

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

EDUARDO MORAES DINIZ

**SIMULAÇÕES ATOMÍSTICAS EM TRIFLUORETOS
(REF_3) E ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS
($\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$) DE TERRAS-RARAS**

São Luís

2006

Diniz, Eduardo Moraes

Simulações atomísticas em trifluoretos (REF_3) e óxidos metálicos mistos ($RE(Tita)O_6$) de terras-raras [manuscrito] / Eduardo Moraes Diniz. – 2007.

84f.

Orientador: Carlos William de Araújo Paschoal

Dissertação (Programa de Pós-graduação em Física) – Universidade Federal do Maranhão, 2007.

1. Física do cristal. 2. Cristais de fluoretos. 3. Trifluoreto de Lantânio I. Título

CDU 53:548.0

EDUARDO MORAES DINIZ

SIMULAÇÕES ATOMÍSTICAS EM TRIFLUORETOS
(REF_3) E ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS
($\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$) DE TERRAS-RARAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal

São Luís

2006

EDUARDO MORAES DINIZ

SIMULAÇÕES ATOMÍSTICAS EM TRIFLUORETOS
(REF₃) E ÓXIDOS METÁLICOS MISTOS
(RE(TiTa)O₆) DE TERRAS-RARAS

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física da Universidade
Federal do Maranhão para obtenção do grau
de Mestre em Física.

Aprovada em / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal (Orientador)

Doutor em Física

Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Humberto Filomeno da Silva

Doutor em Física

Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Ilde Guedes da Silva

Doutor em Física

Universidade Federal do Ceará

Dedicatória

Dedico ...

Aos meus pais Maria da Graça e Venâncio.

À minha noiva Selma.

Aos meus amigos.

Agradecimentos

Ao meu orientador, Carlos William de Araujo Paschoal, pela orientação, confiança, amizade e paciência.

Aos demais professores do quadro da Pós-Graduação em Física, pelas contribuições em minha formação e por fazerem com que o curso de Pós-Graduação se tornasse uma realidade.

Aos professores Alejandro Pedro Ayala e Mário Ernesto G. Valerio pelos valiosos conselhos acerca das simulações.

Às secretárias do programa de Pós-Graduação, Lawane, Josi e Graça, por toda a ajuda prestada.

Às funcionárias do CCET, D^a. Eunice, por fazer um café revigorante que ajudou muito nas discussões e D^a. Zezé que tirou cópias de vários documentos importantes.

À minha noiva Selma, pela paciência, respeito, compreensão e incentivo dedicados a mim.

À toda minha família, por ter sempre acreditado em mim, me incentivado e confiado sempre em seu potencial.

E, finalmente, à Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão, FAPEMA, pela bolsa concedida durante a vigência do trabalho.

Resumo

Neste trabalho foram empregadas simulações atomísticas estáticas para se investigar dois sistemas: trifluoretos de terra-rara, REF_3 , com estrutura tisonita ($\text{RE} = \text{La}$, Ce , Pr e Nd) e óxidos metálicos mistos de terras-raras, $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$, com $\text{RE} = \text{Ce}$, Pr , Nd , Sm , Eu , Gd , Tb , Dy , Ho , Y , Er e Yb . Nos trifluoretos de terra-rara foi investigada a transição de fase estrutural que ocorre para altas pressões identificada por difração de raios-X em pó para $\text{RE} = \text{La}$ e Ce . Os resultados mostraram que a estruturas cristalinas à altas pressões são possivelmente tetragonais, concordando com os resultados obtidos por cálculos quânticos. Para tanto, obtivemos um conjunto de potenciais interiônicos que proporcionassem uma descrição confiável da estrutura cristalina de cada composto, bem como o cálculo de observáveis físicos que produzissem valores próximos aos observados experimentalmente. O estudo envolvendo os óxidos metálicos mistos de terras-raras, dedicou-se em determinar suas propriedades de *bulk* e estruturais. Para isso, primeiramente obtivemos um conjunto de potenciais interiônicos confiáveis para se reproduzir a estrutura cristalina e os observáveis físicos, através da investigação de três metodologias para a obtenção de potenciais interiônicos, optando-se por aquela que melhor reproduziu as constantes dielétricas. Além da constante dielétrica, outros observáveis como a energia de formação da rede, constantes elásticas e módulo de *bulk*, foram calculados. Todos apresentaram uma dependência com o raio iônico do íon terra-rara que evidenciou o contorno de fase morfotrópico entre as estruturas aeschinita e euxenita apresentada por estes compostos.

Palavras-chave: simulações atomísticas, REF_3 , $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$.

Abstract

In this work static atomistic simulations were performed to investigate two systems: rare-earth trifluorides, REF_3 , with tysonite structure ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ and Nd) and rare-earth mixed metallic oxides, $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$, with $\text{RE} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Er}$ and Yb . In the rare-earth trifluorides was investigated the pressure induced structural phase transition identified by X-ray powder diffraction in $\text{RE} = \text{La}$ and Ce . The results shown that the crystalline structure is possibly tetragonal, in concordance with quantum mechanical calculations. For this, an interionic potential set that describes better the structural data of each compound and the physical observable was obtained. Besides, it was observed that critical pressure values were closed. The study involving the rare-earth mixed metallic oxides was focused in determining their bulk and structural properties. Thus, firstly a set of reliable interionic potentials was looked for to reproduce the crystalline structure and the physical observable, trough the investigation of three methodologies for obtaining interionic potentials, assuming the methodology that reproduces more reliable the dielectric constants. Furthermore, others bulk properties as lattice energy formation, elastic constants and bulk moduli were calculated. All then shown a rare-earth ionic radii dependence that revealed the morphotropic phase boundary between aeschynite and euxenite crystalline structures presented by these crystals.

Keywords: atomistic simulation, REF_3 , $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$.

Sumário

1	Introdução geral	1
2	Metodologia	6
2.1	Potenciais de interação	6
2.2	Modelos iônicos	11
2.3	Minimização da energia e otimização da rede	14
2.4	Cálculo dos observáveis	18
2.4.1	Constantes elásticas	18
2.4.2	Constantes dielétricas	18
2.5	Desordem ocupacional	19
3	Transições de fase estruturais em trifluoretos de terra-rara com estrutura tisonita	20
3.1	Introdução	20
3.2	Análise estrutural e de teoria de grupos	22
3.3	Resultados e discussões	24
3.3.1	Obtenção dos potenciais interiônicos	25
3.3.2	Cálculo das transições de fase	27
4	Simulações aplicadas aos óxidos metálicos mistos de terra-rara RE(TiTa)O₆	34
4.1	Introdução	35
4.2	Estruturas Cristalinas	36
4.3	Resultados e discussões	37

4.3.1	Obtenção dos potenciais interiônicos	37
4.3.2	Cálculo das propriedades de <i>bulk</i> para os cristais de RE(TiTa)O ₆ .	59
5	Conclusões e perspectivas	67
A	Artigos resultantes deste trabalho	84

Lista de Figuras

2.1	Esboço da superposição das funções de onda para dois elétrons vizinhos.	8
2.2	Exemplo da dependência com a distância dos potenciais de Buckingham e Morse.	11
2.3	Representação do modelo de casca esférica.	12
2.4	Esboço das interações <i>núcleo-casca</i> (<i>NC</i>), <i>casca-núcleo</i> (<i>CN</i>), <i>casca-casca</i> (<i>CC</i>), <i>núcleo-núcleo</i> (<i>NN</i>) presentes no modelo de casca esférica.	13
2.5	Esboço da dependência da energia da rede em função de uma variável. .	14
2.6	Fluxograma que descreve o processo de otimização da estrutura cristalina.	17
3.1	Estrutura tisonita na qual os compostos do tipo REF_3 , com RE = La, Ce, Pr e Nd, cristallizam-se. A figura mais à esquerda mostra uma visão ao longo do eixo <i>a</i> ; no centro temos uma visão ao longo do eixo <i>c</i> , e mais à direita uma visão geral da estrutura.	23
3.2	Relações grupo-subgrupo entre os grupos $I4/mmm$ e $Cmma$	24
3.3	Correlação entre os sítios Wickoff das estruturas tetragonal $I4/mmm$ e ortorrômbica $Cmma$	25
3.4	Valores das entalpias de formação para as estruturas $P\bar{3}c1$ (círculo vazio) e $Cmma$ (círculo cheio) dos cristais de REF_3 com RE= La, Ce, Pr e Nd. As linhas que conectam os pontos são guias para os olhos.	30
3.5	Diferenças entre os valores das entalpias de formação das estruturas $P\bar{3}c1$ e $I4/mmm$ dos cristais de REF_3 com RE= La, Ce, Pr e Nd. As linhas que conectam os pontos são guias para os olhos.	31

3.6	Dependência do volume da célula unitária por fórmula unitária com a pressão externa para os cristais de REF_3 estudados.	33
4.1	Estruturas cristalinas do tipo aeschinita (a) e euxenita (b) para os cristais de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$	37
4.2	Valores dos parâmetros de rede experimentais [36] e calculados para o sistema $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$. No gráfico, o círculo representa o valor experimental, enquanto que o triângulo representa o valor calculado através dos potenciais exibidos na Tabela (4.2).	42
4.3	Volume da célula unitária para os compostos de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$. Os valores experimentais [36] estão representados pelos círculos, enquanto que os valores teóricos, calculados através dos potenciais da Tabela (4.2), estão representados por triângulos.	44
4.4	Valores dos parâmetros de rede experimentais [36] e calculados para o sistema $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ com estrutura aeschinita. No gráfico, o círculo representa o valor experimental, enquanto que o triângulo representa o valor calculado através dos potenciais exibidos na Tabela (4.5).	46
4.5	Volume da célula unitária para os compostos de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ com estrutura aeschinita. Os valores experimentais [36] estão representados pelos círculos, enquanto que os valores teóricos, calculados através dos potenciais da Tabela (4.5), estão representados por triângulos.	48
4.6	Dependência dos parâmetros de potencial de Born-Mayer gerados a partir das metodologias propostas por Woodley <i>et al</i> [55] e Senyshyn <i>et al</i> [103] para a interação $\text{RE}^{3+} - \text{O}^{2-}$ com o raio iônico do íon terra-rara. A parte (a) refere-se ao parâmetro A obtido utilizando a metodologia proposta por Woodley <i>et al</i> (o parâmetro é $\rho = 0,2830$, constante); as partes (b) e (c) referem-se aos parâmetros A e ρ obtidos utilizando-se a metodologia proposta por Senyshyn <i>et al</i> , respectivamente.	49

4.7	Valores dos parâmetros de rede experimentais e calculados para o sistema RE(TiTa)O ₆ com estrutura aeschinita. No gráfico, o círculo representa o valor experimental, enquanto que o triângulo representa o valor calculado através dos potenciais exibidos na Tabela (4.8).	53
4.8	Volume da célula unitária para os compostos de RE(TiTa)O ₆ . Os valores experimentais são representados por círculos, enquanto que os valores teóricos, calculados através dos potenciais da Tabela (4.8), são representados por triângulos.	54
4.9	(a) <i>Strain</i> ortorrômbico experimental [36] e calculado e (b) parâmetro de distorção para os compostos de RE(TiTa)O ₆ em função do raio iônico do íon RE ³⁺ . As linhas são guias para os olhos.	61
4.10	Valores médios das constantes dielétricas experimentais e calculadas a partir dos potenciais obtidos pelos procedimentos discutidos anteriormente para os cristais de RE(TiTa)O ₆ . Os valores experimentais estão representados por círculos, os calculados a partir dos potenciais obtidos pelo método proposto por Woodley <i>et al</i> [55] estão representados por triângulos fechados, os calculados a partir dos potenciais obtidos pelo método proposto por Senyshyn <i>et al</i> [103] estão representados por triângulos abertos e os valores calculados pelos potenciais adotados neste trabalho estão representados por cruces.	63
4.11	Energia de formação da rede para os cristais de RE(TiTa)O ₆ calculada através dos potenciais listados na Tabela (4.14). A linha é um guia para os olhos.	64
4.12	Módulo de <i>bulk</i> calculado para os cristais de RE(TiTa)O ₆ através dos potenciais adotados neste trabalho.	66

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros dos potenciais de Buckingham normal e 4-regiões para os cristais de REF_3 . Os demais parâmetros para o potencial de Buckingham 4-regiões são: $r_1 = 2,000 \text{ \AA}$; $r_{min} = 2,622 \text{ \AA}$ e $r_2 = 3,031 \text{ \AA}$	26
3.2	Parâmetros de rede os cristais de REF_3	27
3.3	Posições atômicas dos cristais de REF_3 . Os valores experimentais aparecem entre parênteses. O outro íon de flúor está na posição $00\frac{1}{4}$	27
3.4	Constantes elásticas ($\times 10^{10} \text{ N m}^{-2}$) dos cristais de REF_3 . Os valores experimentais com as suas respectivas incertezas aparecem entre parênteses.	28
3.5	Valores das pressões críticas (em GPa) para os cristais simulados.	32
3.6	Módulo de <i>bulk</i> em (GPa) e sua derivada com relação à pressão para os compostos de REF_3 nas estruturas tisonita ($P = 0$) e tetragonal ($P = 20$ GPa para RE=La, $P = 21$ GPa para Ce e Pr e $P = 23$ GPa para Nd).	33
4.1	Parâmetros dos potenciais para as interações metal-oxigênio e oxigênio-oxigênio utilizados neste trabalho.	38
4.2	Valores dos parâmetros do potencial de Buckingham para a interação $\text{RE}^{3+} - \text{O}^{2-}$ obtidos a partir do procedimento proposto por Woodley <i>et al</i> [55]. O outro parâmetro é $\rho = 0,2830 \text{ \AA}$. A coluna RI se refere ao raio iônico do íon RE^{3+} com coordenação seis [112].	40
4.3	Valores dos parâmetros de rede experimentais [36] e calculados a partir dos potenciais encontrados na Tabela (4.2).	41

4.4	Valores experimentais [36] e calculados para o volume da célula unitária nos cristais de RE(TiTa)O ₆ . Os valores teóricos foram calculados a partir do procedimento proposto por Woodley <i>et al</i> [55].	43
4.5	Valores dos parâmetros do potencial de Buckingham para a interação RE ³⁺ – O ²⁻ obtidos a partir do procedimento proposto por Senyshyn <i>et al</i> [103].	45
4.6	Valores dos parâmetros de rede experimentais [36] e calculados para o compostos RE(TiTa)O ₆ a partir dos potenciais encontrados na Tabela (4.5).	45
4.7	Valores experimentais [36] e calculados para o volume da célula unitária dos cristais de RE(TiTa)O ₆ . Os valores teóricos foram calculados a partir do procedimento proposto por Senyshyn <i>et al</i> [103].	47
4.8	Parâmetros do potencial de Born-Mayer para a interação RE ³⁺ – O ²⁻ obtidos a partir do procedimento proposto neste trabalho.	51
4.9	Valores dos parâmetros de rede experimentais e calculados a partir dos potenciais interiônicos encontrados na Tabela (4.8).	52
4.10	Valores experimentais e calculados para o volume da célula unitária nos cristais de RE(TiTa)O ₆ . Os valores teóricos foram calculados a partir dos potenciais encontrados na Tabela (4.8).	53
4.11	Parâmetros dos potenciais de Morse e Born-Mayer para os cristais de RE(TiTa)O ₆ com estrutura euxenita.	55
4.12	Valores dos parâmetros de rede experimentais e calculados a partir dos potenciais encontrados na Tabela (4.11) para os cristais de RE(TiTa)O ₆ com estrutura euxenita.	56
4.13	Valores experimentais e calculados para o volume da célula unitária nos cristais de RE(TiTa)O ₆ com estrutura euxenita considerando o potencial de Morse na interação O ²⁻ – O ²⁻	56
4.14	Potenciais interiônicos adotados neste trabalho para modelar os cristais de RE(TiTa)O ₆	58

4.15	Distâncias entre as ligações $(\text{Ti}^{5+}/\text{Ta}^{5+})-\text{O}^{2-}$, diferença máxima entre as ligações, distorção octaedral e <i>strain</i> ortorrômico calculados para os compostos de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$	59
4.16	Valores médios das constantes dielétricas experimentais [108] e calculadas a partir dos potenciais obtidos pelos procedimentos discutidos anteriormente para os cristais de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$	60
4.17	Valores das constantes elásticas e do módulo de <i>bulk</i> calculados para os cristais de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ utilizando os potenciais adotados neste trabalho.	65

Capítulo 1

Introdução geral

Com o aumento exponencial da velocidade de processamento dos computadores, previsto pela lei de Moore, temos como consequência direta um crescimento na variedade de problemas que podem ser tratados através de simulações computacionais. Assim, as simulações atomísticas vêm ganhando muito destaque em vários ramos da ciência, como Física, Química, Engenharia, Biologia, Medicina e áreas correlatas, sendo empregada desde sistemas simples, como para fazer a modelagem de moléculas e cristais de poucos átomos, até sistemas bem mais complexos, como proteínas [1], polímeros [2], cerâmicas [3], funcionamento das enzimas [4], mecanismo de difusão de partículas em um meio [5], o desenvolvimento de novos medicamentos [6], entre outras. Porém, esse aumento da velocidade de processamento tende a perder seu caráter exponencial e assumir um comportamento assintótico. Esse "limite" é imposto à lei de Moore devido a dois princípios físicos básicos: o da relatividade de Einstein, que limita a velocidade de transmissão da informação, e o da incerteza de Heisenberg, que impede a diminuição ilimitada dos componentes dos computadores [7]. Dessa forma, temos como principal empecilho para a realização de simulações o tempo gasto para que o computador processe todos os dados envolvidos. O que determina, em muitos casos, o tempo gasto para realizar uma simulação é a complexidade do sistema. Ou seja, o conjunto de leis físicas que é empregado para descrever o sistema a ser simulado. Dessa forma, as simulações podem ser de dois tipos: clássicas ou quânticas, ambas muito bem-sucedidas dentro de seus limites de funcionalidade. As simulações clássicas têm como embasamento físico as leis

da Mecânica e do Eletromagnetismo clássicos, onde os cálculos se resumem a resolver as equações de movimento dos constituintes que estão sob a ação de forças pré-determinadas (caso dinâmico) ou encontrar a configuração de equilíbrio de menor energia para determinado sistema (caso estático). As simulações quânticas, por sua vez, estão embasadas fisicamente nos princípios da teoria quântica, onde os cálculos voltam-se para a resolução da equação de Schrödinger. Cada um desses dois tipos de simulações apresentam vantagens e desvantagens. A principal vantagem da simulação quântica é que ela se baseia em primeiros princípios (*ab initio*), ou seja, descreve o sistema por meio de núcleos e elétrons interagindo entre si através de forças eletrostáticas e soluciona numericamente a equação de Schrödinger. No entanto, todos os métodos empregados nestas simulações requerem um custo computacional proporcional ao número de átomos do sistema [8], o que a inviabiliza quando sistemas com muitos átomos são considerados. Além disso, este tipo de simulação não leva em conta, na maioria das vezes, a temperatura do sistema sendo, portanto, atômicas. Já a simulação clássica leva em conta a temperatura do sistema através do ajuste de observáveis físicos às temperaturas de interesse. Além disso, pode ser empregada em sistemas com um grande número de átomos [8].

Como os objetivos deste trabalho eram as investigações de transições de fase, sistemas desordenados e, algumas vezes, sistemas com muitos átomos, optamos, em realizar simulações clássicas para descrever os temas abordados. O primeiro deles foi a investigação da transição de fase estrutural sob variação de pressão hidrostática que sofrem os trifluoretos de terra-rara, REF_3 (RE representa um íon de terra-rara, do inglês *rare earth*), com estrutura tisonita (RE = La, Ce, Pr, e Nd). A motivação para esse trabalho vem do fato dos cristais de fluoretos terem despertado grande interesse devido às suas propriedades ópticas, que viabilizam, principalmente, suas aplicações como dispositivos ópticos [9]. Dentre estes cristais, o trifluoreto de lantânio (LaF_3) é de grande interesse e tem sido extensamente estudado uma vez que pode ser aplicado em fibras ópticas e lâmpadas fluorescentes [10-14]. Além disso, este composto pode ser usado como eletrodo para a detecção de íons específicos em soluções, onde, neste caso, é dopado com aproximadamente 1% de európio [15-17]. Uma outra aplicação tecnológica para o LaF_3 é seu uso como cintilador [18-21]. Portanto, um estudo das transições de fase sofridas por

este e os demais membros desta família permite a delimitação das suas condições ótimas de trabalho.

O segundo objetivo deste trabalho foi o cálculo e predição das propriedades estruturais e de *bulk* de cerâmicas dielétricas de óxidos mistos de Ta e Ti RE(TiTa)O₆ (RE = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er e Yb) que são candidatos proeminentes à aplicações com ressonadores dielétricos. Este estudo foi motivado pela procura por materiais cerâmicos que podem ser utilizados como ressonadores dielétricos (doravante RD) na faixa espectral de microondas (300 MHz a 30 GHz), que tem tornado-se intensa nos últimos anos devido ao rápido desenvolvimento na tecnologia empregada na telefonia móvel e comunicação por satélite. A condição necessária para que um material seja um candidato em potencial à aplicações como RD é que ele possua uma alta constante dielétrica real ϵ' , isto porque o tamanho do RD é reduzido pelo fator $\epsilon'^{\frac{1}{2}}$, o que proporciona a miniaturização dos componentes [22] e, por conseguinte, mais dispositivos podem ser integrados em um único bloco de tamanho reduzido. Além dessa peculiaridade, o material também deve apresentar baixas perdas dielétricas, definida pela razão entre a parte imaginária e a parte real da constante dielétrica, $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$, uma vez que o fator de qualidade Q , da cavidade ressonante, feita com o material dielétrico, é o inverso de $\tan \delta$, garantindo maior seletividade em frequência e menores níveis de ruído ao RD. Temos ainda o fato de que é essencial que os RD sejam estáveis termicamente, implicando em frequências de filtragem estáveis quando houver oscilações térmicas. Para tanto, é necessário que a frequência de ressonância f_R do RD não oscile muito no intervalo de temperatura de trabalho. Portanto, um outro requerimento importante na utilização de um material como RD é que o coeficiente de variação da frequência de ressonância com a temperatura, τ_F , seja muito baixo. Vários materiais foram empregados como RD. Um dos primeiros materiais aplicados foi o BaTi₄O₉, que possui $\epsilon = 38$, $\tau_F \approx 15$ ppm/K e $Q = 5000$ para uma frequência de 2 GHz [23]. Logo depois, Plourde *et al* [24] mostraram que cerâmicas de Ba₂Ti₉O₂₀ também podem ser utilizados como RD, com propriedades ainda melhores: $\epsilon = 40$, $\tau_F \approx 2$ ppm/K e $Q = 15000$ para uma frequência de 2 GHz. Por outro lado, os maiores fatores de qualidade foram encontrados em cerâmicas baseadas nos sistemas Ba(A_{1/3}B_{2/3})O₃ (com A = Zn, Mg, Ni, Mn e B =

Ta ou Nb) [25-32]. Cerâmicas baseadas nos óxidos Nd_2O_3 e La_2O_3 , BaO e TiO_2 também se mostraram como boas opções para a construção de RD [33]. Recentemente, as propriedades físicas na região de microondas do sistema cerâmico do tipo $\text{RE}(\text{AB})\text{O}_6$, onde RE é normalmente um íon terra-rara, $\text{A} = \text{Ti}$ e $\text{B} = \text{Ta}$ ou Nb , têm sido estudadas e vários materiais mostraram-se aptos e serem aplicados como RD na região de microondas, entre eles: $\text{Sm}(\text{TiNb})\text{O}_6$, $\text{Eu}(\text{TiNb})\text{O}_6$, $\text{Er}(\text{TiTa})\text{O}_6$, $\text{Eu}(\text{TiTa})\text{O}_6$ e $\text{Y}(\text{TiTa})\text{O}_6$ [34-37]. Estudos ópticos em monocristais destes materiais também revelaram que estes compostos podem ser empregados como matriz para lasers de estado sólido com emissão no visível, cujos íons emissores seriam os próprios íons terra-raras [38-41].

