UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Estudo de Dinâmica Molecular do
 Ag_2Se em suas fases líquida e
sólida

Yvone Maria Mascarenhas Hornos

Tese apresentada ao Instituto
de Física e Química de São
Carlos, USP, para obtenção do
título de Doutor em Ciências
Física Básica.

Orientador: Prof. Dr. Oscar Hipólito

192/1986/89
[Redacted]
[Redacted]

OK

São Carlos - São Paulo

1 9 8 9

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____
Yvone Maria Mascarenhas Hornos APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO,
EM 03 DE julho DE 1989

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Oscar Hipólito (orientador)

Prof. Dr. Nestor Felipe Caticha Alfonso

Prof. Dr. Antonio Caliri

Prof. Dr. Luiz Carlos Gomide de Freitas

Prof. Dr. Gilberto Medeiros Kremer

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer as minhas filhas , Yara e Janaina pelo amor , carinho e paciência durante todo o período de meu doutoramento.

Ao meu marido, Jose Eduardo, pela minha formação, pelo constante incentivo, interesse e compreensão.

A minha mãe, Yvonne por todo apoio e carinho recebido durante este projeto e sempre.

Ao Prof. Oscar Hipólito por propiciar este estudo e intercambio.

Aos Drs. Prvia Vashishta e Rajiv Kalia pela estadia no Argonne National Laboratory.

A Giomai A. Antonio e Jose P. Rino pela colaboração e discussões neste trabalho.

A FAPESP pela bolsa recebida e a CAPES pelo financiamento de minha estadia junto ao ANL.

ÍNDICE

LISTA DE ILUSTRAÇÕES E TABELAS	I
RESUMO E ABSTRACT	III

PARTE I . O MÉTODO DE DINÂMICA MOLECULAR

I.1 INTRODUÇÃO	1
I.2 SIMULAÇÃO DE SISTEMAS CLÁSSICOS	5
I.3 SIMULAÇÃO COM GRAUS DE LIBERDADE QUÂNTICOS	18
I.4 CONCLUSÕES	24
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25

Parte II. ESTUDO DO Ag_2Se EM SUAS FASES SUPERIÔNICA E LÍQUIDA

II.1 INTRODUÇÃO	26
II.2 PROPRIEDADES GERAIS DO Ag_2Se	31
II.3 POTENCIAL EFETIVO E CÁLCULOS DE DINÂMICA MOLECULAR	34
II.4 CORRELAÇÕES ESTRUTURAIS E DINÂMICAS NA FASE SUPERIÔNICA	41
II.5 CORRELAÇÕES ESTRUTURAIS E DINÂMICAS NA FASE LÍQUIDA	77
II.6 CONCLUSÕES	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

LISTA DE ILUSTRAÇÕES E TABELAS

FIGURA 1. Potencial interpartículas...	39
FIGURA 2. Energia total por partícula versus Temp.	40
FIGURA 3. Função de distribuição parcial de pares ...	42
FIGURA 4. Distribuição angular de ligação	46
FIGURA 5. Representação da rede BCC de Se...	47
FIGURA 6. Fator de estrutura parcial versus Temp.	57
FIGURA 7. Intensidade dos picos de Bragg...	60
FIGURA 8. Fatores de estrutura parciais ao longo de $(h,1,0)$	62
FIGURA 9. Fatores de estrutura parciais ao longo de $(1.6.k,0)$	64
FIGURA 10. Fatores de estrutura para neutrons e raio-X ao longo de $(h,1,0)$	65
FIGURA 11. Fatores de estrutura para neutrons e raio-X ao longo de $(h,1,0)$ em função da temperatura	67
FIGURA 12. Função de auto correlação de velocidades e densidade de estados para os Se	69
FIGURA 13. Função de auto correlação de velocidades e densidade de estados para as pratas	71
FIGURA 14. Dependência com a temperatura do coeficiente de auto difusão	72
FIGURA 15. Função de correlação corrente corrente	75
FIGURA 16. Função distribuição de pares para a fase líquida	78

RESUMO

Estudamos das propriedades estruturais, dinâmica de uma partícula e transporte de carga em Ag_2Se superiônico e líquido usando o método de Dinâmica Molecular. Os calculos se baseiam no uso de um potencial interiônico efetivo no qual os ions interagem através da interação Coulombiana, repulsão central e carga-dipolo devido a alta polarizabilidade eletrônica dos ions de selenio. Na fase superiônica os ions prata difundem-se através da rede estavel BCC de ions de selenio. Correlações estruturais e dinâmicas são estudadas em cinco temperaturas diferentes na fase superiônica e três temperaturas na fase líquida. Nossos resultados são comparados a resultados experimentais ,quando estes são disponiveis. Obtemos uma boa concordância para a dependência com a temperatura da constante de difusão da Ag e para a razão de Havens na fase superiônica. O espalhamento difuso de neutrons ou raio-X é calculado e estudado em detalhe nas vizinhanças de $q_0 = (1.0, 1.0)$. Mostramos que o disco de intensidade anisotrópica observado é inteiranemente devido ao movimento coletivo dos ions de prata. Para a fase líquida nossos resultados para o fator de estrutura estático para neutrons são comparados com os resultados experimentais de Susman et. al. com boa concordância.

ABSTRACT

We study the structural, single-particle dynamics, and charge transport in superionic and molten Ag_2Se using the method of molecular dynamics. The calculations are based on a model interionic potential in which the ions interact through Coulomb interaction, steric repulsion and charge-dipole interaction due to the large electronic polarizability of the selenium ions. In the superionic phase the Ag diffuse through a stable bcc lattice of Se atoms. Structural and dynamical correlations are studied at five temperatures in the superionic phase and three temperatures in the molten phase. Our results are compared with experimental data whenever these are available. The calculated temperature dependence of the self diffusion constant of silver and the Haven's ratio in the superionic phase are in very good agreement with the experimental results. Difuse neutron and X-ray scattering are calculated and investigated in detail in the vicinity of $\mathbf{q}_0 = (1.6, 1, 0)$. It is shown that the anisotropic disk intensity arises entirely due the the collective motions of silver ions. In the molten phase the calculated neutron structure factor is compared directly with the neutron diffraction experiment of Susman et al. also with very good agreement.

PARTE I. O MÉTODO DE DINÂMICA MOLECULAR

I.1 INTRODUÇÃO

Nas últimas duas décadas presenciemos um crescente interesse em simulações numéricas^{1,2}. Técnicas como Monte Carlo (MC) e Dinâmica Molecular (DM) passaram a ser amplamente utilizadas em uma variedade de áreas tais como química, biologia, astrofísica, física de altas energias, mecânica estatística, sistemas sólidos líquidos e gases e outros.

A ideia de que o conjunto de algumas centenas de partículas interagentes possam fornecer um bom modelo para o estudo das propriedades estruturais e dinâmicas de um sistema físico, líquido ou sólido, é hoje bem estabelecida. Esses modelos contribuem para o entendimento das propriedades da matéria em termos de forças interatômicas e estruturas locais. Nesta tese estamos interessados no uso da técnica de DM para determinar as propriedades "atômicas" do sistemas em um ambiente térmico. Os métodos de DM e MC tem a vantagem de poder estudar todas as propriedades do sistema em equilíbrio térmico e mesmo fora deste. Podemos também estudar o sistema a temperaturas arbitrárias, não nos restringindo a temperaturas próximas de zero onde pequenas oscilações e deformações são assumidas. Simulações de DM e MC são

particularmente efetivas no entendimento de processos que são difíceis de analisar por teorias analíticas como por exemplo fusão, solidificação, cinética da difusão, etc. Quando discutimos essas simulações é importante lembrarmos que elas são realizadas com intuito de complementar e não substituir as teorias ou experiências. A sua importância reside na capacidade de reproduzir um comportamento macroscópico sob condições precisas e controladas que podem ser variadas pelo investigador. Esse procedimento permite a obtenção de informação detalhada de fenômenos complexos onde processos competitivos ocorrem e não há outra maneira de separá-los.

O objetivo básico de DM e MC é observar a evolução do sistema modelo através do movimento das partículas individuais. Devido a interação entre as partículas, o sistema é capaz de manter equilíbrio mecânico e termodinâmico, e no caso de perturbações externas o sistema responde evoluindo para uma nova configuração de equilíbrio. A diferença essencial entre as duas técnicas de simulação, DM e MC, está na natureza da evolução do sistema. Com dinâmica molecular as trajetórias do sistema, no espaço de fase, são determinadas pela mecânica de Newton, enquanto que em Monte Carlo o sistema evolui com uma dinâmica estocástica mesmo sendo a energia do sistema especificada e sua Hamiltoniana conhecida. Estas diferenças são irrelevantes se somente as propriedades estruturais de equilíbrio são objetivadas, mas se estamos interessados em propriedades dinâmicas as duas técnicas podem levar a resultados diferentes.

O primeiro estudo de DM foi feito por Alder³ em 1957 usando

esferas duras e potenciais descontínuos e limitados, a implementação de DM para potenciais contínuos foi feita por Rahman¹⁶ em 1964 para fluidos. Deste então têm sido usado em DM os mais variados potenciais desde a interação Coulombiana simples até potenciais efetivos com termos de carga, dipolo e quadrupolo, repulsões de curto alcance tipo $1/r^{12}$, interação logarítmica, etc.

Mais recentemente a técnica de DM convencional (ensemble microcanônico (N, V, E)) vem sendo estendida de modo a englobar o estudo de sistemas a temperatura constante⁴ (canônico), pressão constante⁵ (isobárico) e combinações destes.

Os primeiros trabalhos visavam os aspectos puramente clássicos, mas já existem esforços visando a incorporação de graus de liberdade mistos, clássicos e quânticos⁶. Estes desenvolvimentos foram possíveis devido a avanços na metodologia e tecnologia computacional na última década.

O futuro das experiências numéricas de DM com uso de super computadores, computação paralela e máquinas dedicadas é desta forma promissor e tais experimentos computacionais tendem a se confirmar como uma área tão essencial à física como a física experimental ou teórica, já que seu objetivo maior consiste em estreitar a separação entre a experiência e a teoria e tem sua importância realçada em situações em que previsões teóricas são muito simples para refletir fenômenos complexos onde observamos as propriedades dos sistemas reais, com adversidades advindas de não linearidade, perda de simetria e outros problemas que dificultam a construção de uma teoria analiticamente tratável do

fenômeno.

Passamos a seguir a uma análise mais detalhada da técnica de DM e suas diversas implementações.

I.2 SIMULAÇÃO DE SISTEMAS CLÁSSICOS

A) EMSEMBLE MICROCANÔNICO , (N, V, E)

A solução das equações de movimento para partículas clássicas no ensemble microcanônico fornece as trajetórias no espaço de fase através das soluções das equações de movimento de Newton. Nestas simulações numéricas considera-se um sistema de N partículas em uma cela de volume Ω , escolhido para fornecer a densidade de partículas correta, $\rho = N/\Omega$. Para estudar o comportamento de volume e minimizar os efeitos de superfície, é necessário introduzir condições periódicas de contorno : a cela de Dinâmica Molecular (DM) é replicada em todas as direções e estas réplicas contêm imagens das partículas da cela central. Se uma partícula deixa a cela central por uma face, sua imagem entra na cela com mesma velocidade pela face oposta.

Dada uma interação entre as partículas, $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, a Lagrangiana do sistema clássico é

$$L = 1/2 \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 - V(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (1.1)$$

e as equações de movimento são

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = - \nabla_i V(\{\mathbf{r}_j\}) \quad (1.2)$$

onde m_i é a massa e r_i o vetor posição da i -ésima partícula. A dificuldade principal em simulações de sistemas clássicos é a obtenção de potenciais interpartículas confiáveis. A maioria das simulações feitas até hoje tem usado potenciais interpartículas fenomenológicos consistindo de interações de um, dois e três corpos :

$$V = \sum_{i=1}^N V_1(r_i) + \sum_i \sum_j V_2(r_i, r_j) + \dots \quad (1.3)$$

As interações de um corpo são comumente usadas em simulações de superfícies onde representa o efeito do potencial de substrato. Existem muitas prescrições para potenciais de dois corpos, estes vão desde interação Coulombiana pura em plasmas clássicos até interação de Lennard-Jones em sistemas de gases inertes. Os potenciais de três corpos são usualmente incorporados como funções "custo" que produzem forças com dependência angular.

O método unificado de teoria de densidade funcional e dinâmica molecular evita o problema de propor potenciais fenomenológicos e traz em si os efeitos da estrutura eletrônica. Contudo, com as capacidades computacionais de hoje, não é possível simular grandes sistemas com esta nova técnica e portanto por enquanto, não há substituto real para os potenciais fenomenológicos.

