"DINAMICA MOLECULAR APLICADA A
AGREGADOS E VIDROS
CALCOGENETOS"

Glomar Aparecido Antonio

Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos, para
obtenção do título de Doutor em Ciên-
cias (Física Básica)

Orientador : Prof. Dr. Oscar Hipólito

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFSC
FÍSICA

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - 1989

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____
Giomal Aparecido Antonio APRESENTADA AO INSTITUTO DE
FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO,
EM 28 DE abril DE 1989

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Oscar Hipólito (orientador)

Prof. Dr. Roland Kübler

Prof. Dr. Michel André Aegerter

Prof. Dr. Mucio Amado Continentino

Prof. Dr. Paulo Ventura Santos

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar à Dayse, minha espôsa, sempre presente em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Oscar Hipólito pela oportunidade e interesse em promover o intercâmbio internacional, que tornou possível este trabalho.

Aos Drs. Priya Vashishta e Rajiv K. Kalia, do Argonne National Laboratory, pela acolhida calorosa, paciência infindável e constante incentivo intelectual.

Ao Dr. Ingvar Ebbsjö, do Studsvik Neutron Research Laboratory, Suécia, pela experiência e ajuda nos detalhes computacionais.

Aos Drs. Bradley P. Feuston, José P. Rino e Yvone M. M. Hornos que colaboraram em alguns dos trabalhos realizados.

Aos muitos amigos que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

Finalmente à FAPESP pelo suporte financeiro no Brasil e à CAPES que possibilitou o meu estágio no Argonne National Laboratory.

PREFACIO

O emprego de simulações em computador para formulação de modelos de sistemas físicos está atualmente em ascensão devido não só à complexidade de sistemas de muitos corpos de interesse (e a consequente intratabilidade analítica), como também à disponibilidade de super-computadores cada vez mais eficientes. Combinando os dois tradicionais meios de investigação, teórico e experimental, as simulações têm se mostrado uma valiosa ferramenta nesse estudo, servindo às vezes como teste para modelos teóricos propostos ou às vezes complementando e interpretando informações experimentais.

A Dinâmica Molecular é uma técnica de simulação que consiste da integração simultânea das $3N$ equações de movimento para um sistema clássico de N partículas, para o qual se conheça (ou se proponha) o potencial de interação entre partículas. Através de médias em diferentes configurações podemos calcular, em princípio, qualquer grandeza estática ou dinâmica inerente ao sistema simulado.

Este trabalho é composto de três diferentes investigações tendo em comum a aplicação da Dinâmica Molecular. Portanto, cada assunto é tratado de maneira completa em três capítulos. No primeiro capítulo o potencial de Stillinger e Weber, conforme modificação de Ding e Andersen, é empregado na simulação de micro-agregados de Ge. São estudadas as estruturas do estado fundamental, as estruturas a temperaturas finitas e o processo de fragmentação desses agregados.

Os dois outros capítulos, II e III, envolvem a simulação do vidro calcogeneto SiSe_2 . Apesar de ser o mesmo sistema, as simulações são distintas porque no II apenas um potencial de interação de pares é empregado, enquanto que no III uma interação de três corpos é acrescentada devido a necessidades de ordem topológica, observadas em II.

Em ambos os capítulos a investigação se concentra em determinar as estruturas locais e as características da ordem de alcance intermediário, que se acredita desempenhe um papel relevante no comportamento físico de SiSe_2 vítreo e de vidros em geral.

INDICE

Lista de Ilustrações.....	i
Lista de Tabelas.....	v
Abstract.....	vi
Resumo.....	vii

Capítulo I - Micro-Agregados de Germânio: Topologia e Energética do

Estado Fundamental e de Temperaturas Finitas.....	1
1.1 - Introdução.....	2
1.2 - Potencial de Interação e Métodos.....	7
1.2.1 - Potencial de Interação.....	7
1.2.2 - Dinâmica Molecular.....	9
1.2.3 - Método do Esfriamento Pelo Caminho Mais Rápido ("Steepest- Descent Quench Method")	10
1.3 - Estruturas do Estado Fundamental.....	12
1.4 - Agregados em Temperaturas Finitas.....	20
1.5 - Função Distribuição de Pares, $g(r)$	41
1.6 - Números Mágicos.....	47
1.7 - Conclusões.....	51
Referências bibliográficas.....	53

Capítulo II - Interação de Dois Corpos em Dinâmica Molecular de Vidros

Calcogenetos SiSe_2	55
2.1 - Introdução.....	56
2.2 - SiSe_2 Cristalino e Vítreo.....	59
2.3 - Potencial e Métodos.....	63
2.4 - Resultados Estruturais.....	69

2.4.1 - SiSe ₂ Líquido, T = 1304 K.....	69
2.4.2- SiSe ₂ Vítreo, T = 335 K.....	73
2.5 - Propriedades Dinâmicas.....	83
2.6 - Conclusão.....	90
Referências bibliográficas.....	92

Capítulo III - Interação de Três Corpos em Dinâmica Molecular de Vidros

Calcogenetos SiSe ₂	95
3.1 - Introdução.....	96
3.2 - Potencial e Métodos.....	97
3.3 - Estrutura de SiSe ₂ na Fase Vítreo, T = 300 K.....	101
3.4 - Ordem de Alcance Intermediário e FSDP.....	113
3.5 - Comportamento Anômalo do FSDP.....	116
3.6 - Estatística de Anéis em SiSe ₂	119
3.7 - Conclusão.....	125

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Capítulo I

Fig. 1 - Estruturas do estado fundamental para Ge_N , $N = 3$ a 14.....	18
Fig. 2 - Comparação entre as energias do estado fundamental para Ge e Si.	19
Fig. 3 - Curvas de energia x temperatura para agregados de Ge com $N=3$ a 14 átomos.....	27
Fig. 4 - Distribuição de estruturas básicas em energias perto da fragmentação (0,95 E) para agregados de Ge com $N = 3$ a 14 átomos.....	28
Fig. 5 - Estruturas a temperaturas finitas de Ge_3	29
Fig. 6 - Estruturas a temperaturas finitas de Ge_4	30
Fig. 7 - Estruturas a temperaturas finitas de Ge_5	31
Fig. 8 - Estruturas a temperaturas finitas de Ge_6	32
Fig. 9 - Estruturas a temperaturas finitas de Ge_7	33
Fig. 10 - Estruturas a temperaturas finitas de Ge_8	34
Fig. 11 - Estruturas a temperaturas finitas de Ge_9	35
Fig. 12 - Estruturas a temperaturas finitas de Ge_{10}	36
Fig. 13 - Estruturas a temperaturas finitas de Ge_{11}	37
Fig. 14 - Estruturas a temperaturas finitas de Ge_{12}	38
Fig. 15 - Estruturas a temperaturas finitas para Ge_{13}	39
Fig. 16 - Estruturas a temperaturas finitas para Ge_{14}	40
Fig. 17 - Função distribuição de pares, $g(r)$, para agregados individuais com $N = 2$ a 6 em duas temperaturas, 4 e 300 K.....	43
Fig. 18 - Função distribuição de pares, $g(r)$, para agregados individuais com $N = 7$ a 11 em duas temperaturas, 4 e 300 K.....	44

Fig. 19 - Função distribuição de pares, $g(r)$, para agregados individuais com $N = 12$ a 14 em duas temperaturas, 4 e 300 K.....	45
Fig. 20 - Curvas resultantes da soma dos $g(r)$ para agregados individuais.	46
Fig. 21 - (a) Energia de fragmentação, E_f , e (b) temperatura de fragmentação, T_f , em função do tamanho dos agregados.....	50

Capítulo II

Fig. 1 - Estrutura cristalina de SiSe_2 , determinada por Peters e Krebs ²³ e constituída de infinitas cadeias paralelas de tetraedros com arestas em comum.....	62
Fig. 2 - Os potenciais de interação efetivos entre as diferentes partículas no sistema SiSe_2	68
Fig. 3 - Funções de distribuição radial parciais, $g_{\alpha\beta}(r)$, para SiSe_2 líquido a 1304 K.....	70
Fig. 4 - Fatores de estrutura estáticos parciais, $S_{\alpha\beta}(q)$, para SiSe_2 líquido a 1304 K.....	71
Fig. 5 - Fator de estrutura estático total para neutrons, $S_n(q)$, para SiSe_2 líquido a 1304 K.....	72
Fig. 6 - Funções de distribuição radial parciais, $g_{\alpha\beta}(r)$, para SiSe_2 vítreo a 335 K.....	78
Fig. 7 - Função distribuição de ângulos entre ligações.....	79
Fig. 8 - Fator de estrutura estático total para neutrons, $S_n(q)$, para SiSe_2 vítreo a 335 K.....	80
Fig. 9 - Fatores de estrutura estático parciais, $S_{\alpha\beta}(q)$, para SiSe_2 vítreo a 335 K.....	81
Fig. 10 - Distribuição de distâncias Si-Si para anéis de diferentes tamanhos.....	82

Fig. 11 - Função auto-correlação de velocidades, $Z(t)$, para os íons de Si em SiSe_2 vítreo.....	85
Fig. 12 - Função auto-correlação de velocidades, $Z(t)$, para os íons de Se em SiSe_2 vítreo.....	86
Fig. 13 - $G(\omega)$, a transformada de Fourier de $Z(t)$ para os íons de Si em SiSe_2 vítreo.....	87
Fig. 14 - $G(\omega)$, a transformada de Fourier de $Z(t)$ para os íons de Se em SiSe_2 vítreo.....	88
Fig. 15 - Densidade de estados vibracionais para SiSe_2 vítreo por espalhamento de neutrons, segundo o resultado da simulação.	89
Capítulo III	
Fig. 1 - "Fotografia" de uma faixa de 9 Å paralela ao plano XZ da caixa de simulação da configuração final obtida para SiSe_2 vítreo.....	106
Fig. 2 - Fator de estrutura estático total para neutrons, $S_n(q)$, para SiSe_2 vítreo a 300 K.....	107
Fig. 3 - Funções de distribuição radial parciais, $g_{\alpha\beta}(r)$, para SiSe_2 vítreo a 300 K.....	108
Fig. 4 - Função distribuição radial total, $g(r)$, obtida pela composição dos $g_{\alpha\beta}(r)$	109
Fig. 5 - Funções distribuição de ângulos entre ligações. Os cortes são 4,25, 2,9 e 5 Å respectivamente para Si-Si, Si-Se e Se-Se.....	110
Fig. 6 - Funções distribuição de ângulos entre ligações. Os cortes são 3,3, 2,9 e 5 Å respectivamente para Si-Si, Si-Se e Se-Se.....	111
Fig. 7 - Fatores de estrutura estático parciais, $S_{\alpha\beta}(q)$, para SiSe_2 vítreo a 300 K.....	112
Fig. 8 - Fator de estrutura total para neutrons, $S_n(q)$	115

Fig. 9 - Fator de estrutura total estático total para neutrons, $S_n(q)$, para SiSe ₂ líquido a 1300 K.....	118
Fig. 10 - Anéis de diferentes ordens tirados da configuração final para SiSe ₂ vítreo.....	123
Fig. 11 - Anel de ordem 10.....	124

LISTA DE TABELAS

Capítulo I

Tabela I - Parâmetros do potencial para Ge, determinados por Ding e Andersen ²²	8
Tabela II - As estruturas mais comuns para cada tamanho de agregado com suas respectivas energias obtidas por SDQ.....	26
Tabela III - Canais de fragmentação para agregados individuais.....	49

Capítulo II

Tabela I - Parâmetros do potencial de interação entre as partículas no sistema SiSe ₂	64
Tabela II - Estatística de anéis para SiSe ₂ vítreo a 335 K.....	77
Tabela III - Picos da densidade de estados obtidos por espalhamento de neutrons e através da simulação por Dinâmica Molecular para SiSe ₂ vítreo.....	84

Capítulo III

Tabela I - Parâmetros envolvidos no termo de interação de três corpos.	100
Tabela II - Distribuição de anéis em SiSe ₂ vítreo a 300 K para 216 Si.	121
Tabela III - Distribuição de anéis em SiSe ₂ líquido a 1300 K para 216 Si.	122
Tabela IV - Distribuição de fragmentos envolvendo Si(2) dentro dos anéis obtidos à temperatura ambiente.....	122

ABSTRACT

We applied the Molecular Dynamics (MD) technique using a three-body interaction potential in order to investigate the stability and energetics of Ge micro-clusters. The results are in good agreement with the photo-fragmentation experiment, in which the "magic numbers" 6 and 10 were found as the most stable fragments.

We also studied the chalcogenide glass SiSe_2 , through the same technique. Structural correlations ranging from short to medium-range order were investigated. The calculated static structure factor is in excellent agreement with neutron measurements. The amorphous states consist of distorted $\text{Si}(\text{Se}_4)_{1/2}$ tetrahedra, 53% of which are edge-sharing (E-S) and the remaining share corners. A small fraction ($\approx 5\%$) of the E-S tetrahedra are the building blocks of chain-like fragments that extended up to 10 Å. From the statistics of rings and fragments, we found that chain-like fragments occur predominantly in 9-fold or larger rings.

RESUMO

Neste trabalho, nós aplicamos a técnica de Dinâmica Molecular usando um potencial de interação de três corpos na investigação da estabilidade e energética de micro-agregados de Ge. Os resultados estão em bom acordo com o experimento de fotofragmentação, no qual os "números mágicos" 6 e 10 foram encontrados como os fragmentos mais estáveis.

Nós também estudamos o vidro calcogeneto SiSe_2 , através da mesma técnica. Correlações estruturais na faixa de ordem de curto alcance até alcance intermediário são investigadas. O fator de estrutura estático total calculado está em excelente acordo com os resultados obtidos por difração e espalhamento de neutrons. As fases amorfas consistem de tetraedros $\text{Si}(\text{Se}_4)_{1/2}$ ligeiramente distorcidos, 53% dos quais são conectados aos demais pelas arestas e o restante divide vértices. Uma pequena fração ($\approx 5\%$) dos tetraedros que dividem arestas são as entidades formadoras de fragmentos tipo cadeia unidimensional, que se estende até um máximo de 10 Å. A partir da estatística de anéis e de fragmentos, nós encontramos que estes fragmentos tipo cadeia unidimensional ocorrem predominantemente em anéis de ordem maior que 8.

CAPITULO I

MICRO-AGREGADOS DE GERMANIO :

TOPOLOGIAS E ENERGETICA DO

ESTADO FUNDAMENTAL E DE

TEMPERATURAS FINITAS

1.1 - INTRODUÇÃO

Devido às suas aplicações científicas e tecnológicas, micro-agregados de elementos do Grupo IV (particularmente Si e Ge) tem sido estudados intensivamente nos últimos tempos. Em um recente estudo da foto-fragmentação de micro-agregados de Si por Bloomfield, Freeman e Brown,¹ um feixe pulsado de agregados neutros (N=2 a 12) foi ionizado e separado por técnicas de espectrometria de massa. As medidas da abundância relativa do tamanho dos agregados apontaram que Si₆ e Si₁₀ são as espécies dominantes depois da fragmentação. Usando a mesma técnica, Heath *et al*² empregaram lasers de diferentes energias em experimentos de ionização em Si e Ge e observaram que o mecanismo de fragmentação para os dois elementos são muito semelhantes, mostrando uma tendência para fragmentar em pequenos agregados de 6 a 11 átomos. Seus resultados apresentam picos mais intensos para N=6 e 10. Em outro experimento, Martin e Schaber³ produziram agregados por evaporação térmica seguida por esfriamento em uma atmosfera de gás He e ionizados por espalhamento de um feixe de elétrons (70 eV). Os agregados foram analisados por um espectrômetro de massa quadrupolar e o espectro de massa para Ge mostrou agregados mais estáveis com 6, 10, 14, 15 e 18 átomos. Mais recentemente, Phillips⁴ apresentou os dados de Bloomfield *et al* para Ge, mostrando também que agregados de 6 e 10 átomos são os mais abundantes na fragmentação de agregados maiores.

Para explicar a estabilidade relativa de certos tamanhos de agregados, vários modelos e cálculos teóricos tem sido propostos. Bloomfield *et al*¹ construíram um modelo geométrico no qual as unidades básicas são o anel de 6 membros em forma de cadeira ("chair") e a "adamantane cage", formada por uma subunidade cristalina de 10 membros da rede tetraédrica do diamante. Este modelo concorda com os dados de fotofragmentação uma vez que ambas as geometrias são muito coesas e portanto mais estáveis. As geometrias para outros tamanhos de agregados

podem ser construídas por adição de átomos à estas estruturas básicas.

Baseados no fato de que tanto a fase cristalina quanto a amorfa de Si são tetraedricamente ligadas, Martin e Schaber³ propuseram um modelo no qual as unidades básicas são átomos de Si conectados com outros quatro (Si ou H) formando entre si um ângulo em torno de 109° com desvios de menos de 1° . Suas unidades estruturais são os anéis de 6 membros em forma de bote e cadeira, e o anel de 5 membros na forma de um pentágono plano. As estruturas de agregados maiores são diferentes combinações desses anéis.

Saito, Ohnishi e Sugano⁵ introduziram um modelo para o potencial de interação entre os átomos no qual o termo repulsivo é um potencial de Yukawa e a parte atrativa é formada por quatro "centros atrativos" em torno de cada átomo. Estes centros formam um tetraedro com a restrição de que se o i -ésimo átomo está em um dos centros atrativos do j -ésimo átomo, este também está em um dos centros atrativos do i -ésimo átomo. Usando este potencial eles calcularam as estruturas estáveis de micro-agregados do Grupo IV contendo de 2 a 20 átomos, minimizando a energia total pelo método de Newton. Eles encontraram que o triângulo isósceles, o tetraedro "achatado" e o pentágono regular são as estruturas estáveis para $N = 3, 4$ e 5 , respectivamente. Para $N \geq 6$ eles determinaram dois conjuntos de configurações de mínima energia : um formado apenas por anéis de seis membros e outro formado principalmente por anéis de quatro e cinco membros. O primeiro conjunto foi chamado "série cristalina" em função da semelhança da função de distribuição radial (FDR) desta série com aquela da rede cristalina do diamante. O último foi chamado de "série amorfa" porque, como na FDR experimental do Ge amorfo⁶ a FDR de um dodecaedro, o qual é a configuração estável para $N = 20$, não apresenta o terceiro pico a $4,71 \text{ \AA}$, característico da fase cristalina. Baseados na relativa intensidade das energias de ligação por átomo, Saito *et al*⁵ determinaram os números mágicos para a série cristalina como sendo $N=6, 10, 14$ e 18 e para a série amorfa $N = 5, 10, 12, 16, 18$ e 20 . As estruturas de agregados maiores são formadas basicamente por adição de um átomo

dividindo vértices ou adição de anéis dividindo arestas do agregado de cinco átomos.