No que segue, este trabalho apresenta os resultados sobre as simulações atomísticas aplicadas às transições de fase estrutural sobre variação de pressão sofrida pelos trifluoretos de terra-rara REF_3 com estrutura tisonita ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) e ao cálculo das propriedades estruturais e de *bulk* para cristais de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ ($\text{RE} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$). Para tanto, o segundo capítulo descreve a metodologia geral das simulações atomísticas empregadas neste estudo, onde serão apresentadas as interações interiônicas relevantes nas simulações atomísticas, os potenciais utilizados para modelar essas interações, os modelos iônicos adotados para se decrever os íons na rede cristalina, a otimização da estrutura cristalina, os cálculos das propriedades estrutural e de *bulk* nos cristais e, por fim, tem-se uma breve explicação de com a desordem ocupacional é tratada. No terceiro capítulo tem-se a aplicação das simulações atomísticas no estudo da transição de fase dos REF_3 , onde se expõe uma introdução mais aprofundada ao material, seguida de uma discussão sobre as possíveis estruturas cristalinas e da transição de fase desses compostos, através da análise por teoria de grupos. Finalmente, apresentam-se os resultados para as simulações atomísticas aplicadas à transição de fase. A exemplo do terceiro, o quarto capítulo refere-se à aplicação das simulações atomísticas nos compostos de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$, com mesma estrutura de tópicos abordados. Primeiro, uma introdução ao material estudado seguida de uma discussão da estrutura cristalina desses compostos, onde será mostrado que os mesmos podem ser divididos em duas famílias: aeschinita e euxenita. Depois, os resultados das simulações atomísticas para os compostos de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ são mostrados. Finalmente, no quinto

capítulo, são apresentadas as conclusões gerais do trabalho, bem como as perspectivas acerca do mesmo e sugestões para estudos futuros baseados em simulações atômicas nesses sistemas.

Capítulo 2

Metodologia

Neste capítulo discutiremos a metodologia empregada nas investigações dos dois sistemas estudados. Ambos os casos foram investigados utilizando-se o programa GULP, do inglês *General Utility Lattice Program* [42, 43]. A idéia geral utilizada pelo programa para descrever o material é, partindo das interações que estão acontecendo entre os constituintes da matéria, ajustar alguns observáveis físicos a partir da minimização da energia, otimizando a rede. As interações interatômicas são descritas através das energias potenciais, e apenas estas contribuem para a energia da rede, ou seja, os íons permanecem fixos nos sítios da estrutura cristalina. Uma vez que a energia cinética não é levada em conta, esta forma de simulação é chamada de estática. Portanto, discutir a metodologia é, principalmente, discutir os potenciais de interação e a minimização da energia da rede.

2.1 Potenciais de interação

Os potenciais de interação são comumente divididos em duas categorias: potenciais de longo alcance e potenciais de curto alcance. Em cristais iônicos, os potenciais de longo alcance são os potenciais eletrostáticos oriundos das diversas interações coulombianas existentes no cristal. O termo longo alcance vem do fato bem conhecido da interação eletrostática decrescer com $\frac{1}{r}$, onde r é a separação entre os íons. Dessa maneira, o potencial eletrostático influi praticamente sobre toda a estrutura cristalina,

sendo, portanto, responsável pela maior contribuição para a energia da rede.

Como esse tipo de potencial converge muito lentamente, e o número de interações tende a crescer com r^2 [42], temos uma grande dificuldade de calcular diretamente a energia dessas interações. Para contornar essa dificuldade, o ideal é aplicar o método da soma de Ewald [44, 45]. Essa técnica consiste, basicamente, em reescrever o inverso da distância em termos de sua transformada de Laplace e separar o cálculo em duas séries que convergem rapidamente: uma no espaço real e outra no espaço recíproco.

As interações descritas pelo potencial eletrostático em cristais iônicos são de caráter atrativo, quando considerados os primeiros vizinhos, já que um determinado íon está na vizinhança de íons de carga oposta à sua. Com isso, as interações de longo alcance não são capazes de explicar completamente o comportamento dos íons de carga oposta quando um fica muito próximo do outro, já que essa aproximação acarretaria o contato dos íons, provocando o colapso da estrutura. Além disso, o teorema de Earnshaw limita o uso somente do potencial eletrostático. Este teorema diz que nenhuma configuração de cargas pode manter-se em equilíbrio somente sob a ação de forças eletrostáticas. Esse teorema implica diretamente na não estabilidade dos cristais, já que sabemos que os íons encontram-se em posições fixas no espaço. Assim, apesar da interação eletrostática ser a grande responsável pela energia da rede, essa não é o único tipo de interação existente entre os íons em um cristal iônico. Interações que só são relevantes a uma curta distância são necessárias para uma completa descrição da estrutura e evitar o colapso da rede.

A primeira dessas forças é a interação de Pauli, que é necessária para não violar o princípio de repulsão de Pauli, que diz que dois elétrons próximos entre si não podem ocupar o mesmo estado quântico. Como o modelo atômico atual descreve a parte mais externa do átomo como sendo composta por elétrons, a aproximação dos íons seria a aproximação das nuvens eletrônicas. Se for levada em conta a descrição de Schrödinger para a Mecânica Quântica, o que aconteceria, qualitativamente, com dois elétrons se aproximando seria a superposição espacial das suas funções de onda, representada graficamente pela Figura (2.1).

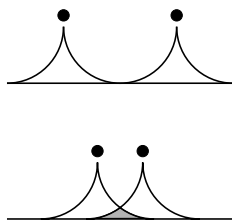


Figura 2.1: Esboço da superposição das funções de onda para dois elétrons vizinhos.

Assim, na região de intersecção das funções de onda haveria uma probabilidade não nula dos elétrons se encontrarem no mesmo estado quântico. Portanto, para não violar o princípio de Pauli, deve haver uma repulsão entre as cargas maior que a atração eletrostática. Não existe nenhuma expressão analítica para descrever quantitativamente esta interação. Esta depende da natureza da ligação química entre os íons e/ou átomos. No entanto, como este potencial é de curto alcance, de um modo geral, a sua magnitude é descrita por uma função que cai rapidamente com a distância. Existem alguns modelos bem-sucedidos para descrever essa interação. Para cristais moleculares, a melhor forma para o potencial é dada pelo potencial de Born-Landé [46]:

$$U = \frac{A}{r^n}, \quad (2.1)$$

onde A e n devem assumir valores que possam reproduzir a estrutura com precisão. Atualmente o valor mais adequado para n é 12. Para cristais iônicos, esse tipo de potencial não fornece uma boa descrição da estrutura [47]. Para encontrar uma forma mais adequada para o potencial em cristais iônicos, utilizaremos novamente a Mecânica Quântica. Sabemos que as funções de onda radiais do átomo de hidrogênio são dadas pelos polinômios de Laguerre, que possuem também uma parte exponencial. Essa parte exponencial da função de onda é responsável pela diminuição rápida de sua magnitude, garantindo assim a convergência. Como toda função de onda hidrogenóide apresenta esse decaimento exponencial para qualquer estado, e como as funções de onda não-hidrogenóides para átomos de muitos elétrons são escritas baseadas nas funções de onda do átomo de hidrogênio, propomos então um potencial de repulsão que possua a mesma natureza de decaimento que as funções de onda, ou seja, um potencial na forma

$$U = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right), \quad (2.2)$$

onde A e ρ são parâmetros ajustáveis. Fisicamente, os parâmetros A e ρ medem a intensidade e o alcance da interação, respectivamente. Com isso, podemos inferir que A estaria relacionado com a "densidade" do íon e ρ com o tamanho do mesmo [8]. Este potencial fora proposto inicialmente por Born e Mayer baseado na Mecânica Quântica [48] e é conhecido como potencial de Born-Mayer.

Além dessa interação repulsiva, outra interação existente entre os íons é a interação de dipolo flutuante ou induzido. A origem física para essa interação vem da indução eletrostática que um íon causa em seu vizinho, provocando um momento de dipolo induzido. Este dipolo, por sua vez, induz no primeiro um outro momento de dipolo. Isso acontece porque, apesar dos cristais iônicos serem sistemas de "casca fechada" e ao doarem ou receberem elétrons, atinjam uma configuração eletrônica de gás nobre [49], possuindo um campo eletrostático esfericamente simétrico, essa simetria ocorre apenas a longas distâncias, uma vez que próximo aos íons, em distância da ordem dos primeiros vizinhos, os efeitos dipolares tornam-se evidentes devido à indução eletrostática, o que provoca uma distorção dessa distribuição de campo e a criação de dipolos. Para encontrar a dependência do potencial de dipolo induzido com a distância interiônica, será feito um desenvolvimento qualitativo acerca da interação de dipolo induzido. Primeiramente, consideremos dois íons, 1 e 2, separados por uma distância r , e que o íon 2 induz no íon 1 um momento de dipolo \mathbf{p}_1 . Este dipolo produzirá um campo \mathbf{E} proporcional ao dipolo \mathbf{p}_1 e inversalmente proporcional ao cubo da distância r . Por sua vez, o dipolo \mathbf{p}_1 induzirá no íon 2 um momento de dipolo proporcional ao campo \mathbf{E} criado por \mathbf{p}_1 . Em símbolos

$$\mathbf{p}_2 = \alpha \mathbf{E} \propto \frac{\alpha \mathbf{p}_1}{r^3}, \quad (2.3)$$

onde α é a polarizabilidade do átomo 2. Como os dois dipolos têm uma energia que é proporcional ao produto de seus momentos de dipolo dividido pelo cubo da distância que os separa [50], temos que:

$$U \propto \frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2}{r^3}, \quad (2.4)$$

que fica, utilizando a Equação (2.3), da seguinte forma:

$$U \propto \frac{\alpha \mathbf{p}_1^2}{r^6}. \quad (2.5)$$

Como o potencial depende do quadrado do momento de dipolo, a média temporal não é nula para a interação. Podemos reescrever esta energia de uma forma mais elegante como:

$$U = -\frac{C}{r^6}, \quad (2.6)$$

onde C é uma constante positiva ajustável. Esse potencial também é conhecido com potencial de van der Waals, e é mais comum para íons que apresentam uma polarizabilidade significativa, uma vez que, pela Equação (2.5) tem-se uma dependência intrínseca com a polarizabilidade α .

A superposição entre o potencial de Born-Mayer, dado pela Equação (2.2), e o potencial de van der Waals, dado acima, é conhecida como potencial de Buckingham [51]:

$$U = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6}. \quad (2.7)$$

Como este é um potencial de curto alcance, atuando sobre os primeiros vizinhos, em geral, para se deixar os cálculos matematicamente mais simples, limítrofes, chamados de *cutoff's* são impostos neste potencial de forma que sua contribuição seja nula a partir de um certo ponto. Esse potencial é extremamente utilizado na descrição de materiais cujas ligações interiônicas possuem um caráter majoritariamente iônico, em geral fluoretos e óxidos, sendo muito bem sucedido na modelagem desse tipo de ligação [52-62]. A forma geral desse potencial com a distância é mostrada na Figura (2.2).

Uma variação do potencial de Buckingham é o potencial de Buckingham 4-regiões [42]. Esse potencial possui uma forma diferente, dependendo dos limítrofes aplicados, a saber r_1 , r_{min} e r_2 . No caso geral ele é dado por

$$U = \begin{cases} A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) & 0 \leq r \leq r_1 \\ a_0 + a_1r + a_2r^2 + a_3r^3 + a_4r^4 + a_5r^5 & r_1 \leq r \leq r_{min} \\ b_0 + b_1r + b_2r^2 + b_3r^3 & r_{min} \leq r \leq r_2 \\ -\frac{C}{r^6} & r \geq r_2. \end{cases} \quad (2.8)$$

Neste potencial, além das constantes ajustáveis A , ρ e C , temos ainda que ajustar o limite r_{min} .

Para modelar uma ligação covalente, um potencial adequado é o potencial de Morse [63]. Podem ser encontrados na literatura vários trabalhos sobre simulações que utilizam esse potencial para modelar sistemas onde apenas ligação covalente se faz presente [64-73]. Este possui a forma geral dada por:

$$U = D\{[1 - e^{-a(r-r_0)}]^2 - 1\}. \quad (2.9)$$

Na Figura (2.2) temos a dependência deste potencial com a distância r de atuação. Este potencial foi recentemente utilizado para descrever com sucesso o óxido de titânio, TiO_2 [74].

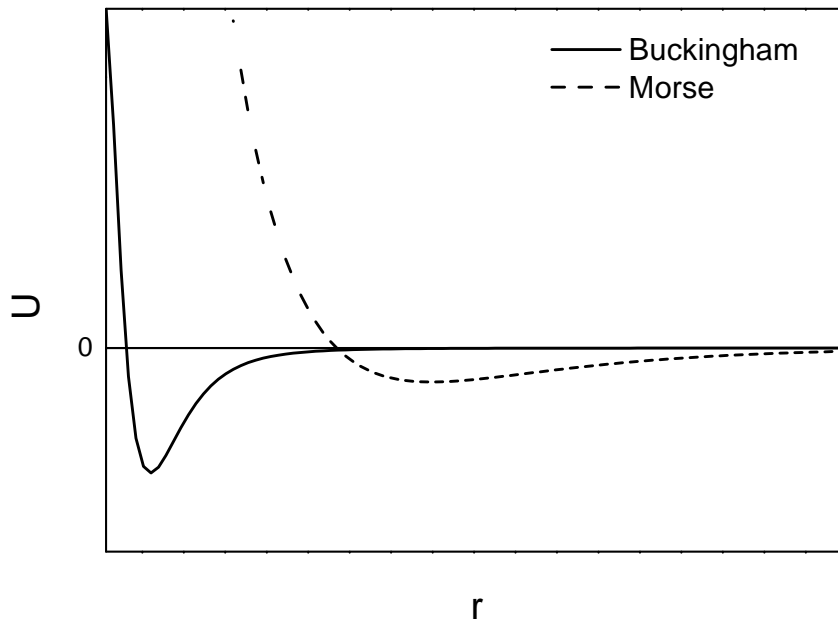


Figura 2.2: Exemplo da dependência com a distância dos potenciais de Buckingham e Morse.

2.2 Modelos iônicos

Depois de expostos todos os potenciais utilizados neste trabalho, é conveniente apresentar os modelos iônicos que servem para descrever os íons constituintes dos cristais

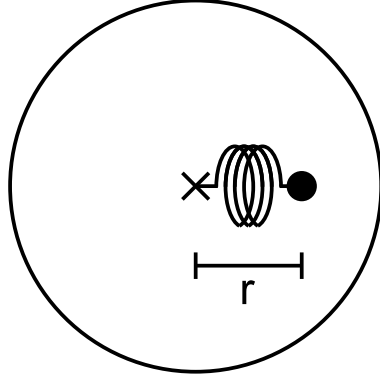


Figura 2.3: Representação do modelo de casca esférica.

simulados. Um dos primeiros modelos utilizados para tratar os íons foi o modelo de íon rígido. Este modelo assume que os íons são esferas rígidas e impenetráveis, não havendo uma distinção entre núcleo e eletrosfera e, portanto, não descrevendo a polarizabilidade do íon, sendo mais empregado para íons de baixa polarizabilidade. Neste trabalho, ele foi utilizado para descrever os íons de terra-raras nos fluoretos e óxidos, como é comumente encontrado na literatura [55, 62].

Outro modelo iônico, mais complexo do que o de íon rígido, é o de casca esférica (do inglês *shell model*) proposto por Dick e Overhauser [75]. Neste modelo, o íon é constituído de duas partes: *núcleo*, formado pelo núcleo iônico e os elétrons fortemente ligados a este, e a *casca*, formada pelos elétrons de valência. Para simplificar, tanto o *núcleo* quanto a *casca* são esfericamente simétricos e possuem uma distribuição contínua de carga. O *núcleo* possui uma carga X , enquanto que a *casca* possui uma carga Y , tal que a soma forneça a valência do íon Z . Outro ponto importante acerca do modelo de casca esférica é que o centro do *núcleo* está conectado ao centro da *casca* por uma força restauradora do tipo harmônica, ou seja, um potencial quadrático com constante de mola k . Consideramos que toda a massa do íon está no *núcleo*, deixando a *casca* desprovida de qualquer massa. Na Figura (2.3) temos uma ilustração desse modelo. Como podemos perceber, este modelo traz dois novos parâmetros a serem ajustados: a carga da *casca* Y (ou do *núcleo* X) e a constante de mola k entre o *núcleo* e a *casca*. A polarizabilidade α do íon pode ser relacionada com esses dois parâmetros da seguinte forma

$$\alpha = \frac{(eY)^2}{k}. \quad (2.10)$$

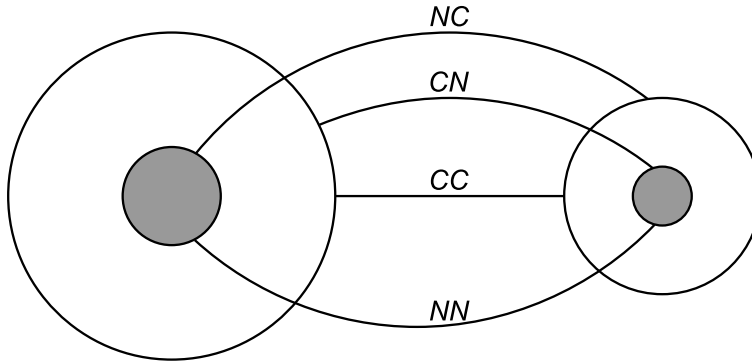


Figura 2.4: Esboço das interações *núcleo-casca* (NC), *casca-núcleo* (CN), *casca-casca* (CC), *núcleo-núcleo* (NN) presentes no modelo de casca esférica.

Neste trabalho utilizamos o modelo de casca esférica para descrever todos os outros íons que não fossem terra-raras, a saber: Ti^{4+} , Ta^{5+} , F^- e O^{2-} . Um ponto adicional nesta discussão é que podemos tratar o modelo de íon rígido a partir do modelo de casca esférica, fazendo $Y = 0$ e $k \rightarrow \infty$. Dessa maneira, um íon seria descrito como tendo uma carga totalmente concentrada no *núcleo* e não haveria nenhuma polarizabilidade. O GULP trata normalmente os íons como íons rígidos.

Um último ponto a ser tratado nesta seção é sobre as interações interiônicas relevantes levando em consideração os modelos iônicos adotados. É um fato bem conhecido em Física do Estado Sólido que potenciais de curto alcance, como Buckingham e Morse, atuam apenas em íons que estejam próximos entre si, isto é, os primeiros vizinhos [47, 49, 50, 76, 77]. Com isso, as interações interiônicas que serão levadas em conta são apenas as do tipo cátion-ânion e ânion-ânion. A distância entre dois cátions é muito grande para que esse tipo de potencial seja significativo. Outro ponto a ser discutido é a respeito das interações entre os constituintes do modelo de casca esférica. *A priori*, poderíamos admitir que as interações entre dois íons descritos através do modelo de casca esférica poderiam ser resumidas pela Figura (2.4) No entanto, devido à blindagem eletrostática que o *núcleo* experimenta, as interações NC , CN e NN podem ser desprezadas, restando apenas a interação CC , além da interação harmônica *núcleo-casca* em um mesmo íon.

2.3 Minimização da energia e otimização da rede

O cálculo da minimização da energia da rede é uma das partes mais importantes da metodologia empregada, pois é um pré-requisito para o cálculo de todas as outras propriedades do material. Para achar o mínimo de energia, o programa calcula numericamente o gradiente dos potenciais e busca qual o(s) ponto(s) da superfície de energia que anula a norma desse gradiente. Esses pontos são chamados pontos estacionários. Geralmente no cálculo do gradiente seguem dois problemas: o primeiro é que comumente a norma do gradiente não é zero nos pontos estacionários devido ao fato do gradiente ser calculado para todos os átomos do cristal, acarretando nos erros que todo e qualquer método numérico possui. O GULP recomenda trabalhar com resultados cuja a norma esteja abaixo de 0,1. O segundo e mais grave problema é sobre o próprio ponto estacionário. Como a superfície de energia depende de várias variáveis, sua forma é muito "irregular", ou seja, com muitos mínimos e máximos. Portanto, encontrar o mínimo global é uma tarefa muito difícil. Para ilustrar esse fato, podemos fazer um exemplo unidimensional. Considere uma função qualquer que descreva a energia de um dado sistema que dependa apenas da variável x . Essa função pode apresentar vários pontos críticos, como mostra a Figura (2.5). Podemos notar a quantidade enorme de mínimos locais que

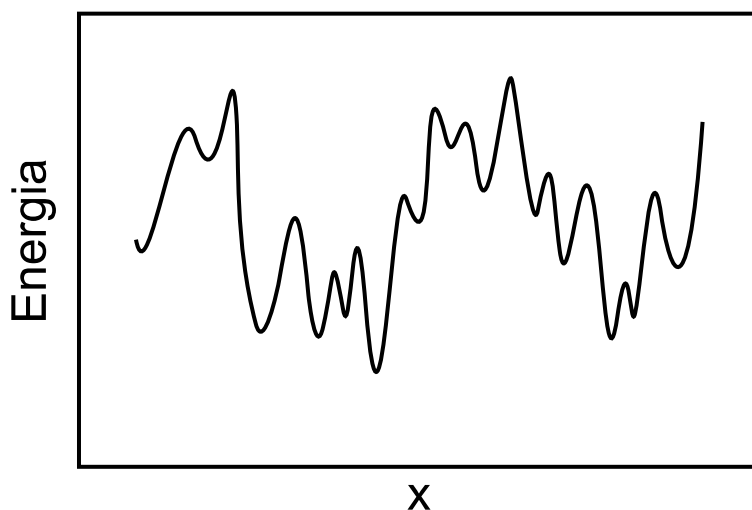


Figura 2.5: Esboço da dependência da energia da rede em função de uma variável.

a energia possuiria. Temos ainda que os cálculos poderiam levar o sistema a qualquer um

desses mínimos, e não se poderia saber se o ponto encontrado é o valor global ou não. Um procedimento que certamente acharia o mínimo global seria testar todos os pontos e comparar a energia de cada um deles, selecionando o valor adequado. Esse tipo de procedimento é impraticável, pois demanda um grande custo computacional. Para se ter uma idéia do quão trabalhoso seira esse método, basta considerar uma célula unitária tridimensional em uma dada configuração, onde primeiramente seria variado, de maneira contínua, apenas uma coordenada de um único átomo, deixando as demais coordenadas e o outros átomos intactos. Após isso, calcularíamos a energia em cada possível ponto, ou seja, uma única linha na superfície de energia seria percorrida, que por si só, já daria uma infinidade de valores para a energia. Esse procedimento se repetiria para as coordenadas restantes do primeiro átomo e se estenderia aos demais átomos. Como do ponto de vista computacional, processos contínuos são inviáveis, teríamos a discretização desse procedimento. Em outras palavras, cada coordenada não seria variada continuamente e sim discretamente com um passo definido pelo algoritmo. No entanto, mesmo discretizado, o processo ainda seria demasiadamente longo, uma vez que qualquer coordenada que tivesse um número n de valores possíveis, considerando-se N átomos na célula unitária, o número de pontos ainda assim seria muito grande: n^{3N} , tornando inviável a aplicação desse tipo de procedimento.

Para calcular a energia no ponto mínimo, métodos mais poderosos, e que tem um custo computacional muito menor, são empregados. Assim, inicialmente calculamos o valor mínimo de energia que esteja mais próximo ao da estrutura inicial. A energia em uma vizinhança $d\mathbf{x}$ de qualquer ponto arbitrário \mathbf{x} pode ser expandida em série de Taylor da seguinte forma:

$$E(\mathbf{x} + d\mathbf{x}) = E(\mathbf{x}) + E'(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} + \frac{1}{2}E''(\mathbf{x}) \cdot d^2\mathbf{x} + \dots, \quad (2.11)$$

onde $E'(\mathbf{x})$ é o vetor de derivada primeira ou gradiente, e $E''(\mathbf{x}) = H$ é a matriz da derivada segunda, chamada hessiano. Podemos fazer uma aproximação harmônica e calcular a expansão até segunda ordem, desprezando os termos superiores. Derivamos a Equação (2.11) e em seguida igualando sua derivada a zero, encontraremos uma estimativa para o vetor $d\mathbf{x}$, que conecta a estrutura inicial com a estrutura otimizada, como

sendo:

$$d\mathbf{x} = -H^{-1} \cdot \mathbf{g}, \quad (2.12)$$

onde $\mathbf{g} \equiv E'(\mathbf{x})$ e $H \equiv E''(\mathbf{x})$. No caso mais geral, podemos utilizar esse procedimento para calcular a posição do mínimo. Depois de sucessivas interações chegaríamos cada vez mais próximo do mínimo, onde a energia tende a se comportar harmonicamente. Esse método é chamado de Newton-Raphson. Este é o melhor método numérico para se encontrar os zeros de uma função, porém, o problema de se utilizar esse método reside em duas dificuldades: a primeira é que a matriz de segundas derivadas é muito mais difícil de ser calculada diretamente do que os gradientes e a energia propriamente dita. Dessa forma, repetidos cálculos, chamados de atualizações, do inverso da matriz hessiano, não são convenientes se calculados diretamente. Segundo, se o hessiano não for positivo-definido, o método de Newton-Raphson convergirá para um máximo, e não para um mínimo de energia, como desejado [42].