As equações de movimento, eq. (1.2), são propagadas usando-se um dos muitos algoritmos de propagação conhecidos. O método mais usado é o de Verlet :

$$r_i(t \pm \Delta t) = r_i(t) \pm \dot{r}_i(t \pm \Delta t) \Delta t + (\Delta t)^2 (1/2!) \ddot{r}_i(t) + O[(\Delta t)^3] \quad (1.4)$$

e logo,

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \ddot{r}_i(t) + O[(\Delta t)^4] \quad (1.5)$$

onde as acelerações, $\{\ddot{r}_i(t)\}$, são obtidas da equação (1.2) com o conhecimento do potencial de interação V no instante t . O intervalo de tempo Δt é escolhido de modo a que a energia total do sistema,

$$E = (1/2) \sum_{i=1}^N m_i \dot{r}_i^2 + V \quad (1.6)$$

se conserve com a precisão desejada. Tipicamente Δt é da ordem de 10^{-14} s. As velocidades no instante t são obtidas de

$$\dot{r}_i(t) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (1.7)$$

Outros métodos de propagação também são utilizados dependendo da precisão desejada, quantidade de memória disponível e problema a ser abordado. O algoritmo de Verlet, além de sua simplicidade fornece uma precisão nas trajetórias da ordem de

Δt^4 , utiliza de memória os vetores $\{r_i(t+\Delta t), r_i(t), r_i(t-\Delta t) \text{ e } \dot{r}_i(t)\}$, e é o ideal para tratar problemas com vínculos. Nos estudos de plasmas de uma componente em duas dimensões o método de Predictor-Corrector de ordem cinco foi muito utilizado, mas a memória utilizada é maior. Nos cálculos que apresentamos na Parte II utilizamos o algoritmo de Beeman :

$$r_i(t+\Delta t) = r_i(t) + \dot{r}_i(t)\Delta t + [4\ddot{r}_i(t) - \ddot{r}_i(t-\Delta t)](\Delta t)^2/6 + O[(\Delta t)^4] \quad (1.8a)$$

$$\ddot{r}_i(t+\Delta t) = \ddot{r}_i(t) + [2\ddot{r}_i(t+\Delta t) + 5\ddot{r}_i(t) - \ddot{r}_i(t-\Delta t)]\Delta t/6 + O[(\Delta t)^3] \quad (1.8b)$$

neste algoritmo a memória necessária é $\{r_i(t), \dot{r}_i(t), \ddot{r}_i(t), \ddot{r}_i(t-\Delta t)\}$ e obtemos uma precisão maior em $\dot{r}$ com relação ao algoritmo de Verlet. É claro que este problema de precisão pode ser ajustado na escolha de Δt , contudo se o tempo total necessário de propagação das equações de movimento é o mesmo, para um Δt menor o número de propagações é maior implicando assim em mais tempo de computação, o que não é desejável.

Para propagar as equações de movimento precisamos de condições iniciais, e algumas prescrições para condições iniciais são: (1) posiciona-se as partículas em um arranjo regular e escolhe-se as velocidades ao acaso, tomando-se o cuidado de zerar o momento linear total do sistema (grandeza conservada), (2) escolhe-se deslocamentos ao acaso para as posições na rede e

velocidades zero, (3) posições e velocidades de configurações anteriores.

Usando-se um Δt apropriado, as trajetórias $\{r_i(t), \dot{r}_i(t)\}$ no espaço de fase são calculadas usando-se por exemplo as equações (1.5) e (1.7), e com estas podemos descrever as propriedades do sistema, definindo-se primeiramente a temperatura e a pressão.

A temperatura do sistema é dada associando-se a cada grau de liberdade $(1/2)k_B T$

$$(f/2)k_B T = \left\langle (1/2) \sum_{i=1}^N m_i \dot{r}_i^2 \right\rangle = (1/\tau) \int_0^\tau dt (1/2) \sum_{i=1}^N m_i \dot{r}_i^2 \quad (1.9)$$

para grandes τ e $f=3N$ é o numero de graus de liberdade do sistema. O sistema é considerado em equilíbrio quando a sua temperatura media T é a mesma para diferentes τ . É também conveniente definir a temperatura instantânea do sistema.

$$T(t) = \frac{1}{fk_B} \sum_{i=1}^N m_i \dot{r}_i^2(t) \quad (1.10)$$

com o propósito de variar a temperatura. Se desejamos mudar a temperatura do sistema para T' , escalamos as velocidades por um fator $s = (T'/T)^{1/2}$. Como a energia total do sistema se conserva, a mudança de energia cinética será dividida com a energia potencial, e apos mudarmos a temperatura instantanea a temperatura media do sistema não sera ainda T' , e pode ser

necessário uma série de escalamentos das velocidades até que a temperatura média do sistema seja T' .

A pressão do sistema é calculada usando-se o teorema virial, definimos

$$\text{Vir} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \quad (1.11)$$

e, como feito em mecânica estatística, escrevemos a pressão instantânea

$$P(t) = \frac{1}{3\Omega} \left(\sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \text{Vir} \right) \quad (1.12)$$

a força na partícula i , $\mathbf{F}_i = \sum_j \mathbf{F}_{ij}$, é obtida somando-se as contribuições das partículas j' , $j' \neq i$, em uma esfera centrada na partícula i ; o sinal da linha em j indica o uso de condições periódicas de contorno, isto é, a força na partícula i é calculada com contribuições de todas as partículas na cela central de DM e mais as suas imagens. Expressemos agora Vir em termos das separações das partículas e não de suas posições absolutas:

$$\begin{aligned}
 \text{Vir} &= \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \sum_j \mathbf{F}_{ij} = \mathbf{r}_1 \cdot (\mathbf{F}_{12} + \mathbf{F}_{13} + \dots) + \\
 &\quad \mathbf{r}_2 \cdot (\mathbf{F}_{21} + \mathbf{F}_{23} + \dots) + \\
 &\quad \mathbf{r}_3 \cdot (\mathbf{F}_{31} + \mathbf{F}_{32} + \dots) + \dots \\
 &= (\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{F}_{12} + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{F}_{21}) + (\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{F}_{13} + \mathbf{r}_3 \cdot \mathbf{F}_{31}) + \dots
 \end{aligned}
 \tag{1.13}$$

mas. $\mathbf{F}_{ji} = -\mathbf{F}_{ij}$

logo

$$\text{Vir} = \sum_i \sum_{j>i} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{F}_{ij}
 \tag{1.14}$$

sendo assim

$$P(t) = \frac{1}{3\Omega} \left(\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i^2 + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right)
 \tag{1.15}$$

a pressão média é obtida fazendo-se a média temporal de $P(t)$

$$P = (1/\tau) \int_0^\tau P(t) dt
 \tag{1.16}$$

Tendo calculado a temperatura, pressão e energia interna total do sistema podemos calcular outras grandezas termodinâmicas, por exemplo o calor específico a volume

constante, C_V , o coeficiente de pressão térmica γ_V , o coeficiente de compressibilidade volumétrico, etc.

Podemos também calcular as propriedades macroscópicas e/ou microscópicas do sistema a partir das trajetórias calculadas para o sistema já em equilíbrio. Isto é feito calculando-se os vários tipos de funções de correlação de 1, 2 ou 3-corpos. Como o cálculo das funções de correlação de 3 e 2-corpos e funções dinâmicas é computacionalmente muito "caro", estas só são calculadas quando os parâmetros do potencial efetivo já estiverem ajustados e o sistema termicamente equilibrado. Contudo na maioria dos programas de DM a função distribuição de pares e o deslocamento quadrático médio são normalmente calculados, pois estes fornecem indicações sobre a concordância obtida para o potencial interpartículas usado.

A função distribuição de pares, $g(r)$, é definida como

$$\langle n_{r,r+\Delta r} \rangle = 4\pi r^2 \Delta r \rho g(r) \quad , \quad (1.17)$$

onde $\langle n_{r,r+\Delta r} \rangle$ é o número médio de vizinhos de uma partícula entre r e $r+\Delta r$, a média é feita sobre todas as partículas de uma configuração e sobre muitas configurações. O número de coordenação, $N(R)$, é obtido integrando-se $g(r)$ de zero a R . A transformada de Fourier de $g(r)$ nos dá o fator de estrutura estático o qual pode ser comparado com dados experimentais de difração de neutrons ou raios-X.

Do comportamento em função do tempo do deslocamento

quadrático médio

$$R^2(t) = \langle (1/N) \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \quad (1.18)$$

para longos tempos, temos a constante de autodifusão, D , que permite diferenciar entre os sistemas líquido e sólido, pois para um líquido D cresce linearmente com o tempo enquanto que para um sólido é uma constante. A constante de autodifusão também pode ser calculada a partir da função de auto-correlação de velocidades, $Z(t)$, ou do comportamento na origem da densidade de estados que é a transformada de Fourier de $Z(t)$.

Ainda mais "caro" que as funções mencionadas, o fator de estrutura dinâmico pode ser calculado

$$S(q, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle \rho_q(t) \rho_{-q}(0) \rangle \quad (1.19)$$

$$\rho_q(t) \doteq \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j(t)} \quad (1.20)$$

o qual apesar do custo computacional, prove um teste muito sensível para os resultados da simulação, pois este pode ser comparado a resultados experimentais de espalhamento inelástico de neutrons.

B) SIMULAÇÃO DE DINÂMICA MOLECULAR A TEMPERATURA CONSTANTE ,
(N, V, T)

Mais recentemente foi introduzida por Nose⁴ um novo método de DM no qual o sistema está em contacto com um banho térmico dinâmico. O banho é descrito por uma variável s que se acopla as velocidades das partículas do sistema. A Lagrangiana postulada para este sistema é

$$L = (1/2) \sum_{i=1}^N m_i (\dot{s} \dot{\mathbf{r}}_i)^2 - V + (1/2) Q \dot{s}^2 - (f + 1) k_B T \ln s \quad (1.21)$$

onde T é a temperatura requerida do sistema, e $f=3N$ é o número total de graus de liberdade do sistema. Os últimos dois termos na lagrangiana são introduzidos para simular a dinâmica (cinética, Q é uma "massa") e a "energia potencial" do banho. O parametro Q determina as flutuações na temperatura e tem unidade de energia.(tempo)². As equações de movimento que saem da eq. (1.21), são

$$m \ddot{\mathbf{r}}_i = - \frac{1}{s^2} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} - \frac{2\dot{s}}{s} \dot{\mathbf{r}}_i \quad (1.22a)$$

e

$$Q \ddot{s} = \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 - (Nd + 1) \frac{k_B T}{s} \quad (1.22b)$$

e a energia total do sistema

$$H = (1/2) \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + V + (1/2) Q \dot{\xi}^2 + (f+1) k_B T \ln \xi \quad (1.23)$$

é uma grandeza conservada.

Nose mostrou, calculando a função de partição para esta Hamiltoniana, que esta Lagrangiana (eq. 1.21) simula o sistema no ensemble canônico a uma temperatura T.

A escolha de Q é o único parametro a mais a ser determinado, pois os parâmetros do potencial de interação V, podem ter sido previamente determinados usando-se por exemplo o método anterior da seção (A) determinando assim as flutuações permitidas na temperatura do sistema.

(C) DINÂMICA MOLECULAR A PRESSÃO CONSTANTE (N, P, E)

Em muitas situações é interessante permitir que o volume do sistema varie, deixando assim a pressão constante, este é o caso no estudo das transições líquido-sólido onde ocorre uma mudança brusca na densidade, ou em transições de fase estruturais, nestes casos a simulação no ensemble microcanônico não pode acompanhar a transição do sistema e somente simula-lo antes e após a transição separadamente. A mudança de ensemble é feita no mesmo espírito que a proposta por Nose, onde admitimos o volume como uma variável dinâmica acoplada as posições das partículas do sistema e escrevemos a Lagrangiana

$$L = (1/2) \sum_{i=1}^N m_i (\Omega^{-1/3} \dot{\mathbf{r}}_i)^2 - V(\Omega^{-1/3} \mathbf{r}_i) + (1/2) M \dot{\Omega}^2 - P\Omega \quad (1.24)$$

e obtemos as equações de movimento

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = - \frac{1}{\Omega^{1/3}} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (1.25a)$$

e

$$M \ddot{\Omega} = (1/4) \sum_{i=1}^N m_i \Omega^{-2/3} \dot{\mathbf{r}}_i^2 - P - \frac{\partial V}{\partial \Omega} \quad (1.25b)$$

Novamente aqui temos o parâmetro M, que assume o papel da massa da caixa de DM, a determinar. Com o valor de M variam os tempos característicos das flutuações de volume, assim uma caixa

" pesada" demora mais para sofrer a variaço de volume do que uma caixa "leve". Andersen⁵ mostrou a equivalncia deste sistema com um sistema isobrico , ensemble (N, P, E).

 fcil de ver que a implementao do sistema no ensemble (N,P,T) feita da mesma forma onde $r \rightarrow \Omega^{-1/3} r$ e $\dot{r} \rightarrow \Omega^{-1/3} \dot{r}$, os potenciais associados a Ω e T se somam e os termos cinticos de Ω e V so associados as massas M e Q respectivamente.

1.3 SIMULAÇÃO COM GRAUS DE LIBERDADE QUÂNTICOS

1.3a Annealing simulado dinâmico

Em problemas de otimização de larga escala nos deparamos com o problema de minimização de uma função custo de muitas variáveis, com dependência não linear entre si. A função custo

$$E = E(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (1.26)$$

também poder estar sujeita a condições de vínculo

$$h_i(x_1, x_2, \dots) \leq 0 \quad i=1,2,\dots, L. \quad (1.27)$$

Em muitos problemas de otimização não linear existem vários mínimos no espaço das variáveis $\{x_i\}$. A técnica convencional de otimização localiza um mínimo local próximo a configuração inicial e não há mecanismo para "saltar" as barreiras entre mínimos locais. A procura do mínimo global é feita escolhendo-se diferentes condições iniciais de forma a procurar em "todo" o espaço das variáveis os mínimos locais, e então dentre os locais acha-se o mínimo global. Este processo além de depender da escolha da configuração inicial pode não vir a localizar o mínimo absoluto e o que precisamos é de um método que forneça um mecanismo para "saltar" as barreiras entre mínimos locais.

Este problema é muito parecido com o processo de

solidificação de um líquido. Neste caso o sistema consiste de um grande número de partículas interagindo de uma maneira complexa, e o processo de solidificação leva o sistema a configuração de mínima energia (mínimo global), se o sistema fica preso a um mínimo local, uma configuração de vidro, reaquecendo e subsequentemente resfriando lentamente o sistema podemos leva-lo ao mínimo global, o estado cristalino.

