Ag}^+$  (Figura 4.5). Entretanto este modelo apresenta sérios problemas na descrição do potencial de Buckingham tanto para as interações cátion – cátion, como em  $\text{Pb}^{2+} - \text{Ge}^{4+}$  (Figura 4.6) onde o termo  $C_{ij}$  torna-se dominante e em  $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$  (Figura 4.6) onde o

termo  $C_{ij}$  apresenta um valor negativo sem significado físico, quanto no caso das interações cátion – ânion para todos os íons envolvidos. Lembrando que a energia não-coulômbica, o qual foi ajustado o potencial, é obtida pela diferença entre a energia total da interação e a energia coulômbica considerando cargas inteiras. A ocorrência de transferência de carga, fato que pode ser confirmado na Figura 4.7, torna esta análise inadequada, pois o procedimento de ajuste tenderá compensar este efeito fornecendo parâmetros com valores sem significado físico.

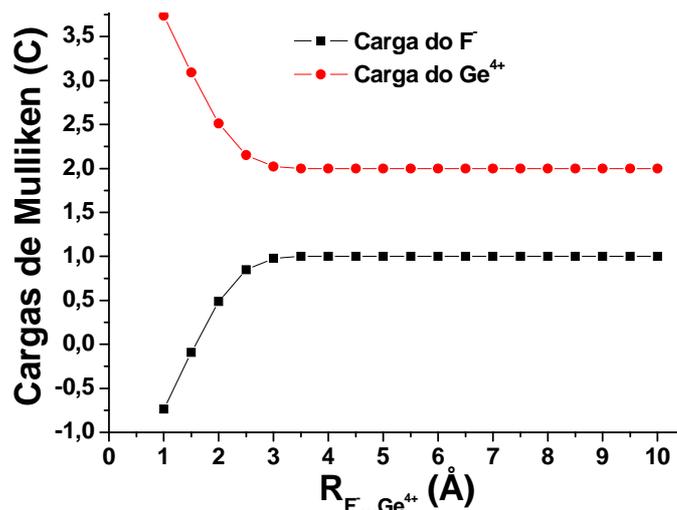


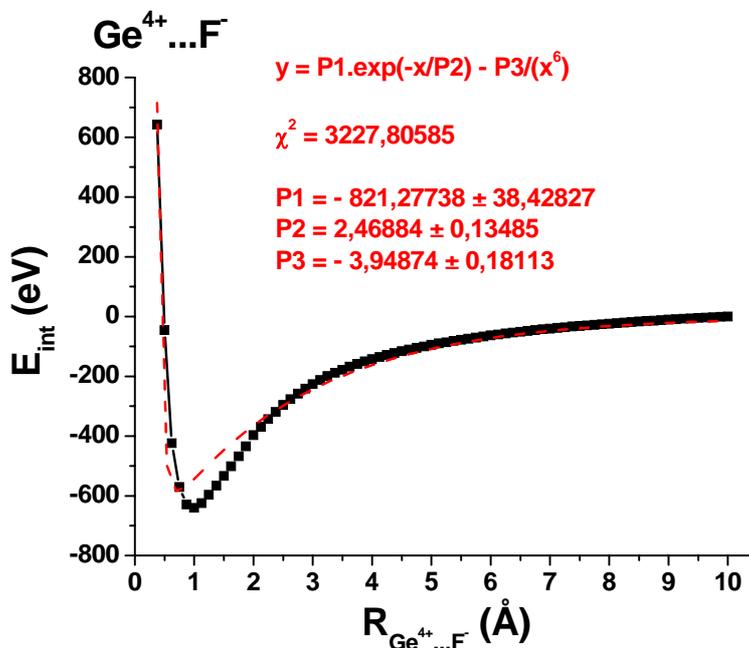
Figura 4.7: Carga de Mulliken em função da distância entre os  $F^-$  e  $Ge^{4+}$  durante o cálculo da energia de interação segundo o *Modelo Quântico de Pares Isolados*

Ainda com relação aos cálculos com óxido, sabe-se que o diânion isolado  $O^{2-}$  é instável com relação à ionização,  $O^- + e^-$ , tal que, a transferência de carga deve ser ainda mais acentuada, e o cálculo da energia de interação também deve ser inadequado, pois a energia do sistema  $O^{2-}$  isolado é desconhecida. De fato, cálculos *ab initio* anteriores para os potenciais de interação envolvendo  $O^{2-}$ , na realidade utilizaram o ânion  $O^-$  para evitar este problema de instabilidade<sup>163</sup>.

Contudo, é possível solucionar ou atenuar o problema da transferência de carga entre os pares de cátions – ânions através de uma modificação da descrição dos orbitais e elétrons envolvidos no cálculo da energia de interação. Para tal é necessária a inclusão de todos os orbitais dos ânions, ou seja, os que envolvem os elétrons mais internos (também chamados de elétrons do caroço) e os elétrons mais externos (também chamados de elétrons de valência). Já para os cátions devemos considerar apenas os orbitais do tipo S e os orbitais do caroço.

<sup>163</sup> C.R.A. Catlow, D.G. Muxworthy, *Philos. Mag.* **37** (1978) 63

Seguindo esta descrição e utilizando o método de teoria de perturbação MP2 com funções de base e ECPs do tipo CRENBL obtivemos a correta descrição da energia de interação para o par  $\text{Ge}^{4+} \dots \text{F}^-$ , veja Figura 4.8 em comparação com a Figura 4.3.



**Figura 4.8:** Ajuste do potencial de Buckingham sobre a  $E_{\text{int}}$  para os pares de íons  $\text{Ge}^{4+} \dots \text{F}^-$  considerando o ânion, com todos os orbitais, e o cátion, com apenas os orbitais S de valência e os orbitais do caroço.

Porém mesmo corrigindo o perfil da interação do par  $\text{Ge}^{4+} \dots \text{F}^-$ , veja Figura 4.8, o método de ajuste ainda continua fornecendo valores não físicos para o parâmetro  $C_{ij}$ . Já para interação cátion – cátion ou ânion – ânion esta metodologia provoca instabilidades numéricas na descrição da estrutura eletrônica do par de íons, fazendo com que o processo SCF (Self Consistent Field) envolvido na solução das equações de Hartree-Fock falhe ao descrever a densidade eletrônica do par. Assim, acreditamos que se fazem necessários alguns melhoramentos nas funções de bases, para uma melhor descrição da estrutura eletrônica dos pares de íons, e a utilização de outros métodos de ajuste não-linear de funções, como por exemplo, o método GSA (*Generalized Simulated Annealing*)<sup>164,165,166,167,168,169,170</sup>, para que tenhamos um ajuste correto do potencial de pares envolvido no nosso estudo.

<sup>164</sup> S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, Jr. Vecchi, M. P. Vecchi, “Optimization by simulated annealing”, *IBM Research Report RC 9335*, IBM, New York, 1982.

<sup>165</sup> S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, Jr. M. P. Vecchi, *Science* **220** (1983) 671

<sup>166</sup> I. O. Bohachevsky, M. E. Johnson, M. L. Stein, *Technom.* **28** (1986) 209

<sup>167</sup> J. H. Kalivas, N. Roberts, J. M. Sutter, *Anal. Chem.* **61** (1989) 2024

<sup>168</sup> M. A. Moret, P. M. Bisch, K. C. Mundim, *Biophys. J.* **82** (1998) 1123

<sup>169</sup> A. Dall’Igna Jr, R. S. Silva, L. E. Dardenne, K. C. Mundim, *Genet. Mol. Bio.* **27** (2004) 616

<sup>170</sup> <http://www.unb.br/iq/kleber/GSA/> (visitada em 18/06/2006)

## 4.2 Parâmetros obtidos com o Modelo Quântico dos Pares em Ambiente Iônico

Nesta seção apresentaremos os melhoramento do *Modelo Quântico de Pares Isolados* descritos no *Modelo Quântico de Pares em Ambiente Iônico* empregando não um par de íons, e sim algo mais próximo do sistema real, como por exemplo, os respectivos pares de íons com suas primeiras esferas de coordenação.

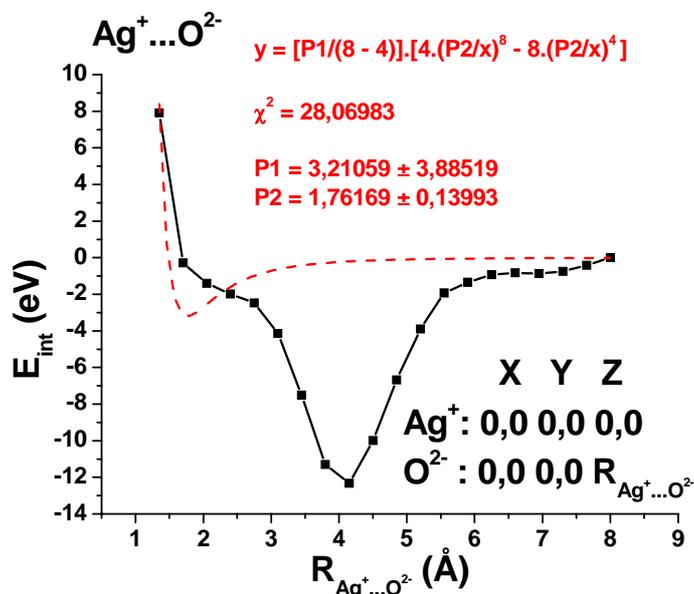


Figura 4.9: Ajuste do Potencial de Curto Alcance sobre os dados de  $E_{int} \times R_{Ag^+...O^{2-}}$  num sistema de cargas pontuais com  $1,5 \text{ \AA} \leq R_{Ag^+...O^{2-}} \leq 8,0 \text{ \AA}$ , com o eixo X inicial do par de íons localizado na origem.

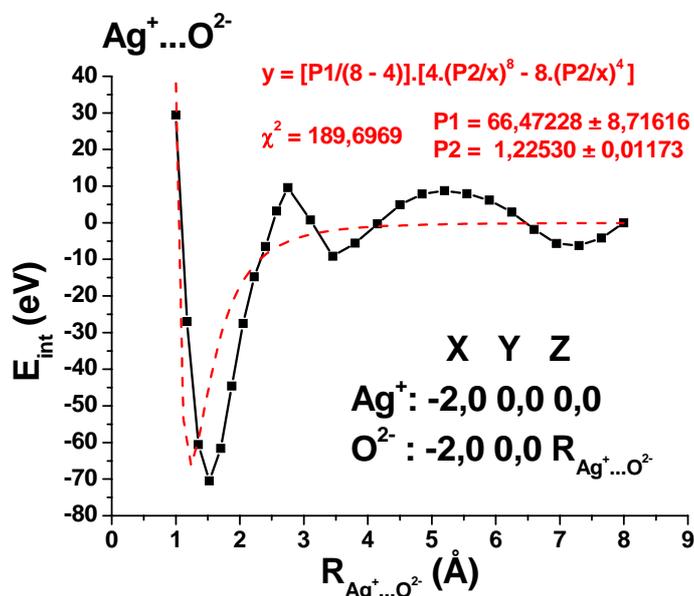


Figura 4.10: Ajuste do Potencial de Curto Alcance sobre os dados de  $E_{int} \times R_{Ag^+...O^{2-}}$  num sistema de cargas pontuais com  $1,5 \text{ \AA} \leq R_{Ag^+...O^{2-}} \leq 8,0 \text{ \AA}$ , com o eixo X inicial do par de íons localizado 2 Å abaixo da origem.

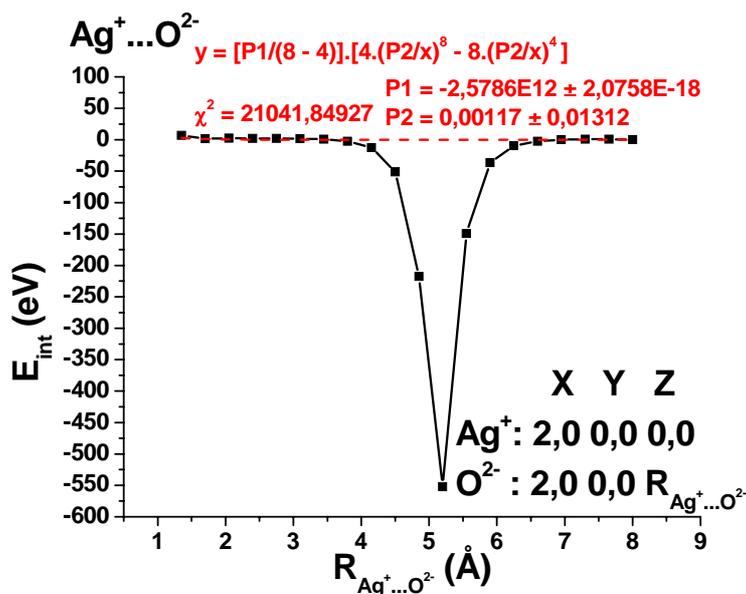


Figura 4.11: Ajuste do Potencial de Curto Alcance sobre os dados de  $E_{\text{int}} \times R_{\text{Ag}^+ \dots \text{O}^{2-}}$  num sistema de cargas pontuais com  $1,5 \text{ \AA} \leq R_{\text{Ag}^+ \dots \text{O}^{2-}} \leq 8,0 \text{ \AA}$ , com o eixo X inicial do par de íons localizado 2 Å acima da origem.

O ajuste do potencial de curto alcance (SHREP) sobre a energia de interação íon-íon para distâncias interiônicas no intervalo entre 1,5 e 8,0 Å revela que o modelo não foi bem sucedido, como vemos, por exemplo, para o par  $\text{Ag}^+ \dots \text{O}^{2-}$  da Figura 4.9 à Figura 4.11. Pois à medida que os íons/átomos começam a se distanciar vão sofrendo os efeitos desta “polarização estática” das cargas pontuais, que hora contribuem atrativamente e hora contribuem repulsivamente para a energia de interação. Um fato mais intrigante foi a detecção de uma dependência da energia de interação do par do íon com a posição dos íons no ambiente iônico, quando variamos a posição do par em relação ao eixo X do sistema.

De algum modo o ambiente iônico está estabilizando demais os pares de íons e gerando esta estranha dependência com a posição do par de íons.

Acreditamos que há um provável erro no programa Gaussian utilizado no cálculo da energia de interação, pois refizemos este estudo na sua versão mais recente Gaussian 2003<sup>171</sup> e os resultados foram os mesmos. Assim, pretendemos refazer este estudo empregando outros programas *ab initio* como o NWChem<sup>172,173</sup> e QChem<sup>174</sup>.

<sup>171</sup> M. J. Frisch, *et al.*, *Gaussian 03, Revision B.04* (2003) Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA

<sup>172</sup> R. A. Kendall, *et al.*, *Computer Phys. Comm.* 128 (2000) 260

<sup>173</sup> E. Aprà, *et al.*, "NWChem, A Computational Chemistry Package for Parallel Computers, Version 4.7" (2005), Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352-0999, USA

<sup>174</sup> J. Kong, *et al.*, *J. Comput. Chem.* 21 (2000) 1532

### 4.3 Parâmetros Obtidos com o Modelo Empírico de Cargas Parciais

Utilizando o *Modelo Empírico de Cargas Parciais* foi possível encontramos os valores para os parâmetros do potencial BHM descritos na Tabela 4.4. Entretanto, com o protocolo de simulação descrito na Seção 3.3 não conseguimos minimizar as forças e a temperatura das caixas de simulação não foi equilibrada. Isto possivelmente está associado ao fato deste modelo não utilizar a carga formal dos íons e sim empregar cargas fracionárias. Deste modo, usando as cargas formais estamos superestimando as forças de interação entre os íons. Como Abramo e colaboradores não fazem referência em nenhum dos seus trabalhos sobre algo que explique como obter ou escolher cargas fracionárias para um sistema, a utilização deste modelo se torna inviável.

