

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
Curso de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Dissertação de Mestrado

Heitor Hermínio Capuani

UM NOVO POTENCIAL INTERATÔMICO POLARIZÁVEL PARA OS
CARBONATOS PARAMETRIZADO VIA CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

Santo André

2013

Curso de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Dissertação de Mestrado

Heitor Hermínio Capuani

UM NOVO POTENCIAL INTERATÔMICO POLARIZÁVEL PARA OS
CARBONATOS PARAMETRIZADO VIA CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

Trabalho apresentado como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre em
Nanociências e Materiais Avançados, sob orientação do Professor Doutor
Caetano Rodrigues Miranda.

Santo André

2013

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Santo André, ____ de _____ de 20____.

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____ 

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS AVANÇADOS



Universidade Federal do ABC

UM NOVO POTENCIAL INTERATÔMICO POLARIZÁVEL PARA OS CARBONATOS PARAMETRIZADO VIA CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS.

HEITOR HERMÍNIO CAPUANI

ORIENTADOR: Caetano Rodrigues Miranda

Santo André - SP, Abril de 2013.

*Disse o que sabiam, mas nunca ousou
Disse o que sempre desejou
Não se acovardou em momentos sociais
Tão difíceis de aceitar
E falar demais...
Por não ter o que dizer!*

*Poucas coisas em que segurar
De costas não se importar
O desconforto que os faz tão mal
Não há prestígio que passe do chão
Prazer em ser diferente de você!*

*Abalando o que é claro...
Pôr em dúvida o que você diz ser certo
Bater de frente, não titubear
Tudo que em choque faz mover o ar*

*Desprezar mais um sinal!
Desafiar toda moral!
De outra forma dança a multidão
No ritmo que os fez morrer
Aprendendo a sonhar igual
Esqueceram de viver*

*Custou caro ser assim
Fiel companhia, a solidão
E toda dor valerá!
Pois não existe um fim!
O que é o fim pra mim?*

*Poucas coisas em que segurar
De costas não se importar
O desconforto que os faz tão mal
Não há prestígio que passe do chão
Prazer em ser diferente de você!*

de “DEAD FISH – Por não ter o que dizer”

Dedico este trabalho a meu porto seguro,

Heitor, Vera, Arthur e Igor,

a Leticia meu amor,

ao meu tutor Caetano,

e aos meus queridos e eternos amigos...

AGRADECIMENTOS

Creio que tudo tem o seu tempo determinado e que há tempo para todo o propósito em vida e após dela. Contudo, hoje posso contemplar a ingreme caminhada iniciada em direção ao conhecimento e agradecer a um sem número de pessoas por ser minha fortaleza em todos os momentos que precisei e pela oportunidade que me foi consedida neste período que cursei o mestrado na UFABC.

Este é o momento mais oportuno para tentar de alguma forma agradecer a todos aqueles que me propiciaram a motivação e perseverança nesta caminhada, para que eu pudesse firmar meus passos e concretizar este ideal. E em especial agradeçerei sempre aos meus pais Heitor Henrique e Vera Lúcia pelo amor e carinho e aos meus irmãos Arthur e Igor que sempre estiveram me incentivando, como também a minha companheira Letícia Lucon e sua mãe, Regina Lucon pela compreensão e pelo carinho que me transmitiram nessa minha jornada.

Agradeço também aos professores e funcionários da UFABC e da Pós- Graduação em Nanociências e Materiais Avançados em especial os professores Eudes, Jeverson, Paula e Mauricio pela discussão e preciosas observações durante o período da minha qualificação.

Não tenho palavras para agradecer ao meu orientador Prof. Caetano Rodrigues Miranda pela paciência e incentivo durante a minha caminhada. Você foi o melhor exemplo que eu poderia encontrar. Obrigado sempre por acreditar e continuar acreditando no meu potencial!

Aos colegas de laboratório e de todos os dias, Aline, Andrézão, Vagner, Lucas, James, Yuri, Rochele, Bruno, Fernanda, Franz, Javier, Frazão, Gerson (Thiago), Mag, Jáu, Sucrilhos, Costela, Lilo, Jean, Jorbson, Fabião, Pedrão, Theo, Yaci, Marcel, Marina, Caperutto, Digão, Carlota, André e toda galera da Rep. do Batman e da Rep. do Branco um agradecimento especial a pelo companheirismo e amizade durante essa jornada.

Agradeço ao apoio financeiro cedido pelas agências CAPES e FUNDEP.

RESUMO

A calcita e dolomita são os principais componentes minerais encontrados na crosta sedimentar. Isto é de particular interesse para a indústria de petróleo dado que a maioria dos novos campos de petróleo na camada pré-sal brasileiro é baseado em rochas do tipo carbonato. Como um primeiro passo para melhorar a descrição das interações entre o óleo, a salmoura, e minerais, desenvolvemos novos potenciais interatômicos polarizáveis para sistemas baseados no grupo carbonato ($\text{Ca/Mg}(\text{CO}_3)$) e para o dióxido de carbono (CO_2). Seguimos um procedimento de ajuste utilizando dados de cálculos de primeiros princípios. Nosso potencial incluiu a forma de Morse-Stretch, carga-carga, carga-dipolo e dipolo-dipolo para definir os termos de interação entre os átomos. Os dados *ab initio* de referência foram obtidos utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) dentro de uma aproximação (PW91) para o termo de energia de troca-correlação e pseudopotenciais *ultrasoft* de Vanderbilt. Os potenciais foram ajustados para reproduzir as forças, energias e stresses obtidos de dados *ab initio* para as diferentes fases de carbonato de cálcio e magnésio e dióxido de carbono. No processo de parametrização, foi aplicado um procedimento de minimização de uma função custo com base nas diferenças entre os valores *ab initio* e o potencial clássico para as forças, as energias e tensões das configurações de referência. Esta estratégia nos permitiu incluir diretamente as informações para as diferentes fases de carbonatos em um potencial único e para o CO_2 , tornando este potencial capaz de descrever diferentes fases dos sistemas carbonatos, reproduzindo de forma acurada algumas propriedades estruturais e termodinâmicas, como a densidade de estados vibracionais, as funções de correlação de pares e a dispersão de fonons para estas estruturas em diferentes condições de pressões e temperaturas.

Palavras chave: Carbonato, calcita, dióxido de carbono, dinâmica molecular, potenciais interatômicos, propriedades termodinâmicas.

ABSTRACT

Calcite and dolomite are the main minerals components for the sedimentary crust. This is of particular interest to oil industry since most of new oil fields in the Brazilian pre-salt layer are carbonate based. As a first step to develop an interatomic potential to describe oil-brine-carbonate minerals interactions, we present a new polarizable potential for carbonate systems ($\text{Ca/Mg}(\text{CO}_3)$) and carbon dioxide (CO_2). Following a procedure to mimic first principles calculation dynamics data. Our potential includes the Morse-Stretch, charge-charge, charge-dipole and dipole-dipole interaction terms. The ab-initio reference data was obtained using the Density Functional Theory (DFT) within the PW91 approximation for the exchange-correlation energy term and ultrasoft Vanderbilt pseudopotentials. The potential is fitted to match ab-initio results for different phases of calcium and magnesium carbonates. For the set of configurations, we have included: the total energy variation with volume for each crystalline phase and configurations obtained through ab-initio molecular dynamics at finite temperature and pressure. In the parametrization process, a minimization procedure was applied to reduce a cost function based on weighted forces, energies and stresses differences between the ab-initio and the interatomic potential over a set of reference configurations. This strategy allows us to describe physical properties for different phases of carbonates in a single potential and also for CO_2 , which leads to more transferable polarizable potential, capable to describe the different phases and their transitions under pressure and temperature conditions.

Keywords: Calcite, carbon dioxide, carbonate, molecular dynamics, interatomic potential, thermodynamic properties.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
1.2 – Objetivos	5
1.3 – Organização	10
2 – METODOLOGIA	11
2.1 – CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS	11
2.1.1 – A Modelagem Quântica	12
2.1.2 – A aproximação de Born-Oppenheimer	13
2.1.3 – Dinâmica clássica vs. Dinâmica de primeiros princípios.....	14
2.1.4 – Dinâmica molecular de Born-Oppenheimer	15
2.2 – O MÉTODO DA FORÇA CORRESPONDENTE	17
2.2.1 - Parametrizando a partir de dados <i>ab-initio</i>	18
2.2.2 - Detalhes dos cálculos de primeiros princípios.....	22
2.3 – INTERAÇÕES DE MUITOS CORPOS PARA SISTEMAS IÔNICOS.....	22
2.3.1 – Os primeiros modelos computacionais para os carbonatos	22
2.3.2 – O campo de força interatômico	24
2.3.3 – Ânions esféricamente compressíveis	26
2.3.4 - Modelo de transferência de carga	27
2.3.5. - Forças de dispersão	28
2.4 – POLARIZAÇÃO.....	29
2.4.1 - Polarização eletrostática	29
2.4.2 - Polarização das interações de curto-alcance	30
2.5 – O CÁLCULO DE FÔNONS	31
2.5.1- Propriedades termodinâmicas	35

3 – RESULTADOS	38
3.1 - PARAMETRIZAÇÃO DO POTENCIAL.....	38
3.1.2 – Detalhes da dinâmica molecular de primeiros princípios	38
3.1.3 – O processo de parametrização	39
3.1.4 - O novo potencial interatômico efetivo	42
3.1.5 - O teste com a vaterita	47
3.2 - PROPRIEDADES VIBRACIONAIS	48
3.3 - PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	54
3.4 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	59
4 – UM NOVO POTENCIAL POLARIZÁVEL PARA O CO ₂	67
4.1 – INTRODUÇÃO	67
4.1.1 - Por que o dióxido de carbono?	67
4.1.2 – A evolução da modelagem computacional do CO ₂	68
4.1.3 – Uma breve descrição dos modelos já existentes	69
4.2 – DETALHES DAS SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS	71
4.2.1 – Os cálculos de dinâmica clássica	71
4.2.2 – Os cálculos de primeiros princípios	73
4.3 – O NOVO POTENCIAL POLARIZÁVEL PARA O CO ₂	73
4.3.1 – O processo de parametrização	73
4.4 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	76
5 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	80
REFERÊNCIAS	82

CAPÍTULO 1

1.1 – INTRODUÇÃO

O Brasil conquistou lugar de destaque no cenário mundial devido a grande diversidade de sua matriz energética, principalmente após a descoberta das reservas de petróleo na região de águas ultra profundas chamadas de pré-sal. Conhecer e entender o ambiente geológico destes reservatórios nos motiva a buscar alternativas eficientes para vencer os novos desafios tecnológicos advindos desta descoberta, onde o maior deles não é mais encontrar o petróleo, mas sim recuperá-lo de forma economicamente eficiente [1-3].

Nos reservatórios do pré-sal são encontradas rochas sedimentares carbonáticas do tipo calcário microbial. Os carbonatos podem ser denominados do tipo calcário ou dolomito, sua composição é predominantemente calcita/aragonita (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). A maior parte destas rochas tem origem biológica, formando-se em ambientes marinhos pela deposição de conchas e esqueletos de organismos. Nos reservatórios compostos por este tipo de formação existem incertezas em termos da recuperação do óleo, dado que estes apresentam uma distribuição de permeabilidade heterogênea, ou seja, não há uma condição de fluxo constante variando entre diferentes camadas de rocha. Dificultando assim, a determinação de como se comporta o fluxo do óleo no interior do reservatório em termos de distribuição e saturação [2, 4, 5].

Um dos principais obstáculos para um melhor entendimento do comportamento dos reservatórios naturais de petróleo e gás é a falta de informações referentes à termodinâmica destes materiais nas condições reais dos reservatórios. A maior parte das bases de dados

existentes se restringem a condições de pressão e temperatura (P, T) menores que 3GPa e 1000K. Desta forma, as condições reais de um reservatório podem não ser descritas de forma acurada. Uma vez que as bases de dados são ajustadas a partir de modelos empíricos, os quais necessariamente não se baseiam nos modelos físicos reais, permanecendo válidos apenas para as regiões de pressão e temperatura onde estas medidas foram tomadas. Portanto a investigação da estabilidade dos carbonatos nas condições de pressão e temperatura da crosta terrestre se faz necessária.

O interesse no estudo dos carbonatos vai além das aplicações nos reservatórios de petróleo, dado que estes minerais são os formadores da maior classe de rochas da crosta junto com os silicatos, representando cerca de 4% da massa do planeta. Estudos afirmam que os carbonatos tem um papel fundamental no ciclo do carbono na crosta terrestre [9]. Experimentos em laboratório a altas pressões (acima de 3GPa) mostram que, para o sistema de CO₂-peridotita, o CO₂ já não é mais uma fase livre e tende a permanecer armazenado nos carbonatos [6-8]. A calcita e a dolomita perdem seus átomos de cálcio progressivamente conforme a pressão aumenta. A magnesita, por sua vez, é o carbonato mais estável na presença dos silicatos para pressões maiores que 5GPa, sendo assim proposto que a magnesita poderia ser o principal hospedeiro do carbono nos mantos superior e inferior da Terra [9,10].

Os carbonatos também têm participação ativa no processo de biomineralização, que consiste basicamente na interação entre moléculas orgânicas e os carbonatos, criando e organizando depósitos cristalinos de conchas de moluscos e de outros animais marinhos além de esqueletos e cascas de ovos [11]. Estudos mostram que existe uma relação direta entre o desenvolvimento dos depósitos de material orgânico e o crescimento de cristais de carbonato de cálcio, dado que se desenvolvem mediados por uma matriz orgânica [12]. Trabalhos recentes baseados nos princípios da biomineralização conseguiram cristalizar *in vitro* o carbonato de

cálcio em presença de um polissacarídeo [13], concluindo que existe uma interface molecular entre esses dois componentes produzindo cristais de morfologia específica, possibilitando desta forma o crescimento de cristais que possam ter aplicações tecnológicas [13]. Porém, isto somente será possível a partir da compreensão mais detalhada do processo de mineralização. O conhecimento dos processos que governam a biomineralização proporcionam informações relevantes para a geração de novos materiais, por exemplo: as conchas de moluscos, que sintetizam uma diversidade grande de formas cristalinas com arquiteturas bem particulares, utilizando-se apenas o carbonato de cálcio tendo como substrato uma matriz orgânica [14-16].

Métodos computacionais atomísticos podem ser utilizados para estudar diversas propriedades das rochas, e as interações entre óleo e gás nas condições reais dos reservatórios, com a vantagem de apresentarem um custo financeiro reduzido em comparação a outros métodos usuais de caracterização. Tornando-se assim, uma ferramenta valiosa para abordar fenômenos sob condições controladas e reproduzíveis. Podemos, a um custo relativamente baixo, investigar o comportamento de materiais em escalas de temperatura e pressão, que são difíceis de reproduzir experimentalmente [17-19]. Particularmente, cálculos de primeiros princípios e de Dinâmica Molecular (DM) nos permitem acessar de modo acurado informações, tais como, o efeito de defeitos e impurezas na estrutura, permitindo a comparação direta com dados experimentais [17, 20-22].

No caso dos carbonatos, grande parte dos potenciais de pares já existentes na literatura se mostraram incapazes de modelar de forma acurada as dispersões de fônons e a expansão térmica de alguns sistemas [28, 31, 32, 52, 53]. A razão disto é que a maioria dos potenciais existentes não leva em conta o efeito da polarização, lembrando que para estes sistemas a parte eletrostática é a mais importante e em virtude disto é a que mais consome tempo e esforço computacional.

Grandes esforços foram feitos com o propósito de se modelar as propriedades termodinâmicas de sistemas carbonatos. Alguns destes modelos empregavam dinâmica de rede [24-26], enquanto outros preferiam modelos baseados nas informações diretas dos modos vibracionais dos sistemas [27]. As primeiras tentativas foram feitas a partir do modelo harmônico ou quasi-harmônico, mas não conseguiram reproduzir de forma correta algumas quantidades físicas como o calor específico e a entropia da calcita e dolomita para temperaturas acima de 700K. Indicando fortemente a necessidade de se melhorar a acurácia destes modelos, o que foi obtido de forma satisfatória a partir de uma aproximação baseada num modelo vibracional anarmônico proposto por Gillet *et. al.*, testado com sucesso para diferentes fases de calcita, dolomita, e magnesita [28-31].

Mesmo com os consideráveis avanços teóricos e computacionais (incluindo eficientes códigos para cálculos de primeiros princípios), para descrever grande parte dos fenômenos interessantes sob altas pressões e temperaturas precisamos lidar com escalas espaço-temporais que estão fora do alcance dos métodos de primeiros princípios, pois permitem apenas a simulação de um número relativamente pequeno de átomos em comparação aos necessários para reproduzir as escalas observadas em condições reais de um ambiente geológico.

Uma solução para este problema é encontrada na parametrização dos potenciais interatômicos baseando-se nas informações obtidas de cálculos de primeiros princípios. Dado que ao executarmos estes cálculos conseguimos extrair informações importantes como as forças atuantes em cada átomo, a tensão mecânica do sistema e as energias de cada configuração. A vantagem do método está na quantidade e qualidade de informação que se pode extrair de cada cálculo de primeiros princípios, permitindo assim que os campos de força utilizem uma quantidade maior de informações para o potencial interatômico, obtendo desta forma resultados melhores na predição dos sistemas carbonatos do que os modelos já existentes. É fundamental

que o novo potencial não somente reproduza o sistema em questão, mas também tenha um número razoável de parâmetros que sejam realísticos do ponto de vista físico capazes de reproduzir as diversas fases, sob diferentes condições de pressão e temperatura, dos sistemas investigados.

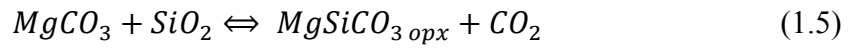
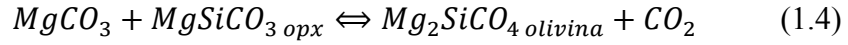
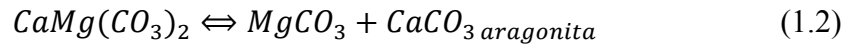
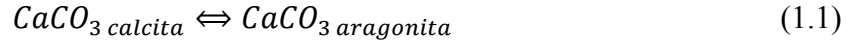
1.2 - OBJETIVOS

Queremos neste trabalho gerar e testar a confiabilidade de um novo potencial interatômico polarizável único para sistemas baseados no carbonato capaz de melhorar a predição das propriedades vibracionais, estruturais e termodinâmicas para as diferentes fases cristalinas.

A grande vantagem da metodologia utilizada na criação dos novos potenciais interatômicos deste trabalho é a inclusão dos efeitos de polarização, o que acarreta numa significativa melhora na habilidade de modelar a dispersão de fônons dos sistemas estudados. Desta forma possibilitando a determinação:

- i) Transição de calcita para aragonita;
- ii) Decomposição da dolomita;
- iii) Estabilidade da magnesita.

Calculando-se a entropia, o calor específico e a equação de estado para os carbonatos somos capazes de acessar a energia livre de Helmholtz de cada fase possibilitando assim a dedução das condições de equilíbrio para as reações químicas que envolvem estes sistemas, apresentadas nas equações abaixo:



Dos polimorfos do carbonato de cálcio (CaCO_3), a calcita e a aragonita são as formas mais estáveis em condições de pressão e temperatura ambientes, conforme mostra a figura 1.1. Nosso primeiro objetivo é garantir que novo potencial seja transferível entre as duas principais fases do CaCO_3 . Dado que em altas pressões a calcita majoritariamente se transforma em aragonita promovendo uma maior aproximação dos grupos carbonatos (CO_3).

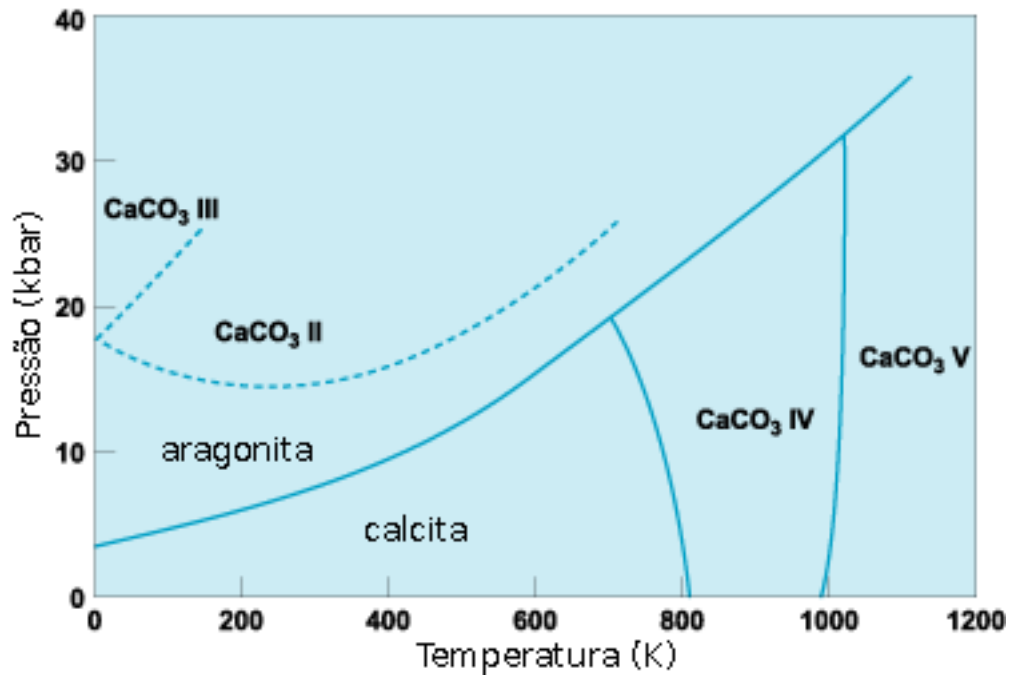


Figura 1.1 - Diagrama de fases para os sistemas carbonatos em função da pressão e temperatura

[58].

A calcita e a magnesita têm basicamente a mesma estrutura cristalina delimitada por planos alternados de íons alcalino-terrosos (Ca^{2+} ou Mg^{2+}) e íons de carbonato (CO_3^{2-}) perpendiculares entre si de acordo com uma sequência de empilhamento cúbico, como podemos ver nas figuras 1.2-4. A estrutura da dolomita está intimamente relacionada com a da calcita, mas a principal diferença está nas camadas de cátions que são alternadamente ocupadas ou por Mg^{2+} ou por Ca^{2+} . A estrutura resultante dessa sobreposição de camadas é simétrica e ligeiramente distorcida em relação à da calcita, mostrando uma mensurável homogeneidade em torno da sua composição estequiométrica.

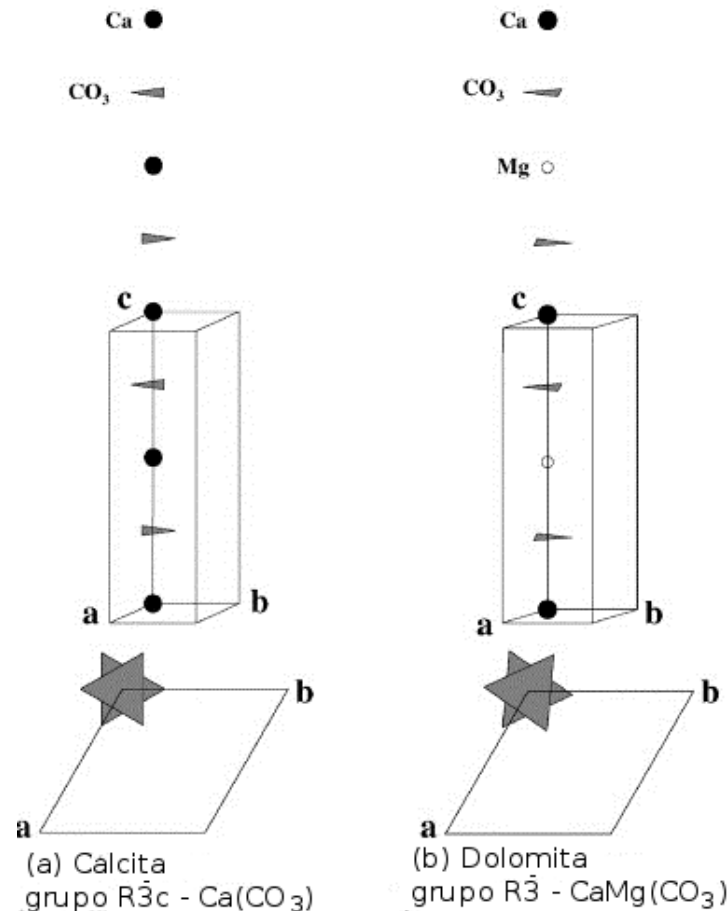


Figura 1.2 – Representação das diferenças estruturais entre a calcita (a) e dolomita (b), as esferas preenchidas representam o Cálcio, as abertas o Magnésio e os grupos carbonatos são representados por triângulos. [79]

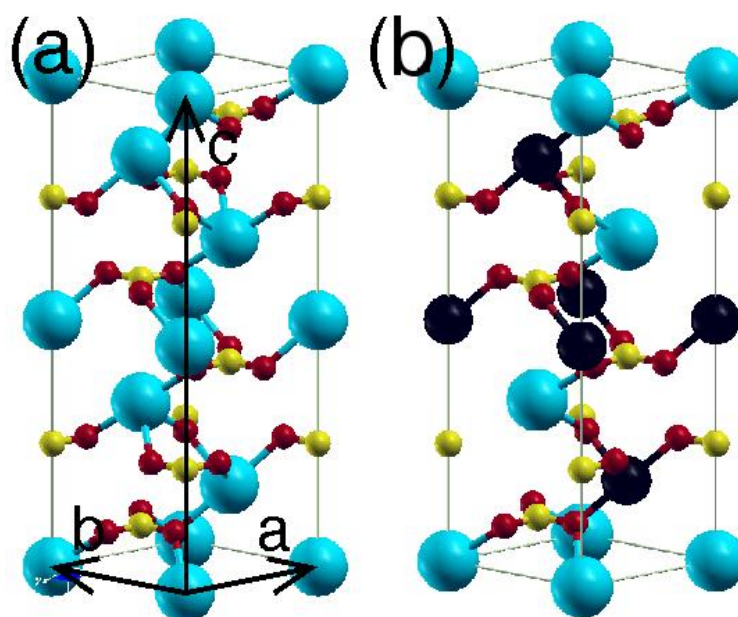


Figura 1.3 – Representação gráfica das células unitárias utilizadas nas simulações para a calcita (a) e dolomita (b), onde as esferas azuis representam os átomos de cálcio, as negras os átomos de magnésio, as vermelhas os átomos de carbono e as amarelas os átomos de oxigênio.