Farrinello aplicou o método de annealing simulado via Monte Carlo proposto por Kirkpatrick⁸, para calcular a estrutura eletrônica de silício cristalino usando dinâmica molecular e o método da densidade funcional. Analisemos primeiro como podemos aplicar o processo de resfriamento a otimização não linear usando o método de Dinâmica Molecular. Introduzimos a Lagrangiana

$$L = (1/2) \sum_{i=1}^N \mu \dot{x}_i^2 - E(\{x_i\}) \quad (1.28)$$

que contém a dinâmica fictícia das variáveis x_i , μ pode ser visto como uma "massa" associada as variáveis x_i e a função a ser minimizada E como um potencial. Se temos vínculos holonômicos associados as variáveis estes podem ser introduzidos através de multiplicadores de Lagrange. As variáveis $\{x_i\}$ obedecem as equações clássicas de movimento

$$\mu \ddot{x}_i = - \frac{\partial E}{\partial x_i} \quad (1.29)$$

e a média temporal da pseudo energia cinética é relacionada a uma temperatura fictícia do sistema da mesma maneira que a energia cinética real é relacionada a temperatura do sistema em mecânica estatística clássica :

$$(N/2)k_B T_{fic} = \left\langle (1/2) \sum_{i=1}^N \mu \dot{x}_i^2 \right\rangle \quad (1.30)$$

esta temperatura fictícia permite que o sistema evolua no espaço das variáveis $\{x_i\}$ e "procure" o mínimo global de E pois T_{fic} fornece energia suficiente ao sistema para ultrapassar as barreiras entre mínimos locais. Usando um processo de resfriamento cuidadoso (reduzindo T_{fic}) e lento para permitir os processos de relaxação do sistema, podemos localizar o mínimo global com $T_{fic} \rightarrow 0$, (portando $\langle \dot{x}_i \rangle$ e $\langle \dot{x}_i^2 \rangle$ se anulam).

I.3b Unificação da teoria da densidade funcional e dinâmica molecular

O cálculo da estrutura eletrônica baseado no formalismo da densidade funcional requer a solução auto-consistente das equações de Kohn-Sham :

$$\left\{ -(\nabla^2/2) + V_{ef} [r; n(r)] \right\} \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i \quad (1.31)$$

em unidades atômicas, $\hbar = m = e = 1$. $V_{\text{ef}}[r;n(r)]$ é o potencial efetivo que é função da densidade eletrônica $n(r)$.

$$n(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (1.32)$$

onde i denota os orbitais ortonormais de uma partícula ocupados. A eq. (31) é usualmente resolvida por diagonalização matricial para uma configuração iônica fixa (aproximação de Born-Oppenheimer).

A equação de Kohn-Sham é obtida impondo-se a minimização do funcional energia

$$E = \sum_i \int dr \psi_i^*(r) (-\nabla^2/2) \psi_i(r) + U[n(r), \{R_\ell\}, \{\alpha_v\}] \quad (1.33)$$

com respeito aos orbitais ψ_i . Os orbitais são sujeitos ao vínculo de ortonormalidade,

$$\int dr \psi_i^*(r) \psi_j(r) = \delta_{ij}. \quad (1.34)$$

O potencial U consiste das varias interações: entre os ions (clássicos), eletron-ions, Hartree, exchange e correlação. O potencial efetivo é relacionado com U pela relação

$$V_{\text{ef}}[\mathbf{r}; n(\mathbf{r})] = \frac{\delta U}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (1.35)$$

Ao invés de usarmos os métodos tradicionais de minimização para minimizar E , usemos o annealing simulado dinâmico proposto por Parrinello⁶. Introduzindo a seguinte Lagrangiana

$$L = (1/2) \sum_i \mu \int d\mathbf{r} \left| \frac{\delta \psi_i(\mathbf{r}, t)}{\delta t} \right|^2 + (1/2) \sum_{\ell} M_{\ell} \dot{\mathbf{R}}_{\ell}^2 + (1/2) \sum_{\nu} \mu_{\nu} \dot{\alpha}_{\nu}^2 - E \quad (1.36)$$

onde μ , μ_{ν} e a variação temporal de ψ_i são fictícios. Com esta Lagrangiana temos as equações de movimento

$$\mu \frac{\partial^2 \psi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = - \frac{\delta E}{\delta \psi_i^*} + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j \quad (1.37)$$

onde Λ_{ij} são multiplicadores de Lagrange. As equações de movimento para os ions e vínculos são

$$M_{\ell} \frac{\partial^2 \mathbf{R}_{\ell}}{\partial t^2} = - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_{\ell}} \quad (1.38)$$

$$\mu \ddot{\alpha}_{\nu} = - \frac{\partial E}{\partial \alpha_{\nu}} \quad (1.39)$$

Eq.(37)-(39) podem ser propagadas usando-se, por exemplo, o algoritmo de Verlet. A energia cinética fictícia dos orbitais ψ_i , é a medida da temperatura fictícia T_{fic} enquanto que a energia cinética da parte iônica é a medida real da temperatura do sistema. Quando T_{fic} é reduzida a zero, uma configuração de equilíbrio para o conjunto de orbitais ψ_i é obtida, a eq. (37) fica

$$\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*} = \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j \quad (1.40)$$

As eq. (40) são iguais as equações de Kohn-Sham (31) onde os multiplicadores de Lagrange correspondem aos autovalores das eq.(31) submetidos a uma transformação unitária.

Este método unificado de annealing simulado dinâmico e densidade funcional foi aplicado com sucesso a uma variedade de sistemas, estados cristalino, líquido e vítreo do Si⁹, superfície de Ge¹⁰, rotor quântico interagindo com um banho térmico¹¹, metais e ligas metálicas¹², aglomerados de semicondutores¹³, etc. O sucesso desta técnica só foi demonstrado usando como base ondas planas, contudo o método precisa ser modificado para podermos utilizar uma base não ortogonal, a eq.(31) tem que ser substituída, se isso for necessário.

I.4 CONCLUSÕES

Simulações numéricas por Dinâmica Molecular Clássica se mostraram uma ferramenta de grande utilidade no entendimento de fenômenos físicos observados experimentalmente para os quais teorias analíticas não existem bem como para demonstrar validade de teorias que não podem ser testadas experimentalmente seja por condições experimentais difíceis ou impossíveis como no caso de estudos de fenômenos em duas dimensões.

Até há bem pouco tempo a limitação ao entendimento das propriedades advindas do aspecto puramente clássico do sistema limitava as aplicações do método de DM, mas novas simulações quânticas prometem um grande avanço no projeto de simulação de sistemas condensados. O método integrado de DM-densidade funcional já forneceu resultados interessantes para sistemas desordenados, amorfos e pequenos aglomerados de semicondutores. A principal desvantagem deste método é que só nos é possível a compreensão das propriedades estáticas do estado fundamental. Esta dificuldade pode ser superada por um novo tipo de simulação de DM-Dinâmica Molecular Quântica (DMQ), desenvolvida recentemente por Seloni et. al.¹⁴. Em DMQ as equações clássicas de movimento são integradas concomitantemente com a equação de Schroedinger dependente do tempo para as partículas quânticas. Este método tem a vantagem de fornecer a dinâmica real do sistema quântico e é independente da escolha de base feita. DMQ foi aplicada com sucesso no estudo de polarons em sais como KCl¹⁴ e formação de bolhas por eletrons em gás de Helio denso¹⁵.

REFERÊNCIAS

1. A.Rahman, Correlation Functions and Quasiparticle Interactions in Condensed Matter, ed. J. Woods Halley, NATO Advance Study Series, Vol.35 (Plenum , N.Y., 1977)
2. F.F. Abraham, Adv. Phys., 35,1,(1986)
3. B.J.Alder and T.E. Wainwright, Phys. Rev. 31,459 (1959)
4. S.Nose, Mol. Phys. 52,255 (1984)
5. H.C.Anderson, J. Chem. Phys. 72, 2384 (1980); M. Parrinello and A.Rahman, Phys. Rev. Lett. 45, 1196 (1980)
6. R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 55,2471 (1985)
7. L. Verlet, Phys.Rev. 159,98 (1967)
8. S. Kirkpatrick, C. D. Gellat,Jr., and M. P. Vecchi, Science 220, 671 (1983)
9. R. Car and . Parrinello, Proc. Intl. Conf. on Physics of Semiconductors, ed. O. Engström (World Scientific, Singapore), p.1165 (1987)
10. M. Needels, M. C. Payne, and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. 58, 1765 (1987)
11. B. P. Feuston, R. K. Kalia, S. D. Mahanti , and M. Ma, Phys. Rev. A 37, 3602 (1988)
12. R. Benedek, B.I. Min, and J. Garner, to be published
13. R. Car, M. Parrinello and W. Andreoni, Proc. 1st NEC Symp. Fundamental Approach to New Materials Phases, 1986, ed. S. Sugano, p.135
14. A.Selloni, P.Carneveli, R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 59, 823 (1987)

15. R. K. Kalia and J. Harris, to be published.
16. A. Rahman, Phys. Rev. 136, A405 (1964)

II. ESTUDO DO Ag_2Se EM SUAS FASES SUPERIÔNICA E LÍQUIDA

II.1 INTRODUÇÃO

Condutores superiônicos são sistemas no estado sólido que apresentam condutividade iônica tipicamente encontradas em metais líquidos, i.é., $\sigma = 1 (\Omega\text{-cm})^{-1}$. Enquanto a maioria dos sólidos possuem condutividade iônica $\sigma = 10^{-8} (\Omega\text{-cm})^{-1}$ a temperaturas moderadas (NaCl a 200K é um exemplo típico de um sal normal), existe uma classe de materiais cuja condutividade iônica atinge valores da ordem de $1 (\Omega\text{-cm})^{-1}$ abaixo de sua temperatura de liquefação.

As propriedades de transporte dos condutores superiônicos podem ser descritas facilmente se analisarmos sua condutividade DC. Usando a relação de Nernst-Einstein escrevemos a condutividade $\sigma(T)$:

$$\sigma(T) = n(T) (Ze)^2 D(T) / k_B T \quad (1)$$

onde, $n(T)$ é a densidade de condutores iônicos a uma dada temperatura T , (Ze) sua carga e D o coeficiente de autodifusão. Medidas de D no regime de alta condução normalmente fornecem valores de $D=10^{-5} \text{ cm}^2\text{seg}^{-1}$, que são da mesma magnitude que medidas na água a temperatura ambiente. Ainda, se somente um tipo dos ions é responsável pela condução, uma estimativa simples para a concentração de condutores a partir de uma medida de condutividade iônica $\sigma=1 (\Omega\text{-cm})^{-1}$ fornece $n=10^{22}$ portadores/ cm^3 .

Esta é essencialmente a concentração de uma das sub-redes nestes materiais. Somos assim levados a uma descrição de superiônicos como sendo um sistema no qual uma das sub-redes forma um líquido carregado que se difunde através das inúmeras vacâncias na rede cristalina da sub-rede complementar.

Um outro aspecto importante dos materiais superiônicos é que a alta condutividade iônica é normalmente acompanhada de uma transição de fase bem definida. Experimentalmente, observa-se três tipos de comportamento quando se passa do isolante iônico a baixas temperaturas para a fase superiônica a alta temperatura, sendo estes :

1) Superiônicos TIPO I: existe uma transição de fase de primeira ordem para a fase superiônica. A transição para a fase superiônica é normalmente acompanhada de uma transição estrutural da sub-rede não difusa. Representantes deste tipo são AgI , Ag_2S , Ag_2Se , CuI , Bi_2O_3 .

2) Superiônicos TIPO II: uma transição gradual entre as fase isolante e condutora é observada. A transição se mostra na condutividade como uma saturação acompanhada de um pico no calor específico. A anomalia no calor específico usualmente se parece com uma anomalia- λ o que levou a propostas de que o material sofresse uma transição de fase de segunda ordem. Este pode ser o caso em algumas condições, mas essas condições não existem em materiais reais. Exemplos desse tipo de superiônico são PbF_2 , CaF_2 , SrF_2 , SrCl_2 , Na_2O .

3) Superiônicos TIPO III: há um crescimento exponencial da condutividade e nenhum pico no calor específico é observado. Como exemplo deste tipo de superiônico temos $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

Em qualquer destes três casos, ocorre o desordenamento de uma das sub-redes. A baixas temperaturas, todos os íons situam-se em posições de rede bem definidas possuindo uma baixa mobilidade. Conforme a temperatura é elevada uma parte dos íons passa a não mais ocupar posições bem definidas (liquefação) e os íons com maior mobilidade passam a ocupar um grande número de posições intersticiais, assim definidas na rede fixa. Cabe aqui ainda mencionar que nessa rede fixa, os íons com baixa mobilidade, oscilam com grande amplitude em torno de suas posições de equilíbrio (redes altamente anarmônicas).

Considerações estruturais também podem ser feitas para explicar o comportamento de superiônicos, e pelo menos três condições são necessárias:

1. A rede tem que possuir mais vacâncias do que íons para ocupa-las, e estas devem ser energeticamente similares.
2. A estrutura da rede tem que permitir que os íons 'pulem' de uma vacância para outra próxima. Isto implica que as barreiras sejam pequenas entre vacâncias vizinhas.
3. Tem que existir um caminho contínuo entre as vacâncias por toda a rede, de modo que uma alta taxa de pulos gere também uma condutividade iônica DC.

Estudos experimentais de materiais superiônicos foram feitos com uma enorme variedade de tipos de medidas. Estas incluem medidas de transporte para determinar a condutividade iônica⁵⁻⁹, difusão de traco para determinar o coeficiente de auto-difusão¹⁰⁻¹⁵, difração de raios-X, neutrons e eletrons para determinação da estrutura cristalina¹⁷⁻²⁰ na fase não condutora e difração de raios-X e neutrons para determinar o mapa de densidade estática dos íons difusivos na cela unitária na fase

superiônica²¹⁻²⁴. Ainda, espalhamento Raman²⁵, absorção de microonda²⁶, EXAFS²⁷, espalhamento inelástico de neutrons²⁸⁻³¹, ressonância magnética nuclear e eletrônica⁴⁰⁻⁴¹ levaram a muitos estudos interessantes.

Varios calculos teóricos para materiais superiônicos foram feitos dentre eles, o modelo de gás de rede, cálculos utilizando o método de densidade funcional, cálculos de dinâmica molecular, etc.

Nesta tese descrevemos os resultados de uma simulação de Dinâmica Molecular de Ag_2Se em suas fases superiônica e líquida.