**Tabela 4.4:** Parâmetros do Vidro  $\text{PbF}_2 - \text{GeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ag}_2\text{O}$  para o potencial BHM usando o *Modelo Empírico de Cargas Parciais* com  $\rho_{ij} = 0.29 \text{ (\text{Å}^{-1})}$  para todos os pares de íons

Íon “i”	Íon “j”	$A_{ij}$ (eV)	Íon “i”	Íon “j”	$A_{ij}$ (eV)
$\text{Al}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	38,811	$\text{F}^-$	$\text{Ag}^+$	1064,6
$\text{Al}^{3+}$	$\text{Pb}^{2+}$	504,07	$\text{O}^{2-}$	$\text{O}^{2-}$	626,68
$\text{O}^{2-}$	$\text{Al}^{3+}$	187,56	$\text{O}^{2-}$	$\text{F}^-$	615,35
$\text{F}^-$	$\text{Al}^{3+}$	163,71	$\text{O}^{2-}$	$\text{Pb}^{2+}$	2792,2
$\text{Ge}^{4+}$	$\text{Al}^{3+}$	38,693	$\text{O}^{2-}$	$\text{Ge}^{4+}$	188,46
$\text{Al}^{3+}$	$\text{Ag}^+$	272,72	$\text{Ge}^{4+}$	$\text{Ge}^{4+}$	38,567
$\text{Ag}^+$	$\text{Ag}^+$	1849,7	$\text{Ge}^{4+}$	$\text{Pb}^{2+}$	500,67
$\text{O}^{2-}$	$\text{Ag}^+$	1181,5	$\text{F}^-$	$\text{Ge}^{4+}$	164,13
$\text{Ge}^{4+}$	$\text{Ag}^+$	272,60	$\text{F}^-$	$\text{F}^-$	580,07
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Ag}^+$	3715,8	$\text{F}^-$	$\text{Pb}^{2+}$	2350,0
			$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	6093,3

#### 4.4 Parâmetros Obtidos com o Modelo Empírico Cristalográfico

Empregando o *Modelo Empírico Cristalográfico*, que utiliza dados estruturais para fornecer os parâmetros do potencial, conseguimos parametrizar a estrutura  $\text{Pb}_9\text{Al}_8\text{O}_{21}$  ilustrada na Figura 4.12 e seus respectivos parâmetros estão apresentados na Tabela 4.5. Não foi possível otimizar estes parâmetros simultaneamente, com o programa GULP, logo tivemos que otimizar cada parâmetro seqüencialmente, o que levou aproximadamente 5 meses para otimizar uma célula unitária com 152 átomos. Devido à algumas tentativas sem sucesso durante otimização de outras estruturas este modelo se tornou inviável.

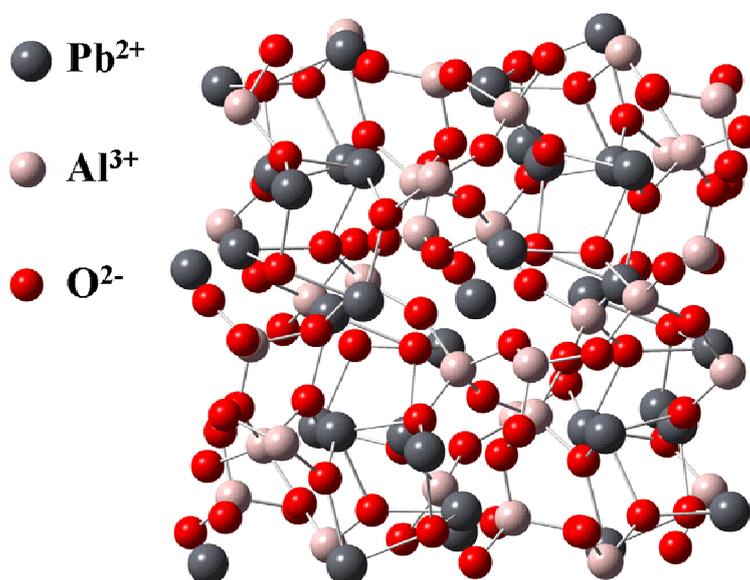


Figura 4.12: Estrutura  $\text{Pb}_9\text{Al}_8\text{O}_{21}$  com  $a = 13,26 \text{ \AA}$  e grupo espacial “P A 3”, obtida com os parâmetros ajustados com o programa GULP para  $1,0 \leq R_{ij} \leq 10,0 \text{ \AA}$ , com erro percentual médio de 5,52 % em relação a experimental.

Tabela 4.5: Parâmetros  $A_{ij}$  (eV) e, entre parênteses,  $\rho_{ij}$  ( $\text{\AA}^{-1}$ ) segundo o *Modelo Empírico Cristalográfico* para  $\text{Pb}_9\text{Al}_8\text{O}_{21}$

	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{O}^{2-}$
$\text{Pb}^{2+}$	1793,17 (0,49)	47,94 (0,42)	1074,37 (0,33)
$\text{Al}^{3+}$	--	13284,60 (0,30)	596,10 (0,39)
$\text{O}^{2-}$	--	--	1211,30 (0,07)

## 4.5 Simulações de MD com Parâmetros do Modelo Empírico Vítreo

### 4.5.1 Etapa Antes do Tratamento Térmico a 280 °C

Com o *Modelo Empírico Vítreo* conseguimos realizar as simulações de MD, em que as propriedades obtidas ficaram estáveis e próximas às experimentais, como por exemplo, no intervalo de pressão (P) obtido nas Figuras 4.13 – 4.18.

Podemos observar que com o aumento da temperatura o sistema ganha energia térmica, que é convertida em energia translacional, aumentando as distâncias interiônicas médias e o seu volume, e conseqüentemente diminuindo a sua densidade e aumentando a energia total do sistema, o que é condizente com o ensemble NPT. Nota-se ainda que a pressão é mantida praticamente constante, chegando a uma variação de aproximadamente 1,5 atm para o sistema com 1982 íons, e de 0,2 atm para o sistema com 10108 íons, para o intervalo de temperatura estudado. Isto mostra a consistência do modelo e a sua capacidade de reproduzir as condições experimentais.

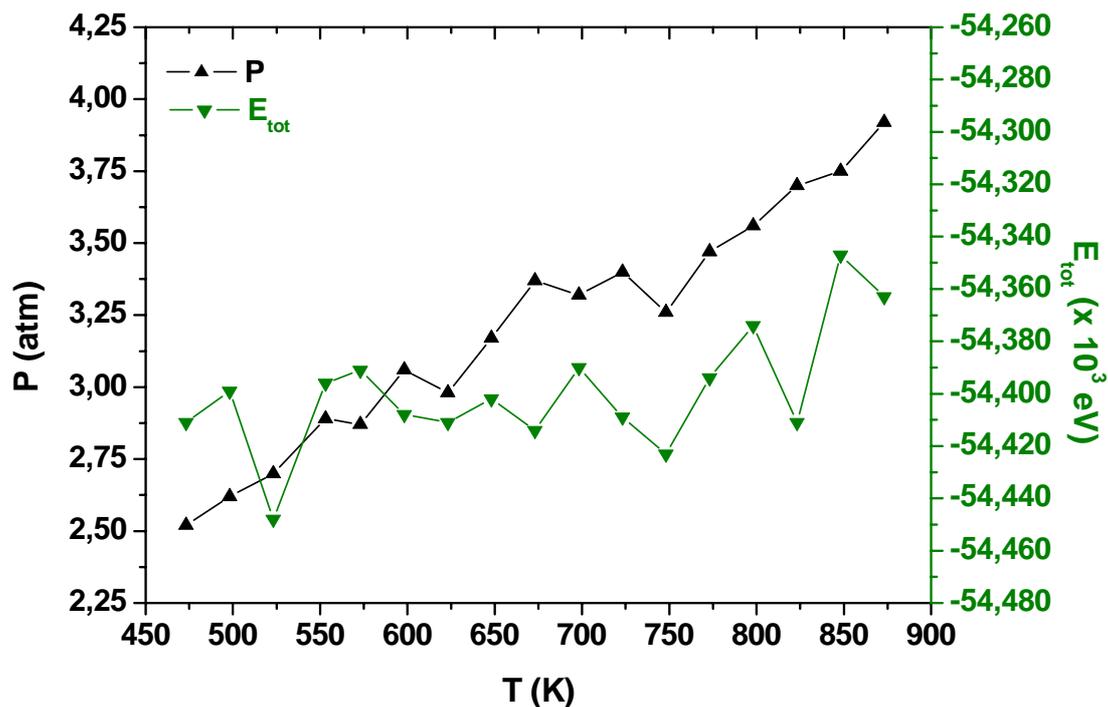


Figura 4.13: Pressão (P) e energia total (Clássica) em função da temperatura (T) do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.

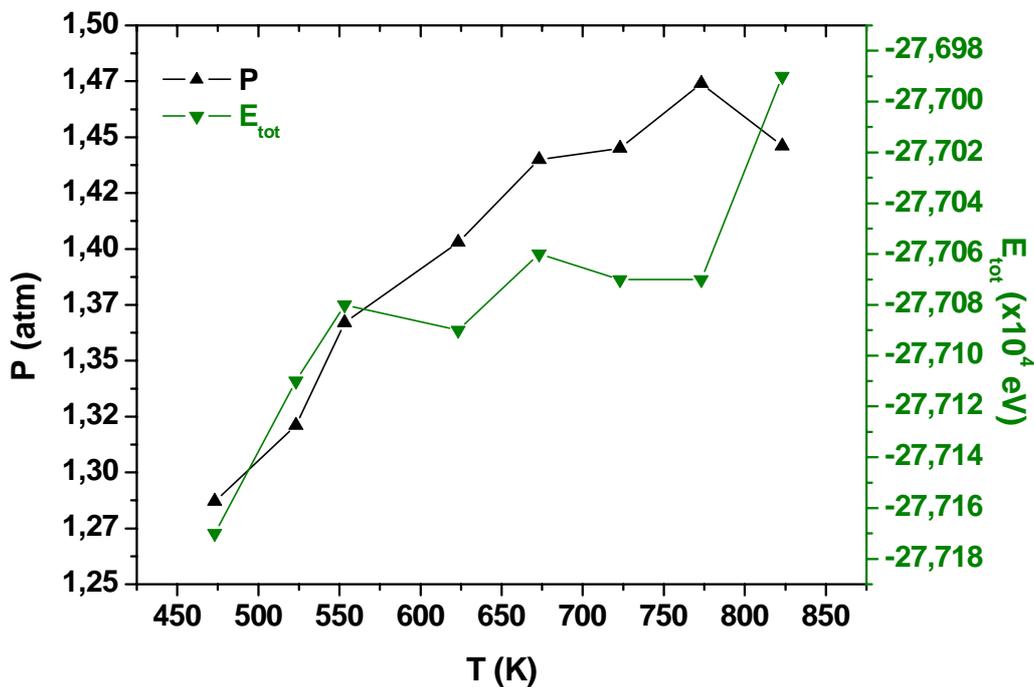


Figura 4.14: Pressão (P) e energia total (Clássica) em função da temperatura (T) do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.

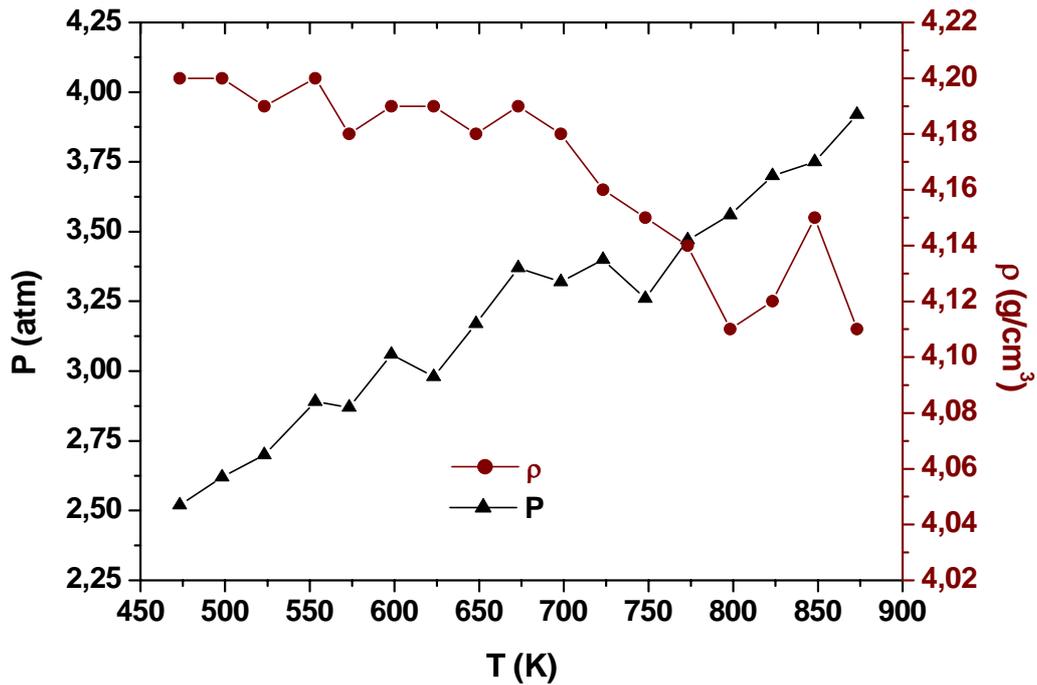


Figura 4.15: Pressão (P) e densidade ( $\rho$ ) em função da Temperatura (T) do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.

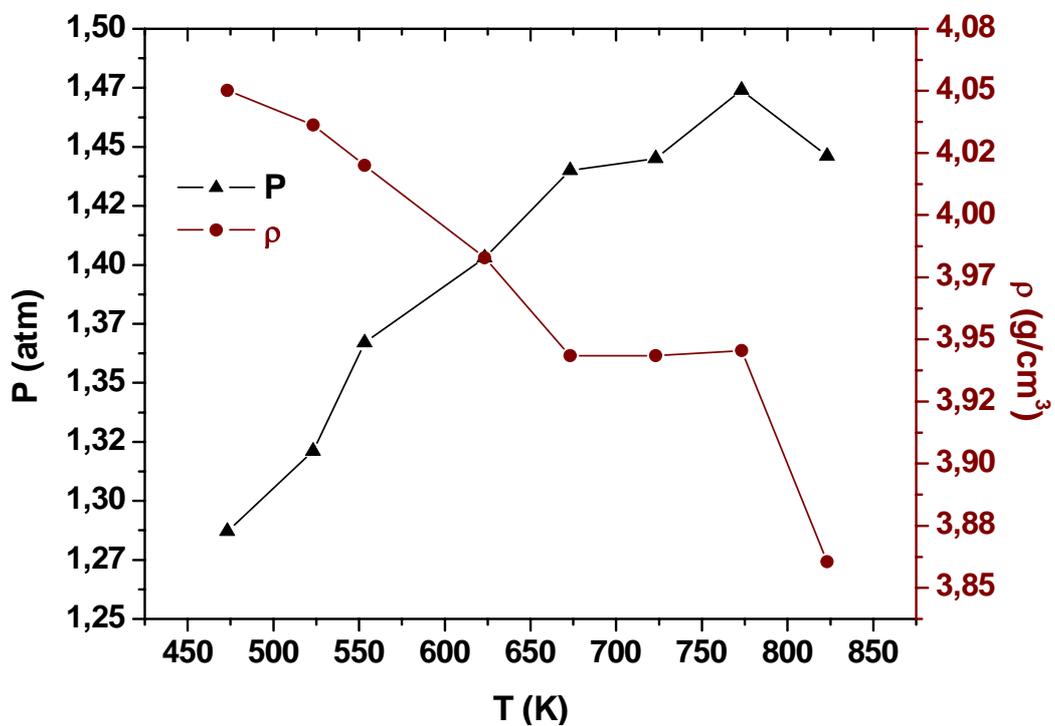


Figura 4.16: Pressão (P) e densidade ( $\rho$ ) em função da temperatura (T) do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.

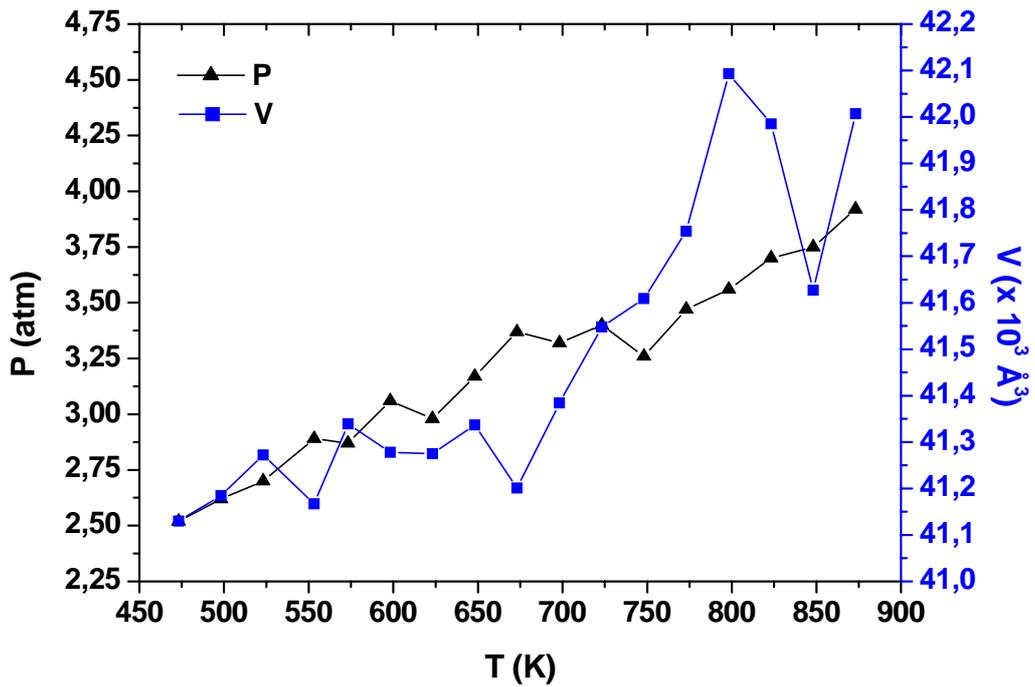


Figura 4.17: Pressão (P) e volume (V) em função da temperatura (T) do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.