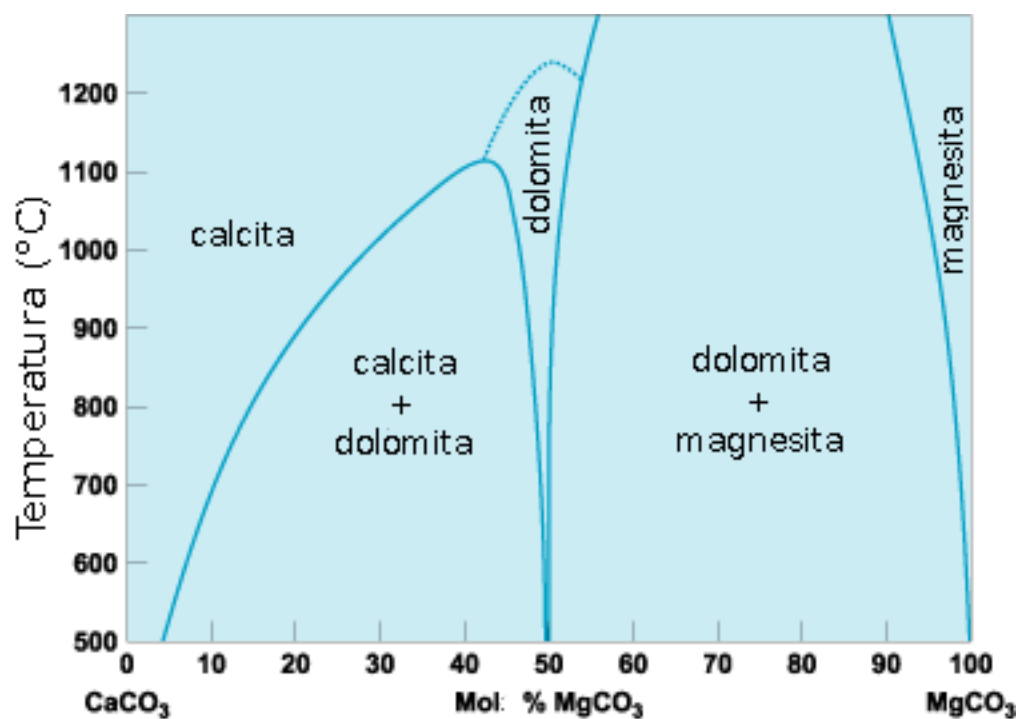


Figura 1.4 – Diagrama de fases para os sistemas de CaCO_3 - MgCO_3 . [59]

A dolomita é considerada a fase mais estável dos carbonatos em condições extremas de pressão e temperatura. A reação da dissociação da dolomita pode ser utilizada como um indicador (geobarostato) no sentido de que observações sugerem que esta reação é importante no entendimento da origem das rochas metamórficas. Pois em conjunto com as mudanças de fase entre quartzo/coesita e grafite/diamante, são úteis para estimar um limite entre as pressões máximas e mínimas nos picos de metamorfismo destas rochas, servindo assim de guia no entendimento de como as reações de equilíbrio macroscópicas influenciam no comportamento destas estruturas nas condições de pressão e temperatura do interior do planeta.

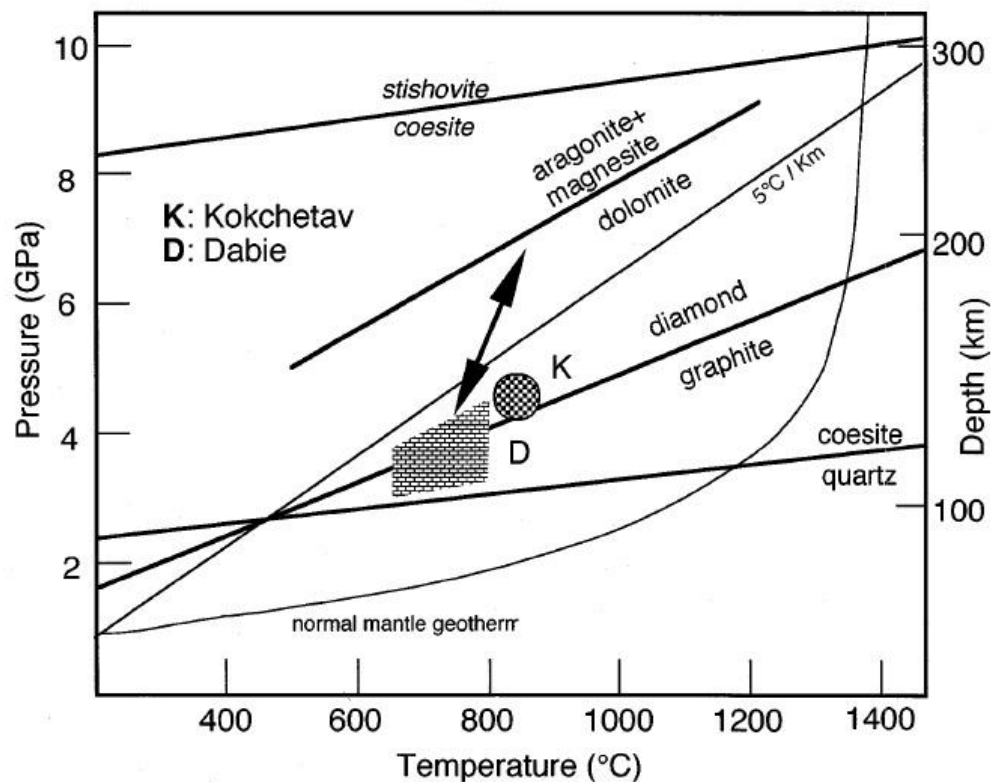


Figura 1.5 – Diagrama com o comportamento de vários materiais em condições de pressão e temperaturas a grandes profundidades [77].

1.3 – ORGANIZAÇÃO

A primeira parte do trabalho está compreendida no capítulo 2 onde descrevemos detalhes dos métodos e fundamentos teóricos utilizados no processo parametrização do potencial interatômico e no cálculo de fônons utilizados para obtenção das propriedades termodinâmicas e vibracionais dos sistemas investigados.

A segunda parte é formada pelos capítulos 3 e 4 onde apresentamos primeiramente o novo potencial interatômico único para os carbonatos, seguido dos resultados para os estudos das propriedades vibracionais e termodinâmicas como a capacidade térmica, a entropia e a energia livre de Helmholtz para cada um dos sistemas. Comparamos nossos resultados com dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura. No capítulo 4, apresentamos um novo potencial interatômico polarizável para o dióxido de carbono (CO_2). No último capítulo apresentamos as conclusões gerais do trabalho e algumas perspectivas para futuros cálculos utilizando a mesma metodologia.

CAPÍTULO 2

2.1 – METODOLOGIA

Apesar dos enormes avanços teóricos e computacionais, incluindo a disponibilidade de códigos computacionais cada vez mais eficientes, grande parte dos fenômenos que queremos investigar sobre os materiais do grupo dos carbonatos lidam com escalas de tempo e tamanho que ainda estão fora do alcance dos métodos de primeiros princípios. Mostrando a necessidade da construção de novos potenciais que consigam reproduzir a precisão dos resultados dos cálculos de primeiros princípios e que sejam computacionalmente baratos e rápidos como os potenciais interatômicos clássicos.

Os primeiros potenciais interatômicos clássicos criados para descrever os sistemas baseados no grupo carbonato foram construídos de forma a reproduzir apenas algumas propriedades já conhecidas destes materiais. O procedimento mais comum ao se criar um potencial interatômico resumia-se em combinar o máximo de argumentos físicos e químicos para o maior número de parâmetros possíveis e, por fim, terminar de ajustar os parâmetros restantes em função de valores experimentais já conhecidos como a densidade, o módulo de bulk ou mesmo a constante dielétrica. O problema desta escolha está no número reduzido de parâmetros que podem ser determinados a partir de argumentos físicos para se parametrizar efetivamente um potencial.

O procedimento para geração dos novos potenciais à partir de cálculos de primeiros princípios, foram baseados nas propostas originalmente desenvolvidos por Ercolessi e Adams [36] e aperfeiçoados por Laio *et al.* [37, 38], posteriormente culminando nos trabalhos

desenvolvidos por Tangney e Scandolo, com os potenciais de SiO_2 e MgO , referências importantes para o nosso trabalho [34-36].

Neste capítulo apresentamos a metodologia utilizada nos cálculos de dinâmica molecular clássica e de primeiros princípios, e também o procedimento de parametrização escolhido para criação dos novos potenciais e por fim a metodologia adotada para os cálculos de fônons, propriedades termodinâmicas e estruturais.

2.1.1 – A Modelagem Quântica

Frente a vários outros métodos existentes, escolhemos uma dinâmica molecular de primeiros princípios para iniciar a investigação dos materiais pertencentes ao grupo dos carbonatos estudados nesta tese. Particularmente, a dinâmica molecular de Born-Oppenheimer (BOMD) é uma técnica amplamente utilizada para simular sistemas atômicos com uma completa descrição quântica dos elétrons em nível microscópico por meio da teoria do funcional da densidade (DFT) [40-42].

O tratamento específico dos elétrons nos possibilita fazer afirmações acerca das ligações químicas dos sistemas estudados. Descrever mudanças espontâneas nas ligações, sem causar perda na acurácia do cálculo, significa conseguir reproduzir mudanças de fase com mais confiabilidade. Uma BOMD, em princípio, é capaz de capturar estas reações químicas, porém os campos de força efetivos usados na dinâmica clássica não são, dado que, por definição, reações químicas envolvem mudanças nas próprias ligações, e quando ocorrem são os elétrons quem desempenham o papel principal. Sem contar que se não incluirmos a dependência dos elétrons com as respectivas posições iônicas, as reações não podem ser modeladas, o que acontece com a maioria dos potenciais clássicos.

2.1.2 – A aproximação de Born-Oppenheimer

Não existe ainda uma solução analítica para a equação de Schrödinger em sistemas estendidos e moleculares. Para tornar possível a sua resolução é necessário recorrer a aproximações e simplificações. Na aproximação de Born-Oppenheimer separa-se o movimento nuclear do movimento eletrônico no hamiltoniano que representa este sistema. O argumento lógico que efetua esta aproximação é que os elétrons possuem uma massa muito menor do que os núcleos e desta maneira se adaptam quase que instantaneamente as diferentes disposições nucleares. Assim, ao invés de resolver a equação de Schrödinger para todas as partículas do sistema simultaneamente, resolve-se primeiramente a parte eletrônica para cada posição fixa dos núcleos e só depois resolver a parte que envolve o movimento nuclear [41-43]:

Para demonstrar a separação de Born-Oppenheimer, primeiramente definimos a equação de Schroedinger para um sistema molecular:

$$H(r, R)\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (2.1)$$

onde R se refere às coordenadas nucleares e r às coordenadas eletrônicas. O Hamiltoniano molecular independente do tempo correspondente a um sistema de N núcleos e N_e elétrons que contém os termos da energia cinética dos núcleos e elétrons e também os termos da interação eletrostática entre eles, conforme representado na equação 2.2 [43].

$$H = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee} \quad (2.2)$$

onde T_N representa o operador da energia cinética nuclear, T_e é o operador da energia cinética eletrônica, V_{ee} o operador da energia de interação entre os elétrons, V_{NN} o operador da energia de interação entre os núcleos e V_{eN} , por sua vez, é o operador da energia de interação entre os elétrons e o núcleo.

A resolução destas equações nos permite obter a energia eletrônica $E(\mathbf{R})$ para diversos valores fixos de \mathbf{R} . Uma observação interessante é que a energia eletrônica $E(\mathbf{R})$ é o potencial para o movimento dos núcleos. Portanto, o objetivo é buscar soluções para a equação eletrônica. Calculando-se estes valores é possível construir superfícies de energia potencial nuclear para cada estado eletrônico, assim temos acesso aos modos vibracionais e rotacionais das moléculas do sistema.

2.1.3 – Dinâmica clássica vs. Dinâmica de primeiros princípios.

Um fator crucial para determinar a qualidade de um cálculo de dinâmica molecular é a sua capacidade em reproduzir as forças do sistema [37]. Nas simulações clássicas a superfície de energia, $E_0(\mathbf{R})$, é parametrizada com base em potenciais empíricos, ou campos de forças, que usam expressões analíticas para descrever as geometrias atômicas (ligações e ângulos) bem como as interações eletrostáticas e de van der Waals [38]. Estes modelos podem ser parametrizados através do ajuste de dados experimentais ou cálculos *ab-initio* de estrutura eletrônica. Embora permitam o estudo de sistemas relativamente extensos com um custo computacional reduzido, estes campos de força têm várias limitações associadas.

Os modelos já existentes consideram as cargas como parâmetros fixos, dado que o efeito eletrônico de polarização não é incluído na parametrização. Entretanto, apesar dos modelos polarizáveis serem computacionalmente mais dispendiosos do que os modelos não polarizáveis,

apresentam a capacidade maior de serem transferíveis possibilitando uma melhor descrição dos processos de transição entre as fases dos sistemas investigados. A dinâmica molecular de primeiros princípios substitui a escolha prévia de um potencial empírico ou campo de forças pela escolha de uma aproximação teórica usada na resolução da equação de Schrödinger. O tratamento explícito da estrutura eletrônica implica que os efeitos de polarização eletrônicos bem como os fenômenos de quebra e formação de ligação sejam incluídos e descritos dentro do rigor necessário para representar a parte eletrônica.

2.1.4 – Dinâmica molecular de Born-Oppenheimer

A dinâmica molecular de Born-Oppenheimer (BOMD) consiste na resolução mecânico-quântica de um problema de estrutura eletrônica independente do tempo. Definimos que o movimento dos núcleos é propagado de acordo com as equações de movimento da mecânica clássica fazendo uso de forças definidas em sequência dos cálculos de estrutura eletrônica para arranjos nucleares fixos. Resumindo, os núcleos movem-se em uma superfície de energia potencial obtida através da resolução simultânea do problema eletrônico. A definição da BOMD tem como requisito fundamental que a função de onda ou a densidade eletrônica sejam totalmente convergidas no decorrer de um passo nuclear, ou seja, é fundamental a obtenção de uma solução de campo auto-consistente [44, 45].

A teoria do funcional da densidade (DFT) é uma poderosa ferramenta pra resolver problemas de sistemas de N elétrons interagentes. A DFT, a partir do teorema de Hohenberg–Kohn prova que todas as propriedades do estado fundamental dependem apenas da densidade eletrônica do sistema. Conhecendo a densidade eletrônica de um sistema podemos determinar o estado fundamental do mesmo a partir da minimização da sua energia total, se transformando no

funcional da densidade eletrônica. A maior vantagem do método é evitar o cálculo da função de onda eletrônica de todos os elétrons do sistema.

Ao usarmos a DFT como método de resolução do problema eletrônico, a superfície de energia potencial fica definida pelo funcional de troca e correlação de cada configuração nuclear. Na BOMD, a energia de interação $U(R^N)$ da dinâmica molecular tem o mesmo significado físico da energia de Kohn-Sham [46].

Para um dado conjunto de posições nucleares iniciais, R_1, \dots, R_N , minimizamos o funcional de energia de modo a obter a densidade do estado fundamental e os orbitais correspondentes, $\varphi_1(R), \dots, \varphi_N(R)$. A Lagrangiana que representa a dinâmica molecular de Born-Oppenheimer é dada por:

$$L_{BO}(R^N, \dot{R}^N) = \sum_{I=1}^N 1/2 M_I \dot{R}_I^2 - \min_{\varphi_i} E^{KS}[\{\varphi_i\}; R^N] \quad (2.11)$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética, com M_I sendo a massa e \dot{R}_I a aceleração, e o termo negativo representa o mínimo de energia dos orbitais de Kohn-Sham. A minimização fica restringida a conjuntos ortonormais de $\{\varphi_i\}, \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$. Introduzindo esta restrição no formalismo Lagrangiano temos:

$$L_{BO}(R^N, \dot{R}^N) = \sum_{I=1}^N 1/2 M_I \dot{R}_I^2 - \min_{\varphi_i} E^{KS}[\{\varphi_i\}; R^N] + \sum_{i,j} \lambda_{ij} \{\varphi_i\}, \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij} \quad (2.12)$$

sendo λ_{ij} os multiplicadores de Lagrange associados à restrição de ortonormalidade. As equações de movimento correspondentes são as seguintes [46]

$$M_I \ddot{R}_I = -\nabla_I \left[\min_{\{\varphi_i\}} E^{KS}[\{\varphi_i\}; R^N] \right] + \sum_{i,j} \lambda_{ij} \frac{\partial \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle}{\partial R_I} \quad (2.13)$$

definindo assim as forças que atuam sobre os núcleos. Pela equação de movimento nuclear pode concluir que o valor mínimo para E^{KS} tem de ser, obrigatoriamente, atingidos a cada passo da dinâmica molecular.

As equações de movimento definidas são resolvidas a partir do uso de integradores numéricos, partindo de um conjunto de posições, velocidades e forças iniciais que atuam sobre os núcleos. Então um passo de dinâmica molecular origina um novo conjunto de posições e velocidades para os núcleos. Nesta nova configuração nuclear procedemos novamente uma minimização do funcional de energia e obtemos um novo conjunto de forças usado num novo passo de propagação da dinâmica. Todo procedimento é repetido até obtermos uma trajetória suficientemente longa. As simulações de dinâmica molecular de primeiros princípios nesta dissertação foram realizadas a partir de um esquema BOMD.

2.2 – O MÉTODO DA FORÇA CORRESPONDENTE (*Force Matching Method*)

Quantidades importantes em uma simulação de dinâmica molecular são as forças que atuam em cada átomo, como também o *stress* atuante na célula computacional caso a simulação seja realizada mantendo-se a pressão constante. Os trabalhos de Ercolessi e Adam [36]

introduziram a idéia de como ajustar parâmetros de um campo de força empírico a fim de reproduzir precisamente as forças obtidas de um cálculo de primeiros princípios. Sabemos que para reproduzir uma simulação de dinâmica molecular um fator crucial é saber exatamente quais forças estão agindo em cada átomo do sistema. Tomando como referência os trabalhos de Laio *et al.* [37-39], que ao estudarem sistemas ferrosos sob altas pressões estenderam o método adicionando também informações sobre os estresses calculados via primeiros princípios ao processo de ajuste. Foram importantes também os trabalhos de Tangney e Scandolo [34-36], que ao ajustarem seu potencial polarizável (TS) para sistemas iônicos mais complexos como a sílica e a magnésia, incluíram as diferenças de energias entre as diferentes configurações usadas na parametrização como mais uma função a ser otimizada em conjunto com as forças e estresses. Motivando nosso estudo para estender e reproduzir sistemas mais complexos como os dos carbonatos, considerados óxidos semi-iônicos, já que apresentam tanto ligações covalentes e iônicas na sua formação estrutural.

2.2.1 - Parametrizando a partir de dados *ab-initio*

Definida a forma para o campo de força interatômico, este depende apenas de uma quantidade de parâmetros $\{\eta\}$, onde a seguinte função é minimizada durante o processo de parametrização:

$$\Gamma(\{\eta\}) = w_f \Delta F + w_s \Delta S + w_e \Delta E \quad (2.14)$$

onde os parâmetros referentes à $\{\eta\}$ são:

$$\Delta F = \frac{\sqrt{\sum_{k=1}^{n_c} \sum_{I=1}^N \sum_{\alpha} |F_{cl,I}^{\alpha}(\{\eta\}) - F_{ai,I}^{\alpha}|^2}}{\sqrt{\sum_{k=1}^{n_c} \sum_{I=1}^N \sum_{\alpha} (F_{ai,I}^{\alpha})^2}}$$

$$\Delta S = \frac{\sqrt{\sum_{k=1}^{n_c} \sum_{\alpha, \beta} \left| S_{cl}^{\alpha\beta}(\{\eta\}) - S_{ai}^{\alpha\beta} \right|^2}}{3B\sqrt{n_c}}$$

$$\Delta E = \frac{\sqrt{\sum_{k,l}^{n_c} ((U_k^{cl} - U_l^{cl}) - (U_k^{ai} - U_l^{ai}))^2}}{\sqrt{\sum_{k,l}^{n_c} (U_k^{ai} - U_l^{ai})^2}}$$
(2.15)

A função $\Gamma(\{\eta\})$ representa o quão distante os valores obtidos a partir do nosso potencial clássico estão dos valores obtidos com os cálculos *ab-initio*, F , S e U representam as forças, estresses e energias potenciais respectivamente calculadas para um átomo I de cada configuração diferente usada no processo de parametrização, B representa o inverso da compressibilidade, cl e ai são os índices que representam se os valores foram calculados pelo potencial clássico ou *ab-initio*, e n_c representa o número de diferentes configurações usadas em cada ciclo de parametrização do potencial.

A figura 2.1 representa de forma gráfica os ciclos usados durante as sucessivas minimizações até que o potencial ideal seja encontrado. Depois de executarmos os cálculos de primeiros princípios com as geometrias, as mais descorrelacionadas possíveis, escolhidas da primeira BOMD. Montamos os arquivos de entrada para o programa gerador de potenciais contendo as forças, energias, posições, estresses e células computacionais de cada cálculo *ab-initio*, primeiramente temos que escolher os valores iniciais para os parâmetros do potencial que serão minimizados. Começamos a minimização utilizando os mesmos parâmetros para o MgSiO_3 apresentados no trabalho de Y. Mamat [71] como estratégia para aprender a utilizar o programa, dado que neste trabalho foi usado o mesmo método e forma funcional que o nosso.

O processo de minimização de $\Gamma(\{\eta\})$ em função de $\{\eta\}$ foi feito usando-se uma combinação das minimizações de Powell [20] e do *Simulated Annealing* (SA) [21]. Inicialmente tentamos encontrar a base da superfície definida por $\Gamma(\{\eta\})$ usando o *Simulated Annealing*, e uma vez encontrado um mínimo global, as minimizações seguintes foram feitas usando-se o método de Powell. O custo computacional do SA é alto em relação ao método de Powell, porém tem a vantagem de ser estável o suficiente para levar-nos a um mínimo local da função sem correr os riscos de o programa não convergir. A nossa estratégia para fazer a minimização foi a de observar com mais atenção em quais interações atômicas aconteciam as maiores minimizações das forças, isso praticamente mapeava os mínimos locais da função. No caso dos carbonatos, os parâmetros cruciais para a minimização correta eram aqueles ligados principalmente a interação entre os átomos de carbono e oxigênio (C-O e O-O) do grupo carbonato (CO_3).