II.2 PROPRIEDADES GERAIS DO Ag_2Se

A baixa temperatura Ag_2Se tem uma estrutura ortorrômbica³³, com grupo espacial $P2_12_12_1$ e parâmetros de rede $a=7.06$ Å, $b=7.76$ Å e $c=4.33$ Å. A cela unitária contém quatro moléculas de Ag_2Se . A 416K o Ag_2Se ortorrômbico sofre uma transição não-superiônica (fase- β) para superiônica (fase- α), onde na fase- α os ions de Se formam uma rede BCC (para $T=435\text{K}$, $a = 4.99\text{Å}$, com duas moléculas de Ag_2Se por cela unitária) na qual os ions de prata apresentam alto coeficiente de autodifusão. Experimentalmente o calor latente desta transição, incluindo a liquefação da sub-rede de prata é determinado como sendo $\Delta E=810$ K/partícula³⁴. Aquecendo-se mais o sistema, a rede BCC da fase superiônica, funde a 1170K. Nos superiônicos de tipo I, $\alpha\text{-AgI}$, $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ e $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$, os ions Ag difundem sobre a influência de um potencial de um corpo gerado pelas sub-redes BCC de I^- , S^{2-} e Se^{2-} respectivamente.

Na cela unitária BCC existem 12 posições tetraédricas (t) com coordenadas $(1/4, 0, 1/2)$, 6 posições octaédricas (o) com coordenadas $(0, 1/2, 1/2)$ e 24 posições trigonais $(0, x, x)$ por nós designada sitios M, sendo esses sitios ocupados pela prata em sua difusão.

Já na década dos 30 tentativas foram feitas para determinar a distribuição das pratas em $\alpha\text{-AgI}$ e $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ usando dados de difração de raio-X de pó. Strock¹⁶ tentou distribuir os dois ions de Ag nas 42 posições (t,o,M) com probabilidades iguais para determinar a distribuição de cations no $\alpha\text{-AgI}$. Para $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ Ralphs¹⁷ também propôs que as 4 Ag fossem distribuídas com igual probabilidade nos 42 sitios (t,o,M). A ocupação desses 3 sitios

foi posteriormente modificada por Lowenhaupt e Smith³⁵ com base em resultados de difração de raio-X de monocristais. A maior ocupação por sítio foi dada as 6 posições octaédricas, e a menor para as 24 posições trigonais (M). Com base em resultados de difração de neutrons de monocristais Cava et al.²² determinaram que α -AgI pode ser descrito atribuindo-se maiores ocupações para os sítios tetraédricos (t). Densidades menores de Ag foram determinadas para os outros dois sítios (o e M). O aumento de 2 vezes o número de Ag por cela unitária (com os mesmos números de posições t, o e M) torna o estudo de α -Ag₂Se e β -Ag₂S mais interessante. Para Ag₂S Cava et al.²⁴ determinaram que em média cada sítio t é ocupado por 0.266 ions de Ag e cada sítio o por 0.135 ions (T=473 K). De dados obtidos a temperaturas mais altas, (T=539 K) eles determinaram que a ocupação dos sítios o perde significado estatístico. A T=600 K eles atribuem a ocupação de todas as pratas a posições de simetria tetraédrica (t). Cálculos de DM foram feitos para Ag₂S por Ihara e Suzuki³⁷, Vashishta et al.³⁸ e Ebbsjo et al.³⁹. Vashishta et al. calcularam a razão das densidades $p_o/p_t=0.55$, $p_M/p_t=0.2$ e a razão p_o/p_t permanece aproximadamente constante conforme a temperatura é elevada enquanto que p_M/p_t aumenta. A distribuição de densidade dos ions de Ag se torna mais espalhada devido a efeitos térmicos da rede BCC e ao aumento de difusão dos ions de prata. Roman e Dieterich⁴⁰ fizeram cálculos usando teoria da densidade funcional e obtiveram resultados com excelente comparação com os resultados de DM para o mapa de densidade das pratas³⁸.

Nossos resultados foram obtidos a partir de simulação de DM baseada em um potencial efetivo de dois corpos. Os cálculos

foram feitos para várias temperaturas nas duas fases do Ag_2Se .

II.3 POTENCIAL EFETIVO E CALCULOS DE DINÂMICA MOLECULAR

O problema de definir um potencial de interação foi abordado de um ponto de vista fenomenológico ao invés de considerações baseadas em química quântica onde uma discussão detalhada sobre as distribuições eletrônicas ao redor dos ions Ag e Se na fase condensada é necessária. É sabido que várias das propriedades dos sólidos podem ser entendidas com base nos raios iônicos deduzidos a partir de dados estruturais de cristais, isto é, a estabilidade de um cristal é atribuída a contactos iônicos, sendo a soma dos raios relevantes igualada as distâncias iônicas.

O potencial efetivo usado tem a forma :

$$V_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{|r_{ij}|} + A_{ij} \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{r_{ij}} \right)^{\eta_{ij}} - \exp(-r_{ij}/r_{4s}) \frac{(\alpha_i Z_j^2 + \alpha_j Z_i^2)}{r_{ij}^4}$$

o primeiro termo é a interação Coulombiana onde Z_i é a carga efetiva da partícula i , o segundo termo é a repulsão de curto alcance a qual balanceia a atracção entre cátions e anions a curtas distâncias, sendo σ_i o raio iônico da partícula i . O terceiro termo é a interação carga-dipolo e α_i é a polarizabilidade eletrônica. Como α_{Ag} é muito menor que α_{Se} ela foi considerada como sendo zero por simplicidade.

Os coeficientes A_{ij} , e expoentes η_{ij} na repulsão central podem ser determinados a partir de constantes elásticas e dados termodinâmicos se estes forem medidos experimentalmente. Novamente por simplicidade tomamos os mesmos valores de A_{ij} para

as interações Ag-Ag, Se-Se e Ag-Se. Com base em resultados anteriores os valores para os expoentes $\eta_{\text{Ag-Ag}}$, $\eta_{\text{Se-Se}}$ e $\eta_{\text{Se-Ag}}$ usados foram 11, 7, 9 respectivamente⁴². O valor de A escolhido é tal que o sistema tenha uma pressão interna pequena mas positiva.

Em nosso potencial de interação $(Ze)^2$ determina a escala de energia e a temperatura de fusão; para obtermos $T_f = 1170 \pm 30$ K, foi escolhido o valor $Z_{\text{Ag}} = 0.45e$. Estes parâmetros estão listados na Tabela 1. A interação efetiva entre Ag-Ag, Se-Ag e Se-Se com estes parâmetros é:

$$\Psi_{\text{Ag-Ag}}(r) = \frac{0.2408}{r^{11}} + \frac{0.2025}{r} \quad (2a)$$

$$\Psi_{\text{Se-Ag}}(r) = \frac{86.6614}{r^9} - \frac{0.4050}{r} - 0.7088 \frac{e^{-r/4.43}}{r^4} \quad (2b)$$

$$\Psi_{\text{Se-Se}}(r) = \frac{220.1905}{r^7} + \frac{0.81}{r} - 5.67 \frac{e^{-r/4.43}}{r^4} \quad (2c)$$

onde as distâncias estão em Å e as energias em unidades de $e^2/\text{Å} = 14.389$ eV. Estas interações são mostradas na Fig. 1.

Os cálculos de DM foram feitos para um sistema de 750 partículas, 500 Ag^+ e 250 Se^{2-} , em uma caixa cúbica de lado L. A temperatura mais baixa ($T=435\text{K}$) na fase superiônica, $L=24.95\text{Å}$ de modo que o número densidade de partículas corresponda ao valor experimental observado $\rho=4.83 \times 10^{22}$ partículas/ cm^3 . Como a densidade diminui conforme a temperatura aumenta, o valor de L é escolhido a cada temperatura para que a variação da densidade

de partículas seja corretamente incorporada na simulação.

Condições periódicas de contorno são usadas e a interação de Coulomb de longo alcance é tratada usando-se a soma de Ewald. A propagação das equações de movimento é feita usando-se o algoritmo de Beeman⁴³, com o intervalo de propagação, $\Delta t = 6 \times 10^{-15}$ s, para este Δt a energia total é conservada em uma parte em 10^4 num intervalo de alguns milhares de Δt .

Os cálculos foram feitos a oito temperaturas diferentes, em 435, 595, 804, 1104K na fase superiônica e a 1236, 1383 e 1497K na fase líquida. Nas cinco temperaturas da fase superiônica o comprimento da cela de DM foi $L=24.950, 25.142, 25.371, 25.736$ e $25.736\text{\AA}$ para as temperaturas citadas acima. Na fase líquida a densidade foi mantida constante e o comprimento da caixa de DM foi $L=25.825\text{\AA}$. A cada temperatura o sistema é inicialmente equilibrado por $12000 \Delta t$ e subsequentemente médias térmicas são feitas por um período de $36000 \Delta t$.

Os programas foram executados em um CRAY II (facilidade do Argonne National Laboratory, EUA). O tempo de computação utilizado na fase final, onde os parâmetros do potencial já foram ajustados, o sistema já está equilibrado para uma das temperaturas e todas as correlações são calculados é de aproximadamente 1 segundo para cada 150 intervalos de tempo. Nos cálculos fora da condição de equilíbrio térmico, isto é, durante o período inicial de equilíbrio, em 1 segundo de CPU são feitas aproximadamente 300 propagações para este sistema de 750 partículas.

As duas fases do Ag_2Se nas quais estamos interessados podem ser delimitadas por resultados termodinâmicos. Na Fig. 2 mostramos a dependência com a temperatura da energia interna

total por partícula. Da fig.2 é claro que a energia é descontínua em $T = 1170\text{K}$. Nesta mesma temperatura observamos o início da difusão dos íons de Se^{2-} . Abaixo e acima da temperatura de fusão, T_f , o calor específico do sistema está em torno de $3k_B$ por partícula, e dos dados da Fig. 2, podemos determinar o calor latente de fusão para a sub-rede de Se como sendo 0.03eV por partícula (350K/partícula). Estes resultados são compatíveis com os resultados experimentais de Honma e Iida³⁴ no qual o calor latente da transição $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ para $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ (normal-superiônico) é $\Delta E = 810\text{ K/partícula}$, para esta transição uma transformação estrutural da sub-rede de Se de ortorrômbica para BCC e a fusão da sub-rede de Ag^+ contribuem para o calor latente. Esperamos então que a fusão da rede de Se seja uma parte do calor latente envolvido na transição $\beta\text{-}\alpha$.

TABELA 1. Constantes do potencial de interação usadas nos cálculos de dinâmica molecular

z_{Ag}	0.45 e
z_{Se}	-0.90e
m_{Ag}	1.791×10^{-24} Kg
m_{Se}	1.311×10^{-25} Kg
σ_{Ag}	0.65 Å
σ_{Se}	2.00 Å
α_{Ag}	0.00 Å ³
α_{Se}	7.00 Å ³
r_{4s}	4.43 Å
η_{AgAg}	11
η_{AgSe}	9
η_{SeSe}	7
A	0.01344

FIGURA 1. Potencial de interação $\psi_{\alpha\beta}(r)$ contra r usado nos cálculos de Dinâmica Molecular. A unidade de energia é $e^2/\text{\AA} = 14.389 \text{ eV}$

FIGURA 2. Energia interna total por partícula, em unidades de $e^2/\text{\AA} = 14.389$ eV, contra temperatura nas fases superiônica e líquida. A temperatura de fusão $T_f = 1170 \pm 30$ K e o calor latente de fusão ≈ 350 K por partícula.

II.4 CORRELAÇÕES ESTRUTURAIS E DINÂMICAS NA FASE SUPERIÔNICA

II.4.a Correlações estruturais

Informações relativas ao comprimento de ligação e número de coordenação são obtidas da função distribuição de pares^{4,6}, $g_{\alpha\beta}(r)$, que é definida como :

$$\langle n_{\alpha\beta}(r) \rangle \Delta r = 4\pi r^2 \Delta r \rho_{\beta} g_{\alpha\beta}(r) \quad (3)$$

onde $n_{\alpha\beta}(r) \Delta r$ é o número de partículas de tipo β em torno da partícula de tipo α entre uma casca esférica de raio r e $r+\Delta r$. O colchete $\langle \rangle$ significa a média térmica bem como a média sobre todas as partículas de tipo α , e ρ_{β} é a densidade de número das partículas de tipo β . O número de coordenação $N_{\alpha\beta}$ é obtido da área sob a curva de distribuição de pares parcial correspondente,

$$\langle N_{\alpha\beta}(R) \rangle = 4\pi\rho_{\beta} \int_0^R g_{\alpha\beta}(r) r^2 dr \quad (4)$$

Na Fig. 3 mostramos a distribuição parcial de pares para Ag-Ag, Se-Ag, e Se-Se a $T=435$ e $804K$. Os picos na função $g_{Se-Se}(r)$ são estreitos como em um cristal agitado termicamente. Do primeiro pico determinamos a separação entre primeiros vizinhos de Se-Se, $r_{nn}=4.30\pm0.05\text{\AA}$, é o número de coordenação

FIGURA 3. Função distribuição parcial de pares para a fase superiônica a 435 K e 804 K. A 435 K as setas em 6.00Å, 7.60Å e 9.35Å na correlação Se-Se indicam as coordenacões 14, 26 e 58, respectivamente, como e esperado para uma rede BCC. Na correlação Se-Ag as setas em 3.45Å e 5.95Å indicam as coordenacões 8 e 28. Na correlação Ag-Ag as coordenacões 10 e 28 são observadas a 4.35Å e 5.95Å. Neutralidade de carga se dá a 6Å.