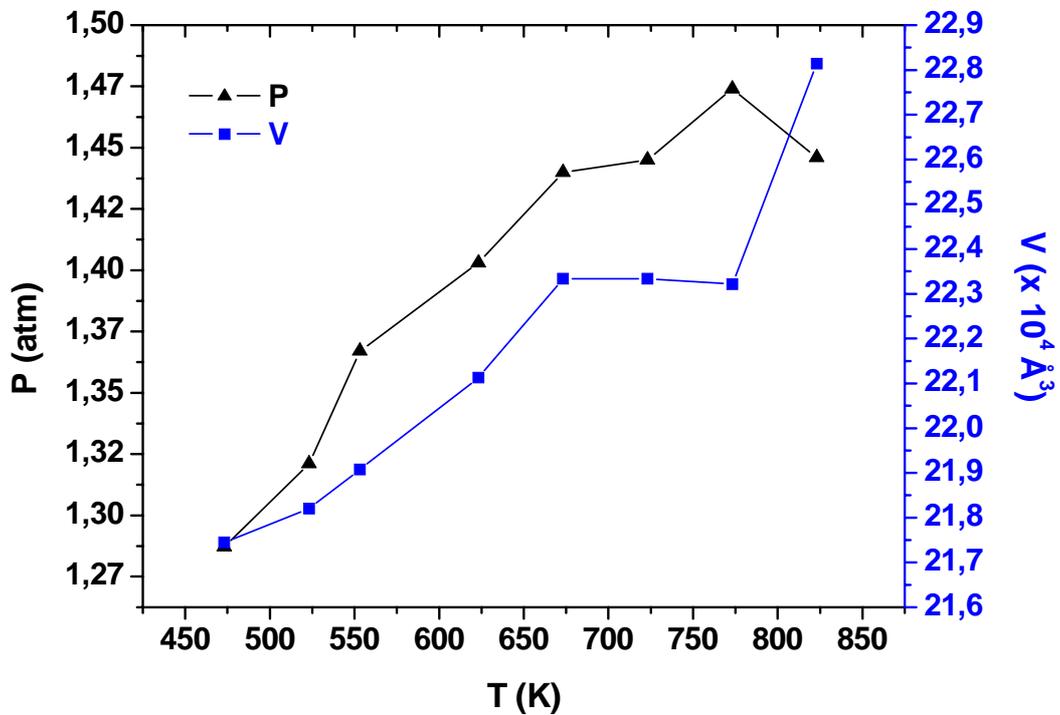


Figura 4.18: Pressão (P) e volume (V) em função da temperatura (T) do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.

Podemos observar a ação dos íons  $\text{Ag}^+$  sobre as esferas de coordenação de todos os íons constituintes do vidro oxifluoreto em questão, através da variação das funções de distribuição radial de pares (RDFs) dos pares de íons em função da temperatura.

Algumas RDFs do vidro mostram a distribuição dos íons  $\text{Ag}^+$  em relação aos outros íons da matriz vítrea  $\text{PbF}_2\text{-GeO}_2$ , como por exemplo, para o par  $\text{Pb}^{2+}\text{-Ag}^+$ , na Figura 4.19, para o par  $\text{F}^-\text{-Ag}^+$ , na Figura 4.20, para o par  $\text{Ge}^{4+}\text{-Ag}^+$ , na Figura 4.21, para o par  $\text{O}^{2-}\text{-Ag}^+$ , na Figura 4.22, Nestas observamos que as esferas de coordenação dos íons  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{Ge}^{4+}$  coordenados a  $\text{Ag}^+$  não sofrem influência da temperatura pois a intensidades do seus respectivos picos permanece praticamente inalterada.

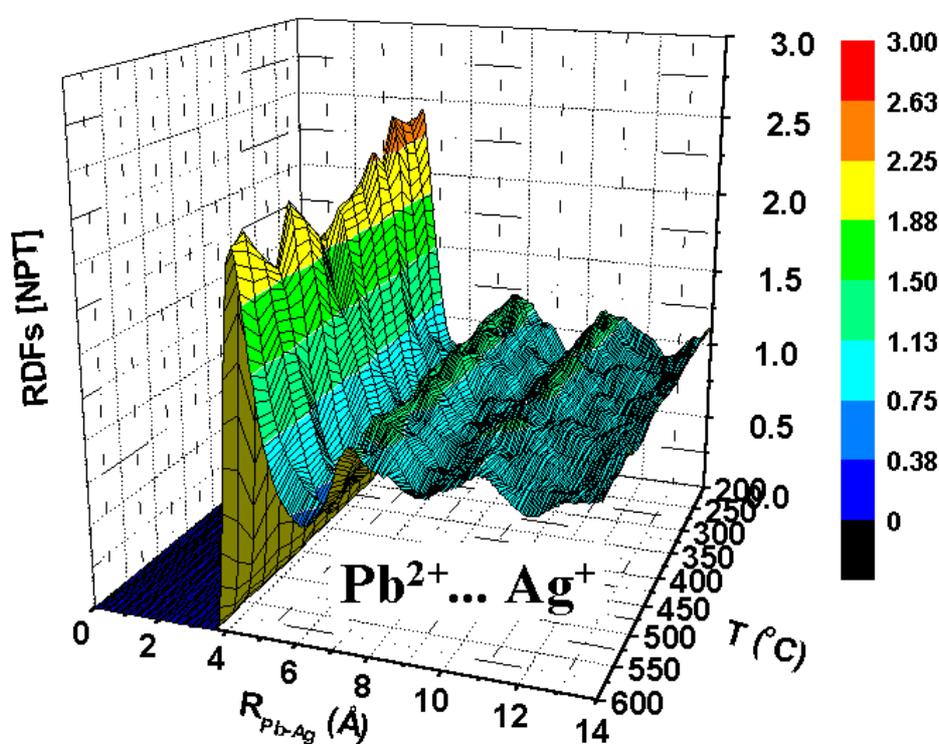


Figura 4.19: RDF do par de íons  $\text{Pb}^{2+}\text{-Ag}^+$  em função da distância interiônica e da temperatura (T) do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.

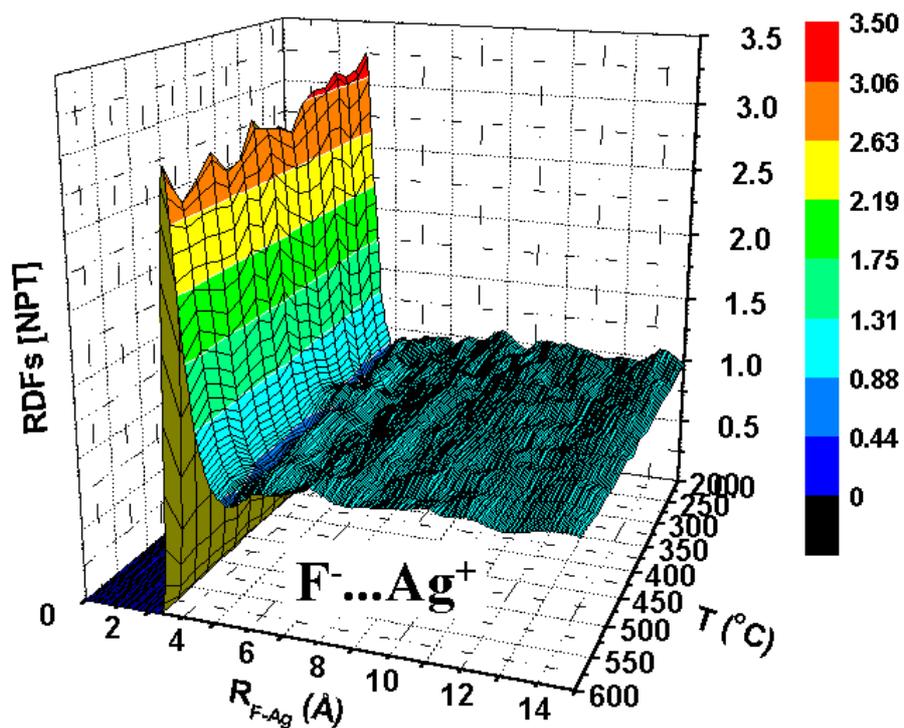


Figura 4.20: RDF do par de íons  $F^- \dots Ag^+$  em função da distância interiônica e da temperatura (T) do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.

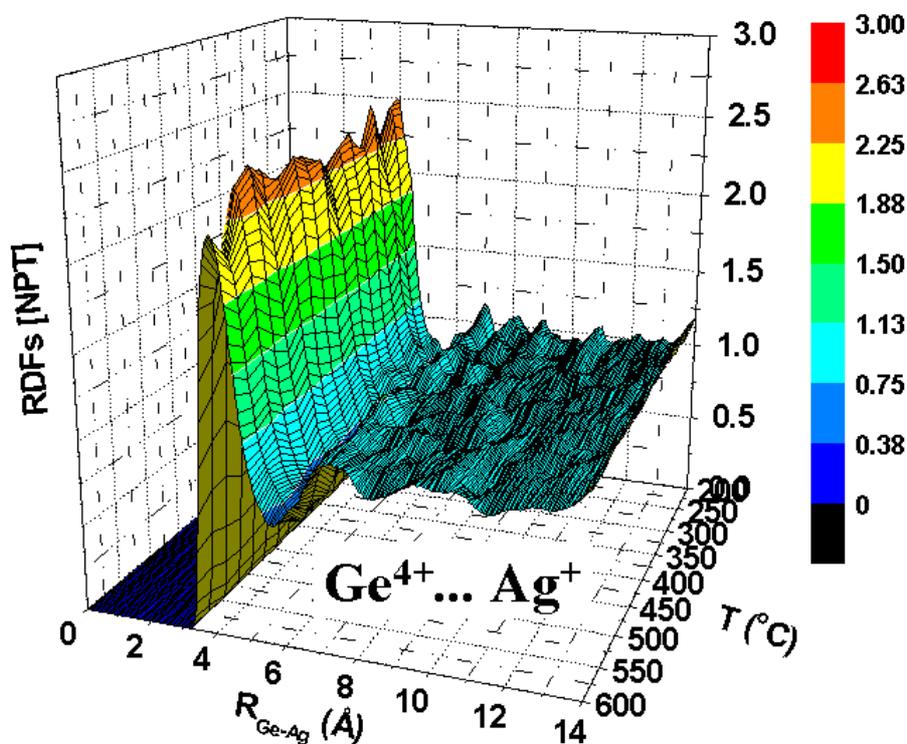


Figura 4.21: RDF do par de íons  $Ge^{4+} \dots Ag^+$  em função da distância interiônica e da temperatura (T) do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.

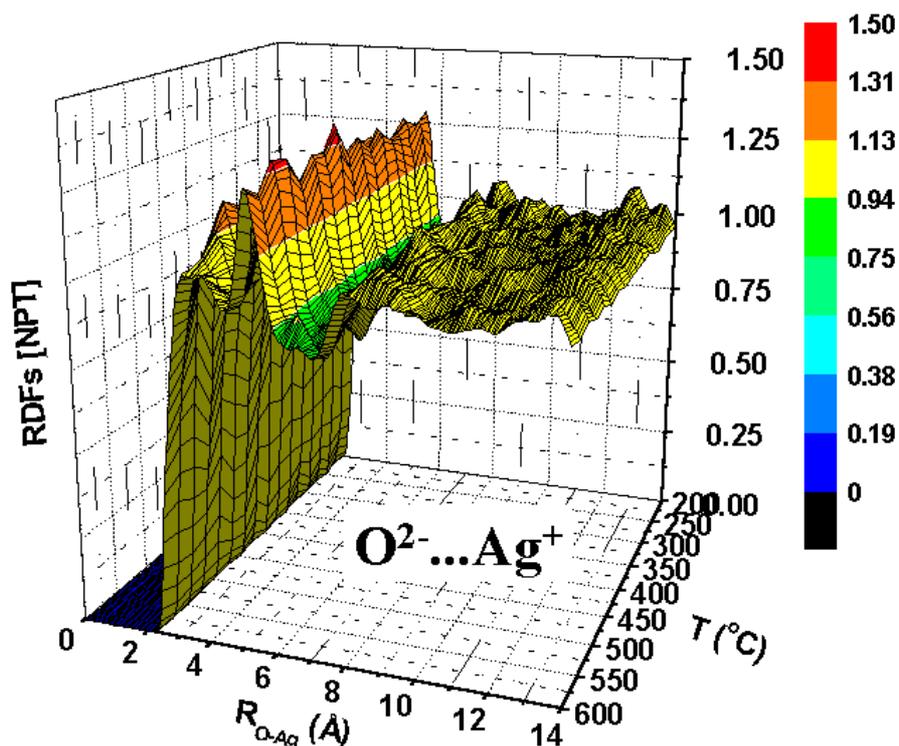


Figura 4.22: RDF do par de íons  $O^{2-}-Ag^{+}$  em função da distância interiônica e da temperatura ( $T$ ) do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.

Todavia integrando o primeiro pico das RDFs dos pares de íons para a temperatura de  $280^{\circ}C$  foi possível determinar o número de coordenação médio associado aos primeiros vizinhos de cada par de íons. Isto é mostrado na Tabela 4.6, para o sistema com 1982 íons, e na Tabela 4.7, para o sistema com 10108 íons, na temperatura do tratamento térmico. Estes dados apresentados na forma de uma matriz simétrica onde apenas os dados acima da diagonal são mostrados.

Os valores dos números de coordenação médios entre os íons são praticamente equivalentes quando comparamos o sistema com 1982 íons e com 10108 íons. Notamos que há uma “coordenação seletiva” entre os íons e esta não depende do número de íons no sistema, pois este comportamento é apresentado em ambas as caixas de simulação. Assim os números de coordenação mostram que os cátions  $Pb^{2+}$ ,  $Ag^{+}$  e  $Al^{3+}$  preferencialmente se coordenam aos íons  $F^{-}$ , já os cátions  $Ge^{4+}$  aos íons  $O^{2-}$ . Por este motivo apresentamos apenas as RDFs associadas ao sistema com 1982 íons.

**Tabela 4.6: Estimativa dos Números de Coordenação dos Íons para T = 280°C antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.**

	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>F<sup>-</sup></b>	<b>Ge<sup>4+</sup></b>	<b>O<sup>2-</sup></b>	<b>Ag<sup>+</sup></b>	<b>Al<sup>3+</sup></b>
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	2,76	2,21	2,55	1,62	2,76	2,93
<b>F<sup>-</sup></b>	--	1,03	2,07	1,36	2,30	4,33
<b>Ge<sup>4+</sup></b>	--	--	1,84	4,70	3,21	1,49
<b>O<sup>2-</sup></b>	--	--	--	2,05	1,51	2,61
<b>Ag<sup>+</sup></b>	--	--	--	--	3,29	1,83
<b>Al<sup>3+</sup></b>	--	--	--	--	--	1,65

**Tabela 4.7: Estimativa dos Números de Coordenação dos Íons para T = 280°C antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.**

	<b>Pb<sup>2+</sup></b>	<b>F<sup>-</sup></b>	<b>Ge<sup>4+</sup></b>	<b>O<sup>2-</sup></b>	<b>Ag<sup>+</sup></b>	<b>Al<sup>3+</sup></b>
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	2,97	2,41	2,47	1,60	3,09	2,71
<b>F<sup>-</sup></b>	--	1,00	2,11	1,37	2,71	4,10
<b>Ge<sup>4+</sup></b>	--	--	1,98	4,94	3,15	1,74
<b>O<sup>2-</sup></b>	--	--	--	2,17	1,29	2,82
<b>Ag<sup>+</sup></b>	--	--	--	--	2,94	3,16
<b>Al<sup>3+</sup></b>	--	--	--	--	--	2,54

Os perfis dos logaritmos naturais dos coeficientes de difusão em função do inverso da temperatura para o sistema contendo 10108 íons são ilustrados nas Figuras 4.23-4.25. Os parâmetros associados ao modelo de difusão de Arrhenius:  $D = D_0 \times \exp(-E_a/k_b T)$ , em que “D” é o coeficiente de difusão, “D<sub>0</sub>” o fator pré-exponencial, “E<sub>a</sub>” é energia de ativação da difusão, “k” é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura, estão apresentados na Tabela 4.8, para o sistema contendo 10108 íons. Os resultados para o sistema com 1982 íons não foram apresentados pois os erros estatísticos foram muito grandes, tornando questionáveis os resultados calculados para estas propriedades.