A estabilidade de agregados de Si e Ge contendo de 3 a 7 átomos a $T = 0\text{ K}$ foi investigada por Pacchioni e Koutecky⁷ usando o método de pseudo-potencial MO-LCAO ("Molecular Orbital - Linear Combination of Atomic Orbitals") seguido do procedimento CI ("Configuration Interaction"), interação de configurações. Entre várias estruturas consideradas para cada agregado, eles encontraram que o triângulo isósceles e a cadeia linear Ge_3 tem aproximadamente a mesma estabilidade e são ligeiramente mais estáveis do que o triângulo equilátero. As geometrias planares para Ge_4 (losango e quadrado) são preferidas com relação às estruturas mais compactas como o tetraedro. Também para a estrutura Ge_4 em forma de cadeia foi observado que ela espontaneamente se dissocia em dois dímeros. A estrutura com energia mais baixa para Ge_5 foi a bipirâmide trigonal (mas eles não consideraram o pentágono regular como uma possível estrutura). As três estruturas compactas para Ge_6 : tripirâmide, octaedro e pirâmide pentagonal são muito mais estáveis do que o hexágono plano ou a cadeia hexagonal, a qual é uma secção da estrutura cristalina. Como resultado geral eles encontraram que micro-agregados de Si e Ge têm estrutura eletrônica muito semelhante e que, embora algumas estruturas planares possuam considerável estabilidade, as estruturas compactas são mais favoráveis do que as lineares.

Detalhados cálculos quânticos para pequenos agregados de Si foram realizados por Raghavachari e Logovinsky⁸ e Tomanek e Schlüter.⁹ Recentes revisões por Phillips¹⁰ e Brown *et al.*,¹¹ dão uma visão geral das mais avançadas técnicas para o estudo de agregados ligados covalentemente.

Um outro caminho usado no estudo de pequenos agregados é a simulação por computador através do método de Dinâmica Molecular (DM), para o qual é necessário ter-se um potencial efetivo para a interação entre

as partículas. Para sistemas monoatômicos covalentes, como Si e Ge, o potencial de Keating¹² tem sido usado por aproximadamente duas décadas. Recentemente vários outros potenciais efetivos tem sido propostos: o potencial de três corpos de Stillinger e Weber,¹³ o potencial de Tersoff,¹⁴ o qual é um potencial tipo Morse com o parâmetro de intensidade da ligação determinado pelo meio, o potencial de Pearson *et al*¹⁵ e o de Biswas-Hamann.¹⁶

Usando o potencial de Stillinger-Weber, Barojas e Levesque¹⁷ consideraram agregados de Si neutros e positivamente carregados e através de DM determinaram as configurações de mínima energia por um processo de esfriamento. Usando DM associada com o método "steepest-descent quench" (SDQ), Feuston *et al*¹⁸ determinaram as estruturas do estado fundamental, as configurações de altas temperaturas e a energética do processo de fragmentação de micro-agregados de Si. A vantagem em se usar DM associada com SDQ ao invés do simples esfriamento em DM é a de que o método SDQ permite um esfriamento extremamente rápido, levando o sistema à configuração mais próxima onde tanto a força como a velocidade em cada partícula é nula. No caso do esfriamento por DM, algumas vezes é possível obter-se um sistema preso em um mínimo local, o qual esteja acima do mínimo global e devido à baixa temperatura ou pequenas velocidades das partículas é incapaz de fazer a transição para o mínimo global. Aplicando SDQ ao invés do simples esfriamento por DM permite-nos um mapeamento muito mais realístico da hiper-superfície de energia.

Pequenos agregados de Si ($N = 4$ e 5) também foram estudados por Carr, Parrinello e Andreoni¹⁹ através da nova técnica denominada recozimento simulado ("simulated annealing"). Nesta técnica, desenvolvida por Carr e Parrinello,²⁰ as interações interatômicas são tratadas a nível da teoria de funcional de densidade²¹ e uma dependência temporal fictícia dos orbitais eletrônicos é introduzida para compor uma Lagrangeana clássica para o sistema. Através de um esfriamento por DM do sistema fictício obtém-se sua configuração de equilíbrio, a qual corresponde ao

estado fundamental do sistema real.

Recentemente, Ding e Andersen²² (DA) investigaram as propriedades de Ge amorfo utilizando o potencial SW, ajustando porém os parâmetros para reproduzir a energia de coesão, densidade e constantes elásticas de Ge cristalino. Usando estes parâmetros, eles calcularam as curvas de dispersão de fonons obtendo uma concordância muito boa com os resultados experimentais.

O propósito deste trabalho é a investigação do estado fundamental e das propriedades a temperaturas finitas de agregados de Ge ($N = 2$ a 14), considerando a modificação de Ding e Andersen²² do potencial de Stillinger e Weber.¹³ O procedimento é o mesmo usado por Feuston *et al*.¹⁸ para obter resultados para micro-agregados de Si: através de DM estudamos a evolução temporal dos sistemas e através do método SDQ encontramos as estruturas mecânicas estáveis a temperaturas finitas.

1.2 - POTENCIAL DE INTERAÇÃO E MÉTODOS

1.2.1- Potencial de Interação

A forma funcional do potencial de Ding e Andersen²² é a mesma da do potencial de Stillinger-Weber¹³ para Si. Ele consiste da soma de uma interação de dois corpos mais um termo de três corpos. O termo de dois corpos, em unidades reduzidas, tem a forma

$$V_2 = \begin{cases} A (B r^{-12} - r^{-6}) \exp((r-a)^{-1}) & r < a, \\ 0 & r > a, \end{cases} \quad (1)$$

onde "a" é o alcance do potencial, B é ajustado para corresponder à energia de coesão do cristal e A é escolhido de tal forma que o valor de V_2 seja -1 na posição de mínimo.

O termo de três corpos introduz uma força entre ligações que favorece ângulos tetraédricos e é dado por

$$V_3 = h(r_{ji}, r_{ki}, \theta_{jik}) + h(r_{kj}, r_{ij}, \theta_{ijk}) + h(r_{jk}, r_{ik}, \theta_{ikj}), \quad (2)$$

onde

$$h(r_{ji}, r_{ki}, \theta_{jik}) = \sum_{i < j < k} \lambda \exp[\gamma [(r_{ji}-a)^{-1} + (r_{ki}-a)^{-1}]] (\cos \theta_{jik} + 1/3)^2, \quad (3)$$

desde que r_{ji} e r_{ki} sejam menores do que "a"; caso contrário $h = 0$. Esta forma funcional garante que o potencial e suas derivadas aproximem-se de zero continuamente em torno da distância de corte "a".

Para determinar os vários parâmetros do potencial, Ding e

Andersen²² usaram dados experimentais para Ge cristalino e impuseram que a estrutura do diamante devesse ter a mínima energia. A profundidade do potencial de dois corpos foi calibrada com a energia de coesão do cristal a 0 K e a localização do seu mínimo foi determinada pela densidade do cristal à pressão de uma atmosfera. As três constantes elásticas C_{11} , C_{12} e C_{44} do cristal foram usadas na determinação dos outros parâmetros. Os demais foram obtidos através da comparação entre a função de distribuição radial do sólido amorfo e resultados experimentais. Com a melhor escolha dos parâmetros as curvas de dispersão de fonons para Ge cristalino foram calculadas e foi obtido um bom acordo com os resultados experimentais.

Os valores de A , B , p , q , λ , γ e " a " bem como as escalas de energia e comprimento, ϵ e σ , para Ge são listados na Tabela I. Comparando-se estes valores com aqueles para Si podemos ver que além das mudanças nas escalas de energia e comprimento, a principal diferença é na intensidade da interação de três corpos: $\lambda = 21$ para Si e $\lambda = 31$ para Ge. Espera-se que esta mudança vá afetar aquelas estruturas para as quais a interação de três corpos contribua significativamente.

Tabela I - Parâmetros do potencial para Ge, determinados por Ding e Andersen²².

$A = 7,049556277$	$q = 0$	$a = 1,8$
$B = 0,6022245584$	$p = 4$	$\gamma = 1,2$
$\epsilon = 3,085 \times 10^{-12}$ ergs	$\sigma = 2,181 \text{ \AA}$	$\lambda = 31$

1.2.2 - Dinâmica Molecular (DM)

Dinâmica Molecular (DM) é uma técnica de simulação em computador muito usada no estudo de sistemas clássicos para os quais o potencial de interação entre as partículas é conhecido (ou proposto). Em um cálculo convencional de DM, um sistema infinito é simulado colocando-se $N \approx 500$ a 5000 partículas em uma cela de volume fixo, usando-se condições periódicas de contorno para remover os efeitos de superfície de uma maneira controlada. A energia total, o número de partículas e o volume são usualmente as quantidades conservadas (ensemble E, N, Ω). A evolução temporal do sistema é determinada pela integração das equações de movimento usando-se um algoritmo apropriado e a temperatura é dada pela média da energia cinética do sistema.

Como os agregados são sistemas finitos, não é necessário o uso de condições periódicas de contorno. Para cada agregado de N-átomos, usamos como ponto de partida uma configuração com posições e velocidades distribuídas de tal forma a anular os momentos linear e angular. A evolução temporal do sistema foi determinada pela integração das equações de movimento usando-se o algoritmo de Beeman.²³ Neste método as posições e velocidades no tempo $t + \Delta t$ são dadas por:

$$x(t+\Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t + [4a(t)-a(t-\Delta t)](\Delta t)^2/6, \quad (4)$$

$$v(t+\Delta t) = v(t) + [2a(t+\Delta t) + 5a(t) - a(t-\Delta t)]\Delta t/6, \quad (5)$$

onde $a(t)$ é a aceleração calculada a partir das forças. As integrações foram efetuadas empregando-se um intervalo de tempo $\Delta t = 6.8 \times 10^{-16}$ seg. A precisão do cálculo foi monitorada através da energia total do sistema a qual é conservada de 1 parte em 10000 sobre milhares de intervalos de tempo Δt .

Como é comum em cálculos por DM, trabalhamos com unidades

reduzidas: ϵ e σ são as unidades de energia e comprimento, respectivamente. A temperatura reduzida T^* é definida por

$$T^* = k_B T / \epsilon, \quad (6)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. A temperatura ambiente (300 K) corresponde a $T^* = 0.013$ em unidades reduzidas.

Sistemas com energias maiores (ou menores) são gerados aumentando-se (ou diminuindo-se) as velocidades de todas as partículas por um fator f definido por

$$f = \sqrt{T_R / T}, \quad (7)$$

onde T_R é a nova temperatura desejada e T é a temperatura do sistema antes da mudança. Seguindo cada escalonamento de velocidades, o sistema é termalizado por vários milhares de intervalos de tempo e então as médias das quantidades de interesse são calculadas.

1.2.3 - Método do Esfriamento Pelo Caminho Mais Rápido - ("Steepest-Descent Quench Method", (SDQ)).

O movimento de um sistema de N partículas interagindo através de um potencial $V(\mathbf{R})$, $\mathbf{R}(t) = [\mathbf{r}_1(t), \mathbf{r}_2(t), \dots, \mathbf{r}_N(t)]$, pode ser analisado em termos de vibrações (possivelmente anarmônicas) em torno de mínimos na superfície $3N$ -dimensional definida pelo potencial $V(\mathbf{R})$. A partir desse ponto de vista pode-se associar univocamente, pelo caminho mais inclinado possível, cada configuração de N partículas a um mínimo naquela superfície.

Quando o sistema está em equilíbrio, a trajetória de DM pode ser visualizada como um conjunto de sucessivas configurações com a mesma

energia. Para se encontrar o mínimo local em um dado instante é necessário remover-se toda a energia cinética do sistema e ao mesmo tempo levá-lo a uma configuração onde a força resultante em cada partícula é nula. O método ideal para se conseguir isto é o método do esfriamento pelo caminho mais rápido, (Steepest-Descent Quench) (SDQ), o qual corresponde a um esfriamento infinitamente rápido. O método SDQ matematicamente resume-se à solução da equação diferencial

$$\partial R / \partial s = -\nabla_R V(R) \quad (8)$$

No limite quando $s \rightarrow \infty$ a solução corresponde a $\nabla_R V(R) = 0$, isto é, à configuração de força zero. Esta equação conecta pelo caminho mais inclinado cada ponto $R(t)$ na trajetória de DM com um mínimo local na hiper-superfície de energia potencial. A implementação matemática do método SDQ foi feita pelo método do gradiente conjugado, um eficiente método numérico para achar o mínimo de uma função de muitas variáveis.

Em temperaturas muito baixas o mapeamento por SDQ irá dar o mesmo mínimo uma vez que o sistema não tem energia suficiente para ultrapassar a barreira de potencial entre dois mínimos. Mas, quando a temperatura aumenta, mais e mais mínimos locais serão acessíveis. Neste caso, o mapeamento por SDQ em tempos diferentes fornecerá um conjunto de mínimos locais diferentes entre si. Assim, através de uma pesquisa minuciosa, é possível, em princípio determinar-se o mínimo global na hiper-superfície de energia potencial.

1.2 - ESTRUTURAS DO ESTADO FUNDAMENTAL

Neste capítulo investigaremos a estrutura do estado fundamental para cada tamanho de agregado. Como já dissemos na secção anterior, isto pode ser obtido através de uma detalhada procura dos mínimos no espaço das configurações. Para se fazer isto eficientemente, temos que ter os sistemas a temperaturas suficientemente altas para que possamos ter uma amostragem de (possivelmente) todos os mínimos de energia no espaço de fase $6N$ -dimensional.

A configuração inicial para cada um desses sistemas foi gerada a partir de fragmentos da estrutura do diamante. Para pequenos agregados ($N = 2$ a 9), estas configurações iniciais são estáveis, embora não sejam as de menor energia. Para agregados maiores, $N > 9$, os fragmentos da estrutura do diamante se mostraram instáveis e agregados com energias menores foram obtidos pelo método SDQ, sendo que estes foram usados como configurações iniciais. A partir destas configurações, depois de gerar pequenas velocidades aleatórias para as partículas, a temperatura é aumentada pelo escalonamento dessas velocidades por um fator 1,2 para sistemas abaixo da temperatura ambiente e 1,1 para aqueles sistemas aquecidos acima. Depois do escalonamento cada sistema é relaxado por 2000 intervalos de tempo.

Para se achar os diferentes mínimos locais acessíveis para cada tamanho de agregado, um conjunto de dez sistemas, a temperaturas acima da temperatura ambiente, foi escolhido e para cada um, realizamos um cálculo de DM com $10000 \Delta t$, no qual um mapeamento por SDQ era efetuado a cada $100 \Delta t$. Com este procedimento, um conjunto de 1000 mínimos no espaço configuracional foi identificado para cada tamanho de agregado. Muitos desses mínimos são estruturalmente idênticos e em alguns poucos casos existem diferentes estruturas degeneradas em energia. Por exemplo, estruturas cuja energia reduzida é dada por $-(N-1)/N$ formam um caso especial no qual a contribuição do termo de três corpos é nula (ângulos

tetraédricos) e para cada par de partículas o termo de dois corpos é -1 (a distância entre elas é igual à distância de vizinhos próximos no cristal). Assim, qualquer combinação de $N-1$ ligações mantendo entre si o ângulo tetraédrico tem aquela energia. Especificamente para $N = 5$, o tetraedro e uma cadeia linear têm a mesma energia.

Analisando o conjunto de estruturas distintas encontramos aquela com a menor energia e a consideramos como o estado fundamental. Comparando estas estruturas com aquelas para agregados de Si, verifica-se que apesar de muitas semelhanças existem algumas significantes diferenças, as quais iremos discutir. A Figura 1 mostra as estruturas do estado fundamental obtidas para vários tamanhos de agregados de Ge.

(i) $N = 2$: O dímero, como esperado pela construção do potencial, é um caso trivial no qual a distância entre os dois átomos é 1.12σ , correspondendo à distância de vizinhos mais próximos no germânio cristalino.

(ii) $N = 3$: O triângulo isósceles com apenas duas ligações formando um ângulo tetraédrico é a estrutura do estado fundamental para Ge_3 . A diferença do Si, onde o triângulo equilátero tem a energia mais baixa, pode ser entendida como uma consequência direta do aumento da intensidade da interação de três corpos. A energia que seria ganha com uma ligação extra é perdida por causa das três contribuições positivas do termo de três corpos. Este resultado está em acordo com o cálculo quântico⁷ e também é encontrado no modelo de Saito *et al.*⁵

(iii) $N = 4$: Neste caso a estrutura do estado fundamental é um quadrado, o qual pode ser formado adicionando-se um átomo com duas ligações conectadas aos átomos do lado aberto de Ge_3 . A principal característica no quadrado é a existência de forças repulsivas devido ao termo de três corpos. No cálculo quântico,⁷ o losango e o quadrado têm aproximadamente a mesma estabilidade, enquanto que no modelo de Saito *et al.*⁵ a configuração do estado fundamental é um tetraedro achatado.

(iv) $N = 5$: Um pentágono regular pode ser construído a partir da relaxação de um quadrado no qual adiciona-se mais um átomo em uma das arestas. O pequeno desvio do ângulo tetraédrico reduz a influência do termo de três corpos o que torna esta estrutura a mais abundante na formação de agregados.

A estrutura pentagonal é também achada no modelo de Saito *et al.*⁵, mas no trabalho de Pacchioni *et al.*⁷ uma bipirâmide trigonal comprimida é a configuração mais estável.

(v) $N = 6$: A estrutura do estado fundamental para o Ge_6 é um pentágono de face coroada reconstruído e é a primeira configuração tridimensional que aparece. Esta estrutura é bastante compacta no sentido de que as distâncias de todos os segundos vizinhos mais próximos são menores que a faixa de alcance do potencial. Esta estrutura é significativamente diferente daquela do Si, onde o estado fundamental é constituído de dois triângulos equiláteros unidos formando uma cunha. No caso do Ge, a cunha terá uma energia muito alta devido à grande contribuição da interação de três corpos no triângulo equilátero. Pacchioni *et al.*⁷ encontraram que as configurações preferidas para o Ge_6 são as compactas ("closed-packed") ao invés de fragmentos alinhados como no cristal (anel de seis átomos em forma de cadeira). A estrutura prevista por Saito *et al.*⁵ é um pentágono coroado em um dos vértices. Nós encontramos que a energia do pentágono de vértice coroado é levemente maior que a energia do pentágono de face coroada, embora aquela seja uma estrutura muito comum em temperaturas finitas.

(vi) $N = 7$: A configuração do estado fundamental do Ge_7 é a resultante da adição de um átomo a cada aresta da base de uma pirâmide trigonal. O cálculo quântico considera somente uma bipirâmide pentagonal para o Ge_7 . Saito *et al.*⁵ encontraram um quadrado unido a um pentágono pela aresta. Entretanto, encontramos que a energia desta estrutura é 3% maior que a da configuração do estado fundamental.

(vii) $N = 8$: A estrutura do estado fundamental é um cubo perfeito.

Este pode ser obtido inserindo-se um átomo ao vértice aberto do Ge_7 . Nesta estrutura simétrica todos os átomos contribuem igualmente para a energia final do sistema. O efeito da interação repulsiva de três corpos é manifestada no pequeno aumento (4%) da distância do vizinho mais próximo (1,17 $\text{\AA}$) comparada àquela na configuração cristalina.

Até o momento não foi realizado nenhum cálculo quântico para agregados de Ge com mais de sete átomos, pois o alto número de possíveis configurações aumenta enormemente os seus custos. A estrutura prevista por Saito *et al.*⁵ consiste de dois pentágonos com uma aresta em comum, a qual, no nosso caso, tem uma energia 10% acima daquela do cubo.

(viii) $N = 9$: O estado fundamental para o Ge_9 é obtido pela adição de um átomo a uma das arestas do cubo seguido de sua relaxação. A estrutura estável encontrada por Saito *et al.*⁵ é composta de dois pentágonos e um quadrado com duas arestas em comum que formam uma estrutura aberta com cinco átomos duplamente coordenados.