Para resolver esses problemas, uma solução é a atualização rápida e auto-consistente de H^{-1} , que ficaria em função do gradiente \mathbf{g} , da posição \mathbf{x} e da própria matriz H^{-1} , só que calculada em um ciclo anterior, ou seja, não atualizada. Um dos primeiros métodos para a atualização de H^{-1} é devido a Davidon, Fletcher e Powell (DFP) [78], que propuseram que o inverso do hessiano poderia ser calculado da seguinte forma

$$H_{i+1}^{-1} = H_i^{-1} + \frac{(\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i) \cdot (\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i)}{(\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i) \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)} - \frac{[H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)] \cdot [H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)]}{(\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i) \cdot H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)}, \quad (2.13)$$

onde i representa um ciclo. Posteriormente, Broyden, Fletcher, Goldfarb e Shanno (BFGS) [79] aperfeiçoaram o método DFP, introduzindo um termo adicional. No método BFGS o inverso do hessiano tem a forma:

$$H_{i+1}^{-1} = H_i^{-1} + \frac{(\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i) \cdot (\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i)}{(\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i) \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)} - \frac{[H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)] \cdot [H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)]}{(\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i) \cdot H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)} + [(\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i) \cdot H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)] \mathbf{u} \cdot \mathbf{u}, \quad (2.14)$$

onde o vetor \mathbf{u} é definido como:

$$\mathbf{u} = \frac{(\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i)}{(\mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i) \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)} - \frac{H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)}{(\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i) \cdot H_i^{-1} \cdot (\mathbf{g}_{i+1} - \mathbf{g}_i)}. \quad (2.15)$$

Nos casos investigados neste trabalho, o método BFGS foi utilizado, uma vez que é o padrão do GULP. Com esse método de atualização da matriz hessiano, podemos formular um algoritmo básico baseado no método de Newton-Raphson para a determinação da estrutura otimizada a partir de um conjunto \mathbf{x} de coordenadas, que são as posições atômicas na célula unitária, mostrado na Figura (2.6). Este é o algoritmo adotado pelo

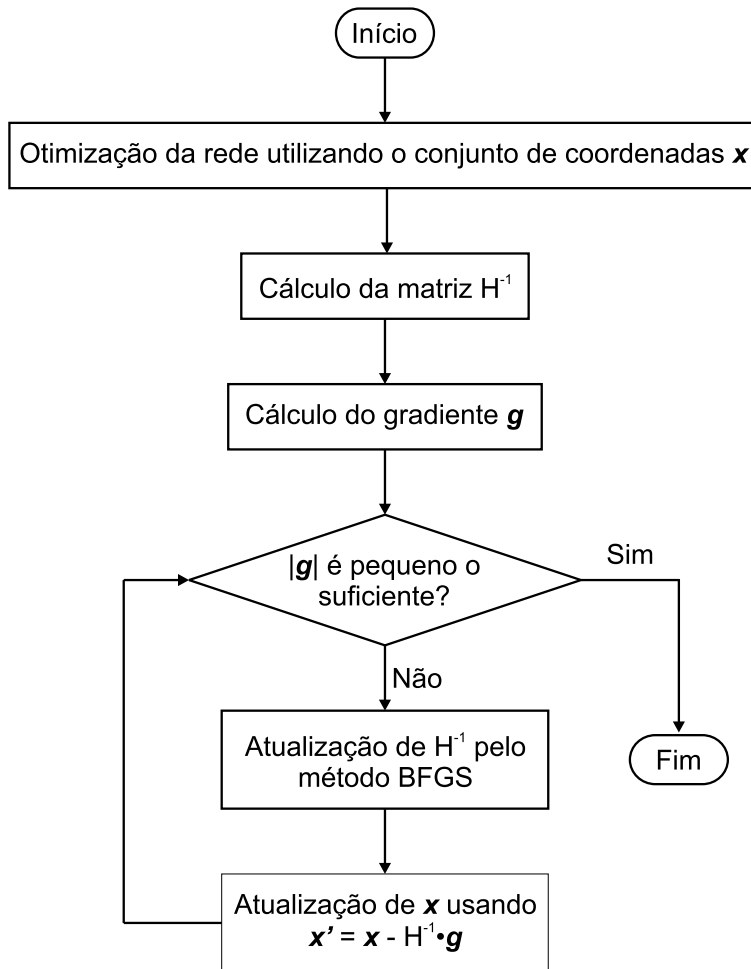


Figura 2.6: Fluxograma que descreve o processo de otimização da estrutura cristalina.

GULP para o cálculo da otimização da rede, sendo que os cálculos das propriedades da rede ficam inteiramente dependentes de um sucesso no resultado na minimização da energia da rede.

2.4 Cálculo dos observáveis

Uma vez minimizada a energia da rede, é possível calcular algumas propriedades físicas da rede otimizada. Nesta seção será apresentado como o GULP calcula as propriedades físicas macroscópicas, chamados observáveis. Serão tratadas as constantes elásticas C_{ij} e as constantes dielétricas ε_{ij} .

2.4.1 Constantes elásticas

O tensor de constantes elásticas pode ser representado por uma matriz C_{ij} 6×6 que, dependendo da simetria do cristal, tem um número reduzido de componentes distintas e não-nulas. O GULP leva isso em consideração automaticamente, ou seja, uma vez conhecido o grupo espacial ao qual o cristal pertence, o programa imediatamente calcula apenas as constantes elásticas não-nulas e distintas para esse cristal. Esse cálculo, como já fora mencionado na seção anterior, é realizado após a otimização da rede. O GULP calcula as constantes elásticas a partir das derivadas segundas da densidade de energia com respeito ao *strain*. A densidade de energia em função do *strain* é dada por [42]:

$$E = \frac{1}{V} (W_{ss} - W_{sc}W_{cc}^{-1}W_{cs}), \quad (2.16)$$

onde V é o volume da célula unitária, W_{ss} é a matriz de derivadas segundas puras com relação às coordenadas de *strain*, W_{cc} é a matriz de derivadas segundas puras com relação às coordenadas cartesianas, e W_{sc} e W_{cs} são as matrizes de derivadas segundas mistas.

2.4.2 Constantes dielétricas

O tensor de constante dielétrica tem como representação matricial uma matriz quadrada ε_{ij} de ordem 3. O cálculo de cada uma das componentes da matriz de constantes dielétricas é realizado da seguinte maneira [42]:

$$\varepsilon_{ij} = \delta_{ij} + \frac{4\pi}{V} q^T W_{cc}^{-1} q, \quad (2.17)$$

onde q é um vetor que contém as cargas de cada constituinte do material. Para determinar a constante dielétrica estática, a soma percorre todos os *núcleos* e *casca*s, enquanto que

para a constante dielétrica óptica a soma é apenas sobre os *casas*. Caso o sistema tenha todos os seus constituintes tratados pelo modelo de íon rígido, a matriz de constante dielétrica a altas frequências será uma matriz unitária.

2.5 Desordem ocupacional

Nesta seção será exposto como o GULP simula a desordem em um material, uma vez que no sistema RE(TiTa)O₆ tem-se uma desordem ocupacional nos sítios onde encontram-se os metais de transição. Um método que inicialmente pode ser pensado para tratar a desordem nesse ou em qualquer outro material seria implementar uma super-célula para que todas as permutações entre os íons da desordem pudessem ser realizadas e daí tiraríamos a estrutura mais estável pela comparação das energias. Porém esse procedimento é demasiadamente custoso devido ao enorme número de possibilidades que acarretaria, além de, eventualmente, alterar a simetria do cristal. O ajuste de potenciais por esse método também se torna muito difícil de ser realizado. Para resolver este problema, um método aproximado que pode ser empregado é a teoria do campo médio, como é o caso do GULP. Nessa teoria, cada sítio está sob a ação de um potencial que é a média de todas as possíveis configurações das posições desordenadas. Fazendo isso, é admitido que todas as possíveis configurações são igualmente prováveis para a estrutura, ou seja, degeneradas, pois teriam a mesma energia de formação. Este método é aplicável para materiais onde exista uma pequena diferença energética entre as diversas configurações. Quanto à ocupação dos íons nos sítios desordenados, o GULP insere cada íon de maneira aleatória nos sítios da célula unitária.

Capítulo 3

Transições de fase estruturais em trifluoretos de terra-rara com estrutura tisonita

Neste capítulo apresentamos os resultados da investigação das transições de fase estruturais em cristais de REF_3 com estrutura tisonita através de simulações atomísticas. No que segue, este capítulo apresenta uma introdução às estruturas cristalinas e transições de fase estruturais apresentadas por cristais de REF_3 em geral. Depois, seguem as análises estrutural e por teoria de grupos necessárias para a resolução do problema, seguidas dos resultados obtidos e sua discussão.

3.1 Introdução

Os REF_3 cristalizam-se, à temperatura, ambiente em duas estruturas. A primeira é uma estrutura trigonal, pertencente ao grupo espacial $P\bar{3}c1$, com seis fórmulas químicas por célula unitária, comumente chamada de tisonita [80-90]. Esta estrutura ocorre quando o número atômico do íon terra-rara for menor que 61, nominalmente, RE = La, Ce, Pr e Nd. A segunda estrutura, que ocorre para RE = Y e terras-raras com número atômico maior que 61, nominalmente, RE = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu, é ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial $Pnma$, com quatro fórmulas

químicas por célula unitária, sendo chamada de β - YF_3 [91, 92].

Sob variação de temperatura e pressão, várias transições de fase estruturais foram observadas nos compostos desta família. Por exemplo, sob variação de temperatura, quando $\text{RE} = \text{Sm}, \text{Eu}$ e Gd , os trifluoretos sofrem duas transições de fase estruturais. Primeiramente ocorre uma transição de primeira ordem no intervalo de 700 a 1300 K, na qual a estrutura β - YF_3 transforma-se na estrutura tisonita [91-93]. Depois, alguns autores propõem um nova transição para altas temperaturas, quando a estrutura tisonita transforma-se em uma estrutura do tipo scheelita com simetria hexagonal, cujo grupo espacial é $P6_3/mmc$, com quatro fórmulas químicas por célula unitária [87, 94]. Para cristais com $\text{RE} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ e Lu , há apenas uma transição, quando a estrutura β - YF_3 transforma-se na estrutura α - YF_3 , que pertence ao grupo espacial $P\bar{3}m1$ com uma fórmula química por célula unitária, no intervalo de temperatura compreendido entre 1200 a 1500 K [94]. O caráter reconstutivo destas transições e a diferença entre as células unitárias é tão grande que os cristais quebram-se completamente durante a transição. Este fato é o principal responsável pela dificuldade em se crescer monocristais destes materiais diretamente do composto fundido. De fato, estudos ópticos e espectroscópicos são relativamente recentes quando comparados a estudos estruturais, uma vez que, apenas recentemente, foram obtidos cristais grandes o suficiente e de boa qualidade óptica, crescidos pelo método de Czochralski, cristalizando-os diretamente na fase β - YF_3 , abaixo da temperatura de transição [95]. Finalmente, para $\text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}$ e Ho , a estrutura β - YF_3 permanece estável até a fusão dos compostos [96].

Sob variação de pressão, a estrutura tisonita para $\text{RE} = \text{La}$ e Ce , sofre uma transição de fase estrutural em torno de 20 GPa, observada através de difração de raios-X em pó [97, 98]. Estes estudos propuseram que a simetria da fase que ocorre para altas pressões é ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial $Cmma$, com oito fórmulas químicas por célula unitária. No entanto, cálculos quânticos propuseram que esta nova fase é tetragonal, cujo grupo espacial é $I4/mmm$, com quatro fórmulas químicas por célula unitária [99]. Portanto, dentro deste contexto de controvérsia, foi proposto neste trabalho o cálculo, por simulações atomísticas, das transições de fase sob pressão não só para o cristal de LaF_3 , mas para toda a família REF_3 com estrutura tisonita, $\text{RE} = \text{La}$,

Ce, Pr e Nd, a fim de elucidar a questão da transição do LaF_3 e colaborar com o estudo das transições de fase dos demais membros desta família, PrF_3 e NdF_3 , prevendo para eles, possíveis transições de fase similares às observadas para LaF_3 e CeF_3 . Este tipo de investigação aplicada a este problema é interessante uma vez que os cálculos quânticos realizados foram obtidos atermicamente, realizados para o zero absoluto, sendo uma possível fonte de discordância entre os resultados calculados e experimentais.

3.2 Análise estrutural e de teoria de grupos

Como discutido na seção anterior, em condições normais de temperatura e pressão, os trifluoretos REF_3 , com $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ e Nd , possuem estrutura tisonita, cujo grupo espacial é romboédrico $P\bar{3}c1$, com seis fórmulas químicas por célula unitária. Esta estrutura é a mais empacotada entre as possíveis estruturas assumidas por trifluoretos de terras-raras em condições normais de temperatura e pressão. A estrutura tisonita pode ser vista como uma subrede hexagonal de pacote fechado (HCP) com os íons de flúor ocupando posições intersticiais, como pode ser observado na Figura (3.1). Nesta estrutura, os íons RE^{3+} ocupam sítios de Wickoff $2a$ e os dois íons não-equivalentes de flúor estão em sítios Wickoff do tipo $2a$ e $2b$.

A estrutura ortorrômbica proposta por Dyuzheva *et al* [97, 98], pertencente ao grupo espacial $Cmma$, com oito fórmulas químicas por célula unitária, é relacionada com uma estrutura fluorita, onde os ânions são colocados em posições do tipo xxx em uma rede fluorita. Esta variante da estrutura fluorita também é encontrada no composto F_3Sb , que cristaliza-se na estrutura tisonita [100].

Os cálculos quânticos realizados por Winkler *et al* [99] comprovaram a transição de fase estrutural sofrida pelo trifluoreto de lantânio LaF_3 , sendo que a pressão de transição encontrada por eles estava em ótima concordância com o que foi observado experimentalmente. Porém, a fase para altas pressões para o LaF_3 discordava da ortorrômbica $Cmma$ proposta por Dyuzheva *et al* [97]. A estrutura encontrada através dos cálculos *ab initio* foi uma tetragonal cujo grupo espacial é o $I4/mmm$, com uma fórmula química por célula unitária. Nesta estrutura, todos os íons ocupam posições especiais,

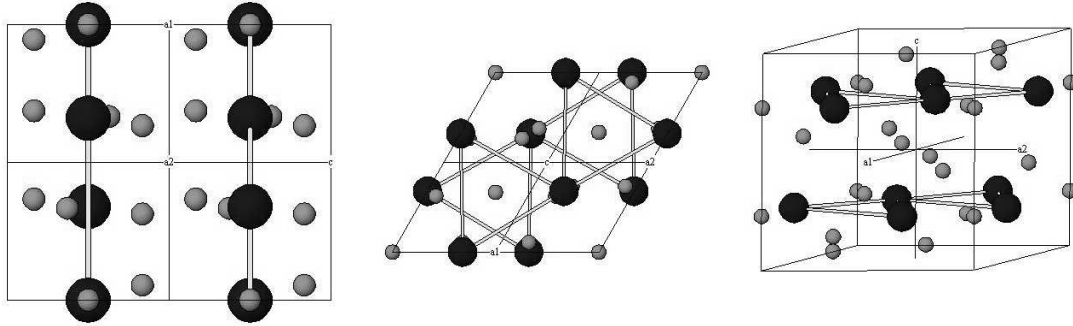


Figura 3.1: Estrutura tisonita na qual os compostos do tipo $RE\text{F}_3$, com $RE = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ e Nd , cristalizam-se. A figura mais à esquerda mostra uma visão ao longo do eixo a ; no centro temos uma visão ao longo do eixo c , e mais à direita uma visão geral da estrutura.

sendo a base formada por um íon RE^{3+} , localizado em um sítio de Wickoff $2a$, posição 000 , e dois íons de F^- , um localizado no sítio de Wickoff $2b$, tendo como posição $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ e o outro no sítio $4d$, estando na posição $\frac{1}{2}0\frac{1}{4}$.

Ambas as estruturas propostas para altas pressões, tetragonal e ortorrômbica, não apresentam uma relação grupo-subgrupo com a estrutura tisonita, o que indica que em ambos os casos a transição é reconstrutiva. No entanto, podemos notar que a estrutura tetragonal é um supergrupo da estrutura ortorrômbica. O diagrama mostrado na Figura (3.2) mostra a relação entre essas duas estruturas, onde o número entre colchetes indica o índice da transformação $[101]$. A estrutura $I4/mmm$ pode ser transformada em uma estrutura $Immm$, depois a estrutura transforma-se em uma $Pmmm$ e, finalmente, a estrutura $Pmmm$ transforma-se em $Cmma$. Finalmente, as posições atômicas da estrutura ortorrômbica, uma vez que não são catalogadas na literatura, podem se obtidas

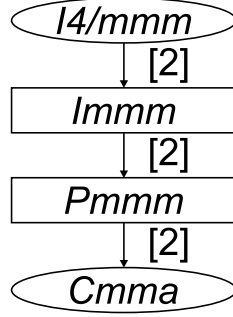


Figura 3.2: Relações grupo-subgrupo entre os grupos $I4/mmm$ e $Cmma$.

mediante uma transformação matricial que relaciona as modificações grupo-subgrupo das estruturas do tipo $(P;p)$, onde P descreve a troca de base e p ao deslocamento da origem. Assim, na primeira transformação $I4/mmm \rightarrow Immm$ temos uma matriz P unitária sem deslocamento de origem ($p = 0$), assim como na segunda transformação $Immm \rightarrow Pmmm$ [102]. Na última transformação, $Pmmm \rightarrow Cmma$, temos uma matriz P da forma:

$$P = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.1)$$

sem deslocamento de origem [102]. Devido a estas transformações, os sítios Wickoff entre as estruturas tetragonal e ortorrômbica são correlacionados na forma apresentada na Figura (3.3). Portanto, temos quatro posições atômicas variáveis para a estrutura ortorrômbica e cinco para a tisonita. Essas posições atômicas variáveis são contadas como graus de liberdade, assim como os parâmetros de rede. Na estrutura tetragonal, como todos os íons ocupam posições especiais, os únicos graus de liberdade estruturais são os parâmetros de rede.

3.3 Resultados e discussões

Nesta seção serão apresentados os resultados das simulações referentes ao sistema REF_3 com RE = La, Ce, Pr e Nd. A primeira parte será reservada para a discussão sobre a obtenção dos potenciais interiônicos, enquanto que o estudo da transição

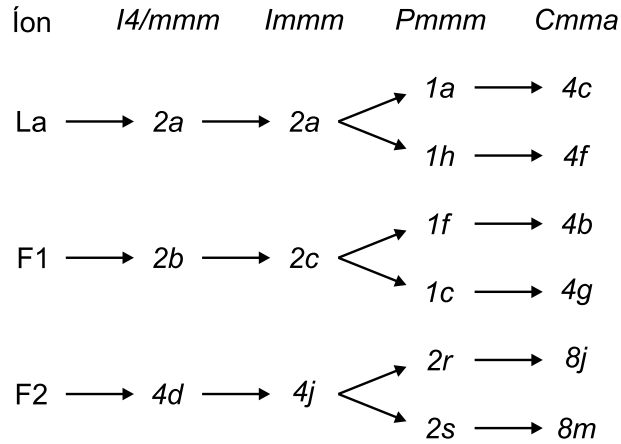


Figura 3.3: Correlação entre os sítios Wickoff das estruturas tetragonal *I4/mmm* e ortorrômbica *Cmma*.

de fase sob variação da pressão hidrostática será apresentado na segunda parte.

3.3.1 Obtenção dos potenciais interiônicos

Iniciamente, é necessário apresentar quais modelos iônicos foram utilizados para descrever os íons nos cristais de REF_3 estudados. Para adotar um modelo para os íons RE^{3+} , levamos em conta a baixa polarizabilidade apresentada por eles, o que implicou na escolha do modelo de íon rígido para a modelagem dos mesmos. Tratar o íon terra-rara pelo modelo de íon rígido vem sendo cada vez mais utilizado, devido à justificativa física apresentada e pela simplicidade do modelo. De fato, podem ser encontrados na literatura vários trabalhos que utilizam esse modelo para descrever os íons terras-raras com sucesso [55, 59, 61, 62, 103, 104]. Já para o íon de flúor, como este apresenta uma polarizabilidade considerável, utilizamos o modelo de casca esférica para descrevê-lo. Também podem ser encontrados na literatura trabalhos que usam esse modelo para descrever o íon F^- com grande precisão [52-54, 62, 105]. Para descrever as interações $\text{RE}^{3+} - \text{F}^-$ e $\text{F}^- - \text{F}^-$ empregamos a proposta de Valerio *et al* [62] para esses potenciais, ou seja, para a interação entre terra-rara e flúor, utilizamos o potencial de Buckingham, enquanto que para a interação entre os íons de flúor, empregamos o potencial de Buckingham com 4-regiões.

Para que os potenciais interiônicos sejam confiáveis, é necessário que os mes-

Tabela 3.1: Parâmetros dos potenciais de Buckingham normal e 4-regiões para os cristais de REF_3 . Os demais parâmetros para o potencial de Buckingham 4-regiões são: $r_1 = 2,000 \text{ \AA}$; $r_{min} = 2,622 \text{ \AA}$ e $r_2 = 3,031 \text{ \AA}$.

Interação	Tipo de potencial	A (eV)	ρ (\AA)	C (eV \AA^6)	k (eV \AA^{-2})	Y ($ e $)
$\text{La}_{n\acute{u}cleo} - \text{F}_{casca}$	Buckingham	2833,34	0,2983	0,00	-	-
$\text{Ce}_{n\acute{u}cleo} - \text{F}_{casca}$	Buckingham	2590,24	0,2980	0,00	-	-
$\text{Pr}_{n\acute{u}cleo} - \text{F}_{casca}$	Buckingham	2440,39	0,2980	0,00	-	-
$\text{Nd}_{n\acute{u}cleo} - \text{F}_{casca}$	Buckingham	2855,73	0,2950	0,00	-	-
$\text{F}_{casca} - \text{F}_{casca}$	Buckingham 4-regiões	1127,06	0,2651	15,04	-	-
$\text{F}_{n\acute{u}cleo} - \text{F}_{casca}$	Harmônico	-	-	-	20,75	-1,59

mos reproduzam as propriedades físicas dos materiais a serem simulados. Para os cristais de trifluoretos de terras-raras, foram utilizados como observáveis físicos os parâmetros de rede e posições atômicas de cada cristal [81, 82, 90, 91] e suas respectivas constantes elásticas [62]. Para determinar os valores dos parâmetros dos potenciais buscamos ajustar as constantes elásticas calculadas com os seus respectivos valores experimentais. A escolha desses parâmetros como observáveis está embasada no fato de que as mesmas são calculadas através de matrizes de derivadas segundas [42], o que quer dizer que, se os valores desses observáveis calculados coincidirem com os dados experimentais com uma margem de erro aceitável, os parâmetros dos potenciais encontrados levam a um mínimo de energia muito profundo e, portanto, confiável para descrever a estrutura [103]. Dessa forma, a partir de potenciais publicados na literatura que usavam o mesmo modelo para as interações [62], buscamos modificar esses parâmetros para encontrar um novo conjunto de potenciais que pudessem fornecer valores para as constantes elásticas calculadas que fossem o mais próximo possível dos dados experimentais. Esse conjunto de parâmetros pode ser visto na Tabela (3.1).

Com esses potenciais foi possível calcular os parâmetros estruturais (parâmetros de rede e posições atômicas), bem como as constantes elásticas. Podemos verificar através das Tabelas (3.2) e (3.3), que o conjunto de parâmetros de potenciais encontrados descrevem a estrutura tisonita de maneira satisfatória.

Observando também a Tabela (3.4) podemos notar o ótimo ajuste que os

Tabela 3.2: Parâmetros de rede os cristais de REF_3 .

RE	a (Å)			c (Å)		
	Exp.	Calc.	Erro (%)	Exp.	Calc.	Erro (%)
La	7,139	7,200	0,85	7,266	7,376	1,49
Ce	7,126	7,131	0,07	7,255	7,286	0,43
Pr	7,119	7,075	-0,62	7,249	7,234	-0,21
Nd	7,098	7,030	-0,97	7,230	7,200	-0,42

Tabela 3.3: Posições atômicas dos cristais de REF_3 . Os valores experimentais aparecem entre parênteses. O outro íon de flúor está na posição $00\frac{1}{4}$.

