

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

**ESTUDO DE ESTRUTURAS PEROVSKITAS DO TIPO ABO_3
ATRAVÉS DE SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR**

ELIS LOPES SILVA ARAÚJO

Uberlândia - Minas Gerais, maio de 2025

ELIS LOPES SILVA ARAÚJO

**ESTUDO DE ESTRUTURAS PEROVSKITAS DO TIPO ABO_3 ATRAVÉS
DE SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao **Instituto de Física da Universidade
Federal de Uberlândia** como requisito parcial
à obtenção do título de **Bacharel em Física**.

Orientadora:

Prof.^a Dra. Daiane Damasceno Borges

Uberlândia - Minas Gerais, maio de 2025

ELIS LOPES SILVA ARAÚJO

**ESTUDO DE ESTRUTURAS PEROVSKITAS DO TIPO ABO_3 ATRAVÉS
DE SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao **Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia** como requisito parcial à obtenção do título de **Bacharel em Física**.

Data de aprovação:

09/05/2025

Banca Examinadora:

Prof.^a Dra. Daiane Damasceno Borges

Instituto de Física - UFU

Prof. Dr. Gustavo Foresto Brito de Almeida

Instituto de Física - UFU

Prof. Dr. Augusto Miguel Alcalde Milla

Instituto de Física - UFU

AGRADECIMENTOS

Gostaria de iniciar a seção de agradecimentos citando minha orientadora, professora dr^a. Daiane Damasceno, que me auxiliou em todas as etapas e foi de extrema importância para obter tantos aprendizados ao longo do trabalho. Gostaria também de agradecer ao dr. Nathan Rabelo Martins por toda ajuda e inúmeras reuniões que foram essenciais para a execução deste trabalho. Por fim, gostaria de agradecer aos meus pais Dayane e Hugo, por possibilitarem que eu me dedicasse aos estudos e me tornasse a pessoa que sou hoje.

“A fórmula matemática é uma regressão conscientemente manipulada, como já o era o rito mágico; é a mais sublime modalidade do mimetismo.”

Adorno & Horkheimer, Dialética do Esclarecimento

RESUMO

Avanços tecnológicos na computação, bem como melhorias nos algoritmos de programas no escopo da física computacional, têm possibilitado a aplicação de simulações computacionais que impulsionam a descoberta e análise de materiais. Entre os avanços computacionais mais significativos está o método de simulações de Dinâmica Molecular (MD), onde a estrutura e comportamento do material sob diferentes condições termodinâmicas podem ser investigadas. Na última década, as cerâmicas do tipo perovskitas têm sido intensamente estudadas por serem materiais promissores para a fabricação de células fotovoltaicas. Além da aplicação em energia solar, elas vêm se destacando também na geração de outras energias mais limpas como as células a combustíveis do tipo SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*). Já a perovskita niobato de prata (AgNbO_3) se destaca para uso como material piezoelétrico em vários dispositivos eletrônicos, como capacitores e tomografia de ultrassom médica. Neste trabalho, buscamos explorar as simulações de Dinâmica Molecular como ferramenta para analisar propriedades estruturais, mecânicas e térmicas de estruturas perovskitas do tipo ABO_3 . Nos concentramos em diferentes simetrias da perovskita niobato de prata (AgNbO_3), para a qual obtivemos valores comparáveis aos valores de referência para propriedades estruturais como volume e parâmetros de rede, realizamos a análise da função de distribuição radial e angular, bem como cálculo do bulk modulus e coeficiente de expansão térmica. Para isso, foi definido o campo de força para reproduzir a estrutura ao utilizar o potencial de Buckingham+Coulomb juntamente com o modelo core-shell. Por fim, ainda buscou-se identificar transições de fase cristalina e ponto de fusão do material, mas não foi obtido sucesso. Desse modo, o trabalho visa pontuar a limitação do modelo adotado em não reproduzir as distorções estruturais devido aos efeitos de polarização e a natureza mista das ligações presentes no material, uma vez que não foi possível reproduzir adequadamente a estrutura estudada.

Palavras-chave: Dinâmica Molecular, niobato de prata, perovskitas, cerâmicas.

ABSTRACT

Technological advancements in computing, as well as improvements in program algorithms within the scope of computational physics, have enabled the application of computational simulations that drive the discovery and analysis of materials. Among the most significant computational advances is the Molecular Dynamics (MD) simulation method, where the structure and behavior of materials under different thermodynamic conditions can be investigated. In the last decade, perovskite-type ceramics have been intensely studied for being promising materials for the fabrication of photovoltaic cells. In addition to their application in solar energy, they have also stood out in the generation of other cleaner energies, such as SOFC-type fuel cells (*Solid Oxide Fuel Cell*). Silver niobate perovskite (AgNbO_3), on the other hand, stands out for its use as a piezoelectric material in various electronic devices, such as capacitors and medical ultrasound tomography. In this work, we seek to explore Molecular Dynamics simulations as a tool to analyze structural, mechanical, and thermal properties of ABO_3 -type perovskite structures. We focused on different symmetries of silver niobate perovskite (AgNbO_3), for which we obtained values comparable to reference values for structural properties such as volume and lattice parameters. We performed the analysis of the radial and angular distribution function, as well as the calculation of the bulk modulus and thermal expansion coefficient. For this, the force field was defined to reproduce the structure by using the Buckingham+Coulomb potential together with the core-shell model. Finally, we also sought to identify crystalline phase transitions and the melting point of the material, but without success. Thus, this work aims to highlight the limitations of the adopted model in not reproducing the structural distortions due to polarization effects and the mixed nature of the bonds present in the material, since it was not possible to adequately reproduce the studied structure.

Keywords: Molecular Dynamics, silver niobate, perovskites, ceramics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação dos potenciais de Coulomb (para interações de longo alcance) e Buckingham (para interações de curto alcance), bem como a combinação de ambos para uma descrição completa das interações interatômicas.	19
Figura 2.2 – Representação da estrutura geral das perovskitas na forma ABX_3	20
Figura 3.1 – Estruturas utilizadas como referência para montar os arquivos de entrada das simulações nas simetrias ortorrômbica ($Pb2_1m$ e $Pmc2_1$) e cúbica ($Pm\bar{3}m$).	24
Figura 3.2 – Comparação da energia entre as simetrias ortorrômbica ($Pb2_1m$ e $Pmc2_1$) e cúbica ($Pm\bar{3}m$).	25
Figura 3.3 – Comparação da função de distribuição radial (RDF) entre as estruturas de referência.	28
Figura 3.4 – Comparação da função de distribuição radial (RDF) entre as estruturas simuladas (MD) e de referência.	29
Figura 3.5 – Comparação da função de distribuição angular (ADF) entre as estruturas de referência.	30
Figura 3.6 – Comparação da função de distribuição angular (ADF) entre as estruturas simuladas (MD) e referência $Pm\bar{3}m$	31
Figura 3.7 – Comparação da estrutura $Pb2_1m$ antes e depois da simulação de dinâmica molecular.	31
Figura 3.8 – Comparação entre as estruturas simuladas (MD).	32
Figura 3.9 – Comparação da função de distribuição radial (RDF) em diferentes temperaturas para as estruturas simuladas nas simetrias cúbica e ortorrômbica.	33
Figura 3.10 – Análise do coeficiente de expansão térmica para a estrutura ortorrômbica.	34
Figura 3.11 – Análise do coeficiente de expansão térmica para a estrutura cúbica.	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Parâmetros do campo de força	22
Tabela 3.1 – Comparação de parâmetros estruturais	25
Tabela 3.2 – Cálculo do bulk modulus	26
Tabela 3.3 – Comparação da função de distribuição angular (ADF)	30
Tabela 3.4 – Cálculo do coeficiente de expansão térmica	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MD	Molecular Dynamics
DFT	Density Functional Theory
RDF	Radial Distribution Function
ADF	Angular Distribution Function
MP	Materials Project
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
GULP	General Utility Lattice Program
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
NPT	Ensemble Isobárico e Isotérmico
NVT	Ensemble Canônico
SOFC	Célula a Combustível de Óxido Sólido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	METODOLOGIA	14
2.1	Simulações de Dinâmica Molecular	14
2.1.1	O algoritmo	14
2.1.2	Análise de propriedades térmicas e estruturais	16
2.2	Simulando sólidos iônicos	17
2.2.1	Potenciais de interações interatômicas	17
2.2.2	A estrutura das perovskitas	20
2.2.3	Simulação do niobato de prata	21
3	RESULTADOS	23
3.1	Minimização da energia do sistema	23
3.2	Estrutura Cristalina	27
3.3	Propriedades térmicas	33
4	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	36
	REFERÊNCIAS	38
	ANEXO A – CÓDIGO UTILIZADO PARA DEFINIR O CAMPO DE FORÇA	41
	ANEXO B – COORDENADAS ATÔMICAS DAS ESTRUTURAS UTILIZADAS	42

1 INTRODUÇÃO

Materiais com propriedades antiferroelétricas a base de chumbo são amplamente utilizados para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos (TIAN et al., 2022), porém, com a demanda exorbitante imposta pela lógica do sistema atual é inevitável considerar as pressões ambientais associadas. Neste contexto, se inicia a busca por materiais livres de chumbo que tenham características e eficiência comparáveis para desempenhar tal papel fundamental. O niobato de prata (AgNbO_3) sob influência de fortes campos elétricos revelou uma histerese de dupla polarização, característica promissora para assumir esse papel em dispositivos de armazenamento e troca de energia (TIAN et al., 2022), além de aplicações em tecnologias de fotocatalise para produção de hidrogênio e quebra de poluentes na água (KATO et al., 2002), bem como tecnologias fotovoltaicas para aplicação em células solares de maior eficiência e baixo custo (HE et al., 2019).

Considerando as inúmeras aplicações possíveis para o niobato de prata, se faz necessário melhor entender a estrutura e propriedades do material, sendo as simulações de Dinâmica Molecular (MD) uma grande ferramenta para nos auxiliar à explorar essas características. Classificado como uma cerâmica do tipo perovskita, o niobato de prata (AgNbO_3) é um material oxigenado que obedece à uma fórmula geral ABO_3 , onde os sítios A e B são ocupados por cátions de diferentes tamanhos, sendo o sítio A frequentemente preenchido por elementos de terras raras ou alcalinos e o sítio B geralmente é ocupado por metais de transição. O sítio ocupado pelo oxigênio (abrigoando um ânion) pode ser ocupado também por outros elementos de pequeno raio iônico, como iodo ou flúor, por exemplo.

As perovskitas possuem diversas características como ferroeletricidade, ferromagnetismo, magnetoeletricidade, luminescência e supercondutividade, podendo se cristalizar assumindo diferentes simetrias, ortorrômbica, romboédrica, cúbica, tetragonal, entre outras. No caso do niobato de prata, investigações experimentais indicam ocorrência de inúmeras transições de fase entre as temperaturas de 70°C a 580°C . O material (AgNbO_3) transiciona entre diferentes configurações ortorrômbicas em menores temperaturas, passando por uma configuração tetragonal e posteriormente uma configuração cúbica a medida que a temperatura se eleva (TIAN et al., 2022).

Outra peculiaridade do niobato de prata está na possibilidade de transições de fase induzidas por campos elétricos. A estrutura apresenta diferentes comportamentos de polarização a medida que se altera a intensidade dos campos elétricos aos quais é submetida, revelando que o material em si poderia conter estados ferroelétricos e antiferroelétricos.

Todas essas características, aliadas ao fato de ser uma estrutura polimórfica com certo grau de heterogeneidade local, traz o niobato de prata para o centro de inúmeras investigações, incluindo pesquisas com introdução de defeitos e dopantes na estrutura do material para otimizar propriedades piezoelétricas e transporte iônico (JESUS et al.,

2022), (KUGANATHAN; CHRONEOS, 2020). Nesse contexto, o estudo das propriedades estruturais, mecânicas e térmicas da perovskita AgNbO_3 se torna de especial interesse para melhor manipularmos o material.

As simulações de Dinâmica Molecular surgem no contexto do avanço do poder computacional disponível para executar programas cada vez mais complexos, trazendo a possibilidade de analisar sistemas clássicos de múltiplos corpos, complementando as análises experimentais. Ao resolvermos as equações de movimento de Newton, o sistema evolui para o estado de equilíbrio termodinâmico e podemos obter as medições das propriedades de interesse ao descrevê-las como funções da posição e momento das partículas do sistema, dentro de determinado intervalo de tempo. Dessa maneira, as simulações permitem que analisemos as propriedades estruturais e de transporte com detalhes inalcançáveis pelos experimentos em laboratório.