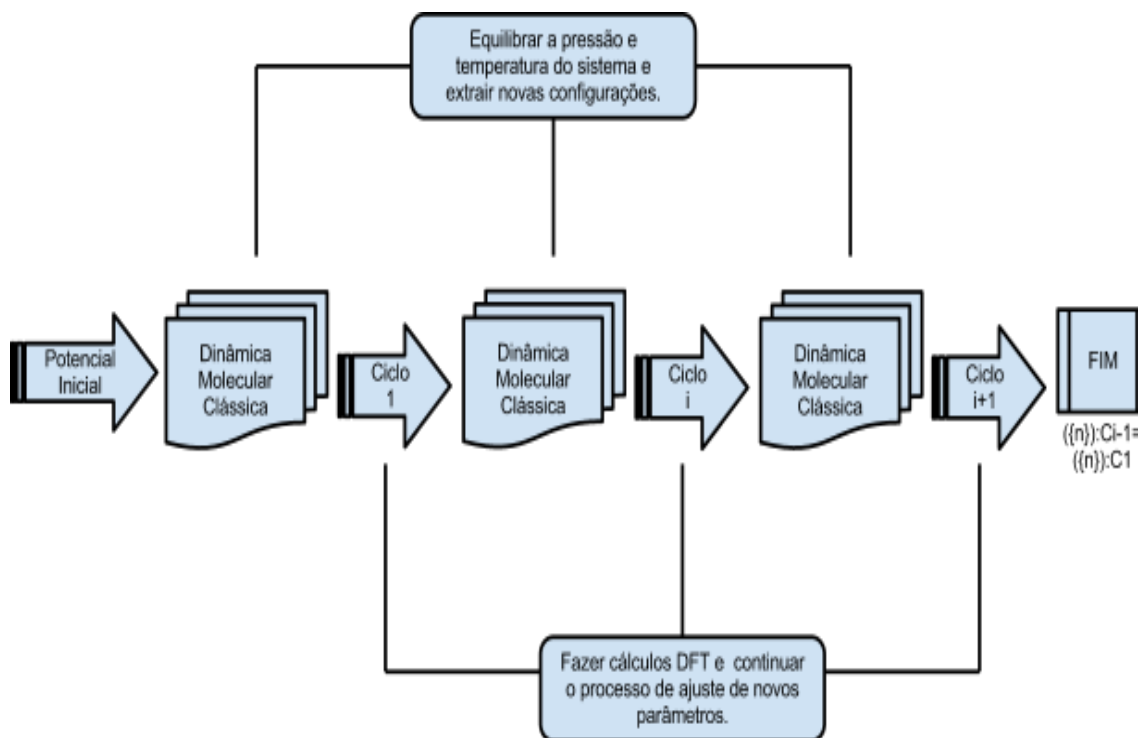


Figura 2.1 - Representação gráfica do processo de parametrização adotado.

É importante lembrar que os pesos $w_f > w_s > w_e$ podem ser escolhidos durante o processo de minimização da função $\Gamma(\{\eta\})$, levando-se em conta que a quantidade de informação disponível sobre as forças (3N) é bem maior do que as sobre os estresses (matriz 3x3), que por sua vez é consequentemente maior do que as energias (temos apenas uma energia total para cada configuração escolhida). Começamos o processo com pesos maiores para as forças, da ordem de 10,0, enquanto para os estresses definimos em 0,01 e para as energias 0,1. Conforme a função era minimizada, a estratégia foi manter todos os pesos iguais a 1,0 até que os menores erros fossem alcançados.

De forma a garantir que o processo de minimização esteja correto é necessário que o número de configurações η_c seja razoavelmente grande, mas este valor depende diretamente do sistema estudado, da forma do potencial e do número de átomos por célula unitária. Para as estruturas estudadas usamos em média 10 configurações independentes separadas a cada 10ps (cálculos *ab-initio*) por ciclo de minimização.

Encontrados os parâmetros que julgamos ótimos durante o processo de ajuste (minimização). Com os parâmetros agora fixos, fizemos uma pequena simulação NVT para equilibrar os sistemas na temperatura desejada e a partir da última configuração desta primeira simulação executamos uma dinâmica NPT na mesma temperatura até a equilibração do volume e da densidade do sistema. Por fim, realizamos uma dinâmica longa no “*ensemble*” isotérmico-isobárico (NPT) e escolhemos 10 novas geometrias, as mais descorrelacionadas possíveis, com elas executamos novamente os cálculos de ondas planas (*ab-initio*) e reiniciamos o processo de minimização até encontrar novos parâmetros ótimos, repetindo o processo dos ciclos até encontrar erros menores do que os alcançados pelos parâmetros anteriores satisfazendo a condição.

2.2.2 - Detalhes dos cálculos de primeiros princípios

Cálculos de primeiros princípios foram feitos com o intuito de fornecer quantidades de referência para o processo de parametrização. Efetuados os cálculos de ondas planas para diferentes geometrias dos sistemas, em média de 10 por ciclo contendo cada uma 80 átomos por célula unitária, coletamos as energias, forças, estresses, posições atômicas e a célula computacional de cada sistema. Todos os cálculos foram executados com base na Teoria do Funcional da Densidade [40-42] utilizando o código Quantum Espresso [47]. Foi usada uma parametrização de Perdew e Wang (PW91) [48,49] para o funcional de troca e correlação dentro da aproximação generalizada de gradientes (GGA) [49]. Usamos o esquema de Monkhorst e Pack [50] com uma malha de 3x3x3 na amostragem da zona de Brillouin, definimos a energia de corte para ondas planas em 40Ry para garantir a convergência das forças e consequentemente a eficiência do novo potencial.

2.3 – INTERAÇÕES DE MUITOS CORPOS PARA SISTEMAS IÔNICOS

2.3.1 – Os Primeiros Modelos Computacionais para os Carbonatos

Estudos computacionais anteriores [25-33] testaram extensivamente os modelos de íons rígidos e, mais recentemente, os modelos de conchas (*shell models*) para os carbonatos. Propriedades básicas como as elásticas foram calculadas a partir destes potenciais, porém os modelos eram rudimentares, conseguindo boas descrições apenas para alguns polimorfos, mas incapazes descrever a transição para as outras fases. Os coeficientes das funções de interação

eram ajustados separadamente para as diferentes estruturas, porém transferir estes coeficientes não garantia bons resultados para as outras estruturas e diferentes fases dos carbonatos. Sugerindo que os primeiros potenciais falhavam ao representar as forças reais observadas quando um cristal sofria distorções como por exemplo, um defeito.

Dove et al. [26] criaram um modelo de íons rígidos para o CaCO_3 , o qual foi ajustado usando-se as estruturas de calcita e aragonita. Neste modelo compararam algumas propriedades calculadas com o modelo desenvolvido e valores experimentais incluindo a dispersão de fônons ao longo das direções $[1\ 0\ 4]$ e $[0\ 0\ 1]$ para a estrutura de calcita.

Mesmo conseguindo reproduzir algumas propriedades dos carbonatos, o modelo de íons rígidos não conseguia reproduzir com exatidão os defeitos do mesmo. Em sistemas reais, a presença de defeitos permite o movimento nas vizinhanças do núcleo atômico, porém o grau deste movimento é amortecido pelos efeitos de polarização. Caso os átomos não polarizem, o campo que define a tensão mecânica nas vizinhanças dos átomos é levado a valores não realísticos extremamente grandes.

O modelo construído por Catti *et al.* [25] incorporou uma concha (*shell*) para os átomos de oxigênio para permitir a polarização do grupo CO_3 . Sendo capaz de reproduzir as estruturas experimentais de calcita I, calcita II e aragonita. Permitindo assim que o modelo reproduzisse as constantes elásticas e algumas características estruturais em função da temperatura.

Na tentativa de transferir o modelo de íons rígidos criados por Dove *et al.* [26] reajustaram o potencial de Buckingham para a interação entre carbono e oxigênio (C-O) para a estrutura e o módulo de *bulk* da estrutura de MgCO_3 , porém a estrutura não pôde ser reproduzida, sugerindo fortemente que os modelos de íons rígidos não ofereciam flexibilidade suficiente para reproduzir outras composições de carbonatos ou mesmo modelar os defeitos nas estruturas.

Um modelo mais recente desenvolvido por Fisler *et al.* [27-30] é capaz de reproduzir com acurácia algumas propriedades termodinâmicas e estruturais, porém a estrutura de calcita I produzida por este modelo é instável, levando a frequências de fônons imaginárias dos vetores de onda. Cálculos de estrutura usando modelos com frequências de fônons negativas podem parecer serem estáveis em células unitárias pequenas, porém podem levar a distorções inapropriadas em supercélulas [51-54].

2.3.2 – O campo de força interatômico

A calcita, aragonita, dolomita e magnesita compartilham basicamente das mesmas características em suas ligações químicas, possuindo fortes ligações de caráter covalente dentro das próprias unidades do carbonato (CO₃) e formando a estrutura por meio de ligações iônicas com íons Ca⁺ e/ou Mg²⁺. Os primeiros potenciais criados para descrever os sistemas carbonatos, apresentadas na seção anterior, são do tipo Born para dois corpos:

$$e^2 z_i z_j / r_{ij} + A_{ij} e^{(-r_{ij} / \rho_{ij})} \quad (2.16)$$

onde e representa a carga do elétron, z_i a carga no i -ésimo átomo em unidades de e , r_{ij} a distância interatômica, A_{ij} e ρ_{ij} representam os coeficientes da energia repulsiva. Estes potenciais foram construídos para expressar a energia de interação apenas entre os pares de átomos que se ligam aos átomos de oxigênio, (Ca-O, C-O e Mg-O), e posteriormente adicionando também um termo dispersivo do tipo $-c_{ij}/r_{ij}^6$ para descrever as interações entre O-O, com c_{ij} representando o coeficiente da energia dispersiva dos pares de átomos i e j .

As deficiências dos modelos de íons-rígidos dos primeiros potenciais foram discutidas no trabalho de Wilson *et al* [55], concluindo que os modelos mais antigos se mostravam incapazes

de reproduzir a lacuna observada experimentalmente entre as frequências de alongamento e torção no espectro infravermelho para alguns sistemas devido ao fato de não conter informações referentes à polarização dos íons no processo de parametrização. Demonstrando que a reprodução do espectro no infravermelho podia ser automaticamente melhorada quando estas informações eram incluídas no processo de parametrização.

Motivado pelos bons resultados conseguidos com os potenciais polarizáveis para a sílica e para o óxido de magnésio, construídos usando a mesma metodologia que a nossa [35,36], escolhemos a forma de Morse-Stretch para representar o nosso novo potencial polarizável [56,57]. Ao contrário dos potenciais mais antigos, como o de Born que empregam uma aproximação harmônica, a forma de Morse-Stretch não mais define as partículas do sistema como esferas rígidas, permitindo que os átomos sejam distorcidos pelo ambiente garantindo desta forma que os sistemas possam ser representados corretamente.

O potencial na forma de Morse-Stretch usado para representar as interações de curto alcance entre os átomos, tem o seguinte formato:

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + D_{ij} \left[e^{\gamma_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} \right)} - 2 e^{\frac{\gamma_{ij}}{2} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} \right)} \right] \quad (2.17)$$

onde $r_{ij} = |r_i - r_j|$ representam as distâncias entre os íons i e j, enquanto $q_i, q_j, D_{ij}, \gamma_{ij}$ e r_{ij}^0 são parâmetros específicos para cada par de íons i e j. Sendo D_{ij} o parâmetro diretamente responsável por definir a “profundidade” do potencial enquanto γ_{ij} e r_{ij}^0 controlam a parte anarmônica fazendo muitas vezes o ajuste fino no processo de parametrização do potencial. Os efeitos de polarização dos dipolos entre os átomos de oxigênio foram incorporados ao potencial

como também os efeitos dos dipolos efetivos induzidos pelas forças de curto alcance entre os íons, o que possibilita ao nosso potencial clássico reproduzir com precisão os valores *ab-initio*.

Utilizamos a somatória de Ewald para calcular as energias eletrostáticas, forças, estresses e campos elétricos. Nosso modelo depende de uma série parâmetros $\{\eta\}$ que compreendem os parâmetros de Morse-Stretch $q_i, q_j, D_{ij}, \gamma_{ij}$ e r_{ij}^0 , os quais representam as cargas, e a parte não harmônica do potencial respectivamente [56]. O processo de minimização foi descrito na seção anterior (2.2) deste mesmo capítulo.

2.3.3 – Ânions esféricamente compressíveis

Muitos sistemas que contém ânions não rígidos e de tamanhos relativamente grandes em comparação às suas distâncias interiônicas tendem a se tornar esféricamente distorcidos podendo mudar de tamanho quando se encontram em uma fase condensada dependendo do meio em que se encontram. Na prática esta aproximação pode ser feita com uma pequena mudança no termo repulsivo do Hamiltoniano total. Detalhes podem ser encontrados nos trabalhos de Madden *et al* [55,56] e nos trabalhos de Tangney [35,36]. Podemos escrever o termo repulsivo como:

$$V^{rep} = \sum_{i \in A, j \in C} [A^{\pm} \exp(-a^{\pm} \rho^{ij}) + B^{\pm} \exp(-b^{\pm} \rho^{ij})] + \sum_{i, j \in A} A^{--} \exp(-a^{--} r^{ij}) + \sum_{i, j \in C} A^{++} \exp(-a^{++} r^{ij}) + \sum_{i \in A} \{D[\exp(\beta \delta \sigma^i) + \exp(-\beta \delta \sigma^i)] + [\exp(\xi^2 |v^i|^2) - 1]\} \quad (2.18)$$

onde A e C representam o ânion e o cátion respectivamente. Desta forma podemos definir:

$$\rho^{ij} = r^{ij} - \delta \sigma^i - \delta \sigma^j - S_{\alpha}^{(1)}(v_{\alpha}^i - v_{\alpha}^j) - S_{\alpha\beta}^{(2)}(\kappa_{\alpha\beta}^i - \kappa_{\alpha\beta}^j)$$

$$\begin{aligned}
S_a^{(1)} &= r_a^{ij} / r^{ij} \\
S_{\alpha\beta}^{(2)} &= 3r_\alpha^{ij} r_\beta^{ij} / r^{ij^2} - \delta_{\alpha\beta}
\end{aligned} \tag{2.19}$$

onde as três primeiras somatórias representam as interações de repulsão de curto alcance, enquanto o último termo representa o custo da energia para deformar a densidade de cargas de um único íon. $\delta\sigma^i$ é a variável que caracteriza o desvio do raio do íon i a partir de um valor definido. v^i representa um conjunto de três variáveis que descrevem os componentes cartesianos da deformação dipolar. $\kappa_{\alpha\beta}^i$ é um conjunto de cinco variáveis que descrevem as distorções quadruplares.

2.3.4 - Modelo de transferência de carga

Dado a importância que a eletrostática do sistema tem na determinação da sua estrutura e consequentemente das suas propriedades, muitos modelos com cargas pontuais foram usados anteriormente, o que era feito com uma mudança no primeiro termo e no Hamiltoniano total, onde q_i é a variável [58], desta forma a carga de cada átomo pode ser calculada de acordo com:

$$q_i = q_i^0 - \sum_{j=1}^{Nc} \delta_{ij} \varepsilon_{ij} \tag{2.20}$$

onde q_0^i é a carga de um átomo isolado e $\varepsilon_{ij} = \left[1 + e^{b(r_{ij} - r_0)} \right]^{-1}$ é a função de transferência de

carga, que é apenas relacionada com a distância dos pares de átomos marcados.

Para uma configuração local variável temos que nos referir ao método [59] onde as cargas são determinadas igualando o potencial químico \mathcal{X}_A para todos os átomos, onde \mathcal{X}_A representa a função das cargas pra todos os átomos do sistema:

$$\mathcal{X}_A = \mathcal{X}_A^0 + \sum_B J_{AB}(R_{AB})q_{AB} \quad (2.21)$$

onde \mathcal{X}_A^0 e J_{AA}^0 correspondem fisicamente a eletronegatividade, e são obtidos a partir da média do potencial atômico de ionização (PI) e da eletro-afinidade (EA) onde $\mathcal{X}_A^0 = (PI_A - EA_A) / 2$ e $J_{AA}^0 = (PI_A - EA_A)$ e $J_{AB}(R)$ é descrito como o potencial Coulômbico de blindagem para um orbital normalizado de Slater.

2.3.5. - Forças de dispersão

As forças de dispersão surgem das flutuações eletrônicas correlacionadas entre os íons distantes. Elas têm a forma de forças de multipolos induzidos para mais baixa ordem e também a parte mais importante que são as interações de dipolos induzidos. Um dipolo produzido por flutuações eletrônicas randômicas em um íon pode induzir um novo dipolo oposto em um íon vizinho. Resultando na flutuação da polarizabilidade em sincronia com seus dipolos atrativos opostos, um por um, com uma dependência de $1/R^6$. As interações entre dipolos induzidos por quadrupolos tem uma dependência de $1/R^8$ consequentemente fazendo com que os termos de ordens maiores decaiam mais rápido. Assim, quando os íons se aproximam e se sobrepõem as forças se tornam amortecidas e rapidamente os elétrons perdem parte da sua liberdade, desta forma eles se tornam parte da mesma distribuição de cargas e as correlações no seu movimento adquirem uma forma mais complicada. Nas simulações realizadas por Aguado *et al.* [60,61]

foram incluídos termos que descrevem a dispersão na sua mais baixa ordem em conjunto com as funções de amortecimento $g^{(6)}$ e $g^{(8)}$:

$$V_{disp} = -\sum_{IJ} [g_{IJ}^{(6)}(R_{IJ}) \frac{c_{IJ}^{(6)}}{R_{IJ}^6} + g_{IJ}^{(8)}(R_{IJ}) \frac{c_{IJ}^{(8)}}{R_{IJ}^8}] \quad (2.22)$$

2.4 - POLARIZAÇÃO

2.4.1 - Polarização eletrostática

Determinar os valores corretos de dipolos e quadrupolos é essencial para determinar a contribuição das forças eletrostáticas, dado que a determinação da indução de multipolos não é um problema trivial, complicando o cálculo, dado que os multipolos em um íon são proporcionais às derivadas de um potencial eletrostático, que por sua vez depende diretamente das posições dos íons e consequentemente dos multipolos. Para o caso dos dipolos podemos definir [63]:

$$p_I = \alpha_I E_I \quad (2.23)$$

$$E_I = E_I^0 + \sum_{IJ} T_{IJ} \cdot p_J \quad (2.24)$$

onde o dipolo p_I no íon I é proporcional ao campo elétrico E_I na posição ocupada pelo íon I . A constante de proporcionalidade é a própria polarizabilidade escalar. E_I^0 é a parte fixa do campo elétrico agindo nas cargas como os dipolos permanentes ou outro campo aplicado. O campo elétrico por sua vez depende diretamente de todos os dipolos, representados pelo tensor das

interações do tipo dipolo-dipolo T_{ij} . Para resolver todas estas $3N \times 3N$ equações lineares de uma forma iterativa Sprik *et. al.* [63] e Wilson *et. al.*[56] demonstraram que devemos tratar os dipolos como uma Lagrangiana estendida, análogo ao utilizado em uma dinâmica molecular de Car-Parrinello (CPMD) para resolver o problema de estrutura eletrônica [64]. A Lagrangiana pode ser escrita em função dos momentos de dipolo nos íons representados como graus de liberdade adicionais no sistema com uma *massa fictícia* associada.

$$L = \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 + \sum_I \mu_I \dot{p}_I^2 - U[\{p_I\}; \{R_I\}] \quad (2.25)$$

onde M_I e μ_I são as respectivas massas e dipolos de um átomo I . Começando com os dipolos em seus valores mínimos de energia, o sistema iônico é envolvido e apenas no caso eletrônico é esperado que aparecessem dipolos próximos aos valores mínimos de energia já que suas energias cinéticas fictícias são pequenas também.

Na prática, os dipolos são representados por duas ou mais cargas fixas a certa distância do centro do íon, mas com magnitudes e orientações variáveis. Isto se faz necessário porque é mais fácil calcular, a partir de uma soma de Ewald, as contribuições nas cargas do que nos dipolos. A inclusão das interações quadruplares é feita da mesma maneira, mas com mais seis graus de liberdade do que os três graus de liberdade para as interações dipolares [65].

2.4.2 - Polarização das interações de curto-alcance

Em seus trabalhos, Wilson e Madden [55, 56, 65], concluíram que havia deficiências no modelo de polarização eletrostática simples. Os íons tendiam a se tornar super-polarizados particularmente quando próximos a fundir, quando a distância entre ânions e cátions se tornava

pequena demais surgiam forças de indução grandes superando as interações repulsivas de curto alcance da exclusão Pauli. Em um sistema real com as mesmas distâncias, o cátion distorce o ânion resultando num dipolo com sinal negativo ao dipolo eletrostático, o qual deveria ser induzido caso o cátion e o ânion estivesse isolado. Wilson e Madden encontraram um modo conveniente de representar este dipolo induzido resultante escrevendo o mesmo em cada íon da forma:

$$p_I = \alpha_I E_I + \sum_{J \neq I} \alpha_I g_{IJ}(R_{IJ}) \frac{q_J R_{IJ}}{R_{IJ}^3} \quad (2.26)$$

com

$$g_{IJ}(R_{IJ}) = c_{IJ} e^{b_{IJ} R_{IJ}} \sum_{k=0}^{n_k} \frac{(b_{IJ} R_{IJ})^k}{k!} \quad (2.27)$$

onde c_{IJ} e b_{IJ} são as constantes negativa e positiva respectivamente, e os dipolos representamos por n_k . Um esquema similar foi usado para os quadrupolos [65]. A função $g_{IJ}(R_{IJ})$ foi primeiramente introduzida por Tang e Toennies como uma função amortecimento para os efeitos de dispersão e neste contexto justificada nos trabalhos de Wilson e Madden baseados na sua habilidade de ajustar numericamente os resultados de cálculos de estrutura eletrônica e meios cristalinos distorcidos [66]. As formas funcionais utilizadas no nosso trabalho foram implementadas no código ASAP desenvolvido pelo próprio grupo [34-36].

2.5 – O CÁLCULO DE FÔNONS

Após estudarmos as energias totais e propriedades estruturais por meio da dinâmica molecular, realizamos cálculos de fônons para investigar algumas propriedades termodinâmicas e vibracionais. Os cálculos de fônons foram feitos usando o método de Parlinski-Li-Kawazoe

implementado pelo código Phonopy [67]. As frequências dos fônons foram obtidas a partir de uma aproximação harmônica pela resolução das equações das matrizes dinâmicas. As matrizes de constantes de força são escritas como:

$$\phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} jj' \\ ll' \end{smallmatrix} \right) = - \frac{F_{\alpha}(jl)}{\Delta u_{\beta}(j'l')} \quad (2.28)$$

onde os índices α e β representam as componentes das coordenadas Cartesianas, jl e $j'l'$ com j e j' representando os átomos na célula unitária l e l' , respectivamente. Com F_{α} representando a força na componente α do átomo e Δu_{β} a componente β do deslocamento atômico a partir da posição de equilíbrio. As forças foram obtidas de um cálculo estático a partir do potencial desenvolvido. As matrizes dinâmicas \mathbf{D} podem ser escritas como:

$$D_{\alpha\beta}(jj',k) = \frac{1}{(m_j m_{j'})^{\frac{1}{2}}} \sum_l \phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} jj' \\ ll' \end{smallmatrix} \right) \times \exp(ik[r(j'l') - r(j_0)]) \quad (2.29)$$

onde m_j representa a massa atômica, $j'l'$ são as posições dos átomos localizados em j' na célula unitária l' , e \mathbf{k} o vetor de onda. Usando a matriz dinâmica podemos escrever a equação (2.29) como:

$$\omega^2 \mathbf{e}(q, v) = \mathbf{D}(q) \cdot \mathbf{e}(q, v) \quad (2.30)$$

onde ω^2 e $\mathbf{e}(q, v)$ são os autovalores e autovetores da matriz dinâmica $3N \times 3N$ respectivamente. Os valores de $\mathbf{e}(q, v)$ são chamados de vetores de polarização e correspondem

aos deslocamentos atômicos normalizados ponderados pela raiz quadrada das massas atômicas representadas por:

$$e(q, v) = \begin{pmatrix} \sqrt{m_1} U_x(1, q, v) \\ \sqrt{m_1} U_y(1, q, v) \\ \sqrt{m_1} U_z(1, q, v) \\ \sqrt{m_2} U_x(2, q, v) \\ \vdots \\ \sqrt{m_n} U_z(n, q, v) \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

onde \mathbf{U} representa o vetor amplitude do deslocamento atômico. A raiz quadrada de ω corresponde à frequência vibracional. Os valores de $\mathbf{e}(\mathbf{q}, v)$ são números complexos e o fator de fase em um dado instante é expresso por $\arg(e(jl, q, v))$.

A normalização pode ser escrita como:

$$(e(q))^T \cdot (e(q))^* = (e(q))^T \cdot (e(-q))^T = 1 \quad (2.32)$$

sendo o deslocamento atômico normalizado:

$$u(jl, t) = \sum_{q, v} U(j, q, v) \exp(i[q, r(jl) - \omega(q, v)]t) \quad (2.33)$$

A origem do vetor radial pode ser definida em ponto arbitrário contido no espaço real. O autovetor calculado exatamente no *ponto-q* pode ser representado pelas modulações atômicas calculadas a partir da supercélula num instante de tempo arbitrário.

Devemos conhecer a matriz de força constante para calcular as frequências dos fônons e conseqüentemente a curva de densidade de estados vibracionais (VDOS). Geramos todas as

constantes de força através das matrizes globais de força (**F**), deslocamentos (**U**) e as constantes de força (**P**), que podem ser escritas da seguinte forma:

$$\mathbf{F} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{P} \quad (2.34)$$

Neste trabalho, calculamos todo um conjunto de constantes de forças a partir das forças obtidas após uma otimização estrutural usando os cálculos de dinâmica molecular clássica em supercélulas das estruturas investigadas. Definimos o critério para convergência da energia em valores menores que 10^{-6} eV. As dimensões das supercélulas foram escolhidas num esquema $4 \times 4 \times 4$ (640 átomos) para calcita, dolomita e magnesita e $4 \times 2 \times 4$ (640 átomos) para a aragonita. O tamanho das supercélulas foi escolhido de forma a calcular corretamente a relação de dispersão para todos os vetores de onda. Foram criados 60 deslocamentos não equivalentes para a estrutura de calcita, dolomita e magnesita respectivamente e 120 para aragonita, queremos obter constantes de força cumulativas e a matriz dinâmica.