TABELA 2. Distâncias de primeiros vizinhos e números de coordenação derivados da função parcial de distribuição de pares

T = 435 K	Se-Se	Se-Ag	Ag-Ag
Distancia primeiros vizinhos	4.30	2.70	3.15
Numero de coordenacão	14	8	10

(area sob o primeiro pico, i.é, até a primeira seta) e 14 (8+6). Devido a vibrações térmicas os primeiros vizinhos e segundo vizinhos não são distinguíveis, mas isto, para uma rede BCC corresponde a diferenciar entre $L\sqrt{3}/2$ (primeiros vizinhos são 8 a uma distância de $0.816L$) e L (segundos vizinhos são 6 a uma distância L). A segunda vizinhança de coordenação (segunda seta na fig.3) é 26. Estas coordenações 14, 26 indicam que os anions formam uma rede BCC. O primeiro pico na função distribuição parcial de pares Se-Ag ocorre a $2.70 \pm 0.05 \text{ \AA}$ e da area sobre este pico encontramos que cada Se^{-2} está envolto por 8 ions de Ag^{+} . A função distribuição de pares para a Ag-Ag apresenta picos largos e este comportamento é tipicamente observado em líquidos. Nossos cálculos também mostram que a primeira esfera de neutralidade de carga encontra-se a um raio de $6 \text{ \AA}$ (nesta esfera temos em média 28 Ag^{+} e 14 Se^{-2}). As distâncias de vizinhos próximos e números de coordenação correspondentes são dados na Tabela 2.

Para melhor entendermos as correlações estruturais nesse sistema analisemos a distribuição angular de ligações a qual definimos a seguir :

Seja A_{α} uma partícula de tipo α , $\alpha = \text{Se}$ ou Ag e $r_{\alpha\beta}$ a distância máxima de A_{α} na qual analisaremos os ângulos de ligação. Para definirmos os ângulos de ligação necessitamos de pelo menos 3 partículas A_{α} , B_{α} e C_{α} e como temos dois tipos de partículas podemos ter somente 6 tipos de ângulos diferente sendo estes: Se-Se-Se, Se-Se-Ag, Se-Ag-Se, Ag-Se-Ag, Se-Ag-Ag e Ag-Ag-Ag. Da distribuição de pares $g_{\alpha\beta}(r)$ determinamos as distâncias de primeiros vizinhos $r_{\alpha\beta}$. Dada então uma partícula A_{α} e $r_{\alpha\beta}$ localizamos todas as partículas do tipo β (chamemos estas de B) na vizinhança $r_{\alpha\beta}$ de A_{α} , calculamos então todos os ângulos B- A_{α} -

B, que serão guardados em um histograma correspondente a ângulos B-A-B. Este processo é então repetido para todas as partículas A_α em uma dada configuração, terminada esta fase, uma média sobre 100 configurações é feita. Na Fig. 4 mostramos as 6 distribuições angulares de ligação para $T=435$ K. A distribuição envolvendo os cátions (Ag-Ag-Ag) é mal definida (picos largos), indicando novamente o comportamento difuso das Ag^+ . A distribuição angular dos ânions (Se-Se-Se) mostra 3 picos bem definidos em 70.5° , 109° e 180° , correspondentes a rede BCC como esperado.

Analisemos agora as outras distribuições angulares de ligação para vermos se há canais preferências de difusão e/ou sitios nos quais os cátions prefiram residir entre saltos de difusão.

A distribuição angular de ligação para Se-Ag-Se apresenta um pico a 100° . Para entendermos a origem desses picos examinemos os varios sitios de simetria t, o, M na rede BCC de Se marcados na Fig. 5. Os sitios com simetria tetraédrica (t) e octaédrica (o) estão marcados na face (1 0 0) na Fig. 5(b). Para os sitios t, os ângulos de ligação são 101° (A-t1-e) e 128° (A-t1-D). Isto indica que o pico na distribuição Se-Ag-Se é devido a Ag^+ em sitios t na configuração de 101° , o que também é consistente com o primeiro pico a 40° na distribuição angular de Se-Se-Ag (A-E-t1 e A-E-t4). Para sitios o, os ângulos de ligação para Se-Ag-Se são 90° (A-o1-D, A-o1-D), 63° (A-o2-D) e 51° (F-o2-E). A ausência de ângulos menores que 90° na distribuição Se-

DISTRIBUIÇÃO ANGULAR DE LIGAÇÃO

SUPERIÔNICO $T=435\text{ K}$

FIGURA 4. Distribuição angular de ligação para a fase superionica computadas usando as distâncias $\text{Se-Se} = 4.65\text{\AA}$, $\text{Se-Ag} = 3.55\text{\AA}$. Os três picos na distribuição Se-Se-Se confirmam que os ions de Se formam uma rede BCC.

FIGURA 5. (a) Representação da rede BCC de Se. Os ions Se são marcados como A, B, C, D, E e F. (b) Sítios de simetria tetraédrica (t), octaédrica (o) e triangularmente coordenados (M) na face [1 0 0] da rede BCC. Existem 12 sítios t, 6 sítios o e 24 sítios M por cela unitária.

Ag-Se exclui as configurações com ângulos de ligação de 63° e 51° . Se as partículas residirem um pouco fora do sítio marcado, em $(29/64, 0, 29/64)$ ao invés de $(1/2, 0, 1/2)$, teremos ângulos maiores que 90° , e consistentes com o pico a 100° na distribuição para Se-Ag-Se. Portanto o pico a 100° na distribuição para Se-Ag-Se é devido também a Ag^{+} em sítios t. Como há mais sítios t por cela BCC do que sítios o, a ocupação de íons de Ag em sítios t será, em geral, maior que a ocupação nas vizinhanças de sítios o.

Ainda o segundo pico a 100° (F-E-t1), na distribuição Se-Se-Ag, é também consistente com Ag^{+} em sítios t. Contudo, o terceiro pico em 140° pode ser devido a sítios t ou o (F-E-t2 ou F-E-o4).

Conforme aumentamos a temperatura os picos se alargam e alguns deles não mais se distinguem, pois com uma maior mobilidade da Ag e aumento das vibrações dos Se as posições t, o e M ficam cada vez menos definidas.

Concluimos assim que os resultados das distribuições angulares de ligação são compatíveis com a Ag em sítios t e que vários dos sítios o não podem ser ocupados, pois isso resultaria em uma distribuição angular diferente.

II.4.b VARIACÃO DAS INTENSIDADES DE BRAGG E ESPALHAMENTO DIFUSO COM O VETOR DE ONDA E TEMPERATURA

Experimentos de difração de raios-X e neutrons de monocristais de AgI e Ag_2S foram feitos por Sakuma et al.²¹, Cava et al.^{22,24} e Tsuchiya et al.²³ nos quais a dependência dos picos de Bragg com a temperatura foi observada. Os dados experimentais são usados para fitar os picos de Bragg calculados a partir de uma distribuição estática de pratas modelo na fase superiônica. Usando este enfoque Cava et al.²² determinaram que em $\alpha\text{-AgI}$ a densidade de Ag é localizada fundamentalmente nos sitios de simetria tetraédrica, t. Isto foi elucidado por um cálculo detalhado de DM de Vashishta e Rahman⁴¹, no qual eles determinaram uma alta ocupação nos sitios t e uma baixa ocupação nos sitios o. O sitio M, $(3/8, 0, 3/8)$, o ponto no meio da distância entre os dois sitios primeiros vizinhos t na face $(1\ 0\ 0)$ da cela unitária foi determinado como sendo um ponto de sela. A análise da estatística dos saltos das Ag em AgI revela que 82% dos saltos ocorrem entre sitios t primeiros vizinhos que são caracterizados como $(1\ 1\ 0)$, 9% na direção $(0\ 0\ 2)$ e 7% na direção $(1\ 1\ 2)$. Para a densidade nos sitios t normalizada a 1, a densidade nos sitios M é 0.4 e para os sitios o 0.15.

A situação em Ag_2S e Ag_2Se é diferente da situação de $\alpha\text{-AgI}$ em varios aspectos. Mesmo sendo as redes de I^- , S^{2-} e Se^{2-} tipo BCC na fase superiônica, o número de ions de Ag^+ por cela unitária é 2 em $\alpha\text{-AgI}$ e 4 em Ag_2S ou Ag_2Se superiônico. Como o número de sitios t e o é ditado pela simetria da sub-rede dos ânions, (12 sitios t e 6 sitios o por cela unitária BCC) a distribuição dos ions Ag^+ tem que ser diferente em $\alpha\text{-AgI}$ e Ag_2Se

superiônico. Mais especificamente em α -AgI é relativamente fácil acomodar 2 íons Ag^+ nos 12 sítios t levando em conta o raio iônico da Ag^+ . A autodifusão da Ag^+ também pode ser explicada qualitativamente como advinda de saltos entre sítios t primeiros vizinhos ao longo da direção (1 1 0). No caso de Ag_2Se e Ag_2S superiônico a situação é mais complicada porque 4 íons Ag^+ tem que ser acomodados em cada cela unitária e é relativamente fácil de ver que os quatro íons Ag^+ não podem ser inteiramente acomodados nos 12 sítios de simetria tetraédrica (t). Isto devido ao fato que as pratas não podem ocupar sítios t primeiros vizinhos simultaneamente devido a seu raio iônico e outras configurações se tornam energeticamente desfavoráveis quando a energia Coulombiana entre os íons é levada em conta. Os cálculos de DM de Vashishta et al.³⁸ mostraram que diferentemente de α -AgI, os sítios de simetria octaédrica tem um papel muito mais importante em Ag_2S superiônico. No mapa de densidade da prata em Ag_2S superiônico, não há ponto de sela nos sítios M, e a densidade nos sítios o é bem maior do que comparada com a situação do α -AgI.

Em uma experiência de difração de raio-X ou neutrons por monocristal observamos o fator de estrutura total estático já apropriadamente pesado pelas seções de choque coerentes de neutrons ou fatores de forma de raios-X. Com esta informação, o fator de estrutura total é ajustado por um modelo de distribuição de densidades parciais para determinar o mapa de densidade para a Ag^+ em uma cela unitária. Por outro lado os cálculos de Dinâmica Molecular fornecem uma informação completa (densidade total e parcial) do mapa de densidade das Ag^+ , através de funções de correlação de um corpo, todas as correlações de

dois corpos (no caso 3) $S_{\text{Se-Se}}(q)$, $S_{\text{Se-Ag}}(q)$ e $S_{\text{Ag-Ag}}(q)$ e correlações demais de dois corpos se desejado. Não é necessária nenhuma hipótese a priori de um modelo de distribuição de densidade nos cálculos de dinâmica molecular como no caso de determinação a partir dos dados experimentais onde parâmetros são otimizados para determinação da ocupação média dos sítios. Uma maneira direta de estabelecer a validade do potencial efetivo utilizado nos cálculos de DM é a comparação dos resultados dos cálculos da simulação com os resultados experimentais da intensidade total de difração de neutrons ou raios-X. Ainda, os resultados de DM para os fatores de estrutura parciais fornecem mais informação do que a oferecida por experimentos convencionais de difração de neutrons ou raio-X de monocristais.

Usando as trajetórias calculadas por DM calculamos a intensidade de 17 picos de Bragg de $\{1\ 1\ 0\}$ a $\{4\ 4\ 0\}$ na fase superiônica para 5 temperaturas diferentes. Antes de discutirmos os resultados, definamos primeiro os fatores de estrutura parciais, fator de estrutura total e expressões utilizadas para calcular as intensidades de neutrons ou raios-X.

A função de espalhamento intermediário, $F_{\alpha\beta}(q,t)$ é definida como

$$F_{\alpha\beta}(q,t) = \langle \rho_{\alpha}(q,t) \rho_{\beta}^{*}(q,t) \rangle, \quad (\alpha,\beta) = \{\text{Ag,Se}\} \quad (5)$$

onde a componente de Fourier q da densidade das partículas de tipo α , $\rho_{\alpha}(q,t)$ é,

$$\rho_{\alpha}(\mathbf{q},t) = (N_{\alpha})^{-1/2} \sum_{i(\alpha)} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i(t)) \quad (6)$$

onde N_{α} é o número de partículas do tipo α e $\mathbf{r}_i(t)$ a posição da i -ésima partícula. Os colchetes $\langle \rangle$ indicam média térmica. Os fatores de estrutura parciais são definidos como :

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \langle \rho_{\alpha}(\mathbf{q},0) \rho_{\beta}^{*}(\mathbf{q},0) \rangle = F_{\alpha\beta}(\mathbf{q},0) \quad (7)$$

O fator de estrutura total $S(\mathbf{q})$ e as intensidades para neutrons e raios-X, $S_n(\mathbf{q})$ e $S_x(\mathbf{q})$ são dados por :

$$S(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha,\beta} (c_{\alpha}c_{\beta})^{1/2} S_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \quad (8)$$

$$S_n(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha,\beta} b_{\alpha}b_{\beta} (c_{\alpha}c_{\beta})^{1/2} S_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \quad (9)$$

$$S_x(\mathbf{q}) = \sum_{\alpha,\beta} f_{\alpha}(\mathbf{q})f_{\beta}(\mathbf{q}) (c_{\alpha}c_{\beta})^{1/2} S_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) \quad (10)$$

onde $c_{\alpha} = N_{\alpha}/\sum N_{\beta}$ é a concentração das partículas de tipo α , b_{α} é o comprimento de espalhamento de neutrons coerente e $f_{\alpha}(\mathbf{q})$ o fator de forma de raios-X⁴⁷.

Usando as trajetórias de DM, os fatores de estrutura parciais $S_{\text{Se-Se}}(\mathbf{q})$, $S_{\text{Se-Ag}}(\mathbf{q})$ e $S_{\text{Ag-Ag}}(\mathbf{q})$ foram calculados. Os resultados para os fatores de estrutura parciais e total para

raios-X e neutrons a T=435 K são dados na Tabela 3. Na Tabela 4 os fatores de estrutura para raios-X e neutrons são dados em função da temperatura, para T= 435 , 595, 804, 986 e 1104 K, todos na fase superiônica.