Inicialmente, as simulações de Dinâmica Molecular (MD) eram aplicadas principalmente para estudo de sistemas líquidos, contudo, há um crescente interesse em utilizar MD para investigar sistemas sólidos, impulsionado pelos avanços na modelagem dos potenciais que descrevem as interações interatômicas. Os potenciais empíricos possuem fórmulas consideravelmente simples e são capazes de descrever as propriedades das interações interatômicas com baixo custo computacional. Assim, as simulações MD têm sido empregadas na investigação de sólidos iônicos, utilizando potenciais interatômicos como o potencial de Buckingham (BUCKINGHAM, 1938) e o modelo core-shell (DICK; OVERHAUSER, 1958) para representar adequadamente a polarizabilidade. Como os parâmetros dos potenciais podem ser ajustados para cada estrutura que se deseja simular, é possível garantir maior fidelidade na descrição das interações para reproduzir e analisar sistemas sólidos.

Como parte deste trabalho buscamos explorar o método de simulações de Dinâmica Molecular para análise de materiais do tipo perovskitas ABO_3 , em especial o niobato de prata (AgNbO_3). Pretende-se analisar a viabilidade do modelo utilizado para reproduzir as estruturas e investigar propriedades de interesse. Assim, poderemos consolidar um conhecimento básico em simulações dessa natureza, explorar potenciais utilizados para descrever as estruturas, entender melhor as diferentes simetrias, dentre outras análises que se revelarem interessantes.

Ao avançar pelas seções deste trabalho, o leitor encontrará na Seção 2 mais detalhes a cerca da metodologia empregada para reproduzir a estrutura utilizando MD, bem como a cerca dos cálculos utilizados para obtenção de propriedades estruturais e termodinâmicas. Na Seção 3 encontra-se maiores discussões a respeito do uso dos dados adquiridos para analisar o comportamento da estrutura e calcular propriedades de interesse, culminando na exibição dos resultados obtidos. Por fim, a Seção 4 faz o arremate final, trazendo uma visão geral do que foi apresentado, além de perspectivas para investigações futuras.

2 METODOLOGIA

2.1 SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR

As simulações de Dinâmica Molecular trazem a possibilidade de analisar sistemas clássicos de múltiplos corpos, complementando as análises experimentais. Nesta seção buscaremos entender como essas análises podem ser feitas, percorrendo sobre a ideia por trás do algoritmo e como ocorrem as previsões estatísticas sobre propriedades macroscópicas do sistema.

2.1.1 O algoritmo

Para entendermos melhor como se dão as simulações, é necessário entender as principais operações que compõem a estrutura dos algoritmos. Após introduzirmos os parâmetros que descrevem o campo de força do sistema, ocorre a inicialização para então podermos executar os cálculos das forças que atuam em cada partícula, bem como determinar a evolução temporal de suas posições através da integração das equações de movimento de Newton. Como saída, são geradas as trajetórias das partículas, que servem de base para o cálculo das médias estatísticas das propriedades de interesse. Abaixo entraremos em maior detalhe sobre as etapas principais que constituem o algoritmo ([FRENKEL; SMIT, 2002](#)).

- Inicialização

O processo de inicialização inclui a configuração completa do sistema, isso significa a definição das massas e cargas atômicas, das interações entre pares e tríades (como ligações químicas), além da especificação dos potenciais e seus respectivos parâmetros. Uma parte essencial consiste em definir as posições e velocidades iniciais de cada partícula do sistema.

Existem inúmeras maneiras de se posicionar inicialmente as partículas do seu sistema, de modo que irá depender da estrutura que se deseja simular. É importante se atentar no posicionamento para evitar sobreposições atômicas que elevarão a energia total do sistema a valores exorbitantes. Atualmente existem softwares como o Packmol ([MARTÍNEZ; MARTÍNEZ, 2003](#)) que já organizam as configurações iniciais de maneira aleatória, porém evitando sobreposições dos átomos.

No caso de sólidos cristalinos, como as perovskitas, a configuração inicial será a própria estrutura cristalina já conhecida. Existem diversas bases de dados especializadas em materiais onde é possível encontrar arquivos que contêm as estruturas, bem como outras informações a respeito do sólido estudado.

Em seguida, velocidades são geradas aleatoriamente e depois reescaladas para obter uma velocidade média condizente com a temperatura desejada. É importante definir condições de contorno periódicas (*periodic boundary conditions* - PBC) para analisar a fase de *bulk*, ou seja, sem os efeitos de borda. As PBC garantirão a replicação adequada da caixa periódica onde se define o sistema.

- Cálculo da força

O cálculo da força que atua sobre cada partícula do sistema é a parte que mais irá consumir tempo da simulação, sendo necessário pensar em técnicas de otimização para permitir que a simulação ocorra de maneira viável.

É preciso considerar a energia potencial de interação de cada partícula com as partículas vizinhas e, a partir disso, derivar a força de interação. O cálculo da força será realizado considerando todos os componentes do vetor que representa a distância entre o par de partículas, ou seja, o cálculo é feito para todas as dimensões.

$$\vec{F}_i = -\nabla_i(U_{ij}(r_1, r_2, \dots, r_N)) \quad (1)$$

onde $U_{ij}(r_1, r_2, \dots, r_N)$ é o potencial de interação da partícula i com todas as outras partículas do sistema.

Uma parte fundamental do arquivo de entrada de uma simulação de dinâmica molecular é definir as funções potenciais que descrevem as interações energéticas entre os átomos. A função U da equação (1) é exatamente esses potenciais que buscamos definir no modelo. A complexidade desses potenciais pode variar dependendo do sistema que se deseja simular, analisando o que é importante ser descrito para manter a precisão sem custos computacionais desnecessários (MAGINN; ELLIOTT, 2010).

É necessário estipular um raio de corte já que temos infinitos pares (considerando um sistema infinito) e devido ao elevado custo computacional. O raio de corte geralmente é menos da metade do diâmetro da caixa onde está inserido o sistema simulado, de modo que todas as partículas com distâncias menores que esse raio têm suas interações contabilizadas. Dependendo do potencial de interação, as interações entre pares com distâncias maiores que o raio de corte não podem ser desprezadas, se fazendo necessário o uso de aproximações tais como o somatório de Ewald.

- Integrando as equações do movimento

Existem diversos métodos que podem ser utilizados para integrar as equações de movimento de Newton através de diferentes algoritmos. Um dos mais simples e eficientes é conhecido como algoritmo de Verlet, onde basicamente se utiliza expansões em série de Taylor das coordenadas das partículas em função do tempo, de modo a conseguir uma aproximação para as posições futuras, bem como uma expressão para a velocidade.

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m} \Delta t^2 \quad (2)$$

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (3)$$

É importante se atentar para o valor obtido para a energia total após cada time step, uma vez que este deve se conservar. Valores para a energia potencial e temperatura também podem ser obtidos após cada time step.

Neste trabalho foi utilizado o software LAMMPS (THOMPSON et al., 2022) que essencialmente se encarrega desses cálculos de integração e nos permite analisar a evolução do sistema. Estabelecida a trajetória das partículas, pode-se fazer uso de métodos de análise estatística para obter as propriedades dinâmicas e termodinâmicas desejadas.

2.1.2 Análise de propriedades térmicas e estruturais

As propriedades de interesse do sistema podem ser medidas em intervalos de tempo estabelecidos na medida em que serão expressas em relação à posição e momento de cada partícula. Assim, podemos definir expressões para as propriedades termodinâmicas como temperatura e pressão. As propriedades térmicas podem ser monitoradas ao longo da simulação para serem usadas como forma de controle, garantindo que a simulação está evoluindo de forma coerente.

A temperatura será definida no algoritmo através da seguinte operação, considerando o equilíbrio térmico:

$$\left\langle \frac{mv_\alpha^2}{2} \right\rangle = \frac{fk_bT}{2} \quad (4)$$

onde a energia cinética média é medida por grau de liberdade (f), considerando o princípio de equipartição da energia.

Já a pressão será dada pela equação de virial derivada para sistemas simulados em ensemble microcanônico (número constante de partículas, volume e energia):

$$P = \rho K_b T + \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{i < j} f(r_{ij}) * r_{ij} \right\rangle \quad (5)$$

onde d representa a dimensão do sistema, f(r) a força entre duas partículas i e j em uma dada distância r.

Podemos utilizar termostatos e barostatos para manter a temperatura e a pressão constantes ao longo da simulação, respectivamente. Esses recursos são essenciais para simulações NPT (isotérmica-isobárica) e NVT (isotérmica-isocórica). Os termostatos irão regular a energia cinética do sistema, de modo que a temperatura sofra apenas leves flutuações ao redor do valor fixo desejado. Já os barostatos irão regular o volume da caixa de simulação para que a pressão fique aproximadamente constante.

Outra propriedade que pode ser analisada é o coeficiente de expansão térmica (linear e volumétrico), que revela o comportamento do material em resposta a mudança de

temperatura.

$$\Delta L = L_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T \quad (6)$$

onde ΔL é a variação do comprimento, L_0 é o comprimento inicial, α é o coeficiente de expansão linear e ΔT é a variação de temperatura.

Além das propriedades termodinâmicas, também temos propriedades estruturais como a função de distribuição radial (*Radial Distribution Function* - RDF) que depende da distância entre o centro de massa das moléculas para descrever a probabilidade de encontrar determinados átomos vizinhos à uma certa distância. E a função de distribuição angular (*Angular Distribution Function* - ADF) que fornece a probabilidade de encontrar determinados ângulos entre as ligações atômicas. A equação (7) descreve a RDF e a equação (8) descreve a ADF:

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1} \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (7)$$

onde N é o número de moléculas e N/V é a densidade em número de moléculas por unidade de volume (DANI, 2003).

$$g(\theta) = \frac{1}{N \langle \Delta \theta \rangle} \sum_{i=1}^N \frac{\langle \delta(\theta - \theta_i) \rangle}{\sin(\theta)} \quad (8)$$

onde N é o número de ângulos e $\langle \Delta \theta \rangle$ é um fator de normalização.

2.2 SIMULANDO SÓLIDOS IÔNICOS

2.2.1 Potenciais de interações interatômicas

Como mencionado na seção 2.1.1 quando falamos sobre o cálculo das forças que atuam em cada partícula do sistema, é extremamente importante definir o campo de força adequado para descrever as interações atômicas. No nosso caso, para sólidos iônicos, muito já se discutiu sobre os diferentes potenciais e suas capacidades de reprodução das estruturas simuladas de acordo com os dados experimentais, além de melhorias para diminuir o custo computacional.

Dentre as várias formas de descrever matematicamente as interações interatômicas, pode-se considerar funções do tipo pair potential, que se baseiam nas interações de pares de átomos isolados, bem como termos de ordem superior do tipo many-body potential, que irão representar interações entre três ou mais átomos. Um dos potenciais utilizados na literatura é o potencial Vashishta-Rahman (VASHISHTA; RAHMAN, 1978), mas seu custo computacional é elevado e sua parametrização complexa por possuir diversos parâmetros matemáticos que devem ser definidos.

Outro potencial muito utilizado, uma vez que é consideravelmente mais simples e com menor custo computacional, é o Lennard-Jones (JONES, 1924). A limitação desse

potencial é não descrever as ligações covalentes, pois em sua fórmula possui apenas um termo de repulsão estereométrica e um termo atrativo associado às interações de van der Waals.

Em 1938, Richard Arthur Buckingham decidiu deduzir analiticamente um potencial que traria maior precisão do que a abordagem numérica de Lennard-Jones. Conhecido como potencial de Buckingham, ele traz uma melhora na descrição das interações repulsivas ao representá-las com um termo exponencial, uma vez que a origem da repulsão se dá na sobreposição de funções de onda que também tem uma descrição matemática exponencial (ALMISHAL et al., 2021) (CUI; JIANG, 2024). Historicamente o potencial de Buckingham é mais utilizado para simular sólidos iônicos enquanto o Lennard-Jones é mais utilizado em sistemas amorfos e líquidos.