Os deslocamentos foram escolhidos para ser pequenos o suficiente de modo a validar a aproximação harmônica. As frequências foram calculadas a partir da diagonalização da matriz dinâmica através do software PHONOPY [67].

O movimento de vibração dos átomos acontece na direção perpendicular ao vetor de onda \vec{q} da onda progressiva de fônons. Por este motivo, os dois modos normais de vibração são chamados de transversais, Modo Óptico Transversal (TO) e Modo Acústico Transversal (TA). Além destes modos transversais de vibração, existem também os modos longitudinais de vibração, conhecido como Modo Acústico Longitudinal (LA) e Modo Óptico Longitudinal (LO). Nos modos vibracionais longitudinais, o movimento de vibração dos átomos acontece na mesma direção do vetor de onda \vec{q} da onda progressiva de fônons, conforme mostrado na figura 3.2.

A técnica de cálculo de fônons utilizada pelo PHONOPY consegue tratar os modos TO, LA e TA, mas não os modos LO, dado que as interações de dipolo-dipolo de longo alcance quebram as condições periódicas de contorno.

Quando $\vec{q} \rightarrow 0$, termos não analíticos devem ser adicionados a matriz dinâmica da seguinte forma [68]:

$$D_{\alpha\beta}(jj', q \rightarrow 0) = D_{\alpha\beta}^N(jj', q \rightarrow 0) + \frac{4\pi}{(m_i m_j)^{1/2} \Omega_0} \cdot \frac{|\sum_{\gamma} q_{\gamma} Z_{j,\gamma\alpha}^*| |\sum_{\gamma'} q_{\gamma'} Z_{j',\gamma'\beta}^*|}{\sum_{\alpha\beta} q_{\alpha} \epsilon_{\alpha\beta}^{\infty} q_{\beta}} \quad (2.35)$$

Neste estudo calculamos a densidade de estados de fônons (*vibrational density of states*, VDOS) para as diferentes estruturas de acordo com a expressão:

$$D(\omega) = \frac{1}{n} \sum_{q,v} g(\omega - \omega(q, v)) \quad (2.36)$$

onde ω representa a frequência de fônons, n é o número de pontos-q calculados e $g(\omega)$ a função de alargamento. Os cálculos da relação de dispersão de fônons e a VDOS podem prover informações adjacentes como a condutividade térmica e a velocidade do som.

2.5.1- Propriedades termodinâmicas

Algumas propriedades termodinâmicas de um sólido podem ser determinadas pelos fônons, por exemplo, a energia livre de Helmholtz, $F(V, T)$, que pode ser definida como a soma das energias do estado fundamental da rede estática, $E(V)$ com a energia livre vibracional

$$F_{ph}(V, T):$$

$$F(V, T) = E(V) + F_{ph}(V, T) \quad (2.37)$$

$E(V)$ é obtido a partir de cálculos prévios da própria dinâmica molecular feita com o potencial clássico. $F_{ph}(V, T)$ representa a contribuição vibracional das energias livres, assumindo que cada vibração é independente. Caso a frequência de fônons $\omega(q, v)$ seja conhecida, a energia livre por célula unitária pode ser escrita como:

$$F_{ph}^{harm} = k_B T \sum_0^\infty \hbar \omega(q, v) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\hbar \omega(q, v)) - 1} \right] \quad (2.38)$$

Outras propriedades termodinâmicas que também podem ser determinadas são:

- Função de Partição:

$$Z = \exp\left(-\frac{\varphi}{k_B}\right) \prod_{q,v} \frac{\exp\left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(\frac{\hbar \omega(q,v)}{k_B T}\right)} \quad (2.39)$$

- Energia livre de Helmholtz:

$$F = -k_B T \ln Z = \varphi + \frac{1}{2} \sum_{q,v} \hbar \omega(q, v) + k_B T \sum_{q,v} \ln[1 - \exp(-\hbar \omega(q, v)/k_B T)] \quad (2.40)$$

- Entropia:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -k_B \sum_{q,v} \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar \omega(q,v)}{k_B T}\right) \right]$$

$$-\frac{1}{T} \sum_{q,v} \frac{\hbar\omega(q,v)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega(q,v)}{k_B T}\right) - 1} \quad (2.41)$$

- Capacidade térmica a volume constante:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \sum_{q,v} k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega(q,v)}{k_B T}\right) - 1} \quad (2.42)$$

As propriedades termodinâmicas para os sistemas estudados incluindo a energia livre, entropia e capacidade térmica sob volume constante foram calculadas dentro da aproximação harmônica a partir do cálculo de fônons usando o código PHONOPY [48]. Definimos a energia livre de Gibbs como:

$$G = U - TS + pV \quad (2.43)$$

Permitindo desta forma uma descrição precisa da transição da calcita pra a fase de aragonita e da dissociação da dolomita em magnesita e aragonita, conforme objetivo proposto no capítulo 1.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

3.1 - A PARAMETRIZAÇÃO DO POTENCIAL

3.1.2 – Detalhes da dinâmica molecular de primeiros princípios

As simulações de dinâmica molecular de primeiros princípios de Born-Oppenheimer foram executadas com um termostato de Nosé-Hover [69,70] a partir do pacote Quantum Espresso 4.3 [47]. Efetuamos os cálculos da dinâmica molecular dos sistemas no *ensemble* canônico a 300K por cerca de 1ps, coletando no final algumas configurações instantâneas (geometrias) das posições atômicas com o maior grau de descorrelação possível.

Todas as simulações foram submetidas à condições periódicas de contorno, com um número de 80 átomos por célula unitária para todos os sistemas dos carbonatos investigados. Um conjunto de ondas planas foi usado com um corte na energia para as funções de onda $E_{\text{cut}} = 40\text{Ry}$ e a zona de Brillouin foram coletadas usando-se apenas o ponto- Γ . Na figura (3.1), abaixo, apresentamos uma representação gráfica das células unitárias utilizadas para simular a calcita, e aragonita utilizadas nos cálculos *ab-initio*.

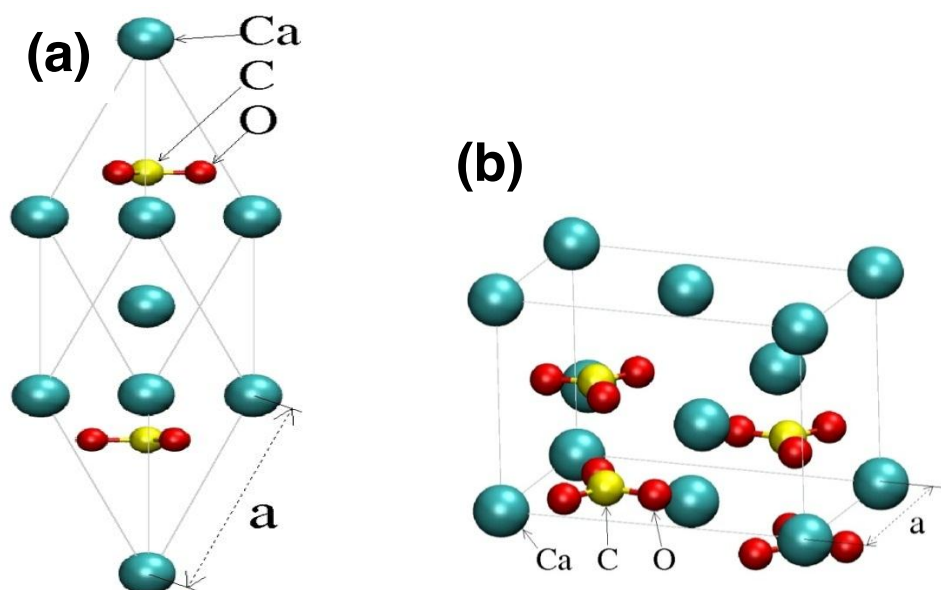


Figura 3.1 – Representação gráfica das células unitárias adotadas para os cálculos de primeiros princípios, as esferas azuis representam os átomos de cálcio, as amarelas os de carbono, vermelhas oxigênio e pretas os átomos de magnésio, sendo: (a) estrutura da calcita; (b) estrutura da aragonita.

3.1.3 – O processo de parametrização

Iniciamos o processo de parametrização escolhendo 10 configurações instantâneas diferentes, as mais separadas possíveis, do cálculo BOMD à 300K para todos os sistemas. É importante ressaltar que não podemos usar diretamente as informações sobre energias, estresses e forças obtidas com a dinâmica molecular *ab-initio*, pois o termostato de Nosé-Hoover (banho térmico) utilizado no cálculo pode influenciar na qualidade destes valores, sendo necessário refazer um novo cálculo *ab-initio* com cada uma das geometrias escolhidas. Feitos os cálculos de auto consistência eletrônica, podemos usar as informações sobre as forças, estresses, energias, posições e célula unitária utilizadas no processo de parametrização. Para monitorarmos o

processo de minimização, comparamos as distribuições entre as forças obtidas dos cálculos *ab-initio* e as calculadas instantaneamente com o novo potencial clássico para cada novo ciclo de minimização, tendo assim a informação do “quão distante” as forças do nosso potencial estão das forças obtidas nos cálculos *ab-initio*.

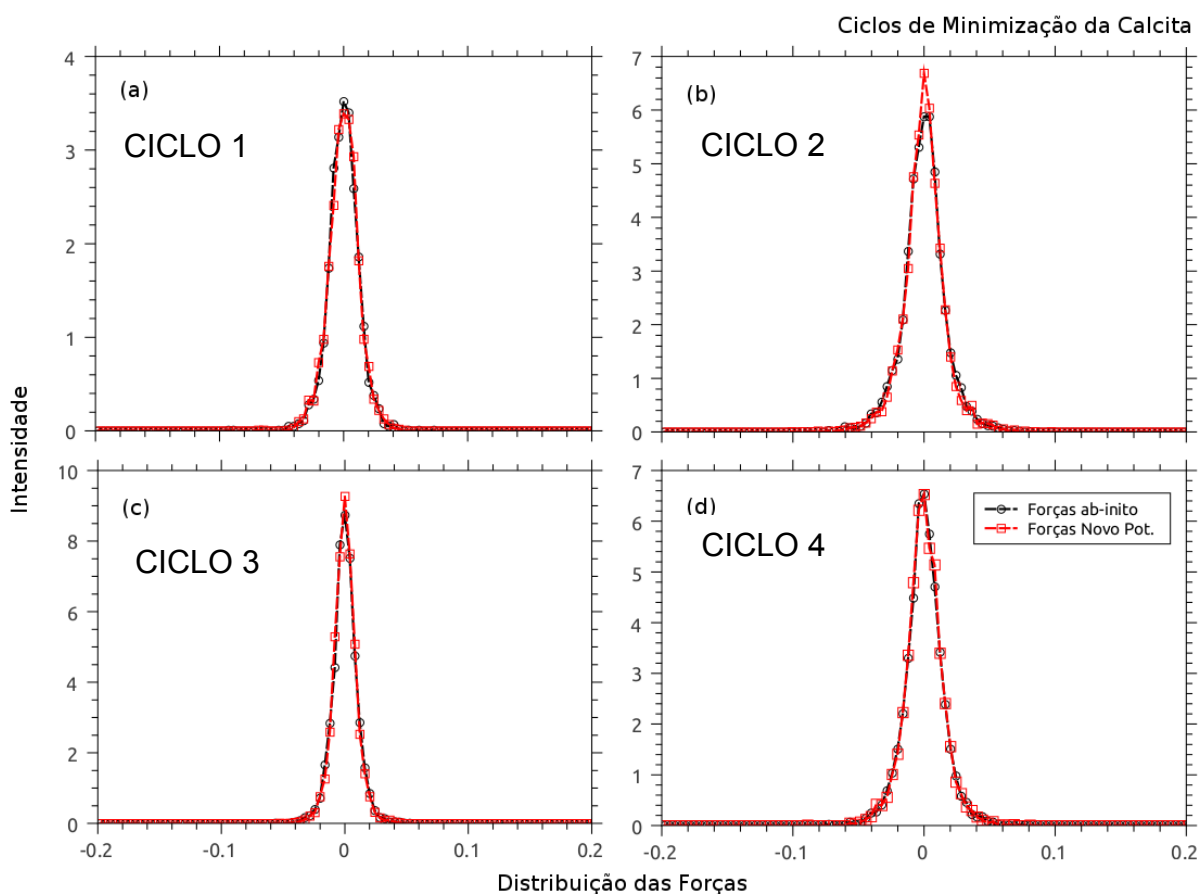


Figura 3.2 – Gráfico da distribuição das forças do cálculo *ab-initio* e das forças calculadas com o potencial clássico para o carbonato de cálcio. (a) primeiro ciclo (somente calcita); (b) segundo ciclo (calcita + aragonita); (c) terceiro ciclo; (d) quarto ciclo.

A partir do gráfico da distribuição das forças temos informações sobre as forças de cada átomo individualmente e do quão distante o nosso potencial está em reproduzir as forças *ab-*

initio. Este é um bom indicador de que o processo de parametrização está bem encaminhado. Para cada sistema, existem alguns parâmetros que são cruciais para a minimização e que quando os identificamos, podem acelerar o processo de parametrização e principalmente melhorar a acurácia do potencial. No caso do grupo dos carbonatos, os parâmetros que mais contribuíram para a minimização foram os que descreviam a interação entre os átomos de C-O e O-O, ou seja, o grupo carbonato.

Uma vez que os parâmetros ótimos para o carbonato de cálcio (calcita/aragonita) foram encontrados, começamos outra parametrização para encontrar um novo potencial para a magnesita (MgCO_3). Como já havíamos encontrado um bom potencial para descrever o grupo carbonato, tivemos apenas o trabalho de parametrizar os parâmetros referentes às interações dos átomos de Magnésio.

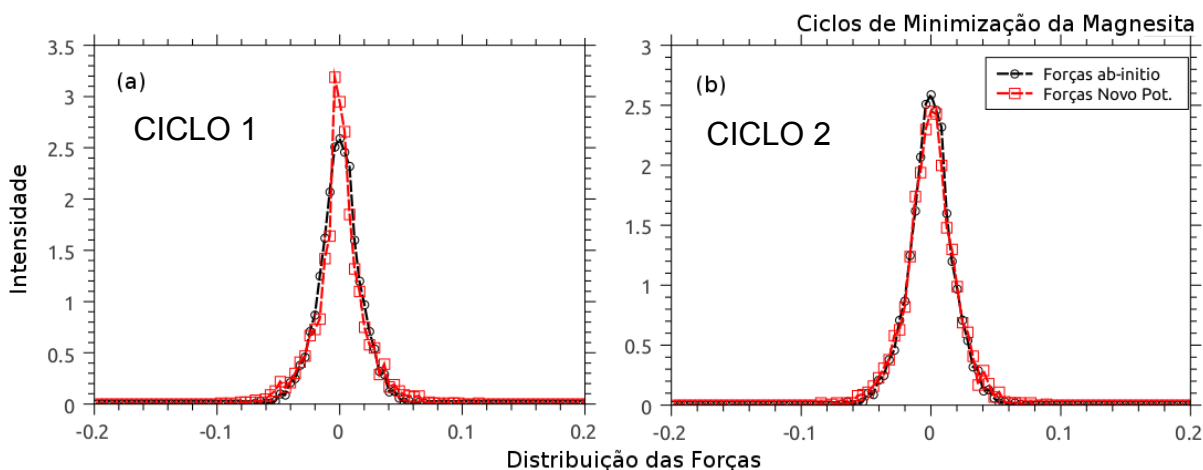


Figura 3.3 - Gráfico da distribuição das forças do cálculo ab-initio e das forças calculadas com o potencial clássico para magnesita. (a) primeiro ciclo; (b) último ciclo.

Finalmente, com os parâmetros ótimos encontrados para as estruturas de calcita, aragonita e magnesita fomos capazes de criar também um potencial para a dolomita apenas substituindo os valores já encontrados para as outras estruturas, apenas restando à necessidade de

fazer a minimização e ajuste para o parâmetro que define a interação entre os átomos de Ca-Mg, o qual não foi incluído nas minimizações anteriores.

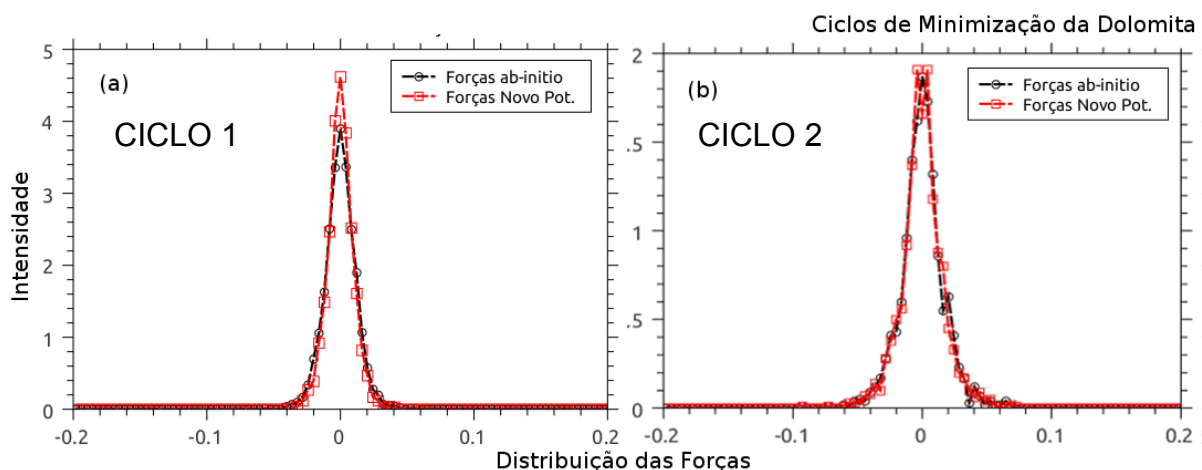


Figura 3.4 - Gráfico da distribuição das forças do cálculo ab-initio e das forças calculadas com o potencial clássico para dolomita, (a) ciclo inicial; (b) ciclo final.

3.1.4 - O novo potencial interatômico efetivo

Uma vez definidos os conjuntos de parâmetros, obtidos da minimização descrita no capítulo 2, trajetórias de dinâmica molecular clássica com o código ASAP foram geradas nas mesmas condições da BOMD (300K e 1atm). A partir daí, um novo conjunto de geometrias de cada sistema, em geral utilizamos 10, foi coletado e novamente realizamos cálculos de ondas planas a fim de extrairmos novos conjuntos de forças, estresses e energias e então recomeçamos um novo ciclo, que na verdade, é repetir o processo de minimização com estes novos valores até que a diferença entre os valores $\Gamma(\eta_i)$ seja aproximadamente 20%, veja a figura 2.1 no capítulo 2. Após sucessivas minimizações os valores dos erros percentuais para as forças, estresses e energia entre os valores ab-initio e os do nosso potencial convergiram para:

[Ca(CO₃)] - Calcita/Aragonita	→ ΔF = 0.22, ΔS = 0.02 e ΔE = 0.06;
[Mg(CO₃)] - Magnesita	→ ΔF = 0.24, ΔS = 0.04 e ΔE = 0.14;
[CaMg(CO₃)₂] -Dolomita	→ ΔF = 0.23, ΔS = 0.02 e ΔE = 0.06;

Lembrando que nossa missão era a de criar um novo potencial efetivo polarizável único com a forma de Morse-Stretch, $U_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + D_{ij} [e^{\gamma_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{R_0}\right)} - 2e^{\frac{\gamma_{ij}}{2} \left(1 - \frac{r_{ij}}{R_0}\right)}]$, que conseguisse descrever de forma acurada as estruturas da calcita, aragonita, dolomita e magnesita ao mesmo tempo. Deixamos que os valores referentes à polarização permanecessem iguais para todos os sistemas conseguindo assim uma maior transferabilidade entre os potenciais. Apresentamos na tabela 3.1 os valores dos parâmetros ótimos encontrados:

q_{Ca} 1,865	q_{Mg} 1,865	q_C 1,075	q_O -0,979			
	D	γ	R₀	α	β_{pol}	C_{pol}
Ca-Ca	-0.011300	4.070223	10.480663			
Ca-Mg	0.137011	1.475524	16.426983			
Ca-C	0.000593	7.071786	12.418061			
Ca-O	0.000003	18.006294	8.424369		1.423712	-1.153402
Mg-Mg	0.119654	3.276627	3.286182			
Mg - C	0.008500	4.072938	6.466371			
Mg - O	0.000008	14.950708	8.538160		1.423712	-1.153402
C-C	-22.579623	4.323297	1.002755			
C-O	0.088609	8.563814	2.369211		4.235005	-8.538289
O-O	0.003863	9.713788	5.770653	8.199986	1470.5698	1463.5255

Tabela 3.1 – Parâmetros ótimos para o novo potencial (em unidades atômicas)

Para verificar a acurácia e a transferabilidade do novo potencial, calculamos algumas propriedades estruturais dos principais polimorfos do carbonato de cálcio e também das estruturas de dolomita e magnesita. As otimizações estruturais para estes cristais foram calculadas via método *steepest-descent* à pressão zero. Comparamos os parâmetros ótimos de rede determinados experimentalmente e por cálculos de primeiros princípios com nossos valores obtidos via dinâmica clássica para o novo potencial, apresentados na tabela 3.2, abaixo:

	a₀ (Å)			b₀ (Å)			c₀ (Å)		
	DFT	Exp.	Novo Pot.	DFT	Exp.	Novo Pot.	DFT	Exp.	Novo Pot.
Calcita	6,36	6,47	6,41	6,36	6,47	6,41	6,36	6,47	6,41
Aragonita	4,96	4,97	4,93	7,97	7,98	7,94	5,74	5,74	5,77
Magnesita	5,47	5,52	5,49	5,47	5,52	5,49	5,47	5,52	5,49
Dolomita	6,05	6,11	6,09	6,05	6,11	6,09	6,05	6,11	6,09

Tabela 3.2 - Parâmetros de rede obtidos a partir do novo potencial, comparados com valores experimentais e com os obtidos via cálculos de primeiros princípios.

O nosso potencial polarizável conseguiu reproduzir com eficiência os valores dos parâmetros de rede, com menos de 5% de erro, permitindo uma possível transferabilidade entre as diversas estruturas dos sistemas carbonatos.

Para cada estrutura, construímos o gráfico da energia total de cada estrutura pela variação de seu parâmetro de rede e comparamos nossos valores com os obtidos pelos cálculos de primeiros princípios, apresentadas na figura 3.5. O mínimo de energia correspondente para cada estrutura foi calculado usando-se um ajuste não linear a partir da equação de estado de Murnaghan:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{B_0}{B'_0}} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (3.1)$$

onde V representa o volume, V_0 o volume de equilíbrio, E_0 a energia de equilíbrio, B_0 o módulo de bulk e B'_0 a pressão derivada da compressibilidade respectivamente. Os valores obtidos para o novo potencial foram comparados com os resultados dos cálculos de primeiros princípios, mostrados na tabela 3.3:

	V₀ (u.a.³)		B₀ (GPa)			d ($\frac{g}{cm^3}$)	
	DFT	novo pot.	DFT	novo pot.	exp.	novo pot.	exp.
Calcita	991,8	1023,24	74,15	69,88	73,46	2,63	2,71
Aragonita	954,69	950,39	61,27	62,32	64,7	2.82	2.93
Magnesita	867,55	861,76	103,4	99,82	107,1	2.92	2.97
Dolomita	748,43	751,54	81,32	76,06	82,0	2.76	2.83

Tabela 3.3 – Parâmetros da equação de estado; volume; módulo de bulk e densidade [25-33].

Os resultados obtidos com o novo potencial estão de acordo com os dados *ab-initio*, o que garante a eficiência do nosso potencial em também reproduzir com acurácia as forças dos diferentes sistemas. Conforme mostrado na figura 3.5, criamos estruturas com até 15% de variação no volume da célula unitária e comparamos os valores de energia obtidos com os cálculos *ab-initio* com os valores obtidos pelo potencial clássico, mostrando que o nosso potencial é capaz de reproduzir com precisão estes valores e possivelmente até algumas mudanças de fase. Por fim, nosso potencial polarizável foi comparado com os valores experimentais como a compressibilidade e a densidade, mostrando que pode também reproduzir com precisão alguns dados experimentais.