RE	$\text{RE}(x0\frac{1}{4})$	$\text{F1}(xyz)$			$\text{F2}(\frac{1}{3}\frac{2}{3}z)$
	x	x	y	z	z
La	0,6616 (0,6597)	0,3568 (0,3656)	0,0403 (0,0535)	0,0833 (0,0813)	0,1862 (0,1865)
Ce	0,6615 (0,6607)	0,3575 (0,3659)	0,0413 (0,0540)	0,0829 (0,0824)	0,1855 (0,1871)
Pr	0,6613 (0,6592)	0,3579 (0,3670)	0,0420 (0,0557)	0,0827 (0,0796)	0,1851 (0,1837)
Nd	0,3386 (0,3414)	0,3161 (0,3104)	0,9585 (0,9421)	0,5829 (0,5805)	0,3152 (0,3145)

potenciais adotados proporcionaram para as constantes elásticas, mostrando que esse conjunto pode ser adotado para a descrição dos cristais de REF_3 com estrutura tisonita.

3.3.2 Cálculo das transições de fase

Depois de definidos os potenciais, pudemos iniciar os procedimentos para o cálculo das transições de fase dos trifluoretos de terras-raras. Como já foi mostrado antes, para os cristais de LaF_3 e CeF_3 , as transições de fase sob variação de pressão foram determinadas experimentalmente para pressões de 19,0 e 20,6 GPa, respectivamente [97, 98] e, para o LaF_3 , cálculos quânticos também determinaram a transição de fase em 20,0 GPa [99], entretanto, o experimento e a teoria, apesar de estarem em ótima concordância no que diz respeito ao valor da pressão de transição, há uma discordância com relação a qual estrutura do LaF_3 . O resultado experimental sugere uma estrutura ortorrômbica $Cmma$ com oito fórmulas químicas por célula unitária, enquanto que o cálculo *ab initio*

Tabela 3.4: Constantes elásticas ($\times 10^{10}$ N m⁻²) dos cristais de REF₃. Os valores experimentais com as suas respectivas incertezas aparecem entre parênteses.

RE	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
La	19,9 (18,0 ± 0,1)	9,4 (8,8 ± 0,4)	6,0 (5,9 ± 0,5)	27,6 (22,2 ± 0,1)	3,2 (3,4 ± 0,2)	5,3 (4,6 ± 0,2)
Ce	18,5 (18,2 ± 0,1)	8,7 (8,8 ± 0,4)	5,6 (6,3 ± 0,3)	25,8 (22,6 ± 0,1)	3,0 (3,6 ± 0,1)	4,9 (4,7 ± 0,2)
Pr	17,6 (18,5 ± 0,1)	8,2 (9,3 ± 0,4)	5,4 (6,3 ± 0,5)	24,6 (23,1 ± 0,1)	2,9 (3,6 ± 0,2)	4,7 (4,6 ± 0,2)
Nd	19,8 (19,1 ± 0,2)	9,3 (9,3 ± 0,5)	6,0 (6,5 ± 0,3)	27,6 (23,8 ± 0,1)	3,2 (3,8 ± 0,2)	5,2 (4,9 ± 0,2)

propõe uma estrutura tetragonal $I4/mmm$ com uma fórmula química por célula unitária.

Considerando que os potenciais interiônicos não são afetados com a mudança da estrutura cristalina por ocasião da transição de fase estrutural, o procedimento tomado para se realizar as simulações atomísticas pode ser resumido da seguinte forma: inicialmente foram realizadas as simulações para os cristais à pressão externa nula, obtendo-se uma estrutura otimizada e com uma dada energia de formação. Em seguida os parâmetros de rede e as posições atômicas dessa estrutura otimizada a 0 GPa foram utilizados como dados estruturais iniciais para a simulação aplicando-se uma pressão de 1 GPa, obtendo-se uma nova estrutura otimizada, agora para 1 GPa de pressão e assim sucessivamente até que se atingisse uma pressão externa de 50 GPa.

Durante toda a simulação de aumento da pressão, o grupo espacial não foi alterado pelo programa, não sendo possível verificar "automaticamente" a transição de fase de nenhum dos cristais. Dessa forma, foram necessárias simulações aplicando-se a mesma técnica de aumento da pressão para os cristais mas já admitindo-os na nova fase. Com isso, a transição de fase ocorreria quando a entalpia de formação da rede por fórmula unitária para uma das estruturas candidatas à nova fase ($Cmma$ ou $I4/mmm$) fosse menor do que a entalpia da fase tisonita $P\bar{3}c1$. As estruturas cristalinas das fases candidatas para o cristal de LaF₃ foram determinadas de maneiras diferentes. Para

encontrar os parâmetros de rede e posições atômicas para a fase tetragonal, utilizamos os dados da simulação por primeiros princípios de Winkler *et al* [99], que forneciam os dados da estrutura a 15 GPa. Para a estrutura *Cmma*, os parâmetros de rede, a 16 GPa, foram retirados do trabalho de Dyuzheva *et al* [97], já as posições atômicas, que não estavam disponíveis em [97], foram estimadas a partir das transformações sofridas pelos sítios Wickoff da estrutura tetragonal para a estrutura proposta por Dyuzheva *et al* [97], através da análise de grupos e subgrupos apresentada na seção anterior. Para os demais cristais, foram feitas estimativas a partir dos dados obtidos para o LaF_3 , com exceção dos parâmetros de rede do CeF_3 , que estavam disponíveis na literatura [98]. O valor exato desses dados não é de suma importância, uma vez que os potenciais irão otimizar a estrutura, de maneira que todos serviram apenas como ponto de partida, sendo realmente importantes os valores finais dos parâmetros de rede e posições atômicas.

Depois de construídos os arquivos para a simulação, aplicamos o procedimento descrito anteriormente para o aumento da pressão externa. Para cada valor da pressão aplicada, a entalpia da rede e o volume da célula unitária foram computados. As simulações comparando as energias da fase ortorrômbica com a tisonita mostraram que a estrutura tisonita é sempre a mais estável, como pode ser visto na Figura (3.4) onde colocamos os resultados para os quatro cristais simulados.

Percebemos que, caso realmente haja uma transição de fase para a estrutura ortorrômbica, esta deve ocorrer a pressões muito elevadas, tendo um valor bem distante do que foi observado experimentalmente. Além disso, observamos que à medida que a pressão externa era aumentada, os parâmetros de rede da estrutura *Cmma*, otimizada para cada valor da pressão externa, tendiam para valores que tentavam reproduzir a célula unitária da estrutura *I4/mmm*.

Na comparação das entalpias das estruturas tisonita e tetragonal, os resultados das simulações mostraram que a estrutura mais estável a altas pressões é sempre tetragonal *I4/mmm* para todos os cristais de REF_3 investigados. Como as entalpias de formação por fórmula unitária para essas duas estruturas são ligeiramente diferentes, a

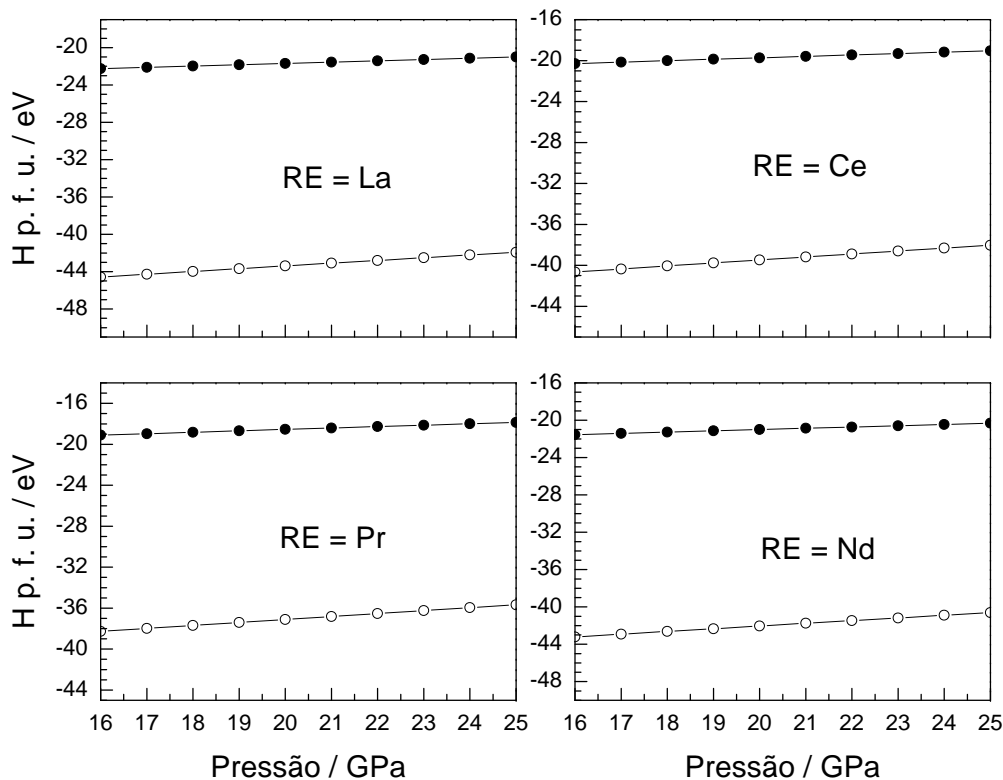


Figura 3.4: Valores das entalpias de formação para as estruturas $P\bar{3}c1$ (círculo vazio) e $Cmma$ (círculo cheio) dos cristais de REF_3 com RE= La, Ce, Pr e Nd. As linhas que conectam os pontos são guias para os olhos.

transição é melhor observada através do cálculo da diferença entre as entalpias. Essas diferenças podem ser vistas na Figura (3.5).

Como pode ser observado nesta figura, o comportamento da diferença das entalpias por fórmula unitária tem uma dependência praticamente linear com a pressão externa. Portanto, para determinar um valor mais preciso para a pressão de transição, foi realizada uma regressão linear em torno do ponto da transição. Os valores das pressões críticas podem ser verificados na Tabela (3.5).

Observamos, através da Tabela (3.5), que nossos resultados para as pressões críticas estão em ótima concordância com os valores experimentais observados para o

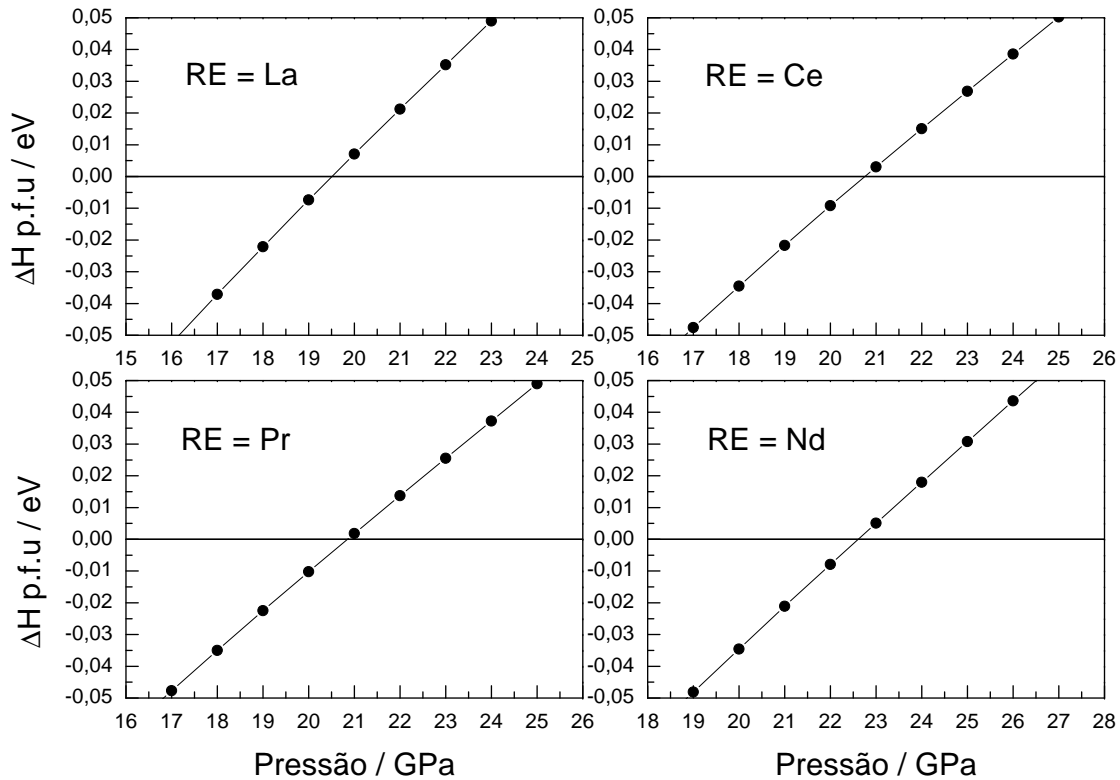


Figura 3.5: Diferenças entre os valores das entalpias de formação das estruturas $P\bar{3}c1$ e $I4/mmm$ dos cristais de $RE\text{F}_3$ com $RE = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ e Nd . As linhas que conectam os pontos são guias para os olhos.

LaF_3 e CeF_3 e ainda estimam para os demais cristais (PrF_3 e NdF_3) valores próximos aos dos dois primeiros. Esse fato era esperado, devido à semelhança existente entre os íons de terra-rara, já que seus raios iônicos são muito próximos uns dos outros. É importante salientar que as simulações revelaram que a nova fase é tetragonal $I4/mmm$, confirmando o cálculo *ab initio* para o LaF_3 e prevendo que todos os outros apresentam uma transição semelhante e pressões próximas umas das outras, discordando da simetria proposta para a nova fase determinada experimentalmente.

Uma semelhança entre estes resultados e o experimento está na redução do volume da célula unitária por fórmula unitária. O resultado experimental mostra uma descontinuidade brusca no volume de cerca de 7,3% para o cristal de LaF_3 em torno da

Tabela 3.5: Valores das pressões críticas (em GPa) para os cristais simulados.

RE	Calc.	Exp.
La	19,5	19,0
Ce	20,9	20,6
Pr	20,9	-
Nd	22,7	-

pressão de transição. Com relação a esse ponto, os cálculos revelaram que a redução de volume também ocorria de maneira brusca em torno do ponto de transição, apresentando uma redução de cerca de 4,9% em média para todos os compostos simulados. A redução de volume pode ser vista na Figura (3.6).

Outros parâmetros importantes na transição de fase sofrida pelos REF_3 são o módulo de *bulk* na nova estrutura, K_0 , e sua derivada com relação à pressão, $\frac{dK_0}{dP}$. Normalmente esses parâmetros são calculados através da equação de estado de Birch-Murnaghan [106]. Como as simulações foram realizadas variando-se a pressão, é possível explicitar diretamente a dependência de K com a pressão externa, não sendo, portanto, necessário o uso da equação de estado de Birch-Murnaghan. O módulo de *bulk* e sua derivada com relação à pressão podem ser vistos na Tabela (3.6). Percebemos, através dessa tabela, que os valores do módulo de *bulk* e sua derivada para os cristais de REF_3 assumem valores próximos uns dos outros. Os valores experimentais para essas grandezas medidos por Dyuzheva *et al* [97, 98] são os seguintes: para o LaF_3 temos $K_0 = 191$ GPa e $\frac{dK_0}{dP} = 2,6$ na estrutura $P\bar{3}c1$ e $K_0 = 237$ GPa e $\frac{dK_0}{dP} = 1,6$ para a estrutura $Cmma$, enquanto que para o CeF_3 temos $K_0 = 147$ GPa e $\frac{dK_0}{dP} = 3,0$ na estrutura $P\bar{3}c1$ e $K = 207$ GPa e $\frac{dK_0}{dP} = 2,1$ para a estrutura $Cmma$.

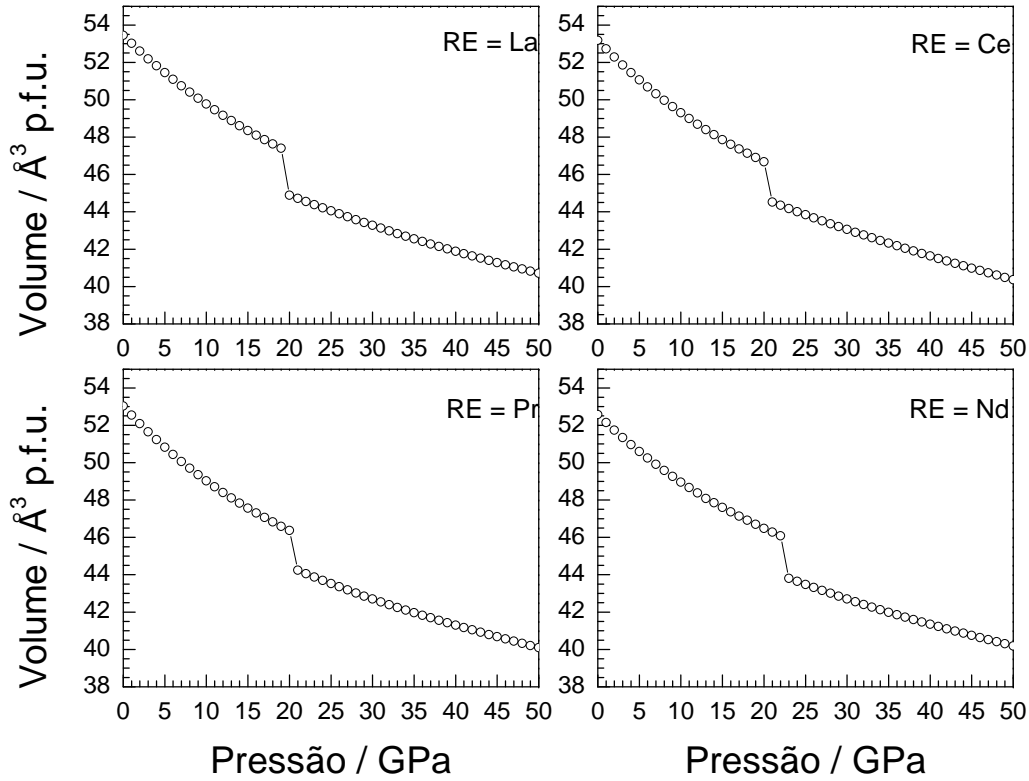


Figura 3.6: Dependência do volume da célula unitária por fórmula unitária com a pressão externa para os cristais de REF_3 estudados.

Tabela 3.6: Módulo de *bulk* em (GPa) e sua derivada com relação à pressão para os compostos de REF_3 nas estruturas tisonita ($P = 0$) e tetragonal ($P = 20$ GPa para RE=La, $P = 21$ GPa para Ce e Pr e $P = 23$ GPa para Nd).

RE	Tisonita		Tetragonal	
	K_0	$\frac{dK_0}{dP}$	K_0	$\frac{dK_0}{dP}$
La	121,53	3,90	257,43	3,21
Ce	113,23	4,12	254,40	3,12
Pr	108,11	4,29	240,05	3,07
Nd	121,18	4,27	262,65	3,10

Capítulo 4

Simulações aplicadas aos óxidos metálicos mistos de terra-rara

$\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$

Neste capítulo são apresentados os resultados para a modelagem estrutural e das propriedades de *bulk* dos óxidos mistos de Ti e Ta de terras-raras, $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$, com $\text{RE} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Er}$ e Yb , obtidos através de simulação atomística estática. Inicialmente, é apresentada uma rápida introdução acerca dos materiais, bem como suas recentes aplicações tecnológicas. Em seguida, temos a caracterização estrutural destes materiais, onde serão discutidas as duas famílias das quais os cristais de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ podem fazer parte: aeschinitas e euxenitas. Depois os resultados da aplicação das simulações no sistema $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ são apresentados, dando-se ênfase à apresentação da obtenção dos potenciais interiônicos, ao cálculo dos dados estruturais e aos cálculos dos observáveis a partir dos potenciais selecionados. Ainda nessa seção serão expostos quais dentre esses observáveis físicos foram capazes de identificar o contorno de fase morfotrópico (doravante MPB, do inglês morphotropic phase boundary) entre as fases aeschinita e euxenita para o conjunto de potenciais adotado. A MPB ocorre, neste caso, quando se passa de uma estrutura para outra através da mudança do raio iônico do RE^{3+} e é normalmente caracterizada pelos observáveis físicos que apresentam uma descontinuidade no ponto de transição quando colocados em função do raio iônico

do íon terra-rara.

4.1 Introdução

Os compostos do tipo $\text{RE}(\text{AB})\text{O}_6$, onde RE é um íon terra-rara ou Y e A e B são metais de transição, em condições normais de temperatura e pressão, cristalizam-se em duas estruturas ortorrômbicas chamadas aeschinita e euxenita, dependendo do número atômico do íon terra-rara, como será descrito na seção subsequente. Recentemente, diversos trabalhos investigaram as propriedades deste sistema visando sua aplicação, principalmente, como materiais para a construção de ressonadores dielétricos para operarem na faixa espectral de microondas. Assim, através de medidas diretas das propriedades elétricas na região de microondas, difração de raios-X em pó e microscopia eletrônica em cerâmicas de $\text{RE}(\text{TiNb})\text{O}_6$, Sebastian *et al* [34, 35] mostraram que o composto $\text{Eu}(\text{TiNb})\text{O}_6$ tem o maior fator de qualidade à 10 GHz entre os diversos compostos com a menor variação em temperatura da frequência de ressonância, sendo, portanto, um excelente meio para a construção de ressonadores. Além disso, as cerâmicas com $\text{RE} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ e Sm mostraram grandes constantes elétricas estáticas, compreendidas entre 46 e 54. Depois, o mesmo grupo [37] mostrou que é possível a sintonização das propriedades elétricas dos ressonadores mediante a utilização de soluções sólidas de óxidos com estrutura aeschinita e euxenita. Isto porque os compostos $\text{RE}(\text{TiNb})\text{O}_6$ com estrutura aeschinita apresentam $\tau_F > 0$ e aqueles com estrutura euxenita $\tau_F < 0$.

Por outro lado, entre os compostos $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$, os candidatos mais promissores para aplicação em microondas são aqueles com $\text{RE} = \text{Er}, \text{Eu}$ e Y , que apresentam altos fatores de qualidade, entre 51400 e 85500 à 10 GHz, como mostrado por Surendran *et al* [36]. Ainda nestes materiais, um extenso estudo vibracional foi realizado através de espectroscopia Raman [107] e infravermelho [108]. Além de evidenciar as diferenças entre as estruturas nos espectros de Raman e Infravermelho, através desses estudos foi possível calcular propriedades intrínsecas dos materiais, fornecendo, sobretudo, constantes dielétricas e fatores de qualidade mais reais que as medidas elétricas realizadas nas cerâmicas, uma vez que a espectroscopia no infravermelho não leva em conta as contribuições da

confeção de amostra, como porosidade, contornos de grão etc. Além disso, através de um modelo de sobreposição dos orbitais dos íons de oxigênio, os autores conseguiram explicar a diferença entre o comportamento de τ_F para aeschinitas e euxenitas. Além disso, alguns trabalhos recentes também indentificaram a possibilidade de sua aplicação como meios ativos para *lasers* de estado sólido [108].

Portanto, dadas as potencialidades tecnológicas desses materiais, um estudo que modele não só suas propriedades elétricas, mas outras propriedades de *bulk* e estruturais é extremamente interessante.

4.2 Estruturas Cristalinas

Dependendo do número atômico do íon terra-rara RE^{3+} , de acordo com Surendran *et al* [36], os óxidos mistos de Ta e Ti, $RE(TiTa)O_6$, cristalizam-se em duas estruturas em condições normais de temperatura e pressão. A primeira estrutura, que ocorre para números atômicos menores ou iguais a 66 ($RE = Dy$), é conhecida como aeschinita e possui simetria ortorrômbica, cujo grupo espacial é o $Pnma$, com quatro fórmulas químicas por célula unitária. Nesta estrutura, os íons RE^{3+} ocupam sítios com simetria $C_S^{xy}(4)$, os íons Ti^{4+}/Ta^{5+} ocupam sítios $C_1(8)$, há dois íons O^{2-} distintos em sítios $C_1(8)$ e dois íons O^{2-} distintos em sítios $C_S^{xy}(4)$. Esta estrutura é mostrada na Figura (4.1a). Para íons terras-raras, RE^{3+} , cujo número atômico é maior que 66 e $RE = Y$, os $RE(TiTa)O_6$ cristalizam-se em uma estrutura euxenita, mostrada na Figura (4.1b), que também é ortorrômbica, porém com grupo espacial $Pbcn$, com quatro fórmulas químicas por célula unitária. Contudo, nesta estrutura, embora os íons terras-raras e metálicos estejam em sítios semelhantes àqueles da estrutura aeschinita, há apenas três oxigênios distintos localizados em sítios $C_1(8)$. Em ambas as estruturas, a coordenação do íon terra-rara é igual a seis, assim como os íons metálicos, enquanto os oxigênios têm coordenação dois.