De modo geral, o potencial de Buckingham e o potencial de Lennard-Jones são potenciais com uma parametrização mais simples para descrever as interações de curto alcance, sendo necessário adicionar o potencial de Coulomb para descrever as interações de longo alcance. A principal diferença desses potenciais para o Vashishta-Rahman é o fato de não incluírem um termo que considere os efeitos de polarização, fazendo surgir a necessidade da inclusão de modelos que reproduzam especificamente essa propriedade.

A maior desvantagem do potencial de Vashishta-Rahman está na dificuldade de parametrizar, portanto, no nosso trabalho optamos por usar o potencial de Buckingham+Coulomb, que oferece uma boa descrição para as interações de curto e longo alcance entre os átomos da estrutura, é significativamente mais simples que o potencial Vashishta-Rahman e mais preciso que o potencial de Lennard-Jones.

O potencial de Buckingham descreve as interações de curto alcance entre átomos não ligados. Este campo de força permite que consideremos na simulação os efeitos repulsivos do princípio de exclusão de Pauli e os efeitos atrativos de van der Waals, formulado da seguinte forma:

$$V_{i,j}(r_{ij}) = A * \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (9)$$

onde r_{ij} é a distância entre os átomos, ρ é o alcance da interação repulsiva, C a magnitude da atração de van der Waals e A é um parâmetro de energia que mensura a magnitude da repulsão.

Já para descrever as interações de longo alcance e considerar os efeitos de atração e repulsão entre cargas elétricas utilizamos o potencial de Coulomb, expresso da forma:

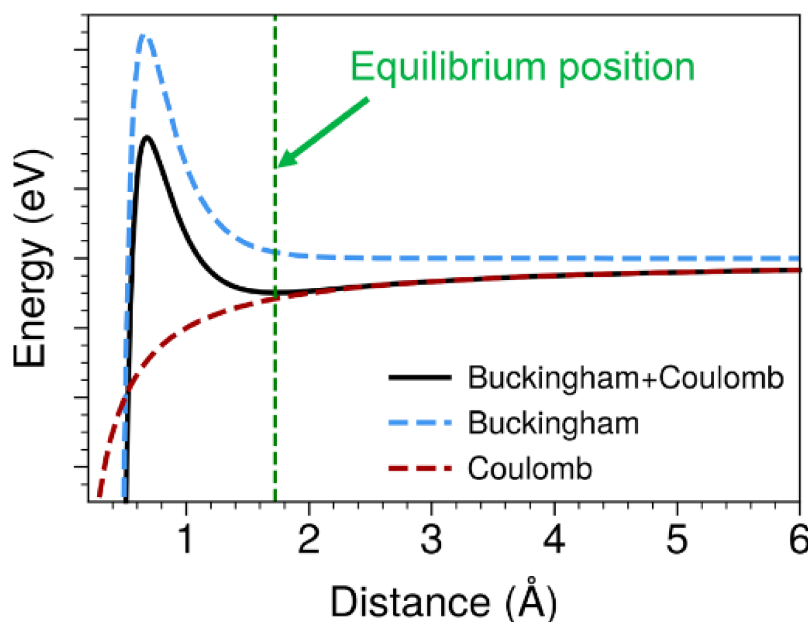
$$U = \frac{q_i * q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (10)$$

onde q é a carga de cada íon, r_{ij} a distância entre íons e ϵ_0 a constante de permissividade elétrica do vácuo.

Também foi utilizado o somatório de Ewald para calcular as energias de interação coulombiana de longo alcance, muito comum para cristais e sistemas periódicos no geral. O somatório de Ewald é uma aproximação para resolver as interações eletrostáticas entre pares com distância maior que o raio de corte. Basicamente, o método leva o somatório das energias de interação de longo alcance para um espaço de Fourier onde elas convergem mais rápido, mantendo o somatório no espaço real para as interações de curto alcance. Usando uma transformada de Fourier para as interações de longo alcance é possível analisar a distribuição da função em relação às diferentes frequências, ao invés de sua evolução temporal, otimizando o custo computacional.

O gráfico abaixo (Figura 2.1) representa o comportamento do potencial de Buckingham e do potencial de Coulomb individualmente e também combinados, de maneira que a curva em preto revela o potencial que descreve integralmente as interações em sólidos iônicos. Na figura é possível perceber o caráter atrativo para o potencial de Coulomb no caso ilustrado, bem como a repulsão para pequenas distâncias no potencial de Buckingham que vai dando lugar para a interação atrativa de van der Waals para distâncias maiores. Dessa maneira, o ponto de equilíbrio é o ponto de energia mínima entre os átomos, onde forças atrativas e repulsivas se anulam.

Figura 2.1 – Representação dos potenciais de Coulomb (para interações de longo alcance) e Buckingham (para interações de curto alcance), bem como a combinação de ambos para uma descrição completa das interações interatômicas.



Fonte: Developing Classical Interatomic Potentials for Solid Electrolytes, Acc. Mater. Res., 2022, 3, 1101–1105.

No caso de sólidos iônicos, é necessário levar em consideração a polarizabilidade eletrônica dos íons, como o potencial de Buckingham não tem um termo que considere a

polarização, utiliza-se um modelo chamado core-shell para representar essa propriedade. Neste modelo o átomo passível de polarização é representado por um núcleo (core) que equivale ao núcleo atômico ligado através de uma mola harmônica isotrópica à um revestimento (shell) que equivale aos elétrons da camada de valência. Dessa maneira, a combinação core+shell irá ser equivalente em massa e carga ao íon representado.

A polarizabilidade é representada pela equação abaixo e átomos como o oxigênio (presente no material estudado) apresenta valores consideráveis.

$$\alpha = \frac{Y^2}{k} \quad (11)$$

onde α é a polarizabilidade eletrônica, Y a carga da parte shell do modelo e k é a constante elástica do potencial harmônico associado aos átomos core-shell (OLSSON, 2017).

O potencial que descreve a interação entre o core e shell no modelo é um potencial harmônico da forma:

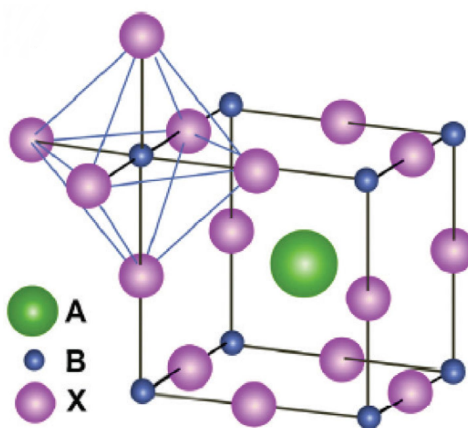
$$U = k(r - r_0)^2 \quad (12)$$

onde k é a constante elástica que já inclui o fator 1/2 e r_0 é a distância de equilíbrio.

2.2.2 A estrutura das perovskitas

As cerâmicas do tipo perovskita são um grupo composto principalmente por materiais oxigenados ordenados na forma ABX_3 . Como pode-se ver na Figura 2.2, o sítio A é ocupado pelo maior cátion, sendo um sítio cubo-octaédrico compartilhado com doze ânions (sítio X) e cercado por oito unidades octaédricas que caracterizam o sítio B, por sua vez ocupado pelo menor cátion e compartilhado com seis ânions. No nosso caso, niobato de prata ($AgNbO_3$), o átomo de prata ocupa o sítio A, o nióbio ocupa o sítio B e o oxigênio ocupa o sítio indicado como X na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Representação da estrutura geral das perovskitas na forma ABX_3 .



Fonte: Células solares de perovskitas: uma nova tecnologia emergente, Química Nova, 41 (1), 2018.

As perovskitas, enquanto estruturas cristalinas, podem se arranjar em várias simetrias diferentes, incluindo ortorrômbicas, romboédricas, cúbicas, tetragonais, entre outras. A variação da temperatura é essencial para o reordenamento dos átomos em novas simetrias, o que é conhecido como transição de fase cristalina.

A assimetria na estrutura cristalina pode favorecer o surgimento de dipolos elétricos que dão origem à propriedades ferroelétricas, por exemplo, ou mesmo propriedades ferromagnéticas graças à presença de íons dos metais de transição. Algumas perovskitas podem responder bem à excitações e serem altamente eficientes em relação à propriedades de luminescência, além de muitas vezes possuírem uma faixa de temperatura onde pode-se observar supercondutividade.

A versatilidade das perovskitas se encontra na ampla gama de elementos químicos que podem ser substituídos mantendo a forma ABX_3 , além da introdução de defeitos e dopantes (impurezas na estrutura). Dessa forma, é possível manipular as propriedades de acordo com as aplicações desejadas.

Nesse contexto, surge o interesse em investigar estruturas cada vez mais estáveis, com baixa toxicidade e sintetização com custo-benefício adequado para eventual aplicação em escala comercial.

2.2.3 Simulação do niobato de prata

As configurações iniciais de cada estrutura utilizada no trabalho foram definidas de acordo com as respectivas referências, $Pmc2_1$ (JAIN et al., 2013)(YASHIMA et al., 2011) com célula unitária contendo 40 átomos replicada 6x6x2 vezes, $Pm\bar{3}m$ (JAIN et al., 2013)(SCIAU et al., 2004) com célula unitária contendo 5 átomos replicada 8x8x9 vezes e $Pb2_1m$ (TIAN et al., 2016) com célula unitária contendo 40 átomos replicada 6x6x2 vezes. Em seguida utilizamos o programa TopoTools (KOHLMEYER; VERMAAS, 2022) do software VMD (HUMPHREY et al., 1996) para criar o arquivo de entrada do LAMMPS contendo as coordenadas, as cargas e as ligações core-shell existentes na estrutura.

Com o arquivo de entrada da estrutura já montado, definimos o campo de força com todos os parâmetros necessários expostos na Tabela 2.1 (KUGANATHAN; CHRONEOS, 2020). Como focamos no estudo de propriedades estruturais, mecânicas e termodinâmicas, buscou-se entender o impacto do uso do modelo core-shell em nossas análises. Foram realizados testes com core-shell sendo aplicado para os átomos de prata e nióbio, utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 2.1, mas não foi observado nenhum impacto nas análises estruturais. Assim, consideramos que bastava representar os átomos de oxigênio no modelo core-shell, por possuir um valor menor para a constante elástica (k) e consequentemente uma polarizabilidade mais significativa.

Dessa forma, os oxigênios foram representados com uma distribuição de massa sendo 90% no core e 10% no shell. As cargas utilizadas foram $+1e$ para a prata (Ag), $+5e$

para o nióbio (Nb) e para o oxigênio definiu-se de acordo com o trabalho utilizado como referência, de modo que a parte shell (parâmetro Y na Tabela 2.1) ficou definida com $-2.811e$ e a parte core com $+0.811e$ para totalizar a representação de $-2e$. Como detalhado na seção anterior, fizemos uso do potencial de Buckingham (que é um caso específico do potencial Born-Mayer-Huggins implementado no software LAMMPS (THOMPSON et al., 2022)), utilizando os valores detalhados na tabela abaixo para parametrização.

Tabela 2.1 – Parâmetros do campo de força utilizado em nossas simulações (KUGANATHAN; CHRONEOS, 2020).

Interação	A (eV)	ρ (Å)	C (eV.Å ⁶)	Y (e)	K (eV.Å ⁻²)
Ag ⁺ -O ²⁻	1417,030	0,2851	0,000	1,000	99999
Nb ⁵⁺ -O ²⁻	1796,30	0,34598	0,000	-4,497	1358,58
O ²⁻ -O ²⁻	22764,30	0,1490	28,00	-2,811	103,07

Utilizamos o software LAMMPS para rodar as simulações iniciais onde a caixa de simulação passa por diversas expansões e compressões que variam seu volume em 5%, dessa maneira é possível fazer a minimização da energia do sistema através do cálculo da energia em função do volume. Posteriormente foram realizadas as simulações de dinâmica molecular para diferentes temperaturas.

As simulações fizeram uso do somatório de Ewald padrão para resolver as interações de longa distância coulombiana, sendo inicializadas no ensemble microcanônico (NVE), passando por uma termalização com ensemble isotérmico-isobárico (NPT). Para a termalização a temperatura e pressão foram controladas pelo termostato e barostato de Nosé-Hoover (NOSÉ, 1984), além disso, o cálculo da temperatura do sistema foi corrigido para considerar as velocidades do centro de massa dos átomos core-shell.