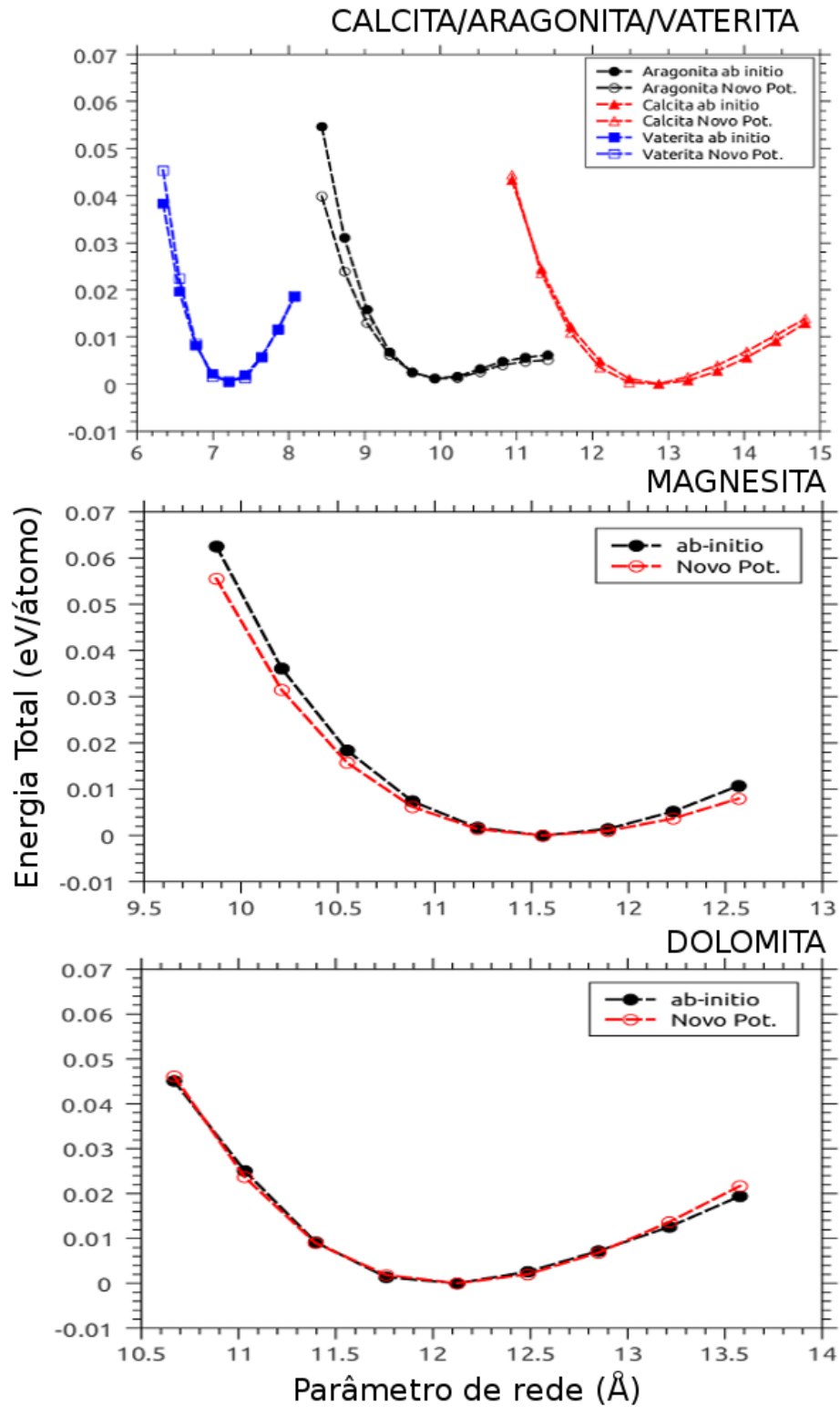


Figura 3.5 – Curva da energia total em função do parâmetro de rede, calculadas para o novo potencial clássico em comparação com os calculados pelo método DFT.
(a) calcita/aragonita/vaterita; (b) magnesita; (c) dolomita.

3.1.5 – O teste com a vaterita

A vaterita é mais uma das formas cristalinas estáveis dos polimorfos do carbonato de cálcio, porém é um sistema que ainda não foi estudado de forma ampla. Assim como a calcita, a vaterita pode ser encontrada na forma estrutural ortorrômbica e pertence ao grupo de simetria *Pnma*. Ver Fig. 3.6.

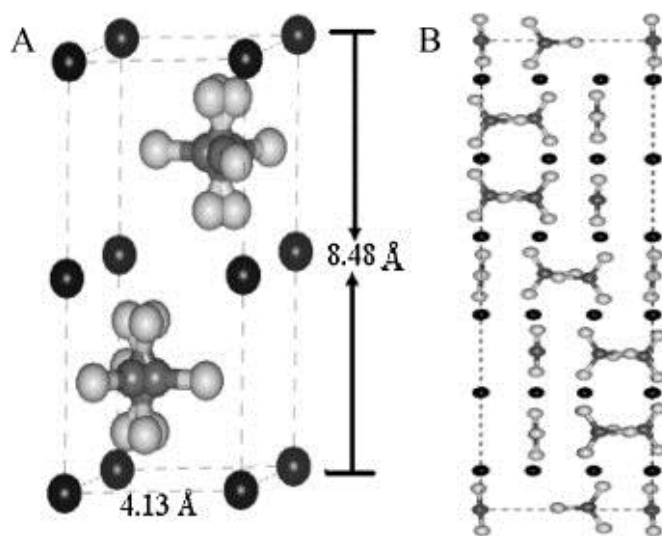


Figura 3.6 – Representação da célula unitária utilizada para representar a vaterita (a) e para a estrutura replicada ao longo da direção $[1\ 0\ 0]$ (b) [78].

Para testar a qualidade do novo potencial realizamos um “teste cego” com a vaterita. O teste é interessante, pois mesmo sem incluirmos nenhuma configuração da estrutura da vaterita durante processo de minimização nosso potencial foi capaz de reproduzir perfeitamente o comportamento da curva da energia total pela variação do parâmetro de rede quando comparamos os com valores obtidos via cálculos de primeiros princípios (figura 3.7). Apresentamos na tabela 3.4 os valores para os parâmetros de rede calculados com o novo

potencial em comparação com os valores calculados experimentalmente e por métodos de primeiros princípios.

	a_0 (Å)			b_0 (Å)			c_0 (Å)		
	DFT	Exp.	Novo Pot.	DFT	Exp.	Novo Pot.	DFT	Exp.	Novo Pot.
Vaterita	4,15	4,13	4,11	7,19	7,15	7,14	8,47	8,48	8,46

Tabela 3.4 – Comparação entre os parâmetros de rede ótimos para estrutura da vaterita

Determinamos usando um ajuste não linear a partir da equação de estado de Murnaghan, (eq. 3.1), o mínimo de energia correspondente à fase de vaterita e comparamos os valores encontrados com os resultados obtidos nos cálculos de primeiros princípios. Também comparamos nossos resultados com resultados obtidos experimentalmente. Os valores encontrados estão na tabela 3.5, mostrando a capacidade do novo potencial em descrever de forma acurada os principais polimorfos do carbonato de cálcio.

	V_0 (u.a. ³)		B_0 (GPa)			d ($\frac{g}{cm^3}$)	
	DFT	novo pot.	DFT	novo pot.	exp.	novo pot.	exp.
Vaterita	634,50	633,11	64,87	63,60	66,4	2,61	2,65

Tabela 3.5 – Parâmetros da equação de estado; volume; módulo de bulk e densidade [77].

3.2 - PROPRIEDADES VIBRACIONAIS

Para os carbonatos, os cálculos do calor específico, C_p , e da entropia, S , são muito sensíveis aos detalhes da densidade de estados vibracionais. Isto acontece devido à presença de modos internos nos grupos moleculares CO_3^{-2} que introduzem um *gap* na densidade de estados,

conhecidos como pontos de contraste entre as ligações covalentes (C-O) e iônicas (Ca-O). Este fato impede o uso de um modelo simples de Debye sobre toda VDOS, sendo necessário um modelo mais refinado para as densidades vibracionais para a determinação correta das propriedades vibracionais.

Podemos construir uma VDOS simplificada que mesmo sem o conhecimento preciso das frequências de todas as vibrações consegue descrever algumas frequências características dos fônons nos carbonatos [29]. Os modos acústicos para os carbonatos são apresentadas nos trabalhos de Humbert e Plicque [30-32] e Carmichael [33]. Já os espectros Raman e Infravermelho (IR) experimentais obtidos para as estruturas de calcita, aragonita, dolomita e magnesita são encontradas nos trabalhos de White [73], Frech *et al.* [72], Nicola *et al.* [74] e Herman *et al.* [75] respectivamente. As vibrações relacionadas aos modos internos dos grupos CO_3^{2-} pertencem às altas frequências geralmente localizadas entre 600 e 1500 cm^{-1} .

Estas vibrações internas são facilmente identificadas na VDOS, pois são claramente separadas dos outros modos mais internos menores que 500 cm^{-1} , os quais representam a translação e rotação dos grupos CO_3^{2-} . Para os carbonatos, mais de 80% dos modos normais estão localizados no centro da zona de Brillouin e podem ser observados por meio das espectroscopias IR e Raman.

Para calcita e magnesita, pertencentes ao grupo espacial $R3c$, existem 30 modos de vibração normais. As representações irredutíveis destes modos estão representadas abaixo:

$$\Gamma = 1A_{1g} + 4E_g \quad (\text{Raman})$$

$$+ 3A_{2u} + 5E_u \quad (\text{IR})$$

$$+ 1A_{2u} + 1E_u \quad (\text{acústico})$$

$$+ 3A_{2g} + 2A_{1u} \quad (\text{inativa})$$

dos 30 modos existentes, 12 modos internos estão relacionados com a vibração dos grupos CO_3^{-2} : $2 \nu_1$ (alongamento simétrico), $2 \nu_2$ (banda fora do plano), $4 \nu_3$ (alongamento assimétrico), e $4 \nu_4$ (deslizamento do plano). Para a dolomita existem também 30 modos vibracionais, porém a sua simetria é diferente dado que o grupo espacial agora é o $R3$ e sua representação é representada por:

$$\Gamma = 4A_g + 4E_g \quad (\text{Raman})$$

$$+ 5E_u + 5A_u \quad (\text{IR})$$

$$+ 1E_u + 1A_u \quad (\text{acústico})$$

como no caso anterior, existem 12 modos internos na dolomita. Para a estrutura de aragonita, que pertence ao grupo espacial $Pnma$, existem 60 modos de vibração normal. A representação destes modos é dada por:

$$\Gamma = 9A_{1g} + 6B_{1g} + 6B_{2g} + 9B_{3g} \quad (\text{Raman})$$

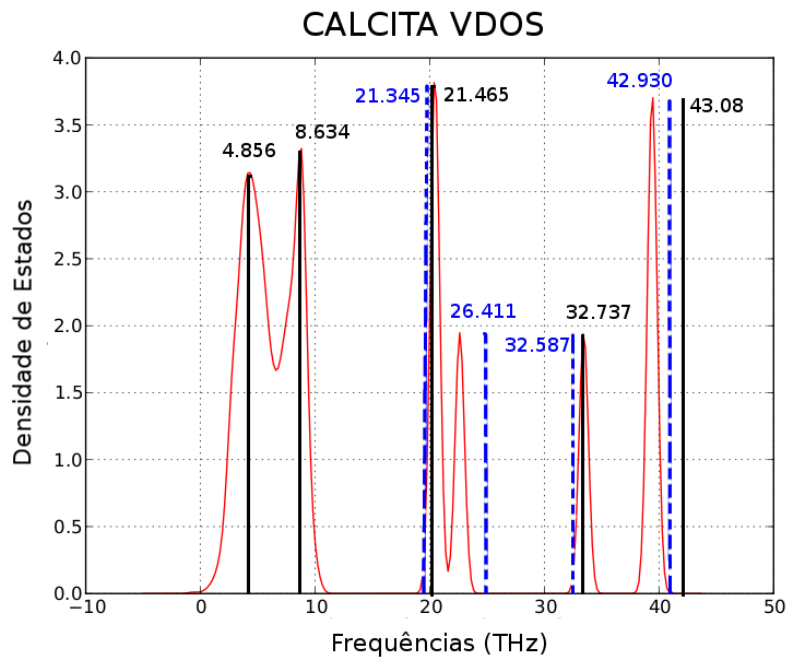
$$+ 8B_{1u} + 8B_{2u} + 5B_{3u} \quad (\text{IR})$$

$$+ 6A_{1u} \quad (\text{inativo})$$

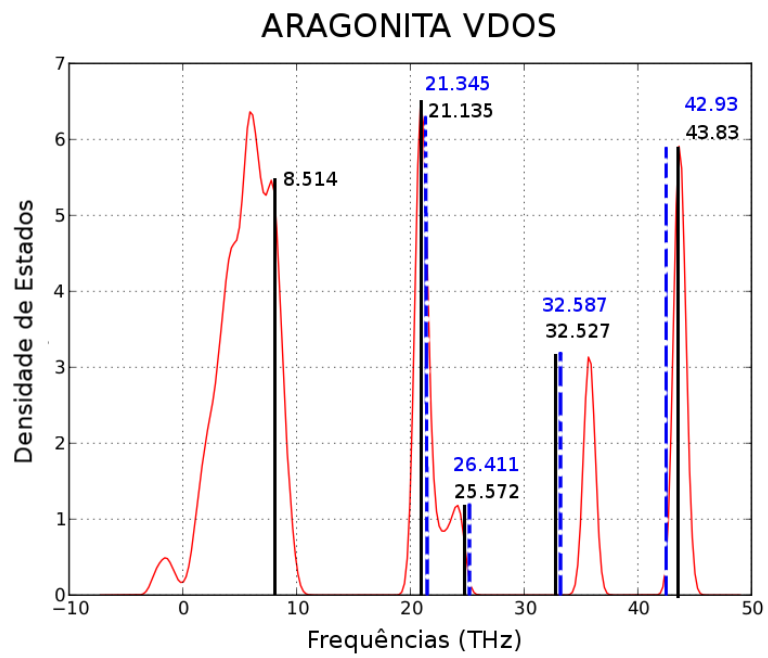
$$+ 1B_{1u} + 1B_{2u} + 1B_{3u} \quad (\text{acústico})$$

existem 24 modos internos: $4 \nu_1$, $4 \nu_2$, $8 \nu_3$ e $8 \nu_4$.

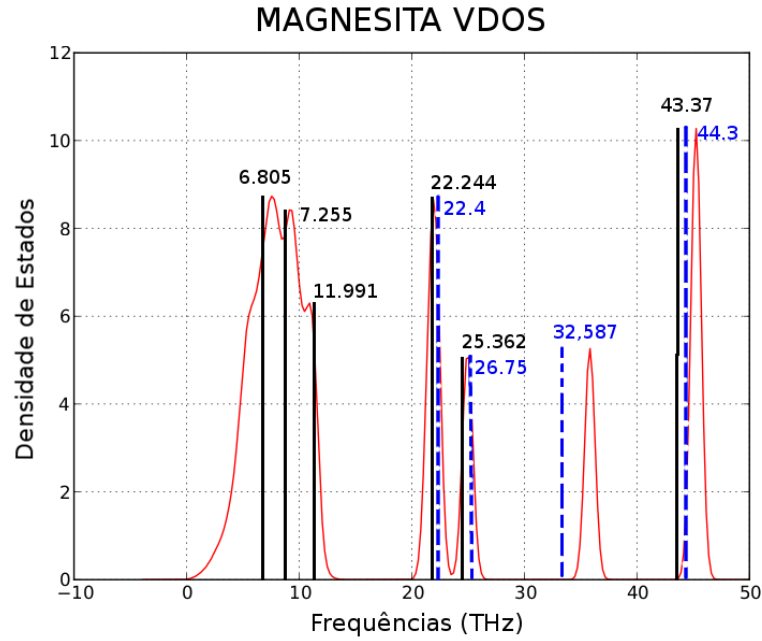
Apresentamos as densidades de estados vibracionais (VDOS) e a dispersão de fônons calculada para calcita:



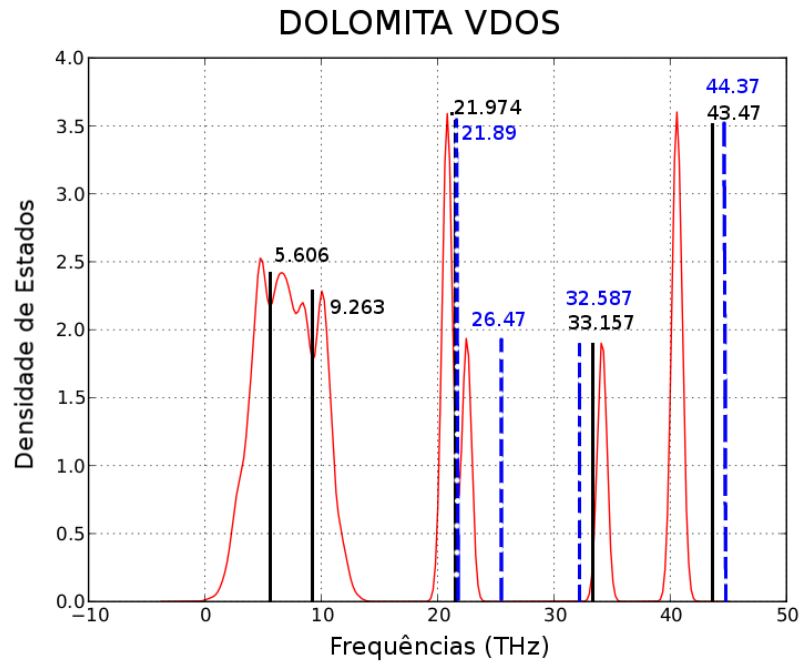
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.7: (a) Densidades de estados vibracionais (VDOS) calculadas com o novo potencial (linhas mais claras/vermelho) comparadas com os valores experimentais para o Raman (linhas verticais cheias (pretas)) e para o Infravermelho (linhas verticais tracejadas (azuis)) [73-76] para a (a) calcita; (b) aragonita; (c) magnesita; (d) dolomita.

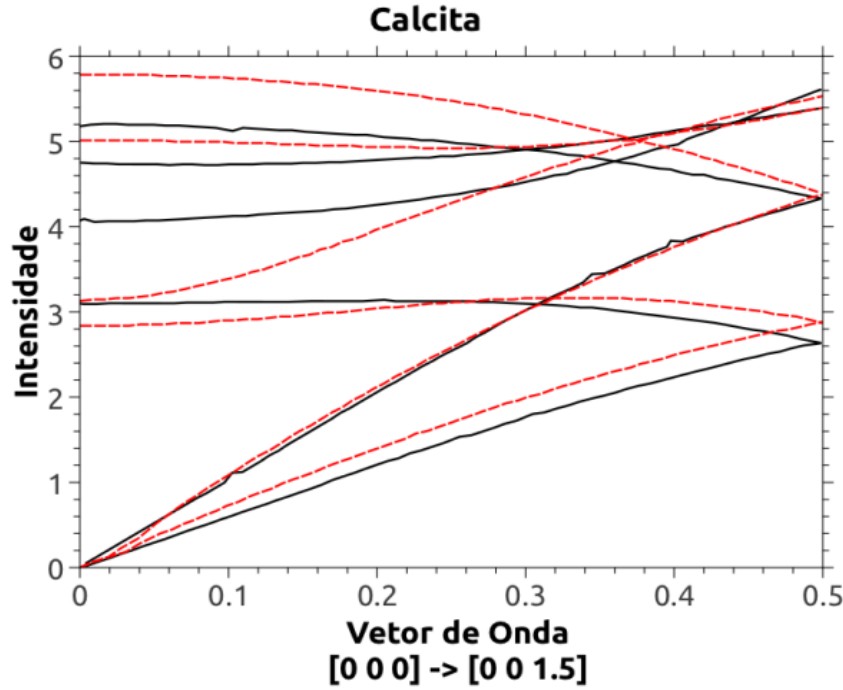


Figura 3.8: Dispersão de fônons calculada com o novo potencial (linhas tracejadas) em comparação com resultados experimentais (linhas cheias) na direção $[0\ 0\ 0] \rightarrow [0\ 0\ 1.5]$ para célula unitária de calcita [30-33].

A VDOS calculada para a calcita pode ser comparada com as medidas mais sofisticadas obtidas via espalhamento de nêutrons. O contínuo óptico, de 2.60 THz a 10.8 THz, e os três picos acústicos são reproduzidos e podem ser comparados com os picos encontrados experimentalmente [24-26]. Na mesma faixa de comprimentos de onda estão reproduzidos vários modos de Raman e componentes LO-TO dos modos infravermelhos da calcita, que correspondem aos modos da rede. Podemos observar também os três picos de Einstein (relativos ao grupo CO_3^{2-} livre) localizados em 21.32 THz, 26.40 THz e 32.50 THz respectivamente. O modelo encontrado para a aragonita pode ser comparado diretamente com o da calcita onde os principais modos vibracionais conseguem ser reproduzidos com apenas alguns deslocamentos

dos picos, indicando que o novo potencial consegue capturar a transição destes modos da calcita para aragonita.

O modelo de VDOS para a magnesita, é muito semelhante à calcita, pode ser comparado com a dolomita, aonde ainda podemos ver os modos vibracionais relativos ao grupo CO_3^{2-} (18 THz a 45 THz) com clareza, indicando que a descrição correta do grupo carbonato para todos os sistemas estudados pelo novo potencial está correta. Os modos externos envolvendo a translação e rotação e o deslocamento dos íons metálicos (menores que 15 THz) também são bem descritos, indicando a presença dos íons Ca^{+} e Mg^{2+} separados (calcita e magnesita) ou de forma conjunta (dolomita).

3.3 - PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

As propriedades termodinâmicas da calcita, aragonita, magnesita e dolomita incluindo a energia livre, entropia e o calor específico sob volume constante foram calculadas dentro da aproximação harmônica a partir do cálculo de fônons usando o pacote PHONOPY [67].

As entropias e as capacidades térmicas calculadas com o novo potencial para os carbonatos podem ser usadas para calcular a energia livre de cada sistema como função da temperatura, e deduzir as condições de equilíbrio das reações químicas em que estão envolvidos.

Apresentamos os gráficos 3.9 e 3.10, comparando a habilidade do novo potencial em descrever a transição da calcita para fase de aragonita e a dissociação da dolomita por meio da comparação direta entre as suas energias livres de Helmholtz, entropia e entalpia de forma que fomos capazes de determinar a temperatura de transição de fase e também se a reação tem caráter entrópico ou entálpico em ambos casos.

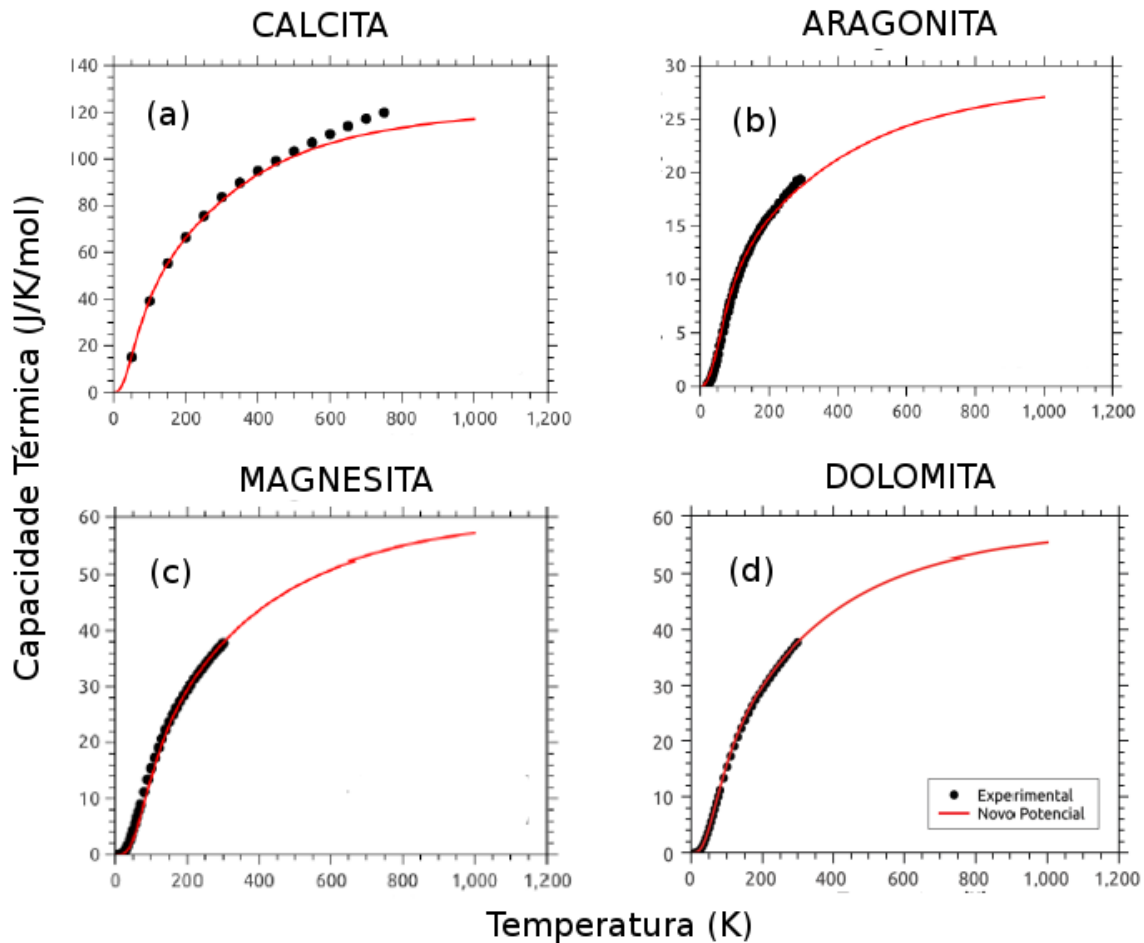


Figura 3.9: Capacidades térmicas (C_v) calculadas com o novo potencial (linha) comparadas com os resultados experimentais (pontos) [30-33] para: (a) calcita; (b) aragonita; (c) magnesita; (d) dolomita.