O ajuste dos perfis de difusão dos íons numa escala logarítmica foi bem sucedido apenas o sistema 10108 íons, em que encontramos altos valores para os coeficientes de correlação linear.

Entretanto para tal, retiramos um ponto relativo à temperatura de 350 °C, correspondendo 1,6 K<sup>-1</sup> na escala 1000/T, devido às instabilidades numéricas nestas condições específicas. Este fato pode estar associado problemas na construção da caixa de simulação, problemas do programa usado nas simulações ou até mesmo problemas de hardware. Isto está sendo analisado para que estes cálculos possam ser refeitos produzindo os menores erros possíveis nos parâmetros da difusão.

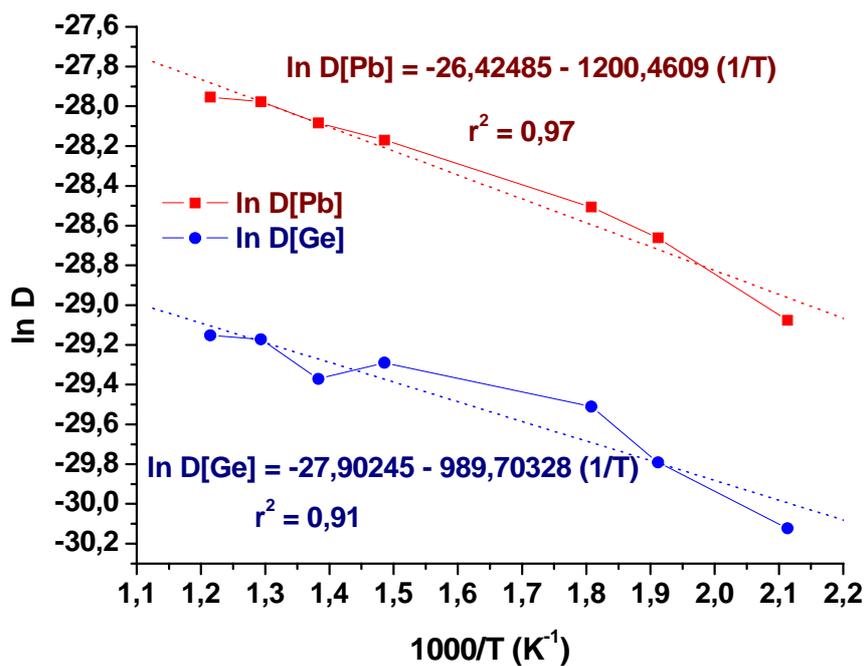


Figura 4.23: Logaritmo Natural do Coeficiente de Difusão dos Íons  $Pb^{2+}$  e  $Ge^{4+}$  versus o inverso da Temperatura  $1000 \times (1/T)$  do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.

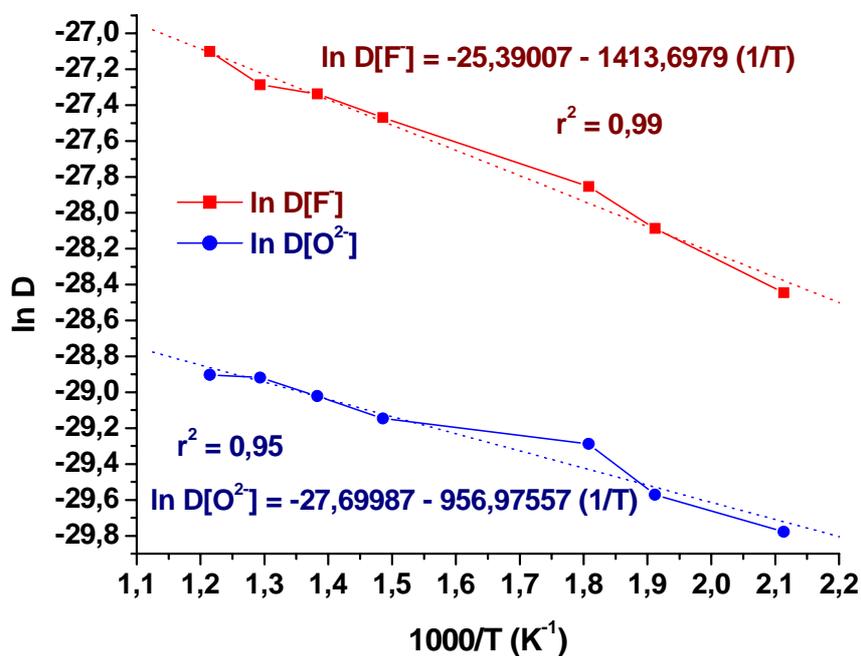


Figura 4.24: Logaritmo Natural do Coeficiente de Difusão dos Íons  $F^-$  e  $O^{2-}$  versus o inverso da temperatura  $1000 \times (1/T)$  do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.

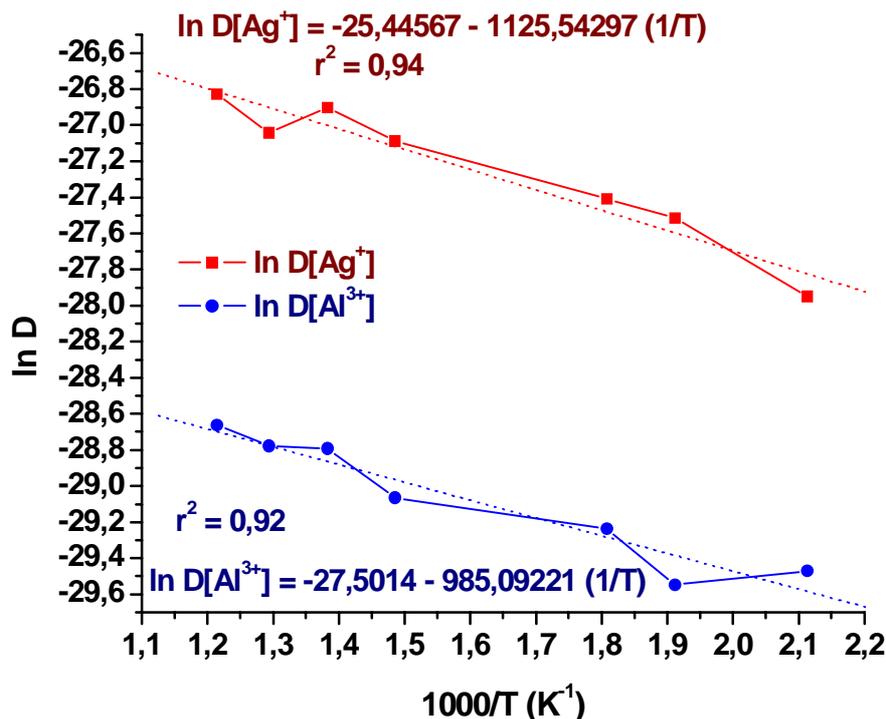


Figura 4.25: Logaritmo Natural do Coeficiente de Difusão dos Íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Al}^{3+}$  versus o inverso da Temperatura (T) do sistema antes do tratamento térmico para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.

Tabela 4.8: Coeficiente de difusão (D) em 280°C, fator pré-exponencial ( $D_0$ ) e energia de ativação ( $E_a$ ) da difusão segundo o modelo de Arrhenius para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.

Íons	D ( $\times 10^{-9}$ cm <sup>2</sup> /s)	$D_0$ ( $\times 10^{-9}$ cm <sup>2</sup> /s)	$E_a$ (kJ/mol)
$\text{Pb}^{2+}$	4,16	33,4	$9,98 \pm 0,77$
$\text{F}^-$	8,00	94,0	$11,75 \pm 0,59$
$\text{Ge}^{4+}$	1,53	7,62	$8,23 \pm 1,16$
$\text{O}^{2-}$	1,91	9,33	$7,96 \pm 0,74$
$\text{Ag}^+$	12,5	88,9	$9,36 \pm 1,07$
$\text{Al}^{3+}$	2,01	11,4	$8,19 \pm 1,06$

Os valores dos coeficientes de difusão dos íons estão na mesma de grandeza,  $10^{-8}$ - $10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s, dos valores obtidos por Timpel<sup>92</sup> para vidros silicatos, na Figura 1.21 apresentado na Introdução e novamente reproduzido abaixo. Isto mostra a consistência do *Modelo Empírico Vítreo* na descrição do coeficiente de difusão do vidro oxifluoreto.

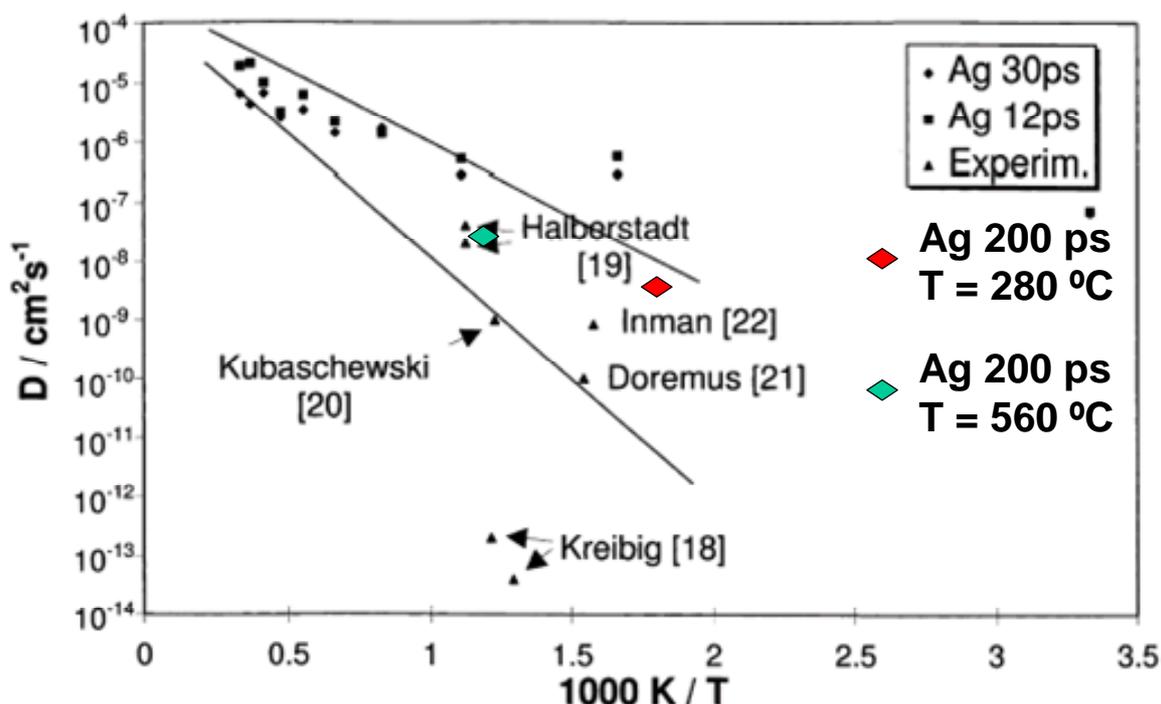


Figura 1.21: Divergências na correlação teórica – experimental de resultados de difusão de prata iônica em simulações de MD de vidros silicatos comerciais submetidos a condições de troca iônica 30%  $\text{NaNO}_3 / \text{AgNO}_3$ , extraído da ref. 92. Em destaque vemos os resultados de Halberstadt<sup>175</sup>, Inman<sup>176</sup>, Dorodemus<sup>177</sup>, Kubaschewski<sup>178</sup> e Kreibitz<sup>179</sup>. Extraído da Figura 1.21.

Observa-se que na Tabela 4.8 os íons  $\text{F}^-$  e  $\text{Ag}^+$  possuem os maiores coeficientes de difusão dentre os demais íons. Outro fato interessante é que para o sistema com 10108 íons o íon  $\text{Ag}^+$  passa a ser 1,56 vezes mais rápido do que o  $\text{F}^-$ , mostrando que antes do tratamento térmico, a prata na forma de íon tende a difundir-se na matriz vítrea mais do que o íon fluoreto.

Colocando os nossos resultados na Figura 1.21, podemos ver acima que coeficiente de difusão do íon  $\text{Ag}^+$  em duas temperaturas, na  $T_g$  em 280°C e em T igual a 560°C, através de uma previsão empregando modelo de difusão de Arrhenius. Podemos observar que os resultados de Timpel<sup>92</sup> são ruins, pois o tempo de simulação empregado por ele foi muito curto. Logo, como o nosso tempo de simulação é cerca de uma ordem de grandeza maior do que o dele, os nossos resultados chegaram mais próximos dos valores obtidos experimentalmente.

<sup>175</sup> J. Halberstadt, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **211** (1953) 185

<sup>176</sup> J.M. Inman, S.N. Houde-Walter, B.L. McIntyre, Z.M. Liao, R.S. Parker, V. Simmons, *J. Non-Cryst. Solids* **194** (1996) 85

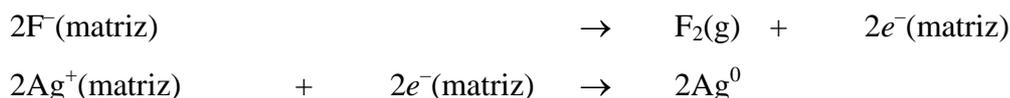
<sup>177</sup> R.H. Doremus, *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 414

<sup>178</sup> O. Kubaschewski, *Z. Elektrochem.* **42** (1956) 5

<sup>179</sup> G.H. Frischat, "Ionic Diffusion in Oxide Glasses", Trans Tech., Aedermannsdorf, (1975)

### 4.5.2 Etapa Durante o Tratamento Térmico a 280°C

Durante o tratamento a 280°C, em que a prata está sendo reduzida, não encontramos modelos ou explicações para este processo. Sendo assim, propomos um modelo em que dois íons fluoretos, F<sup>-</sup>, se oxidam formando gás flúor, F<sub>2</sub>(g), e estes elétrons irão reduzir dois íons de prata, Ag<sup>+</sup>, formando átomos de prata, Ag<sup>0</sup>, isto é,



Seguindo este modelo, nas Figuras 4.26 e 4.27, para o sistema com 1982 e 10108 íons, respectivamente, observamos a formação de agregados de prata à medida que a prata iônica do sistema foi sendo reduzida, indicados em círculos pontilhados. Este processo se inicia com a formação de “dímeros” em 20% de prata reduzida (20%Ag<sup>0</sup>), e segue até formar agregados com 7 átomos, como vemos na Figura 4.28 para o sistema com 1982 íons, e com 9 átomos, como vemos na Figura 4.29 para o sistema com 10108 íons, que encontramos no sistema quando toda a prata foi reduzida (100%Ag<sup>0</sup>). Notamos que estes agregados são assimétricos diferindo dos resultados obtidos com dinâmica molecular *ab initio*<sup>180</sup> e com o método de funcional da densidade<sup>181</sup> que apresentam agregados simétricos de prata em fase gás, em que a distância de equilíbrio entre duas partículas de prata varia entre 2,497 e 2,627 Å que é bastante da distância de equilíbrio obtida experimentalmente para o Ag<sub>2</sub>(g) que é de 2,53 Å<sup>182,183</sup>. No nosso caso a distância de equilíbrio Ag<sup>0</sup>...Ag<sup>0</sup> dentro dos agregados foi determinada através da distância de equilíbrio observada no na RDF para este par no nosso sistema, que foi de aproximadamente 3,08 Å. Este será o nosso critério para a formação dos agregados de prata.