Inicialmente, a termalização do sistema foi obtida considerando um tempo de 100ps (timestep 0,001ps), porém o sistema demonstrou rápida convergência e optou-se por utilizar um tempo de termalização de 10ps. O timestep utilizado, intervalo de tempo que as propriedades da simulação são analisadas, foi de 0,0005ps e testes foram realizados considerando o sistema sob regime isotrópico e anisotrópico.

A parte do código utilizada para definir o campo de força se encontra no Anexo A do presente trabalho.

3 RESULTADOS

3.1 MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DO SISTEMA

Inicialmente optou-se por simular o material na simetria ortorrômbica, que é muito estudada graças à sua característica de apresentar um comportamento ferroelétrico fraco em temperatura ambiente e com o aumento da temperatura transicionar para uma fase elétrica antiferroelétrica. Utilizamos o grupo espacial identificado como $Pb2_1m$ (TIAN et al., 2016) para montar os arquivos de entrada da simulação para a estrutura ortorrômbica, porém foi notado que essa estrutura não constava na base de dados Materials Project (JAIN et al., 2013), que possuía apenas uma estrutura identificada como $Pmc2_1$ (YASHIMA et al., 2011).

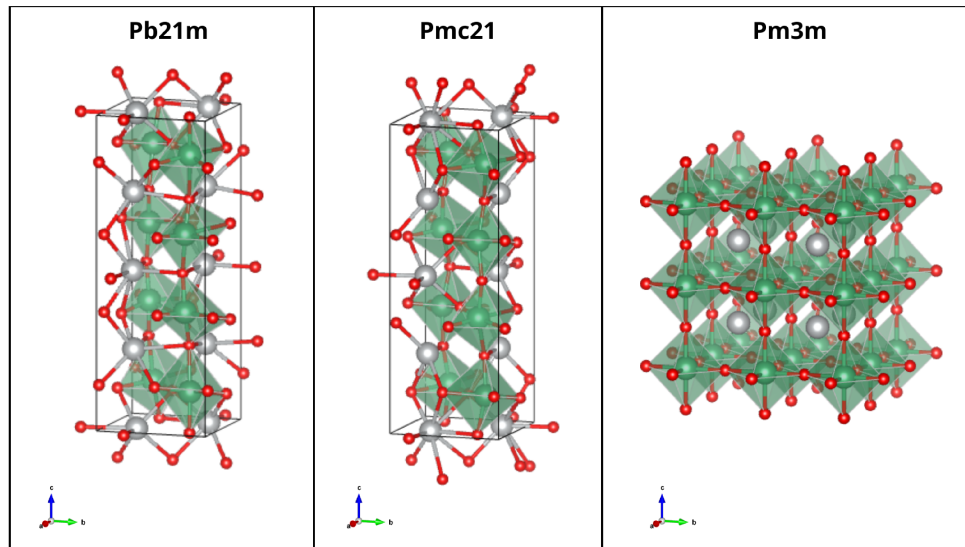
Devido a similaridade de ambas, se fez necessário uma investigação bibliográfica para perceber que a $Pb2_1m$ nada mais era do que uma estrutura do mesmo grupo espacial e diretamente derivada da $Pmc2_1$, a configuração diferente se dá devido à pequenas alterações nas coordenadas atômicas e elementos de simetria.

Sendo assim, decidimos montar uma simulação partindo do arquivo na configuração $Pmc2_1$ e foi notado que a simulação de dinâmica molecular independe do arquivo de entrada, com ambas as simulações (iniciadas com $Pb2_1m$ e $Pmc2_1$) gerando o mesmo resultado. Dessa forma, se revelou interessante comparar a estrutura simulada com ambas as configurações encontradas nas bases de dados.

Visando entender melhor a resposta do modelo utilizado nas simulações para representar diferentes simetrias, foi utilizada a estrutura do grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (SCIAU et al., 2004), que apresenta comportamento paraelétrico. Assim, foram criados os arquivos de entrada para uma simulação com o material em uma simetria cúbica. As estruturas podem ser visualizadas na Figura 3.1.

Muito se discute sobre como garantir que o modelo reproduza adequadamente a estrutura experimental ou de cálculos *ab initio*, especialmente devido à necessidade de encontrar numericamente os parâmetros utilizados para descrever as interações interatômicas. No presente trabalho os parâmetros para descrever o potencial interatômico de Buckingham+Coulomb e o modelo core-shell foram os apresentados na Tabela 2.1 (KUGANATHAN; CHRONEOS, 2020).

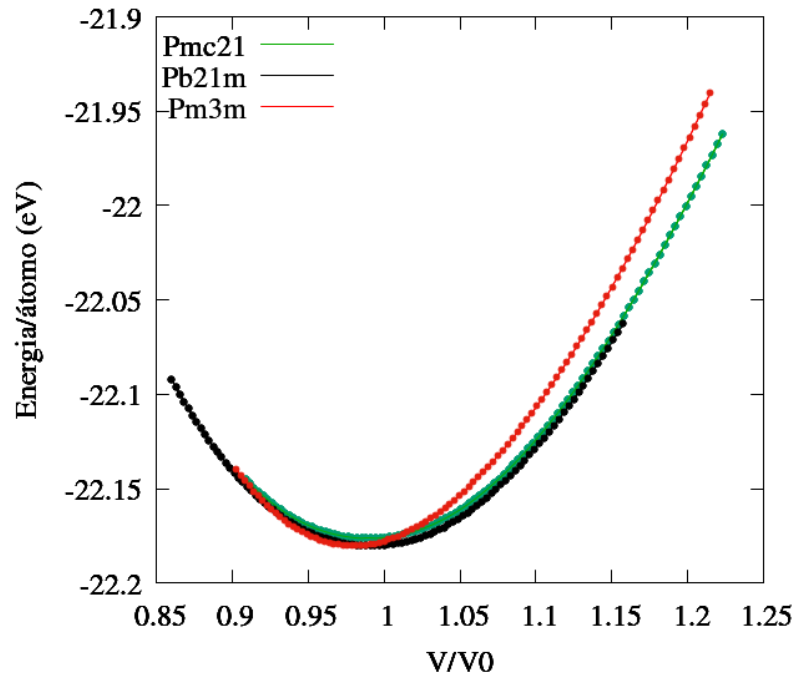
Figura 3.1 – Estruturas utilizadas como referência para montar os arquivos de entrada das simulações nas simetrias ortorrômbica ($Pb2_1m$ e $Pmc2_1$) e cúbica ($Pm\bar{3}m$).



A primeira análise realizada, antes mesmo de executar o algoritmo de dinâmica molecular em si, foi a minimização da energia. No processo de minimização a caixa de simulação passa por várias expansões e compressões, onde as posições atômicas são relaxadas e a energia do sistema é minimizada através do algoritmo 'minimize' implementado no software LAMMPS (THOMPSON et al., 2022).

Assim, pode-se ter um primeiro panorama computacional da estrutura e entender qual simetria se revela energeticamente mais favorável. Como ilustrado na Figura 3.2, as três simetrias parecem se estabilizar em valores muito próximos quando olhamos a energia por átomo, não revelando uma simetria de menor energia. No gráfico também pode-se observar que a estrutura $Pb2_1m$ teve seu ponto de mínimo mais próximo do valor do volume inicial V_0 , isso representa uma maior acurácia do modelo em relação aos parâmetros de referência, indicando uma boa reprodução da geometria da estrutura.

Figura 3.2 – Comparação da energia entre as simetrias ortorrômbica (Pb2₁m e Pmc2₁) e cúbica (Pm $\bar{3}$ m).



Já na tabela abaixo, podemos comparar alguns parâmetros estruturais obtidos das estruturas após o processo de minimização em relação aos valores das estruturas de referência. As estruturas indicadas com MD (Molecular Dynamics) representam as simuladas, as estruturas indicadas com asterisco (*) Pm $\bar{3}$ m, Pb2₁m e Pmc2₁ são as referências utilizadas.

Tabela 3.1 – Comparação de valores do volume da célula unitária e parâmetros de rede (a, b, c) entre as estruturas simuladas (MD) e referências experimentais (Pb2₁m (TIAN et al., 2016), Pmc2₁ (YASHIMA et al., 2011) e Pm $\bar{3}$ m (SCIAU et al., 2004)).

Estrutura	Volume da célula unitária (Å ³)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Pb2 ₁ m MD	482,84	5,53435	5,58938	15,60883
Pb2 ₁ m*	487,21	5,55100	5,60620	15,65580
Pmc2 ₁ MD	481,61	5,53760	5,64045	15,41915
Pmc2 ₁ *	487,29	5,55199	5,60908	15,64773
Pm $\bar{3}$ m MD	60,76	3,93143	3,93143	3,93143
Pm $\bar{3}$ m*	62,08	3,95980	3,95980	3,95980

* Indica estruturas experimentais.

Outros trabalhos encontram valores próximos para essas propriedades como a=b=c=3,9929Å e V= 63,66Å³ (PRASAD et al., 2016) para a estrutura Pm $\bar{3}$ m usando cálculos de primeiros princípios, a=5,458Å, b=5,538Å, c=15,387Å e V=465,09Å³ (NIRANJAN; ASTHANA, 2012) para a Pmc2₁ também usando cálculos de primeiros princípios

e $a=5,551\text{\AA}$, $b=5,612\text{\AA}$, $c=15,678\text{\AA}$ e $V=488,51\text{\AA}^3$ (JESUS et al., 2022) para a Pb_{21}m através de investigações experimentais.

Percebe-se que os valores encontrados através das simulações de minimização da energia para as estruturas ficaram todos menores em comparação com as estruturas de referência (Tabela 3.1), embora suficientemente próximos do que se encontra na literatura para considerar que nessa primeira etapa as estruturas simuladas estavam reproduzindo bem o material.

A minimização da energia também nos permite calcular uma propriedade mecânica conhecida como bulk modulus. O bulk modulus representa a capacidade do material de resistir à variações volumétricas, podendo também ser interpretado como a elasticidade de sólidos (ou fluidos) quando submetidos à pressão. É uma propriedade interessante de se extrair para obter mais um parâmetro de comparação com os valores encontrados na literatura.

Foi utilizado o programa GIBBS2 (ROZA; LUNA, 2011) (ROZA et al., 2011) para performar o cálculo dessa propriedade através do ajuste da curva de energia (Figura 3.2) utilizando a equação de estado de Murnaghan apresentada a baixo.

$$E(V) = E_0 + \frac{K_0 V}{K'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{K'_0}}{K'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{K_0 V_0}{K'_0} \quad (13)$$

onde E_0 é a energia interna no volume V_0 , K_0 é o módulo de compressibilidade isotérmico na pressão ambiente e K'_0 é a derivada do módulo de compressibilidade em relação à pressão na pressão ambiente.

Tabela 3.2 – Cálculo do bulk modulus para as estruturas simuladas nas simetrias cúbica e ortorrômbica.

Estrutura	Bulk modulus (GPa)
Ortorrômbica Pb_{21}m	177,11
Ortorrômbica Pmc_{21}	170,45
Cúbica	243,60

Os valores encontrados na literatura para a estrutura cúbica foram obtidos através de cálculos de primeiros princípios, sendo 190 GPa (utilizando Generalized Gradient Approximation - GGA) (PRASAD et al., 2016), 210,37 GPa (também utilizando GGA) (MAHMOOD et al., 2014) e 242 GPa (utilizando Local Density Approximation - LDA) (SIMSEK, 2023). Dessa maneira, o modelo conseguiu prever satisfatoriamente o bulk modulus da estrutura cúbica, embora não tenha sido encontrado valores de referência para a estrutura ortorrômbica.

3.2 ESTRUTURA CRISTALINA

As perovskitas exibem uma grande variedade de simetrias cristalinas, que impactam diretamente em suas propriedades físicas e químicas. Pode-se observar desde padrões de alta simetria como a cúbica, até padrões que caracterizam uma menor simetria devido à distorções que podem ocorrer considerando o tamanho dos íons, a carga e a eletronegatividade, como tetragonal, ortorrômbica, romboédrica e monoclínica. Essas distorções afetam ângulos de ligação, comprimentos de ligação e o arranjo dos octaedros BX_6 .