(ix) $N = 10$: A estrutura com os dois pentágonos unidos pode ser obtida pelo mesmo processo de inserção de um átomo à aresta de uma estrutura de ordem $N-1$ seguido de relaxação. Nesta estrutura, embora todos os átomos contribuam igualmente, como no caso do Ge_8 , a distância dos vizinhos mais próximos é muito próxima daquela da fase cristalina. Isto porque nos pentágonos o termo de três corpos é muito pequeno. Saito *et al.*⁵ encontraram uma estrutura formada de três pentágonos ligados por uma aresta em comum, que é uma configuração muito menos compacta que a dos dois pentágonos ligados.

(x) $N = 11$: Esta estrutura pode ser construída a partir do Ge_{10} pela inserção de um átomo entre os pentágonos. Esta configuração é diferente daquela do estado fundamental do Si, a qual foi construída através da adição de um átomo à face do pentágono, formando uma estrutura com um átomo quadruplamente coordenado. Pode-se explicar isto em termos da competição entre a tendência do sistema maximizar o número de ligações e simultaneamente minimizar o efeito da interação de três corpos. Para o Si

é preferível formar duas ligações extras e ter um átomo quadruplamente coordenado, o qual tem uma grande contribuição de três corpos. Uma vez que o termo de três corpos é mais forte para o Ge, o sistema ganha energia formando somente uma ligação extra mas reduzindo a energia total com a presença de um átomo duplamente coordenado.

(xi) $N = 12$: Uma característica básica de agregados pares com $N > 6$ é que todos têm átomos triplamente coordenados e, portanto, são mais simétricos. A estrutura para Ge_{12} pode ser formada pela inserção de um átomo à face de um dos pentágonos contendo o átomo duplamente coordenado no Ge_{11} , seguido de relaxação.

(xii) $N = 13$: A estrutura para Ge_{13} pode ser construída adicionando-se a estrutura do Ge_3 , formada de três átomos unicamente ligados, à estrutura do Ge_{10} , formada pelos dois pentágonos adjacentes. Esta configuração é também diferente daquela do estado fundamental do Si_{13} , o qual tem um átomo quadruplamente coordenado. A explicação acima para o Ge_{11} também é aplicada para o Ge_{13} .

(xiii) $N = 14$: Mais uma vez, temos uma estrutura simétrica composta de seis pentágonos e três quadrados com todos os átomos triplamente coordenados distribuídos esfericamente.

Desde que a contribuição do termo de três corpos é sempre positiva, aumentando sua intensidade aumenta-se a energia do sistema. Isto pode ser observado na Fig. 2, onde comparamos as energias do estado fundamental do Ge [$\lambda = 31$, Eq. (3)] com aquelas para o Si ($\lambda = 21$). Note que: (a) a menor diferença ocorre para $N = 5$ visto que a distorção a partir do ângulo tetraédrico é muito pequena para um pentágono regular, e (b) a maior diferença ocorre para $N = 8$, o cubo perfeito, onde todos os átomos são triplamente coordenados e todos os ângulos são 90° somando uma contribuição muito grande para o termo de três corpos.

As estruturas estáveis previstas por Saito *et al.*⁵ em $T = 0$ K para $N = 6, 7, 8$, e 11 são, em geral, estruturas abertas, entretanto, só

encontramos estas estruturas em temperaturas finitas, onde a entropia e a expansão térmica induzida modificam as estruturas de $T = 0$.

Em trabalhos anteriores sobre agregados, a presença de números mágicos tem sempre sido associada à energias de ligação relativamente altas calculadas a partir das estruturas de estado fundamental. Nossos resultados não indicam uma relação clara entre as energias do estado fundamental e os esperados números mágicos obtidos no espectro de fragmentação em alta temperatura.

Resultados experimentais sugerem que a fragmentação ocorre em temperaturas da ordem da temperatura de fusão do Ge. Em tão altas temperaturas é improvável que o sistema permaneça no estado fundamental. Como veremos, em altas temperaturas existem outras configurações mais prováveis que aquelas correspondentes ao estado fundamental. Portanto, para entender a dissociação de agregados deve-se investigar as estruturas a temperaturas finitas.

FIG. 1- Estruturas do estado fundamental para Ge_N , $N = 3$ a 14. A energia por átomo de cada estrutura é dada em unidades de ϵ ($=1,93$ eV) :

(a) $E(3)=-0,6667$, (b) $E(4)=-0,9064$, (c) $E(5)=-0,9995$, (d) $E(6)=-1,0466$,
 (e) $E(7)=-1,1265$, (f) $E(8)=-1,2402$, (g) $E(9)=-1,2710$, (h) $E(10)=-1,3208$,
 (i) $E(11)=-1,3414$, (j) $E(12)=-1,3764$, (k) $E(13)=-1,3894$, (l) $E(14)=-1,4168$.

FIG. 2 - Comparação entre as energias do estado fundamental para Ge e Si. A maior diferença ocorre para o cubo ($N = 8$) e a menor para o pentágono ($N = 5$). Lembramos que em unidades reduzidas a única diferença entre Ge e Si é na intensidade da interação de três corpos.

1.4 - AGREGADOS EM TEMPERATURAS FINITAS

No processo de procura do estado fundamental observamos, para cada agregado, um conjunto de estruturas básicas com diferentes energias correspondendo a mínimos locais na hipersuperfície de energia potencial. O número destas estruturas aumenta com o tamanho do agregado; para $N = 14$ foram identificadas mais que 150 configurações distintas. Uma vez que é impossível investigar todas as estruturas para cada valor de N , optamos por analisar aquelas que são estatisticamente mais importantes no processo de fragmentação.

A fragmentação implica em uma situação em que a distância de separação de um átomo, ou grupo de átomos, do restante do agregado é maior que a faixa de interação do potencial. A energia de fragmentação (E_f) é a mais baixa energia na qual um sistema se fragmenta em uma escala de tempo macroscópica. Entretanto, em cálculos de DM adotamos uma definição prática, a saber, E_f é a energia mais alta na qual o sistema permanece ligado pelo menos por $25000 \Delta t$. A temperatura de fragmentação, T_f , é então a temperatura do sistema com energia E_f . O objetivo principal deste estudo é determinar E_f e T_f para cada agregado e assim investigar a distribuição de estruturas básicas mecanicamente estáveis visitadas pelos sistema em diferentes temperaturas.

Começando pelas estruturas do estado fundamental aquecemos o sistema monotonicamente. Após o aquecimento o sistema é termalizado por $1000 \Delta t$ e em seguida um cálculo DM de $11000 \Delta t$ é feito para se obter a temperatura. Geramos cerca de 30 diferentes "ensembles" abaixo da temperatura de fragmentação para cada tamanho de agregado. A Fig. 3 mostra as curvas E vs T para cada tamanho, obtidas por este processo. A principal característica nas distribuições é a larga variação da temperatura em altas energias originária das transformações que um sistema sofre entre as diferentes estruturas básicas.

Após a determinação de E_f (a ser discutida no item VI) executamos

um cálculo DM de $5000 \Delta t$ juntamente com SDQ a cada intervalo de $5 \Delta t$ nos sistemas cujas energias estiverem em torno de $0,25 E$, $0,50 E$, $0,75 E$, e $0,95 E$, onde E é o intervalo de energia entre as energias de fragmentação e a do estado fundamental. Isto nos fornece uma larga distribuição de estruturas básicas para cada agregado. Em $0,25 E$, para muitos dos agregados, o mapeamento de SDQ fornece o estado fundamental como a única estrutura disponível. Entretanto, em altas energias o sistema sofre mudanças estruturais. Esta é uma característica geral independente da natureza particular da estrutura de estado fundamental ou do número de partículas no agregado. A Fig. 4 mostra a distribuição de energias para as estruturas inerentes em $0,95 E$ para cada tamanho de agregado. Abaixo discutimos os resultados para cada um destes cálculos.

(i) $N = 3$: A consequência direta do aumento da intensidade do termo de três corpos no potencial SW, de $\lambda = 21$ para $\lambda = 31$, é que a configuração do estado fundamental do Ge_3 é um triângulo isósceles com duas ligações que formam um perfeito ângulo tetraédrico [Fig. 5(a)]. A energia de um triângulo equilátero [Fig. 5(b)] é 12% maior que a do estado fundamental. Então, o aumento de energia resultante da terceira ligação torna esta estrutura uma estrutura rara mesmo em altas temperaturas. O triângulo equilátero ocorre somente 3,5% das vezes em $0,50 E$ e perto da fragmentação sua ocorrência diminui para 1%.

(ii) $N = 4$: Existem quatro estruturas e duas destas são degeneradas em energia. Em ordem crescente de energias temos: o quadrado [Fig. 1(b)], a cadeia [Fig. 6(a)], a pirâmide trigonal [Fig. 6(b)], e o triângulo de vértice coroado [Fig. 6(c)]. A cadeia e a pirâmide trigonal são degenerados em energia uma vez que ambos têm três ligações e todos os ângulos são tetraédricos de maneira a não haver contribuição do termo de três corpos. Mais uma vez, a estrutura com energia mais alta, o triângulo de vértice coroado, é visitada menos frequentemente que as outras estruturas. Próximo à temperatura de fragmentação a estrutura básica dominante ($\approx 75\%$) é a cadeia. Isto explica porque o mais comum canal de fragmentação

para Ge_4 é o dímero ao invés do canal $N \rightarrow (N-1) + 1$, o qual é normalmente o caso para os outros agregados.

A distribuição de estruturas básicas pode também explicar a grande flutuação em temperatura [Fig 3(b)] observada para cada agregado. Como as duas estruturas mais visitadas, a cadeia e o quadrado, diferem pelo maior intervalo de energia [0,15 e na Fig. 4(b)] entre todos os tamanhos de agregados, a mudança de uma estrutura para a outra dá origem à maior flutuação na energia cinética.

(iii) $N = 5$: Embora existam oito possíveis configurações para Ge_5 , somente cinco delas são visitadas frequentemente em temperaturas finitas. Em ordem de energias crescentes, estas são o pentágono regular [Fig. 1(c)], o quadrado de vértice coroado [Fig. 7(a)], a bipirâmide trigonal comprimida [Fig. 7(b)], a cadeia [Fig. 7(c)], e a cadeia coroada [Fig. 7(d)]. As cadeias têm energias degeneradas uma vez que ambas têm quatro ligações com ângulos tetraédricos. Estas configurações são visitadas somente próximo da energia de fragmentação. Mesmo em altas temperaturas o estado fundamental é a estrutura mais comum, perfazendo 50% das estruturas básicas em 0,95 E [Fig. 4(c)].

(iv) $N = 6$: Cinco diferentes estruturas foram observadas para Ge_6 em altas temperaturas. Em ordem de energias crescentes estas são: pentágono de face coroada reconstruído [Fig. 1(d)], os dois triângulos isósceles unidos (livro) [Fig. 8(a)], o anel de seis membros (cadeira) [Fig. 8(b)], o pentágono de vértice coroado [Fig. 8(c)], e o quadrado de vértice coroado por cadeia [Fig. 8(d)]. O pentágono de vértice coroado está presente 99% das vezes em 0,75 E e é comumente achado juntamente com o pentágono de face coroada em 0,95 E. Na distribuição de estruturas básicas [Fig. 4(d)] notamos a pequena diferença em energia entre o pentágono de face coroada e os dois triângulos isósceles unidos (livro). Também a cadeira e o pentágono de vértice coroado têm aproximadamente a mesma energia. A fim de explicar a maior estabilidade do Ge_6 , a cadeira, a qual é um fragmento de rede do diamante, tem sido proposta ser a estrutura

estável dominante. Nós, entretanto, encontramos esta estrutura somente 13% das vezes próximo da temperatura de fragmentação.

(v) $N = 7$: Entre as 16 estruturas encontradas para o Ge_7 o estado fundamental [Fig. 1(e)] não é a configuração mais comumente visitada em baixas temperaturas. Em baixas energias (0,25 e 0,50 E) a estrutura predominante, o "livro" de aresta coroada [Fig. 9(a)], tem a energia ligeiramente mais alta que o estado fundamental. Todas as configurações acessíveis são visitadas em 0,95 E como mostrado no histograma de estruturas básicas [Fig. 4(e)]. As duas estruturas mais comuns nesta energia são um quadrado unido a um pentágono por uma aresta [Fig. 9(b)] e um "livro" de vértice coroado [Fig. 9(c)]. A estrutura na Fig. 9(b) é a configuração mais estável de temperatura zero no modelo de Saito *et al.*⁵

(vi) $N = 8$: 23 estruturas básicas foram encontradas para o Ge_8 . As três estruturas mostradas na Fig. 10 correspondem aos principais picos no histograma da Fig. 4(f) e estas perfazem quase 75% das estruturas básicas em altas energias. A estrutura mais comum [Fig. 10(a)] é também a mais estável em $T = 0$ na série amorfa de Saito *et al.*⁵ Uma vez que o cubo, com todos os seus átomos triplamente coordenados, é uma estrutura muito simétrica e compacta, o sistema simplesmente oscila em torno da configuração do estado fundamental mesmo em 0,50 E.

(vii) $N = 9$: Conforme o tamanho do agregado aumenta, o número de configurações disponíveis também aumenta. Mas o sistema não tem uma configuração preferida como pode ser visto na Fig. 4(g) onde, com somente uma excessão, cada configuração perfaz menos do que 10% da visitação. Em baixas temperaturas o estado fundamental, um cubo de aresta coroada [Fig. 1(g)], é a única estrutura disponível; em 0,50 E esta é ainda a estrutura dominante (50%), enquanto em 0,95 E ela aparece menos que 5% das vezes. A Fig. 11 mostra as estruturas correspondentes aos três maiores picos na distribuição de estruturas básicas [Fig. 4(g)].

(viii) $N = 10$: 62 diferentes mínimos locais foram encontrados para Ge_{10} , porém em 0,50 E somente quatro configurações disponíveis são

visitadas. A estrutura mostrada na Fig 12(a) é a mais frequente (55%) em 0,50 E, enquanto em 0,75 E esta estrutura aparece somente 35% do tempo. Em 0,95 E somente uma configuração aparece mais do que 10% do tempo. As Figs. 12(b) e 12(c) mostram as estruturas mais comuns que correspondem aos dois maiores picos no histograma [Fig. 4(h)] em 0,95 E. Note-se que quebrando uma ligação no átomo quadruplamente coordenado da Fig 12(b) obtém-se a estrutura da Fig. 12(c).

(ix) $N = 11$: 50 diferentes configurações foram identificadas para Ge_{11} , embora somente oito delas sejam acessíveis em 0,50 E. No histograma da Fig. 4(i) podemos ver que em energias próximas da fragmentação mais que 30 diferentes configurações estão presentes, as mais comuns ocorrem 15% das vezes. As estruturas correspondentes aos três maiores picos da Fig. 4(i) são mostradas na Fig.13. A configuração 13(c) é a configuração estável prevista em $T = 0$ no modelo de Saito *et al*.⁵ Em nossas simulações encontramos várias outras configurações com menor energia.

(x) $N = 12$: Somente 32 estruturas distintas foram identificadas para Ge_{12} . Como a estrutura do estado fundamental, com todos os seus átomos triplamente coordenados, é muito compacta, o agregado só começa a sofrer mudanças estruturais em energias acima de 0,50 E. Perto da energia de fragmentação as estruturas visitadas são distribuídas uniformemente, cada uma aparecendo menos que 15% das vezes [Fig. 4(j)]. A Fig. 14 mostra algumas das configurações mais frequentemente visitadas em altas energias. Note que a estrutura na Fig. 14(a) pode ser construída coroando-se uma aresta da estrutura do estado fundamental do Ge_{11} [Fig. 1(i)].

(xi) $N = 13$: 40 mínimos locais distintos foram observados para Ge_{13} e, como mostrado na distribuição de energias [Fig. 4(k)], somente dois deles estão presentes por mais que 15% das vezes em altas energias. Estas duas estruturas são mostradas na Fig. 15. A presença de anéis de seis membros não é frequente entre as estruturas examinadas. Muitas delas

consistem de diferentes arranjos de quadrados e pentágonos, como na Fig. 15(a).

(xii) $N = 14$: 76 estruturas foram encontradas para Ge_{14} , embora em 0,50 E o sistema tenha acesso a somente três destas. As estruturas mostradas na Fig. 16 perfazem apenas 10% de todas as configurações visitadas em 0,95 E. Na Fig. 4(1) a distribuição de estruturas básicas mostra uma marcante tendência na direção de ocupar configurações com mais altas energias.

Na Tabela II apresentamos uma lista das estruturas estatisticamente mais importantes para agregados de Ge, incluindo as respectivas energias obtidas após SDQ. Para discernir as estruturas com energias muito próximas escolhemos o critério de $\Delta E \geq 1 \times 10^{-4}$, o qual é sugerido pela diferença de energia ΔE entre a cadeia e o pentágono de vértice coroado, que é igual a 5×10^{-4} . Dentro deste critério o número de diferentes energias básicas encontradas para cada tamanho de agregado foi 2 para $N = 3$, 4 para $N = 4$, 8 para $N = 5$, 11 para $N = 6$, 16 para $N = 7$, 23 para $N = 8$, 22 para $N = 9$, 62 para $N = 10$, 50 para $N = 11$, 32 para $N = 12$, 40 para $N = 13$, e 76 para $N = 14$. É importante notar que estes números foram obtidos aquecendo-se sistematicamente os agregados a partir dos seus estados fundamentais até temperaturas próximas da fragmentação e em seguida executando-se o SDQ em quatro destas trajetórias para determinar a estrutura básica mecanicamente estável usando o critério acima citado de ΔE para distinguir as estruturas.

TABELA II - As estruturas mais comuns para cada tamanho de agregado com suas respectivas energias obtidas por SDQ, dadas em unidades de $\epsilon = 1,93$ eV.

N	Estruturas	Energia
3	Triângulo isósceles	-0,6667
	Triângulo equilátero	-0,5893
4	Quadrado	-0,9064
	Cadeia	-0,7500
	Pirâmide trigonal	-0,7500
	Triângulo de vértice coroado	-0,6919
5	Pentágono	-0,9995
	Quadrado de vértice coroado	-0,9251
	Bipirâmide trigonal	-0,8967
	Cadelas	-0,8000
6	Pentágono de face coroada reconstruído	-1,0466
	Livro	-1,0453
	Cadeira	-1,0000
	Pentágono de vértice coroado	-0,9995
7	Pirâmide trigonal com uma face tricolorada	-1,1265
	Livro de aresta coroada	-1,1209
	Quadrado-pentágono com aresta comum	-1,0899
	Livro de vértice coroado	-1,0308
8	Cubo	-1,2402
	Dois pentágonos com aresta comum	-1,1243
	Quadrado-pentágono com aresta comum de v. c.	-1,0778
	Pentágono de dois vértices coroados	-0,9997
9	Cubo de face coroada	-1,2710
10	Dois pentágonos unidos	-1,3208
11	Dois pentágonos unidos de aresta coroada	-1,3414
12	Estado fundamental [Fig. 1(j)]	-1,3764
13	Estado fundamental [Fig. 1(k)]	-1,3894
14	Estado fundamental [Fig. 1(l)]	-1,4168

FIG. 3 - Curvas de energia x temperatura para agregados de Ge com N=3 a 14 átomos. As flutuações na temperatura em altas energias indica as mudanças nas estruturas básicas dos agregados. Todos os sistemas foram aquecidos a partir do estado fundamental a $T=0$.