A transição da calcita para aragonita é considerada uma das reações metamórficas padrão de estado sólido. A transição entre as duas fases acontece experimentalmente a uma temperatura de aproximadamente 700 K e conforme podemos observar na figura 3.11 a predição feita pelo novo potencial nos dá uma temperatura da ordem de 640 K (indicadas na figura 3.11 (a)), muito próxima ao resultado experimental o que reforça a qualidade do novo potencial desenvolvido

[24-26]. Analisando as contribuições entálpicas e entrópicas desta reação, concluímos que a maior contribuição é na sua maior parte entrópica mostrando que conforme a temperatura aumenta a fase predominante é a de aragonita.

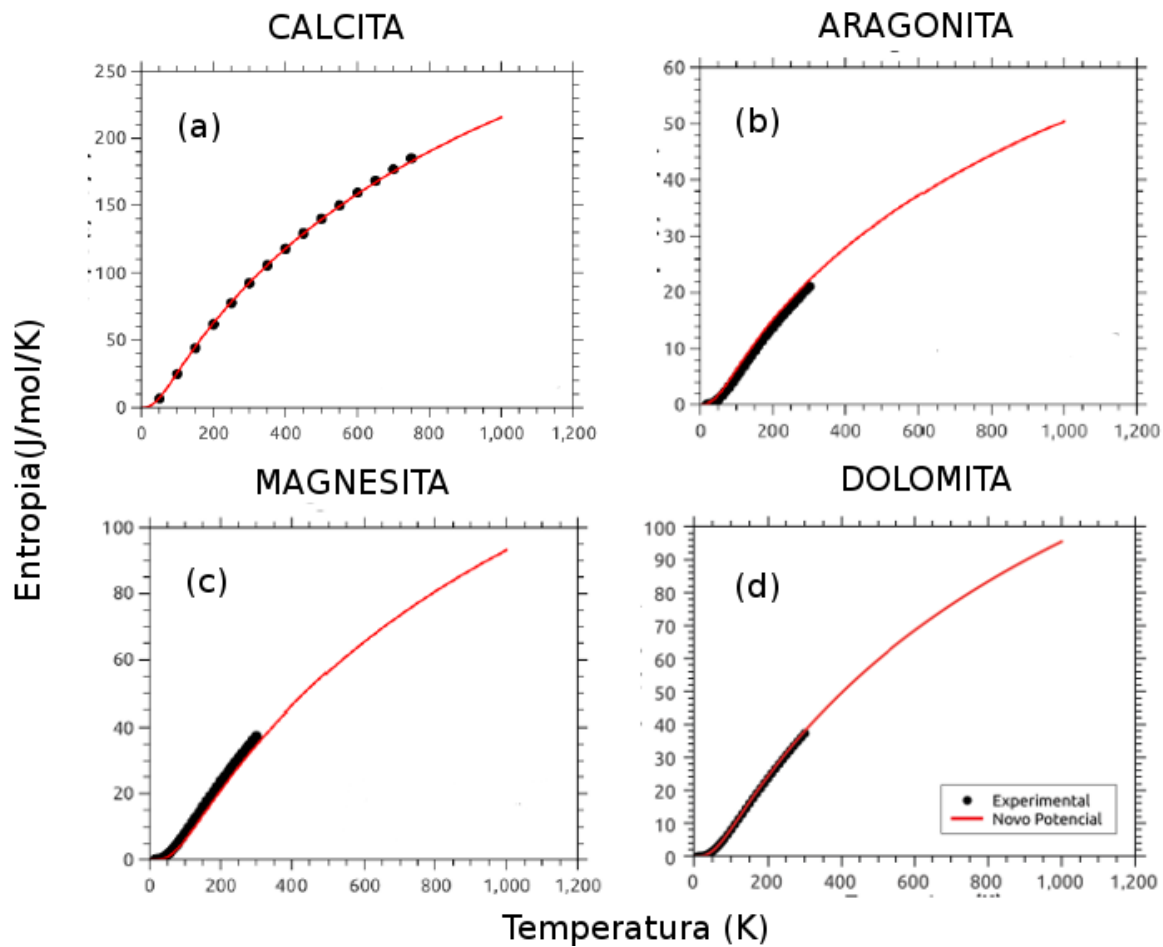


Figura 3.10: Entropias (S) calculadas com o novo potencial (linha) comparadas com resultados experimentais (pontos) [30-33]; (a) calcita; (b) aragonita; (c) magnesita; (d) dolomita.

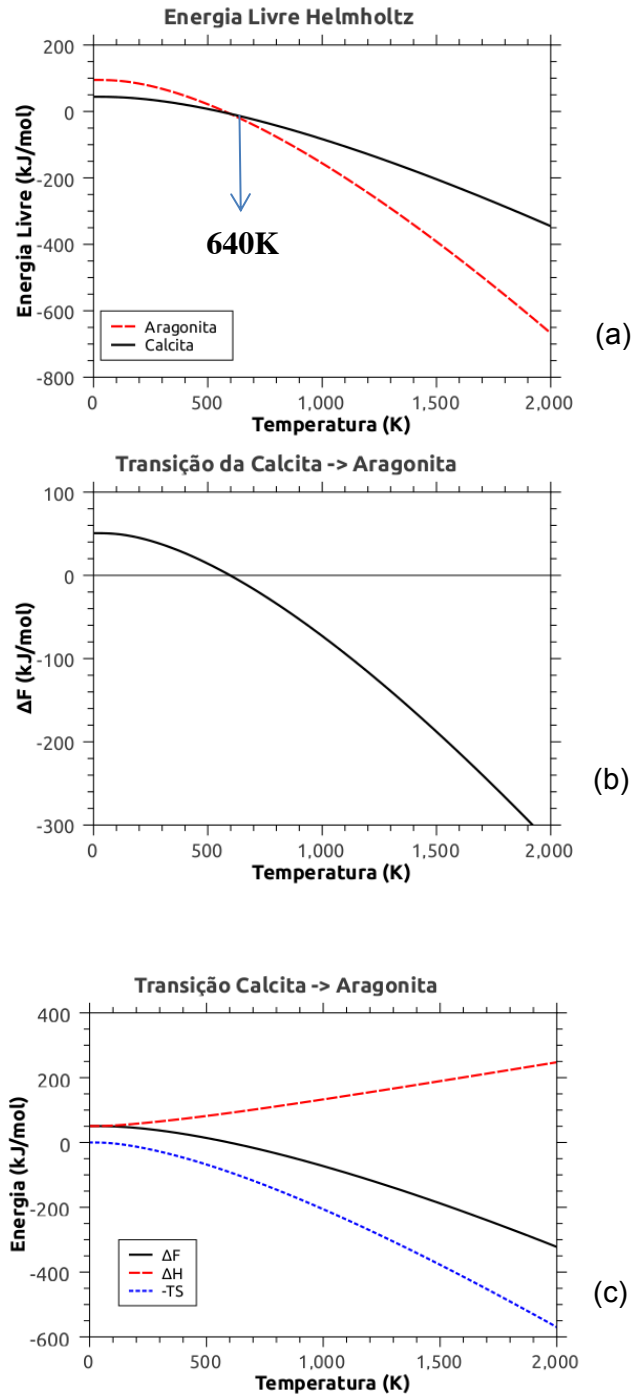


Figura 3.11: Gráficos da transição de calcita para aragonita: (a) comparação entre as energias livres da calcita e aragonita; (b) gráfico da variação da energia livre; (c) contribuições da entropia, entalpia e energia livre na transição da calcita para aragonita.

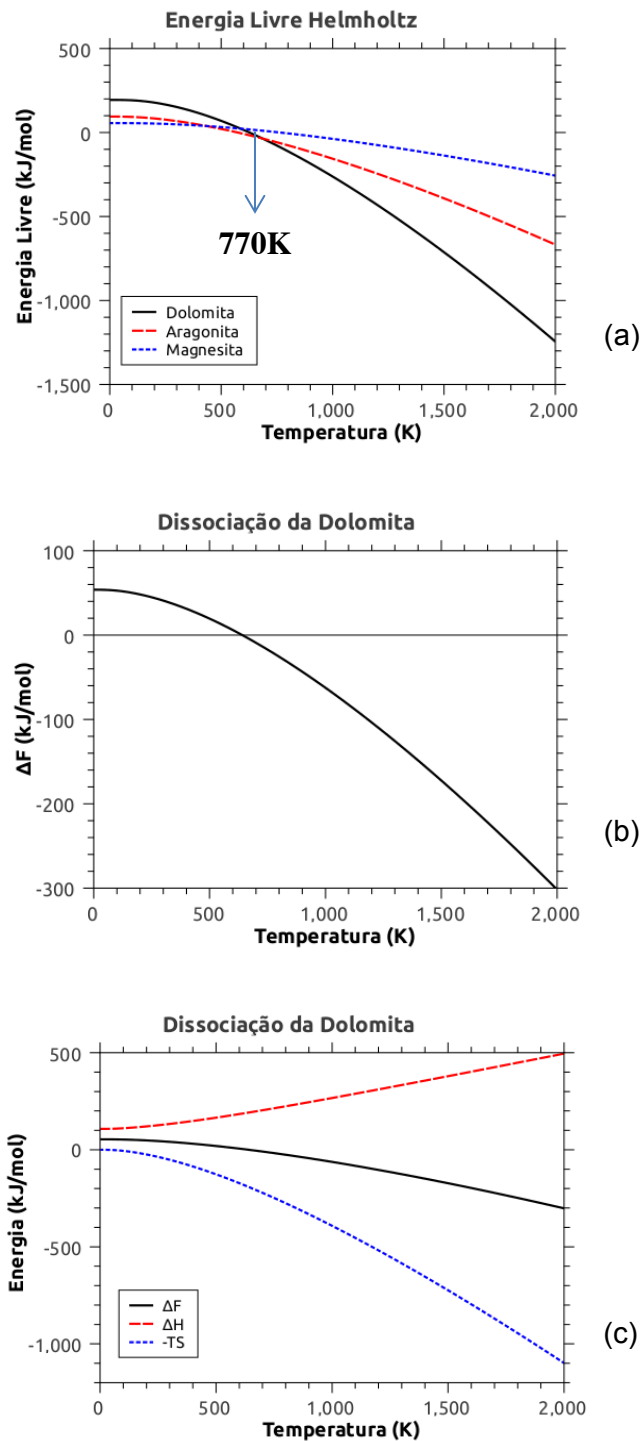


Figura 3.12: Gráficos da dissociação da dolomita: (a) comparação entre as energias livres; (b) gráfico da variação da energia livre; (c) contribuições da entropia, entalpia e energia livre na dissociação da dolomita.

Analisando a dissociação da dolomita podemos observar nas figuras 3.12 a predominância da contribuição entrópica, e a predição da temperatura de transição da ordem de 770 K (indicadas na figura 3.12 (a)), que em comparação com a ordem de temperatura obtida experimentalmente (800 K até 1200 K) está muito bem reproduzida. O fato de que as curvas de equilíbrio para calcita e aragonita e a decomposição da dolomita em aragonita e magnesita serem bem reproduzidas funcionam como um teste adicional para determinação da qualidade do novo potencial baseado nos carbonatos.

3.4 - PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Usando as supercélulas construídas para o cálculo anterior (fônons), realizamos uma simulação de dinâmica clássica com o novo potencial para investigar algumas propriedades estruturais dos carbonatos em diferentes temperaturas. Primeiramente equilibramos o volume de cada estrutura para as diferentes temperaturas, permitindo que a célula fosse variável (NPT), por aproximadamente 0,5ps. Para os cálculos das propriedades estruturais, continuamos o cálculo da dinâmica anterior, no ensemble canônico (NVT), por um tempo de aproximadamente 10ps com um passo de 0.72 fs. Construímos os gráficos da “função de correlação de pares” para cada estrutura em função da temperatura entre de 300K até 1200K. A função de distribuição radial (RDF) ou $g(r)$ pode ser definida como:

$$g(r) = \left(\frac{V}{N}\right)^2 n^{(2)}(r) \quad (3.2)$$

A $g(r)$ mostra a distribuição de probabilidade de localizarmos partículas a uma distância r em torno de outra partícula situada na origem. O número de partículas $dN(r)$ entre r e $r+dr$ é dado por

$$dN(r) = 4\pi \left(\frac{N}{V}\right) r^2 dr \quad (3.3)$$

Se considerarmos $\Phi = \left(\frac{N}{V}\right)$, o número de partículas $N(r)$ que está dentro de uma esfera de raio r pode ser calculado como

$$N(r) = \Phi \int_0^r g(r) 4 \pi r^2 dr \quad (3.4)$$

A calcita e a aragonita tipicamente compartilham as mesmas ligações químicas características dos sais óxidos. São cristais que apresentam tanto ligações iônicas como covalentes realizadas entre os grupos carbonato e os íons Ca^{2+} . Os gráficos das funções de distribuição radial são extremamente úteis quando se quer investigar a parte estrutural destes sistemas, pois oferecem uma descrição estatística temporal das distâncias interatômicas e dos números de coordenações dos átomos. É importante notar que as larguras dos picos nas RDF tendem a crescer e sua intensidade diminuir conforme elevamos as temperaturas nas simulações. Esse comportamento já era esperado, dado que quando aumentamos a temperatura (energia cinética) também aumentamos o deslocamento médio dos átomos em torno das suas posições de equilíbrio gerando assim o alargamento dos picos. As distâncias interatômicas derivadas a partir das funções de correlação de pares foram comparadas diretamente com valores obtidos experimentalmente pela técnica de difração de raios x (XRD) para as diferentes estruturas do carbonato de cálcio [80-4]. Veja as tabelas 3.6 e 3.7:

Apresentamos nas figuras 3.13-16, os gráficos das funções de distribuição radial (RDF) das estruturas de calcita, aragonita, magnesita e dolomita para temperaturas de 300K até 1200K calculadas à pressão de 1atm:

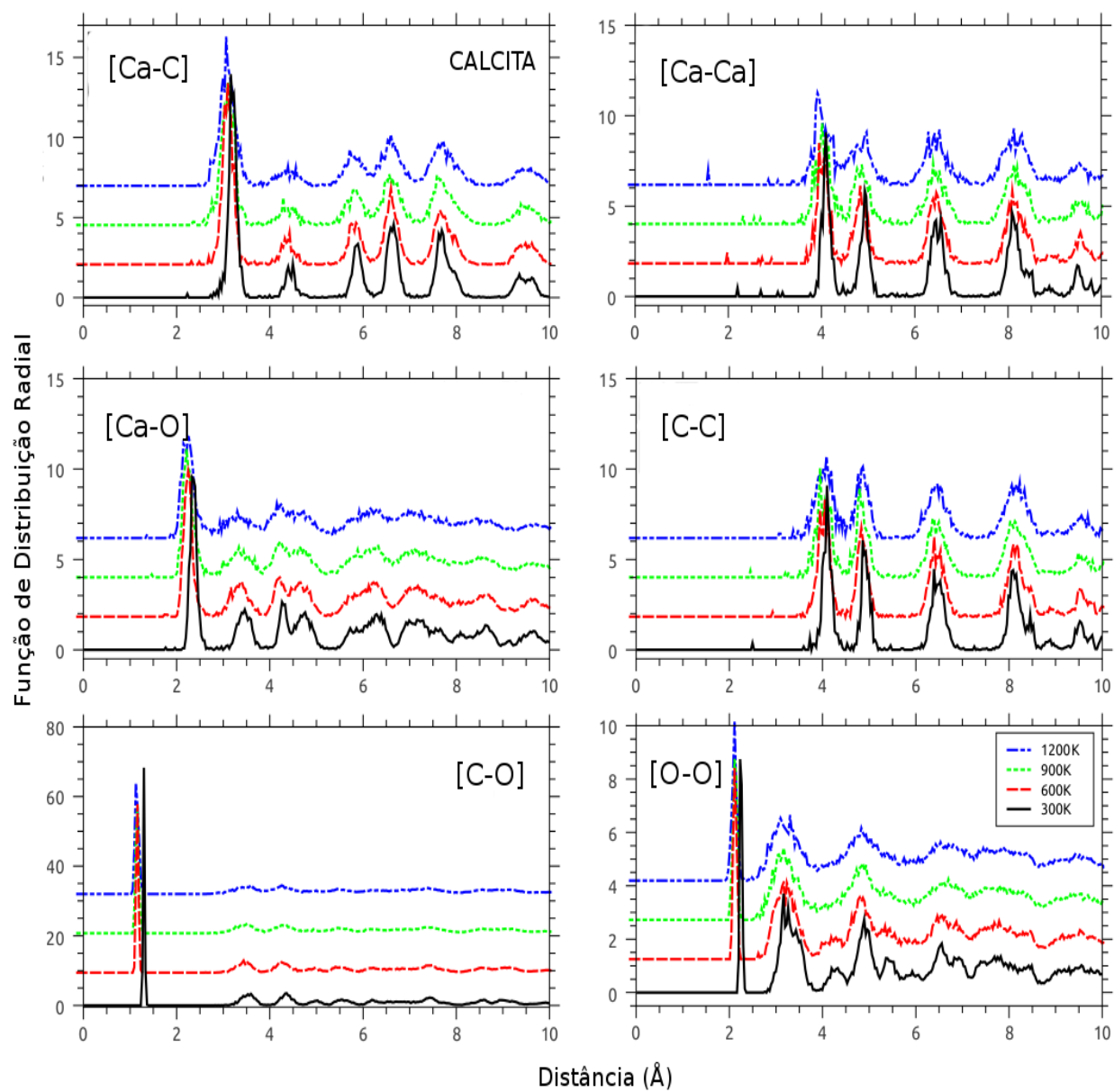


Figura 3.10 – Funções de distribuição radial para estrutura da calcita em função da temperatura e a pressão de 1atm.

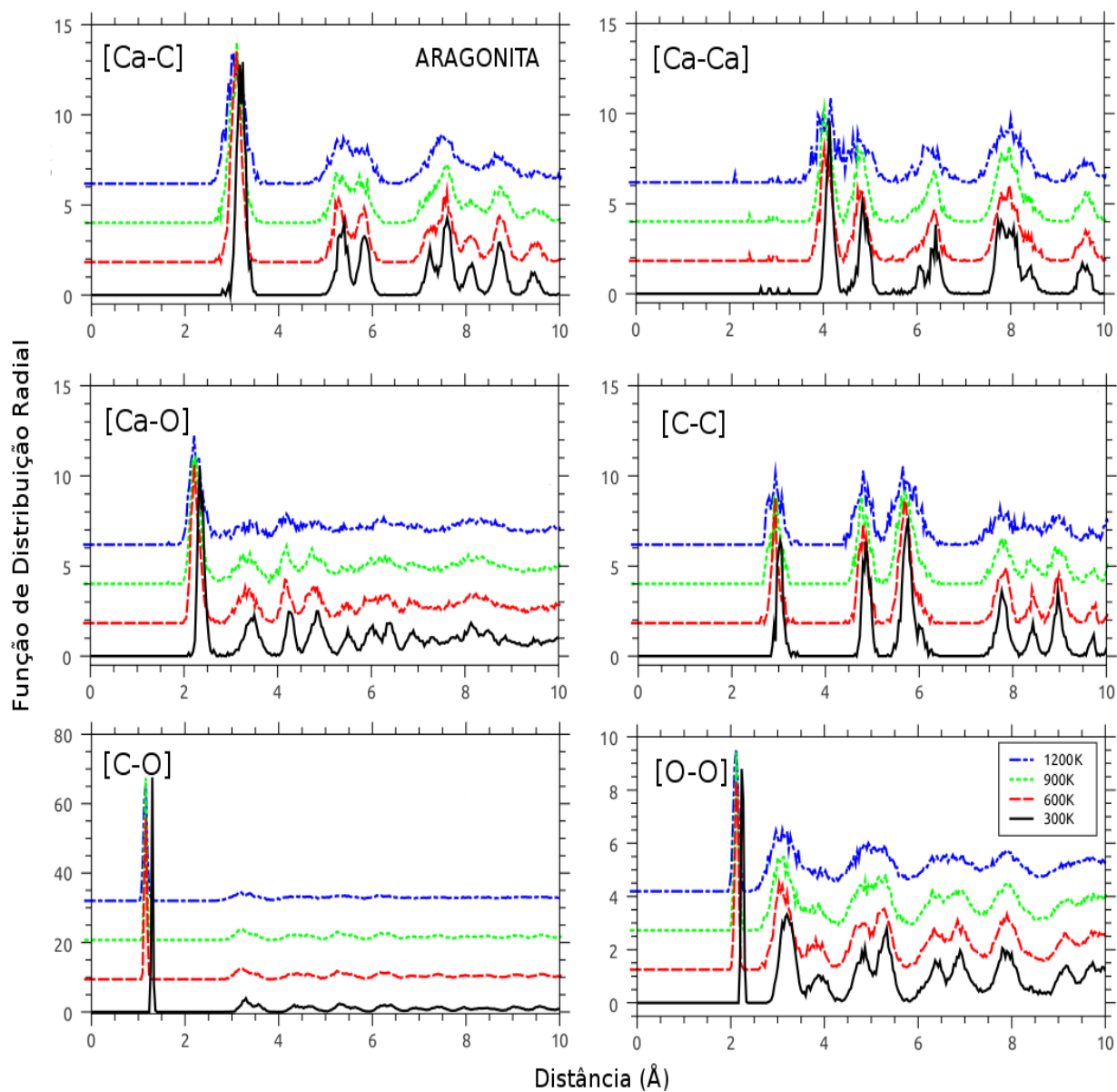


Figura 3.11 – Funções de distribuição radial para a estrutura da aragonita em função da temperatura e a pressão de 1atm.

Ao compararmos as distâncias entre os átomos, principalmente entre os átomos de carbono, fica evidente que há uma mudança estrutural nos polimorfos do carbonato de cálcio,

indicando possível uma aproximação entre os íons de cálcio e os grupos carbonatos durante a transição, fato comprovado experimentalmente.

Devemos notar também que para todas as estruturas investigadas o grupo carbonato, $(\text{CO}_3)^{2+}$, permanece planar e as distâncias entre as ligações C-O e O-O não se alteram consideravelmente, outra boa indicação da transferabilidade do nosso novo potencial, pois garante a reprodução das propriedades estruturais do grupo carbonato. As distâncias existentes entre os primeiros vizinhos para as interações entre os átomos de Ca-C e Ca-O também nos dão uma importante indicação da localização média dos íons Ca^{2+} relativos às ligações entre C-O do grupo carbonato. Na figura 3.13 apresentamos uma comparação entre as RDF da calcita e aragonita.

	Calcita		Aragonita	
	Exp. [79]	Novo Pot.	Exp. [80]	Novo Pot.
O-O	2.220	2.250	2.082	2.101
C-O	1.312	1.310	1.285	1.277
Ca-O	2.360	2.340	2.526	2.505
Ca-C	-	3.302	-	2.987
C-C	-	4.003	-	2.876
Ca-Ca	-	4.050	-	4.003

Tabela 3.6 – Comparação entre algumas distâncias interatômicas (em angstroms) para as estruturas da calcita e da aragonita simuladas e na sua forma cristalina a temperatura de 300K e 1atm.

As estruturas da calcita e magnesita têm praticamente a mesma estrutura cristalina, a qual é delimitada por planos alternados de íons alcalino-terrosos Ca^{2+} ou Mg^{2+} , ligados aos grupos carbonato perpendiculares a um eixo triplo, seguindo uma sequência de empilhamento cúbico. Já

a estrutura da dolomite está intimamente relacionada com a da calcita. Porém, a principal diferença é que os planos de cátions são alternadamente ocupados pelos íons Mg^{2+} e Ca^{2+} , fazendo com que a sua estrutura ainda seja simétrica, porém ligeiramente distorcida em relação às outras. A diferença entre as simetrias local e molecular da calcita é a própria orientação dos átomos de cálcio, que são duplamente coordenados com os átomos de oxigênio e se encontram num plano oblíquo em relação ao plano molecular. A principal diferença entre as simetrias da dolomita e calcita é a substituição do átomo de Mg por átomos de Ca.