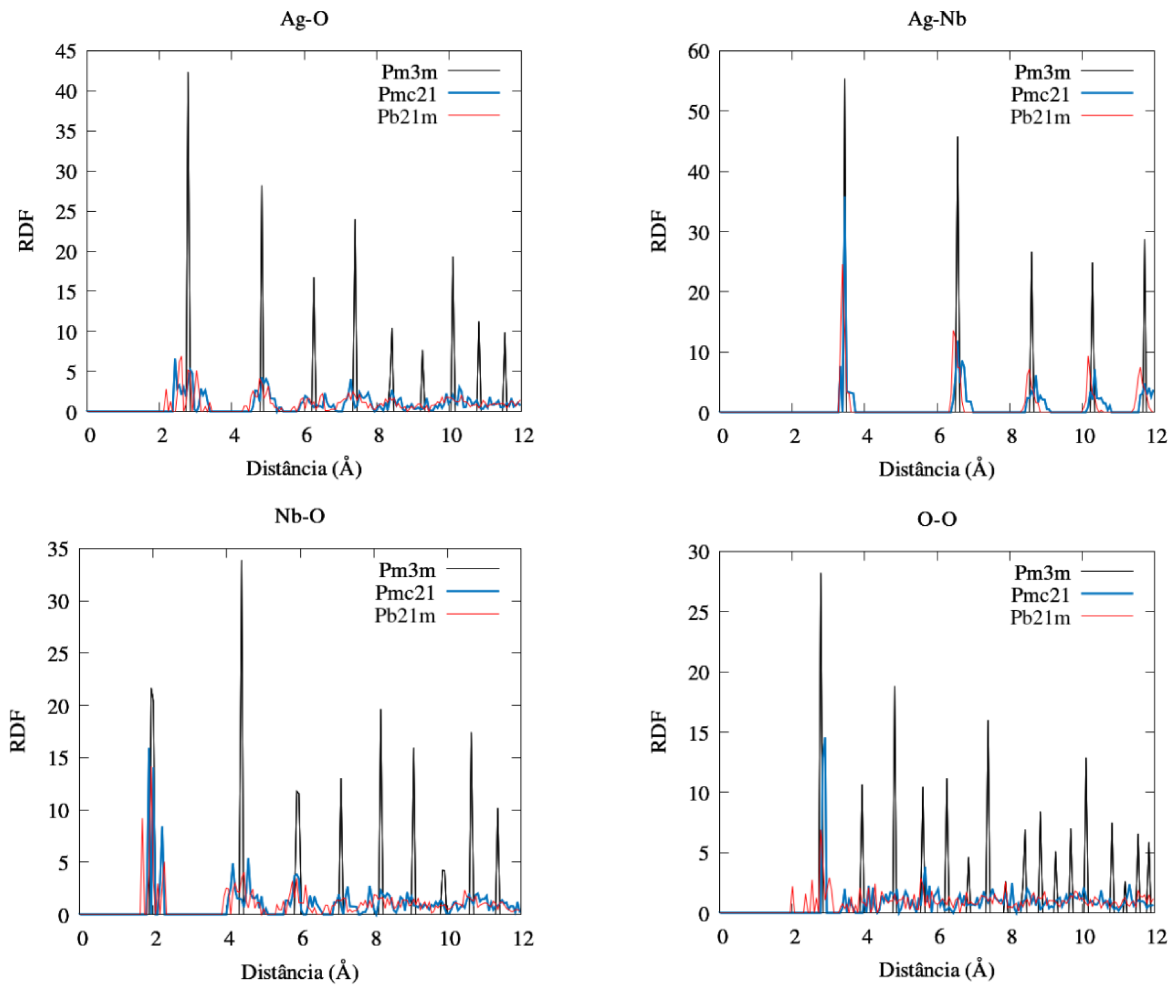
Além da simetria geral (ortorrômbica, cúbica, tetragonal, etc) também temos os grupos espaciais que vão identificar variações entre estruturas que dividem a mesma simetria geral. Dentro dos grupos espaciais ainda podemos ter diferentes configurações relacionadas ao ordenamento dos elementos de simetria. Para nomear as estruturas refletindo exatamente suas características de simetria utiliza-se a notação de Hermann-Mauguin.

As simulações MD, como explicado nas seções anteriores referentes à metodologia, são simulações que nos permitem observar a resposta do sistema simulado à diferentes estímulos, neste trabalho focamos na variação da temperatura. Foi utilizado um ensemble NPT (isobárico e isotérmico), com pressão igual à zero bar e uma varredura de temperaturas de 10K até 3000K. Para extrair os dados apresentados nesta seção, optou-se pela temperatura de 50K. Ao longo da seção, análises de propriedades estruturais serão úteis para detalhar melhor como essas propriedades contribuem para o entendimento do comportamento do material no modelo utilizado.

A função de distribuição radial (RDF) é uma ferramenta extremamente relevante para entendermos a organização local das estruturas, uma vez que nos fornece a distância provável de encontrar os primeiros, segundos vizinhos e assim por diante. Analisar essa organização local, bem como a configuração e replicação das células unitárias, juntamente com outras características globais do sistema, são elementos cruciais para tentar entender as simetrias dos materiais.

Mesmo que os picos das curvas da RDF possam estar centrados ao redor de valores próximos, é possível visualizar na Figura 3.3 que o comportamento das curvas das estruturas ortorrômbicas é consideravelmente diferente do comportamento indicado pela simetria cúbica. A estrutura cúbica ($Pm\bar{3}m$) apresenta picos bem definidos e as estruturas ortorrômbicas revelam um intervalo de distâncias onde as probabilidades de ocorrência dos átomos vizinhos se distribuem. Essa característica é esperada uma vez que a estrutura cúbica tem maior grau de simetria.

Figura 3.3 – Comparação da função de distribuição radial (RDF) entre as estruturas de referência.

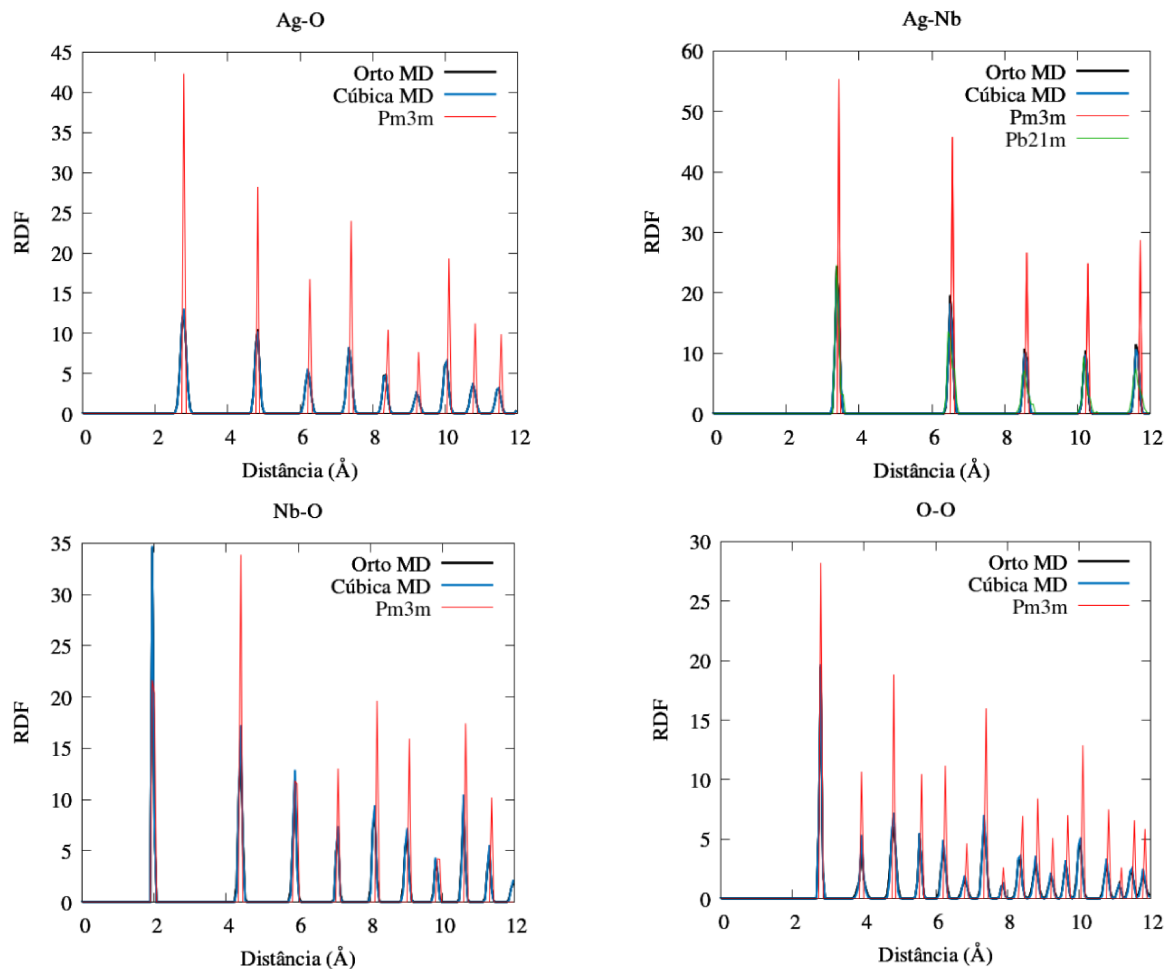


Como mencionado na seção anterior, as simulações iniciadas com os arquivos na simetria $Pb2_1m$ e $Pmc2_1$ retornaram os mesmos resultados, incluindo exatamente a mesma função de distribuição radial. Na Figura 3.4 pode-se notar que a RDF das duas estruturas simuladas, na simetria cúbica e ortorrômbica, praticamente se sobrepõem. De modo geral, as funções se assemelham mais a estrutura de referência cúbica, apresentando um pequeno shift para a esquerda, com exceção da ligação Ag-Nb que teve uma considerável sobreposição com a curva da estrutura de referência $Pb2_1m$.

Essa é uma característica interessante de se notar, uma vez que a estrutura ortorrômbica simulada apresenta picos bem definidos, perdendo a característica de picos mais difusos das estruturas ortorrômbicas de referência (Figura 3.3). O shift para a esquerda em relação à estrutura de referência $Pm\bar{3}m$ é mais notável para a ligação Ag-Nb, embora as distâncias de ligação estejam muito próximas de forma geral. Para a ligação Ag-O ambas as estruturas simuladas retornaram um valor de aproximadamente 2.79 Å (considerando o primeiro pico), que é exatamente o mesmo valor da referência cúbica $Pm\bar{3}m$. Já para a

ligação Nb-O as estruturas simuladas apresentam um valor de 1.95 Å, novamente o mesmo valor da estrutura de referência cúbica.

Figura 3.4 – Comparação da função de distribuição radial (RDF) entre as estruturas simuladas (MD) e de referência.



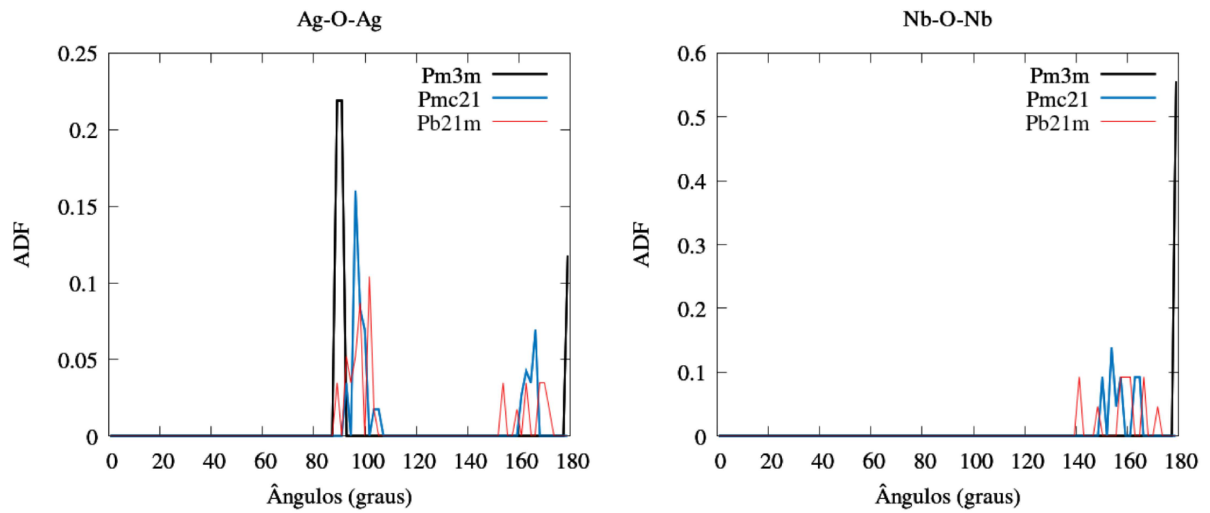
Com os dados da RDF fica claro que, mesmo tendo coordenadas atômicas diferentes nas células unitárias e as curvas sofrerem variações de acordo com a simetria, as estruturas mantêm as distâncias de ligação muito próximas entre si. Dessa maneira, a RDF pode não ser uma ferramenta muito útil para entender a simetria geral das estruturas, nos levando à analisar outros parâmetros para consolidar o entendimento.