FIG. 4 - Distribuição de estruturas básicas em energias perto da fragmentação ($0,95 E$) para agregados de Ge com $N = 3$ a 14 átomos. Cada histograma é resultado de 1000 mapeamentos por SDQ executados durante um cálculo DM de $5000 \Delta t$. A energia indicada no topo de cada gráfico é para ser relacionada com a correspondente curva na FIG. 3 para identificação do sistema inicial deste cálculo.

(a)

(b)

FIG. 5 - Estruturas a temperaturas finitas de Ge_3 . (a) Estado fundamental, triângulo isósceles com duas ligações formando um ângulo tetraédrico, $E = -0,6667$; (b) triângulo equilátero, $E = -0,5893$.

FIG. 6 - Estruturas a temperaturas finitas de Ge_4 . (a) A cadeia e (b) a pirâmide trigonal têm a mesma energia, $E = -0,7500$, uma vez que elas têm três ligações mantendo entre si o ângulo tetraédrico; (c) triângulo de vértice coroado, a estrutura com maior energia, $E = -0,6919$.

FIG. 7 - Estruturas a temperaturas fínitas de Ge_5 . (a) O quadrado de vértice coroado, $E = -0,9251$; (b) a pirâmide trigonal, $E = -0,8967$; (c) a cadeia e (d) a cadeia de vértice coroado, ambas com a mesma energia, $E = -0,8000$, uma vez que elas têm quatro ligações e apenas ângulos tetraédricos.

(a)

(b)

(c)

(d)

FIG. 8 - Estruturas a temperaturas finitas de Ge_6 . (a) Os dois triângulos isósceles unidos em forma de livro, $E = -1,0453$, cujo energia é muito próxima da do estado fundamental ($-1,0466$); (b) o anel de seis membros em forma de cadeira, $E = -1,0000$, um fragmento da estrutura cristalina do diamante; (c) o pentágono de vértice coroado, $E = -0,9995$, a estrutura mais comum a altas energias e (d) o quadrado de vértice coroado por uma cadeia, $E = -0,9376$. A energia por átomo em cada estrutura é dada em unidades de $\epsilon = 1.93 \text{ eV}$.

FIG. 9 - Estruturas a temperaturas finitas de Ge_7 . (a) O livro de aresta coroada, $E = -1,1209$, a estrutura mais comum a baixas energias; em altas energias elas são (b) o quadrado de aresta comum a um pentágono, $E = -1,0899$ e (c) o livro de vértice coroado, $E = -1,0308$.

FIG. 10 - Estruturas a temperaturas finitas de Ge_8 . As três estruturas mais visitadas a altas energias: (a) dois pentágonos unidos por uma aresta, $E = -1,1243$; (b) o pentágono de vértice coroado unido com o quadrado por uma aresta, $E = -1,0778$ e (c) o pentágono de dois vértices coroados, $E = -0,9997$.

FIG. 11 - Estruturas a temperaturas finitas de Ge_9 . As três configurações mais visitadas em 0,95 E: (a) $E = -1,1956$; (b) $E = -1,1955$ e (c) $E = -1,1066$. As estruturas (a) e (b) diferem apenas na distribuição das 11 ligações.

FIG. 12 - Estruturas a temperaturas finitas de Ge_{10} . (a) $E = -1,2969$, a estrutura mais comum a energias intermediárias (0,50 e 0,75 E); (b) $E = -1,1230$ e (c) $E = -1,0623$ são as mais proeminentes configurações a energias perto da fragmentação. Note que (b) pode ser transformada em (c) simplesmente quebrando-se uma ligação do átomo quadruplamente coordenado.

FIG. 13 - Estruturas a temperaturas finitas de Ge_{11} . As três configurações mais frequentemente visitadas a 0,95 E: (a) $E = -1,2722$, (b) $E = -1,2346$ e (c) $E = -1,1811$.

FIG. 14 - Estruturas a temperaturas finitas de Ge_{12} . As estruturas mais proeminentes a altas energias: (a) $E = -1,3338$; (b) $E = -1,3033$ e (c) $E = -1,2263$. A energia por átomo em cada estrutura é dada em unidades de $\epsilon = 1,93 \text{ eV}$.

FIG. 15 - Estruturas a temperaturas finitas para Ge_{13} . Duas das configurações mais comuns a 0,95 E: (a) $E = -1,2474$ e (b) $E = -1,1503$. Os anéis de 6 membros em (b) não são encontrados frequentemente.

(a)

(b)

FIG. 16 - Estruturas a temperaturas finitas para Ge_{14} . As unidades básicas, pentágonos e quadrados, comuns à maioria das estruturas mecanicamente estáveis formam estas configurações mais visitadas: (a) $E = -1,3648$ e (b) $E = -1,2665$.

1.5 - FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO DE PARES, $g(r)$

Recentemente, com novas técnicas de produção, tem-se tornado possível realizar experimentos de difração em pequenos agregados.²⁴⁻²⁶ Pequenos agregados metálicos de Ag e Cu foram estudados por EXAFS ("Extended X-ray Absorption Fine Structure") em conjunção com a técnica de agregação de gás.^{27,28} Também agregados pequenos de gases raros foram investigados por difração eletrônica.²⁰⁻³¹ Entretanto, não existe nenhuma investigação acerca de agregados de Ge ou Si utilizando estas técnicas. Uma quantidade que pode ser obtida a partir de espectros de difração é a função distribuição de pares $g(r)$, a qual pode ser facilmente calculada a partir de trajetórias de DM. A função distribuição de pares é definida por

$$n(r)dr = 4\pi r^2 \rho g(r)dr \quad (9)$$

onde $n(r)dr$ é o número de partículas em uma camada de raio r e $r + dr$, e ρ é a densidade de partículas por unidade de volume do sistema. Usando esta definição calculamos $g(r)$ para cada tamanho de agregado em temperaturas de 4 e 300 K, respectivamente. Em baixa temperatura, os agregados ainda permanecem no estado fundamental, então como já conhecemos estas estruturas, a interpretação das curvas em $T = 4$ K nas Fig. 17-19 é direta. Para pequenos valores de N ($N < 6$), o número de estruturas distintas é pequeno e são bem separadas em energia (veja Fig. 4). Em maiores temperaturas os picos de $g(r)$ se alargam mas o número global de picos permanece o mesmo como em $T = 4$ K. Para $N > 6$ o número de estruturas começa a aumentar e assumir energias frequentemente muito próximas (por exemplo, encontramos cerca de 150 estruturas em uma faixa de energia de 0,15 e para $N = 14$). Está claro que quando T aumenta estas estruturas, que têm energias próximas, podem se transformar de uma para outra resultando em diferentes alargamentos em $g(r)$ uma vez que cada pico corresponde a contribuições de diversas estruturas.

Em situações experimentais reais, mesmo que fosse possível gerar um feixe constituído de somente um tamanho de agregado, o processo de fragmentação criaria, na realidade, um feixe formado de diversos tamanhos de agregados. Entretanto, para obter a função distribuição de pares correspondendo a um experimento real assumimos que cada agregado individual contribuirá para $g(r)$ com a distribuição de probabilidade $f(N)$ obtida no estudo de fotofragmentação em Ge.⁴ A função distribuição de pares global, a menos das constantes de normalização, é proporcional a

$$G(r) = \frac{\sum_N f(N) g_N(r)}{\sum_N f(N)} \quad (10)$$

onde $g_N(r)$ é a função distribuição de pares individual para cada agregado de N átomos e $f(N)$ é sua distribuição de probabilidade. A Fig. 20 fornece o resultado destes cálculos feitos em $T = 4$ K mostrando a predominância de quadrados (o pico em $1,65 \text{ \AA}$ corresponde à diagonal do quadrado), pentágonos distorcidos (característico do estado fundamental do Ge_6) e pentágonos regulares. Isto era esperado uma vez que a contribuição mais significativa para $G(r)$ vem do Ge_8 e Ge_{10} , os quais são construídos principalmente por aquelas unidades. A 300 K, devido à proximidade daqueles picos o efeito térmico faz com eles se sobreponham dando uma característica similar a de um líquido ao $G(r)$, com somente o primeiro pico claramente identificável.

FIG. 17 - Função distribuição de pares, $g(r)$, para agregados individuais com $N = 2$ a 6 em duas temperaturas, 4 e 300 K , respectivamente.

FIG. 18 - Função distribuição de pares, $g(r)$, para agregados individuais com $N = 7$ a 11 em duas temperaturas, 4 e 300 K , respectivamente.

FIG. 19 - Função distribuição de pares, $g(r)$, para agregados individuais com $N = 12$ a 14 em duas temperaturas, 4 e 300 K, respectivamente.

FIG. 20 - Estas curvas são o resultado de uma soma dos $g(r)$ para agregados individuais com pesos apropriados, obtidos a partir das intensidades relativas dos picos no experimento de fotofragmentação de Bloomfield *et al* para Ge.

1.6 - NUMEROS MAGICOS

Uma vez que é possível superaquecer agregados, a energia de fragmentação foi determinada por vários aquecimentos ou resfriamentos de sistemas com energia próximo da fragmentação. Desta maneira, mais que 50 sistemas foram gerados e cerca de 20 fragmentações foram observadas para cada tamanho de agregado. A partir de sistemas os quais permaneceram ligados pelo menos por $25000 \Delta t$ tomamos aquele com a maior energia e definimos esta como a energia de fragmentação. Definimos também como temperatura de fragmentação, T_f , a média da energia cinética naquele sistema. A Fig. 21 mostra E_f e T_f como função do tamanho dos agregados. Como nossos resultados preliminares indicaram que $N = 14$ é um número mágico, estudamos também a fragmentação de agregados com $N = 15$ e 16 átomos. Foi encontrado que a energia e a temperatura de fragmentação do Ge_{14} é maior que a dos seus vizinhos.

Pela Fig. 21 é evidente que $N = 10$ e 14 são mais estáveis que seus vizinhos. Para $N = 6$ isto já não é evidente porque as diferenças entre as energias e temperaturas de fragmentação de $N = 6$ e 7 estão dentro das flutuações estatísticas. Entretanto, está claro que o Ge_5 se fragmenta mais facilmente que Ge_6 .

Se observarmos as estruturas em altas energias ($0,95 E$) para $N = 6$ e 10 , uma possível justificativa para a maior estabilidade destes agregados pode ser sugerida, pois as estruturas mais comuns para estes agregados contém um átomo unicamente ligado ou uma cadeia coroando um vértice de um pentágono. Neste arranjo particular, o átomo coroador vê seus vizinhos como se estivesse em uma cadeia e cadeias são estruturas nas quais a possibilidade de vibração é máxima de maneira que podem permanecer ligados mesmo em temperaturas internas mais altas.

A Tabela III mostra a probabilidade de dissociação calculada para cada tamanho de agregado, $N \rightarrow (N - 1) + 1$ ($i = 1$ a 6), a partir das fragmentações observadas. Em geral, um agregado com N átomos prefere

dissociar-se em um agregado de tamanho $N-1$ mais um átomo isolado. A única exceção é o Ge_4 , o qual prefere dissociar-se em dois dímeros. Isto pode ser explicado pelo fato de que perto de fragmentação do Ge_4 sua estrutura básica mais comum ($\approx 75\%$) é a cadeia, na qual é mais fácil a quebra da ligação mais rígida do que das ligações das extremidades.

Existem duas possibilidades para se explicar a maior estabilidade de um determinado tamanho de agregado nos experimentos de fotofragmentação. Ou o agregado é mais estável e absolutamente não se fragmenta ou ele é um resultado da fragmentação de agregados maiores. O primeiro argumento é útil quando se explica que 4, 6, e 10 são agregados mais estáveis que os outros porque suas taxas de fragmentação em $(N - 1) + 1$ átomos são menores. No caso do Ge_4 também a fragmentação do Ge_5 , Ge_6 e Ge_7 indicam que 4 pode ser um número mágico para o Ge. O predomínio de Ge_{14} pode ser explicado pela alta taxa de dissociação do Ge_{16} em $(N - 2) + 2$.

Nossos resultados para os números mágicos comparam-se favoravelmente com os números mágicos experimentais encontrados por Bloomfield *et al.*¹ ($N = 6$ e 10) e Martin e Schaber³ (6, 10, 14, 15, e 18).

Pelo que foi exposto acima observamos que os números mágicos não podem ser inferidos examinando somente as energias do estado fundamental em $T = 0$. Claramente a fragmentação é determinada pela topologia e energética das estruturas as quais são acessíveis ao sistema perto da temperatura de fragmentação.

TABELA III - Canais de fragmentação para agregados individuais. Agregados de tamanho N fragmentam-se em $(N-i) + i$, $i = 1$ a 6.

N	(N-1)	(N-2)	(N-3)	(N-4)	(N-5)	(N-6)
3	1,00					
4	0,35	0,65				
5	0,80	0,20				
6	0,59	0,41				
7	0,65	0,25	0,10			
8	0,75	0,20	0,05			
9	0,75	0,20	0,00	0,05		
10	0,62	0,24	0,09	0,05		
11	0,77	0,14	0,09	0,00		
12	0,75	0,15	0,00	0,10		
13	0,75	0,20	0,05	0,00		
14	0,75	0,20	0,00	0,00	0,05	
15	0,60	0,25	0,05	0,05	0,00	0,05
16	0,41	0,47	0,06	0,06	0,00	0,00

FIG. 21 - (a) Energia de fragmentação, E_f , e (b) temperatura de fragmentação, T_f , em função do tamanho dos agregados. A energia de fragmentação é definida pelo sistema com a maior energia, o qual não se fragmenta em um cálculo DM de 25000 Δt . T_f é a temperatura média do sistema com energia E_f .

1.7 - CONCLUSÕES

Neste trabalho mostramos que as geometrias assumidas pelos agregados em energias próximas da fragmentação são muito diferentes daquelas do estado fundamental e responsáveis pela diferença na abundância dos diferentes tamanhos de agregados. Os números mágicos, determinados a partir da energia mais alta na qual o agregado não se fragmenta, concorda em geral com os experimentos, mostrando que Ge_4 , Ge_{10} , e Ge_{14} são mais estáveis que os demais agregados. Para o Ge_6 , a proximidade entre as energias de fragmentação de Ge_6 e Ge_7 não permite uma identificação clara, entretanto, é evidente que o Ge_6 é muito mais estável que o Ge_5 (veja Fig. 21).

O canal de fragmentação, observado ser em geral $N \rightarrow (N - 1) + 1$, tem somente como exceção o Ge_4 , o qual prefere dissociar-se em dímeros devido a sua estrutura particular em temperaturas finitas. A evaporação de um átomo a partir de um agregado N foi também verificado em um trabalho recente de Car, Parrinello e Andreoni¹⁹, aplicando a técnica de resfriamento simulado para agregados de Si ($N = 4$ e 5).

Com a função distribuição de pares global, $G(r)$, calculada a partir da função distribuição de pares individual para cada tamanho de agregado, foi possível identificar, em baixas temperaturas, pelo menos os principais blocos de construção dos agregados de Ge (quadrados e pentágonos), assim como a distância entre os vizinhos mais próximos.

Como nossos cálculos foram feitos em unidades reduzidas podemos ainda considerar estes resultados como sendo válidos para o Si com $\lambda = 31$. Deste ponto de vista, podemos qualitativamente afirmar que um aumento de λ no potencial de SW afetará mais profundamente aquelas estruturas que são formadas por triângulos equiláteros, onde o desvio dos ângulos tetraédricos é grande. Então, quando λ é aumentado, a tendência normal é o decréscimo da porcentagem global de triângulos enquanto as estruturas

com componentes pentagonais aumentam.

Finalmente, quando tivermos disponíveis dados experimentais para agregados de Ge será possível, através de ajustes destes dados, achar o conjunto de parâmetros específicos para os agregados. Acreditamos que o potencial de Stillinger e Weber, como modificado por Ding e Andersen, é capaz de dar uma boa descrição qualitativa de sistemas ligados covalentemente.

REFERENCIAS

- ¹L. A. Bloomfield, R. R. Freeman e W. L. Brown, Phys. Rev. Lett. 54, 2246 (1985).
- ²J. R. Heath, Y. Liu, S. C. O'Brien, Q. Zhang, R. F. Curl, F. K. Tittel e R. E. Smalley, J. Chem. Phys. 83, 5520 (1985).
- ³T. P. Martin e H. Schaber, J. Chem. Phys. 83, 855 (1985).
- ⁴J. C. Phillips, J. Chem. Phys. 85, 5246 (1986).
- ⁵S. Saito, S. Ohnishi e S. Sugano, Phys. Rev. B 33, 7036 (1986).
- ⁶R. J. Temkin, W. Paul e G. A. N. Connel, Adv. Phys. 22, 581 (1973).
- ⁷G. Pacchioni e J. Koutecky, J. Chem. Phys. 84, 3301 (1986).
- ⁸K. Raghavachari e V. Logovinsky, Phys. Rev. Lett. 55 2853 (1985).
- ⁹D. Tomanek e M. A. Schlüter, Phys. Rev. Lett. 56 1055 (1986).
- ¹⁰J. C. Phillips, (to be published)
- ¹¹W. L. Brown, R. R. Freeman, K. Raghavachari e M. Schluter, Science 235 860 (1987).
- ¹²P. N. Keating, Phys. Rev. 145 637 (1966).
- ¹³F. H. Stillinger e T. A. Weber, Phys. Rev. B 31, 5262 (1985).
- ¹⁴J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. 56, 632 (1986).
- ¹⁵E. Pearson, T. Takai, T. Halicioğlu e W. A. Tiller, J. Cryst. Growth 70, 33 (1984).
- ¹⁶R. Biswas e D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 55, 2001 (1985).
- ¹⁷E. Blaisten-Barojas e D. Levesque, Phys. Rev. B 34, 3910 (1986).
- ¹⁸B. P. Feuston, R. K. Kalia e P. Vashishta, Phys. Rev. B 35, 6222 1987.
- ¹⁹R. Car, M. Parrinello e W. Andreoni, Proc. 1st NEC Symp. Fundamental Approach to New Material Phases, Tokyo, Japan (1986) (Edited by S. Sugano) Springer. In press.
- ²⁰R. Car e M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 55 2471 (1985).
- ²¹W. Kohn e L. J. Sham, Phys. Rev. 140A 1133 (1965).
- ²²K. Ding e H. C. Andersen, Phys. Rev. B 34, 6987 (1986).
- ²³D. Beeman, J. Comp. Phys. 20, 130 (1976).
- ²⁴E. A. Rohlfing, D. M. Cox e A. Kaldor, J. Chem. Phys. 81 3322 (1984).

- 25W. Schulze, B. Winter e I. Goldenfeld, (a ser publicado).
- 26J. Van de Walle e P. Joyes, Phys. Rev. B 32 8381 (1985).
- 27P. A. Montano, W. Schulze, B. Tesche, G. K. Shenoy e T. I. Morrison, Phys. Rev. B 30 672 (1984).
- 28P. A. Montano, G. K. Shenoy, E. E. Alp, W. Schulze e J. Urban, Phys. Rev. Lett. 56 2076 (1986).
- 29J. W. Lee e G. D. Stein, Surf. Sci. 156 112 (1985).
- 30J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult e G. Torchet, Surf. Sci. 106 95 (1981).
- 31J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult e G. Torchet, J. Chem. Phys. 78 5067 (1983).