<sup>180</sup> Z. F. Liu, W. L. Yim, J. S. Tse, J. Hafner, *Eur. Phys. J. D.* **10** (2000) 105

<sup>181</sup> R. Fournier, *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 2165

<sup>182</sup> V. Beutel, G.L. Bhale, M. Kuhn, W. Demtröder, *Chem. Phys. Lett.* **185** (1991) 313

<sup>183</sup> B. Simard, P. A. Hackett, A. M. James, P. R. R. Langridge-Smith, *Chem. Phys. Lett.* **186** (1991) 415

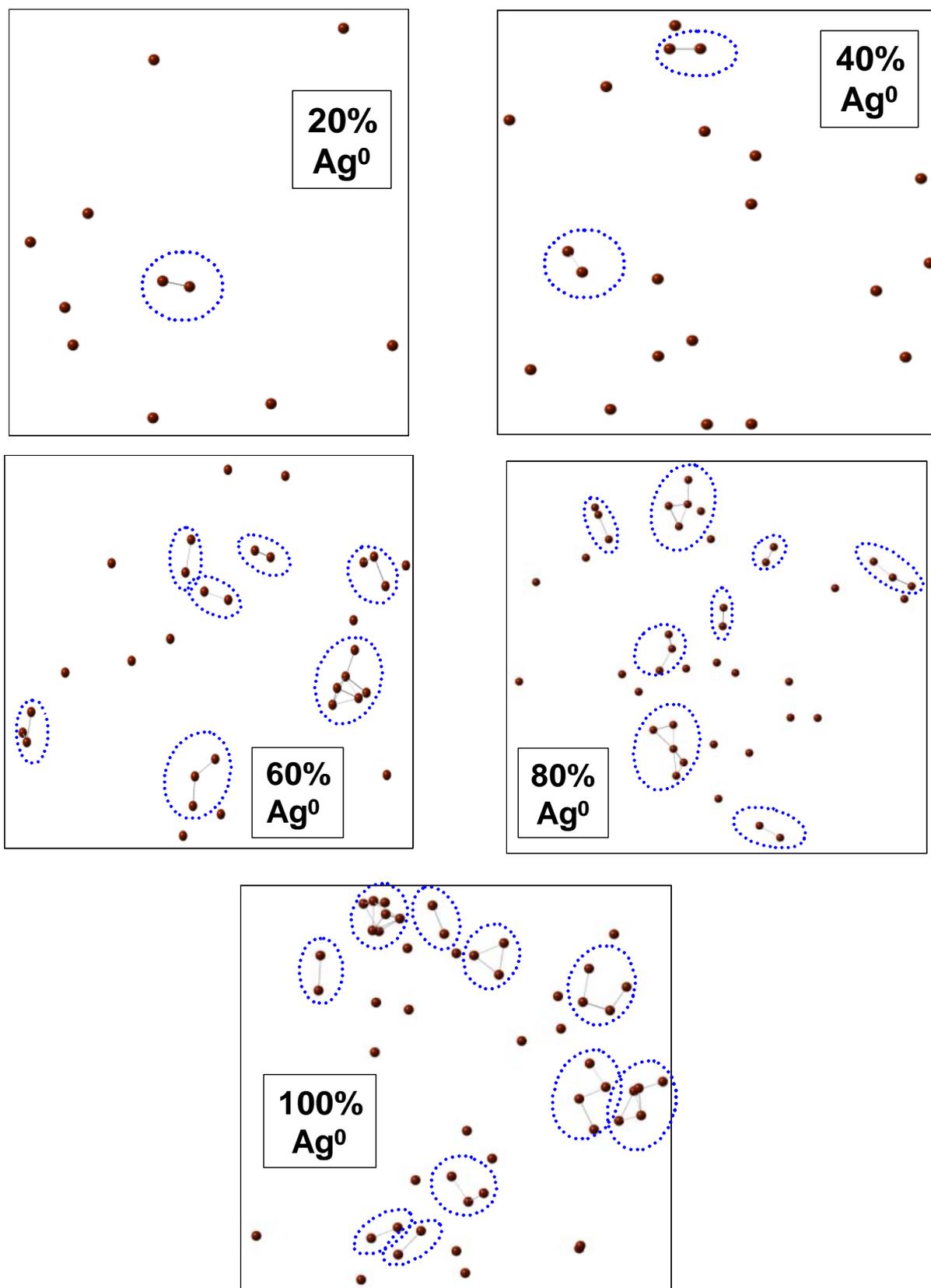


Figura 4.26: Formação dos agregados de prata metálica durante o tratamento térmico em 280°C para uma caixa de simulação contendo 1982 íons. Visão sobre o plano XZ.

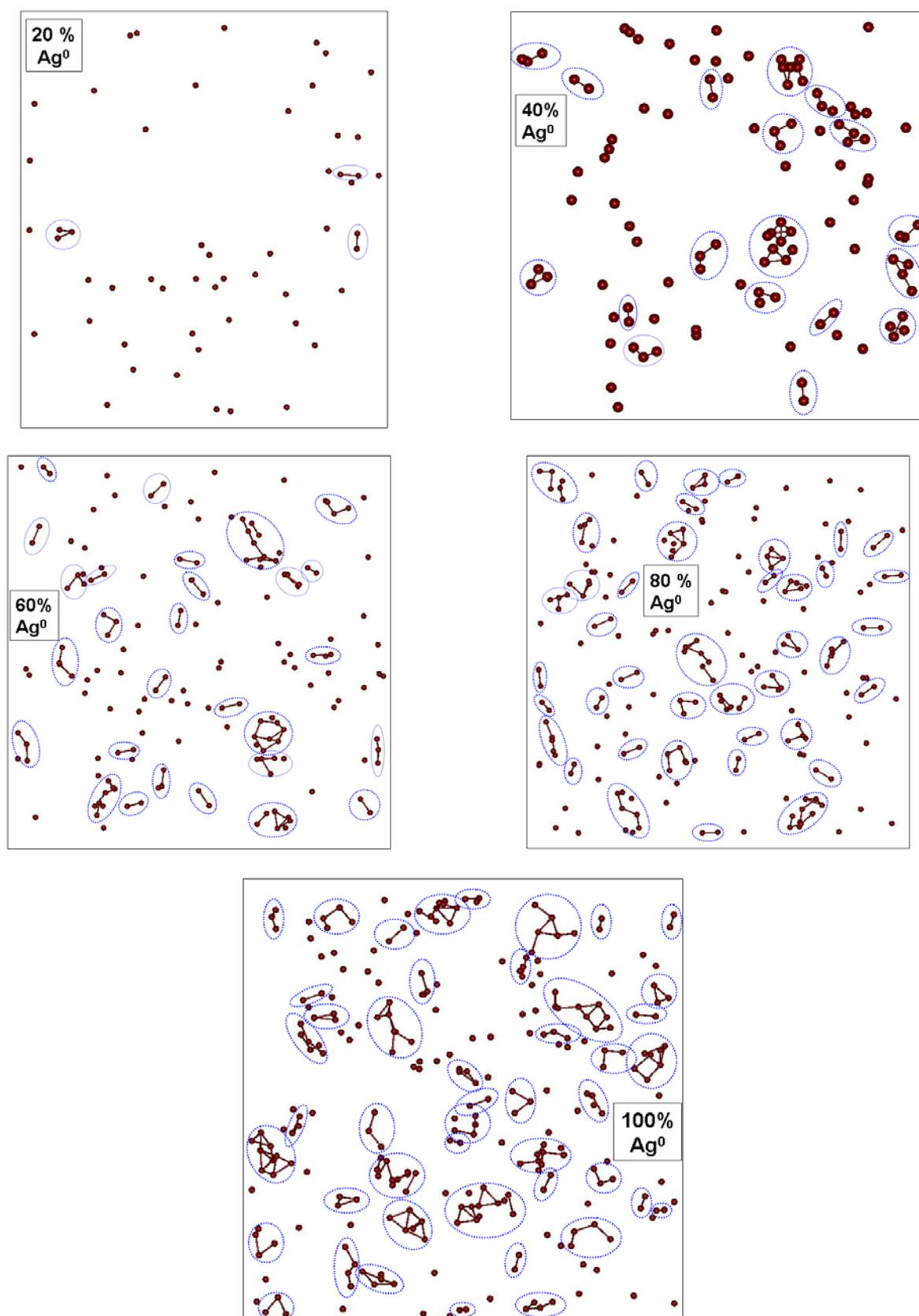


Figura 4.27: Formação dos agregados de prata metálica durante o tratamento térmico em 280°C para uma caixa de simulação contendo 10108 íons. Visão sobre o plano XZ.

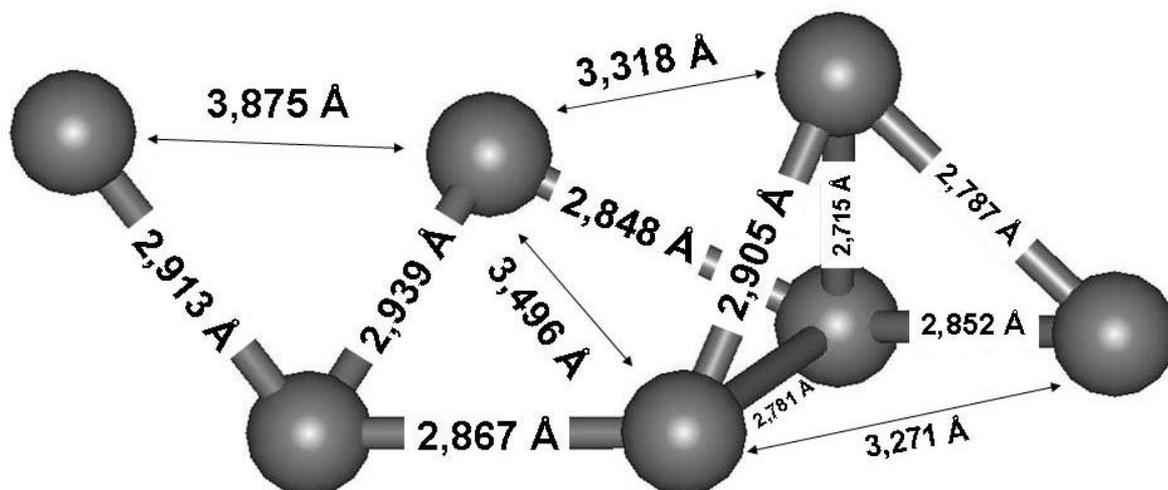


Figura 4.28: Maior agregado, contendo 7 átomos de prata metálica, observado durante o tratamento térmico em 280°C para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.

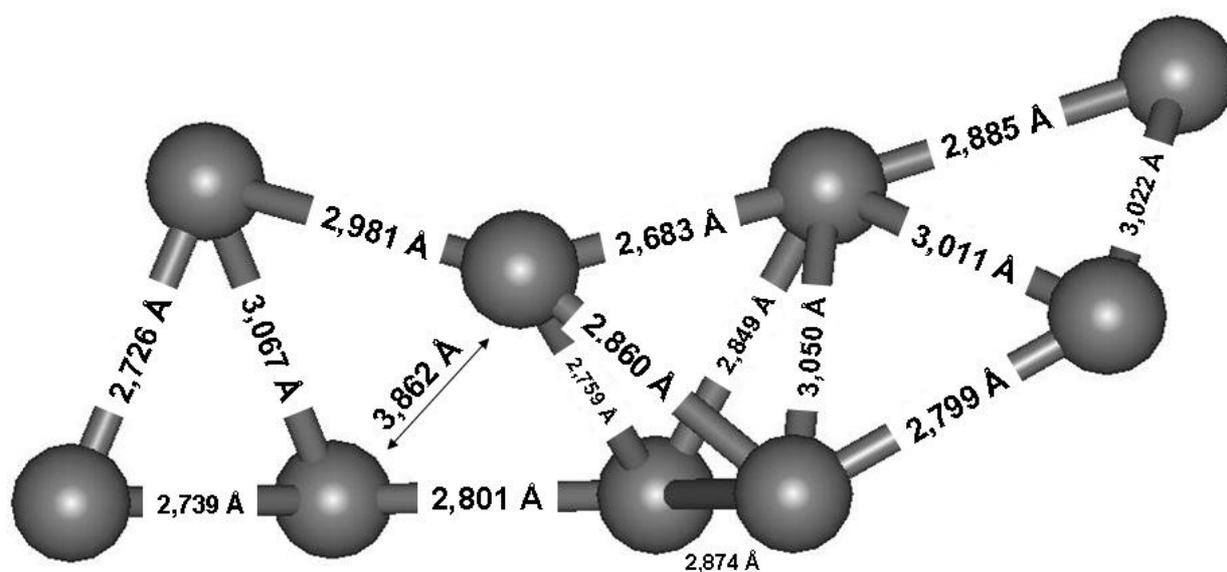


Figura 4.29: Maior agregado, contendo 9 átomos de prata metálica, observado durante o tratamento térmico em 280°C para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.

Tendo como referência a nossa distância de equilíbrio  $\text{Ag}^0 \dots \text{Ag}^0$  em 3,08 Å, obtido pelo primeiro pico da RDF, foi possível analisar a dinâmica da formação-quebra dos agregados, ou seja, o número de ligações formadas entre os átomos de prata nos agregados em função do tempo. Este resultado é ilustrado na Figura 4.30 para o sistema com 10108 íons. Observamos que 61,1% dos átomos de prata não forma nenhum agregado, 19,2% formam dímeros e 10,2% formam trímeros durante 200 ps em passos de 2 ps. Assim grande parte dos átomos não chega a formar agregados durante a simulação de MD.

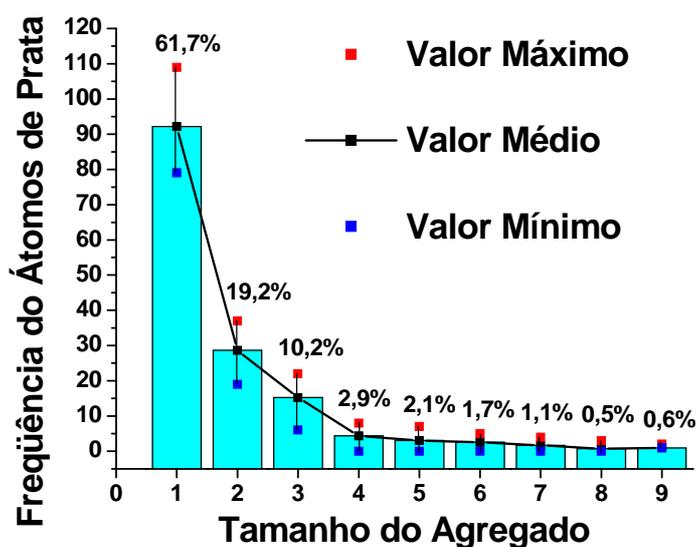


Figura 4.30: Frequência dos átomos de prata nos agregados, com os devidos percentuais, em função do tamanho do agregado num sistema com 10108 íons durante 200 ps em intervalos de 2 ps.

Nas Figuras 4.31 e 4.32, para os sistemas com 1982 e 10108 íons, respectivamente, apresentamos as variações da pressão ( $P$ ) e da energia total ( $E_{\text{tot}}$ ) à medida que a prata foi sendo reduzida. Já nas Figuras 4.33 e 4.34, para os sistemas com 1982 e 10108 íons, respectivamente, apresentamos as variações da pressão ( $P$ ) e do volume ( $V$ ) do sistema à medida que a prata foi sendo reduzida. Não foi possível calcular com precisão a densidade devido à perda de massa com a “evaporação” de flúor no sistema. Os íons de prata estão num ambiente extremamente dinâmico formando ligações à medida que prata vai sendo reduzida, aumentando a energia potencial, e conseqüentemente, a energia total ( $E_{\text{tot}}$ ), como observamos nas Figuras 4.40 e 4.41. Com a evaporação do flúor acreditamos que a densidade do sistema diminui ligeiramente fazendo o volume também oscilar ligeiramente até 60% de  $\text{Ag}^0$ , como vemos nas Figuras 4.42 e 4.43. A partir deste ponto, o sistema tem energia necessária para a formação de agregados maiores, como vemos nas Figuras 4.32 e 4.33, fazendo com que o volume do sistema diminua ligeiramente, e nesta

flutuação de volume a pressão permanece quase constante, oscilando em intervalos menores que 1 atm.

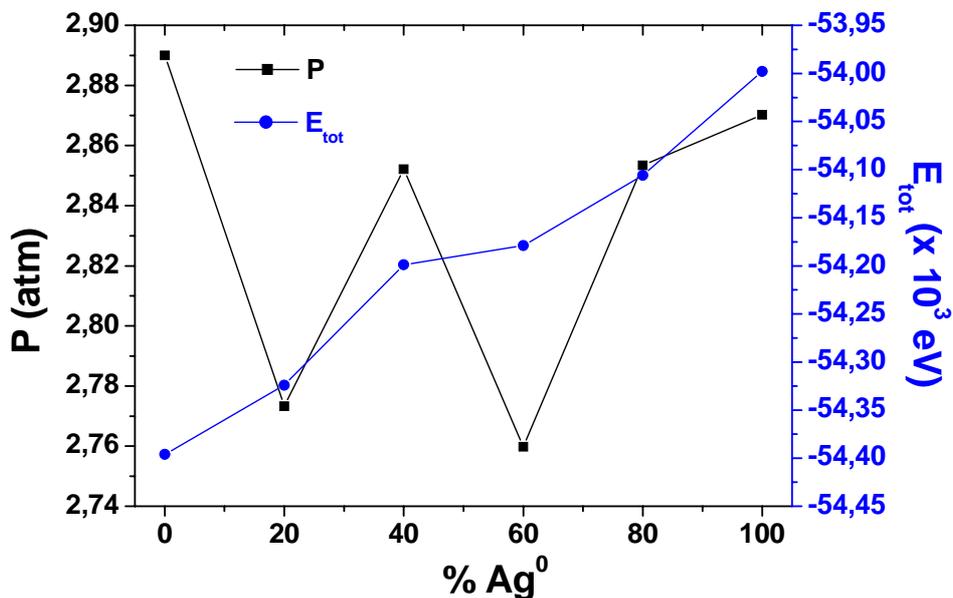


Figura 4.31: Pressão (P) e Energia Total (Clássica) versus o percentual de prata reduzida (% Ag<sup>0</sup>) no sistema durante o tratamento térmico em 280°C para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.