Assim como a RDF, a função de distribuição angular (ADF) nos fornece a probabilidade de encontrar determinados ângulos entre ligações de átomos vizinhos, no material estudado os ângulos serão entre Ag-O-Ag e Nb-O-Nb. Na Figura 3.5 pode-se notar a clara diferença entre a distribuição angular das estruturas de referência ortorrômicas em relação à estrutura cúbica.

A angulação entre as ligações Nb-O-Nb é especialmente interessante para determinar a distorção dos octaedros BX_6 , os octaedros da estrutura cúbica estão alinhados

formando ângulos de 180 graus, o que é diferente do visualizado para as estruturas ortorrômbricas. Já a angulação entre as ligações Ag-O-Ag formam ângulos de 90 e 180 graus para a estrutura cúbica, apresentando uma maior variação para as estruturas ortorrômbricas.

Figura 3.5 – Comparação da função de distribuição angular (ADF) entre as estruturas de referência.



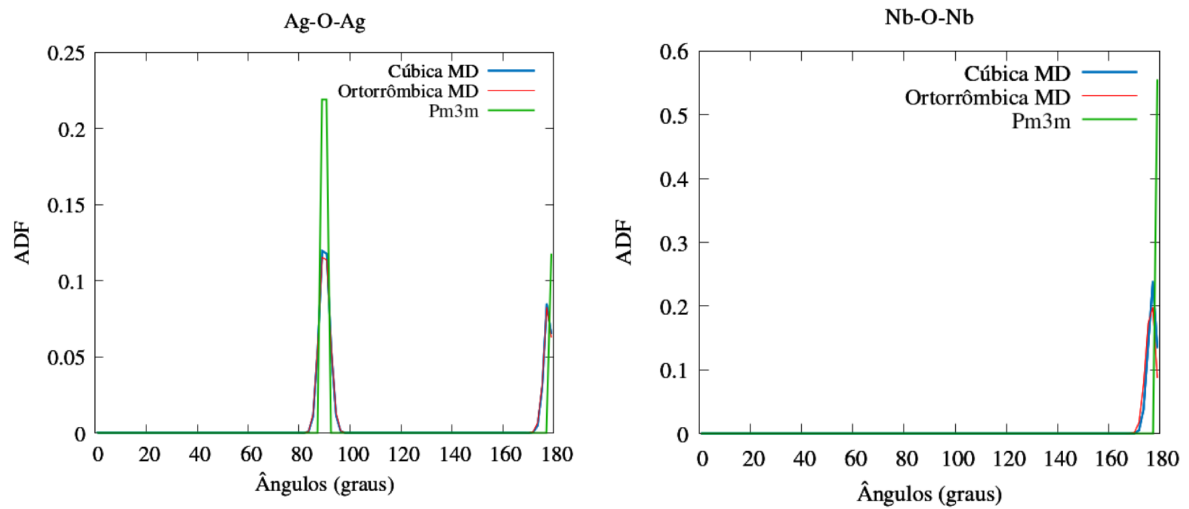
Os ângulos apresentados na Figura 3.5 são detalhados na tabela abaixo.

Tabela 3.3 – Comparação da função de distribuição angular (ADF) entre as estruturas de referência.

Estrutura	Ag-O-Ag (graus)	Nb-O-Nb (graus)
Ortorrômbrica $Pmc2_1$	92,69-105,34 e 162,92-166,48	153,8-164,1
Ortorrômbrica $Pb2_1m$	89,05-101,70 e 153,84-170,09	141.24-171.90
Cúbica $Pm\bar{3}m$	89,12-90,89 e 180	180

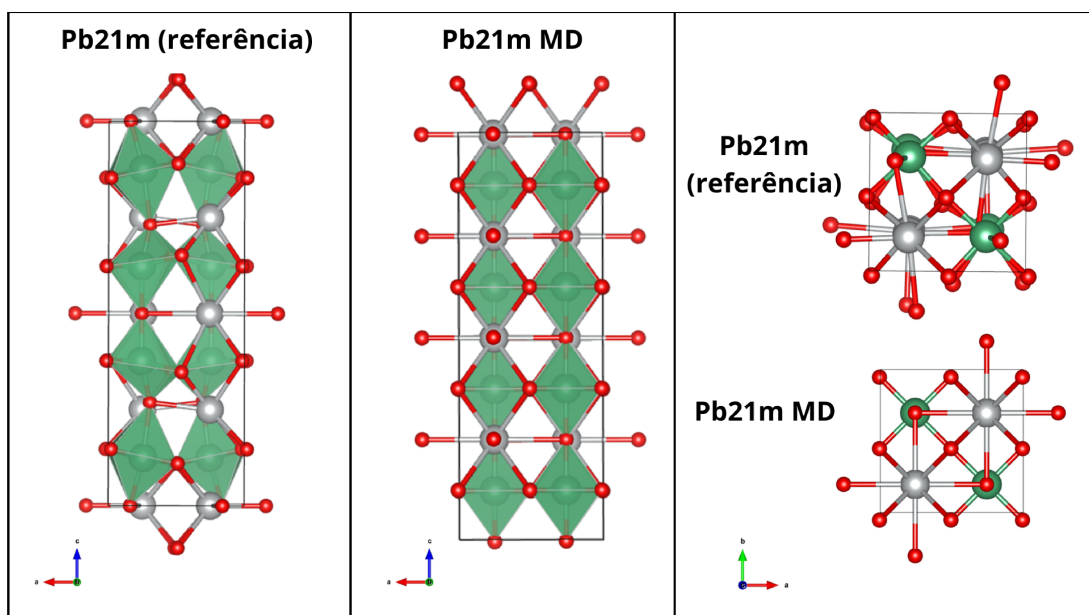
Na Figura 3.6 pode-se perceber que, assim como para a RDF, as curvas ADF das estruturas simuladas se sobrepõem e ficam muito mais próximas da simetria de referência cúbica $Pm\bar{3}m$.

Figura 3.6 – Comparação da função de distribuição angular (ADF) entre as estruturas simuladas (MD) e referência $Pm\bar{3}m$.



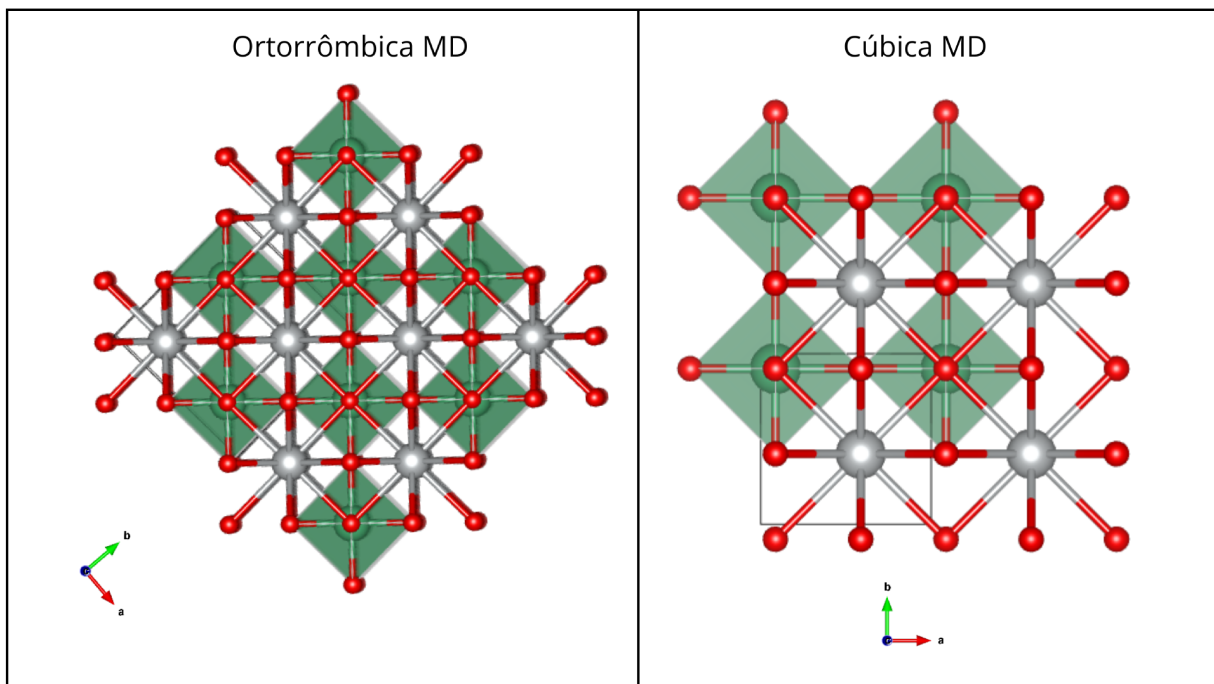
A análise da ADF revela maior diferença entre cada estrutura de referência, sugerindo a variação na deformação visualizada na Figura 3.1, diferença que não é mantida entre as estruturas ortorrômica e cúbica simuladas. Fica evidente que a estrutura ortorrômica simulada não conseguiu reproduzir tão bem nenhuma das duas estruturas ortorrômicas de referência, se mantendo muito mais simétrica, menos distorcida. Isso pode ser visualizado na Figura 3.7, onde nota-se que a estrutura simulada perde as distorções características da estrutura de referência, em especial os átomos de oxigênio se deslocam para as posições de maior simetria.

Figura 3.7 – Comparação da estrutura $Pb2_1m$ antes e depois da simulação de dinâmica molecular.



Ao longo das simulações e vários testes com arquivos variados da estrutura (diferentes simetrias e base de dados) percebe-se uma tendência de comportamento das estruturas simuladas em se aproximarem das configurações locais da simetria cúbica, como pode ser observado na Figura 3.8, comportamento esse que sugeria se originar no campo de força. Embora o modelo Buckingham+Coulomb possa ter suas limitações, os parâmetros utilizados também podem não corresponder ao melhor fit. Após longos debates, foi realizada uma extensa pesquisa bibliográfica que revelou a origem dos parâmetros de interação utilizados no paper de referência, onde foi notado que esses parâmetros não foram fitados especificamente para o material trabalhado (niobato de prata).

Figura 3.8 – Comparação entre as estruturas simuladas (MD).



Entender como os parâmetros para uma mesma interação interatômica varia dependendo do material analisado e até que ponto eles podem ser aplicados para diferentes simetrias do material, sem comprometer a análise, é um tópico que ainda fomenta debates. Bem como a real necessidade da aplicação do modelo core-shell que descreve a polarizabilidade, ou seja, quais átomos irão efetivamente contribuir com os efeitos de polarização e para qual tipo de análise esses efeitos devem ser considerados.