CAPITULO II

INTERAÇÃO DE DOIS CORPOS EM
DINAMICA MOLECULAR DE VIDROS

CALCOGENETOS SiSe_2

2.1 - INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem sido grande o interesse em se estudar vidros calcogenetos, particularmente aqueles envolvendo Si ou Ge como componentes, principalmente pela sua aplicabilidade tecnológica¹ como semicondutores, fotocondutores, eletrólitos sólidos e guias de ondas de baixa frequência.

Do ponto de vista acadêmico existe uma série de controvérsias a respeito da estrutura desses vidros^{2,3} e a sua relação com ordem de alcance intermediário ("intermediate range order"). A evidência da existência dessa ordem em vidros calcogenetos é obtida a partir de experimentos de difração⁴ (neutrons ou raios-X) onde invariavelmente ocorre no fator de estrutura estático, $S(q)$, um pico de difração ao redor de $1 \text{ \AA}^{-1}$, relacionado portanto a correlações no espaço real da ordem de $4 \text{ \AA}$ ou mais (numa primeira aproximação $q \approx 2\pi/r$), as quais são muito maiores do que as distâncias de primeiros vizinhos nesses sistemas. Este pico, usualmente denominado FSDP ("First Sharp Diffraction Peak"), tem sido objeto de muito interesse e estudo, sendo que vários modelos foram propostos para explicá-lo.

Dentre as possíveis interpretações para o FSDP existem pelo menos dois candidatos. O primeiro é o modelo no qual o vidro é constituído de camadas.⁵⁻⁸ Em vidros cujas fases cristalinas têm estrutura em forma de camadas, tais como As_2S_3 e GeSe_2 , a presença do FSDP em torno do espaçamento inter-camadas no espaço recíproco tem sido interpretada como evidência de que elas também existem na fase vítrea. Entretanto, em recentes trabalhos⁹⁻¹¹ tem-se verificado que tais estruturas não estão presentes nesses vidros.

O segundo caminho no qual o FSDP pode ser associado com um comprimento relativamente grande é através do empacotamento e

interconectividade de unidades estruturais básicas no vidro.^{4,10,12} Neste trabalho é nossa intenção explorar as consequências desta idéia no estudo através de Dinâmica Molecular do sistema vítreo SiSe_2 .

A completa definição da estrutura de qualquer sólido envolve uma especificação quantitativa das posições relativas dos seus átomos constituintes. Para um cristal simples a estrutura pode ser especificada em termos da simetria translacional de uma cela unitária, que frequentemente envolve poucos átomos e que pode ser determinada através de um único experimento de difração, onde são obtidos picos de Bragg característicos, através dos quais é possível determinar-se absolutamente a estrutura.

No caso de sólidos amorfos a situação é completamente diferente uma vez que a falta de periodicidade requereria a especificação das coordenadas de todos os átomos presentes, o que é claramente impossível de ser feito para qualquer material real. A dificuldade em se obter informações estruturais conclusivas em sistemas que não possuem a periodicidade característica dos cristais através de um único experimento leva à necessidade de se elaborar modelos que, com base em diferentes informações experimentais parciais, dêem uma descrição global do sistema em consideração.

Dentre os sistemas vítreos mais estudados, SiO_2 é o que apresenta o maior número de modelos propostos, indo desde a construção "by hand" de Bell e Dean (BD),¹³ que em 1972 montaram um modelo intuitivo consistente de 188 tetraedros formados por bolas e arame e conectados em uma rede randômica contínua ("continuous random network") de acordo com dados de difração e densidade. A partir desse modelo, Gaskell e Tarrant,¹⁴ colocando as coordenadas de BD em computador, relaxaram a estrutura assumindo o potencial de Keating¹⁵ como interação entre as partículas. Atualmente existem vários outros potenciais¹⁶⁻¹⁹ propostos que reproduzem e

explicam os resultados experimentais, sendo que a descrição aceita para o SiO_2 vítreo é a de uma rede de tetraedros SiO_4 conectados apenas pelos vértices (ou seja, com cada Si dividindo não mais do que um O com um mesmo tetraedro).

Se analisarmos as diferentes formas cristalinas tetraédricas de SiO_2 (α -cristobalita, β -cristobalita, tridimita, etc) verificar-se-á que em todas elas existem apenas tetraedros dividindo vértices. Esta característica parece ser preservada na fase vítrea, sendo diferente apenas a maneira como as unidades locais se distribuem.

Outro sistema bastante estudado é o GeSe_2 , que na fase cristalina²⁰ exibe 50% dos tetraedros GeSe_4 dividindo arestas, enquanto o restante divide apenas vértices. Estudos espectrais comparando a fase cristalina e a fase vítrea comprovam a permanência das frequências características daquelas unidades na segunda. Em recente simulação desse sistema,²¹ através de Dinâmica Molecular, obtivemos resultados que concordam com essa descrição, aplicando o mesmo tipo de potencial que será descrito neste trabalho.

Nesse contexto, a escolha do sistema SiSe_2 se explica pelo fato de que de todos os sistemas vítreos que apresentam FSDP, o SiSe_2 é o único que contém na fase cristalina apenas tetraedros de arestas em comum. Como em geral se observa que a estrutura local da fase cristalina é preservada na fase vítrea, este sistema seria o candidato natural a ser um modelo de vidro com tetraedros conectados por arestas.

2.2 - SiSe₂ CRISTALINO E VITREO

A estrutura cristalina de SiSe₂, mostrada na Figura 1, foi determinada por Weiss e Weiss²² e comprovada por Peters e Krebs²³ através de difração de raios-X, é constituída por infinitas cadeias paralelas formadas por tetraedros com arestas em comum. Cada tetraedro é formado por um átomo de Si ao centro, cercado por 4 átomos de Se, que devido ao fato de serem comuns a dois tetraedros produzem ligeiras distorções. O ângulo Se-Si-Se envolvendo dois Se numa mesma aresta comum é de 80.4°. As menores distâncias de primeiros vizinhos são 2,93, 2,27 e 3,48 Å, respectivamente para Si-Si, Si-Se e Se-Se. A temperatura ambiente a cela unitária do cristal é ortorrômbica com dimensões $a = 9,669$ Å, $b = 5,989$ Å e $c = 5,851$ Å e composta por 12 átomos (4 Si e 8 Se), o que equivale a uma densidade de 3,64 g/cm³.

Vale notar que na fase cristalina não só não existem tetraedros dividindo vértices sendo também que cada tetraedro divide duas arestas simultaneamente, tornando-se assim uma entidade diferente daquela que existe em GeSe₂, que divide uma única aresta e as demais conexões são através de vértices.

A estrutura de SiSe₂ vítreo foi estudada por Johnson *et al.*²⁴⁻²⁷ através de difração de neutrons e EXAFS ("Extended X-ray Absorption Fine Structure") tendo sido detectado o FSDP no fator de estrutura estático a 1,0 Å⁻¹ e determinados os números de coordenação 4 para Si e 2 para Se. Estudos da função distribuição de pares são compatíveis com a presença de tetraedros SiSe₄ dividindo arestas.

A presença dessas entidades na fase vítrea de SiSe₂ foi proposta pela primeira vez por Tenhover *et al.*²⁸⁻³¹ com base nas semelhanças entre o espectro Raman das fases cristalina e vítrea.

Mais recentemente Griffiths *et al.*³²⁻³⁴ propuseram que também

tetraedros dividindo vértices estariam presentes e poderiam ser a causa da maior complexidade do espectro no vidro. O problema básico das interpretações de espectros Raman é que a correlação dos picos a uma dada frequência com entidades estruturais, quase sempre é fruto de um modelo estrutural elaborado previamente e portanto sujeito a muitas controvérsias.

Um estudo recente por Arai *et al.*³⁵ determinou através de espalhamento inelástico de neutrons a densidade de estados vibracionais para SiSe_2 vítreo, identificando modos de vibração compatíveis com a presença de tetraedros dividindo arestas, que são característicos da fase cristalina, mas também de tetraedros dividindo apenas vértices, inexistentes no cristal.

Baseados nos resultados obtidos por Johnson *et al.*, Gladden e Elliott³⁶ geraram modelos em computador nos quais eles procuraram reproduzir todos os detalhes da função distribuição de pares experimental, empregando diferentes unidades estruturais e testando as mais diversas combinações. O modelo que apresentou o melhor acordo com os resultados experimentais continha 15% dos átomos envolvidos em cadeias paralelas conectadas entre si por tetraedros dividindo vértices ou cadeias paralelas localmente. Os demais átomos do modelo participam em cadeias distribuídas aleatoriamente, cujo tamanho médio é de sete unidades. Uma crítica a este método é que a forma e altura dos picos na função de distribuição de pares, que é uma transformada de Fourier do fator de estrutura, pode ser influenciada pela maneira como é feita a truncagem no espaço recíproco, pelas funções "janela" empregadas na purificação dos resultados, etc. Portanto a procura de acordo nos menores detalhes pode levar a uma falsa visão do que seria a estrutura real.

Pelo acima exposto é clara a existência de muitas dúvidas quanto à estrutura de SiSe_2 e de vidros em geral, sendo que a causa dessa

situação se deve ao fato de que não existe uma prova experimental única que seja capaz de definir exatamente qual seja a estrutura de um vidro. O conjunto de informações parciais pode ser colocado nos mais diferentes modelos e ainda assim em nenhum deles pode-se dizer com certeza que aquilo acontece no sistema real.

Fig. 1 - Estrutura cristalina de SiSe_2 , determinada por Peters e Krebs²³ e constituída de infinitas cadeias paralelas de tetraedros com arestas em comum.

2.3 - POTENCIAL E METODOS

Para simular o sistema SiSe_2 desenvolvemos um potencial de interação que envolve a interação coulombiana entre os íons, uma interação carga-dipolo devido à grande polarizabilidade dos íons de Se e uma repulsão estérica devido ao tamanho dos átomos. A forma funcional desse potencial é dada por

$$\Phi_{ij} = \frac{Z_i Z_j}{r} - \frac{1}{2} \frac{(\alpha_i Z_j^2 + \alpha_j Z_i^2)}{r^4} e^{-r/r_{4s}} + A_{ij} \left[\frac{(\sigma_i + \sigma_j)}{r} \right]^{\eta_{ij}} \quad (1)$$

onde Z_i , α_i e σ_i são respectivamente a carga efetiva, a polarizabilidade eletrônica e o raio do i -ésimo íon. A interação coulombiana, como é usual em simulações, é tratada pelo método de Ewald,³⁷ o qual evita problemas de baixa convergência do termo $1/r$ para longas distâncias. A exponencial de amortecimento na interação carga-dipolo é introduzida a fim de cortar o termo r^{-4} a uma distância razoável, o que nos permite evitar a aplicação do método de Ewald para este termo. Os valores dos parâmetros referentes ao Se foram os mesmos usados em nosso trabalho anterior²¹ no sistema GeSe_2 , uma vez que já tínhamos obtido excelentes resultados naquele sistema. Assim adotamos $\alpha_{\text{Si}} = 0$, $\alpha_{\text{Se}} = 7 \text{ \AA}^3$, $r_{4s} = 4,43 \text{ \AA}$, $\eta_{\text{Si-Si}} = 11$, $\eta_{\text{Si-Se}} = 9$ e $\eta_{\text{Se-Se}} = 7$ e a intensidade das repulsões estéricas, A_{ij} , foram determinadas a partir da condição de pressão zero na fase líquida imediatamente acima da temperatura de fusão. A Figura 2 mostra o potencial efetivo para as diversas interações no sistema SiSe_2 , e na Tabela I são fornecidos todos os parâmetros do potencial de interação.

A simulação na fase vítrea foi realizada para um sistema de 648 partículas (216 Si e 432 Se) em uma caixa cúbica de lados com $27,380 \text{ \AA}$, a qual fornece a correta densidade determinada experimentalmente²⁴ à

temperatura ambiente ($\rho = 0,0316$ partículas/ $\text{\AA}^3$). Para a fase líquida, uma caixa de 28,102 $\text{\AA}$ fornece a densidade $\rho = 0,0292$ partículas/ $\text{\AA}^3$. A fim de verificar a possível influência do tamanho da caixa nos resultados, um cálculo complementar foi realizado contando com 5184 partículas em uma caixa com volume oito vezes maior e não foi constatada nenhuma discrepância.

Os cálculos foram realizados partindo-se de uma configuração inicial em que as partículas estão dentro da caixa e aquecendo-se gradualmente este sistema até 2000 K, onde ocorre um processo de termalização suficientemente longo (20000 Δt) para que o sistema perca memória da configuração inicial, qualquer que tenha sido ela. O líquido a 2000 K é então esfriado para 1300 K, onde após termalização por 10000 Δt , a constante de auto-difusão muito pequena ($\approx 10^{-6}$ cm²/seg) indica que o sistema está perto do ponto de solidificação. Este líquido é então esfriado para formar sistemas a 1100, 900, 700 e 300 K. Cada sistema a uma dada temperatura é equilibrado por 10000 Δt e daí são tomadas as médias das quantidades de interesse durante outro cálculo por DM de 10000 Δt . O intervalo de tempo Δt , usado nestes cálculos equivale a 4×10^{-15} segundos e as integrações das equações de movimento foi feita usando-se o algoritmo de Beeman³⁸ já descrito no Capítulo I.

Tabela I – Parâmetros do potencial de interação entre as partículas no sistema SiSe₂.

$Z_{\text{Si}} = 1,60$ e	$\alpha_{\text{Si}} = 0$	$\sigma_{\text{Si}} = 0,62$ $\text{\AA}$	$r_{4s} = 4,43$ $\text{\AA}$
$Z_{\text{Se}} = -0,80$ e	$\alpha_{\text{Se}} = 7,0$ $\text{\AA}^3$	$\sigma_{\text{Se}} = 2,00$ $\text{\AA}$	
$A_{\text{Si-Si}} = 6,3$ $\text{\AA}^2$	$A_{\text{Si-Se}} = 6,3$ $\text{\AA}^2$	$A_{\text{Se-Se}} = 6,3$ $\text{\AA}^2$	
$\eta_{\text{Si-Si}} = 11$	$\eta_{\text{Si-Se}} = 9$	$\eta_{\text{Se-Se}} = 7$	

As quantidades de interesse são basicamente as informações estruturais obtidas através do cálculo das funções de distribuição radial parciais, $g_{\alpha\beta}(r)$, definidas por

$$n_{\alpha\beta}(r) dr = 4 \pi r^2 \rho_{\beta} g_{\alpha\beta}(r) dr \quad (2)$$

onde $n_{\alpha\beta}(r)$ é o número total de partículas tipo β situadas entre as distâncias r e $r+dr$ de uma partícula tipo α , e ρ_{β} é a densidade de partículas β .

A partir dos $g_{\alpha\beta}(r)$, através de uma transformada de Fourier, obtém-se os fatores de estrutura estáticos parciais, $S_{\alpha\beta}(q)$, para um sistema de duas componentes definidos²⁷ por

$$S_{\alpha\beta}(q) = \delta_{\alpha\beta} + (\rho_{\alpha}\rho_{\beta})^{1/2} \int (g_{\alpha\beta}(r) - 1) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (3)$$

Se usarmos a fração atômica $c_{\alpha} = N_{\alpha}/N$, o fator $(\rho_{\alpha}\rho_{\beta})^{1/2}$ pode ser escrito $\rho(c_{\alpha}c_{\beta})^{1/2}$, onde ρ é a densidade total do sistema ($= N/V$), levando à definição operacional de $S_{\alpha\beta}(q)$:

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

A fim de comparar diretamente os nossos resultados com o fator de estrutura estático obtido experimentalmente por difração de neutrons, $S_n(q)$, adotamos a definição de Johnson *et al.*²⁷

$$S_n(q) = \frac{\sum_{\alpha\beta} |S_{\alpha\beta}(q) - \delta_{\alpha\beta} + (c_\alpha c_\beta)^{1/2}|}{\left(\sum_{\alpha} c_\alpha b_\alpha\right)^2} \quad (5)$$

onde b_α é o comprimento de espalhamento coerente de neutrons ("coherent neutron scattering length") para o átomo α . Os valores desses parâmetros para Si e Se são $b_{Si} = 0,4149$ e $b_{Se} = 0,7920 \times 10^{-12}$ cm.

A análise estrutural pode ainda ser feita em termos das distribuições angulares entre as ligações, a qual é feita computando-se a lista de vizinhos de uma partícula α a uma certa distância de corte, usualmente dada pelo mínimo entre o primeiro e o segundo pico em $g_{\alpha\beta}(r)$, e calculando-se os diferentes arranjos de ângulos entre essas partículas. A distribuição desses ângulos juntamente com as informações a respeito de comprimento de ligações fornece uma clara visão da ordem de curto alcance no sistema.

Uma maneira alternativa de discussão estrutural, muito empregada no campo de vidros, é o estudo da estatística de anéis no sistema. Um anel em um sistema de duas componentes é definido como sendo o caminho fechado mais curto possível de ser feito sobre ligações entre átomos diferentes. Assim em um sistema composto por tetraedros, como na fase cristalina de $SiSe_2$, o número máximo de anéis por tetraedro é seis. Entretanto para o cristal esse número é dois, pois as cadeias paralelas não permitem uma interconectividade maior entre as estruturas locais do sistema. Portanto, na estatística de anéis, se esse número for perto de dois é uma indicação da existência de cadeias paralelas infinitas na estrutura e em caso de em torno de seis o sistema é inteiramente conectado.

A estatística de anéis é uma ferramenta útil, porque por

conta correlações de alcance intermediário, na faixa de 5 a 20 Å, que estão relacionadas com a aparição do FSDP em vidros calcogenetos. É nosso intuito estabelecer uma relação entre a estatística de anéis e o aparecimento desse pico.

A parte dinâmica é analisada em termos da função autocorrelação de velocidades, $Z_{\alpha}(t)$, definida por

$$Z_{\alpha}(t) = \frac{\langle \vec{v}_{i\alpha}(0) \cdot \vec{v}_{i\alpha}(t) \rangle}{\langle \vec{v}_{i\alpha}(0)^2 \rangle} \quad (6)$$

onde $v_{i\alpha}(t)$ é a velocidade da partícula i de tipo α no tempo t e $\langle \rangle$ indicam uma média sobre todas as partículas α e sobre diversas amostragens. A densidade de estados vibracionais, $G(\omega)$, pode ser obtida pela transformada de Fourier de $Z(t)$

$$G_{\alpha}(\omega) = \frac{6N_{\alpha}}{\pi} \int_0^{\infty} Z_{\alpha}(t) \cos(\omega t) dt \quad (7)$$

O espectro calculado dessa maneira pode ser comparado com aquele obtido experimentalmente por espalhamento inelástico de neutrons. Em nosso cálculo as $Z_{\alpha}(t)$ são obtidas durante a realização da evolução temporal da DM e armazenadas para uso posterior.

Fig. 2 - Os potenciais de interação efetivos entre as diferentes partículas no sistema SiSe_2 .

2.4 - RESULTADOS ESTRUTURAIS

2.4.1 - SiSe₂ líquido, T = 1304 K.

O líquido, com densidade de 0,0292 partículas/Å³, foi obtido a partir do sistema a 2000 K e as médias foram tomadas à temperatura de 1304 K.

Na Figura 3 são mostradas as funções de distribuição radial parciais, $g_{\alpha\beta}(r)$, as curvas pontilhadas indicam o número de coordenação, dado pela área abaixo do correspondente $g_{\alpha\beta}(r)$. A clara existência de uma camada de coordenação quatro após o primeiro pico em $g_{\text{Si-Se}}(r)$ a 2,25 Å, bem como a posição do primeiro pico em $g_{\text{Se-Se}}(r)$ a 3,70 Å quando comparados com as posições que seriam encontradas em um tetraedro perfeito, sugerem fortemente a existência dessa estrutura local mesmo na fase líquida.