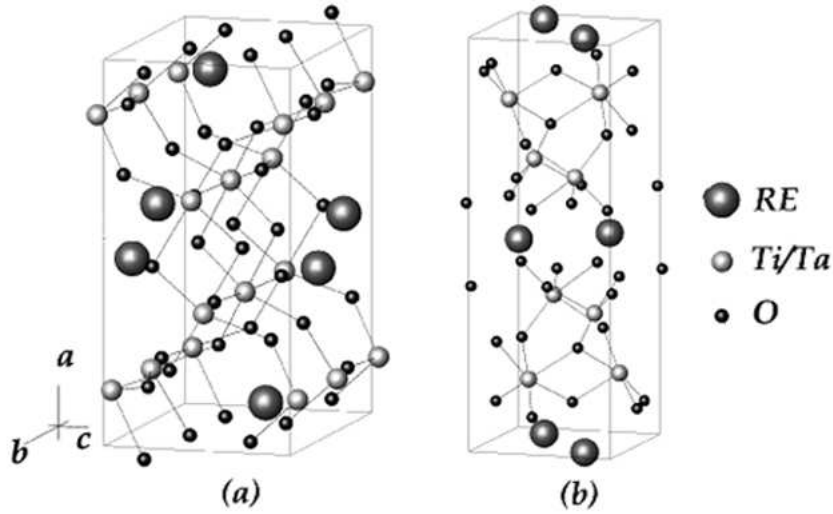


Figura 4.1: Estruturas cristalinas do tipo aeschinita (a) e euxenita (b) para os cristais de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$.

4.3 Resultados e discussões

Nesta seção serão apresentados os resultados das simulações atomísticas aplicadas ao sistema $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$, onde a primeira parte constará do método de obtenção dos potenciais interiônicos, bem como da comparação dos dados estruturais calculados e experimentais, afim de corroborar a confiabilidade dos potenciais. Em seguida serão apresentados as propriedades de *bulk* calculadas para esse sistema, a saber: constantes dielétricas, energia de formação da rede, constantes elásticas e módulo de *bulk*.

4.3.1 Obtenção dos potenciais interiônicos

Podem se encontrados na literatura vários trabalhos que contém parâmetros para os potenciais de Buckingham e do modelo de casca esférica para as interações existentes nos compostos do sistema $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$, a saber: $\text{RE}_N - \text{O}_C$, $\text{Ti}_C - \text{O}_C$, $\text{Ta}_C - \text{O}_C$ e $\text{O}_C - \text{O}_C$, para o potencial de Buckingham, e $\text{Ti}_N - \text{Ti}_C$, $\text{Ta}_N - \text{Ta}_C$ e $\text{O}_N - \text{O}_C$, onde N e C representam o *núcleo* e a casca, respectivamente para o modelo de casca esférica [55, 58, 59, 103, 109, 110]. Para as interações entre os metais de transição e os oxigênios, bem como a interação entre os oxigênios, há um conjunto de potenciais que

Tabela 4.1: Parâmetros dos potenciais para as interações metal-oxigênio e oxigênio-oxigênio utilizados neste trabalho.

Buckingham	A (eV)	ρ (Å)	C (eVÅ ⁶)	Referências
Ti ⁴⁺ – O ²⁻	760,47	0,3879	0,00	[110]
Ta ⁵⁺ – O ²⁻	1315,57	0,3690	0,00	[61]
O ²⁻ – O ²⁻	22764,30	0,1490	26,70	[104]
Potencial harmônico	k (eVÅ ⁻²)	Y ($ e $)		
Ti ⁴⁺	6823,80	11,30		Este trabalho
Ta ⁵⁺	5916,57	-4.59		[61]
O ²⁻	63,00	-2.93		Este trabalho

forneem uma descrição aceitável para vários compostos diferentes. Em outras palavras, para os potenciais que modelam as interações metal-oxigênio e oxigênio-oxigênio há um conjunto de potenciais universais, que podem ser usados com segurança para modelar essas interações em diversos compostos [60, 61, 104, 110, 111]. Esse conjunto pode ser conferido na Tabela (4.1), onde todos os dados foram retirados da literatura, com exceção dos parâmetros para o modelo de casca esférica da interação $Ti_N - Ti_C$ e $O_N - O_C$. Para a interação $RE^{3+} - O^{2-}$, parece não haver ainda um consenso na literatura sobre qual conjunto de parâmetros fornece um potencial universal para essa interação. Assim, com o objetivo de modelar os compostos da família $RE(TiTa)O_6$, buscamos aplicar os vários potenciais encontrados na literatura que foram capazes de descrever as interações entre íons terra-rara e oxigênios para outros compostos de maneira satisfatória. Dentre os trabalhos investigados, os de Woodley *et al* [55] e Senyshyn *et al* [103] destacam-se por apresentarem métodos bastante sistemáticos para a obtenção dos potenciais, além de descreverem com sucesso os compostos propostos em cada trabalho.

A principal suposição de Woodley *et al* [55] é que todos os íons terras-raras possuem a mesma intensidade de repulsão de Pauli quando os íons oxigênios estão "tocando" a superfície do cátion, ou seja, o potencial de Born-Mayer, referente à repulsão de Pauli, tem o mesmo valor para todos os terras-raras quando a distância é igual ao seu raio iônico. A partir daí, supomos que todos os íons terras-raras repelem o oxigênio

com o mesmo alcance, podendo variar somente sua intensidade. Essa suposição é satisfatória como primeira aproximação, pois o raio iônico do íon RE^{3+} não varia muito. Assim, considerando dois íons terras-raras quaisquer, 1 e 2, e partindo da igualdade das energias $U_2(R_2) = U_1(R_1)$, onde R_1 e R_2 são os raios iônicos dos íons terras-raras 1 e 2, respectivamente, concluímos que:

$$A_2 = A_1 \exp\left(\frac{R_2}{\rho_2} - \frac{R_1}{\rho_1}\right), \quad (4.1)$$

onde fizemos $\rho_1 = \rho_2 = \rho$, assumindo que essa interação possui um alcance independente do íon. Dessa forma, chegamos à seguinte relação entre as intensidades dos potenciais de Born-Mayer para dois íons terras-raras:

$$A_2 = A_1 \exp\left(\frac{R_2 - R_1}{\rho}\right) \quad (4.2)$$

Com essa fórmula, podemos encontrar o potencial de interação entre todos os íons terras-raras e oxigênio, bastando otimizar apenas uma única interação, determinando dessa forma os parâmetros A e ρ dessa interação. Esse procedimento foi realizado com sucesso para modelar óxidos de terras-raras do tipo REMnO_3 , onde RE é um íon terra-rara [55]. No caso do sistema proposto, $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$, o composto simulado para a obtenção dos demais foi o $\text{Ce}(\text{TiTa})\text{O}_6$. Os parâmetros de rede foram obtidos do trabalho de Suren-dram *et al* [36], e para as posições atômicas, como não existiam dados disponíveis na literatura, foram utilizadas as posições atômicas do cristal de $\text{Ce}(\text{TiNb})\text{O}_6$, que possui a mesma estrutura do $\text{Ce}(\text{TiTa})\text{O}_6$ e os íons nos mesmos sítos Wickoff. Assumimos que isso não interfere muito, pois: os raios iônicos dos íons Ta^{5+} e Nb^{5+} não são muito diferentes entre si, esses dois íons são quimicamente semelhantes, uma vez que estão na mesma família da tabela periódica e, por fim, esses íons estão dentro de octaedros formados pelos ânions. Com essas considerações, aplicamos os mesmos parâmetros do potencial de Buckingham apresentados no trabalho de Woodley *et al* [55] no composto de $\text{Ce}(\text{TiTa})\text{O}_6$, porém o resultado não foi satisfatório. Dessa forma, o potencial que consta nesse trabalho não é transferível. Isso provavelmente se deve ao fato de Woodley *et al* [55] proporem, nesse mesmo trabalho, que os potenciais interiônicos só podem ser considerados transferíveis se a coordenação dos íons permanecer a mesma. No sistema REMnO_3 os íons terras-raras possuem coordenação 8, enquanto que nos compostos

Tabela 4.2: Valores dos parâmetros do potencial de Buckingham para a interação $\text{RE}^{3+} - \text{O}^{2-}$ obtidos a partir do procedimento proposto por Woodley *et al* [55]. O outro parâmetro é $\rho = 0,2830 \text{ \AA}$. A coluna RI se refere ao raio iônico do íon RE^{3+} com coordenação seis [112].

RE	RI (\AA)	A (eV)
Ce	1,010	5882,55
Pr	0,990	5481,17
Nd	0,983	5347,26
Sm	0,958	4895,15
Eu	0,947	4708,53
Gd	0,938	4561,14
Tb	0,923	4325,68
Dy	0,912	4160,77
Ho	0,901	4002,15
Y	0,900	3988,03
Er	0,890	3849,57
Yb	0,868	3561,65

$\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ apresentam coordenação 6, como já fora discutido antes. Dessa maneira, buscamos otimizar a estrutura do $\text{Ce}(\text{TiTa})\text{O}_6$ variando apenas o potencial $\text{RE}-\text{O}$. O resultado obtido para essa otimização gerou, através da fórmula descrita pela Equação (4.2), o conjunto de potenciais dados na Tabela (4.2). Observamos que a geração dos potenciais não se mostrou sensível à mudança de estrutura por parte dos compostos de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$. Isso ocorre porque, de acordo com a Equação (4.2), o potencial depende apenas do raio iônico, e este, por sua vez, depende da coordenação do íon. Como os compostos de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ não apresentam mudança na coordenação do íon RE^{3+} quando se passa da estrutura aeschinita para a euxenita, os potenciais obtidos são insensíveis à mudança na estrutura. Com esse conjunto de potenciais, calculamos os dados estruturais dos cristais de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$. Os parâmetros de rede experimentais [36] e calculados por este conjunto de potenciais podem ser verificados na Tabela (4.3.1). Podemos notar que

Tabela 4.3: Valores dos parâmetros de rede experimentais [36] e calculados a partir dos potenciais encontrados na Tabela (4.2).

RE	RI (Å)	a (Å)			b (Å)			c (Å)		
		Exp.	Buck.	Erro (%)	Exp.	Buck.	Erro (%)	Exp.	Buck.	Erro (%)
Ce	1,010	10,970	11,099	1,18	7,536	7,369	-2,21	5,399	5,393	-0,12
Pr	0,990	10,959	11,106	1,34	7,530	7,339	-2,54	5,380	5,354	-0,47
Nd	0,983	10,968	11,108	1,28	7,501	7,328	-2,30	5,351	5,293	-1,08
Sm	0,958	10,970	11,115	1,32	7,500	7,292	-2,77	5,299	5,293	-0,10
Eu	0,947	10,969	11,117	1,35	7,420	7,276	-1,94	5,291	5,273	-0,35
Gd	0,938	10,980	11,119	1,26	7,410	7,264	-1,97	5,269	5,255	-0,26
Tb	0,923	10,979	11,122	1,30	7,390	7,243	-1,98	5,242	5,227	-0,29
Dy	0,912	10,979	11,124	1,32	7,380	7,229	-2,05	5,211	5,205	-0,11
Ho	0,901	14,559	14,861	2,07	5,529	5,373	-2,82	5,160	5,045	-2,23
Y	0,900	14,571	14,857	1,97	5,501	5,371	-2,36	5,179	5,044	-2,60
Er	0,890	14,559	14,829	1,85	5,520	5,352	-3,04	5,160	5,033	-2,47
Yb	0,868	14,540	14,764	1,54	5,501	5,312	-3,43	5,129	5,008	-2,36

esses potenciais conseguiram descrever as estruturas aeschinita e euxenita com um relativa precisão, com erro médio de 1,29% para o parâmetro de rede a das aeschinitas. Já o mesmo parâmetro para as euxenitas teve um erro médio de 1,86%. Para o parâmetro de rede b , o erro médio absoluto para as aeschinitas foi de 2,22%, enquanto que para as euxenitas foi de 2,91%, e por fim, os resultados para o parâmetro de rede c foram os que tiveram os menores erros absolutos para as aeschinitas (0,35%) e de 2,42%, em média, para as euxenitas. Observamos também que em todos os resultados, o parâmetro de rede a foi superior ao valor experimental, enquanto que os demais parâmetros foram menores que seus respectivos valores experimentais. Outro fato a ser observado é que os erros no cálculo de cada parâmetro de rede não possuem nenhuma dependência visível com o raio iônico, apresentando um caráter aleatório. Essa aleatoriedade nos erros pode ser um indício de que os potenciais gerados a partir da Equação (4.2) não estão se tornando mais ou menos hábeis em descrever as estruturas à medida que o raio iônico é variado. Isso pode ser melhor visualizado através da Figura (4.2), onde a dependência dos parâmetros de rede com o raio iônico do íon RE^{3+} é mostrada. Ainda tratando sobre os erros, podemos notar que os potenciais foram menos capazes de reproduzir a estrutura euxenita do que a aeschinita, principalmente no que diz respeito ao volume da célula unitária. Ou

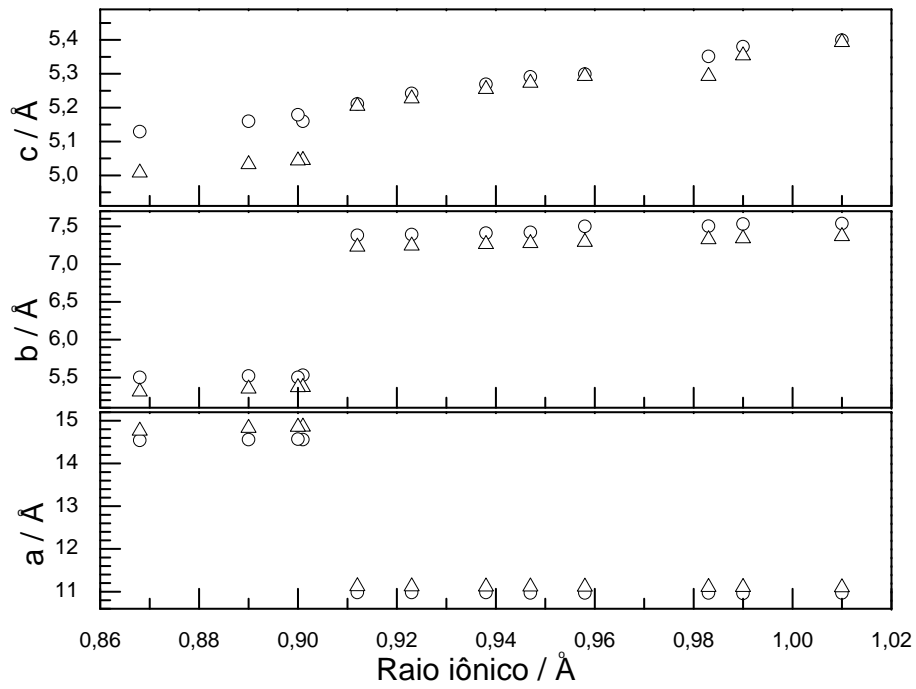


Figura 4.2: Valores dos parâmetros de rede experimentais [36] e calculados para o sistema RE(TiTa)O₆. No gráfico, o círculo representa o valor experimental, enquanto que o triângulo representa o valor calculado através dos potenciais exibidos na Tabela (4.2).

Tabela 4.4: Valores experimentais [36] e calculados para o volume da célula unitária nos cristais de RE(TiTa)O₆. Os valores teóricos foram calculados a partir do procedimento proposto por Woodley *et al* [55].

RE	V (Å ³)		
	Exp.	Calc.	Erro (%)
Ce	446,335	441,083	-1,18
Pr	443,964	436,424	-1,70
Nd	440,232	434,797	-1,23
Sm	435,975	429,014	-1,60
Eu	430,634	426,485	-0,96
Gd	428,695	424,433	-0,99
Tb	425,309	421,048	-1,00
Dy	422,221	418,600	-0,86
Ho	415,363	402,840	-3,01
Y	415,123	402,527	-3,03
Er	414,687	399,411	-3,68
Yb	410,241	392,757	-4,26

seja, para a estrutura aeschinita, os volumes calculados não diferem muito dos observados experimentalmente. Porém, para os cristais com estrutura euxenita, os erros foram bem maiores em comparação com os da outra família, o que pode ser constatado na Tabela (4.4). Para o volume da célula unitária, os erros percentuais para a estrutura aeschinita mantiveram-se na mesma ordem dos erros encontrados nos parâmetros de rede dessa estrutura (1,19% em média); já para a estrutura euxenita, os potenciais foram incapazes de reproduzir o volume da célula unitária com a mesma precisão. Para as euxenitas, o erro médio absoluto foi de 3,50%, superior a qualquer outro erro nos dados estruturais apresentados para o sistema RE(TiTa)O₆. Ainda discutindo acerca do volume da célula unitária, podemos perceber que os erros percentuais na estrutura euxenita exibem um crescimento quando o raio iônico diminui. Com isso, através do volume da célula unitária, pudemos perceber que esses potenciais tornam-se menos hábeis para descrever a estrutura euxenita à medida que o número atômico cresce. Esse fato torna-se fácil de perceber quando se observa graficamente a dependência do volume da célula unitária com o raio iônico do íons terras-raras. Essa dependência é exibida na Figura (4.3), onde é possível notar claramente a dificuldade desses potenciais em reproduzir o volume para

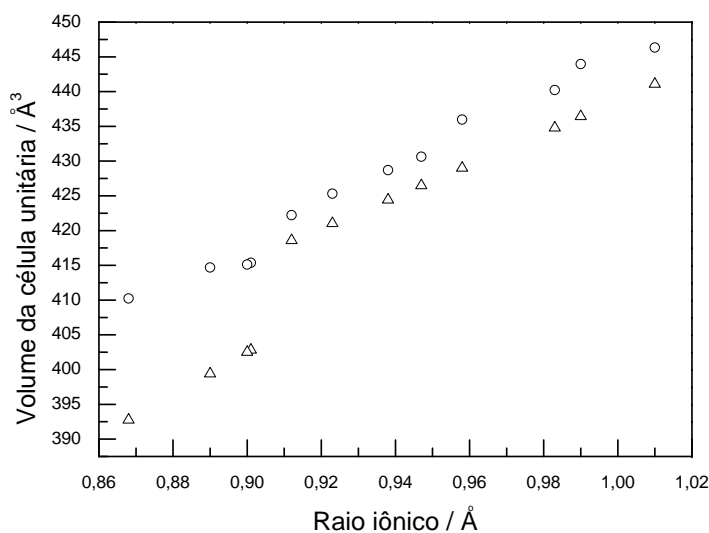


Figura 4.3: Volume da célula unitária para os compostos de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$. Os valores experimentais [36] estão representados pelos círculos, enquanto que os valores teóricos, calculados através dos potenciais da Tabela (4.2), estão representados por triângulos.

as euxenitas.

Por outro lado, Senyshyn *et al* [103] propuseram a obtenção dos potenciais interiônicos de forma mais sistemática. Nesse trabalho, Senyshyn *et al* investigaram os cristais de REGaO_3 , onde $\text{RE} = \text{La} - \text{Gd}$. Para a obtenção dos potenciais dessa família, Senyshyn *et al* fizeram simulações utilizando a ferramenta "ajuste simultâneo" do GULP. Nessa ferramenta, assim como os potenciais interiônicos, as posições atômicas passam a ser tratadas como variáveis, ou seja, o programa varia seus valores em busca de uma configuração que produza um conjunto de observáveis calculados que seja o mais próximo possível dos dados de entrada. Maiores detalhes sobre esse tipo de ajuste podem ser encontrados no manual do *software* [42]. Os potenciais obtidos nas simulações dos compostos de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ aplicando a metodologia sugerida por Senyshyn *et al* podem ser visualizados na Tabela (4.5). Através desse conjunto de potenciais, foi possível calcular os parâmetros de rede e o volume da célula unitária para os cristais de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ com estrutura aeschinita, somente. Os resultados desses cálculos para os parâmetros de rede podem ser verificados na Tabela (1.6). Para o caso dos dados estruturais calculados a

Tabela 4.5: Valores dos parâmetros do potencial de Buckingham para a interação $\text{RE}^{3+}-\text{O}^{2-}$ obtidos a partir do procedimento proposto por Senyshyn *et al* [103].

RE	RI (Å)	A (eV)	ρ (Å)
Ce	1,010	53990,63	0,2252
Pr	0,990	50304,43	0,2265
Nd	0,983	47828,58	0,2272
Sm	0,958	42548,91	0,2294
Eu	0,947	44045,63	0,2276
Gd	0,938	43148,65	0,2278
Tb	0,923	42030,44	0,2279
Dy	0,912	41481,06	0,2278
Ho	0,901	-	-
Y	0,900	-	-
Er	0,890	-	-
Yb	0,868	-	-

Tabela 4.6: Valores dos parâmetros de rede experimentais [36] e calculados para o composto $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ a partir dos potenciais encontrados na Tabela (4.5).

RE	RI (Å)	a (Å)			b (Å)			c (Å)		
		Exp.	Buck.	Erro (%)	Exp.	Buck.	Erro (%)	Exp.	Buck.	Erro (%)
Ce	1,010	10,970	10,995	0,22	7,536	7,448	-1,17	5,399	5,489	1,66
Pr	0,990	10,959	10,998	0,36	7,530	7,443	-1,16	5,380	5,483	1,91
Nd	0,983	10,968	11,002	0,31	7,501	7,435	-0,88	5,351	5,474	2,30
Sm	0,958	10,970	11,007	0,34	7,500	7,427	-0,97	5,299	5,465	3,14
Eu	0,947	10,969	11,011	0,38	7,420	7,412	-0,11	5,291	5,448	2,96
Gd	0,938	10,980	11,012	0,29	7,410	7,408	-0,03	5,269	5,444	3,31
Tb	0,923	10,979	11,015	0,33	7,390	7,400	0,14	5,242	5,435	3,67
Dy	0,912	10,979	11,017	0,34	7,380	7,393	0,18	5,211	5,427	4,14
Ho	0,901	14,559	-	-	5,529	-	-	5,160	-	-
Y	0,900	14,571	-	-	5,501	-	-	5,179	-	-
Er	0,890	14,559	-	-	5,520	-	-	5,160	-	-
Yb	0,868	14,540	-	-	5,501	-	-	5,129	-	-

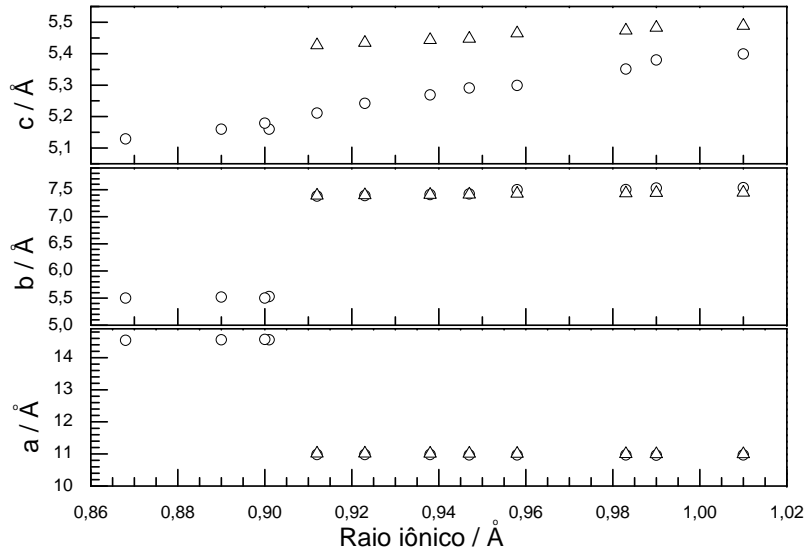


Figura 4.4: Valores dos parâmetros de rede experimentais [36] e calculados para o sistema $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ com estrutura aeschinita. No gráfico, o círculo representa o valor experimental, enquanto que o triângulo representa o valor calculado através dos potenciais exibidos na Tabela (4.5).

partir do procedimento sugerido por Senyshyn *et al*, percebemos que os resultados para os parâmetros de rede a e b estão com uma boa precisão, apresentando erros médios de apenas 0,32% e 0,58%. A reprodução da estrutura ficou comprometida devido a erros no parâmetro de rede c , que teve uma média de 2,89%. Isso pode ser comprovado facilmente mediante a visualização da dependência dos parâmetros de rede das células unitárias com o raio iônico do íon terra-rara, mostrada na Figura (4.4). Observamos ainda através da Tabela (1.6) que os parâmetros de rede a e c apresentam valores superiores aos dados experimentais, enquanto que para o parâmetro b , os dados calculados foram menores que seus respectivos valores experimentais, com excessão dos cristais de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ quando $\text{RE} = \text{Tb}$ e Dy . Na Figura (4.4) podemos ver claramente a discrepância no cálculo de c . Tratando agora sobre a aleatoriedade dos erros, é possível perceber que, assim como os dados dos potenciais obtidos por meio da Equação (4.2), os erros não apresentam qualquer dependência visível com o raio iônico. Quanto ao volume da célula unitária, os valores calculados através dos potenciais encontrados na Tabela (4.5) podem ser ob-

Tabela 4.7: Valores experimentais [36] e calculados para o volume da célula unitária dos cristais de RE(TiTa)O₆. Os valores teóricos foram calculados a partir do procedimento proposto por Senyshyn *et al* [103].