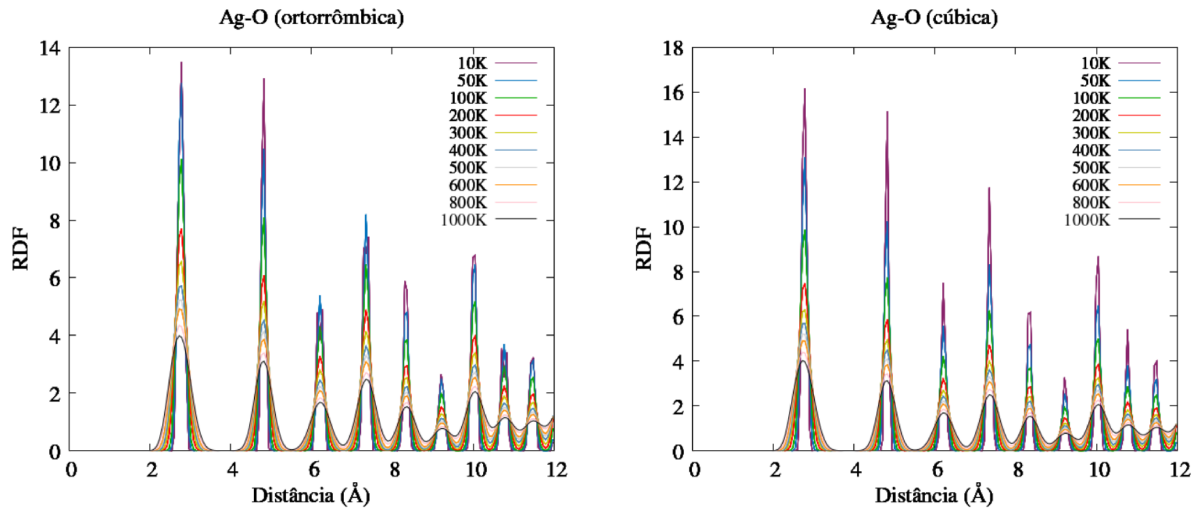
Dessa maneira, se revelou necessário um maior debate e cuidado ao parametrizar os campos de força, uma vez que esses parâmetros mesmo ao serem aplicados em um modelo promissor podem comprometer as análises.

3.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS

A temperatura é responsável por uma propriedade muito interessante dos materiais, as transições de fase cristalina, fazendo com que o material tenha faixas de temperatura definidas onde será encontrado em diferentes simetrias (ortorrômbica, cúbica, etc). No caso do niobato de prata (AgNbO_3), existem quatro transições de fase cristalina entre diferentes grupos espaciais ortorrômbicos na faixa de temperatura entre 340K e 634K, uma transição de fase à 660K de uma simetria ortorrômbica para uma tetragonal e uma transição da simetria tetragonal para cúbica à 852K (TIAN et al., 2022) (SCIAU et al., 2004).

Ao analisar os efeitos da temperatura na estrutura, um aspecto interessante é que a energia térmica inserida no sistema aumenta a flutuação do átomo em torno da sua posição de equilíbrio, de modo que a agitação térmica dos átomos alarga os picos das funções de distribuição. Isso fica evidente à altas temperaturas onde as curvas RDF sofrem um alargamento considerável como ilustrado na Figura 3.9. Apesar da elevada temperatura, é possível observar também que a estrutura se mantém cristalina.

Figura 3.9 – Comparação da função de distribuição radial (RDF) em diferentes temperaturas para as estruturas simuladas nas simetrias cúbica e ortorrômbica.



Como detalhado anteriormente na seção 3.2, apesar dos picos da RDF estarem centrados em valores próximos, o comportamento da curva se modifica de acordo com a simetria. Observando as curvas RDF em diferentes temperaturas para ambas as estruturas simuladas, percebe-se que a tendência do modelo em não identificar diferenças entre as simetrias ortorrômbica e cúbica não se limita à temperatura de 50K (analisada na seção anterior), se mantendo ao longo de toda a faixa de temperatura, mesmo à temperaturas extremamente baixas.

Uma vez que o material passa por diversas transições de fase cristalina ao longo da faixa de temperatura considerada, é perceptível que o comportamento indicado pelo modelo não reflete as configurações encontradas experimentalmente para cada temperatura.

Isso pode ser visualizado através do coeficiente de expansão térmica. O valor deste coeficiente se altera para a estrutura em diferentes simetrias (WEIRAUCH; TENNERY, 1967), de modo que se o modelo conseguisse reproduzir as transições de fase cristalina, seria esperado indicar diferentes regimes de expansão nas faixas de temperatura referentes a cada simetria.

Para o cálculo do coeficiente de expansão térmica foi utilizada a equação (6) com os respectivos valores de L_0 detalhados na tabela abaixo. No caso do gráfico utilizando o volume, utilizou-se os valores de V_0 (também detalhados na tabela abaixo) realizando a divisão por 3 para obtenção do coeficiente de expansão térmica linear (α). Esses valores são referentes aos parâmetros de rede e volume da caixa de simulação à 300K, menor temperatura considerada.

Tabela 3.4 – Valores de L_0 e V_0 utilizados para calcular os coeficientes de expansão térmica.

	Direção x (L_0 Å)	Direção y (L_0 Å)	Direção z (L_0 Å)	Volume (V_0 Å ³)
Ortorrômbica	5,56503	5,56472	15,73930	487,41
Cúbica	3,93524	3,93523	3,93524	60,94

Figura 3.10 – Análise do coeficiente de expansão térmica para a estrutura ortorrômbica.

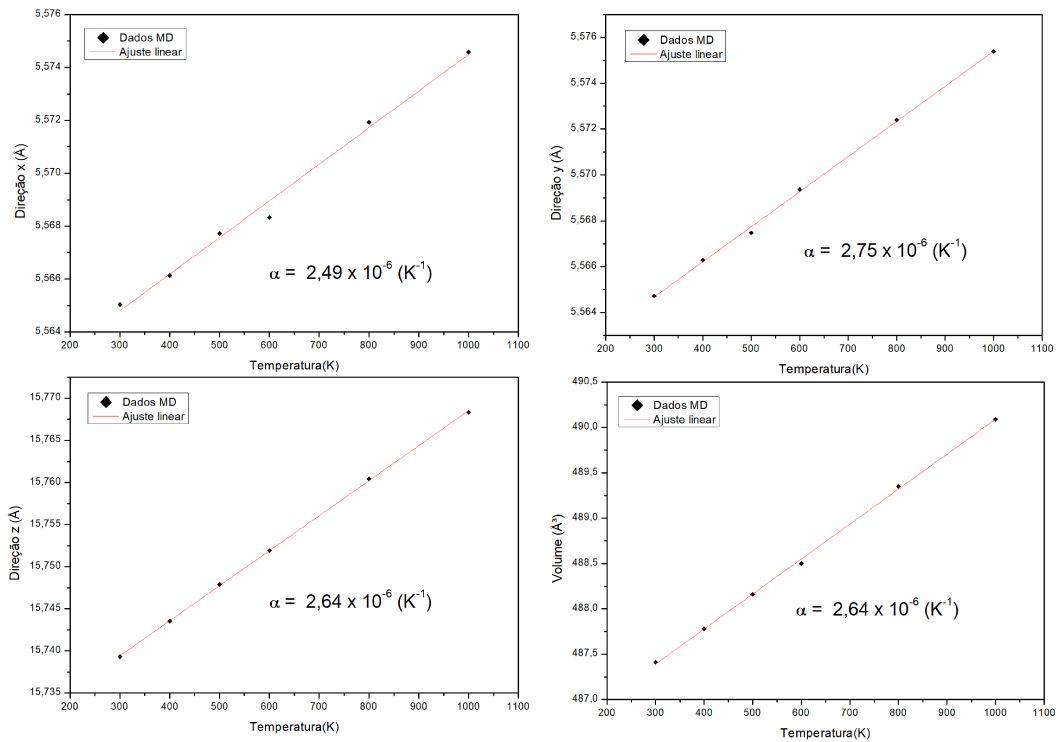
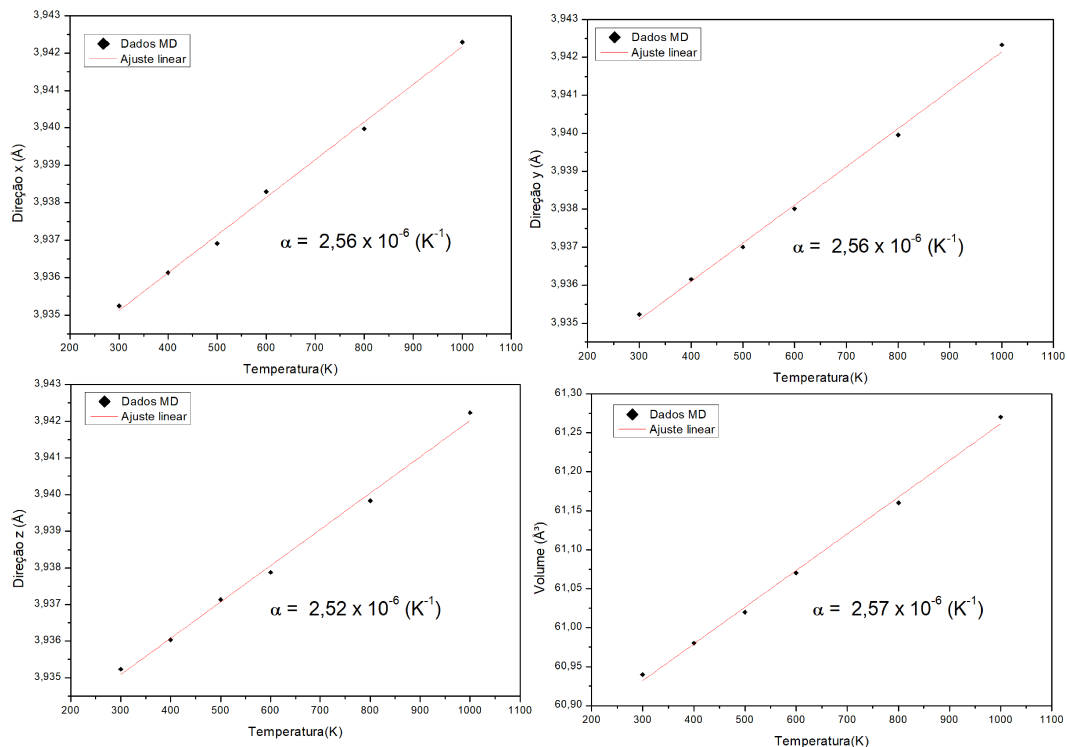


Figura 3.11 – Análise do coeficiente de expansão térmica para a estrutura cúbica.



Os gráficos nas Figuras 3.10 e 3.11 representam a variação do volume e parâmetros de rede em relação à temperatura da estrutura ortorrômbica e cúbica, respectivamente. Ao analisar as figuras percebe-se que a inclinação da reta é similar para todos os gráficos, resultando em valores próximos para o coeficiente de expansão térmica linear. Assim, o modelo indica um único regime de expansão ao longo de toda a faixa de temperatura entre 300K e 1000K, onde experimentalmente a estrutura teria sofrido diversas transições de fase passando de ortorrômbica para tetragonal e depois cúbica.

Além de não identificar as transições de fase cristalina, o modelo também se mostrou limitado ao não ter sido possível determinar o ponto de fusão. Mesmo tendo realizado simulações com temperaturas extremamente elevadas (até 3000K), em nenhum momento a estrutura se tornou amorfa.

4 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Inicialmente, ao realizar as simulações de minimização da energia do sistema, obtivemos resultados para características das estruturas como volume, parâmetros de rede e bulk modulus comparáveis com os valores das estruturas de referência. Mesmo não identificando uma simetria mais favorável energeticamente, considerou-se que as estruturas estavam sendo bem reproduzidas pelo campo de força, de maneira que foram iniciadas as simulações de dinâmica molecular.

Ao analisar propriedades locais como a função de distribuição radial e angular, observou-se que as configurações locais das estruturas simuladas praticamente se igualam mesmo em baixas temperaturas. Isso revelou uma dificuldade do modelo em reproduzir as distorções presentes nas estruturas ortorrômbricas de referência, uma vez que as estruturas se encaminharam para a configuração local da simetria cúbica que possui maior grau de simetria em relação à ortorrômbrica. Além do modelo não identificar as transições de fase cristalina previstas experimentalmente e o ponto de fusão onde as estruturas deviam se tornar amorfas ao ter suas ligações rompidas pela temperatura elevada.

Após várias simulações realizadas, foi possível extrair dados quantitativos passíveis de comparação com as estruturas de referência, o que permitiu visualizar pontos onde o modelo se aproximava ou distanciava do esperado. Com isso, ficou perceptível que o modelo tem suas limitações ao representar a estrutura desejada.

Os dados obtidos após as simulações de minimização da energia das estruturas foram satisfatórios o suficiente para nos indicar que o modelo era promissor para realizar a representação computacional do material, mas as simulações de dinâmica molecular (MD) executadas posteriormente revelaram um novo cenário.

Assim, apesar das simulações de dinâmica molecular e até mesmo o campo de força utilizado (Buckingham+Coulomb) serem promissores para análise de sólidos iônicos, com vários artigos reportando resultados positivos, no caso específico analisado neste trabalho o modelo não foi capaz de reproduzir bem o material, niobato de prata.