A Figura 4 mostra os fatores de estrutura estático parciais, $S_{\alpha\beta}(q)$, que são as transformadas de Fourier dos $g_{\alpha\beta}(r)$, conforme a Eq. (4). O acesso a esta informação, possível apenas através da simulação é extremamente importante na interpretação de resultados experimentais pois permite, em muitos casos, a identificação de correlações responsáveis pela intensidade de um dado pico no fator de estrutura estático total. Por exemplo, analisando-se a Figura 4 conclui-se que para o primeiro pico em $S_n(q)$ a contribuição mais importante vem da correlação entre átomos de Si.

Na falta de resultados experimentais para a fase líquida de SiSe₂, comparamos na Figura 5, o fator de estrutura estático total para neutrons, $S_n(q)$, com os dados disponíveis para a fase vítrea²⁷. Pode-se observar que a excessão do primeiro pico (FSDP) há um grande acordo entre as posições dos picos nas duas curvas. Este deslocamento do FSDP será objeto de atenção nas próximas secções.

Fig. 3 - Funções de distribuição radial parciais, $g_{\alpha\beta}(r)$, para SiSe_2 líquido a 1304 K. As linhas pontilhadas são o número de coordenação, obtidas por integração dos $g_{\alpha\beta}(r)$ correspondentes.

Fig. 4 - Fatores de estrutura estáticos parciais, $S_{\alpha\beta}(q)$, para SiSe_2 líquido a 1304 K obtidos pela transformada de Fourier dos correspondentes $g_{\alpha\beta}(r)$ de acordo com a Eq. (4).

Fig. 5 - Fator de estrutura estático total para neutrons, $S_n(q)$, para SiSe_2 líquido a 1304 K. A curva contínua é o resultado por DM enquanto os pontos são os dados de difração de neutrons de Johnson *et al.*²⁷

2.4.2 - SiSe₂ Vítreo, T = 335 K.

No processo de obtenção da fase vítrea vários sistemas foram gerados nas temperaturas de 1100, 900, 700 e 335 K. Aqui, discutiremos somente os resultados obtidos para a última temperatura a densidade experimental de 0,0316 partículas/Å³.

A Figura 6 mostra as funções de distribuição radial parciais, $g_{\alpha\beta}(r)$, definidas pela Eq. (2). Comparando-se estas curvas com aquelas da Figura 3, para a fase líquida, verifica-se que a intensidade dos primeiros picos é aumentada significativamente, refletindo assim o efeito da redução da temperatura. Pode-se verificar um pico muito agudo em $g_{\text{Si-Se}}(r)$ a 2,25 Å e $g_{\text{Se-Se}}(r)$ tem seu primeiro a 3,75 Å, enquanto $g_{\text{Si-Si}}(r)$ mostra um pequeno pico a 3,20 Å e o maior a 4,20 Å.

A razão entre as primeiras distâncias de Se-Se e Si-Se (= 1,67) é próxima daquela que seria obtida se tivéssemos a estrutura feita de tetraedros perfeitos (= 1,63) o que é uma indicação de que a estrutura do vidro é feita de tetraedros. A fim de esclarecer esta questão calculamos as funções distribuição de ângulos entre as ligações, $P_{\alpha\beta\gamma}(\theta)$, mostradas na Figura 7. Aqui o termo "ligações" significa que um par de partículas está "ligado" se a distância entre elas for menor do que uma distância de corte previamente escolhida. Para a Figura 7 as distâncias de corte foram definidas pelos primeiros mínimos em $g_{\alpha\beta}(r)$ a 4,6, 3,0, e 5,2 Å, respectivamente para Si-Si, Si-Se e Se-Se. A distribuição dos ângulos Se-Si-Se em torno de 108°, aliada aos primeiros picos em Se-Se-Si a 36° e Se-Se-Se a 59°, quando comparadas com aqueles esperados em um tetraedro perfeito (109,5°, 35,25° e 60°) fazem-nos concluir que temos uma estrutura composta de tetraedros ligeiramente distorcidos.

A questão da interconectividade desses tetraedros pode ser

analisada examinando-se as distribuições de ângulos que envolvam dois ou mais Si, uma vez que cada Si define uma unidade tetraédrica local. O primeiro pico em Si-Si-Si a 60° , mostra a existência de anéis de três membros, isto é, caminhos fechados compostos por três tetraedros, cada um dividindo Se pertencentes aos outros dois. O principal ângulo a ser investigado é o Si-Se-Si, que nos permite avaliar a proporção de tetraedros que dividem arestas, ou seja, que têm dois Se em comum com outro tetraedro e a de tetraedros que são ligados aos outros apenas dividindo um Se nos vértices. No primeiro caso o ângulo será em torno de 90° e no segundo deverá ser maior do que 100° . Assim os dois picos em Si-Se-Si da Figura 7 nos indicam que a proporção de tetraedros com arestas em comum é muito menor do que a daqueles com vértices em comum.

O fator de estrutura estático total para neutrons é mostrado na Figura 8, onde a curva contínua é o nosso resultado e os pontos são os dados de difração de neutrons para SiSe_2 vítreo à temperatura ambiente.²⁷ O acordo geral entre a simulação e o experimento quanto à forma e intensidade dos picos é quase perfeito com exceção da posição do FSDP, que no experimento é verificado a $1 \text{ \AA}^{-1}$ e na simulação a $1,35 \text{ \AA}^{-1}$. Esta discordância parece ser inerente ao modelo de potencial empregado, uma vez que o mesmo deslocamento foi observado em uma simulação anterior do sistema vítreo GeSe_2 por Vashishta *et al.*³⁹ e mais tarde confirmado em um cálculo de HNC ("Hypernetted Chain Aproximation") por Iyetomi *et al.*⁴⁰ para o mesmo sistema. O acordo para grandes q 's em $S_n(q)$, relacionado com a ordem de curto alcance no espaço real, nos garante que a estrutura local do vidro, descrita em termos de tetraedros ligeiramente distorcidos, é correta.

O comportamento a pequenos q 's em $S_n(q)$, que no espaço real está relacionado a correlações da ordem de $6,3 \text{ \AA}$ ($= 2\pi/1$) ou mais, portanto

maior do que qualquer distância de primeiros vizinhos no sistema (ver Figura 6), mostra que para estudarmos o FSDP é necessário uma maneira de podermos influenciar a interconectividade das unidades estruturais, o que com um potencial de interação de pares é impossível de ser feito. A opção mais favorável que poderá implementar a qualidade de nossos resultados é a inclusão de uma interação de três corpos, a qual será discutida no Capítulo II.b deste trabalho. Por agora continuamos a discussão dos resultados obtidos utilizando-se apenas o potencial de pares definido pela Eq. (1). Apesar da discrepância na posição do FSDP, o seu comportamento físico na simulação reproduz o que é verificado experimentalmente em vidros calcogenetos: a intensidade do FSDP é maior na fase líquida do que na fase vítrea, caracterizando assim um comportamento que requer uma explicação pois é intuição geral que quando diminuimos a temperatura, a intensidade de todos os picos em $S(q)$ deveria aumentar. Este não é o caso do FSDP, que tem um comportamento oposto (comparar figuras 5 e 8).

Na Figura 9, mostramos os fatores de estrutura estático parciais, dos quais pode-se obter os principais contribuintes para o fator de estrutura estático total. Para o FSDP a principal contribuição vem da correlação entre Si e em menor intensidade de Si-Se; praticamente não existe contribuição de Se-Se. O segundo pico, a $2 \text{ \AA}^{-1}$, deve-se principalmente às correlações entre Se, uma vez que as contribuições de Si-Se e Si-Si têm sinais opostos e quase a mesma intensidade, enquanto que para o terceiro pico, a $3,75 \text{ \AA}^{-1}$, todas as correlações se somam significativamente.

A estatística de anéis, obtida para 20 configurações e para anéis de tamanho 2 a 9 é mostrada na Tabela II. Conforme já dissemos, um anel é definido como sendo o caminho fechado mais curto possível de ser feito partindo-se de um Si e a ele retornando por uma sucessão de ligações Si-Se.

Em termos de anéis a estrutura cristalina de SiSe_2 é composta apenas de anéis de tamanho 2, ou seja, dois tetraedros com aresta em comum. Podemos verificar na tabela que apenas 0,5% dos tetraedros no sistema vítreo participam desses anéis, enquanto que a maior população (35%) é de tamanho 6. Esta escassez de tetraedros com aresta em comum na simulação, em contraste com resultados experimentais de espalhamento Raman²⁸⁻³⁴ que têm identificado linhas no espectro de SiSe_2 vítreo semelhantes às encontradas no cristal (indicando a presença no vidro de unidades locais cristalinas), nos levou a incorporar uma interação de três corpos que propiciasse a obtenção de mais entidades desse tipo.

Na Tabela II verifica-se que o número total de anéis por Si (ou por tetraedro) é 5,83, muito próximo portanto do número máximo possível que é 6. Isto demonstra que o sistema é inteiramente conectado, não existindo as cadeias paralelas, características da fase cristalina.

Conforme vimos acima, através da análise de $S_{\alpha\beta}(q)$, o aparecimento do FSDP está relacionado principalmente com correlações entre Si. Se analisarmos o integrando da Eq. (4), observamos que o termo $r^2 \sin(qr)/qr$ tem os três primeiros máximos para $qr = 2,03, 7,98$ e $14,21$ e mínimos a $4,91$ e $11,09$. Se associarmos a estes máximos a posição do FSDP de $q = 1,35 \text{ \AA}^{-1}$, veremos que para contribuir significativamente os $g_{\alpha\beta}(r)$ devem ter picos a distâncias de $1,5, 5,9$ e $10,5 \text{ \AA}$. A primeira distância não ocorre no sistema, e as outras duas aparecem na função de distribuição radial $g_{\text{Si-Si}}(r)$ (Figura 6), explicando portanto porque as correlações Si-Si dão a maior contribuição.

Uma maneira de relacionar a estatística de anéis com o aparecimento do FSDP é através da análise da distribuição de distâncias nos anéis, ou seja, da verificação das distâncias entre partículas pertencentes a um dado tamanho de anel. Como as mais importantes correlações são Si-Si, calculamos essa distribuição para os anéis da

Tabela II, a qual é mostrada na Figura 10. Pode-se verificar que a excessão do anel de tamanho 2, todos os primeiros picos aparecem a 4,2 Å, que é o pico mais alto em $g_{Si-Si}(r)$ (Figura 6). No caso de N=2 a única distância envolvida é um pico a 3,2 Å, dessa maneira definindo o pequeno pré-pico que aparece em $g_{Si-Si}(r)$ como uma medida direta da existência de tetraedros dividindo arestas no sistema.

Tabela II - Estatística de anéis para SiSe₂ vítreo a 335 K. Os números foram obtidos a partir de 20 configurações.

Tamanho do anel	:	2	3	4	5	6	7	8	9
Número de anéis	:	120	480	2920	5540	9060	5480	1600	60
Número de anéis/Si	:	0,03	0,11	0,67	1,28	2,10	1,26	0,37	0,01

Fig. 6 - Funções de distribuição radial parciais, $g_{\alpha\beta}(r)$, para SiSe_2 vítreo a 335 K. Os primeiros picos fornecem a distância de primeiros vizinhos a 4,2, 2,25 e 3,75 Å, respectivamente para Si-Si, Si-Se e Se-Se.

Fig. 7 - Função distribuição de ângulos entre ligações. Uma "ligação" ocorre quando a distância entre duas partículas é menor do que uma distância de corte previamente definida. Neste caso, os cortes ocorrem a 4,6, 3,0 e 5,2 Å, respectivamente para Si-Si, Si-Se e Se-Se.

Fig. 8 - Fator de estrutura estático total para neutrons, $S_n(q)$, para SiSe_2 vítreo a 335 K. A curva contínua é o resultado por DM enquanto os pontos são os dados de difração de neutrons de Johnson *et al.*²⁷ a temperatura ambiente.

Fig. 9 - Fatores de estrutura estático parciais, $S_{\alpha\beta}(q)$, para SiSe_2 vítreo a 335 K obtidos pela transformada de Fourier dos correspondentes $g_{\alpha\beta}(r)$ de acordo com a Eq. (4).

Fig. 10 - Distribuição de distâncias Si-Si para anéis de diferentes tamanhos. Um anel de tamanho N , tem N átomos de Si e um igual número de Se conectados alternadamente em um caminho fechado.

2.5 - PROPRIEDADES DINAMICAS

A densidade de estados vibracionais, $G(\omega)$, para o SiSe_2 vítreo é obtida pela transformada de Fourier das funções auto-correlação de velocidades, $Z_\alpha(t)$, de acordo com a Eq. (6). A forma dessas funções para os diferentes íons do sistema é mostrada nas figuras 11 e 12 e os correspondentes espectros de frequência são mostrados nas figuras 13 e 14. Da comparação entre os dois espectros depreende-se que os íons de Si, mais leves, são os responsáveis pelas frequências maiores enquanto que para baixas frequências são os Se os mais significativos contribuintes. Estes resultados foram obtidos através de médias temporais de $600 \Delta t$ durante um cálculo DM de $6000 \Delta t$, nos quais foram tomadas 91 diferentes origens de tempo distanciadas entre si de $60 \Delta t$.

Vale notar que nestas figuras já estão incorporados as respectivas secções de choque para neutrons, que nos permitirá a obtenção de $G(\omega)$ como observado experimentalmente por espalhamento inelástico de neutrons por Arai *et al.*³⁵ Neste experimento, realizado com dois tipos de resolução (LRMECS e HRMECS, respectivamente "Low and High Resolution Medium-Energy Chopper Spectrometer") o espectro de LRMECS é caracterizado por um largo pico na região de 12 meV seguido de três picos a maiores energias centrados aproximadamente a 29, 47 e 58,5 meV. Adicionalmente existe a sugestão de um pequeno pico a 64 meV. Com a maior resolução do HRMECS (3 meV na largura do pico a meia altura, ao invés de 6 meV no LRMECS) foi possível resolver outras características do espectro. O largo pico a 12 meV revela considerável estrutura, com pelo menos dois picos, centrados a 6 e 14 meV, e possivelmente um terceiro a um valor intermediário em torno de 10 meV. O pico a 29 meV aparece como um dubleto com energias de 27 e 30 meV e o pico de 47 meV é resolvido por um dubleto de energias 45,5 e 49,5 meV. Também uma nova entidade

aparece com energia de 37,5 meV, a qual não é verificada no experimento de baixa resolução.

Na Figura 15, a densidade de estados vibracionais, $G(\omega)$, para SiSe_2 vítreo a 335 K é mostrada. Os principais picos em ordem crescente de energias estão a 6,2, 10, 13,4, 20, 23,6, 45, 49,6, 51,4, 53 e 54,8 meV. Adicionalmente existem características mais fracas a 8,2, 15,2, 32,8, 34,8 e 37 meV. Na Tabela III são listadas as energias obtidas nos espalhamentos de neutrons e os resultados da simulação. Podemos verificar que a excessão do pico a 20 meV na simulação, a correspondência entre as energias é apreciável. É certo que devemos levar em conta, nesta comparação, não só as flutuações inerentes ao cálculo estatístico e a resolução dos experimentos como também a não existência, na simulação, dos tetraedros com aresta em comum numa proporção mais elevada, o que certamente alteraria as características do espectro.

Tabela III - Picos da densidade de estados obtidos por espalhamento de neutrons e através da simulação por Dinâmica Molecular para SiSe_2 vítreo. Energias em meV.

LRMECS	12	29	-	47	58,5	64
HRMECS	6, 10, e 14	27 e 30	37,5	45,5 e 49,5		
DM	6, 10 e 13,4	20, 23,6, 32,8, 34,8 e 37	45 e 49,6	51,4, 53 e 54,8

Fig. 11 - Função auto-correlação de velocidades, $Z(t)$, para os íons de Si em SiSe_2 vítreo.

Fig.12 - Função auto-correlação de velocidades, $Z(t)$, para os íons de Se em SiSe_2 vítreo.

Fig. 13 - $G(\omega)$, a transformada de Fourier de $Z(t)$ para os íons de Si em SiSe_2 vítreo. Note-se que já está incluída a secção de choque do Si ($2,163 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$) para espalhamento de neutrons.

Fig. 14 - $G(\omega)$, a transformada de Fourier de $Z(t)$ para os íons de Se em SiSe_2 vítreo. Note-se que já está incluída a secção de choque do Se ($7,982 \times 10^{-4} \text{ \AA}^2$) para espalhamento de neutrons.

Fig. 15 - Densidade de estados vibracionais para SiSe_2 vítreo por espalhamento de neutrons, segundo o resultado da simulação. As energias dos picos mais relevantes e que são verificados experimentalmente são: 6, 10, 13,4, 45, 49,6, 51,4, 53 e 54,8 meV.

2.6 - CONCLUSÃO

Neste trabalho verificamos que a utilização de um potencial de interação de dois corpos, envolvendo interação coulombiana, carga-dipolo e repulsão estérica, leva a uma descrição do sistema vítreo SiSe_2 em termos de unidades locais feitas por tetraedros SiSe_4 conectados entre si por vértices.

A confirmação dessa descrição é baseada na boa concordância obtida entre a simulação e o experimento de difração de neutrons, onde se verifica que os picos no fator de estrutura estático, para q maiores do que $2 \text{ \AA}^{-1}$, são reproduzidos fielmente. Como grandes q no espaço recíproco estão correlacionados com curtas distâncias no espaço real, podemos concluir que as unidades locais em SiSe_2 vítreo são tetraedros.

Por outro lado, a discordância encontrada quanto à posição do FSDP ($1,35 \text{ \AA}^{-1}$ na simulação e $1 \text{ \AA}^{-1}$ no experimento) é extremamente significativa quando se leva em conta que a resolução no experimento de difração de neutrons é da ordem de $0,01 \text{ \AA}^{-1}$ e que vários experimentos independentes confirmam esta posição. Analisando-se as distâncias de primeiros vizinhos no sistema verifica-se que nenhuma delas pode ser relacionada com as causas do aparecimento do FSDP, o qual requer correlações maiores do que $4 \text{ \AA}$.

A comparação do espectro vibracional obtido pela simulação e através de espalhamento inelástico de neutrons mostra que os principais picos estão em posições corretas, embora existam energias que aparecem na simulação e não no experimento.

Pelo acima exposto vemos que temos as unidades locais corretas mas o efeito de correlação entre estas necessita ser alterado, a fim de obter um completo acordo entre a simulação e a parte experimental. Uma maneira de influir na interconectividade dos tetraedros é a inclusão no

potencial de interação de um termo de três corpos que coordene principalmente a distribuição de ângulos Si-Se-Si.

Por ora temos uma descrição parcialmente correta do sistema SiSe_2 e desenvolvemos várias maneiras de descrever e analisar estruturalmente o sistema através do cálculo de funções de distribuição radial e de ângulos, número de coordenação, estatística de anéis e do fator de estrutura estático total e parcial. Com a inclusão da interação de três corpos poderemos ter uma descrição mais completa do sistema vítreo SiSe_2 , conforme veremos no próximo capítulo.