RE	V (Å)		
	Exp.	Calc.	Erro (%)
Ce	446,335	449,458	0,70
Pr	443,964	448,806	1,09
Nd	440,232	447,764	1,71
Sm	435,975	446,834	2,49
Eu	430,634	444,610	3,25
Gd	428,695	444,097	3,59
Tb	425,309	442,981	4,16
Dy	422,221	442,021	4,69
Ho	415,363	-	-
Y	415,123	-	-
Er	414,687	-	-
Yb	410,241	-	-

servados na Tabela (4.7). Notamos perfeitamente que os erros percentuais aumentam quando o número atômico cresce. Isso deixa evidente que, através desse procedimento de obtenção dos potenciais interiônicos, estes descrevem cada vez pior a estrutura cristalina. Isso pode ser facilmente observado através da Figura (4.5), onde o comportamento do volume com o raio iônico do íon RE³⁺ é mostrado. Além disso, temos o fato de que não se conseguiu ajustar os parâmetros dos potenciais e as posições atômicas para os cristais com estrutura euxenita, ficando, dessa forma, comprometida a análise de todo o sistema RE(TiTa)O₆.

Ainda comparando essas duas técnicas de obtenção dos potenciais, podemos notar que ambas forneceram parâmetros de potenciais que possuem um comportamento característico com o raio iônico do íon terra-rara. Para a metodologia proposta por Woodley *et al* [55], o parâmetro A decresce com o aumento do número atômico, consequentemente, com a diminuição do raio iônico, enquanto que o parâmetro ρ , pela própria suposição do modelo, permanece constante. Esta dependência de A e ρ com o raio iônico pode ser verificada na Figura (4.6). O comportamento dos parâmetros do potencial com o raio iônico do íon terra-rara obtido para o sistema RE(TiTa)O₆ coincide com o trabalho

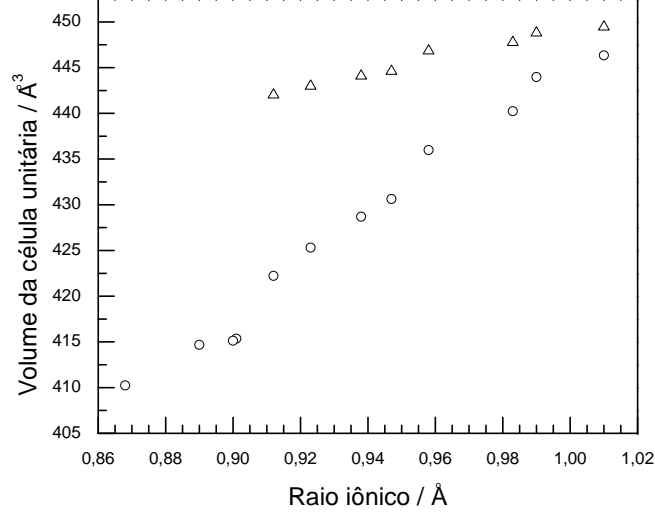


Figura 4.5: Volume da célula unitária para os compostos de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ com estrutura aeschinita. Os valores experimentais [36] estão representados pelos círculos, enquanto que os valores teóricos, calculados através dos potenciais da Tabela (4.5), estão representados por triângulos.

original de Woodley *et al* [55]. Para os parâmetros do potencial de Born-Mayer gerados a partir do procedimento proposto por Senyshny *et al*, temos que tanto A quanto ρ variam com o raio iônico do íon terra-rara devido ao ajuste simultâneo realizado nesse processo. A intensidade da interação aumenta com o raio iônico, enquanto que o alcance diminui. Essa dependência também pode ser observada na Figura (4.6). Podemos notar ainda que os parâmetros A e ρ para $\text{RE} = \text{Nd}$ e Sm ficaram distantes da tendência da curva para os potenciais gerados a partir da metodologia proposta por Senyshyn *et al*.

A dependência dos parâmetros A e ρ do potencial de Born-Mayer com o raio iônico do íon terra-rara obtidos a partir dos resultados das simulações no sistema $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ aplicando-se a metodologia proposta por Senyshyn *et al* [103], ou seja, utilizando o ajuste simultâneo, discordam totalmente dos que foram encontrados por Senyshyn *et al* para o sistema REMnO_3 . Em seu trabalho, Senyshyn *et al* observaram que a intensidade da interação diminuía com o aumento do raio iônico do íon RE^{3+} , enquanto que o alcance crescia com esse aumento. Podemos observar pela Figura (4.6)

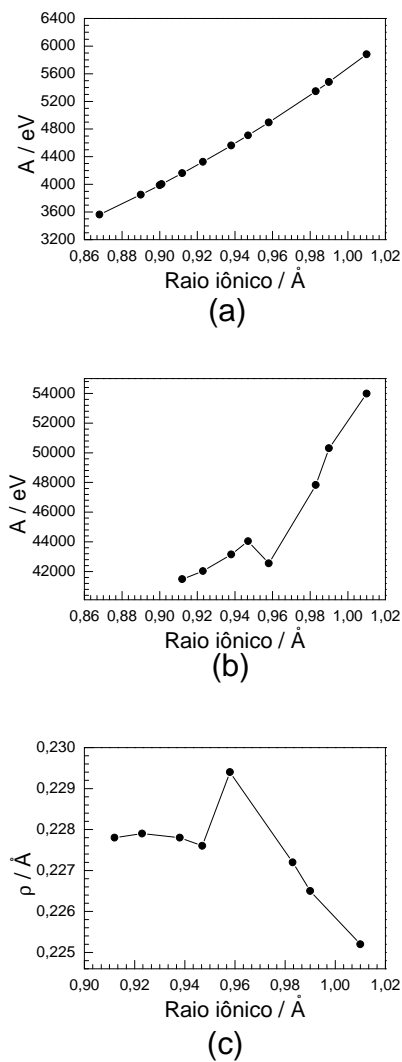


Figura 4.6: Dependência dos parâmetros de potencial de Born-Mayer gerados a partir das metodologias propostas por Woodley *et al* [55] e Senyshyn *et al* [103] para a interação $RE^{3+} - O^{2-}$ com o raio iônico do íon terra-rara. A parte (a) refere-se ao parâmetro A obtido utilizando a metodologia proposta por Woodley *et al* (o parâmetro é $\rho = 0,2830$, constante); as partes (b) e (c) referem-se aos parâmetros A e ρ obtidos utilizando-se a metodologia proposta por Senyshyn *et al*, respectivamente.

que os nossos resultados exibem exatamente o comportamento oposto, e, como já fora abordado antes, os parâmetros A e ρ estariam associados à "densidade" e ao tamanho do íon, respectivamente, e é de se esperar que os mesmos exibam uma dependência com o raio iônico exatamente como a observada por Senyshyn *et al* para os REMnO_3 , ou seja, a intensidade tenda a aumentar com a diminuição do raio iônico, uma vez que o íon estaria aumentando sua massa ao mesmo tempo que diminui o seu tamanho, ficando mais compacto, aumentando, portanto, sua "dureza". Já a diminuição do alcance está, obviamente, associada à própria diminuição do tamanho do íon à medida que o número atômico cresce. Além disso, os resultados encontrados para os potenciais gerados a partir da Equação (4.2) também mostram inconsistências físicas, como a dependência de A com o raio iônico do íon terra-rara, que aumenta com o número atômico, em vez de diminuir, e a própria suposição inicial de que o alcance da interação permanecia constante para todos os terras-raras, enquanto que o mesmo deveria apresentar uma diminuição com o raio iônico. Dessa forma, os resultados das duas metodologias apresentadas até agora para a obtenção dos potenciais interiônicos não oferecem uma consistência física para a dependência dos parâmetros do potencial de Born-Mayer com o raio iônico do íon terra-rara. Além desse fator, nenhuma das metodologias apresentadas até agora conseguiu fornecer um conjunto de potenciais que produzissem constantes dielétricas calculadas que se aproximassem dos valores medidos experimentalmente, obtidas a partir de medidas de espectroscopia no infravermelho [108], como será mostrado na seção seguinte. A constante dielétrica é uma das propriedades de *bulk* mais importantes para este sistema, uma vez que é o principal observável responsável pela aplicação tecnológica do sistema $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ como RD. Portanto, obter um conjunto de potenciais que forneça constantes dielétricas calculadas próximas aos valores experimentais, é um forte indicativo da confiabilidade desses potenciais em reproduzir a estrutura. Com isso, optamos por elaborar uma metodologia para a obtenção dos potenciais interiônicos diferente das que foram apresentadas até agora, sendo que esses potenciais deveriam fornecer constantes dielétricas calculadas próximas dos resultados experimentais e cujos parâmetros A e ρ do potencial de Born-Mayer tivessem uma dependência com o raio iônico do íon RE^{3+} fisicamente aceitável.

Tabela 4.8: Parâmetros do potencial de Born-Mayer para a interação $\text{RE}^{3+} - \text{O}^{2-}$ obtidos a partir do procedimento proposto neste trabalho.

RE	RI (Å)	A (eV)	ρ (Å)
Ce	1,010	5882,55	0,2830
Pr	0,990	5890,75	0,2818
Nd	0,983	5720,76	0,2814
Sm	0,958	6122,55	0,2799
Eu	0,947	6117,10	0,2792
Gd	0,938	5730,58	0,2787
Tb	0,923	5800,69	0,2778
Dy	0,912	5465,05	0,2771
Ho	0,901	5752,52	0,2765
Y	0,900	5990,19	0,2764
Er	0,890	3974,49	0,2758
Yb	0,868	4083,77	0,2745

Para obter o conjunto de potenciais que fornecessem constantes dielétricas calculadas compatíveis com os dados experimentais, otimizamos o compostos de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ para $\text{RE} = \text{Ce}$ e Pr obedecendo a dependência fisicamente aceitável dos parâmetros A e ρ com o raio iônico do RE^{3+} . Em seguida, para obter o parâmetro de alcance, ρ , para os demais membros do sistema $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$, fizemos uma regressão linear de ρ em função do raio iônico do íon RE^{3+} a partir dos dados dos cristais otimizados ($\text{Ce}(\text{TiTa})\text{O}_6$ e $\text{Pr}(\text{TiTa})\text{O}_6$). Para obter as intensidades, modificamos apenas o valor de A , deixando o valor de ρ inalterado, novamente obedecendo a dependência fisicamente aceitável de A com o raio iônico do íon terra-rara. Esse procedimento foi realizado até que se atingissem erros mínimos entre as constantes dielétricas calculadas e experimentais, como será observado na seção seguinte. Esse algoritmo para a obtenção dos potenciais interiônicos, produziu o conjunto de parâmetros dados na Tabela (4.8). Com esse conjunto de potenciais, foi possível calcular os dados estruturais para os cristais de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$, dados na Tabela (1.9). Quanto ao erros percentuais entre os valores calculados e experimentais,

Tabela 4.9: Valores dos parâmetros de rede experimentais e calculados a partir dos potenciais interiônicos encontrados na Tabela (4.8).

RE	RI (Å)	a (Å)			b (Å)			c (Å)		
		Exp.	Buck.	Erro (%)	Exp.	Buck.	Erro (%)	Exp.	Buck.	Erro (%)
Ce	1,010	10,970	11,099	1,18	7,536	7,369	-2,21	5,399	5,393	-0,12
Pr	0,990	10,959	11,100	1,29	7,530	7,356	-2,32	5,380	5,376	-0,07
Nd	0,983	10,968	11,103	1,23	7,501	7,339	-2,17	5,351	5,355	0,07
Sm	0,958	10,970	11,098	1,17	7,500	7,350	-2,00	5,299	5,369	1,33
Eu	0,947	10,969	11,098	1,18	7,420	7,341	-1,06	5,291	5,359	1,28
Gd	0,938	10,980	11,103	1,12	7,410	7,308	-1,37	5,269	5,317	0,91
Tb	0,923	10,979	11,102	1,12	7,390	7,303	-1,18	5,242	5,311	1,31
Dy	0,912	10,979	11,104	1,14	7,380	7,271	-1,47	5,211	5,270	1,13
Ho	0,901	14,559	15,014	3,13	5,529	5,477	-0,93	5,160	5,107	-1,04
Y	0,900	14,571	15,043	3,24	5,501	5,503	0,03	5,179	5,119	-1,16
Er	0,890	14,559	14,715	1,07	5,520	5,277	-4,40	5,160	4,992	-3,25
Yb	0,868	14,540	14,697	1,08	5,501	5,265	-4,29	5,129	4,986	-2,78

para esse conjunto de potenciais tivemos erros de 1,18% e 2,13% para o parâmetro a nas aeschinitas e euxenitas, respectivamente, enquanto que para o parâmetro b os erros foram um pouco maiores em média, sendo 1,72%, em valor absoluto, para as aeschinitas e 2,41% para as euxenitas; por fim, para o parâmetro c os erros foram os menores obtidos por esses potenciais, sendo de 0,78% para as aeschinitas e 2,06% para as euxenitas. A dependência dos parâmetros de rede em função do raio iônico pode ser vista na Figura (4.7). Para o volume da célula unitária, observamos que os erros decorrem aleatoriamente com o raio iônico, apresentando uma média dos erros em valor absoluto de 0,96% para as aeschinitas e 3,91% para as euxenitas. Essas discrepâncias podem ser verificadas na Tabela (4.10). Através da Figura (4.8) é possível visualizar a dependência do volume da célula unitária calculado através dos potenciais listados na Tabela (4.8) com o raio iônico do íon terra-rara. Notamos visivelmente as diferenças entre os dados experimentais e os calculados, principalmente para os cristais de $\text{Er}(\text{TiTa})\text{O}_6$ e $\text{Yb}(\text{TiTa})\text{O}_6$, que apresentaram os maiores erros.

Podemos notar que em todas as simulações realizadas, os erros nos parâmetros de rede dos compostos com estrutura aeschinita foram menores do que os erros referentes aos compostos da família euxenita. Esse fato está, muito provavelmente, associado com

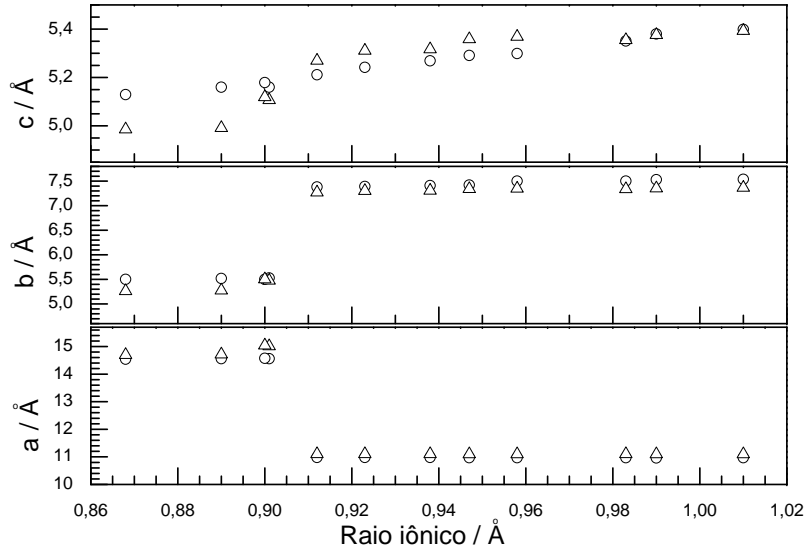


Figura 4.7: Valores dos parâmetros de rede experimentais e calculados para o sistema $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ com estrutura aeschinita. No gráfico, o círculo representa o valor experimental, enquanto que o triângulo representa o valor calculado através dos potenciais exibidos na Tabela (4.8).

Tabela 4.10: Valores experimentais e calculados para o volume da célula unitária nos cristais de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$. Os valores teóricos foram calculados a partir dos potenciais encontrados na Tabela (4.8).

RE	V (Å ³)		
	Exp.	Calc.	Erro (%)
Ce	446,335	441,083	-1,18
Pr	443,964	438,954	-1,13
Nd	440,232	436,297	-0,89
Sm	435,975	437,956	0,45
Eu	430,634	436,599	1,39
Gd	428,695	431,447	0,64
Tb	425,309	430,579	1,24
Dy	422,221	425,495	0,78
Ho	415,363	419,956	1,11
Y	415,123	423,750	2,08
Er	414,687	387,694	-6,51
Yb	410,241	385,812	-5,95

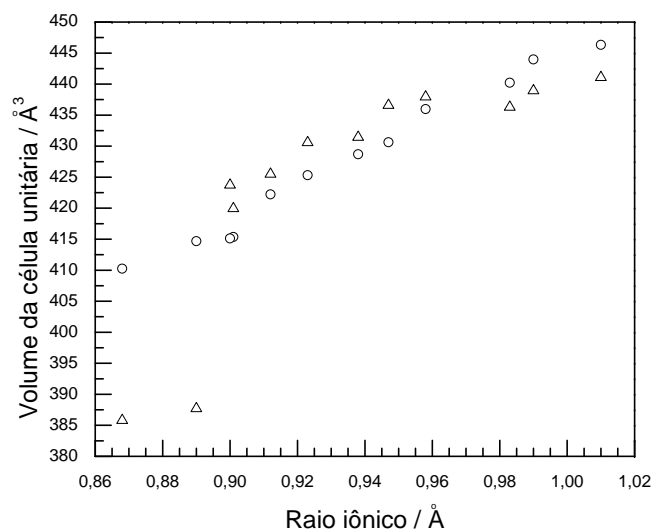


Figura 4.8: Volume da célula unitária para os compostos de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$. Os valores experimentais são representados por círculos, enquanto que os valores teóricos, calculados através dos potenciais da Tabela (4.8), são representados por triângulos.

a incapacidade do potencial de Born-Mayer de reproduzir, sozinho, a estrutura euxenita. Isso talvez seja provocado pelo aumento da covalência das ligações entre os íons de oxigênio na estrutura euxenita em comparação com a aeschinita, como proposto por Paschoal *et al* [108] para explicar o sinal de τ_F dessas duas estruturas. Considerando-se que, como os compostos com estrutura euxenita são formados por íons terras-raras menores do que os com estrutura aeschinita, o espaço ocupado pelos RE^{3+} seria menor, provocando uma aproximação dos demais íons, fazendo com que os ânions tivessem uma superposição de suas nuvens eletrônicas, o que caracterizaria um aumento na covalência dessa ligação. Os metais, pelo fato de estarem dentro de octaedros formados pelos íons O^{2-} , não perceberiam essa aproximação dos oxigênios, permanecendo com suas ligações inalteradas. Dessa maneira, é necessário um potencial adicional na interação $\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$ para modelar essa covalência que passaria a existir nos compostos de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ com estrutura euxenita, mas sem alterar o potencial de Buckingham já existente. Isso se deve ao fato de que, caso exista uma covalência entre os oxigênios, o caráter iônico da ligação não poderia ser descartado. Para modelar essa covalência, foi proposto neste trabalho

Tabela 4.11: Parâmetros dos potenciais de Morse e Born-Mayer para os cristais de RE(TiTa)O₆ com estrutura euxenita.

Interação	Potencial	A (eV)	ρ (Å)		
Ho ³⁺ – O ²⁻	Born-Mayer	5994,08	0,2855		
Y ³⁺ – O ²⁻	Born-Mayer	5994,38	0,2854		
Er ³⁺ – O ²⁻	Born-Mayer	6006,09	0,2850		
Yb ³⁺ – O ²⁻	Born-Mayer	6048,88	0,2816		
		D (eV)	a (Å ⁻¹)	r_0 (Å)	
O ²⁻ – O ²⁻	Morse	0,50	0,7578	3,99	

a utilização do potencial de Morse, como dado pela Equação (2.9). Esse potencial foi escolhido devido ao fato de ser utilizado para modelar sistemas tipicamente covalentes [64-73] além de obter sucesso ao descrever o óxido de titânio, TiO₂, [74, 113].

Para descrever os cristais de RE(TiTa)O₆ com estrutura euxenita a partir desse novo procedimento, otimizamos o cristal de Y(TiTa)O₆ e, a partir dos potenciais obtidos, geraríamos os demais potenciais para os outros cristais dessa família. A escolha do cristal de Y(TiTa)O₆ vem do fato de que, como as posições atômicas de nenhum desses cristais estarem disponíveis, utilizamos as posições atômicas do cristal de Y(TiNb)O₆ [114]. Esse foi um procedimento idêntico ao realizado para o Ce(TiTa)O₆, comentado anteriormente. Partindo do pressuposto que existe uma colavência na ligação O²⁻ – O²⁻, buscamos um conjunto de parâmetros para o potencial de Morse que reproduzissem a estrutura com uma precisão melhor do que a encontrada nos resultados anteriores. Além do potencial de Morse, buscamos novos parâmetros para o potencial de Born-Mayer que modela a interação RE³⁺ – O²⁻. A justificativa para tanto é que utilizando potenciais apresentados anteriormente, apenas o potencial de Morse não conseguiria encontrar um mínimo de energia mais profundo do que os já encontrados. Portanto, optamos em modificar também os parâmetros do potencial RE³⁺ – O²⁻ para essas estruturas. Os parâmetros dos potenciais de Morse e Born-Mayer obtidos para os cristais de RE(TiTa)O₆ com estrutura euxenita podem ser observados na Tabela (4.11). Com esses potenciais, os dados estruturais calculados ficam em boa concordância com os valores experimentais,

Tabela 4.12: Valores dos parâmetros de rede experimentais e calculados a partir dos potenciais encontrados na Tabela (4.11) para os cristais de RE(TiTa)O₆ com estrutura euxenita.

RE	RI (Å)	a (Å)			b (Å)			c (Å)		
		Exp.	Buck.	Erro (%)	Exp.	Buck.	Erro (%)	Exp.	Buck.	Erro (%)
Ho	0,901	14,559	14,578	-0,13	5,529	5,467	1,13	5,160	5,211	-0,99
Y	0,900	14,571	14,578	-0,05	5,501	5,465	0,66	5,179	5,211	-0,62
Er	0,890	14,559	14,571	-0,09	5,520	5,463	1,04	5,160	5,210	-0,96
Yb	0,868	14,540	14,535	0,04	5,501	5,434	1,21	5,129	5,180	-1,00

Tabela 4.13: Valores experimentais e calculados para o volume da célula unitária nos cristais de RE(TiTa)O₆ com estrutura euxenita considerando o potencial de Morse na interação O²⁻ – O²⁻.

RE	V (Å ³)		
	Exp.	Calc.	Erro (%)
Ho	415,363	415,29	0,02
Y	415,123	415,12	0,00
Er	414,687	414,69	0,00
Yb	410,241	409,18	0,26

onde as margens de erro são bem menores do que as calculadas pelos procedimentos anteriores. Isso pode ser visto na Tabela (1.12). Podemos notar a grande vantagem obtida em termos dos erros ao se adotar o conjunto de potenciais expressos na Tabela (4.11). Os erros percentuais médios passam a ser agora de 0,08%, 1,01% e 0,89% para os parâmetros de rede a , b e c , respectivamente. Para o volume da célula unitária, os erros percentuais calculados são desprezíveis, como pode ser observado na Tabela (4.13). Isto mostra que esse conjunto de potenciais é capaz de descrever a estrutura euxenita melhor do que se fosse usado apenas o potencial de Born-Mayer, sendo, portanto, um forte indício de que realmente existe uma covalência nas ligações oxigênio-oxigênio nos cristais de RE(TiTa)O₆ com estrutura euxenita. Com isso, os potenciais escolhidos para descrever os compostos de RE(TiTa)O₆ são os presentes na Tabela (4.1), para as interações metal-oxigênio e oxigênio-oxigênio modeladas pelo potencial de Buckingham,

os potenciais encontrados na Tabela (4.8) para as interações $\text{RE}^{3+} - \text{O}^{2-}$ nas aeschinitas e na Tabela (4.11) para as euxenitas, onde para a interação $\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$, o potencial total é a superposição do potencial de Morse e o de Buckingham. Esses conjuntos estão resumidos na Tabela (4.14).