Examinemos agora o comportamento das intensidades de Bragg e elucidemos como as correlações no espaço direto (r) de Ag-Se e Ag-Ag se manifestam na variação das intensidades dos picos de Bragg em função do vetor de onda q. É conhecido que em uma rede monoatômica BCC o pico de Bragg em $q = \langle 1\ 1\ 0 \rangle$ é o mais intenso e que a intensidade das outras linhas diminui monotonicamente conforme se vai para maiores $|q|$. Isto se verifica para S_{Se-Se} dado na terceira coluna da Tabela 3. Ainda da definição dos fatores de estrutura parciais na equação (6) é obvio que $S_{\alpha\alpha}(q)$ é sempre definido positivo

$$S_{\alpha\alpha}(q) = \langle |f_{\alpha}(q,0)|^2 \rangle \tag{11}$$

Como pode ser visto nas colunas 6, 7 e 8 da Tabela 3, o

TABELA 3. Fatores Parciais de Estrutura Estática a T = 435 K

(h k l)	q(Å ⁻¹)	S _{Se-Se}	S _{Se-Ag}	S _{Ag-Ag}	S(q)	S _n (q)	S _x (q)
{1 1 0}	1.7807	196.36	-94.45	45.71	6.89	21.36	0.45
{2 0 0}	2.5183	154.20	120.78	95.13	228.69	232.14	246.19
{2 1 1}	3.0843	121.21	23.25	5.04	65.68	79.11	49.37
{2 2 0}	3.5614	95.27	13.69	2.69	46.45	57.17	30.29
{3 1 0}	3.9818	74.78	-38.52	20.72	2.43	7.38	0.58
{2 2 2}	4.3618	59.02	-29.83	15.88	2.13	6.12	0.48
{3 2 1}	4.1713	46.40	6.05	1.71	22.31	27.46	11.24
{4 0 0}	5.0366	36.27	32.57	30.33	63.02	62.58	37.74
{3 3 0}	5.3421	28.86	-10.95	5.27	2.81	5.20	0.80
{4 1 1}	5.3421	28.68	6.36	2.34	17.12	20.11	7.95
{4 2 0}	5.6311	22.70	5.37	2.22	14.11	16.43	6.22
{3 3 2}	5.9060	18.16	4.21	1.87	11.26	13.10	4.69
{4 2 2}	6.1686	14.37	-5.95	3.49	1.51	2.55	0.47
{4 3 1}	6.4205	11.46	0.01	1.01	4.50	5.66	1.54
{5 1 0}	6.4205	11.21	-6.99	5.53	0.84	1.18	0.50
{5 2 1}	6.8967	7.30	0.58	1.06	3.68	4.36	1.23
{4 4 0}	7.1229	6.02	2.30	1.94	5.47	5.87	1.94

TANBELA 4. Dependência com a temperatura dos fatores de estrutura para neutrons e raios-X.

	T=435K		T=595K		T=804K		T=986K		T=1104K	
{h k l}	S _n (q)	S _x (q)	S _n (q)	S _x (q)	S _n (q)	S _x (q)	S _n (q)	S _x (q)	S _n (q)	S _x (q)
{1 1 0}	21.36	0.45	21.35	0.61	20.26	0.85	17.78	0.43	16.60	0.96
{2 0 0}	232.14	246.19	200.53	208.50	157.02	160.08	109.80	109.85	92.19	92.11
{2 1 1}	79.11	49.37	72.75	46.58	57.84	38.04	40.21	27.44	31.38	21.45
{2 2 0}	57.17	30.29	44.86	22.53	30.28	14.82	17.19	8.31	13.14	6.64
{3 1 0}	7.38	0.58	7.53	0.65	5.95	0.81	3.82	0.85	2.78	0.81
{2 2 2}	6.12	0.48	5.31	0.53	3.91	0.59	2.35	0.65	1.84	0.65
{3 2 1}	27.46	11.24	20.83	8.52	11.43	4.68	5.33	2.34	3.38	1.61
{4 0 0}	62.58	37.77	41.43	24.15	19.45	10.97	7.44	4.24	4.48	2.65
{3 3 0}	5.20	0.80	5.30	1.11	3.93	1.21	2.41	1.02	1.73	0.85
{4 1 1}	20.11	7.95	14.80	5.92	8.16	3.51	3.49	1.64	2.23	1.15
{4 2 0}	16.43	6.22	11.11	4.16	5.37	2.11	2.46	1.13	1.71	0.87
{3 3 2}	13.10	4.69	8.96	3.28	4.43	1.76	2.15	0.98	1.50	0.76
{4 2 2}	2.55	0.47	2.41	0.57	1.65	0.56	1.25	0.56	1.06	0.54
{4 3 1}	5.66	1.54	3.80	1.10	1.96	0.71	1.19	0.54	1.02	0.51
{5 1 0}	1.18	0.50	1.32	0.40	1.13	0.45	0.92	0.45	0.91	0.48
{5 2 1}	4.36	1.23	2.86	0.85	1.51	0.55	1.10	0.47	0.95	0.45
{4 4 0}	5.87	1.94	3.41	1.13	1.65	0.61	1.11	0.47	1.04	0.47

fator de estrutura total e o fator de estrutura para neutrons e raios-X não são funções monotônicas de $|q|$. Isto é devido ao fato de que $S_{Se-Ag}(q)$ pode ser positivo ou negativo dependendo do vetor de onda q . Portanto, o comportamento das intensidades das linhas de Bragg, para a difração de raios-X ou neutrons em função de q , tem que ser explicadas com base na dependência em q de $S_{Se-Ag}(q)$ e $S_{Ag-Ag}(q)$.

Para entendermos este comportamento, examine-mos a expressão para a media radial dos fatores de estrutura parciais em termos da transformada de Fourier das funções de distribuição de pares,

$$S_{\alpha\beta}(q) = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi(\rho_{\alpha}\rho_{\beta})^{1/2} \int_0^{\infty} (g_{\alpha\beta} - 1) \frac{\sin(qr)}{qr} r^2 dr \quad (12)$$

Os gráficos de $S_{Se-Ag}(q)$ e $S_{Ag-Ag}(q)$ contra q na fase superiônica a 435K são vistos na Fig. 6. Estes dois fatores de estrutura parciais são calculados usando a eq. (12) com as funções distribuição de pares $g_{Se-Ag}(r)$ e $g_{Ag-Ag}(r)$ vistas na Fig. 3.

Para estabelecer a correspondência entre os picos na distribuição parcial de pares e no correspondente fator de estrutura estático parcial, examinemos $g_{\alpha\beta}(r)$ e o restante do integrando da eq. 12. O último $(r^2 \sin(qr)/qr)$ possui máximos em $qr=2.03, 7.98, 14.21, \dots$ e mínimos em $4.91, 11.09, \dots$. Na Fig. 3, o pico em 2.70Å em $g_{Se-Ag}(r)$ resultara em um mínimo em $4.91/2.70 = 1.8\text{\AA}^{-1}$ e $11.09/2.70 = 4.1\text{\AA}^{-1}$ e máximos em $7.98/2.70 = 3.0\text{\AA}^{-1}$. O pico a 5.6Å em g deve contribuir para um pico em $q = 14.21/5.6 = 2.5\text{\AA}^{-1}$.

Na Fig. 6 nós realmente observamos mínimos em $S_{\text{Se-Ag}}(q)$ em $q = 1.8$ e $4.1 \text{ \AA}^{-1}$ e máximos em $q = 2.5$ e $3.0 \text{ \AA}^{-1}$. Da mesma maneira o primeiro pico em $g_{\text{Ag-Ag}}(r)$ em $r = 3.2 \text{ \AA}$ da origem a um pico em $q = 7.98/3.2 \cong 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ em $S_{\text{Ag-Ag}}(q)$ (Fig. 6).

Na fig. 6 os fatores parciais de estrutura são uma média esférica enquanto na Tabela 3 e 4 eles são em q no espaço recíproco

É claro então da discussão acima que os fatores de estrutura parciais $S_{\text{Se-Ag}}(q)=120.78$ e $S_{\text{Ag-Ag}}(q)=95.13$ apresentam máximos em vetores de onda correspondentes aos picos de Bragg em $(2\ 0\ 0)$ ($|q|=2.52 \text{ \AA}^{-1}$), que combinados com $S_{\text{Se-Se}}(q)=154.20$ produz o pico de Bragg de maior intensidade em $(2\ 0\ 0)$.

Para o pico de Bragg $(1\ 1\ 0)$ o fator de estrutura parcial $S_{\text{Se-Se}}(q) = 196.36$ é o com maior intensidade para a correlação Se-Se, contudo $S_{\text{Se-Ag}}(q)=-94.45$ possui o seu mínimo mais profundo para este q , quando estes dois fatores de estrutura são combinados com o segundo máximo de $S_{\text{Ag-Ag}}(q)=45.71$, obtemos a partir das eq. (7)-(9), $S(q)=6.89$, $S_n(q)=22.41 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ e $S_x(q)=0.45 \times 10^{-3}$, não sendo portanto o pico de maior intensidade.

Se normalizarmos a intensidade do pico de Bragg $(2\ 0\ 0)$ da difração de neutrons a 100.0, a sequência em intensidade decrescente dos picos de Bragg para Ag_2Se superiônico é:

FIGURA 6. Media esférica dos fatores de estrutura parciais, eq. (11), contra q a 435 K na fase superiônica.

{2 0 0}	100.0
{2 1 1}	34.08
{4 0 0}	26.96
{2 2 0}	24.63
{3 2 1}	11.83
{1 1 0}	9.20
{4 1 1}	8.66
{4 2 0}	7.08
{3 3 1}	5.64
{3 1 0}	3.18

onde a intensidade do pico {1 1 0} é a sexta e não a primeira, como esperado para uma rede monoatômica BCC.

Nossas intensidades calculadas para difração de neutrons por Ag_2Se superiônico a 435K está lançada em gráfico na Fig. 7(a) juntamente com os resultados experimentais de Cava et. al.²⁴ para Ag_2S . Não há resultados experimentais de difração de neutrons para monocristais de Ag_2Se na fase superiônica. Mesmo sendo o comprimento de espalhamento coerente para Se ($b_{\text{Se}}=0.797 \times 10^{-12}$ cm) bastante diferente do de S ($b_{\text{S}}=0.285 \times 10^{-12}$ cm), é surpreendente que todas as características essenciais sejam reproduzidas pelos resultados de DM.

Mencionamos ainda que a sequência em ordem decrescente de intensidade dos picos de Bragg é diferente em Ag_2Se e Ag_2S principalmente devido a diferença em b_{Se} e b_{S} pois não há diferença essencial nas correlações estruturais dos dois sistemas. Para confirmar esta afirmativa calculamos $S_{\text{H}}(\mathbf{q})$ usando $S_{\text{Se-Se}}(\mathbf{q})$, $S_{\text{Se-Ag}}(\mathbf{q})$ e $S_{\text{Ag-Ag}}(\mathbf{q})$ da tabela 3 e o comprimento de espalhamento de neutrons do enxofre ($b_{\text{S}}=0.285 \times 10^{-12}$ cm) e para a

prata ($b_{Ag}=0.597 \times 10^{-12}$ cm). As intensidades calculadas para os 17 picos de Bragg com o pico de $\{2\ 0\ 0\}$ normalizado a 100.0 para o Ag_2S superiônico estão graficadas na Fig. 7(b) com os resultados experimentais de Cava. Fica claro então que mudando o valor do comprimento de espalhamento do Se para o do S melhora a concordância com os dados experimentais.

Sakuma et al.²¹ fizeram a experiência de difração de raios-X para monocristais de Ag_2Se e encontraram que a linha de maior intensidade é a $\{2\ 0\ 0\}$ seguida pela $\{2\ 1\ 1\}$, o que concorda com nossos resultados para $S_x(q)$ da Tabela 3.

A dependência com a temperatura das intensidades dos picos de Bragg é dada na Tabela 4. Notamos ainda que o volume do sistema aumenta com a temperatura, e isto muda o valor absoluto dos vetores de onda q dos picos de Bragg; contudo não temos resultados experimentais de difração de raio-X ou neutrons de monocristais de Ag_2S superiônico, a diferentes temperaturas, para comparar com nossos resultados de DM.

Tendo entendido a dependência em q das intensidades de Bragg, passemos agora ao exame das origens microscópicas do espalhamento difuso de neutrons ou raio-X em Ag_2Se superiônico.

Discos anisotrópicos de espalhamento difuso foram observados experimentalmente em $q_0=(1.6,1,0)$ por Cava e McWhan³² em Ag_2S superiônico. Intensidades mais fracas são também observadas em $q \approx \{0.6\ 0\ 0\}$ em torno de outras reflexões BCC. Os resultados principais dessa experiência são : (i) surgimento de

FIGURA 7. Intensidade dos picos de Bragg para difração de neutrons contra os vetores de Bragg de 1 a 17 como dados na Tabela 3. Os picos são normalizados tal que a intensidade do $\{2\ 0\ 0\}$ seja 100. (a) Intensidades normalizadas para Ag_2Se calculadas dos resultados de DM para $S_{\alpha\beta}(q)$ e comprimento de espalhamento b_{Ag} e b_{Se} . Valores experimentais são para monocristais de Ag_2S superiônico. (b) Resultados de DM calculados usando $S_{\alpha\beta}$ do Ag_2Se usando-se b_{Ag} e b_{S} para simular Ag_2S .

disco anisotrópico de espalhamento difuso de raio-X em $q_0 = (h \approx 1.6, k=1.0, l=0)$, (ii) a intensidade do espalhamento difuso diminui com a elevação da temperatura, e (iii) o valor de h aumenta conforme a temperatura é elevada. Baseados nas observações (i) e (ii), os autores propuseram um modelo estático onde o espalhamento difuso surge de domínios consistindo de quatro celas unitárias conectadas nas quais 16 ions de prata são distribuídos entre os 64 sitios de simetria tetraédrica (t). Nossos resultados de DM não dão suporte a esse modelo e nenhuma evidência para correlações implícitas nesse modelo foi encontrada em nossas simulações.