REFERENCIAS

- ¹P. C. Taylor - Mater. Res. Soc. Bull. (1987) 36.
- ²J. C. Phillips - J. Non-Cryst. Solids 43 (1981) 37.
- ³F. L. Galeener e A. C. Wright - Solid State Comm. 57 (1986) 677.
- ⁴S. C. Moss e D. L. Price - "Physics of Disordered Materials", Eds. David Adler, Hellmut Fritzsche e Stanford R. Ovshinsky (Plenum, 1985) 77.
- ⁵L. E. Busse e S. R. Nagel - Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 1848.
- ⁶L. E. Busse - Phys. Rev. B 29 (1984) 3639.
- ⁷C. Lin, L. E. Busse, S. R. Nagel e J. Faber - Phys. Rev. B 29 (1984) 5060.
- ⁸A. C. Wright, D. L. Price, A. G. Clare, G. Etherington e R. N. Sinclair - "Effects of Modes of Formation on the Structure of Glass", Vanderbilt University (1987).
- ⁹G. N. Greaves, S. R. Elliot e E. A. Davis - Adv. Phys. 28 (1979) 49.
- ¹⁰M. F. Daniel, A. J. Leadbetter, A. C. Wright e R. N. Sinclair - J. Non-Cryst. Solids 32 (1979) 271.
- ¹¹P. H. Fuoss e A. Fischer-Colbrie - Phys. Rev. B 38 (1988) 1875.
- ¹²D. L. Price, M. Misawa, S. Susman, T. J. Morrison, G. K. Shenoy e M. Grimsditch - J. Non-Cryst. Solids 66 (1984) 443.
- ¹³Bell e Dean - Phil. Mag. 25 (1972) 1381.
- ¹⁴P. H. Gaskell e I. D. Tarrant - Philos. Mag. B 42 (1980) 265.
- ¹⁵P. N. Keating - Phys. Rev. 145 (1966) 637.
- ¹⁶F. H. Stillinger e T. A. Weber - Phys. Rev. B 31 (1985) 5262.
- ¹⁷J. Tersoff - Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 632.
- ¹⁸E. Pearson, T. Takai, H. Halicioglu e W. A. Tiller - J. Cryst. Growth 70 (1984) 33.
- ¹⁹R. Biswas e D. R. Hamann - Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 2001.

- 20G. Dittmar e H. Schafer - Acta Cryst. B 32 (1976) 2726.
- 21P. Vashishta, R. Kalia e G. A. Antonio - a ser publicado na Phys. Rev. Lett.
- 22A. Weiss e A. Weiss - Z. Naturforsch 7B (1952) 483.
- 23J. Peters e B. Krebs - Acta Crystallogr. B 38 (1982) 1270.
- 24R. W. Johnson, S. Susman, J. McMillan e K. J. Volin - Mater. Res. Bull. 21 (1986) 41.
- 25R. W. Johnson, S. Susman e D. L. Price - Proc. Int. Conf. on Theory of Structures of Non-Crystalline Solids, Bloomfield Hills, MI, June 3-6, 1985, J. Non-Cryst. Solids 75 (1984) 57.
- 26S. Susman, R. W. Johnson, D. L. Price e K. J. Volin - "Defects in Glasses", eds. F. L. Galeener, D. L. Griscom e M. J. Weber, Vol. 60, Symp. Proc. (Mat. Res. Soc., Pittsburgh, PA, 1986) p. 91.
- 27R. W. Johnson, D. L. Price, S. Susman, M. Arai, T. I. Morrison e G. K. Shenoy - J. Non-Cryst. Solids 83 (1986) 251.
- 28M. Tenhover, M. A. Hazle e R. K. Grasselli - Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 404; Phys. Rev. B 28 (1983) 5897.
- 29M. Tenhover, M. A. Hazle, R. K. Grasselli e C. W. Thompson - Phys. Rev. B 28 (1983) 4608.
- 30M. Tenhover, R. S. Henderson, D. Lukco, M. A. Hazle e R. K. Grasselli - Solid St. Comm. 51 (1984) 455.
- 31M. Tenhover, J. H. Harris, M. A. Hazle, H. Scher e R. K. Grasselli - J. Non-Cryst. Solids 69 (1985) 249.
- 32J. E. Griffiths, M. Malyj, G. P. Espinosa e J. P. Remeika - Phys. Rev. B 30 (1984) 6978.
- 33J. E. Griffiths, M. Malyj, G. P. Espinosa e J. P. Remeika - Solid St. Commun. 7 (1985) 587.
- 34M. Malyj, G. P. Espinosa e J. E. Griffiths - Phys. Rev. B 31 (1985) 3672.
- 35M. Arai, D. L. Price, S. Susman, K. J. Volin e U. Walter - Phys. Rev. B 37 (1988) 4240.

- ³⁶L. F. Gladden e S. R. Elliott - Phys. Rev. Lett. 59 (1987) 908.
- ³⁷P. P. Ewald - Ann. Phys. (Leipz.) 54 (1917) 519 ; 54 (1917) 557 e 64 (1921) 253.
- ³⁸D. Beeman - J. Comp. Phys. 20 (1976) 130.
- ³⁹P. Vashishta, R. K. Kalia e I. Ebbsjö - a ser publicado Phys. Rev. B.
- ⁴⁰H. Iyetomi, P. Vashishta e R. K. Kalia - J. Non-Cryst. Solids 106 (1988) 321.

CAPITULO III

INTERAÇÃO DE TRES CORPOS EM
DINAMICA MOLECULAR DE VIDROS
CALCOGENETOS SiSe_2

3.1 - INTRODUÇÃO

Conforme vimos no capítulo anterior, a simples existência de unidades tetraédricas em SiSe_2 vítreo não é suficiente para reproduzir em todos os detalhes o fator de estrutura estático total, $S_n(q)$, obtido através de difração de neutrons. Embora haja acordo para q maiores do que $2 \text{ \AA}^{-1}$, evidenciando que a ordem de curto alcance no espaço real é correta, a discordância quanto à posição do primeiro pico (FSDP = "First Sharp Diffraction Peak") é significativa na medida em que demonstra que a ordem de alcance intermediário não é reproduzida corretamente na simulação.

Também a quase inexistência de anéis de ordem 2 encontrada na estatística de anéis é um fato que merece atenção, uma vez que esperar-se-ia a preservação na fase vítrea de unidades locais características da fase cristalina, como acontece em geral nos demais vidros calcogenetos. Como vimos, a fase cristalina é composta por infinitas cadeias paralelas de tetraedros conectados entre si por arestas, sendo que cada um deles divide duas arestas.

Constatando que para podermos influenciar correlações no espaço real da ordem de $4 \text{ \AA}$ ou mais, responsáveis pelo aparecimento do FSDP, seria necessária a inclusão de termos de ordem maior ou mesmo uma reformulação completa do potencial de dois corpos. Resolvemos introduzir naquele mesmo potencial um termo de interação de três corpos que preservasse as unidades tetraédricas e nos permitisse o controle da interconectividade das mesmas. No que se segue, discutiremos a forma funcional desse termo e as implicações estruturais resultantes da sua utilização na simulação de SiSe_2 vítreo.

3.2 - POTENCIAL E METODOS

O potencial de interação empregado nesta simulação de SiSe_2 vítreo pode ser escrito como

$$\Phi = \sum_{kj} V_2(r_{ij}) + \sum_{kjk} V_3(r_{ij}, r_{jk}, r_{ik}) \quad (1)$$

onde V_2 é o mesmo potencial desenvolvido no Capítulo IIa com exatamente os mesmos parâmetros. O termo V_3 tem a mesma forma funcional do termo de três corpos do potencial de Stillinger e Weber, desenvolvido para Si amorfo, e é dado por

$$V_3 = B_{jik} \left\{ \exp \left(\frac{\gamma}{r_{ij} - a} + \frac{\gamma}{r_{ik} - a} \right) \left(\cos \theta_{jik} - \cos \theta_{jik}^* \right)^2 \right\} \quad (2)$$

onde θ_{jik} é o ângulo formado por r_{ij} e r_{ik} e θ_{jik}^* é um ângulo fixo escolhido previamente a partir de considerações de ordem topológica, γ é um fator de atenuação, "a" é a distância de corte do potencial e B_{jik} é a intensidade da interação, a qual é função do tipo das partículas envolvidas no trio formador do ângulo. Nos casos em que uma das distâncias r_{ij} ou r_{ik} for maior do que a distância de corte "a", o termo de três corpos é nulo. A convenção empregada é a de que "jik" indica o ângulo cujo vértice se situa sobre a partícula i e formado pelas ligações desta com as partículas j e k.

A idéia básica nesse potencial é a de favorecer para um dado trio de partículas um ângulo preferencial, θ_{jik}^* , de maneira que qualquer configuração que se desvie desse ângulo contribua para aumentar a energia total do sistema.

Estudos preliminares mostraram que dentre as seis possibilidades

de interação de três corpos, aquelas que eram as mais importantes para os nossos propósitos são Si-Se-Si e Se-Si-Se, que controlam respectivamente a interconectividade dos tetraedros e a manutenção dos mesmos. Lembremos que, comparativamente, a distância Si-Se, envolvida nessas interações, é a mais claramente definida no sistema, o que é evidenciado nas funções de distribuição radial parciais, por um pico muito agudo a 2,25 Å.

O processo de simulação seguiu as mesmas linhas descritas no capítulo anterior, quanto à caracterização do sistema: 648 partículas em uma caixa cúbica sujeitas a condições periódicas de contorno. As dimensões da caixa são fixadas de modo a se obter a densidade experimental da fase sendo estudada.

Devido à introdução da interação de três corpos uma providência que se tornou necessária foi a redução do intervalo de tempo, Δt , utilizado na integração das equações de movimento de 4×10^{-15} para 3×10^{-15} s. Isto aliado ao fato de que a relaxação do sistema pelo fato de envolver interações entre três partículas é muito mais vagarosa, contribui para um aumento significativo do número de intervalos de tempo necessários para se obter resultados confiáveis. Assim é que os cálculos de equilíbrio nesta etapa envolvem pelo menos 100000 Δt e a etapa de cálculo de médias é feita em duas séries de 30000 Δt cada uma, nas quais se comprova a confiabilidade do método pela obtenção dos mesmos resultados em ambas.

O ajuste dos parâmetros do termo de três corpos, como anteriormente, foi feito na fase líquida, sendo a intensidade das interações calibrada de maneira a obter o FSDP na posição observada experimentalmente.

Dada a nossa intenção de desenvolver um potencial que fosse geral o suficiente para ser aplicável a uma série de sistemas diferentes entre

si, tais como SiSe_2 , GeSe_2 , GeO_2 e SiO_2 , que embora reconhecidamente compostos por unidades tetraédricas, têm diferentes ordens de alcance intermediário, foi estabelecido o critério de fixar o ângulo preferencial θ^*_{jik} como sendo a média dos ângulos equivalentes encontrados na fase cristalina do material. Este critério mostrou-se eficaz em simulações dos vidros GeSe_2 ($\theta^*_{\text{Ge-Se-Ge}} = 94^\circ$) e SiO_2 ($\theta^*_{\text{Si-O-Si}} = 142^\circ$) e conforme veremos, também para SiSe_2 .

Seguindo-se esse critério e analisando-se a estrutura cristalina de SiSe_2 , verifica-se que o ângulo Si-Se-Si vale $80,4^\circ$, sendo portanto este o valor adotado para o ângulo preferencial $\theta^*_{\text{Si-Se-Si}}$. Para a interação Se-Si-Se, $\theta^*_{\text{Se-Si-Se}}$ foi fixado em $109,5^\circ$, que corresponde ao ângulo em um tetraedro perfeito. É importante notar que as unidades tetraédricas já tinham sido obtidas com o potencial de dois corpos e a necessidade da inclusão deste termo surge do fato de que se aplicarmos apenas a interação Si-Se-Si para deslocar o FSDP, somos obrigados a aumentar muito a intensidade da interação e a consequência disso é a destruição das unidades tetraédricas. É lógico imaginar que as duas interações de três corpos acima descritas devam ser complementares, uma vez que os pares envolvidos são os mesmos. Quanto às intensidades dessas interações a razão $B_{\text{Se-Si-Se}}/B_{\text{Si-Se-Si}} = 1/4$ foi a que se mostrou ideal, depois de uma série de cálculos preliminares em que tais parâmetros foram variados.

O alcance da interação de três corpos foi fixado em $3 \text{ \AA}$, a qual é uma distância intermediária entre o primeiro e o segundo pico em $g_{\text{Si-Se}}(r)$, o que assegura a não inclusão de segundos vizinhos nesse termo do potencial. Na Tabela I são fornecidos os valores dos parâmetros envolvidos na interação de três corpos.

O processo de análise estrutural das configurações seguiu os mesmos métodos descritos no capítulo anterior, em termos de funções de

distribuição radial parciais, funções distribuição de ângulos, fator de estrutura estático total e parcial e estatística de anéis. Devido à particular estrutura cristalina do SiSe_2 , a estatística de anéis foi modificada no sentido de identificar fragmentos na fase vítrea que correspondam às cadeias de tetraedros conectados por arestas, característicos da fase cristalina, e determinar o comprimento e a forma como elas estão conectadas no vidro. Os detalhes dessa caracterização serão discutidos nas próximas secções.

Tabela I - Parâmetros envolvidos no termo de interação de três corpos.

$B_{\text{Si-Se-Si}} = 1,6 \times 10^{-18} \text{ J}$	$\theta^*_{\text{Si-Se-Si}} = 80,4^\circ$	$\gamma = 10000 \text{ \AA}$
$B_{\text{Se-Si-Se}} = 4,0 \times 10^{-19} \text{ J}$	$\theta^*_{\text{Se-Si-Se}} = 109,5^\circ$	$a = 10000 \text{ \AA}$

3.3 - ESTRUTURA DE SiSe_2 NA FASE VITREA, $T = 300 \text{ K}$.

Para ilustrarmos o fato de que as unidades locais em nossa simulação de SiSe_2 vítreo são tetraedros, mostramos na Figura 1 uma "fotografia" da configuração final obtida para o sistema empregando-se o potencial de interação discutido na secção anterior. A figura representa as coordenadas dos átomos de Si encontrados dentro de uma faixa de $9 \text{ \AA}$ paralela ao plano XZ da caixa de simulação. Os átomos de Se foram adicionados obedecendo-se à lista de vizinhos dos Si. Nas situações em que a condição periódica de contorno teve de ser aplicada, tanto a partícula original como a sua imagem foram desenhadas. Por exemplo, os dois Se do canto inferior esquerdo são imagens daqueles no canto superior esquerdo. Dentre os inúmeros detalhes da figura vale notar no canto inferior direito um fragmento cristalino composto de três anéis de ordem dois, bem como a existência de anéis de várias ordens. A existência de tetraedros isolados se explica pelo fato de que os Si aos quais estão conectados estão fora da faixa escolhida. Também é clara a coordenação 4 para Si e 2 para Se, em acordo com o observado experimentalmente na difração de neutrons.

A grandeza experimental mais relevante no que concerne à determinação da estrutura de vidros é o fator de estrutura estático, $S_n(q)$, obtido através de difração de neutrons. Por isso neste trabalho o nosso principal interesse é obter um bom acordo entre simulação e experimento para essa grandeza. Uma vez obtido torna-se um trabalho simples descrever e interpretar as correlações atômicas com base em informações exclusivamente acessíveis através da simulação por Dinâmica Molecular.

Na Figura 2, os fatores de estrutura estático total obtido através da simulação e experimentalmente são comparados. Como se pode notar, o acordo quanto à posição do FSDP é conseguido sem que haja destruição da ordem de curto alcance no espaço real, o que é evidenciado pelo

ajustamento das duas curvas para grandes q .

A partir das funções de distribuição radial parciais, $g_{\alpha\beta}(r)$, mostradas na Figura 3, podemos obter as distâncias características do sistema.

Em $g_{\text{Si-Si}}(r)$ os dois primeiros picos, a 3 e 3,8 Å, fazem a distinção entre distâncias Si-Si referentes a tetraedros que dividem vértices (3,8 Å) e aos que dividem arestas (3 Å); estes, por envolverem uma larga distorção angular ($\theta_{\text{Se-Si-Se}} = 80^\circ$) são obrigados a se aproximar um do outro. Esta distância é compatível com a encontrada na fase cristalina, que é de 2,93 Å.

O primeiro pico em $g_{\text{Si-Se}}(r)$, a 2,25 Å, é a distância mais claramente definida do sistema, não só pela intensidade do pico como também pelo fato de que a função vai a zero em uma larga faixa de distâncias (2,5 a 3,5 Å), o que equivale a dizer que não existem átomos de Se nessa região. Devido a isto é incontestável a obtenção de coordenação 4 na primeira camada de vizinhos dos Si, caracterizada pelo patamar na curva pontilhada da figura, que é resultado da integração do respectivo $g_{\alpha\beta}(r)$.

A distribuição de distâncias Se-Se mostra um pequeno pico a 3,3 Å e o principal a 3,8 Å. Neste caso há a distinção entre dois Se pertencentes a uma aresta que seja comum a dois tetraedros e aqueles que não o são. No cristal tais distâncias são respectivamente 3,4 e 3,8 Å.

A função distribuição radial total, $g(r)$, pode ser obtida pela composição dos $g_{\alpha\beta}(r)$ de acordo com

$$g(r) = \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha} c_{\beta} g_{\alpha\beta}(r) \quad (3)$$

onde c_{α} e c_{β} são as frações atômicas das espécies α e β . O resultado dessa

composição é mostrado na Figura 4. Como as contribuições para o $g(r)$ envolvem diferentes fatores de proporcionalidade, a identificação dos picos característicos de tetraedros com arestas em comum, conforme discutido acima, fica difícil de ser feita com base apenas nesse resultado. Experimentalmente além dessa dificuldade, os $g(r)$ são obtidos através da transformada de Fourier do fator de estrutura estático, o que acarreta em efeitos na forma da curva em função da disponibilidade de dados para grandes q , sendo que detalhes em $g(r)$ a curtas distâncias podem ser mascarados por esses efeitos. De qualquer forma os principais picos são sempre obtidos e o primeiro evidentemente pode ser caracterizado como sendo devido a correlações Si-Se.

A distribuição de ângulos mostrada na Figura 5, foi calculada para 50 configurações geradas em um cálculo de 1000 Δt separadas entre si por 20 Δt a partir da configuração final do SiSe_2 vítreo. As distâncias de corte fixadas foram 4,25, 2,90 e 5,0 Å que correspondem respectivamente ao segundo mínimo em $g_{\text{Si-Si}}(r)$ e aos primeiros em $g_{\text{Si-Se}}(r)$ e $g_{\text{Se-Se}}(r)$. Na distribuição Si-Se-Si note-se o aparecimento de dois picos, um centrado em 88° e o outro a 115° , o que demonstra que embora a interação de três corpos fixe um ângulo preferencial de 80° o sistema relaxa para uma situação energeticamente favorável que não contém esse ângulo. Para a distribuição Se-Si-Se a situação é semelhante, há o surgimento de dois picos, um centrado a 91° e o outro em 110° , embora o ângulo preferencial fixado seja $109,5^\circ$. Dessa forma o primeiro pico é consequência indireta da aplicação da interação Si-Se-Si, a qual leva à existência de tetraedros dividindo arestas no sistema. As distribuições Se-Si-Se, Se-Se-Si e Se-Se-Se corroboram a informação de que a estrutura é composta por tetraedros ligeiramente distorcidos quando comparadas com os ângulos em um tetraedro perfeito ($109,5^\circ$, $35,25^\circ$ e 60°).