Com os potenciais adotados, podemos calcular outras propriedades estruturais dos compostos de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$, tais como: comprimentos de ligações, distorções octaedrais e *strain* ortorrômbo. O *strain* ortorrômbo, s , é definido pela Equação:

$$s = 2 \left| \frac{a - b}{a + b} \right|, \quad (4.3)$$

onde a e b são os parâmetros de rede. As distorções octaedrais podem ser avaliadas a partir do parâmetro de distorção, Δ_d , definido como [115]:

$$\Delta_d = \frac{1}{6} \sum_{n=1}^6 \left(\frac{d_n - \langle d \rangle}{\langle d \rangle} \right)^2, \quad (4.4)$$

onde d_n é o valor da n -ésima distância entre os íons ($\text{Ti}^{4+}/\text{Ta}^{5+}$) e os oxigênios que formam os octaedros e $\langle d \rangle$ é o valor médio dessa ligação. Todas essas propriedades estruturais podem ser visualizadas na Tabela (4.15). Como é possível notar, a estrutura euxenita apresenta um *strain* ortorrômbo maior que a estrutura aeschinita. Essa diferença nos valores do *strain* ortorrômbo pode ser vista na Figura (4.15a). Vale ressaltar a boa concordância entre os valores calculados e os experimentais, também mostrados na mesma figura. Também destaca-se na Tabela (4.15) os parâmetros associados à distorção octaedral d e Δ_d , onde percebemos claramente que a estrutura euxenita tem seus octaedros muito mais distorcidos do que os octaedros da estrutura aeschinita. A dependência deste parâmetro com o raio iônico do íon terra-rara é exposta na Figura (4.15b).

Depois de expostas as propriedades estruturais dos cristais de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$, na próxima seção serão expostos os resultados dos cálculos dos observáveis físicos para este último conjunto de potenciais apresentados nesta seção. Para fins de comparação, os resultados dos cálculos da constante dielétrica média para os potenciais gerados a partir dos métodos propostos por Woodley *et al* [55] e Senyshyn *et al* [103] também serão mostrados nessa seção.

Tabela 4.14: Potenciais interiônicos adotados neste trabalho para modelar os cristais de RE(TiTa)O₆.

Interação	Potencial		
	Buckingham		
	A (eV)	ρ (Å)	C (eVÅ ⁶)
Ce ³⁺ – O ²⁻	5882,55	0,2830	0,00
Pr ³⁺ – O ²⁻	5890,75	0,2818	0,00
Nd ³⁺ – O ²⁻	5720,76	0,2814	0,00
Sm ³⁺ – O ²⁻	6122,55	0,2799	0,00
Eu ³⁺ – O ²⁻	6117,10	0,2792	0,00
Gd ³⁺ – O ²⁻	5730,58	0,2787	0,00
Tb ³⁺ – O ²⁻	5800,69	0,2778	0,00
Dy ³⁺ – O ²⁻	5465,05	0,2771	0,00
Ho ³⁺ – O ²⁻	5994,08	0,2855	0,00
Y ³⁺ – O ²⁻	5994,38	0,2854	0,00
Er ³⁺ – O ²⁻	6006,09	0,2850	0,00
Yb ³⁺ – O ²⁻	6048,88	0,2816	0,00
Ti ⁴⁺ – O ²⁻	760,47	0,3879	0,00
Ta ⁵⁺ – O ²⁻	1315,57	0,3690	0,00
O ²⁻ – O ²⁻	22764,30	0,1490	26,70
	Morse		
	D (eV)	a (Å ⁻¹)	r_0 (Å)
O ²⁻ – O ²⁻	0,50	0,7578	3,99
	Potencial harmônico		
	k (eVÅ ⁻²)	Y ($ e $)	
Ti _{núcleo} ⁴⁺ – Ti _{casca} ⁴⁺	6823,80	11,30	
Ta _{núcleo} ⁵⁺ – Ta _{casca} ⁴⁺	5916,57	-4.59	
O _{núcleo} ²⁻ – O _{casca} ⁴⁺	63,00	-2.93	

Tabela 4.15: Distâncias entre as ligações $(\text{Ti}^{5+}/\text{Ta}^{5+})-\text{O}^{2-}$, diferença máxima entre as ligações, distorção octaedral e *strain* ortorrômico calculados para os compostos de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$.

RE	$(\text{Ti}^{4+}/\text{Ta}^{5+})-\text{O}^{2-}$ (Å)						Δd_{max} (Å)	$10^3 \Delta_d$	s
Ce	1,9243	1,9389	1,9686	1,9696	1,9994	2,2401	0,3158	2,8449	0,4040
Pr	1,9242	1,9381	1,9673	1,9699	2,0016	2,2378	0,3136	2,8089	0,4058
Nd	1,9240	1,9372	1,9653	1,9704	2,0043	2,2356	0,3116	2,7788	0,4083
Sm	1,9243	1,9377	1,9671	1,9700	2,0025	2,2360	0,3117	2,7768	0,4064
Eu	1,9242	1,9372	1,9663	1,9702	2,0038	2,2346	0,3104	2,7560	0,4075
Gd	1,9238	1,9358	1,9624	1,9712	2,0088	2,2307	0,3069	2,7058	0,4122
Tb	1,9238	1,9355	1,9621	1,9713	2,0097	2,2292	0,3054	2,6812	0,4128
Dy	1,9232	1,9345	1,9582	1,9725	2,0144	2,2250	0,3018	2,6293	0,4172
Ho	1,8296	1,8319	1,8855	2,2405	2,3875	2,4012	0,5716	14,5685	0,9091
Y	1,8299	1,8317	1,8855	2,2415	2,3866	2,4011	0,5712	14,5550	0,9093
Er	1,8297	1,8316	1,8857	2,2425	2,3843	2,3993	0,5696	14,4842	0,9093
Yb	1,8292	1,8333	1,8879	2,2224	2,3800	2,3889	0,5597	13,9507	0,9114

4.3.2 Cálculo das propriedades de *bulk* para os cristais de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$

Como fora discutido anteriormente, as constantes dielétricas médias foram os observáveis determinantes para a escolha dos potenciais interiônicos. Isto porque para o cálculo das constantes dielétricas o programa utiliza matrizes de derivadas segundas, como já fora mencionado no capítulo sobre a metodologia geral. Assim, se as constantes dielétricas calculadas, ou generalizando, qualquer observável que seja calculado através de matrizes de derivadas segundas estiver próximo do valor experimental, então os potenciais interiônicos encontrados descrevem um mínimo global, como proposto por Senyshyn *et al* [103]. Portanto, os resultados dos cálculos das constantes dielétricas médias para os cristais de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ usando o conjunto de potenciais assumidos neste trabalho podem ser visualizados na Tabela (4.16).

Através da dependência das constantes dielétricas experimentais e calculadas,

Tabela 4.16: Valores médios das constantes dielétricas experimentais [108] e calculadas a partir dos potenciais obtidos pelos procedimentos discutidos anteriormente para os cristais de RE(TiTa)O₆.

RE	Exp.	Woodley <i>et al</i>		Senyshyn <i>et al</i>		Potenciais adotados	
		Calc.	Erro (%)	Calc.	Erro (%)	Calc.	Erro (%)
Ce	44,6	44,6	0,0	74,9	68,0	44,6	0,0
Pr	42,2	39,9	-5,4	69,8	65,5	42,2	0,0
Nd	39,8	38,7	-2,7	63,7	60,0	39,8	0,0
Sm	41,2	35,4	-14,1	59,2	43,6	41,2	0,0
Eu	40,0	34,3	-14,3	52,0	30,0	40,0	0,0
Gd	36,5	33,5	-8,2	50,7	38,8	36,5	0,0
Tb	36,0	32,4	-10,1	48,1	33,6	36,0	0,0
Dy	33,7	31,7	-6,0	46,2	37,1	33,7	0,0
Ho	21,4	20,7	-3,1	-	-	20,1	-5,9
Y	21,6	20,7	-4,2	-	-	20,2	-6,6
Er	19,5	20,6	5,5	-	-	20,2	3,5
Yb	19,2	20,2	5,4	-	-	20,2	5,2

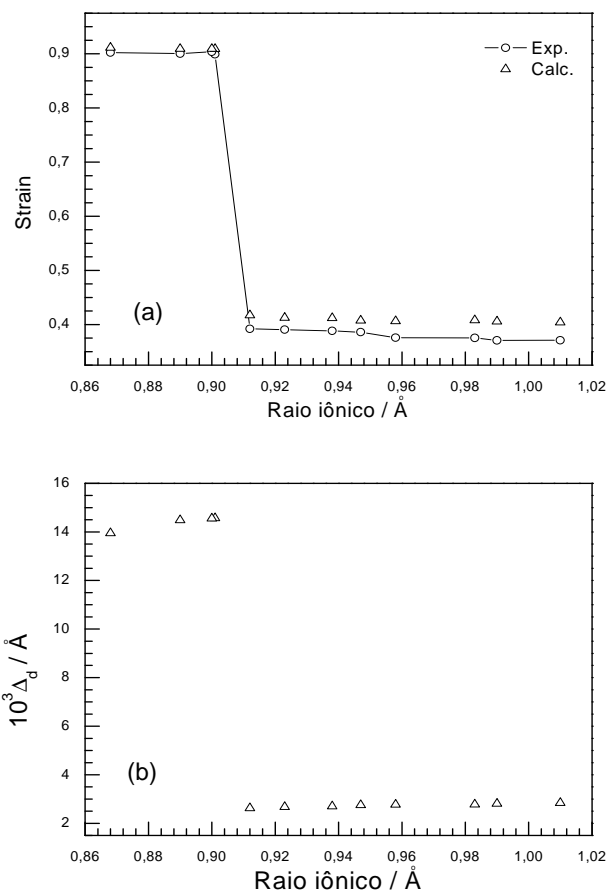


Figura 4.9: (a) *Strain* ortorrômico experimental [36] e calculado e (b) parâmetro de distorção para os compostos de RE(TiTa)O₆ em função do raio iônico do íon RE³⁺. As linhas são guias para os olhos.

mostradas na Figura (4.10), podemos ver a eficiência dos potenciais em reproduzir esses parâmetros. Para fins de comparação, na Tabela (4.16) são apresentados os resultados das simulações para as constantes dielétricas médias calculadas por meio dos potenciais oriundos dos métodos propostos por Woodley *et al* [55] e Senyshyn *et al* [103], encontrados nas Tabelas (4.2) e (4.5), respectivamente. Os valores experimentais das constantes dielétricas foram retiradas do trabalho de Paschoal *et al* [108], obtidas através de medidas de espectroscopia no infravermelho em cerâmicas de RE(TiTa)O₆. Como podemos ver, esses conjuntos de potenciais não foram capazes de reproduzir as constantes dielétricas

médias experimentais para os cristais de RE(TiTa)O₆, sendo descartados por causa desse fato e da discussão acerca da dependência dos parâmetro A e ρ do potencial de Born-Mayer com o raio iônico do íon terra-rara que esses potenciais possuem. Como se pode perceber, para os potenciais gerados a partir da metodologia proposta por Woodley *et al* [55], obtivemos erros enormes, principalmente para os cristais onde o íon terra-rara vai do Sm ao Tb. É possível notar também que, com exceção dos cristais com RE = Ce, Er e Tb, todos os cálculos reproduziram constantes dielétricas menores que os resultados experimentais. Essas discrepâncias entre o resultado teórico e a medida experimental podem ser melhor visualizados na Figura (4.10). Para os potenciais gerados a partir da metodologia sugerida por Senyshyn *et al* [103], os resultados estão ainda piores. Os erros nas constantes dielétricas ultrapassam a margem de erro de 30%, sendo que os cristais cuja simulação produziu os maiores erros foram os compostos onde RE = Ce, Pr e Nd, com erros de 68%, 65,5% e 60,0%, respectivamente, como podemos notar na Tabela (4.16).

As dependências das constantes dielétricas calculadas a partir dos potenciais obtidos pelos procedimentos sugeridos por Woodley *et al* [55] e Senyshyn *et al* [103] também podem ser visualizadas na Figura (4.10).

Agora serão apresentados os outros resultados dos cálculos das propriedades físicas dos cristais de RE(TiTa)O₆ utilizando os potenciais adotados neste trabalho para descrever esses compostos, ou seja, os potenciais encontrados na Tabela (4.14). Através desse conjunto de potenciais foi possível reproduzir os dados estruturais dos cristais de RE(TiTa)O₆ com precisão aceitável, como pode ser verificado na subseção anterior, e também calcular os outros observáveis físicos: energia de formação da rede, constantes elásticas e módulo de *bulk*.

O primeiro observável apresentado é a energia de formação da rede. Como pode ser observado através da Figura (4.11), a energia varia muito pouco entre as aeschinitas, acontecendo o mesmo para as euxenitas. Observamos também a enorme diferença entre as energias de formação para as duas estruturas (cerca de 221 eV), evidenciando que os cristais com estrutura euxenita são bem mais estáveis energeticamente, pois necessitam de uma energia de formação menor do que as aeschinitas. Essa descontinuidade

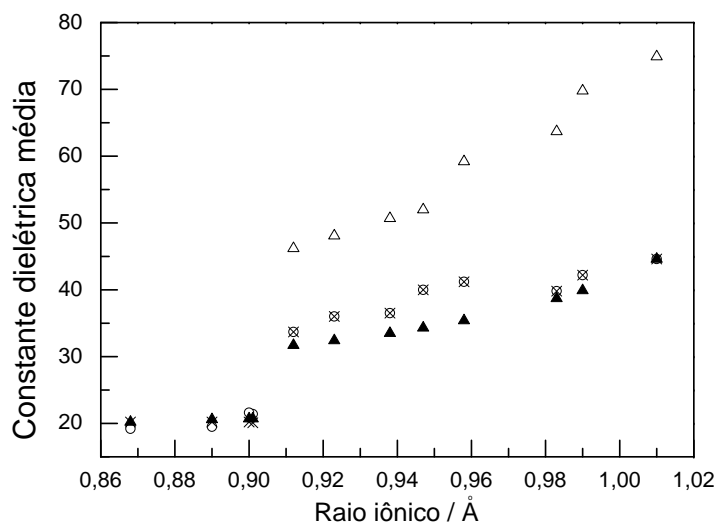


Figura 4.10: Valores médios das constantes dielétricas experimentais e calculadas a partir dos potenciais obtidos pelos procedimentos discutidos anteriormente para os cristais de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$. Os valores experimentais estão representados por círculos, os calculados a partir dos potenciais obtidos pelo método proposto por Woodley *et al* [55] estão representados por triângulos fechados, os calculados a partir dos potenciais obtidos pelo método proposto por Senyshyn *et al* [103] estão representados por triângulos abertos e os valores calculados pelos potenciais adotados neste trabalho estão representados por cruces.

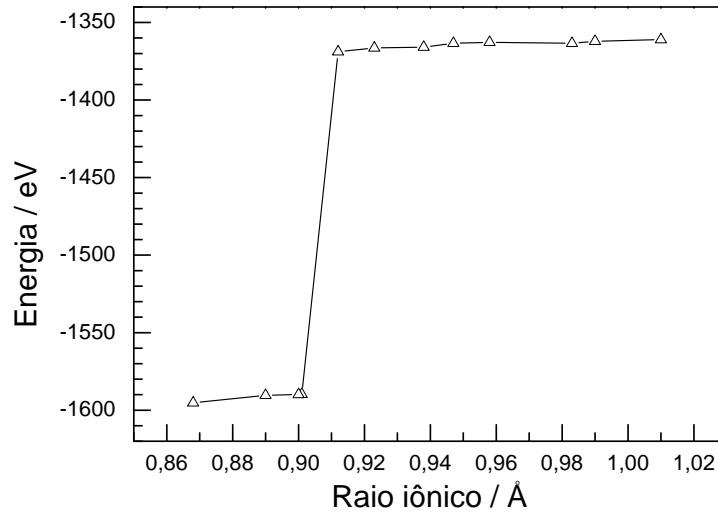


Figura 4.11: Energia de formação da rede para os cristais de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ calculada através dos potenciais listados na Tabela (4.14). A linha é um guia para os olhos.

evidencia muito bem a MPB que acontece nesses compostos quando o raio iônico do íon terra-rara varia.

No tensor de constantes elásticas para os compostos $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ temos como componentes não-nulas C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{44} , C_{55} e C_{66} [116]. As constantes elásticas, bem como o módulo de *bulk*, calculados pelo GULP por meio dos potenciais adotados neste trabalho podem ser observados na Tabela (4.17).

Podemos observar que em todas as componentes há uma mudança brusca nos valores calculados, evidenciando, dessa forma a MPB. Podemos destacar dentre as constantes elásticas a componente C_{66} , que, de acordo com os cálculos, poderia colapsar para um valor nulo caso o raio iônico diminuísse ainda mais e a estrutura permanecesse a mesma. Este pode ser um indício de uma possível transição de fase estrutural de caráter displacivo entre essas duas famílias. Dessa maneira, é de se esperar que mudanças na temperatura ou pressão dos compostos formados pelos íons terras-raras que tenham um raio iônico próximo do valor da MPB possam acarretar em uma transição de fase estrutural aeschinita-euxenita. Assim como as constantes elásticas, o módulo de *bulk* também apresenta a MPB, como pode ser observado na própria Tabela (4.17) e também

Tabela 4.17: Valores das constantes elásticas e do módulo de *bulk* calculados para os cristais de RE(TiTa)O₆ utilizando os potenciais adotados neste trabalho.

RE	C_{ij} (GPa)									K (GPa)
	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	
Ce	31,5	8,8	17,7	44,7	17,2	38,3	11,6	9,0	4,9	216,5
Pr	31,9	8,7	17,7	44,9	17,3	38,5	11,6	9,0	4,8	217,7
Nd	32,2	8,6	17,7	45,1	17,2	38,6	11,4	9,0	4,6	218,3
Sm	32,2	8,8	17,8	45,1	17,4	38,7	11,6	9,1	4,8	219,1
Eu	32,4	8,7	17,8	45,2	17,4	38,8	11,5	9,1	4,7	219,7
Gd	32,9	8,6	17,8	45,5	17,2	39,0	11,2	9,0	4,1	220,5
Tb	33,1	8,6	17,8	45,7	17,3	39,1	11,2	9,0	4,1	221,1
Dy	33,3	8,4	17,7	45,9	17,1	39,3	10,8	8,9	3,3	221,1
Ho	60,6	20,6	30,6	48,4	28,3	38,2	10,9	12,6	14,2	333,8
Y	60,7	20,6	30,6	48,4	28,2	38,3	10,9	12,6	14,2	333,8
Er	60,8	20,6	30,4	48,5	28,1	38,9	10,9	12,7	14,2	334,4
Yb	62,7	20,3	31,4	49,4	28,3	40,9	11,0	12,6	14,1	342,3

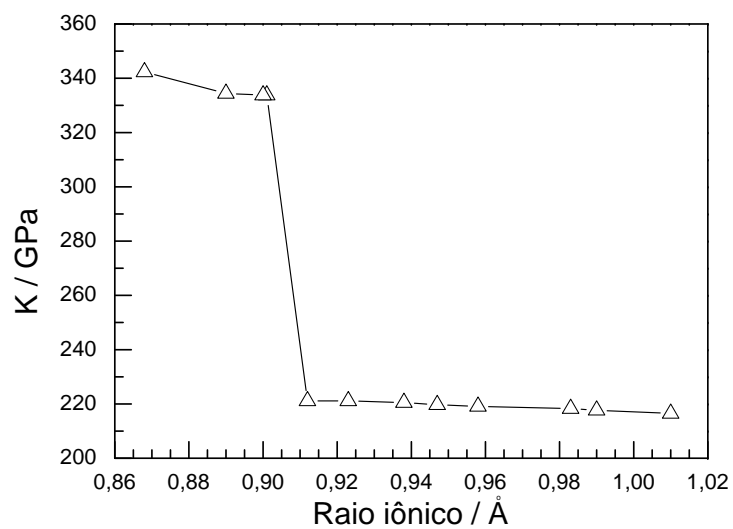


Figura 4.12: Módulo de *bulk* calculado para os cristais de RE(TiTa)O₆ através do potenciais adotados neste trabalho.

através de sua dependência com o raio iônico do íon RE³⁺, mostrada na Figura (4.12).

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

Neste trabalho foi proposta a aplicação de simulações atomísticas para os compostos de REF_3 com $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ e Nd , a fim de investigar a transição de fase estrutural sob variação de pressão nesses compostos. A mesma técnica foi empregada para se estudar as propriedades de *bulk* e estruturais dos compostos de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$, com $\text{RE} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Er}$ e Yb .

Para os compostos de REF_3 , primeiramente, apresentamos uma introdução ao material, destacando suas aplicações tecnológicas. Em seguida foi discutida a estrutura cristalina a qual pertence os cristais de REF_3 estudados, bem como as estruturas candidatas para a nova fase dos compostos de REF_3 ao sofrer a transição a altas pressões: tetragonal $I4/mmm$ e ortorrômbica $Cmma$, já que existe uma discussão na literatura acerca da fase à altas pressões para esses cristais. Para simular a transição de fase sob variação de pressão nos cristais de trifluoretos de terra-rara, utilizamos o modelo de íon rígido para tratar o íon de RE^{3+} , enquanto que o íon de flúor fora tratado pelo modelo de casca esférica. O potencial utilizado para modelar as interações interiônicas foi o potencial de Buckingham. Para se ajustar os parâmetros dos potenciais, utilizamos as constantes elásticas desses materiais, de forma que a confiabilidade do potencial foi testada ao se reproduzir esses observáveis físicos, além dos dados estruturais (parâmetros de rede e posições atômicas), com precisão aceitável. Com o conjunto de potenciais obtidos, foi possível o cálculo da transição de fase sob pressão para esses compostos, onde esta fora verificada através da diferença entre as entalpias de formação da rede para

as estruturas tetragonal e ortorrômbica, revelando que todos os cristais de trifluoretos de terra-rara com estrutura tisonita à pressão ambiente apresentam uma transição de fase para a estrutura tetragonal. Os valores para as pressões onde ocorre a transição de fase nos cristais de LaF_3 e CeF_3 concordaram com os resultados experimentais, e para os cristais de PrF_3 e NdF_3 os valores assumiram valores próximos aos dois primeiros. Temos ainda que os resultados dos cálculos da redução de volume da célula unitária para os cristais de LaF_3 e CeF_3 são da mesma ordem daqueles observados experimentalmente.

Para o sistema $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$, inicialmente dedicamos a fazer uma apresentação de algumas aplicações tecnológicas dos compostos de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$, principalmente como ressonadores dielétricos. Depois, a descrição estrutural do sistema foi apresentada, dando ênfase as duas estruturas cristalinas possíveis: aeschinitas e euxenitas. Nesta mesma seção foi mostrado qual o grupo espacial aos quais pertencem cada família, bem como as bases que formam as estruturas cristalinas e seus sítios Wickoff. Os resultados dividiram-se em duas partes: a primeira dedicou-se à obtenção de um conjunto de parâmetros de potenciais que fornecessem uma reprodução dos dados estruturais desses compostos. As interações entre metais e oxigênios e entre os oxigênios, bem como as interações referentes ao modelo de casca esférica foram descritas a partir de potenciais retirados da literatura. Para a interação entre os íons terra-rara e oxigênio, como parece ainda não existir um conjunto de potenciais que forneçam uma modelagem universal, optamos em encontrar tais potenciais. Para tanto, foram exploradas três metodologias distintas para a obtenção de potenciais interiônicos, sendo duas retiradas da literatura. A primeira supõe um alcance constante para todas as interações $\text{RE}^{3+}-\text{O}^{2-}$, além da determinação da intensidade através de uma fórmula. A segunda propõe a aplicação do ajuste instantâneo disponível no programa. Através do ajuste instantâneo, tanto os parâmetros dos potenciais quanto as posições atômicas tornamos variáveis a serem ajustadas para obter observáveis calculados próximos aos valores experimentais. A terceira metodologia proposta utilizou a otimização de dois membros da família $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ com estrutura aeschinita, sendo o parâmetro de alcance para os demais membros fora obtido através de regressão linear, enquanto que o parâmetro que mede a intensidade da interação foi ajustado manualmente. Para os cristais com estrutura euxenita, a terceira metodologia

propôs a introdução de um potencial que modelasse a covalência que possivelmente pode existir entre os íons de oxigênio, sendo que, a partir deste ponto optamos por variar tanto o potencial repulsivo $\text{RE}^{3+}-\text{O}^{2-}$ quanto o potencial que descreve a covalência entre os oxigênios, afim de otimizar a estrutura. Os critérios de seleção para os potenciais que seriam adotados para se calcular as propriedades físicas dos cristais de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ foram, primeiramente, a realidade física associada aos parâmetros do potencial repulsivo entre os íons terra-rara e oxigênio e, em segundo, a comparação do cálculo das constantes dielétricas estáticas com o resultado experimental. Apenas os potenciais gerados através da terceira metodologia conseguiram respeitar os critérios para a seleção dos potenciais e foram adotados no restante do trabalho. Assim, com os potenciais interiônicos obtidos, foi possível o cálculo das propriedades de *bulk* desses compostos. As propriedades calculadas foram a energia de formação da rede, módulo de *bulk* e constantes elásticas e dielétricas, onde para essas últimas, os resultados dos cálculos tiveram uma ótima concordância com o resultado experimental. Ainda pudemos observar que o conjunto de potenciais adotados conseguiu, através do cálculo das propriedades de *bulk* e estruturais, observar o contorno de fase morfotrópico entre as fases aeschinita e euxenita apresentadas por este sistema, exibido com nitidez por todas as propriedades calculadas.