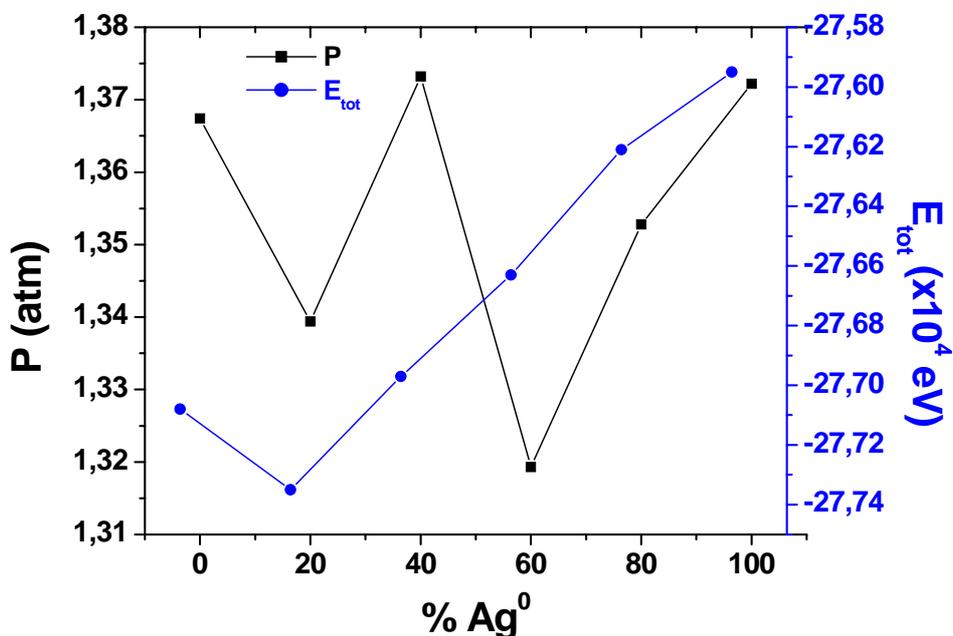


Figura 4.32: Pressão (P) e Energia Total (Clássica) versus o percentual de prata reduzida (% Ag<sup>0</sup>) no sistema durante o tratamento térmico em 280°C para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.

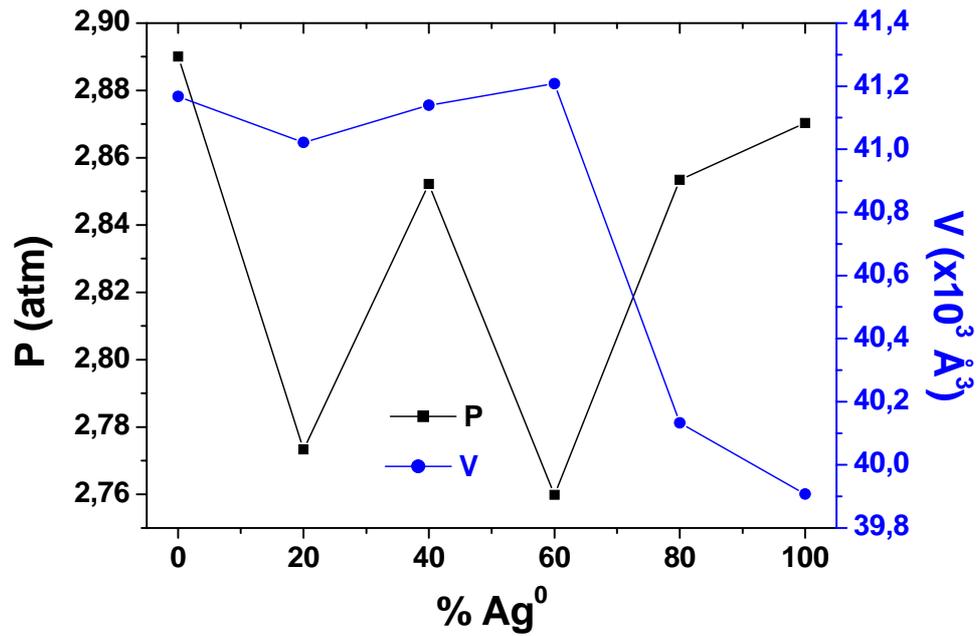


Figura 4.33: Pressão (P) e Volume (V) versus o percentual de prata reduzida (% Ag<sup>0</sup>) no sistema durante o tratamento térmico em 280°C para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.

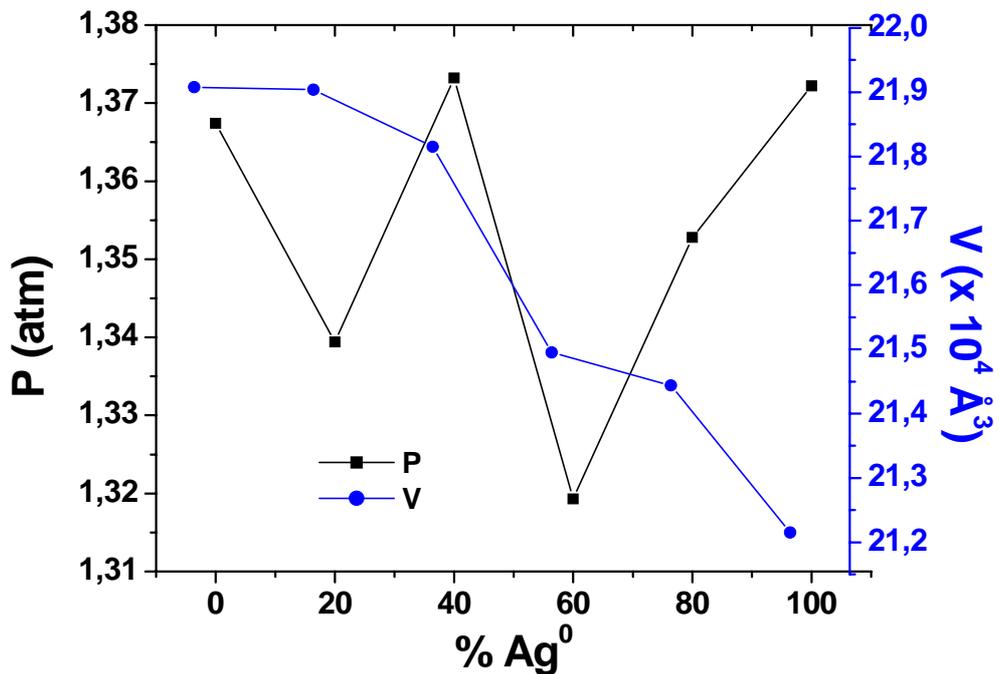


Figura 4.34: Pressão (P) e Volume (V) versus o percentual de prata reduzida (% Ag<sup>0</sup>) no sistema durante o tratamento térmico em 280°C para uma caixa de simulação contendo 10108 íons.

Analisando as RDFs durante o processo de redução da prata em 280°C, observamos que poucas modificações ocorrem nas esferas de coordenação dos íons formadores do vidro oxifluoreto,  $\text{Pb}^{2+}\text{-Ag}^+$ , na Figura 4.35,  $\text{F-}\text{Ag}^+$ , na Figura 4.36,  $\text{Ge}^{4+}\text{-}\text{Ag}^+$ , na Figura 4.37,  $\text{O}^{2-}\text{-}\text{Ag}^+$ , na Figura 4.38. Para determinar a real ação da redução da prata sobre as esferas de coordenação formada pelos pares de íons formadores da matriz do vidro oxifluoreto, faz-se necessário um estudo sistemático envolvendo diferentes concentrações de  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

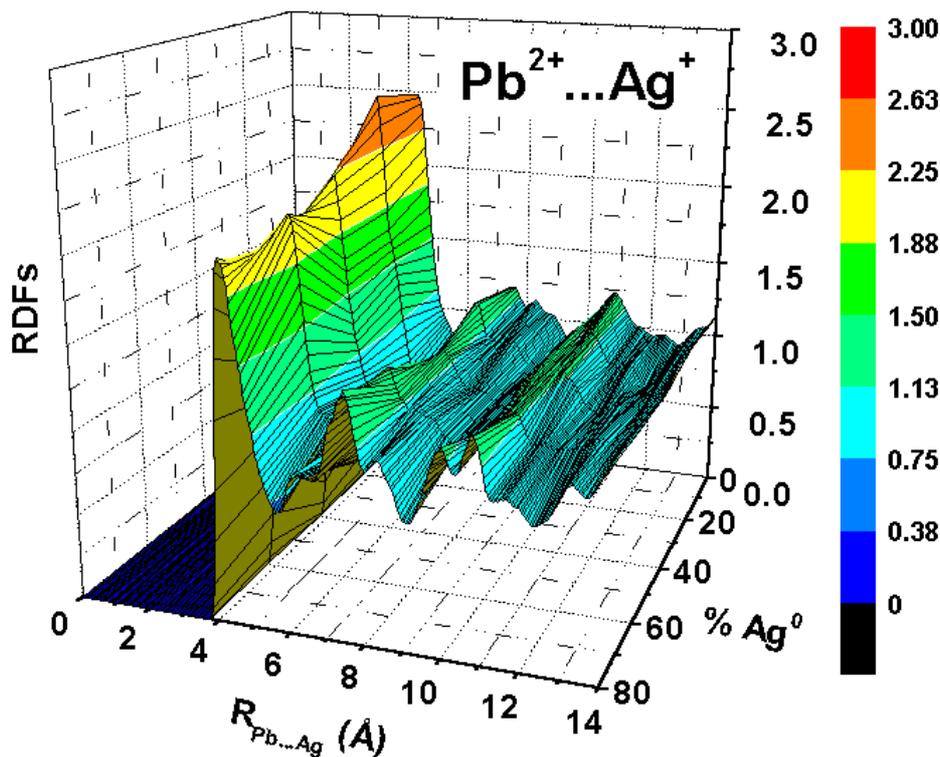


Figura 4.35: RDF do par de íons  $\text{Pb}^{2+}\text{-}\text{Ag}^+$  em função da distância interiônica e do percentual de prata reduzida no sistema ( $\% \text{Ag}^0$ ) durante o tratamento térmico em 280°C para o sistema com 1982 íons.

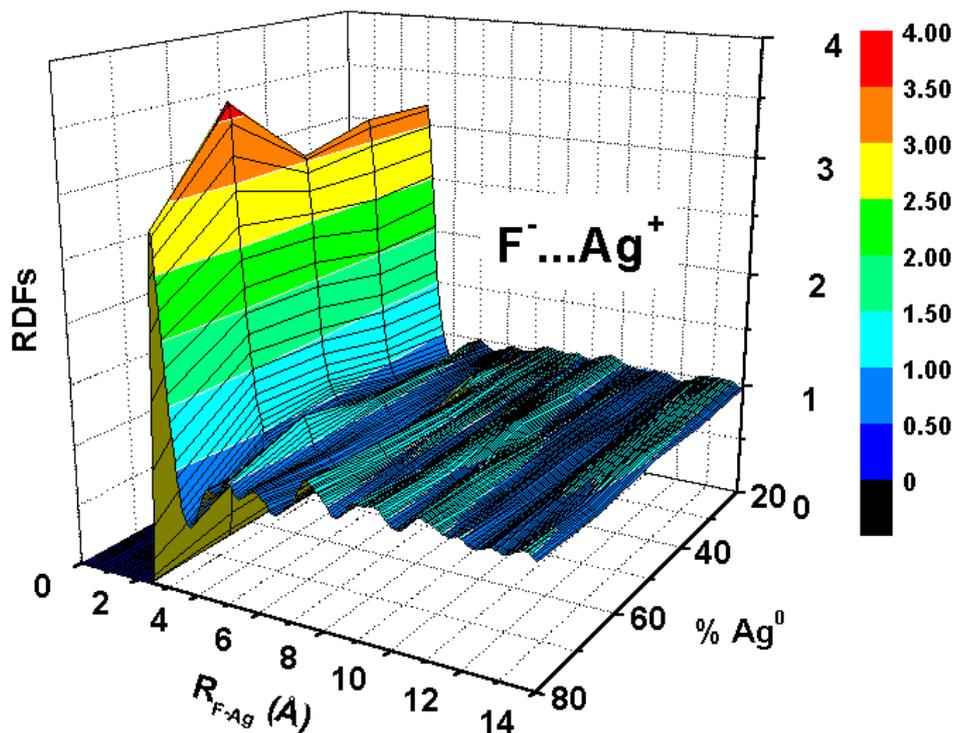


Figura 4.36: RDF do par de íons  $F^{-} \dots Ag^{+}$  em função da distância interiônica e do percentual de prata reduzida no sistema ( $\% Ag^0$ ) durante o tratamento térmico em  $280^{\circ}C$  para o sistema com 1982 íons.

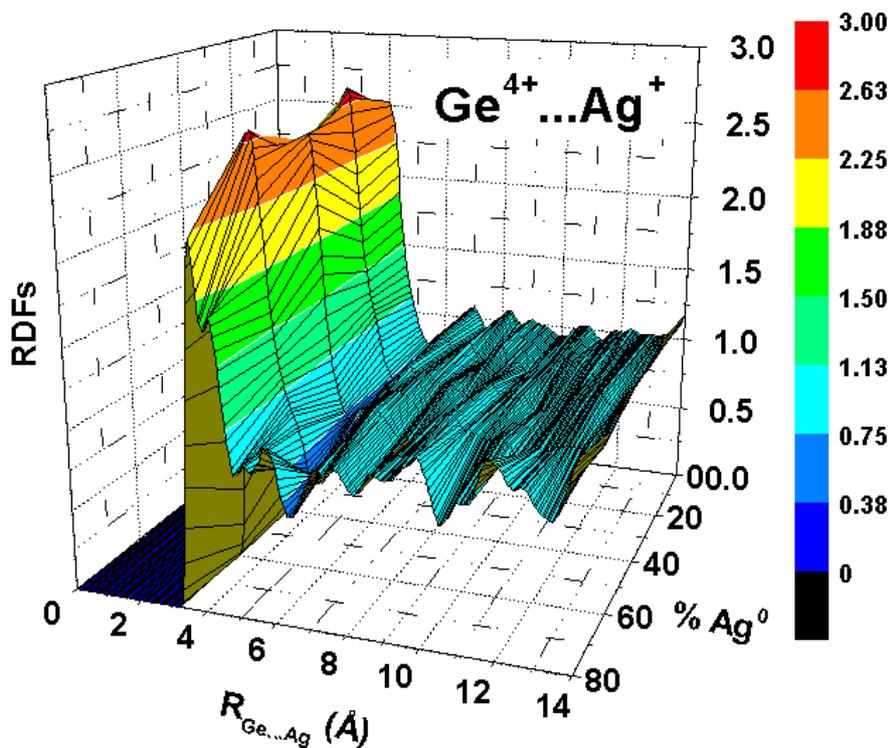


Figura 4.37: RDF do par de íons  $Ge^{4+} \dots Ag^{+}$  em função da distância interiônica e do percentual de prata reduzida no sistema ( $\% Ag^0$ ) durante o tratamento térmico em  $280^{\circ}C$  para o sistema com 1982 íons.

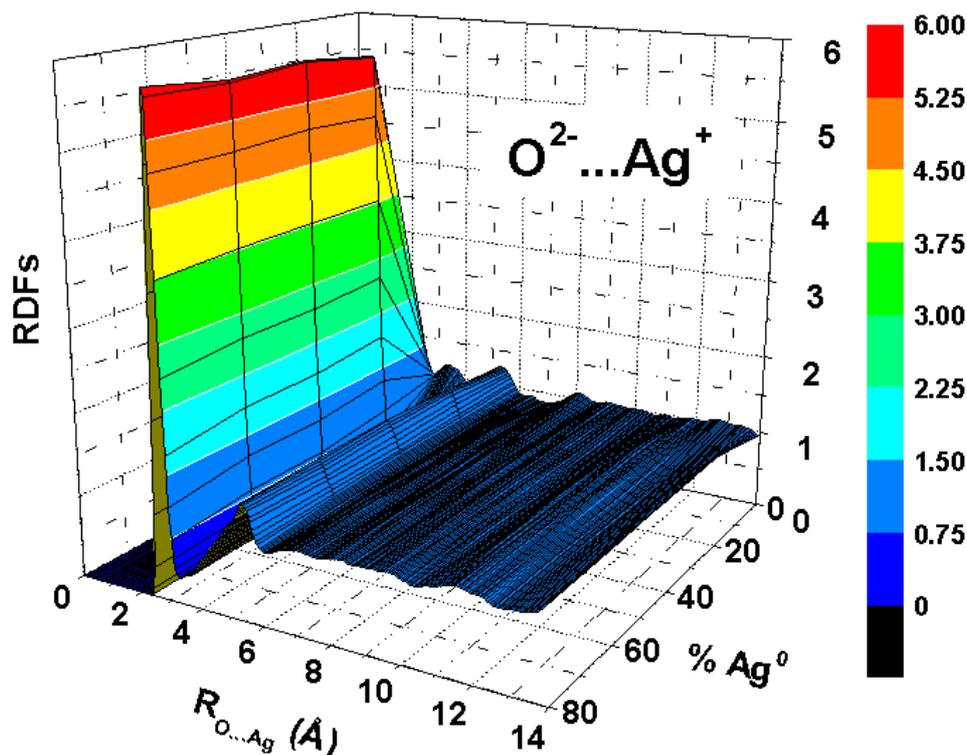


Figura 4.38: RDF do par de íons  $O^{2-}\text{-}Ag^{+}$  em função da distância interiônica e do percentual de prata reduzida no sistema ( $\% Ag^0$ ) durante o tratamento térmico em  $280^{\circ}C$  para o sistema com 1982 íons.