A questão da interconectividade desses tetraedros pode ser

estudada analisando-se as distribuições de ângulos que envolvam dois ou mais Si. Antes disso, relembremos que em $g_{\text{Si-Si}}(r)$ existem dois picos abaixo de 4 Å e que para a Figura 5 o corte usado foi de 4,2 Å, portanto envolvendo ambos os picos. Uma curiosidade lógica é investigarmos o que acontece com a distribuição de ângulos se cortarmos na posição do primeiro mínimo. O resultado deste cálculo é mostrado na Figura 6, onde a única diferença quanto à anterior é o corte em Si-Si a 3,3 Å.

Comparando-se as duas figuras verifica-se que apenas as distribuições Si-Si-Si, Si-Si-Se e Se-Si-Si são afetadas pela mudança do corte na distância entre Si. As duas últimas, que são diferentes apenas para propósitos computacionais, mostram a eliminação completa do pico a 30° e a preservação completa do pico a 45° (note que a escala nas duas figuras não é a mesma), quando se considera apenas o primeiro pico em $g_{\text{Si-Si}}(r)$. Isto associado à presença do pico a 91° em Se-Si-Se comprova a afirmação de que o primeiro pico em $g_{\text{Si-Si}}(r)$ é uma assinatura da presença de tetredros com arestas em comum na estrutura. Quanto à distribuição Si-Si-Si, ela é praticamente eliminada, mostrando que não existe a possibilidade de se colocarem juntos na estrutura de SiSe_2 vítreo três Si tendo entre si distâncias menores do que 3,3 Å. A pequena distribuição encontrada na Figura 6 para essa distribuição é consequência de um único defeito estrutural e é estatisticamente desprezível.

A análise do fator de estrutura estático através de Dinâmica Molecular, pode ser feita com maiores informações e no sentido inverso do que é feito no experimento. Experimentalmente a partir do fator de estrutura que é obtido por difração, as informações do espaço real são obtidas através de uma transformada de Fourier dessa curva que fornece a função distribuição radial. No caso da Dinâmica Molecular conhece-se a cada instante as posições de todas as partículas e pode-se calcular diretamente a função distribuição radial e o mais importante, pode-se

calcular funções distribuição radial parciais, a partir das quais se obtém os fatores de estrutura estático parciais.

Na Figura 7, são mostrados os fatores de estrutura estático parciais para o SiSe_2 vítreo a 300 K. Da sua análise pode-se concluir que as correlações entre Si são as mais importantes para o aparecimento do FSDP, ficando as entre Si e Se em segundo plano, enquanto que as entre Se praticamente não contribuem para aquele pico. O segundo pico a $2 \text{ \AA}^{-1}$ recebe contribuições das três interações sendo a mais importante a correlação entre Se devido à intensidade desse pico em Se-Se e ao quase cancelamento entre as contribuições Si-Si e Si-Se. Para o terceiro pico a $3,75 \text{ \AA}^{-1}$ todas as correlações contribuem igualmente.

O fato do FSDP ser devido a correlações entre Si, é o mesmo que dizer que o FSDP é devido a correlações entre tetraedros, uma vez que cada Si deve estar sempre no centro de um tetraedro formado por 4 Se.

Fig. 1 - "Fotografia" de uma faixa de 9 Å paralela ao plano XZ da caixa de simulação da configuração final obtida para SiSe_2 vítreo. Círculos grandes representam Se e pequenos Si.

Fig. 2 - Fator de estrutura estático total para neutrons, $S_n(q)$, para SiSe_2 vítreo a 300 K. A curva contínua é o resultado obtido por DM enquanto que os pontos são os dados de difração de neutrons de Johnson *et al.* a mesma temperatura.

Fig. 3 - Funções de distribuição radial parciais, $g_{\alpha\beta}(r)$, para SiSe_2 vítreo a 300 K. O primeiro pico em $g_{\text{Si-Si}}(r)$ em torno de 3 Å é uma assinatura da presença de tetradros dividindo arestas na estrutura.

Fig. 4 - Função distribuição radial total, $g(r)$, obtida pela composição dos $g_{\alpha\beta}(r)$. O primeiro pico, claramente define a distância de primeiros vizinhos entre Si e Se a 2,25 $\text{\AA}$.

Fig. 5 - Funções distribuição de ângulos entre ligações. Uma "ligação" é definida quando a distância entre duas partículas é menor do que uma distância de corte arbitrariamente escolhida. Nesta figura os cortes são 4,25, 2,9 e 5 Å respectivamente para Si-Si, Si-Se e Se-Se.

Fig. 6 - Funções distribuição de ângulos entre ligações. Nesta figura os cortes são 3,3, 2,9 e 5 Å respectivamente para Si-Si, Si-Se e Se-Se. Quando comparada com a Figura 5 verifica-se qual pico é característico dos tetraedros dividindo arestas.

Fig. 7 - Fatores de estrutura estático parciais, $S_{\alpha\beta}(q)$, para SiSe_2 vítreo a 300 K obtidos pela transformada de Fourier dos correspondentes $g_{\alpha\beta}(r)$.

3.4 - ORDEM DE ALCANCE INTERMEDIARIO E FSDP

O aparecimento do FSDP no fator de estrutura estático de SiSe_2 vítreo a $1 \text{ \AA}^{-1}$ deixa claro que os comprimentos de correlação no espaço real que lhe dão origem devem ser certamente maiores do que qualquer distância de primeiros vizinhos do sistema.

Conforme vimos nas secções anteriores, a estrutura local do SiSe_2 vítreo é composta por unidades tetraédricas SiSe_4 e que as correlações mais importantes que dão origem ao FSDP são as entre Si. Como cada Si representa uma unidade tetraédrica, seria o empacotamento espacial dessas unidades que possibilitaria o aparecimento desse pico de difração.

Uma vez que por definição um vidro é um sólido não cristalino que não possui ordem de longo alcance como os cristais, a pergunta natural a ser respondida é: qual deve ser o tamanho dessas correlações que dão origem ao FSDP ?

Numa tentativa de elucidar esta questão, foi realizado um exercício matemático no qual ao invés de tomarmos as funções de distribuição radial parciais até o limite de $20 \text{ \AA}$ no cálculo da transformada de Fourier para obter os fatores de estrutura parciais e finalmente compô-los no fator de estrutura total, nós variamos aquele limite e observamos os efeitos causados em $S_n(q)$.

A Figura 8 mostra o resultado desses cálculos onde os cortes em $g_{\alpha\beta}(r)$ foram respectivamente (a) $12 \text{ \AA}$, (b) $8 \text{ \AA}$ e (c) $4 \text{ \AA}$. Na escolha dos cortes foram considerados os $g_{\alpha\beta}(r)$ da Figura 3, para que pudessem ser identificados pontos em que as funções fossem iguais a 1.

Comparando-se a altura dos picos do $S_n(q)$ mostrado na Figura 2, que foi calculado incluindo $g(r)$ até $20 \text{ \AA}$, e a Figura 8(a) verifica-se que ocorre uma diminuição da intensidade dos dois primeiros picos e os demais

permanecem inalterados. O FSDP que tinha uma altura de 0,71 foi reduzido para 0,52, portanto a inclusão das correlações entre 12 e 20 Å é responsável por um aumento da ordem de 50% na altura do FSDP. Na Figura 8(b) há apenas um indício do FSDP causado por um decréscimo do segundo pico e uma elevação do mínimo entre eles. Os demais picos, relacionados com a ordem de curto alcance no espaço real, permanecem inalterados.

A curva da Figura 8(c) representa a mais drástica simplificação no cálculo de $S_n(q)$ pois considera apenas os primeiros vizinhos e como era esperado o FSDP desaparece completamente e o segundo pico é muito afetado, no entanto a estrutura básica dos demais picos permanece, embora suavizados.

Pelo acima exposto conclui-se que a ordem de alcance intermediário em SiSe_2 certamente vai até distâncias de 20 Å. Infelizmente devido ao tamanho do sistema simulado, somos limitados no cálculo de $g(r)$ aos 20 Å ($=1,4 L/2$, L = lado da caixa de simulação), para não incorrer em efeitos espúrios causados pelas condições periódicas de contorno.

Fig. 8 - Fator de estrutura total para neutrons, $S_n(q)$, calculado usando-se diferentes cortes nos $g_{np}(r)$: (a) 12 Å, (b) 8 Å e (c) 4 Å. Observe-se a eliminação completa do FSDP em (c) quando apenas os primeiros vizinhos são considerados para o cálculo da transformada de Fourier de $g(r)$.

3.5 - COMPORTAMENTO ANOMALO DO FSDP

Ultimamente tem-se verificado experimentalmente em vidros calcogenetos o fato de que quando o sistema na fase sólida é aquecido, o FSDP aumenta, o que implicaria em aumento da ordem de alcance intermediário, responsável pelo aparecimento desse pico. Normalmente o que se esperaria era que ao se aquecer um sólido houvesse um aumento da desordem e o conseqüente decréscimo de todos os picos em $S(q)$.

Para SiSe_2 , não há nenhuma constatação experimental desse efeito que seja de nosso conhecimento, mas como há muitas similaridades entre esses sistemas não é ilógico pensar-se que esse efeito possa ser observado futuramente.

Em nossa simulação, o efeito é constatado pelo fato de que quando se calcula o fator de estrutura para a fase líquida a 1300 K, a altura do FSDP é praticamente a mesma daquela observada na fase vítrea (Figura 2) enquanto que os demais picos têm o comportamento esperado e diminuem. Na Figura 9, é mostrado o fator de estrutura total, $S_n(q)$, calculado na fase líquida a 1300 K e com a densidade de 0,0292 partículas/Å³. Por falta de resultados experimentais na fase líquida a curva é comparada com os dados de difração de neutrons à temperatura ambiente.

Procurando esclarecer os motivos desse comportamento, efetuamos duas séries de simulações nas quais em uma se manteve a densidade fixa e aumentou-se a temperatura e na outra se manteve a temperatura fixa e variou-se a densidade.

Observou-se então que na primeira série, o FSDP diminui quando a temperatura é aumentada à mesma densidade, o que é um comportamento normal pois as correlações de alcance intermediário são as mais afetadas pela desordem introduzida pelo efeito térmico.

Na segunda série, o FSDP aumenta quando a densidade é diminuída

À uma temperatura fixa, o que também é um comportamento normal pois, ao se aumentar o volume as unidades estruturais locais têm oportunidade de melhor se correlacionarem, implicando no aumento da ordem de alcance intermediário.

Das observações acima, conclui-se que o comportamento anômalo do FSDP em vidros calcogenetos é completamente normal, na medida em que ao se aumentar a temperatura sob pressão constante, o que ocorre é que o efeito da diminuição de densidade, aumentando o FSDP, se impõe sobre o efeito da temperatura, que o diminui. O comportamento resultante é aparentemente anômalo.

Fig. 9 - Fator de estrutura total estático total para neutrons, $S_n(q)$, para SiSe_2 líquido a 1300 K. A curva contínua é o resultado obtido por DM enquanto que os pontos são os dados de difração de neutrons de Johnson *et al.* a temperatura ambiente.

3.6 - ESTATISTICA DE ANÉIS EM SiSe_2

A opção de se estudar estruturalmente os vidros em termos da estatística de anéis advém do fato de que há confirmação experimental de que a ordem de curto alcance da estrutura cristalina é preservada na fase vítrea, e que portanto o vidro, embora não exibindo ordem de longo alcance, deva ter uma estrutura composta dessas unidades conectadas de maneira a conter correlações na faixa de 8 a 20 Å, responsáveis pelo aparecimento do FSDP.

A estatística de anéis permite uma análise quantitativa das diferentes maneiras possíveis de se conectar as unidades locais no vidro, ou seja, uma análise quantitativa da ordem de alcance intermediário no sistema.

Uma outra questão relevante para o caso do SiSe_2 se refere ao caráter unidimensional da sua estrutura cristalina, formada por cadeias paralelas de tetraedros dividindo duas arestas simultaneamente. Seria o SiSe_2 vítreo um modelo de vidro composto de cadeias unidimensionais ?

Tentando solucionar essa questão, desenvolvemos dentro da estatística de anéis, um procedimento para identificar se existem esses fragmentos cristalinos e se existirem determinar o seu tamanho na fase vítrea. Isto foi feito através da caracterização dos Si quanto à sua maneira de conexão com os demais tetraedros da seguinte maneira : Si(0) são os Si que identificam tetraedros conectados aos demais apenas pelos vértices, Si(1) são os conectados por uma aresta e Si(2) são aqueles que dividem duas arestas simultaneamente.

Como já vimos no Capítulo II-a, um anel é definido como sendo o caminho fechado mais curto que pode ser formado por ligações Si-Se, partindo-se de um átomo de Si e dois de seus vizinhos Se. Dessa forma para cada tetraedro o máximo número de anéis é seis, um para cada

diferente par de seus Se.

Ao contrário do que ocorre no cristal, onde apenas anéis de ordem 2 estão presentes, na fase vítrea existem praticamente todos os tamanhos de anéis indo de ordem 2 até 12 (até ordem 12, por causa de limitações computacionais). Um anel de ordem 12 equivale a dizer que é composto por 24 átomos (12 Si e 12 Se) ou 12 tetraedros que se agrupam em um circuito fechado conectados por vértices ou arestas mas que deixam um espaço vazio entre si. Na Figura 10, são mostrados alguns anéis de diferentes ordens em que as unidades tetraédricas são completamente representadas. A Figura 11 exibe um anel de ordem 10 no qual um dos tetraedros divide duas arestas simultaneamente. As coordenadas para essas figuras foram obtidas da configuração final da simulação.

Na Tabela II é apresentada a estatística de anéis para SiSe_2 vítreo a 300 K para 10 configurações (normalizadas para uma configuração), onde se verifica que há uma clara tendência do sistema de formar anéis de ordem 3 e 8. A separação entre Si(0), Si(1) e Si(2) deve ser entendida como a distribuição dos anéis obtidos para cada tipo de tetraedro, o que apenas divide vértices, o que divide uma aresta e o que divide duas arestas, respectivamente.

A Tabela III, mostra o resultado equivalente para o SiSe_2 líquido a 1300 K com densidade de $2,92 \text{ partículas/cm}^3$. Comparando-se as duas tabelas verifica-se claramente o efeito do aumento de ordem de alcance intermediário, discutido na secção anterior, como um efeito do aumento da temperatura acompanhado da diminuição da densidade. Há um acentuado acréscimo do número de anéis de ordem maior do que 8 na fase líquida do sistema.

A distinção entre os diferentes tipos de tetraedros nos permite localizar dentro dos anéis as entidades Si(2), características da fase cristalina, e analisar os tetraedros ao seu redor na tentativa de localizar

sequências dessas entidades formando cadeias unidimensionais. Na Tabela IV, a estatística de fragmentos dentro dos anéis é mostrada para o SiSe₂ vítreo. Um fragmento é caracterizado por um Si(2) e seus dois vizinhos mais próximos dentro de um anel. Analisando-se a tabela constata-se que não existem fragmentos 2-2-2, ou seja, Si(2)-Si(2)-Si(2), o que implica na não existência de cadeias envolvendo cinco tetraedros. Os maiores fragmentos encontrados são os 1-2-2, envolvendo quatro unidades, que se concentram em grandes anéis.

Portanto a hipótese de que o SiSe₂ poderia ser um modelo de vidro composto por cadeias unidimensionais não é comprovada pela simulação, embora haja na estrutura simulada uma boa porcentagem de unidades Si(2) elas não se coordenam como no cristal.

Tabela II - Distribuição de anéis em SiSe₂ vítreo a 300 K para 216 Si. Si(0) indica tetraedros que apenas dividem vértices, Si(1) os que dividem apenas uma aresta e Si(2) os que dividem duas arestas simultaneamente.

Ordem	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Si(0)	0	120	37	50	72	66	105	67	44	19	5
Si(1)	100	41	29	18	32	58	113	73	66	46	5
Si(2)	24	1	0	4	3	6	14	4	8	8	0
Total	124	162	66	72	107	130	232	144	118	73	10
*/Si	0,57	0,75	0,31	0,33	0,50	0,60	1,07	0,67	0,55	0,34	0,04

Tabela III - Distribuição de anéis em SiSe₂ líquido a 1300 K para 216 Si. Si(0) indica tetraedros que apenas dividem vértices, Si(1) os que dividem apenas uma aresta e Si(2) os que dividem duas arestas simultaneamente.

Ordem	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Si(0)	0	110	35	21	41	53	68	91	56	26	12
Si(1)	92	46	25	27	23	45	46	62	72	46	21
Si(2)	38	14	4	6	4	2	9	19	3	16	2
Total	130	170	64	54	68	100	123	172	131	88	35
*/Si	0,60	0,79	0,30	0,25	0,31	0,46	0,57	0,80	0,61	0,41	0,16

Tabela IV - Distribuição de fragmentos envolvendo Si(2) dentro dos anéis obtidos a temperatura ambiente.

Anel	0-2-0	0-2-2	1-2-0	1-2-1	1-2-2	2-2-2
3	0	0	0	1	0	0
4	0	0	0	0	0	0
5	0	0	2	0	0	0
6	0	0	5	1	0	0
7	0	0	3	1	0	0
8	0	0	2	13	0	0
9	0	0	3	4	0	0
10	0	0	3	4	1	0
11	0	0	2	7	3	0
12	0	0	0	0	1	0

Fig. 10 - Anéis de diferentes ordens tirados da configuração final para SiSe_2 vítreo. Notar a existência de anéis de ordem 2 fazendo parte de anéis de ordem maior.

Fig. 11 - Anel de ordem 10, no qual ocorre a presença de um tetraedro dividindo duas arestas simultaneamente. Esta entidade é característica da fase cristalina de SiSe_2 .

3.7 - CONCLUSÃO

Em conclusão, o potencial de interação proposto para o sistema vítreo SiSe_2 foi capaz de reproduzir todas as características do fator de estrutura experimental, especialmente o FSDP. Baseados nesse fato a análise estrutural apresentada é uma descrição válida do sistema, que não parte de nenhuma idéia pré-concebida quanto a qual devesse ser a estrutura. O que existe na simulação é simplesmente um conjunto de partículas que interagem segundo o potencial proposto e se coordenam de maneira a fornecer um fator de estrutura estático que está de acordo com o obtido experimentalmente.

Na análise estrutural desse sistema constata-se que SiSe_2 vítreo é composto por unidades tetraédricas SiSe_4 que se conectam entre si tanto por vértices como por arestas, sendo que apenas 5% dos tetraedros dividem duas arestas simultaneamente. Estas unidades, que são típicas da estrutura cristalina, não se conectam formando longas cadeias unidimensionais, como alguns modelos propõem, mas se restringem a fragmentos não maiores do que 10 Å envolvendo no máximo quatro unidades.

Os potenciais e métodos desenvolvidos neste trabalho são supostos serem gerais o suficiente para poderem ser aplicados a outros sistemas, particularmente vidros calcogenetos com unidades locais tetraédricas, tendo já sido aplicados com sucesso em GeSe_2 vítreo e ao condutor superiônico Ag_2Se . Uma extensão natural será a sua aplicação a sistemas vítreos não tetraédricos, e que exibem as mesmas propriedades dos já estudados, como por exemplo o comportamento anômalo do FSDP, que correlacionado com ordem de alcance intermediário, aumenta a sua intensidade quando a temperatura é aumentada.