Isso pode ser devido ao caráter de ligações mistas do niobato de prata, fazendo com que um modelo puramente iônico não considere o papel aparentemente relevante das ligações covalentes presentes no material (YASHIMA; MATSUYAMA, 2012). O resultado obtido com o modelo apresentado neste trabalho também pode estar atrelado à possível limitação do modelo core-shell em descrever a polarização dos íons devido às interações internas.

A hibridização dos orbitais que leva ao compartilhamento de elétrons entre os átomos, dando origem às ligações covalentes, também são responsáveis pelo deslocamento das posições dos átomos de nióbio e prata. A combinação desses fatores resulta em

distorções na geometria do material e uma distribuição desigual da densidade eletrônica, resultando na característica polar do grupo espacial $Pb2_1m$, por exemplo.

O grupo espacial que caracteriza as estruturas $Pb2_1m$ e $Pmc2_1$, de simetria ortorrômbica, é não-centrossimétrico (não possui um centro de inversão) e, portanto, possui polarização (YASHIMA et al., 2011). Diferentemente da simetria cúbica no grupo espacial $Pm\bar{3}m$ que, por ser centrossimétrico, não apresenta polarização. Esse pode ser o fator crucial para entender o porquê de o modelo iônico adotado neste trabalho conseguir descrever a simetria cúbica, mas falhar ao reproduzir as distorções da simetria ortorrômbica.

Uma perspectiva interessante para o trabalho seria tentar ajustar melhor os parâmetros utilizados para o potencial de Buckingham, pensando especificamente o material trabalhado, além de considerar a inclusão no potencial de termos que descrevam a polarização dos íons de maneira mais eficiente que o modelo core-shell. Considerando também testar potenciais que representem melhor as ligações covalentes, uma vez que o potencial de Buckingham descreve apenas as interações repulsivas de Pauli e interações atrativas de van der Waals entre átomos não ligados quimicamente.

REFERÊNCIAS

- ALMISHAL, S. S. I.; HATEM, T. M.; EL-MAHALLAWI, I. S. A molecular dynamics study of the effect of coulomb buckingham potential on equilibrium structural properties of calcium titanate perovskite. **Current Applied Physics**, v. 40, p. 126–131, 2021.
- BUCKINGHAM, R. A. The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, The Royal Society, v. 168, n. 933, p. 264–283, 1938. ISSN 00804630. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/97239>>.
- CUI, C.-X.; JIANG, J.-W. Molecular dynamics simulation for phase transition of cspb₃ perovskite with the buckingham potential. **The Journal of Chemical Physics**, v. 161, 2024.
- DANI, S. Simulação computacional por dinâmica molecular de propriedades de equilíbrio e espectroscópicas de misturas líquidas cs₂/c₆h₆. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 2003.
- DICK, B. G.; OVERHAUSER, A. W. Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 112, p. 90–103, Oct 1958. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.112.90>>.
- FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications**. Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 2002.
- HE, X.; CHEN, C.; LI, C. B.; ZENG, H. R.; YI, Z. G. Ferroelectric, photoelectric, and photovoltaic performance of silver niobate ceramics. **Advanced Functional Materials**, v. 29, 2019.
- HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. Vmd - visual molecular dynamics. **J. Molec. Graphics**, v. 14, p. 33–38, 1996.
- JAIN, A.; ONG, S. P.; HAUTIER, G.; CHEN, W.; RICHARDS, W. D.; DACEK, S.; CHOLIA, S.; GUNTER, D.; SKINNER, D.; CEDER, G.; PERSSON, K. a. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. **APL Materials**, v. 1, n. 1, p. 011002, 2013. ISSN 2166532X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4812323>>.
- JESUS, S.; SILVA, C.; MENDEZ-GONZÁLEZ, Y.; GUO, R.; BHALLA, S.; GUERRA, S. Structural evolution of la-modified agnbo₃ lead-free ceramics: Perspective from octahedral tilting and tolerance factor. **Ceramics International**, 2022.
- JONES, J. E. On the determination of molecular fields. i. from the variation of the viscosity of a gas with temperature. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, The Royal Society, v. 106, n. 738, p. 441–462, 1924. ISSN 09501207. Disponível em: <<http://www.jstor.org/stable/94264>>.
- KATO, H.; KOBAYASHI, H.; KUDO, A. Role of ag⁺ in the band structures and photocatalytic properties of agmo₃ (m: Ta and nb) with the perovskite structure. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, 48, p. 12441–12447, 11 2002.

- KOHLMEYER, A.; VERMAAS, J. Topotools: Release 1.9. 2022.
- KUGANATHAN, N.; CHRONEOS, A. Structural, defect, transport and dopant properties of agnbo₃. **ChemNanoMat**, 2020.
- MAGINN, E. J.; ELLIOTT, J. R. Historical perspective and current outlook for molecular dynamics as a chemical engineering tool. **American Chemical Society**, v. 49 (7), p. 3059–3078, 2010.
- MAHMOOD, A.; RAFIQUE, H. M.; AL-ZAGHAYER, Y.; KHAN, S. First-principles study of electronic, optical and thermoelectric properties in cubic perovskite materials agmo₃ (m = v, nb, ta). **Modern Physics Letters B**, v. 28, 04 2014.
- MARTÍNEZ, J. M.; MARTÍNEZ, L. Packing optimization for automated generation of complex system's initial configurations for molecular dynamics and docking. **Journal of Computational Chemistry**, v. 24(7), p. 819–825, 2003.
- NIRANJAN, M. K.; ASTHANA, S. First principles study of lead free piezoelectric agnbo₃ and (ag1xkx)nbo₃ solid solutions. **Solid State Communications**, v. 152, n. 17, p. 1707–1710, 2012.
- NOSé, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. **The Journal of Chemical Physics**, v. 81, n. 1, p. 511–519, 07 1984.
- OLSSON, E. Computational modelling of smcoo₃-based cathode materials for solid oxide fuel cells. **University College London**, 2017.
- PRASAD, K. G.; NIRANJAN, M. K.; ASTHANA, S. The structural and electronic properties of cubic agmo₃ (m=nb, ta) by first principles calculations. **AIP Conference Proceedings**, v. 1728, n. 1, p. 020102, 05 2016.
- ROZA, A. O. de-la; ABBASI-PÉREZ, D.; LUAÑA, V. Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. ii. models for solid-state thermodynamics, features and implementation. **Computer Physics Communications**, v. 182, n. 10, p. 2232–2248, 2011. ISSN 0010-4655.
- ROZA, A. O. de-la; LUAÑA, V. Gibbs2: A new version of the quasi-harmonic model code. i. robust treatment of the static data. **Computer Physics Communications**, v. 182, n. 8, p. 1708–1720, 2011. ISSN 0010-4655.
- SCIAU, P.; KANIA, A.; DKHIL, B.; SUARD, E.; RATUSZNA, A. Structural investigations of ag nb o₃ phases using x-ray and neutron diffraction. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, p. 2795–2810, 2004.
- SIMSEK, S. Investigation of electronic, elastic and dynamic properties of agnbo₃ and agtao₃ under pressure: Ab initio calculation. **World Journal of Condensed Matter Physics**, v. 13, p. 57–77, 01 2023.
- THOMPSON, A. P.; AKTULGA, H. M.; BERGER, R.; BOLINTINEANU, D. S.; BROWN, W. M.; CROZIER, P. S.; VELD, P. J. in 't; KOHLMEYER, A.; MOORE, S. G.; NGUYEN, T. D.; SHAN, R.; STEVENS, M. J.; TRANCHIDA, J.; TROTT, C.; PLIMPTON, S. J. Lammmps - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. **Computer Physics Communications**, v. 271, 2022.

TIAN, Y.; JIN, L.; ZHANG, H.; XU, Z.; WEI, X.; POLITOVA, E. D.; STEFANOVICH, S. Y.; TARAKINA, N. V.; ABRAHAMS, I.; YAN, H. High energy density in silver niobate ceramics. **J. Mater. Chem. A**, The Royal Society of Chemistry, v. 4, p. 17279–17287, 2016.

TIAN, Y.; SONG, P.; VIOLA, G.; SHI, J.; JING, L.; HU, Q.; XU, Y.; WANYIN, G.; YAN, Z.; ZHANG, D.; TARAKINA, N.; ABRAHAMS, I.; WEI, X.; YAN, H. Silver niobate perovskites: structure, properties and multifunctional applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 10, 2022.

VASHISHTA, P.; RAHMAN, A. Ionic motion in α -agi. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 40, p. 1337–1340, May 1978. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.40.1337>>.

WEIRAUCH, D. F.; TENNERY, V. J. Electrical, x-ray, and thermal expansion studies in the system $\text{knbo}_3\text{-agnbo}_3$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 50, n. 12, p. 671–673, 1967.

YASHIMA, M.; MATSUYAMA, S. Origin of the ferrielectricity and visible-light photocatalytic activity of silver niobate agnbo_3 . **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 47, p. 24902–24906, 2012.

YASHIMA, M.; MATSUYAMA, S.; SANO, R.; ITOH, M.; TSUDA, K.; FU, D. S. Structure of ferroelectric silver niobate ag nb o_3 . **Chemistry of Materials**, v. 23, p. 1643–1645, 2011.

ANEXO A – CÓDIGO UTILIZADO PARA DEFINIR O CAMPO DE FORÇA

#Atom definition

fix csinfo all property/atom i_CSID read_data data.AgNbO3_Pb21m-orto fix csinfo NULL CS-Info

group cores type 3

group shells type 4

neighbor 0.3 bin

neigh_modify delay 0 every 1 check yes

comm_modify vel yes

#Force Field - Perovskite AgNbO3

pair_style born/coul/long/cs 12.0 12.0

pair_coeff * * 0.00 1.0000 0.0 0.0 0.0 12.0

pair_coeff 1 4 1417.030 0.2851 0.0 0.0 0.0 12.0

pair_coeff 2 4 1796.30 0.34598 0.0 0.0 0.0 12.0

pair_coeff 4 4 22764.30 0.1490 0.0 28.0 0.0 12.0

kspace_style ewald 0.000001

group Ag type 1

group Nb type 2

group O type 3 4

bond_style harmonic bond_coeff 1 103.07 0.0

ANEXO B – COORDENADAS ATÔMICAS DAS ESTRUTURAS UTILIZADAS

- Pb₂m (40 átomos):

Ag 4.14549 1.45817 11.74028

Ag 4.12273 1.39650 7.82790

Ag 4.15881 1.60674 0.00000

Nb 4.20433 4.11888 9.76139

Nb 1.41162 1.55292 1.94758

O 3.85239 4.22147 11.44439

O 4.19101 3.99722 7.82790

O 2.57566 3.24038 10.20758

O 0.08882 3.17311 9.75356

O 0.89371 1.70428 0.00000

O 0.09992 0.16819 2.30140

O 2.71999 2.99371 1.72214

Ag 1.40551 4.26127 3.91552

Ag 4.14549 1.45817 3.91552

Ag 1.40551 4.26127 11.74028

Ag 1.42827 4.19960 7.82790

Ag 1.39219 4.40984 0.00000

Nb 1.34667 1.31578 5.89441

Nb 4.20433 4.11888 5.89441

Nb 1.34667 1.31578 9.76139

Nb 4.13938 4.35602 13.70822

Nb 1.41162 1.55292 13.70822

Nb 4.13938 4.35602 1.94758

O 1.69861 1.41837 4.21141

O 3.85239 4.22147 4.21141

O 1.69861 1.41837 11.44439

O 1.36000 1.19412 7.82790

O 2.97534 0.43728 5.44822

O 2.57566 3.24038 5.44822

O 2.97534 0.43728 10.20758

O 5.46218 0.37001 5.90224

O 0.08882 3.17311 5.90224

O 5.46218 0.37001 9.75356

O 4.65729 4.50738 0.00000

O 5.45108 2.97129 13.35440

O 0.09992 0.16819 13.35440

O 5.45108 2.97129 2.30140

O 2.83101 0.19061 13.93366

O 2.71999 2.99371 13.93366

O 2.83101 0.19061 1.72214

- $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (5 átomos):

Nb 0.00000 0.00000 0.00000

Ag 2.01199 2.01199 2.01199

O 0.00000 0.00000 2.01199

O 2.01199 0.00000 0.00000

O 0.00000 2.01199 0.00000