Usando as trajetórias de DM $\{r, t\}$, calculamos os fatores de estrutura parciais, o fator de estrutura para neutrons e raios-X para q na vizinhanca de $q_0 = (1.6, 1, 0)$. Resultados para $S_{\alpha\beta}(q)$, $S(q)$, $S_n(q)$ e $S_x(q)$ para vetores de onda ao longo de $(h, 1, 0)$ são vistos nas figuras 8(a) e 8(b). Como já demonstrado os ions de Se^{-2} na fase superiônica formam uma rede BCC, o fator de estrutura parcial $S_{Se-Se}(q)$ mostra os picos de Bragg e é praticamente zero nas vizinhanças de q_0 . Na Fig. 8 também vemos que $S_{Se-Ag}(q)$ é zero na vizinhanca de q_0 . Examinando os fatores de estrutura parciais na Tabela 3 para $q = (1 \ 1 \ 0)$ e $(2 \ 0 \ 0)$ é claro que $S_{Se-Ag}(q)$ passara por zero entre $(1 \ 1 \ 0)$ ($q=1.78\text{\AA}$) e $(2 \ 0 \ 0)$ ($q=2.52\text{\AA}$). Da Fig. 6 vemos que a média esférica de S_{Se-Ag} é zero nas vizinhanças de $q_0=2.73\text{\AA}$, mais precisamente, está função tem um valor pequeno e negativo entre $q=2\text{\AA}^{-1}$ e $2.25\text{\AA}^{-1}$, cruza o zero em $2.37\text{\AA}^{-1}$ e tem um valor pequeno e positivo antes de crescer rapidamente em $q=2.55\text{\AA}^{-1}$.

FIGURA 8. (a) Fatores parciais de estrutura estático $S_{\alpha\beta}(q)$, eq.7, contra q ao longo de $(h, 1, 0)$ a 435 K. (b) Fator de estrutura estático total $S(q)$, de neutrons $S_n(q) \times 10^{-24} \text{ cm}^2$, para raios-X $S_x(q) \times 10^{-3}$, das eqs. (7)-(9), contra q . Somente $S_{\text{Ag-Ag}}$ apresenta máximo em $q_0 = (1.6, 1, 0)$.

O comportamento da correlação Ag-Ag é bem diferente das outras duas correlações discutidas acima. Como já mencionado $S_{\text{Ag-Ag}}(q)$ é definido positivo para todos q . Da tabela 3 vemos que em $q=(1\ 1\ 0)$ $S_{\text{Ag-Ag}}(q)=45.71$ e para $q=(2\ 0\ 0)$ tem o seu maior valor, $S_{\text{Ag-Ag}}(q)=95.13$, também na Fig. 6 vemos que $S_{\text{Ag-Ag}}(q)$ é uma função crescente entre $q=2.0\text{\AA}$ e $2.55\text{\AA}$. Portanto, as duas observações acima, sugerem que a correlação Ag-Ag é grande nas vizinhanças de $q_0=2.37\text{\AA}^{-1}$ ($q_0=(1.6,1,0)$). O que é ainda mais interessante é que ao longo da direcção $(h,1,0,0)$, a correlação Ag-Ag possui um máximo para $h=1.6$. Portanto é o movimento altamente correlacionado dos ions Ag que da origem ao máximo no fator de estrutura parcial $S_{\text{Ag-Ag}}$ em $q_0=(1.6,1,0)$. Como $S_{\text{Se-Se}}(q_0)$ e $S_{\text{Se-Ag}}(q_0)$ são pequenos o espalhamento é somente devido a $S_{\text{Ag-Ag}}(q_0)$, ou seja, $S(q)$, $S_n(q)$ e $S_x(q)$ simplesmente refletem o comportamento de $S_{\text{Ag-Ag}}(q)$ nesta região.

Nas Fig. 9(a) e 9(b) vemos os fatores de estrutura parciais, $S_n(q)$ e $S_x(q)$ para q ao longo de $(1.6,k,0)$. O ponto importante a ser realçado é que, mesmo sendo $S_{\text{Ag-Ag}}(q)$ da mesma magnitude que este na direcção $(h,1,0)$ (Fig. 8(a)), aqui ele é essencialmente constante em função de k , enquanto que para a direcção $[h,1,0]$ ele apresenta um máximo em $h=1.6$. É claro então que nas experiências de espalhamento difuso de raios-X ou neutrons se observa um disco anisotrópico de intensidade em torno de $q_0=(1.6,1,0,0)$. Concluimos assim que o disco anisotrópico de intensidade observado em torno de q_0 é inteiramente devido a correlação do movimento dos ions Ag. Situação similar é encontrada em Ag_2S superiônico.³⁸

FIGURA 9. Fatores de estrutura parciais $S_{\alpha\beta}(q)$ contra q ao longo de $(1.6, k, 0)$ a 435 K. (b) $S(q)$, $S_n(q) \times 10^{24} \text{ cm}^2$ e $S_x(q) \times 10^{-9}$ contra q . Notamos que $S_{\text{Ag-Ag}}$, $S(q)$, $S_n(q)$ e $S_x(q)$ são constantes em torno de $q_0 = (1.6, 1, 0)$.

FIGURA 10. Fator de estrutura para neutrons e raios-X a quatro temperaturas na fase superiônica. (a) $S_x(q)$ e (b) $S_n(q)$ ao longo da direção $(h, 1, 0)$.

A dependência com a temperatura das intensidades do espalhamento difuso de raios-X ou neutrons é vista na Fig. 10(a) e (b) em função de h e a variação em k é vista nas Fig. 11(a) e (b). Há dois pontos a serem realçados aqui: primeiro todos os fatores de estrutura em um q fixo diminuem com o aumento da temperatura, segundo, e mais importante, é que a dependência em q do espalhamento muda em função da temperatura. Particularmente isso é visto no comportamento de S_n e S_x em função de h nas figuras 10(a) e (b). Vemos que a 435K o máximo do espalhamento é em $h=1.6$ e vai a $h \approx 1.7$ a $T=986K$. Parte deste deslocamento pode ser explicado pelo fato de que com o aumento da temperatura a densidade diminui, e como S_{Se-Se} e S_{Se-Ag} são essencialmente zeros na vizinhança de q_0 , esta mudança é somente devida a S_{Ag-Ag} . Um cálculo simples para a magnitude do vetor de onda para $T=435$ K, $q = \{2\pi(1.6,1,0)/4.999\} = 2.37\text{\AA}^{-1}$ e para $T=986$ K $q = \{2\pi(1.7,1,0)/5.147\} = 2.40\text{\AA}^{-1}$ sugere que o espalhamento difuso permaneça em torno do mesmo valor de q_0 conforme a temperatura é elevada.

Concluimos esta seção apontando que todas as observações de Cava e McWhan³² podem ser explicadas por nossos resultados de DM. Seria altamente desejável termos resultados experimentais para o espalhamento difuso de raio-X ou neutrons para Ag_2Se superiônico.

FIGURA 11. (a) $S_x(q) \times 10^{-3}$ contra q e (b) $S_n(q) \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ a três temperaturas na fase superiônica.

II.4.c CORRELACOES DINÂMICAS

Examinemos agora o comportamento dinâmico dos cátions e ânions na fase superiônica. A função de autocorrelação de velocidade normalizada (FAV), $Z_{\alpha}(t)$, é definida como

$$Z_{\alpha}(t) = \frac{\langle v_{i\alpha}(0) v_{i\alpha}(t) \rangle}{\langle v_{i\alpha}(0)^2 \rangle} \quad (13)$$

onde $v_{i\alpha}(t)$ é a velocidade da partícula i do tipo α no instante t e $\langle \rangle$ indica média sobre configurações e uma média sobre todas as partículas do tipo α . A densidade de fonons $G(\omega)$ pode ser obtida fazendo-se a transformada de Fourier de $Z_{\alpha}(t)$:

$$G_{\alpha}(\omega) = \frac{\delta N_{\alpha}}{\pi} \int_0^{\infty} Z_{\alpha}(t) \cos(\omega t) dt \quad (14)$$

A função de autocorrelação de velocidades, $Z(t)$, para os ions de Se e sua transformada de Fourier, $G(\omega)$, são vistas nas Fig. 12(a) e (b), respectivamente. Como esperado para a rede BCC de selênio, $Z(t)$ mostra oscilações significativas. O valor para $\omega=0$ de $G(\omega)$ é zero, o que sugere que os ânions tem difusão zero na fase superiônica. O espectro de frequência para os selênios a 435 K apresenta dois picos, um em 5.6 e outro em 15.6 meV. Para a rede BCC de ions de Se espera-se três picos em 6.8, 11.0 e 15.2

FIGURA 12. (a) Função de autocorrelação de velocidades, $Z(t)$, para os ions de Se a 435 K, (b) sua transformada de Fourier, a densidade de estado, $G(\omega)$.

meV. Devido a efeitos térmicos e ao movimento difuso altamente correlacionado dos ions de Ag o segundo e o terceiro picos se superpõem em um só, mas o primeiro pico a 5.6 meV permanece claramente determinado. Em contraste a função de autocorrelação de velocidades para as Ag^+ na Fig. 13(a) quase não mostra qualquer estrutura depois da primeira oscilação. Isto é uma característica do comportamento difuso. O espéctro de frequência $G(\omega)$ na Fig. 13(b) mostra um ombro em aproximadamente 4 meV e um pico principal em 6.3 meV. O valor finito de $G(\omega)$ a frequência zero esta relacionado a constante de autodifusão ,

$$D_{\alpha} = 1/3 \int_0^{\infty} Z_{\alpha}(t) dt \quad (15)$$

Tanto pelo deslocamento quadrático médio como por $G(\omega)$, encontramos que a constante de autodifusão da Ag é $D_{Ag}=0.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ para $T=435 \text{ K}$. A variação com a temperatura de D_{Ag} na fase superiônica é vista na Fig. 14. A concordância com os dados experimentais de Okazaki¹² para $D_{Ag}(T)$ é boa para todas as temperaturas.

Usando as trajetórias de DM calculamos a correlação entre corrente-corrente, $\psi(t)$, e sua tranformada de Fourier para determinar a condutividade iônica dependente da frequência, $\sigma(\omega)$:

$$\sigma(\omega) = \frac{\langle J(0)^2 \rangle}{3\Omega k_B T} \int_0^{\infty} \psi(t) \exp(i\omega t) dt \quad (16)$$

FIGURA 13. (a) Função de autocorrelação de velocidades, $Z(t)$, para os ions Ag a 435 K, e (b) sua transformada de Fourier, a densidade de estados, $G(\omega)$.

FIGURA 14. Dependência com a temperatura da constante de auto-difusão dos ions Ag na fase superiônica. Dados ex - perimentais da ref. 12.

onde Ω é o volume do sistema,

$$\psi(t) = \frac{\langle J(0) \cdot J(t) \rangle}{\langle J(0)^2 \rangle} \quad (17)$$

e, $J(t)$ é a densidade de corrente definida como

$$J(t) = \sum_i Z_i \mathbf{v}_i \quad (18)$$

A função de correlação corrente-corrente e a condutividade do sistema são vistas na Fig. 15(a) e (b), respectivamente. Na Fig. 15(b), $\sigma(\omega)$ mostra um ombro em torno de 2meV, um pequeno pico em 4meV e o pico maior em 12.4meV. Nas medidas de espalhamento inelástico de neutrons há evidências de uma excitação a $\approx$ 2meV (abaixo e logo acima a transição superiônica)²⁸⁻³¹. Conforme a temperatura é elevada a excitação se torna mais larga na fase superiônica. Esta excitação tem sido identificada, no Ag_2Se ³⁹ como um modo tipo Einstein devido ao movimento da Ag na rede dos ânions de Se. O pico em 4 meV é devido as densidades de estado parciais de Se e Ag vistas nas figuras 12(b) e 13(b), respectivamente. O maior pico em 15 meV é essencialmente devido aos Se, pois os termos de uma partícula, correspondentes as densidades de estado parciais, são pesados pelo quadrado da carga em $\sigma(\omega)$.

Da relação de Einstein,

$$D_{Ag}^{\sigma}(\omega, T) = \frac{\Omega k_B T}{(Z_{Ag}^e)^2 N_{Ag}} \sigma(\omega) \quad (19a)$$

$$= \frac{k_B T}{\mu} \int_0^{\infty} \psi(t) \exp(i\omega t) dt \quad (19b)$$

onde $\mu^{-1} = (1/m_{Se}) + (1/m_{Ag})$, e a constante de autodifusão D_{Ag} é calculada a partir de $Z_{Ag}(t)$, calculamos a razão de Haven,^{42,48,49}

$$H(T) = \frac{D_{Ag}(T)}{D_{Ag}^{\sigma}(\omega=0, T)} \quad (20)$$

os valores calculados da razão de Haven juntamente com os valores experimentais são dados na tabela 5. Os resultados de dinâmica molecular comparam-se bem com as medidas de Okazaki.^{12,14}

FIGURA 15. (a) Função de correlação corrente-corrente normalizada, $\psi(t)$, na fase superiônica a 435 K. (b) Transformada de Fourier de $\psi(t)$, a condutividade dependente da frequência $\sigma(\omega)$.

TABELA 5. Razão de Haven (eq.20), na fase superiônica. Os valores experimentais são obtidos da ref.12.

RAZÃO DE HAVEN	T = 595 K	T = 804 K
MD	0.41	0.58
Experimental	0.42 - 0.50	

II.5 CORRELAÇÕES ESTRUTURAIS E DINÂMICAS NA FASE LÍQUIDA

Examinemos primeiramente as correlações estruturais na fase líquida. A Fig. 16 mostra as distribuições de pares parciais a $T = 1234$ K. A correlação Se-Se apresenta picos largos como esperado para líquidos, e as outras duas distribuições de pares tem o mesmo comportamento que na fase superiônica (onde a Ag já era "líquida"), apresentando somente um alargamento das linhas. Os números de coordenação estão indicados pelas flexas na figura 16 sendo, 14 para Se-Se à $6.20 \pm 0.05 \text{ \AA}$, 9 para Se-Ag à $4.00 \pm 0.05 \text{ \AA}$ e 28 para Ag-Ag à $6.20 \pm 0.05 \text{ \AA}$. O mesmo acontece com a distribuição de ângulos de ligação vista na Fig. 17, os picos são mais largos que na fase superiônica, e na distribuição para Se-Se-Se o segundo e terceiro pico (100° e 180°) se alargam e se superpõem tornando-se aparentemente um só. O mesmo acontece com as distribuições envolvendo dois Se, que na fase superiônica apresentavam estruturas bem definidas.