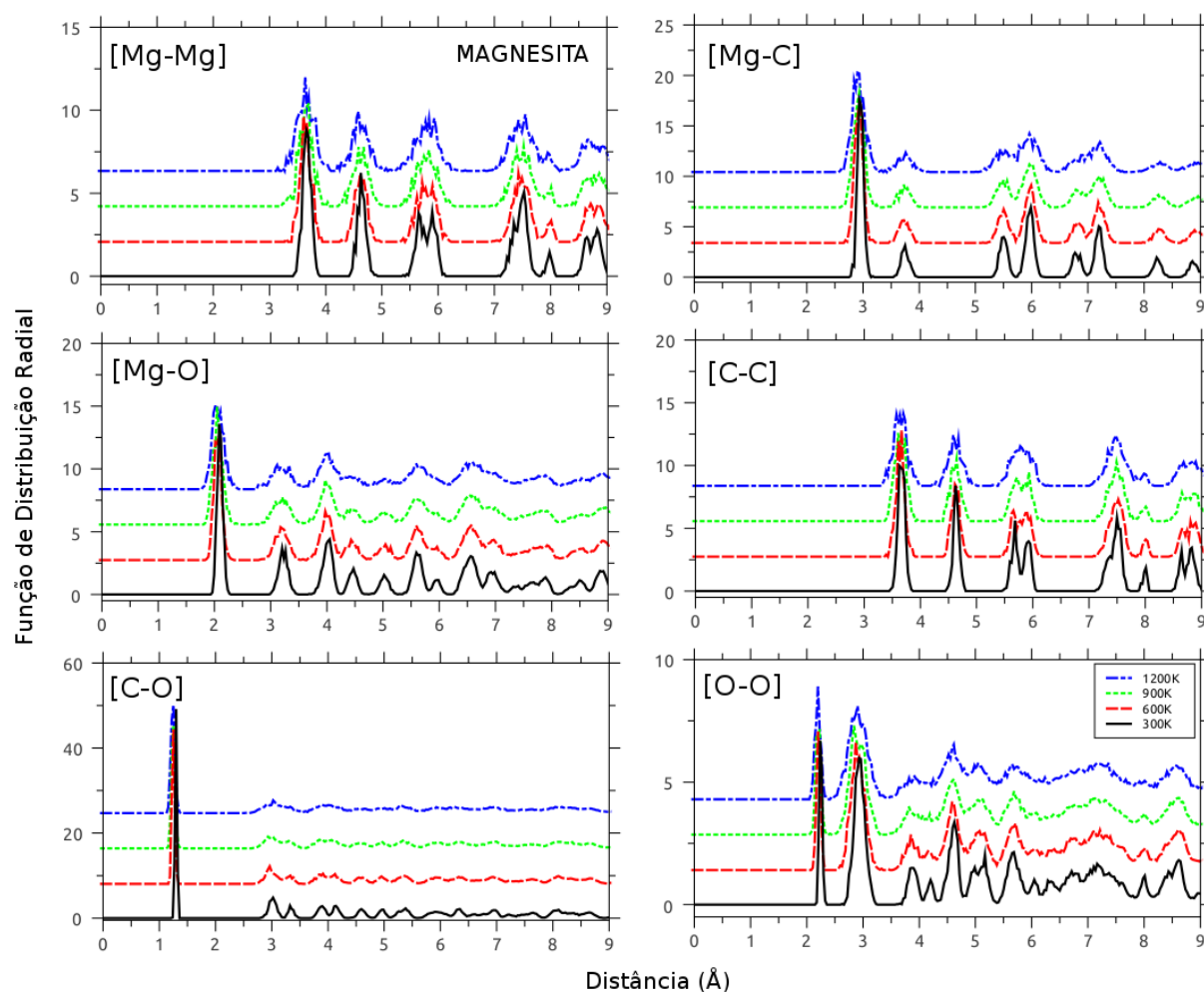


Figura 3.12 – Funções de distribuição radial para a estrutura da magnesita em função da temperatura e a pressão de 1atm..

	Magnesita		Dolomita	
	Exp. [81]	Novo Pot.	Exp. [82]	Novo Pot.
C-O	1.288	1.2855	1.2858	1.2870
Ca-O	-	-	2.3816	2.4133
Mg-O	2.1018	2.1243	2.0821	2.1038

Tabela 3.7 – Comparação entre algumas distâncias interatômicas (em angstroms) para as estruturas da magnesita e dolomita simuladas e na sua forma cristalina a temperatura de 300K e 1atm.

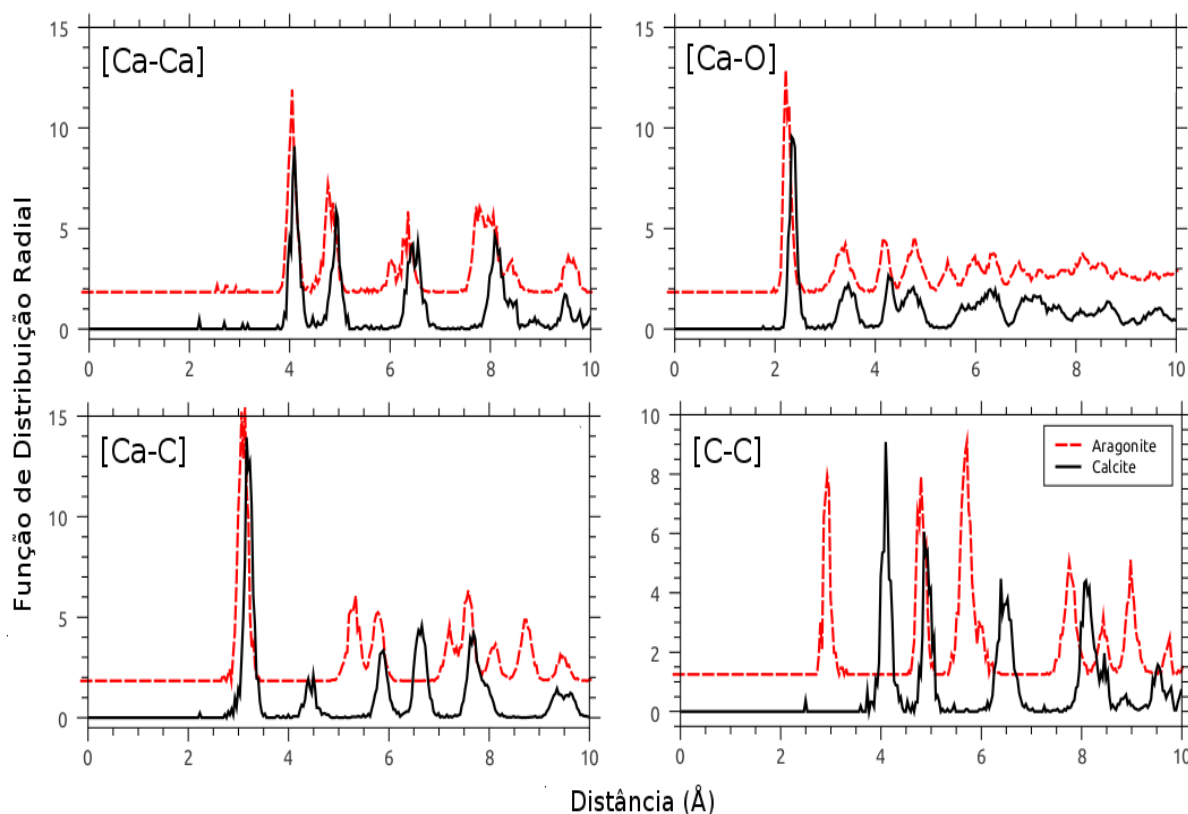


Figura 3.13 – Comparação entre as RDF da calcita e aragonita

As RDF para a magnesita e dolomita mostram que as distâncias entre os átomos C-O e O-O permanecem próximas aos valores encontrados para calcita e aragonita, indicando que não há mudança nas ligações do grupo carbonato. Porém como o raio iônico dos íons Mg^{2+} é menor do que os de Ca^{2+} há uma sensível diminuição das distâncias das ligações atômicas, que podem ser

vistas nas tabelas 3.6 e 3.7 para as interações de Mg-O e Mg-C. Por fim, comparamos as distâncias entre os átomos de C-C para todas estruturas afim de garantir que o potencial esteja reproduzindo corretamente essa variação dado a diferença de tamanho entre os íons formadores das estruturas conforme podemos ver na figura 3.14.

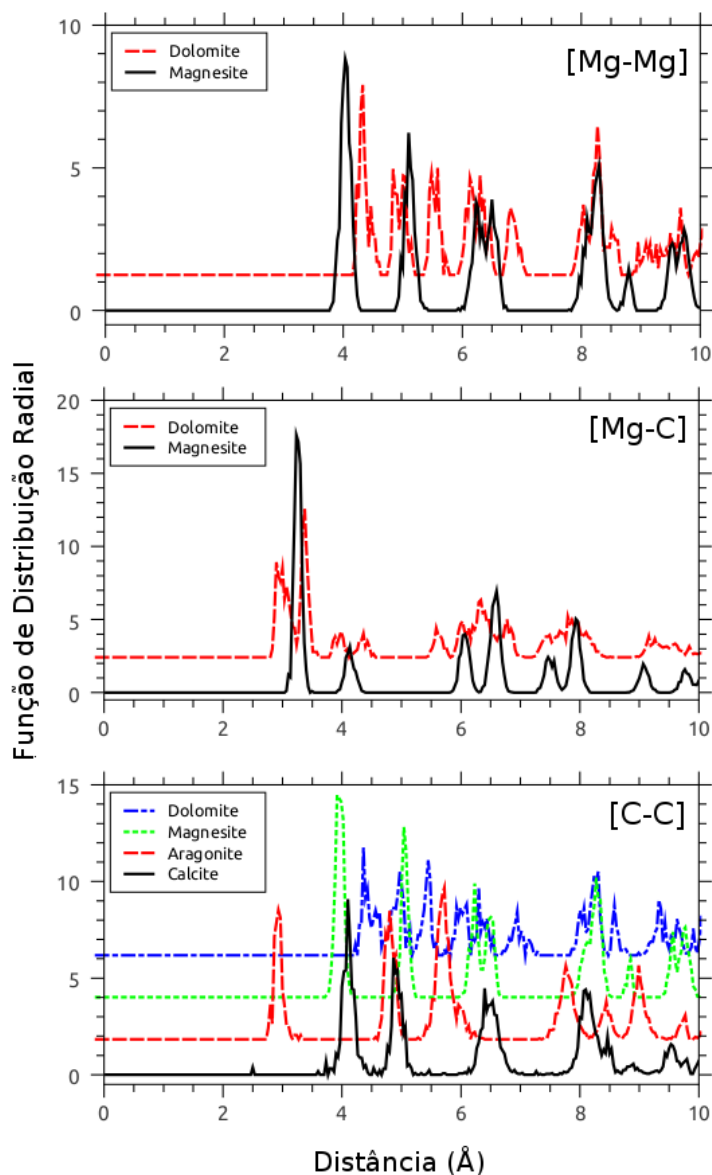


Figura 3.14 – Comparação entre as RDF: (a) da distancia entre os átomos de Mg-Mg entre a dolomita e a magnesita; (b) entre os átomos Mg-C; (C) comparação entre as distâncias dos átomos de C-C para todas as estruturas.

CAPÍTULO 4

UM NOVO POTENCIAL POLARIZÁVEL PARA O CO₂

4.1 – INTRODUÇÃO

4.1.1 – Por que o dióxido de carbono?

Com características próximas à da água (H₂O), o dióxido de carbono (CO₂) é considerado um dos fluídos mais importantes nos processos biológicos, químicos e geoquímicos da maioria dos sistemas planetários conhecidos. Conhecer as propriedades termodinâmicas, dinâmicas do dióxido de carbono a nível molecular seria um passo fundamental para melhorar o entendimento dos mecanismos que envolvem diversas áreas do conhecimento.

Assim como no caso dos carbonatos, uma boa descrição das propriedades termodinâmicas, como as relações de pressão-volume-temperatura e o comportamento em condições extremas de pressão e temperatura, é fundamental para a interpretação de vários processos geoquímicos relativos à evolução da Terra e de outros planetas. Como por exemplo, as estruturas de gelos formados por multicomponentes, (H₂O, CO₂, CO, CH₄ e outras partículas em menores proporções), que tem um fator crucial nos processos de caracterização da origem, evolução e estabilidade de algumas superfícies planetárias e também de outros objetos celestes [82,83].

A importância de se criar um novo potencial para o dióxido de carbono, especificamente no caso do nosso trabalho, foi na tentativa de descrever e estudar a estabilidade da magnesita à

partir da mesma metodologia que usamos para reproduzir a transição da calcita para a aragonita e a dissolução da dolomita a partir do novo potencial polarizável criado para os carbonatos, veja o capítulo anterior (3). Ao criarmos o novo potencial polarizável para o CO_2 , com a intenção de manter a compatibilidade entre os potenciais já criados para os carbonatos e o código usado na dinâmica molecular, utilizamos a mesma forma funcional de Morse-Stretch (eq. 4.3).

4.1.2 – A evolução da modelagem computacional do CO_2

Muitos esforços foram feitos no sentido de se estudar as propriedades do CO_2 em suas diferentes fases [83]. Entretanto, a base de dados experimentais compiladas em sua grande maioria só consegue reproduzir situações limitadas do comportamento real do CO_2 em condições de extrema pressão e temperatura. Na intenção de se interpolar e extrapolar os dados existentes, em teoria foram criadas diversas equações de estado (EOS), que com algumas calibrações em seus parâmetros, eram capazes de reproduzir dados experimentais. Porém, qualquer tentativa de reproduzir o comportamento fora do escopo experimental era limitada, não permitindo a transferabilidade entre as diversas fases conhecidas do dióxido de carbono.

Com o notável desenvolvimento de novos códigos e o avanço dos recursos computacionais disponíveis, as simulações de dinâmica molecular se tornaram ferramentas importantes na predição de propriedades físicas e químicas de diversos materiais. A grande vantagem é que as simulações de dinâmica molecular tendem a reproduzir melhor as propriedades termodinâmicas do que os modelos baseados diretamente nas EOS [83,84]. Através de uma simulação de dinâmica molecular podemos investigar propriedades microscópicas que geralmente são difíceis de observar experimentalmente. Concluindo que simulações podem ser usadas como uma versátil ferramenta na predição de várias propriedades termodinâmicas e

estruturais de diversos sistemas, atuando como uma importante ligação entre os experimentos e o conhecimento teórico [85].

Sabemos que conseguir reproduzir com precisão as forças atuantes nos sistemas é um dos fatores mais importantes para se determinar a qualidade de uma simulação de dinâmica molecular. É fato, que a falta de potenciais interatômicos que consigam reproduzir apropriadamente o dióxido de carbono em condições de altas pressões e temperaturas, seja a maior barreira na aplicação plena das metodologias em simulações atomísticas para resolução dos problemas de interesse industrial e geoquímico [86].

Infelizmente, mesmo com um número considerável de modelos propostos na literatura para o CO₂ [82-87], nenhum deles consegue reproduzir corretamente o completo comportamento destes sistemas em condições de altas pressões e temperaturas. Dentre alguns dos modelos mais utilizados, destacamos o EPM2 (*extended primitive model*) que consegue reproduzir acuradamente as coexistências de fases do CO₂ [88]. Destacamos também, o modelo proposto por Errington [89], o qual consegue reproduzir de maneira aceitável o comportamento do CO₂ em algumas condições específicas na região das altas pressões e temperaturas, mesmo não conseguindo descrever completamente o equilíbrio de fases próximo do ponto crítico.

4.1.3 – Uma breve descrição dos modelos já existentes

Uma das primeiras e mais simples descrições para o CO₂ baseia-se no modelo de íons rígidos, onde apenas as interações de curto alcance são consideradas. Este tipo de modelo tem a grande vantagem de aliar a sua eficiência computacional com a fácil parametrização [90]. Entretanto, a transferabilidade deste tipo de potenciais é muito limitada, não possuindo a capacidade de prover nenhuma informação estrutural microscópica sobre as distribuições angulares do sistema.

Consequentemente, os modelos que usam as interações locais (*site-site*) são os mais populares na literatura. Estes modelos de potencial designam centros de interação entre os três átomos que compõe o dióxido de carbono na intenção de reproduzir a típica forma anarmônica do sistema [90, 91,92,93].

Os resultados recentes obtidos com os potenciais derivados de simulações *ab-initio* se mostraram promissores quanto à otimização dos antigos resultados dos potenciais rígidos, porém ainda requerem estudos no sentido de esclarecer algumas incertezas frente aos resultados calculados [94]. Entre alguns destes modelos, destacamos o modelo proposto por Murthy, Singer e McDonald [91,93], (MSM), pois consegue reproduzir com precisão várias propriedades do CO₂. Porém, o modelo MSM não consegue descrever corretamente o equilíbrio das fases vapor-líquido além de não fornecer nenhuma melhora na descrição das propriedades volumétricas da fase líquida. Todos os modelos rígidos discutidos até agora tem o ângulo oxigênio-carbono-oxigênio fixo em 180 graus e não permitem a polarização dos átomos de oxigênio. A função que define este tipo de potencial geralmente é formulada como uma somatória das interações de curto alcance sobre os três átomos que compõe a molécula, mais a somatória das interações Coulômbicas entre suas próprias cargas. Todas as interações de curto alcance destes potenciais são calculadas por meio de uma função de Lennard-Jones:

$$U_{short}^{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4.1)$$

enquanto o modelo de Errington [6] adota uma função mais complexa do tipo de Buckingham:

$$U_{short}^{Buck}(r_{ij}) = \frac{\varepsilon_{ij}}{1-6/\alpha} \left[\frac{6}{\alpha} \exp(\alpha \left[1 - \frac{r_{ij}}{r_m} \right]) - \left(\frac{r_m}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4.2)$$

onde ε_{ij} representa a profundidade da função para as interações de curto alcance, σ_{ij} representa o diâmetro do núcleo para o potencial de Lennard-Jones, r_m e α representam os parâmetros para o potencial de Buckingham.

Para garantir que o novo potencial polarizável para o CO₂ seja compatível com os potenciais já criados para os carbonatos escolhemos a mesma forma funcional de Morse-Stretch, porém com o segundo termo da equação duplicado, para representar as interações de curto alcance sejam elas intra ou intermoleculares.

$$U_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + D_{ij} \left[e^{\gamma_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} \right)} - 2e^{\frac{\gamma_{ij}}{2} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} \right)} \right] - \\ - E_{ij} \left[e^{\gamma_{ij}^1 \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_{ij}^1} \right)} - 2e^{\frac{\gamma_{ij}^1}{2} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_{ij}^1} \right)} \right] \quad (4.3)$$

onde $r_{ij} = |r_i - r_j|$ representam as distâncias entre os íons i e j, enquanto $q_i, q_j, D_{ij}, \gamma_{ij}$ e r_{ij}^0 são parâmetros específicos para cada par de íons i e j. Consideramos D_{ij} o parâmetro diretamente responsável por definir a “profundidade” do potencial, γ_{ij} e r_{ij}^0 controlam a parte anarmônica, sendo responsáveis pelo ajuste fino no processo de parametrização. Os efeitos de polarização dos dipolos entre os íons de oxigênio foram incorporados ao potencial como também os efeitos dos dipolos efetivos induzidos pelas forças de curto alcance entre os íons como já descrito no capítulo 2.

4.2 – DETALHES DAS SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS

4.2.1 – Os cálculos de dinâmica clássica

Todas as simulações de dinâmica clássica foram executadas com o código ASAP [33], para as simulações com o CO₂ usamos o um tempo de integração de 0,72fs sob condições

periódicas de contorno e um termostato de Nose-Hoover [60]. No caso do gelo seco (dry-ice) criamos células com 96 átomos [2x2x2] para o processo de parametrização e supercélulas com 768 átomos [4x4x4], para o caso do CO₂ na fase líquida, criamos células com 126 átomos para o processo de parametrização e supercélulas com 810 átomos para os cálculos das propriedades estruturais, veja a figura (4.1) abaixo.

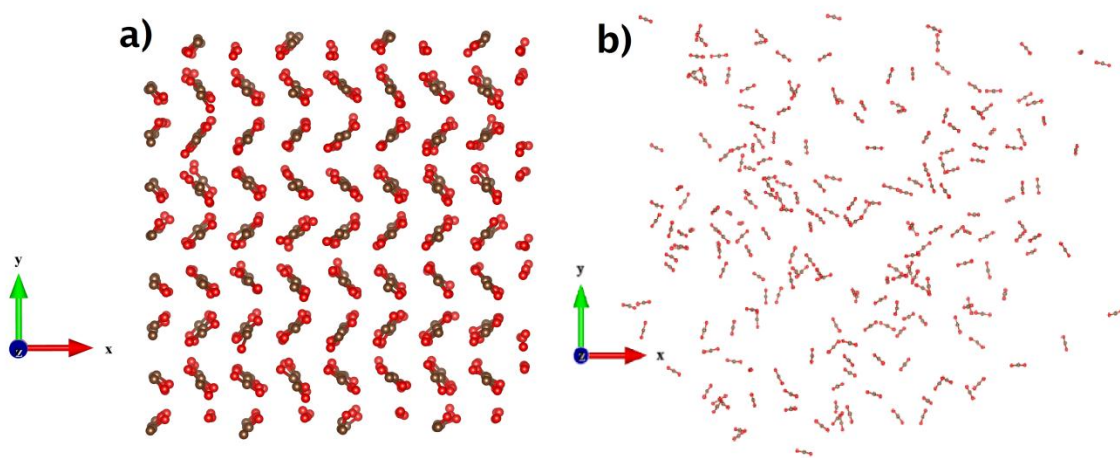


Figura 4.1 – Representação gráfica das células computacionais utilizadas para representar o CO₂. (as esferas escuras representam os átomos de carbono e as mais claras os átomos de oxigênio) a) supercélula com 768 átomos para o CO₂ na fase de gelo seco; b) supercélula do CO₂ na fase líquida com 810 átomos.

Primeiramente fizemos uma simulação NVT curta para equilibrar os sistemas em temperaturas médias de 50K e 300K partindo da estrutura de gelo seco do CO₂. A partir da última configuração da primeira simulação executamos uma dinâmica NPT na mesma temperatura de 50K e 300K até a equilibração do volume e da densidade do sistema e por fim realizamos uma dinâmica longa no *ensemble* isobárico-isotérmico (NPT). Apresentamos nas

figuras abaixo representações gráficas das células unitárias utilizadas na parametrização do potencial e as supercélulas criadas para os cálculos estruturais.

4.2.2 – Os cálculos de primeiros princípios

Efetuamos cálculos auto consistentes eletrônicos para as diferentes geometrias obtidas para o CO₂ líquido e o gelo seco, escolhemos em média 10 geometrias por ciclo de minimização, as mais separadas possíveis, contendo cada uma 96 átomos por célula unitária. Como no caso dos carbonatos coletamos as energias, forças, estresses, posições atômicas e a célula computacional de cada cálculo *ab-initio* para cada configuração diferente. Todos os cálculos foram executados com base na Teoria do Funcional da Densidade [40-42] utilizando o código Quantum Espresso [47]. Foi usada uma parametrização de Perdew e Wang (PW91) [48,49] para o funcional de troca e correlação em conjunto com uma aproximação generalizada de gradientes (GGA) [49]. Usamos o ponto gama na amostragem da zona de Brillouin, definimos a energia de corte para ondas planas em 36Ry afim de garantir a convergência das forças e consequentemente a eficiência do novo potencial.

4.3 – O NOVO POTENCIAL POLARIZÁVEL PARA O CO₂

4.3.1 – O processo de parametrização

Iniciamos o processo de parametrização escolhendo 10 configurações instantâneas diferentes, as mais separadas possíveis, retiradas de um cálculo BOMD a 200K e 1atm para o CO₂ na sua fase líquida. Da mesma maneira, que no processo de parametrização dos carbonatos, não utilizamos diretamente as informações sobre energias, estresses e forças obtidas com a

dinâmica molecular *ab-initio*, pois o banho térmico utilizado no cálculo poderia influenciar na qualidade destes valores. Fizemos então os cálculos de ondas planas com cada geometria escolhida e pegamos as informações corretas sobre as forças, estresses, energias, posições e célula unitária para serem utilizadas no processo de parametrização. Começamos a minimização utilizando os mesmos parâmetros para o grupo carbonato (CO_3)²⁺ encontrados para o potencial dos carbonatos. Para monitorarmos o processo de minimização, comparamos as distribuições entre as forças obtidas dos cálculos *ab-initio* e as calculadas instantaneamente com o novo potencial clássico para cada novo ciclo de minimização:

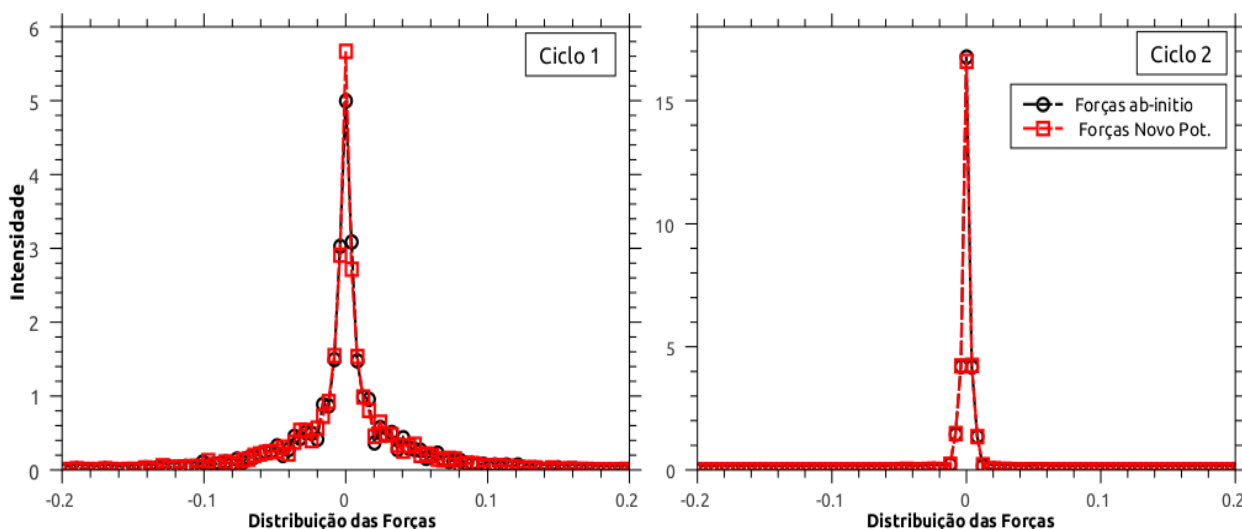


Figura 4.2 – Gráfico da distribuição das forças *ab-initio* e calculadas a partir do potencial clássico para os ciclos de minimizações para o dióxido de carbono. (a) primeiro ciclo (somente o CO_2 na fase líquida); (b) ciclo final (com a inclusão das configurações do gelo seco).