Um fato interessante ocorre na estimativa do número de coordenação para os sistemas de 1982 e 10108 íons, onde a “coordenação seletiva” é mantida à medida redução está ocorrendo, como vemos nas Tabelas 4.9 e 4.10, inclusive com valores muito próximos aos dos mesmos sistemas antes da redução da prata, como observamos se compararmos com as Tabelas 4.6 e 4.7. Isto mostra que a redução da prata pouco influencia as esferas de coordenação dos íons do vidro.

Este fato pode ser confirmado pela análise do módulo da diferença das estimativas dos números de coordenação entre os íons para o sistema com 10108 íons, antes do tratamento térmico e durante do tratamento térmico, encontrado na Tabela 4.11. Onde observamos a manutenção da “coordenação seletiva” e que a redução da prata praticamente não altera as esferas de coordenação dos íons.

Tabela 4.9: Estimativa dos Números de Coordenação dos Íons durante o tratamento térmico em 280°C para uma caixa de simulação contendo 1982 íons com 80% de Ag<sup>0</sup>.

	Pb <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Ge <sup>4+</sup>	O <sup>2-</sup>	Ag <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ag <sup>0</sup>
Pb <sup>2+</sup>	2,92	2,21	2,37	1,60	2,33	2,69	4,08
F <sup>-</sup>	--	1,08	2,07	1,33	1,92	4,46	2,15
Ge <sup>4+</sup>	--	--	1,85	4,61	2,29	1,76	3,16
O <sup>2-</sup>	--	--	--	2,01	1,22	2,54	2,53
Ag <sup>+</sup>	--	--	--	--	2,12	3,17	2,62
Al <sup>3+</sup>	--	--	--	--	--	1,50	1,58
Ag <sup>0</sup>	--	--	--	--	--	--	10,21

Tabela 4.10: Estimativa dos Números de Coordenação dos Íons durante o tratamento térmico em 280°C para uma caixa de simulação contendo 10108 íons com 80% de Ag<sup>0</sup>.

	Pb <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Ge <sup>4+</sup>	O <sup>2-</sup>	Ag <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ag <sup>0</sup>
Pb <sup>2+</sup>	2,76	2,51	2,39	1,59	3,08	2,76	4,11
F <sup>-</sup>	--	1,01	2,12	1,37	2,56	4,32	2,58
Ge <sup>4+</sup>	--	--	1,96	4,87	3,27	1,73	2,98
O <sup>2-</sup>	--	--	--	2,15	1,57	2,77	2,24
Ag <sup>+</sup>	--	--	--	--	2,13	3,03	2,00
Al <sup>3+</sup>	--	--	--	--	--	2,50	2,40
Ag <sup>0</sup>	--	--	--	--	--	--	12,48

Tabela 4.11: Módulo da diferença entre estimativa dos Números de Coordenação dos Íons antes e durante o tratamento térmico em 280°C para uma caixa de simulação contendo 10108 íons com 80% de Ag<sup>0</sup>.

	Pb <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>	Ge <sup>4+</sup>	O <sup>2-</sup>	Ag <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>
Pb <sup>2+</sup>	0,21	0,10	0,08	0,01	0,01	0,05
F <sup>-</sup>	--	0,01	0,01	0,00	0,15	0,22
Ge <sup>4+</sup>	--	--	0,02	0,07	0,12	0,01
O <sup>2-</sup>	--	--	--	0,02	0,28	0,05
Ag <sup>+</sup>	--	--	--	--	0,44	0,13
Al <sup>3+</sup>	--	--	--	--	--	0,04

Para o sistema com 1982 íons, quando o percentual de prata reduzida atinge o valor igual ou superior a 40%Ag<sup>0</sup>, os átomos de prata passam a ter valores de coeficiente de difusão aproximadamente iguais a 10 vezes o valor do coeficiente de difusão dos íons flúor (F<sup>-</sup>), como vemos na Figura 4.39. Estas mesmas observações são mantidas quando o sistema tem 10108 íons, como apresentado na Figura 4.40.

Isto mostra que o coeficiente dos átomos de prata é cerca de 10 vezes maior do que os íons fluoreto independente do número de íons na caixa de simulação, o que é um fato inédito na literatura<sup>184,185,186</sup>.

---

<sup>184</sup> S. R. Santana, F. S. L. Borba, G. G. Pedrosa, P. A. Santa-Cruz, R. L. Longo, *J. Comp. Aided Mater. Design* (2006) In Press

<sup>185</sup> F. S. L. Borba, S. R. Santana, R. L. Longo, *J. Comp. Aided Mater. Design* (2006) In Press

<sup>186</sup> F. de S. L. Borba, R. L. Longo, “*Estudo por Simulações Computacionais de Dinâmica Molecular das Propriedades do Vidro 60GeO2-40PbF2 e da Difusão de Partículas Neutras nesta Matriz*”, **Monografia de Graduação**, Departamento de Química Fundamental, UFPE (2005)

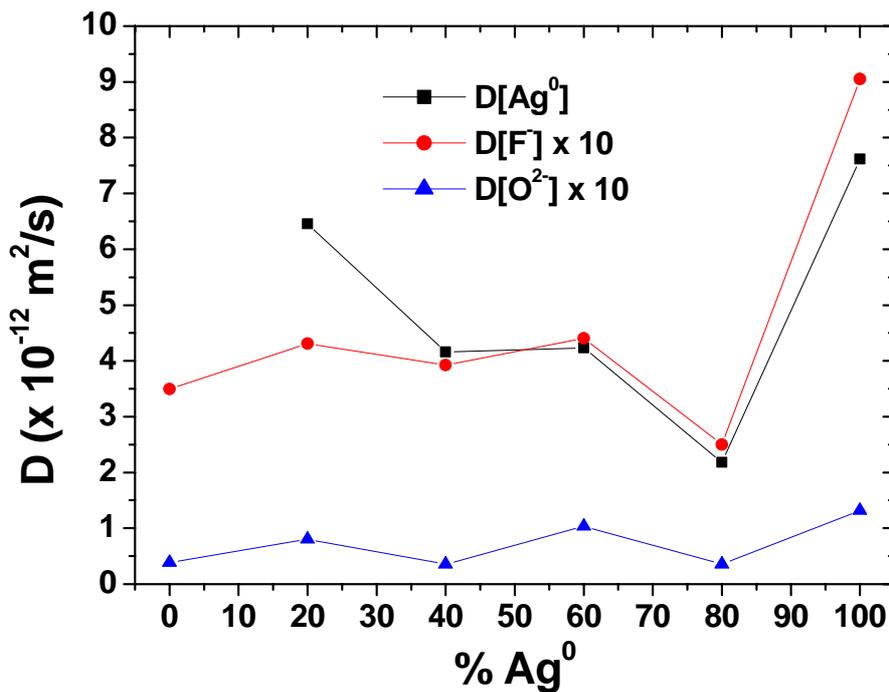


Figura 4.39: Coeficiente de Difusão dos Íons F<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup> e Ag<sup>0</sup> em função do percentual de prata reduzida no sistema (%Ag<sup>0</sup>) durante o tratamento térmico em 280°C para uma caixa de simulação contendo 1982 íons.

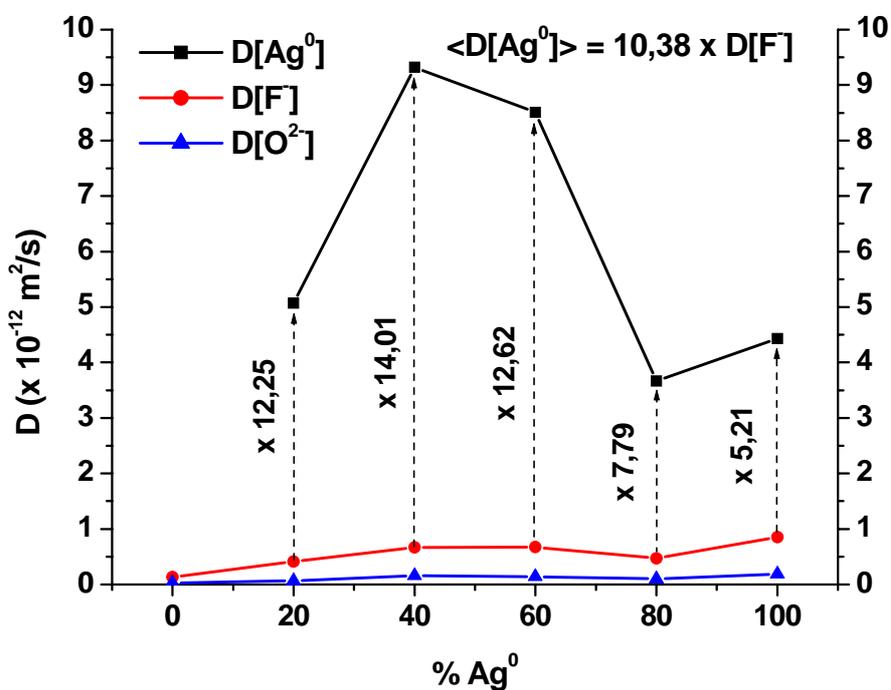


Figura 4.40: Coeficiente de Difusão dos Íons F<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup> e Ag<sup>0</sup> em função do percentual de prata reduzida no sistema (%Ag<sup>0</sup>) durante o tratamento térmico em 280°C para uma caixa de simulação contendo 10108 íons. As linhas pontilhadas indicam quantas vezes o D[Ag<sup>0</sup>] é maior do que o D[F<sup>-</sup>], e no canto superior direito temos o seu valor médio.

## 4.6 Simulações com o Modelo Empírico Vítreo Considerando a Superfície

A simulação computacional de filmes ou superfícies envolve uma geometria especial denominada *slab*, a qual consiste em simetria translacional bi-dimensional (XY, por exemplo) e tamanho finito (Z, por exemplo). O tratamento das interações de longo alcance pelo método de Ewald para a geometria *slab* apresenta inúmeras dificuldades e não está implementado nos programas disponíveis. Logo, o método de campo de reação torna-se a única alternativa. Contudo, este método depende de dois parâmetros, a saber, o raio da cavidade e a constante dielétrica do meio contínuo e homogêneo.

Em busca do menor erro percentual, segundo a equação (3.39), aumentamos o tempo de equilíbrio e aquisição do protocolo de simulação. Os resultados estão ilustrados na Figura 4.41, em que, quando empregando 300.000 fs de equilíbrio e 400.000 fs de aquisição conseguimos o valor 40 para a constante dielétrica com um erro percentual de aproximadamente 13%.

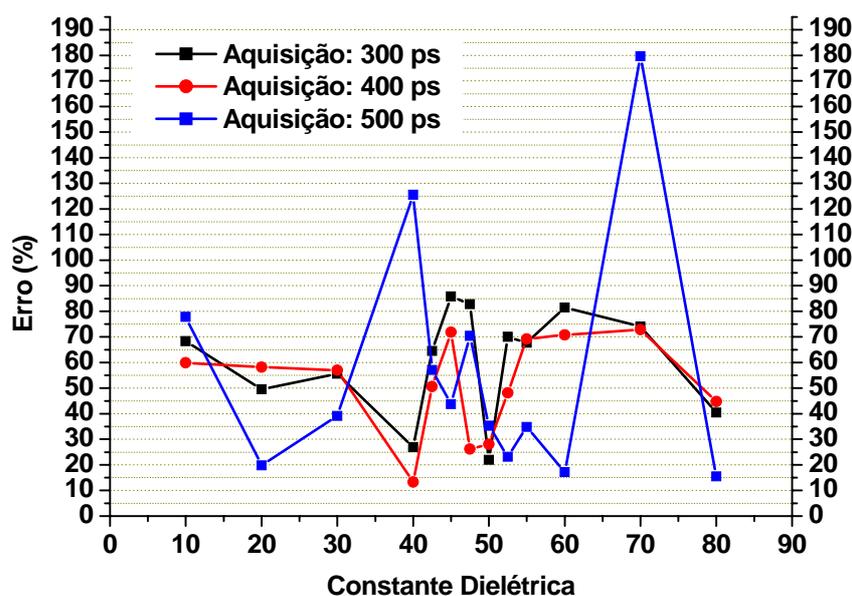


Figura 4.41: Dependência do erro percentual médio do coeficiente de difusão dos íons  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Ge}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$  com a constante dielétrica do método de campo de reação em relação ao método de Ewald. Protocolo: 1982 íons, em  $280^\circ\text{C}$ , ensemble NPT, tempo de equilíbrio de 300 ps e passo temporal de 1 fs para diferentes tempos de aquisição.

Utilizando o valor da geometria *slab* inicial apresentada na Figura 4.42, com o protocolo de 300 ps para a equilíbrio e 400 ps de aquisição em passos de 1fs, notamos que após o término da simulação de MD o programa DLPOLY nos retornou a caixa de simulação apresentada na Figura 4.43, porém o volume não permaneceu constante.

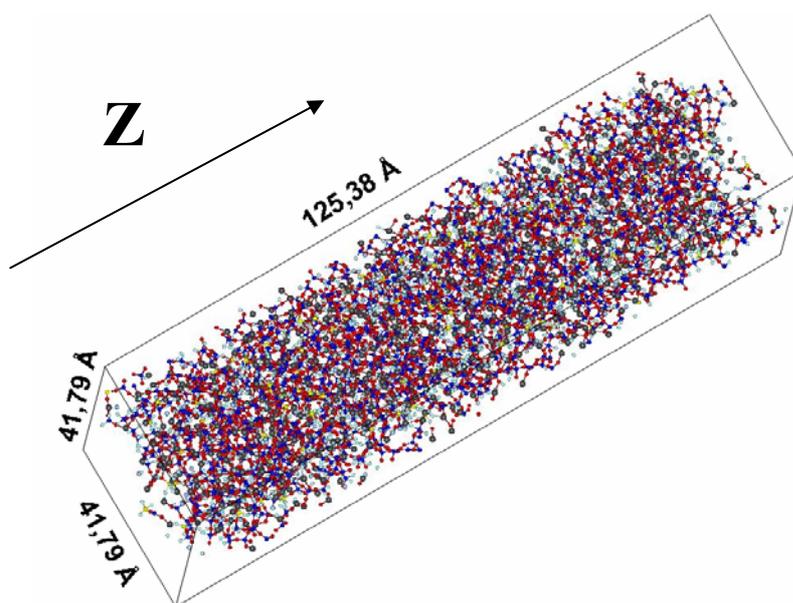


Figura 4.42: Estrutura inicial da caixa de simulação com 10108 íons usando um ensemble NVT com o método de campo de reação com  $\epsilon = 40$  em 280°C. A seta indica o eixo Z.