Susman et al.⁵⁰ mediram o fator de estrutura estático de Ag_2Se líquido usando difração de neutrons. Com os nossos resultados de DM para as funções parciais de correlação de pares, calculamos os fatores de estrutura estático parciais $S_{\alpha\beta}(q)$ fazendo a transformada de Fourier dos $g_{\alpha\beta}(r)$, como definido pela eq. 11.

O fator de estrutura estático para difração de neutrons, $S_n(q)$, é obtido combinando-se $S_{\alpha\beta}(q)$ de acordo com a eq. 8. Na Fig. 18 apresentamos os resultados de DM e os resultados experimentais. Claramente nossos resultados estão em

LÍQUIDO T=1236 K

FIGURA 16. Função distribuição parcial de pares para Ag_2Se líquido. Os números de coordenação são marcados pelas setas.

FIGURA 17. Distribuição angular de ligação para a fase líquida a $T = 1236$ K. A superposição do segundo e terceiro pico na distribuição Se-Se-Se, indica a ausência da rede BCC

FIGURA 18. Fator de estrutura estático $S_n(q)$ a $T = 1236 K$. Os círculos vazios são resultados experimentais de Susman et al. (ref.48), a linha continua é o cálculo de DM.

FIGURA 19. Fatores parciais de estrutura, $S_{\alpha\beta}(q)$ a $T = 1236 \text{ K}$.

boa concordância com os resultados de Susman. Novamente para entendermos as origens de cada pico em $S_n(q)$ analisemos os fatores de estrutura parciais para a fase líquida são vistos na figura 19. É evidente que o pico em $2.75\text{\AA}^{-1}$ em Ag-Ag, Se-Ag e Se-Se coletivamente dão origem ao primeiro pico em $S_n(q)$. Contudo o segundo pico em $5\text{\AA}^{-1}$ é devido somente a correlações entre Se-Se e Se-Ag. Antes do primeiro pico em $2.75\text{\AA}^{-1}$ o resultado experimental de $S_n(q)$ apresenta um ombro em torno de $q=1.75\text{\AA}^{-1}$ e os nossos resultados também mostram um comportamento não uniformemente crescente nesta região. Dos resultados para os fatores de estrutura parciais da Fig. 19, vemos que os três fatores de estrutura apresentam picos nesta região, contudo há um cancelamento quase que total dos picos quando somados com os devidos pesos. É importante notar aqui que em nossos cálculos a estequiometria é perfeita o que não se verifica experimentalmente, e isto pode mudar o cancelamento do primeiro pico em $1.75\text{\AA}^{-1}$.

Examinemos agora as propriedades dinâmicas da fase líquida. A função de autocorrelação de velocidades $Z(t)$ para os ions de Se, vista na figura 20, mostra menos estrutura que na fase superiônica, parecendo-se mais com $Z(t)$ para um líquido. Sua transformada de Fourier, a densidade de estados $Q(\omega)$, ainda apresenta um pico em 15meV. Contudo ao invés de um outro pico em 5.6 meV, como na fase superiônica, agora vemos somente um ombro nesta energia, e seu valor em $\omega=0$ é finito indicando assim um processo difusivo, para os ions de Ag $Z(t)$ e $G(\omega)$ são apresentados na Fig.21, na figura 22 mostramos as densidades

parciais de estado na fase líquida e a densidade total na fase líquida e superiônica. A variação com a temperatura da constante de autodifusão para Se (círculos abertos) e Ag (círculos cheios) é vista na Fig.23.

A função de correlação corrente-corrente na fase líquida é vista na figura 24(a) e a condutividade dependente da frequência na figura 24(b). Há duas importantes diferenças entre esta e a $\sigma(\omega)$ na fase superiônica. Primeiro a condutividade a frequência zero é muito maior devido a maior difusão da Ag a temperaturas mais elevadas e também devido ao início da difusão de Se na fase líquida, portanto os dois processos de difusão colaboram para $\sigma(0)$. Segundo, há um deslocamento do pico principal para energias menores na fase líquida. Isto resulta da perda de correlações de longo alcance devido a fusão da sub-rede de Se.

FIGURA 21. (a) Função de auto-correlação de velocidades para Ag a $T = 1236$ K, e (b) sua transformada de Fourier, $G(\omega)$.

FIGURA 22. (a) e (b) Densidades de estado parciais $\rho_{\alpha}(\omega)$ para Se e Ag respectivamente na fase líquida. (c) e (d) densidade total de estado para a fase líquida e superiônica respectivamente.

FIGURA 23. Variação com a temperatura dos coeficientes de auto-difusão D_{Ag} e D_{Se} . As linhas são tracadas para auxílio.

FIGURA 24. (a) Função de correlação corrente-corrente, $\psi(t)$ normalizada a $T = 1236$ K e (b) condutividade dependente da frequência.

II.6 CONCLUSÕES

A investigação das propriedades estruturais e dinâmicas do Ag_2Se superiônico e líquido revelou alguns resultados significativos : (1) O potencial efetivo de dois-corpos fornece uma descrição satisfatória do Ag_2Se em pelo menos duas de suas fases. Cálculos de DM para Ag_2S utilizando o ensemble isobárico (N, P, E) mostrou que este tipo de potencial também descreve a transição estrutural que acompanha a transição normal-superiônico. (2) Na fase superiônica do Ag_2Se os ions prata residem principalmente em sitios tetraédricos da sub-rede dos ions de Se, e com menor frequência, nos sitios octaédricos. (3) Os cálculos da dependência com a temperatura da constante de autodifusão e a razão de Haven comparam-se muito bem com os dados experimentais. (4) Na fase líquida os resultados de DM para o fator de estrutura estático também estão em muito boa concordância com as medidas de difração de neutrons. (4) A dependência não trivial com o vetor de onda das intensidades dos picos de Bragg é também explicada quantitativamente. Em torno de $q_0 = (1.6, 1, 0)$ o disco de intensidade anisotrópica observado em experimentos de difração difusa de raios-X de monocristais é devido somente ao movimento coletivo dos ions de prata e estas correlações no espaço recíproco coincidem com a região onde $S_{\text{Se-Ag}}$ é aproximadamente zero.

Sera interessante observar se o potencial usado fornecera também uma descrição correta da transição estrutural

observada a baixa temperatura.

Este estudo é o primeiro passo para entendermos o material ternário Ag-Ge-Se, o qual tem sua importância tecnológica ligada a ultra-microlitografia. As perguntas de relevância tecnológica são sobre a estrutura deste material e como as pratas se difundem na rede Ge-Se. Em um estudo de DM para GeSe_2 ,⁵⁶ foi observado que os comprimentos de ligação do Ge-Se e Se-Se no vidro são 2.35 e 3.75Å respectivamente. Em Ag_2Se a separação de primeiros vizinhos Ag-Se e Se-Se são 2.75 e 3.75Å respectivamente, portanto 3 escalas de comprimento significativas são esperados no sistema ternário (2.35, 2.75, 3.75Å). Medidas recentes de espalhamento de neutrons das distribuições de pares no composto ternário revelam três picos principais e estes picos ocorrem a 2.35, 2.75 e 3.8Å. A difusão dos ions Ag na rede Ge-Se ainda é uma questão em aberto. Projeto para estudo do sistema ternário esta em andamento no Argonne National Laboratory.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) G. D. Mahan and W. L. Roth, Superionic Conductors (New York: Plenum, 1976)
- 2) P. Vashishta, J. N. Mundy, and G. K. Shenoy, Fast Ion Transport in Solids (Amsterdam: North-Holland, 1979)
- 3) M. B. Salamon, Physics of Superionic Conductors: Topics in Current Physics (Berlin: Springer, 1979)
- 4) P. Vashishta, Solid State Ionics 18&19, 3 (1986)
- 5) S. Miyatani, J. Phys. Soc. of Japan 13, 317 (1958)
- 6) P. Junod, Helv. Phys. Acta 32, 567 (1959); *ibid.* p. 601
- 7) K. Shahi, Phys. Stat. sol. (a) 41, 11 (1977)
- 8) V. M. Glazov and N. M. Grabchak, Sov. Phys. Semicond. 12, 448 (1978)
- 9) H. Endo, M. Yao, and K. Ishida, J. Phys. Soc. of Japan 48, 235 (1980)
- 10) C. Tubandt and E. Lorenz, Z. Physik. Chem. 87, 513 (1914)
- 11) R. L. Allen and W. J. Moore, J. Phys. Chem 63, 223 (1959)
- 12) H. Okazaki, J. Phys. Soc. of Japan 23, 355 (1967)
- 13) I. Bartkiewicz and S. Mrowec, Phys. Stat. Sol. (b) 49, 101 (1972)
- 14) H. Okazaki, J. Phys. Soc. of Japan 43, 213 (1977)
- 15) T. Ohachi and I. Taniguchi, Sol. State Ionics 3/4, 89 (1981)
- 16) L. W. Strock, Z. Phys. Chem Abt. B 25, 411 (1934); 31, 132 (1936)
- 17) P. Rahlfs, Z. Phys. Chem. Abt. B 31, 157 (1936)

- 18) C. Ching-Iiang and Z. G. Pinsker, Sov. Phys. Crystall. 7, 52 (1962)
- 19) Z. G. Pinsker, C. Ching-Iiang, R.M. Imamov and E. L. Lapidus, Sov. Phys. Crystall. 10, 225 (1965)
- 20) G. A. Efendiev, I.R. Nuriev and R.B. Shafizade, Sov. Phys. Crystall. 14, 787 (1970)
- 21) T. Sakuma, K. Iida, K. Honma and H. Okazaki, J. Phys. Soc. of Japan 43, 538 (1977)
- 22) R. J. Cava, . Reidinger and B.J. Wuensch, Solid State Commun. 24, 411 (1977)
- 23) Y. Tsuchiya, S. Tamaki, Y. Waseda and J.M. Toguri, J. Phys. C: Solid State Phys. 11, 651 (1978)
- 24) R. J. Cava, F. Reidinger and B.J. Wuensch, J. Sol. State Chem. 31, 69 (1980)
- 25) G. Wintering, W. Senn, M. Grimsdich and R. Katiyar, in Proc. Int. Conf. Lattice Dynamics (Flammarions, Paris, 1977) p.553
- 26) K. Funke, Advances in Solid State Physics, XX, 1 (ed. J. Treusch) Viewege, Braunschweig, 1980
- 27) T. Hayes and J.B. Boyce, J. Phys. C: Solid State Phys. 13, 1731 (1980)
- 28) K. Funke, J. Kalus and R. Lechner, Solid State Commun, 14, 1021 (1974)
- 29) M. Shapiro, D. Semmingsen and M. Salomon, Proc. Int. Conf. Lattice Dynamics (Flammarion, Paris, 1978) p.538
- 30) K. Funke, Sol State Ionics 6, 93 (1982); A. Höch, K. Funke, R.E. Lechner and T. Ohachi, Solid State Ionics 9&10, 1353 (1983)
- 31) B. H. Grier and S. M. Shapiro, Phys. Rev. B 29, 3810 (1984)

- 32) R. J. Cava and D. B. MacWhan, Phys. Rev. Lett. 45, 2046 (1980)
- 33) G. A. Wiegers (Ammer. Min., 56, 1882 (1971)) Structure Reports 37A, 131 (1971)
- 34) K. Honma and K. Iida, J. Phys. Soc. of Japan 56, 1828 (1987)
- 35) B. J. Skinner, Econ. Geol. 61, 1 (1976)
- 36) D.E. Lowenhaupt and D. K. Smith, em Program Abstracts, Summer Meeting, American Crystallographic Association, Pennsylvania State Univ., 1974
- 37) S. Ihara and K. Suzuki, J. Phys. Soc. of Japan 53, 3081 (1984)
- 38) P. Vashishta, I. Ebbsjö, R. Dejus and K. Sköld, J. Phys. C: Solid State Phys. 18, L291 (1985)
- 39) I. Ebbsjö, P. Vashishta, R. Dejus and K. Sköld, J. Phys. C: Solid Sate Phys. 20, 1411 (1987)
- 40) H. E. Roman and W. Dieterich, . Phys. C: Solid State Phys. 19, 1801 (1986)
- 41) P. Vashishta and A. Rahman, Phys. Rev. Lett. 40, 1337 (1978)
- 42) A. Rahman and P. Vashishta, em Physics of Superionic Conductors, ed. J. W. Perram (plenum, 1983) p.93
- 43) P. Vashishta and A. Rahman, em Fast Ion Transport in Solids, eds. P.Vashishta, J.N. Mundy and G. K. Shenoy (Elsevier North-Holland, 1979) p.527
- 44) C. Kittel; Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York, 1971
- 45) D. Beeman, J. Comp. Phys. 20, 130 (1976)
- 46) J. P. Hansen and I. R. McDonald, Theory of Simple Liquids

(Academic Press, London, 1976)

47) International Tables for X-Ray Crystallography - Vol. IV, eds. J. A. Ibers and W. C. Hamilton (The Kynoch Press, Birmingham, England (1974))

48) I. Yokoto, J. Phys. Soc. of Japan 21, 420 (1966)

49) J. N. Mundy, in Fast Ion Transport in Solids, eds. P. Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Shenoy, (Elsevier North-Holland, 1979) p. 159

50) S. Susman, D. L. Price, R. Dejus, D. Montague and J.K. Volin
a ser publicado

51) Y. Hiwatari and A. Ueda, J. Phys. Soc. of Japan 48, 766
84 (1980)

52) A. Fukumoto, A. Ueda and Y. Hiwatari, J. Phys. Soc. of Japan
51, 3966 (1982)

53) M. Parrinello, A. Rahman and P. Vashishta, Phys. Rev. Lett.
50, 1073 (1983)

54) J. Jay and P. Vashishta, Phys. Rev. B - a ser publicado

55) M. Parrinello and A. Rahman, Phys. Rev. Lett. 45, 1196 (1980)

56) P. Vashishta, R. K. Kalia and I. Ebbsjö - a ser publicado

57) R.J. Dejus, S. Susman, K.J. Volin and D.L. Price - a ser
publicado