No caso do CO_2 , a minimização ocorreu quase que automaticamente, pois já havíamos conseguido um excelente conjunto de parâmetros que descrevem o grupo carbonato (CO_3)²⁺.

Seguindo a mesma metodologia apresentada no capítulo 2, após sucessivas minimizações os valores dos erros percentuais para as forças, estresses e energia entre os valores ab-initio e os do novo potencial clássico convergiram para valores da ordem de:

[CO₂] Dióxido de Carbono → $\Delta F = 0.08$, $\Delta S = 0.06$ e $\Delta E = 0.06$;

Apresentamos na tabela 4.1 os valores ótimos encontrados para os parâmetros do novo potencial polarizável para o dióxido de carbono:

q_c 0.68	q_o -0,34		
	C-C	C-O	O-O
D	0.06355	0.100297	-94.1871
γ_0	19.6672	10.1114	7.99321
R_0	5.3439	2.0416	1.44396
E	0.000050	0.001011	-16.3101
γ_1	10.0113	10.0888	7.0558
R_1	9.9879	2.00727	0.99985
α			8.2982
B_{pol}		4.2989	1495.76
C_{pol}		-8.6651	1341.14

Tabela 4.1 – Parâmetros ótimos para o novo potencial (em unidades atômicas)

4.4 – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Para verificar a eficiência do novo potencial, calculamos algumas propriedades estruturais do dióxido de carbono. As dinâmicas moleculares clássicas com o novo potencial foram calculadas à pressão atmosférica para a fase gasosa do CO₂ e a 10 GPa para o gelo seco, por um tempo de aproximadamente 1ps para cada fase. Apresentamos nas figuras abaixo as distribuições radiais de pares (RDF) para o gelo seco e para fase gasosa do CO₂.

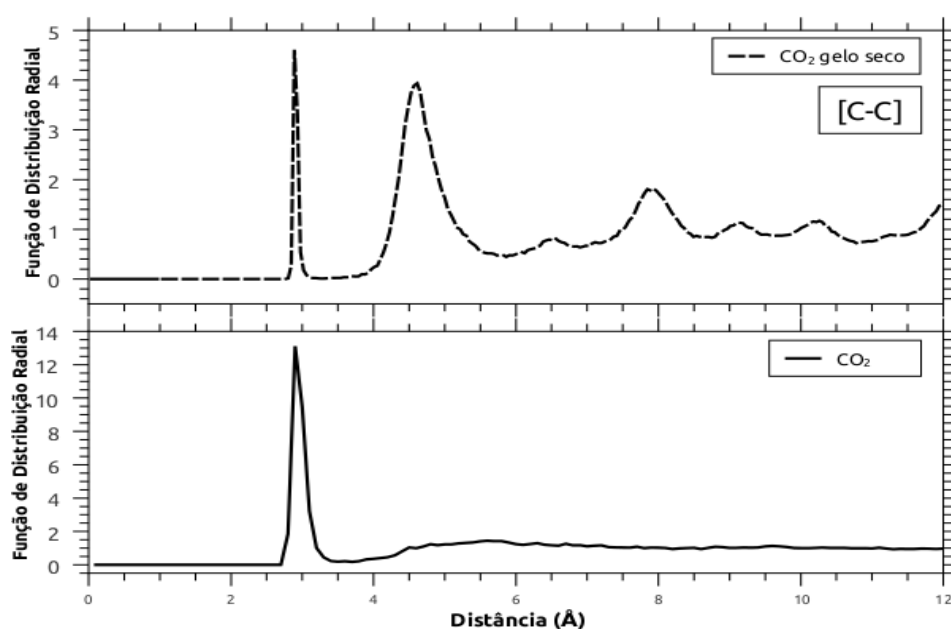


Figura 4.3 – Funções de distribuição radial para a interação entre os átomos de carbono (C-C) para as estruturas: (a) dióxido de carbono na fase sólida; (b) dióxido de carbono na fase líquida.

Na figura acima (4.3), a posição do primeiro pico nos gráficos das $g(r)$ representam os vizinhos mais próximos entre os átomos de C – C, para o gelo seco essa distância fica em torno de 2,89Å, já para o CO₂ líquido esta distância aumenta para 3,12Å.

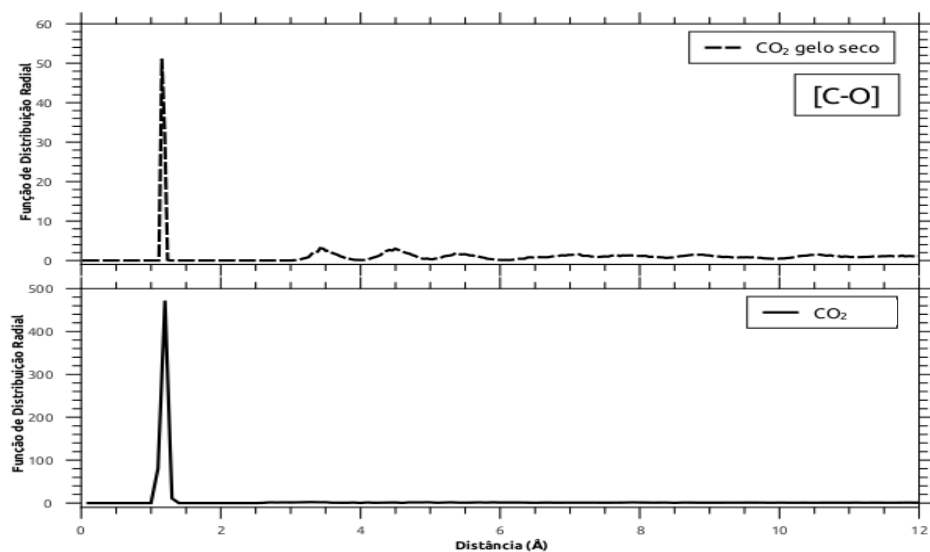


Figura 4.4 – Funções de distribuição radial para a interação entre os átomos de carbono e oxigênio (C-O) para as estruturas: (a) dióxido de carbono na fase sólida; (b) dióxido de carbono na fase líquida.

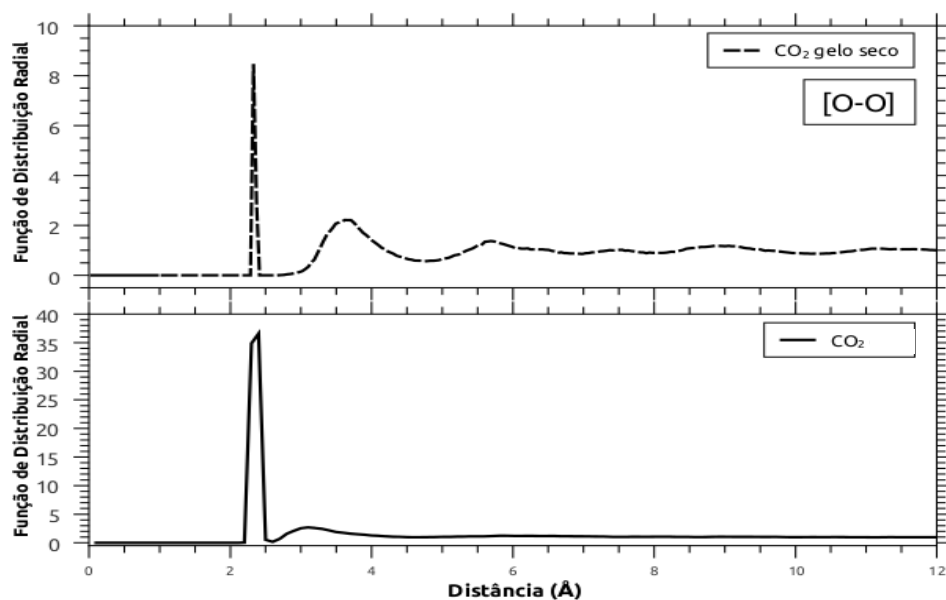


Figura 4.5 – Funções de distribuição radial para a interação entre os átomos de oxigênio (O-O) para as estruturas: (a) dióxido de carbono na fase sólida; (b) dióxido de carbono na fase líquida.

A função de correlação intermolecular entre os pares, C–O, é apresentada na figura 4.4. A distribuição para o gelo seco exibe dois picos bem definidos, o primeiro em 1,4Å e o segundo em 3,5Å, respectivamente. O primeiro pico representa a vizinhança dos dois átomos de oxigênio da própria molécula de CO₂, enquanto o segundo aparece por causa dos primeiros vizinhos da molécula de CO₂, com quem partilha somente um átomo de oxigênio com o carbono da molécula central. Na representação para o CO₂ gasoso somente conseguimos observar um único pico, com praticamente a mesma distância obtida para o gelo seco, garantindo a qualidade na reprodução das diferentes fases do CO₂ pelo novo potencial.

A $g_{OO}(r)$ obtida para as fases de CO₂ (figura 4.5), exibe seu primeiro pico em 2,3Å para o gelo seco e 2,2Å para a fase líquida. Comparamos as distâncias interatômicas obtidas com o novo potencial com os valores obtidos para alguns dos principais potenciais encontrados na literatura, apresentados na tabela 4.2.

	d_{C-O} (Å)	q_C
MSM [90]	1.160	0.0595
EPM2 [91]	1.149	0.6512
TraPPE [92]	1.160	0.7000
Errington [93]	1.143	0.6466
Zhang <i>et.al.</i> [94]	1.163	0.5888
Novo Potencial	1.152	0.6800

Tabela 4.2 – Comparação das distâncias interatômicas e da carga atribuída aos átomos de carbono entre o novo potencial polarizável e os outros modelos de potencial para o CO₂.

Observamos para as duas fases estudadas do CO₂ uma estrutura de vizinhos próximos bem definidos por meio das funções de correlação de pares. A representação dos pares C–O,

exibe claramente três picos para a estrutura do gelo seco, o que permite interpretar o arranjo cristalino das moléculas em torno de uma molécula central de CO_2 no caso do gelo seco. Por fim, as distâncias intermoleculares entre os pares C–O foram comparadas com os valores obtidos por outros potenciais e mostraram estar coerentes, mostrando a capacidade do novo potencial em reproduzir diferentes fases do dióxido de carbono.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, apresentamos novos potenciais interatômicos polarizáveis para os sistemas baseados no grupo carbonato e para o CO_2 . Os novos potenciais foram desenvolvidos em conjunto com um rigoroso esquema de parametrizações a partir de cálculos ab-initio para as estruturas de calcita, dolomita, magnesita e aragonita e o CO_2 . A única parte empírica na construção do nosso potencial foi a escolha prévia da forma funcional do mesmo, que no nosso caso foi a de Morse-Stretch (veja a eq. 2.13), justificada por sua habilidade em descrever bem sistemas semi-iônicos, como no caso dos carbonatos, e ajustar corretamente a superfície de energia potencial dos cálculos ab-initio.

Mostramos no capítulo 2 que a forma escolhida para o potencial apresentada neste trabalho é capaz de descrever acuradamente as energias potenciais das diferentes fases dos sistemas estudados. As energias em função do parâmetro de rede foram calculadas para todas as estruturas indicando uma boa transferabilidade entre as diversas fases dos carbonatos de cálcio e magnésio.

Uma vez parametrizado de forma ótima, o potencial se mostrou capaz de reproduzir com acurácia as curvas de dispersão de fônons e a densidade vibracional de estados (VDOS) para os sistemas investigados. Consequentemente as equações de estado e algumas propriedades termodinâmicas como a entropia, capacidade térmica e energia livre também foram determinadas. Conseguimos descrever a transição da calcita em aragonita e também a dissociação da dolomita através da comparação de suas energias livres.

Leva-se uma grande vantagem quando comparamos o custo computacional dos cálculos feitos com o novo potencial polarizável com os de uma dinâmica molecular de primeiros princípios. Testes com o potencial em 16 processadores (2,5GHz cada processador) e 18Gbytes de memória RAM, demorou menos de 5 segundos para concluir 10 passos de uma dinâmica clássica, enquanto para o cálculo com a BOMD levamos quase 180 minutos para executarmos a mesma simulação de um sistema idêntico sob as mesmas condições.

Como perspectiva futura, esperamos que nosso trabalho sirva de ajuda na tarefa de obter novos potenciais interatômicos polarizáveis, como por exemplo, para as estruturas de H_2S , SO_2 , CaSO_3 e H_2O (em andamento). Para que em conjunto com os potenciais já desenvolvidos no nosso trabalho, e também com contribuições de trabalhos anteriores (SiO_2 , MgSiO_3 , MgO), sejamos capazes de descrever corretamente o comportamento das interações existentes entre a salmoura, óleo, gases e rochas num ambiente real com diferentes condições de pressão e temperatura semelhantes as que existem no pré-sal brasileiro.

REFERÊNCIAS

- [1] Leffler L., Pattarozzi R., Sterling G., *Deepwater Petroleum Exploration & Production: a nontechnical guide*, Pennwell. (2003).
- [2] PETROBRÁS, *Pré-Sal e Marco Regulatório de Exploração e Produção de Petróleo e Gás*. Rio de Janeiro, (2009).
- [3] Almeida E., *O setor de Petróleo está passando por sua maior transformação*. Petro&Química, 328, (2010).
- [4] Formigli J., *Pre-Salt Reservoirs Offshore Brazil: Perspectives and Challenges*. Energy Conference. Miami, (2007).
- [5] Sachsenhofer R., *Handbook of Petroleum Geology*. Mining University of Leoben. School of Petroleum Engineering, Leoben, (2009).
- [6] Kushiro I., Satake H., Akimoto S., *Carbonate-silicate reactions at high pressures and possible presence of dolomite and magnesite in the upper mantle*. Earth Planet Sci. Lett., 28, (1975).
- [7] Newton R., Sharp W., *Stability of forsterite + CO₂ and its bearing on the role of CO₂ in the mantle*. Earth Planet Sci. Lett., 26, (1975).
- [8] Canil D., Scarfe C., *Phase relations in peridotite + CO₂ systems to 12 GPa: Implications for the origin of kimberlite and carbonate stability in the Earth's upper mantle*. J. Geophys. Res., 95, (1990).
- [9] Martinez I., Chamorro-Perez, E., Matas J., Gillet P., Vidal G., *Experimental investigation of silicate-carbonate system at high pressure and high temperature*. J. Geophys. Res., 103, (1998).

- [10] Biellmann C., Gillet P., Guyot F., Peyronneau J., Reynard B., *Experimental evidence for carbonate stability in the Earth's lower mantle*. Earth Planet Sci. Lett., 118, (1993).
- [11] Aizenberg J., Lambert G., Weiner S., Addadi L. *Factors involved in the formation of amorphous and crystalline calcium carbonate: a study of an ascidian skeleton*. J. Am. Chem. Soc., 124, (2002).
- [12] Meldrum F., Hyde T., *Morphological influence of magnesium and organic additives on the precipitation of calcite*. Journal of Crystal Growth, 231, (2001).
- [13] Yang L., Zhang X., Liao Z., Guo Y., Hu Z., Cao Y., *Interfacial molecular recognition between polysaccharides and calcium carbonate during crystallization*. Inorganic Biochemistry, 97, (2003).
- [14] Calvert P., *Biomimetic mineralization: process and prospects*. Materials Science and Engineering, C1, (1994).
- [15] Mann S., *Molecular recognition in biomineralization*. Nature, 332, (1988).
- [16] Mann S., *Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic materials chemistry*. Nature, 365, (1993).
- [18] Chorkendorff J., Niemantsverdriet W., *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. Wiley-VCH – 2nd ed., (2007).
- [19] Banfield J., Navrotsky A., *Nanoparticles and the Environment*, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 44, (2001).
- [20] Baletto F., Ferrando R., *Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects*, Reviews of Modern Physics, 77, (2005).
- [21] Adebayo G., Liang Y., Miranda C., Scandolo S., *Infrared absorption of MgO at high pressures and temperatures: A molecular dynamic study*, J. Chem. Phys. 131, (2009).

- [22] Metin C., Miranda C., Nguyen Q., *Characterization and Modeling of Silica Nanoparticles Transport Flow for Enhanced Oil Recovery*, 11th International Conference on Advanced Materials, ICAM 2009 (2009).
- [23] Han B., Miranda C., Ceder G., *Effect of particle size and surface structure on adsorption of O and OH on Platinum nano particles*, Phys. Rev. B, 77, (2008).
- [24] Plihal M., *Lattice dynamics of crystals of the calcite structure II - Dispersion curve and phonon densities*. Phys. Stat. Sol., 56, (1973).
- [25] Catti M., Pavese A., Price G., *Thermodynamic properties of CaCO₃ calcite and aragonite: a quasi-harmonic calculation*. Phys. Chem. Mineral., 19, (1993).
- [26] Dove M., Winkler B., Leslie M., Harris M., Salje E., *A new interatomic potential model for calcite: applications to lattice dynamics studies, phase transition, and isotope fractionation.*, Amer. Mineral. 77, (1992).
- [27] Salje E., Viswanathan K., *The phase diagram calcite-aragonite as derived from crystallographic properties*. Mineral. Petrol. Contrib., 55, (1976).
- [29] Kieffer, S., *Thermodynamics and lattice vibrations of minerals. 3. Lattice dynamics and an approximation for minerals with application to simple substances and framework silicates*. Rev. Geophys. Space Phys. 17, (1979).
- [30] Gillet P., Guyot F., Malezieux J., *High-pressure and high-temperature Raman spectroscopy of Ca₂GeO₄ : some insights on anharmonicity*. Phys. Earth Planet. Intl. 58, (1989).
- [31] Gillet P., Le Cléach A., Madon M., *High-temperature Raman spectroscopy of the SiO₂ and GeO₂ polymorphs: anharmonicity and thermodynamic properties at high-temperature*. J. Geophys., 95, (1990).

- [32] Gillet P., Biellmann C., Reynard B., McMillan P., *Raman spectroscopic studies of carbonates Part I: High-pressure and high-temperature behaviour of calcite, magnesite, dolomite, aragonite*. Phys. Chem. Mineral, 20, (1993).
- [33] Guyot F., Wang Y., Gillet P., Ricard, Y., *Experimental measurements of high-pressure high-temperature volumes in olivines by synchrotron X-Ray diffraction, Comparison with quasi-harmonic computations.*, Phys. Earth Planet. Intl., (1996).
- [34] Liang Y., Miranda C., Scandolo S., *Infrared and Raman spectra of silica polymorphs from an ab-initio parametrized polarizable force field*, J. Chem. Phys. 125, (2006).
- [35] Tangney P., Scandolo S., *An ab-initio parameterised interatomic force field for silica*, J. Chem. Phys. 117, (2002).
- [36] Tangney P., *Improving molecular dynamics simulations of simple ionic systems*. Ph. D. Thesis, SISSA, Trieste (2002).
- [37] Ercolessi F., Adams J., *Interatomic Potentials from First-Principles Calculations: The Force-Matching Method*. Europhys. Lett. 26, (1994).
- [38] Laio A., Bernard S., Chiarotti G., Scandolo S., Tosatti E., *Physics of iron at Earth's core conditions* Science. 287, (2000).
- [39] Laio A., *Simulation of Iron at Earth's Core Conditions*. Ph.D Thesis, SISSA, Trieste (1999).
- [40] Hohenberg P., Kohn W., *Inhomogeneous Electron Gas* Phys. Rev., 136, (1964).
- [41] Kohn W., Sham L., *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev., 140, (1965).
- [42] Kohn W., *Electronic structure of matter-wave functions and density functionals*. Rev. Mod. Phys. 71, (1999).

- [43] Tuckerman M., *Ab initio molecular dynamics: basic concepts, current trends and novel applications*. J. Phys. B Condens. Matter, 14, (2002).
- [44] Schlegel H., *Ab-initio Molecular Dynamics with Born-Oppenheimer and Extended Lagrangian Methods Using Atom Centered Basis Functions*. Bull. Korean Chem. Soc., 24, 10, (2003).
- [45] Herbert J., Head-Gordon M., *Accuracy and limitations of second-order many-body perturbation theory for predicting vertical detachment energies of solvated-electron clusters*. Phys. Chem. Chem. Phys., 7, (2005).
- [46] Hutter J., *Introduction to Ab Initio Molecular Dynamics - Lecture Notes*. University of Zurich, (2002).
- [47] S. Scandolo, P. Giannozzi, C. Cavazzoni, S. de Gironcoli, A. Pasquarello, and S. Baroni., *First-principles codes for Computational Crystallography in the Quantum-ESPRESSO package*. Zeit. Krist., 220, 574 (2005).
- [48] Perdew J., Chevary J., Vosko S., Jackson K., Pederson M., Singh J., Fiolhais C., *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*. Phys. Rev. B, 46, 6671 (1992).
- [49] Perdew J., Burke K., Ernzerhof M., *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett., 77, (1996).
- [50] Monkhorst H., Pack J., *On Special Points for Brillouin Zone Integrations*. Phys. Rev. B, 13, (1976).
- [51] Gillet P., *Raman spectroscopy at high pressure and high temperature. Phase transitions and thermodynamic properties of minerals*. Phys. Chem. Minerals, 23, (1994).
- [52] Pavesi A., Catti M., Price G., Jackson R., *Interatomic potentials for CaCO₃ polymorphs (calcite and aragonite) fitted to elastic and vibrational data*. Phys Chem Miner., 19, (1992).

- [53] Pavese A, Catti M, Parker SC, *Modelling of the structural and elastic properties of calcite, CaCO_3* . Phys Chem Miner, 23, (1996).
- [54] Huang L., Kieffer J., *Anomalous thermomechanical properties and laser-induced densification of vitreous silica*. J. Chem. Phys., 118, (2003).
- [55] Wilson M., Madden P., Hemmati M., Angell C., *Polarization Effects, Network Dynamics, and the Infrared Spectrum of Amorphous SiO_2* . Phys. Rev. Lett., 77, (1996).
- [56] Wilson M., Madden P., *Polarization effects in ionic systems from first principles*. J. Phys. Condens. Matt., 5, (1993).
- [57] Liu Z., Sun X., Tan X., Yun Y., Yang X., *Structural and thermodynamic properties of MgSiO_3 perovskite under high pressure and high temperature*. Solid State Commun. 144, (2007).
- [58] Belonoshko A., Dubrovinsky L., *Molecular and lattice dynamics study of the MgO-SiO_2 system using a transferable interatomic potential*. Am. Mineral., 81,(1996).
- [59] Rappé A., Goddard III W., J. Phys. Chem., 95, (1991).
- [60] Aguado A., Bernasconi L., Madden P., *Interionic potentials from ab initio molecular dynamics: The alkaline earth oxides CaO , SrO , and BaO* . J. Chem. Phys. 118, (2003).
- [61] Aguado A., Madden P., Phys. Rev. B, 70, (2004).
- [62] Toukmaji A., Sagui C., Board J., Darden T., *Efficient particle-mesh Ewald based approach to fixed and induced dipolar interactions*. J. Chem. Phys., 113, (2000).
- [63] Sprik M., Klein M., *A polarizable model for water using distributed charge sites*. J. Chem. Phys., 89, 7556, (1998).
- [64] Car R., Parrinello M., *Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory*. Phys. Rev. Lett., 55, (1985).
- [65] Wilson M., Costa-Cabral B., Madden P., J. Chem. Phys., 100, 1227 (1996).

- [66] Fowler P., Madden P., *Fluctuating dipoles and polarizabilities in ionic materials: Calculations on LiF*. Phys. Rev. B, 31, (1985).
- [67] Togo A., Oba F., Tanaka I., *First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures*. Phys. Rev. B, 78, (2008).
- [68] Gonze X., Lee C., *Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory*. Phys. Rev. B, 55, (1997).
- [69] Swope W., Andersen H., Berens P., Wilson K., *A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters*. J. Chem. Phys., 76, (1982).
- [70] Anderson H., *Rattle: A "Velocity" Version of the Shake Algorithm for Molecular Dynamics*. J. Comput. Phys., (1983).
- [71] Mamat Y., *Molecular Dynamics Study of MgSiO₃ Perovskite in the Lower Mantle*. Diploma Thesis, ICPT, Trieste, (2010).
- [72] Frech R., Wang E., Bates J., *The IR and Raman-spectra of CaCO₃ ... Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Spectrochimica Acta, 36A, (1980).
- [73] White W., *The carbonate minerals*. Min. Society, (1974).
- [74] Nicola J., Scott J., Couto R., Correa M., *Raman spectra of dolomite [CaMg(CO₃)₂]*, Phys. Rev. B, 14, (1976).
- [75] Herman R., Bogdan C., Sommer A., Simpson D., *Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 41, (1987).
- [76] Bhagavantam S., Venkatarayudu T., *Theory of groups and its application to physical problems*. Academic Press, New York, (1969).
- [77] Sato K., Katsura T., *Experimental investigation on dolomite dissociation into aragonite + magnesite up to 8.5 GPa*. Earth and Planetary Science Letters, 184, (2001).