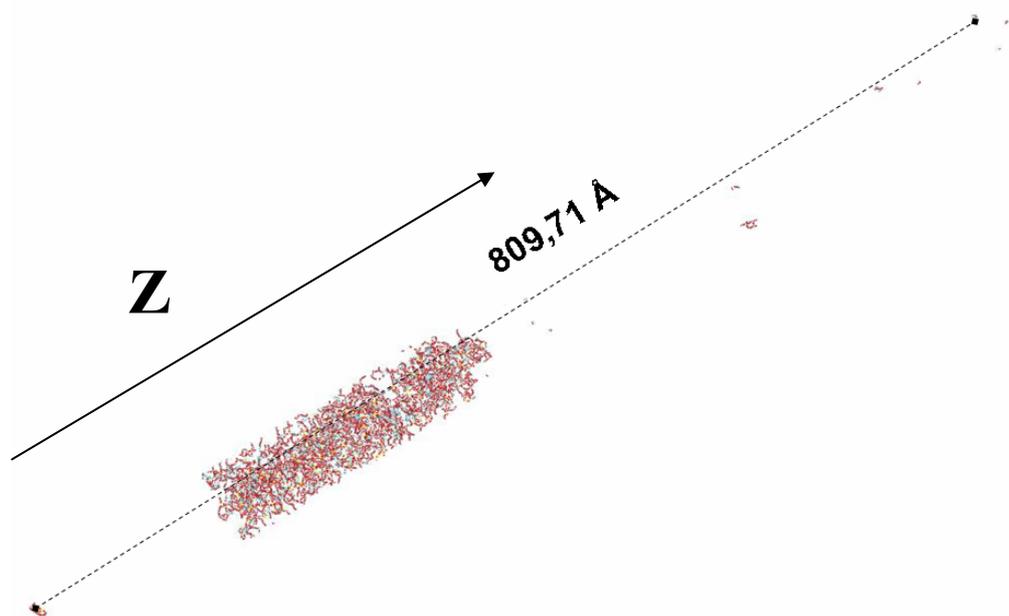


Figura 4.43: Estrutura final da caixa de simulação com 10108 íons usando um ensemble NVT com o método de campo de reação com  $\epsilon = 40$  em 280°C. A seta indica o eixo Z.

Este problema está associado ao protocolo de simulação, pois não conseguimos equilibrar as forças do sistema, gerando assim esta inconsistência no volume.

Solucionamos este problema da seguinte forma: i) inicialmente empregamos condições periódicas de contorno ortorrômbicas tridimensionais para equilibrar o volume num ensemble NVT, com 200.000 fs de estabilização seguido de 200.000 fs de aquisição; ii) para equilibrar pressão, a

última caixa da simulação NVT anterior foi utilizada como a caixa inicial para a simulação utilizando agora um ensemble NPT com o mesmo procedimento de equilíbrio e aquisição acima descrito; iii) a última caixa da simulação anterior NPT foi utilizada como a caixa inicial num ensemble NVT, empregando as condições periódicas em duas dimensões (geometria *slab*) e com o método de campo de reação ( $\epsilon = 40$ ). A partir deste *slab* equilibrado reduzimos toda a prata iônica em prata metálica, supondo a oxidação dos íons fluoreto, como empregada no *Modelo Empírico Vítreo*; iv) empregamos novamente o procedimento anterior com o mesmo protocolo citado acima, e obtivemos um *slab* equilibrado com 100% de  $\text{Ag}^0$ .

Os coeficientes de difusão dos íons e dos átomos de prata no *slab* estão mostrados na Tabela 4.12. Podemos observar que coeficiente de difusão dos  $\text{Ag}^0$  é 13 vezes maior do que o coeficiente de difusão dos íons fluoreto ( $\text{F}^-$ ), que é um dos íons que mais se difunde na caixa e esta de acordo com os valores encontrados no *Modelo Empírico Vítreo*.

**Tabela 4.12:** Coeficientes de difusão de íons e  $\text{Ag}^0$  numa caixa de simulação *slab* com 100%  $\text{Ag}^0$  num sistema com 10108 íons, empregando um campo de reação com  $\epsilon = 40$  em  $280^\circ\text{C}$ .

Íon	D [ $\times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ]
$\text{Pb}^{2+}$	1,82
$\text{F}^-$	4,40
$\text{Ge}^{4+}$	0,824
$\text{O}^{2-}$	0,936
$\text{Ag}^0$	58,0
$\text{Al}^{3+}$	1,53

Agregados de prata com vários tamanhos foram encontrados no sistema com a geometria *slab*, em que estes agregados na última caixa de simulação estão ilustrados na Figura 4.44, onde o maior deles contém nove átomos de prata, e está ilustrado na Figura 4.45.

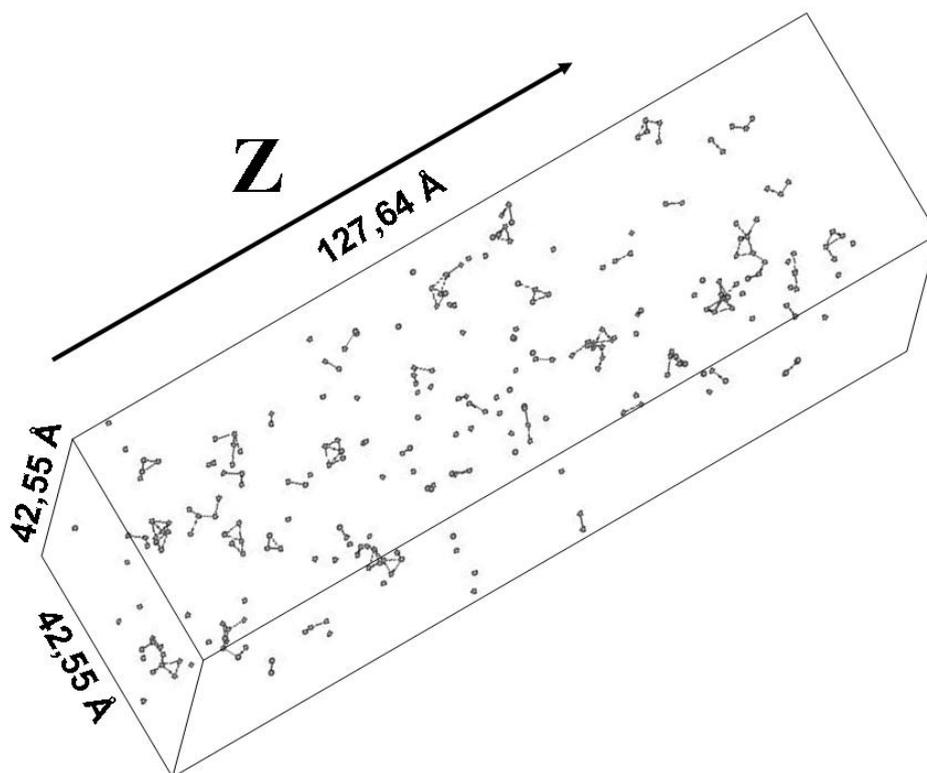


Figura 4.44: Agregados de prata encontrados na ultima caixa da geometria *slab* para o ensemble NVT, utilizando o método campo de reação com  $\epsilon = 40$  num sistema com 10108 espécies em 280°C.

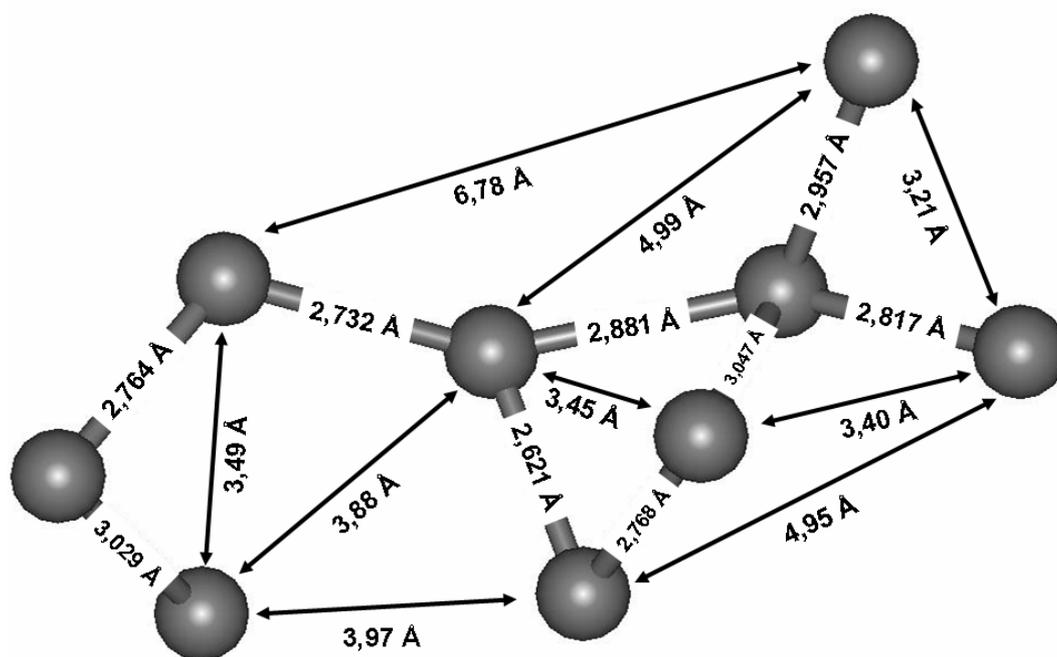


Figura 4.45: Maior agregado contendo nove átomos de prata um sistema com 10108 espécies numa caixa de simulação do tipo *slab*, empregando o método campo de reação com  $\epsilon = 40$  em 280°C.

Na Figura 4.46, apresentamos em forma de histograma a frequência média dos átomos de prata na direção Z durante 200 ps em intervalos de 20 ps, partindo da origem da caixa de simulação em direção à superfície. Podemos observar que a partir de 1/3 da caixa de simulação em relação à origem, há uma tendência crescente do número de átomos de prata aumentar a medida que nos aproximamos da superfície. Outro fato interessante é que no restante 2/3 da caixa de simulação encontramos cerca de 60% dos átomos de prata do sistema.

Assim, segundo a Tabela 4.12 e a Figura 4.46, as átomos de  $\text{Ag}^0$  difunde-se sobre a matriz vítrea em direção a superfície, com um coeficiente de difusão 13 vezes maior do que os íons fluoreto contidos no vidro, que são os íons que mais difundem no material, e possivelmente, dando origem a filme de prata observado experimentalmente.

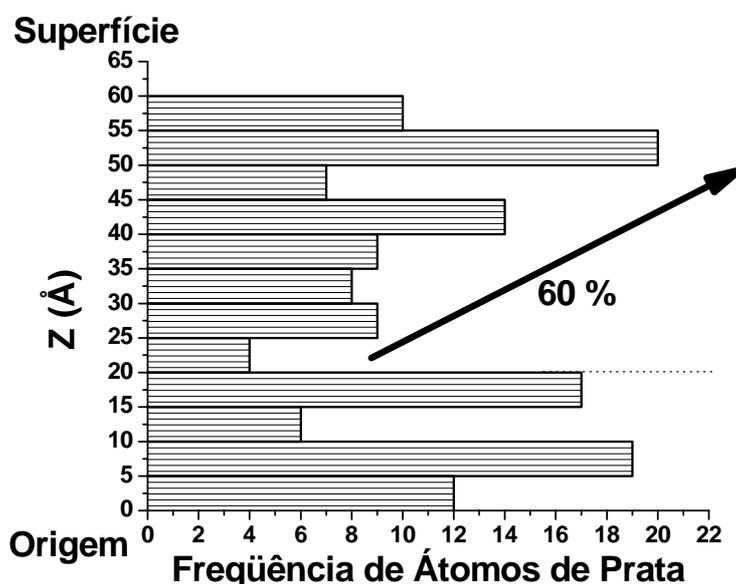


Figura 4.46: Frequência média dos átomos de prata em função do eixo Z num sistema com 10108 espécies numa caixa de simulação do tipo do *slab*, durante 200 ps em intervalos de 20 ps em relação à origem em  $X = 0$ ,  $Y = 0$  e  $Z = 0$ , no centro da caixa, em  $280^\circ\text{C}$ .

## 5. CONCLUSÕES

O *Modelo Quântico dos Pares Isolados* utilizado para o cálculo do potencial de interação interiônica apresentou problemas no ajuste do potencial de Buckingham (parte não Coulômbica) devido à transferência de carga entre os íons, o que impossibilitou o ajuste do potencial considerando as cargas iônicas iguais às valências dos íons isolados. Além disso, o íon  $O^{2-}$  isolado é instável com relação à dissociação  $O^- + e^-$ . Na tentativa de corrigir estes problemas, foi proposto o *Modelo Quântico dos Pares em Ambiente Iônico* que inclui os efeitos da matriz iônica através de cargas pontuais. Apesar de corrigir alguns problemas do modelo anterior, ele apresenta uma dependência não física com a posição que o par iônico ocupa dentro da caixa contendo os íons da matriz. Esta dependência pode estar relacionada com o arquivo de entrada do programa utilizado ou com o tamanho finito da simulação da matriz iônica utilizada.

O *Modelo Empírico com Cargas Parciais* é inviável por superestimar as forças de interação entre os pares de íons impossibilitando a equilibração do sistema, quando se utilizam cargas iônicas iguais às valências dos íons. Como não existem modelos adequados para a obtenção destas cargas parciais, tal modelo tornou-se inadequado para a simulação da matriz vítrea de interesse.

O *Modelo Empírico Cristalográfico* é muito promissor, pois os parâmetros reproduzem adequadamente as estruturas experimentais, contudo, tornou-se inviável devido ao longo tempo utilizado no processo de otimização sequencial do potencial de interação para o conjunto de estruturas selecionadas.

No *Modelo Empírico Vítreo* a condição de um ensemble NPT é satisfeita, pois a pressão e a densidade atingem valores próximos aos obtidos em laboratórios, em que, por exemplo, a pressão apresenta uma variação de somente 0,2 atm no intervalo de temperatura estudado. Estes resultados são encorajadores e adequados para a utilização deste potencial para explorar as propriedades estruturais e dinâmicas do vidro de germanato fluoreto de chumbo contendo óxidos de alumínio e de prata.

Estruturalmente, o vidro apresentou coordenação seletiva dos cátions pelo óxido ou fluoreto. Estes resultados independem do número de íons no sistema e ou do percentual de prata reduzida, indicando a adequação do protocolo de simulação utilizado.

A hipótese de redução da prata pela oxidação dos íons fluoreto parece ser adequada, pois se observaram agregados de prata com até 7 átomos para o sistema com 1982 íons, e com até 9 átomos para o sistema com 10108 íons.

Foi possível estimar a distância de equilíbrio de 3,08 Å para o par  $\text{Ag}^0\text{-Ag}^0$ , e com base nesta, foi possível fazer uma estatística dos agregados, em que durante 200 ps em média grande parte dos átomos de prata não formam agregados ou formam dímeros. Estes resultados concordam com os estudos da matriz  $\text{PbF}_2\text{-GeO}_2$  em que íons de chumbo foram transformados em partículas neutras, permitindo que determinássemos a influência do tamanho da partícula neutra sobre o seu coeficiente de difusão. Claramente, o aumento do tamanho da partícula neutra faz o seu coeficiente de difusão diminuir drasticamente, sugerindo que átomos ou dímeros seriam os responsáveis pela formação do filme na superfície, e que a formação de agregados poliatômicos ficariam retidos no seio da matriz.

O coeficiente de difusão dos átomos de prata é cerca de 10 vezes maior do que os íons fluoreto, e este fato independe do número de íons do sistema. Deste modo, sugerimos que este alto coeficiente de difusão, permitirá a sua migração para a superfície, levando à formação do filme observado experimentalmente.

No *Modelo Empírico Vítreo Considerando a Superfície* conseguimos observar que o coeficiente de difusão dos átomos de prata é cerca de 13 vezes maior do que íons fluoreto, havendo a ocorrência de agregados com até 9 átomos de prata. Observou-se ainda que existe uma maior concentração de átomos próximos à superfície, sugerindo que migração para a superfície deve ser espontânea, sendo que um gradiente de temperatura deva apenas acelerar este processo de migração.

## 6. PERSPECTIVAS

1) Aprimorar a descrição da estrutura eletrônica dos pares de íons e empregar a metodologia GSA no ajuste dos parâmetros do potencial de Buckingham para corrigir o *Modelo Quântico dos Pares Isolados*.

Resultados Esperados:

- a) Diminuição nos erros estatísticos na determinação dos parâmetros do modelo de pares isolados.
- b) Inclusão dos efeitos da blindagem devido à atmosfera iônica da matriz vítrea na descrição do potencial de curto alcance.
- c) Incluir a polarizabilidade dos ânions e refinamento na interação de curto alcance para os cátions
- d) Diferenciação dos íons  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Ge}^{4+}$ , e dos íons  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Pb}^{2+}$  e seus efeitos na difusão e estrutura.

2) Aprimorar a descrição da estrutura eletrônica dos pares de íons e empregar a metodologia GSA no ajuste dos parâmetros do potencial de Buckingham para corrigir o *Modelo Empírico Cristalográfico*.

Resultados Esperados:

- a) Rápida obtenção de parâmetros mais realísticos para os potenciais de interação

3) Modelar outros mecanismos de conversão da prata iônica em prata atômica

Resultados Esperados:

- a) Descrição mais efetiva dos mecanismos de formação do filme de prata.

4) Realizar um estudo semelhante substituindo a prata por ouro.

Resultados Esperados:

- a) Verificar a formação de agregados e do perfil de concentração de  $\text{Au}^0$  em direção à superfície, além dos efeitos sobre a difusão e a estrutura da matriz.