A partir dos resultados deste trabalho pudemos propor algumas perspectivas de estudo envolvendo esses materiais, utilizamos simulações atomísticas. Para os compostos de REF_3 , temos o estudo mais aprofundado acerca da coordenação do íon terra-rara, que parece ainda não se ter um consenso na literatura sobre qual o valor exato. Para os compostos de $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ pudemos investigar o cálculo de produção e migração de defeitos na estrutura cristalina; podemos estudar também a desordem ocupacional dos metais de transição, verificando sua influência nas propriedades de *bulk* desses compostos, além da investigação de uma possível transição de fase estrutural aeschinita-euxenita que poderia ocorrer para os compostos que fossem formados pelos íons terras-raras que estivessem próximos ao contorno de fase morfotrópico.

Referências Bibliográficas

- [1] BANDYOPADHYAY, S.; CHAKRABORTY, S.; BALASUBRAMANIAN, S.; PAL, S.; BAGCHI, S. Atomistic simulation study of the coupled motion of amino acid residues and water molecules around protein HP-36: Fluctuations at and around the active sites. *Journal of Physical Chemistry B*, Washington, v. 108, n. 33, p. 12608-12616, agosto 2004.
- [2] RUTLEDGE, G. C.; SUTER, U. W. Detailed atomistic simulation of oriented pseudocrystalline polymers and application to a stiff-chain aramid. *Macromolecules*, Washington, v. 24, n. 8, p. 1921-1933, abr. 1991.
- [3] HARDING J. H.; HARRIS, D. J. Simulation of grain-boundary diffusion in ceramics by kinetic Monte Carlo. *Physical Review B*, EUA, v. 63, n. 9, mar. 2001.
- [4] SUAREZ, D.; FIELD, M. J. Molecular dynamics simulations of human butyrylcholinesterase. *Proteins-Structure Function and Bioinformatics*, EUA, v. 59, n. 1, p. 104-117, abr. 2005.
- [5] SKOULIDAS, A. I.; ACKERMAN, D. M.; JOHNSON J. K.; SHOLL, D. S. Rapid transport of gases in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, EUA, v. 89, n. 18, out. 2002.
- [6] PHELPS, D. K.; POST, C. B. Molecular dynamics investigation of the effect of an antiviral compound on human rhinovirus. *Protein Science*, Nova York, v. 8, n. 11, p. 2281-2289, nov. 1999.

- [7] PISANI, C. **Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials**. Nova York: Springer, 1996. 327 p.
- [8] STANEK, C. R. *Atomic Scale Disorder in Fluorite and Fluorite Related Oxides*. 2003. 195 f. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Materiais, Imperial College, Londres, 2003.
- [9] KAMINSKII A. **Laser Crystals**. Berlin: Springer, 1990.
- [10] FABENI, P.; PAZZI G. P.; SALVINI, L. Impurity centers for tunable lasers in the ultraviolet and visible regions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Oxford, v. 52, n. 1, p. 299-217, 1991.
- [11] MADOU, M.; OTAGAWA, T.; TIERNEY, M. J.; JOSEPH J.; OH, S. J. Multilayer ionic devices fabricated by thin-film and thick-film technologies. *Solid State Ionics*, Amsterdam, v. 53-6, p. 47-57, julho-agosto 1992.
- [12] BURKHALTER, R.; DOHNKE I.; HULLIGER, J. Growing of bulk crystals and structuring waveguides of fluoride materials for laser applications. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Oxford, v. 42, n. 1-2, p. 1-64, 2001.
- [13] KALACHEV A. A.; SAMARTSEV, V. V. Optical superradiance in impurity crystals and its possible applications. *Laser Physics*, EUA, v. 12, n. 8, p. 1114-1125, agosto 2002.
- [14] KALINKIN, A. A.; KALACHEV A. A.; SAMARTSEV, V. V. Polarization properties of pure and triggering superradiance in a $\text{LaF}_3: \text{Pr}^{3+}$ crystal. *Laser Physics*, EUA, v. 13, n. 10, p. 1313-1318, outubro 2003.
- [15] BRALIC, M.; RADIC, N.; BRINIC, S.; GENERALIC, E. Fluoride electrode with LaF_3 -membrane and simple disjoining solid-state internal contact. *Talanta*, Amsterdam, v. 55, n. 3, p. 581-586, setembro 2001.
- [16] TANI, Y.; UMEZAWA, Y.; CHIKAMA, K.; HEMMI, A.; SOMA, M. Nonstoichiometric dissolution of lanthanum fluoride (LaF_3) and its relevance to a process of ion-

selective charge separation at the solid-solution interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Lausanne, v. 378, n. 1-2, p. 205-213, novembro, 1994.

- [17] WANG, X. D.; SHEN, W.; CATTRALL, R. W.; NYBERG, G. L.; LIESEGANG, L. The effects of doping on the selectivity and response time of fluoride ion-selective electrodes. *Australian Journal of Chemistry*, Collingwood Victoria, v. 49, n. 8, p. 897-899, 1996.
- [18] KAMADA, K.; YOSHIKAWA, A.; SATONAGA, T.; SATO, H.; BEITLEROVA, A.; NIKL, M.; SOLOVIEVA N.; FUKUDA, T. Growth and scintillation properties of Ce-doped PrF_3 single crystals. *Opto-Electronics Review*, Warsaw, v. 12, n. 4, 365-368, 2004.
- [19] NIKL, M.; YOSHIKAWA, A.; SATONAGA, T.; KAMADA, K.; SATO, H.; SOLOVIEVA, N.; BEITLEROVA A.; FUKUDA, T. Scintillation characteristics of PrF_3 : Ce single crystal. *Physica Status Solidi A-Applied Research*, Weinheim, v. 201, n. 14, novembro 2004.
- [20] SHIMAMURA, K.; VILLORA, E. G.; NAKAKITA, S.; NIKL, M.; ICHINOSE, N. Growth and scintillation characteristics of CeF_3 , PrF_3 and NdF_3 single crystals. *Journal of Crystal Growth*, Amsterdam, v. 264, n. 1-3, março 2004.
- [21] VILLORA, E. G.; SHIMAMURA, K.; NAKAKITA, S.; NIKL, M.; ICHINOSE, N. Scintillation properties of REF_3 (RE = Ce, Pr, Nd) single crystals *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, Amsterdam, v. 537, n. 1-2, janeiro 2005.
- [22] WERSING, W. Microwave ceramics for resonators and filters. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, Londres, v. 1, n. 5, p. 715-731, outubro 1996.
- [23] MASSE, D. J.; PUCEL, R. A.; READEY, D. W.; MAGUIRE, E. A.; HARTWIG, C. P. New low-loss high-kappa temperature-compensated dielectric for microwave applications. *Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers*, Nova York, v. 59, n. 11, p. 19628-1629, 1971.

- [24] PLOURDE, J. K.; LINN, D. F.; OBRYAN, H. M.; THOMSON, J. Ba₂Ti₉O₂₀ as a microwave dielectric resonator. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v. 58, n. 9-10, 418-420, 1975.
- [25] CHEN, X. M.; SUZUKI, Y.; SATO, N. Sinterability improvement of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ dielectric ceramics. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, Londres, v. 5, n. 4, p. 244-247, agosto 1994.
- [26] KAWASHIMA, S.; NISHIDA, M.; UEDA, I.; OUCHI, H.; HAYAKAWA, S. Dielectric properties of Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃-Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics at microwave frequency. *Ferroelectrics*, Berks, v. 19, n. 3-4, p. 172-172, 1978.
- [27] KAWASHIMA, S.; NISHIDA, M.; UEDA, I.; OUCHI, H. Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics with low dielectric loss at microwave-frequencies. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v. 66, n. 6, p. 421-423, 1983.
- [28] NOMURA, S.; TOYAMA, K.; KANETA, K. Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics with temperature-stable high dielectric-constant and low microwave loss. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, Tóquio, v. 21, n. 10, p. 624-626, 1982.
- [29] TAMURA, H.; KONOIKE, T.; SAKABE, Y.; WAKINO, K. Improved high-q dielectric resonator with complex perovskite structure. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v. 67, n. 4, p. 59-61, 1984.
- [30] SAGALA, D. A.; KOYASU, S. Infrared reflection of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v. 76, 10, p. 2433-2436, outubro 1993.
- [31] DIAS, A.; CIMINELLI, V. S. T.; MATINAGA, F. M.; MOREIRA, R. L. Raman scattering and X-ray diffraction investigations on hydrothermal barium magnesium niobate ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, Oxford, v. 21, n. 15, p. 2739-2744, 2001.

- [32] MOREIRA, R. L.; MATINAGA, F. M.; DIAS, A. Raman-spectroscopic evaluation of the long-range order in $\text{Ba}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ ceramics. *Applied Physics Letters*, Melville, v. 78, n. 4, p. 428-430, janeiro 2001.
- [33] KOLAR, D. *in Proc. Electroceramics IV*, v. 2, 1994.
- [34] SEBASTIAN, M. T.; RATHEESH, R.; SREEMOOLANADHAN, H.; SOLOMON S.; MOHANAN, P. Samarium titanium niobate (SmTiNbO_6): A new microwave dielectric ceramic. *Materials Research Bulletin*, Oxford, v. 32, n. 9, p. 1279-1284, setembro, 1997.
- [35] SEBASTIAN, M. T.; SOLOMON, S.; RATHEESH, R.; GEORGE, J.; MOHANAN, P. Preparation, characterization, and microwave properties of RETiNbO_6 (RE = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, and Yb) dielectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, Westerville, v. 84, n. 7, p. 1487-1489, julho 2001.
- [36] SURENDRAN, K. P.; SOLOMON, S.; VARMA, M. R.; MOHANAN, P.; SEBASTIAN, M. T. Microwave dielectric properties of $\text{RE}(\text{TiTa})\text{O}_6$ (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Yb, Al, and In) ceramics. *Journal of Materials Research*, Warrendale, v. 17, n. 10, p. 2561-2566, outubro 2002.
- [37] SOLOMON, S.; KUMAR, M.; SURENDRAN, K. P.; SEBASTIAN, M. T.; MOHANAN, P. Synthesis, characterization and properties of $[\text{RE}_{1-x}\text{RE}'_x]\text{TiNbO}_6$ dielectric ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, Lausanne, v. 67, n. 1-3, p. 291-293, janeiro 2001.
- [38] QI, X.; HAN, T. P. J.; GALLAGHER, H. G.; HENDERSON, B.; ILLINGWORTH, R.; RUDDOCK, I. S. Optical spectroscopy of PrTiNbO_6 , NdTiNbO_6 and ErTiNbO_6 single crystals. *Journal of Physics-Condensed Matter*, Bristol, v. 8, n. 26, p. 4837-4845, junho 1996.
- [39] QI, X.; ILLINGWORTH, R.; GALLAGHER, H. G.; HAN, T. P. J.; HENDERSON, B. Potential laser gain media with the stoichiometric formula RETiNbO_6 . *Journal of Crystal Growth*, Amsterdam, v. 160, n. 1-2, p. 111-118, março 1996.

- [40] QI, X.; GALLAGHER, H. G.; HAN, T. P. J.; HENDERSON, B. Modified czochralski growth and characterization of RETiNbO_6 crystals. *Journal of Crystal Growth*, Amsterdam, v. 180, n. 1, p. 73-80, setembro 1997.
- [41] QI, X.; GALLAGHER, H. G.; HAN, T. P. J.; HENDERSON, B.; ILLINGWORTH, R.; RUDDOCK, I. S. Laser heated pedestal growth and spectroscopic properties of $\text{K}_2\text{NdNb}_5\text{O}_{15}$ and $\text{Ba}_2\text{NdNbO}_6$ crystals. *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 264, n. 6, p. 623-630, janeiro 1997.
- [42] GALE, J. **General utility lattice program**. Version 1.2. Londres: [s.n.], [1997].78p.
- [43] GALE, J. D. GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. *Journal of the chemical society-faraday transactions*, Cambridge, v. 93, n. 4, p. 629-637, fevereiro 1997.
- [44] EWALD, P. P. *Ann. Phys.*, v. 64, n. 253, 1921.
- [45] TOSI, M. P. Cohesion of ionic solids in the born model. *Solid State Physics*, San Diego, v. 16, p. 1-120, 1964.
- [46] BORN, M.; LANDÉ, A. *Verhandlungen der Deutschen Phys. Gesellschaft*, v. 21-24, 1918.
- [47] BLAKEMORE, J. S. **Solid State Physics**. 2. ed. Cambridge, UK: Cambridge, 1998. 506 p.
- [48] BORN, M.; MAYER, J. E. *Z. Phys.*, v. 75, n. 1, 1932.
- [49] HARRISON, W. A. **Electronic Structure and the properties of solids: The physics of the chemical bond**. Nova York: Dover, 1989. 586p.
- [50] ASCHROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Fort Worth: Saunders College, 1976. 826 p.
- [51] BUCKINGHAM, R. A. *Proc. Roy. Soc. A*, v. 168, n. 264, 1938.

- [52] CATLOW, C. R. A.; NORGETT, M. J. Shell-model calculations of energies of formation of point-defects in alkaline-earth fluorides. *Journal of Physics C-Solid State Physics*, Bristol, v. 6, n. 8, p. 1325-1339, abril 1973.
- [53] JIANG, H.; COSTALES, A.; BLANCO, M. A.; GU, M.; PANDEY, R.; GALE, J. D. Theoretical study of native and rare-earth defect complexes in β -PbF₂. *Physical Review B*. EUA, v. 62, n. 2, p. 803-809, julho 2000.
- [54] AYALA, A. P. Atomistic simulations of the pressure-induced phase transitions in BaF₂ crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Inglaterra, v. 13, n. 50, p. 11741-11749, dezembro 2001.
- [55] WOODLEY, S. M.; BATTLE, P. D.; GALE, J. D.; CATLOW, C. R. A. Computer-simulation study of the orthorhombic-hexagonal phase change in lanthanide manganates (LnMnO₃). *Chemistry of Materials*, Washington, v. 15, n. 8, p. 1669-1675, abr. 2003.
- [56] BUSH, T. S.; GALE, J. D.; CATLOW, C. R. A.; BATTLE, P. D. Self-consistent interatomic potentials for the simulation of binary and ternary oxides. *Journal of Material Chemistry*, Cambridge, v. 4, p. 831-837, junho 1994.
- [57] GALE, J. D. Empirical potential derivation for ionic materials. *Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, Londres, v. 73, n. 1, p. 3-19, janeiro 1996.
- [58] ISLAM, M. S.; LAZURE, S.; VANNIER, R. N.; NOWOGROCKI, G.; MAIRESSE, G. Structural and computational studies of Bi₂WO₆ based oxygen ion conductors. *Journal of Materials Chemistry*, Cambridge, v. 8, n. 3, p. 655-660, março 1998.
- [59] LEWIS, G. V.; CATLOW, C. R. A.; Potential Models for Ionic Oxides. *Journal of Physics C-Solid State Physics*, Bristol, v. 18, n. 6, p. 1149-1161, 1985.
- [60] PIROVANO, C.; ISLAM, M. S.; VANNIER, R. N.; NOWOGROCKI, G.; MAIRESSE, G. Modelling the crystal structures of Aurivillius phases. *Solid State Ionics*, v. 140, p. 115-123, 2001.

- [61] TEALDI, C.; ISLAM, M. S.; MALAVASI, L.; FLOR, G. Defect and dopant properties of MgTa_2O_6 . *Journal of Solid State Chemistry*, San Diego, v. 177, n. 11, p. 4359-4367, nov. 2004.
- [62] VALERIO, M. E. G.; JACKSON, R. A.; de LIMA, J. F. Derivation of potentials for the rare-earth fluorides, and the calculation of lattice and intrinsic defect properties. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 12, n. 35, p. 7727-7734, set. 2000.
- [63] MORSE, P. M. *Phys. Rev.*, v. 34, n. 57, 1929.
- [64] BARAM, P. S.; PARKER, S. C. Atomistic simulation of hydroxide ions in inorganic solids. *Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, Londres, v. 73, n. 1, p. 49-58, janeiro 1996.
- [65] FORINASH, K.; BISHOP, A. R.; LOMDAHL, P. S. Nonlinear dynamics in a double-chain model of DNA. *Physical Review B*, EUA, v. 43, n. 13, p. 10743-10750, maio 1991.
- [66] MILLER, M. A.; DOYE, J. P. K.; WALES, D. J. Structural relaxation in morse clusters: Energy landscapes. *Journal of Chemical Physics*, Nova York, v. 110, n. 1, p. 328-334, jan. 1999.
- [67] DOYE J. P. K.; WALES D. J.; BERRY R. S. The effect of the range of the potential on the structures of clusters. *Journal of Chemical Physics*, Nova York, v. 103, n. 10, p. 4234-4249, Set. 1995.
- [68] DOYE, J. P. K.; WALES, D. J. The effect of the range of the potential on the structure and stability of simple liquids: From clusters to bulk, from sodium to C-60. *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics*, Bristol, v. 29, n. 21, p. 4859-4894, nov. 1996.
- [69] DOYE, J. P. K.; WALES, D. J. Structural consequences of the range of the interatomic potential - A menagerie of clusters. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, Cambridge, v. 93, n. 24, p. 4233-4243, dez. 1997.

- [70] DOYE, J. P. K.; WALES, D. J.; BRANZ, W.; CALVO, F. Modeling the structure of clusters of C-60 molecules. *Physical Review B*, EUA, v. 64, n. 23, dez. 2001.
- [71] APOSTOLOVA, E. S.; TULUB, A. V. Determination of cd-bond and ch-bond energies in d-chloroform and fluoroform from vibrational-spectra using morse potential. *Optika i Spektroskopiya*, Moscou, v. 78, n. 4, p. 622-627, abr. 1995.
- [72] APOSTOLOVA, E. S.; TULUB, K. V. Model atom approximation for estimating the localized bond energy based on the Morse potential. *Journal of Structural Chemistry*, Nova York, v. 38, n. 2, p. 212-217, março-abril 1997.
- [73] HEI, M. J.; CHEN, H. B.; YI, J.; LIN, Y. J.; LIN, Y. Z.; WEI, G.; LIAO, D. W. CO₂-reforming of methane on transition metal surfaces. *Surface Science*, Amsterdam, v. 417, n. 1, p. 82-96, nov. 1998.
- [74] SWAMY, V.; GALE, J. D.; DUBROVINSKY, L. S. Atomistic simulation of the crystal structures and bulk moduli of TiO₂ polymorphs. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Oxford, v. 62, n. 5, p. 887-895, maio 2001
- [75] DICK JUNIOR, B. G.; OVERHAUSER, A. W. Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals. *Physical Review*, EUA, v. 112, n. 1, p. 90-103, out. 1958.
- [76] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 7th ed. Nova York: John Wiley, 1996. 673 p.
- [77] ZIMAN, J. M. **Principle of the theory of solids**. 2nd ed. Cambridge, UK: Cambridge, 1998, 435 p.
- [78] FLETCHER, R. **Practical Methods of Optimisation**. Nova York: John Wiley, 1980.
- [79] PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING W. T.; FLANNERY, B. P. **Numerical Recipes**. 2. ed. Cambridge, UK: Cambridge, 1992.

- [80] CHEETHAM, A. K.; FENDER, B. E. F.; FUESS, H.; WRIGHT, A. F. Powder neutron-diffraction study of lanthanum and cerium trifluorides. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, Copenhagen, v. 32, n. 94, p. 94-97 jan. 1976.
- [81] MAXIMOV, B. A.; SIROTA, M. I.; GALIULIN, R. V.; SOBOLEV, B. P. Crystal-structure of PrF_3 - twinning and symmetry of tysonite-like structures. *Kristallografiya*, Moscou, v. 30, n. 2, p. 284-289, 1985.
- [82] KONDRATYUK, I. P.; LOSHMANOV, A. A.; MURADYAN, L. A.; MAKSIMOV, B. A.; SIROTA, M. I.; KRIVANDINA, E. A.; SOBOLEV, B. P. Neutron-diffraction study of the structure of NdF_3 crystals. *Kristallografiya*, Moscou, v. 33, n. 1, p. 105-110, janeiro-fevereiro 1988.
- [83] MANSMANN, M. Zur Kristallstruktur Von Lanthantrifluorid. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, Berlim, v. 331, n. 1-2, p. 98-101, 1964.
- [84] ZALKIN, A.; TEMPLETON, D. H.; HOPKINS, T. E. Atomic parameters in lanthanum trifluoride structure. *Inorganic Chemistry*, Washington, v. 5, n. 8, p. 1466-1468, 1966.
- [85] BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Lattice vibrations and structure of rare-earth fluorides. *Physical Review*, EUA, v. 161, n. 3, p. 842-847, 1967.
- [86] GREIS, O.; PETZEL, T. Some aspects of structural chemistry of rare-earth trifluorides. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, Heidelberg, v. 403, n. 1, p. 1-22, 1974.
- [87] GREIS, O.; CADER, M. S. R. Polymorphism of high-purity rare-earth trifluorides. *Thermochimica Acta*, Amsterdam, v. 87, mai. 1985.
- [88] GREIS, O.; ZIEL, R.; BREIDENSTEIN, B.; HAASE, A.; PETZEL, T. The crystal-structure of the low-temperature a-type modification of Pr_2O_3 from X-ray-powder and electron single-crystal diffraction. *Journal of Alloys and Compounds*, Lausanne, v. 216, n. 2, p. 255-258, jan. 1995.

- [89] ZALKIN, A.; TEMPLETON, D. H. Refinement of the trigonal crystal-structure of lanthanum trifluoride with neutron-diffraction data. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, Copenhagen, v. 41, abr. 1985.
- [90] BELZNER, A.; SCHULZ, H.; HEGER, G. The thermal vibrations and the fluorine ionic-conductivity in LaF₃. *Zeitschrift fur Kristallographie*, Munique, v. 209, n. 3, p. 239-284, 1994.
- [91] CHEETHAM, A. K.; NORMAN, N. Structures of yttrium and bismuth trifluorides by neutron-diffraction. *Acta Chemica Scandinavica Series A-Physical and Inorganic Chemistry*, Copenhagen, v. A 28, n. 1, p. 55-60, 1974.
- [92] ZALKIN, A.; TEMPLETON, D. H. The crystal structures of YF₃ and related compounds. *Journal of the American Chemical Society*, Washington, v. 75, n. 10, p. 2453-2458, mai. 1953.
- [93] THOMA, R. E.; BRUNTON, G. D. Equilibrium dimorphism of lanthanide trifluorides. *Inorganic Chemistry*, Washington, v. 5, n. 11, p. 1937-, nov. 1966.
- [94] SOBOLEV, B. P.; FEDOROV, P. P.; SHTEYNBERG, D. B.; SINITSYN, B. V.; SHAKHKALAMIAN, G. S. Problem of polymorphism and fusion of lanthanide trifluorides .1. influence of oxygen on phase-transition temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*, San Diego, v. 17, n. 1-2, p. 191-199, fev. 1976.
- [95] ROTEREAU, K.; GESLAND, J. Y.; DANIEL, P.; BULOUE, A. Raman-scattering study of Czochralski-grown yttrium fluoride single-crystals. *Materials Research Bulletin*, Oxford, v. 28, n. 8, p. 813-819, ago. 1993.
- [96] LAGE, M. M.; RIGHI, A.; GESLAND, J. Y.; MOREIRA, R. L. Raman-spectroscopic study of lanthanide trifluorides with the β -YF₃ structure. *Journal of Physics-Condensed Matter*, Bristol, v. 16, n. 18, p. 3207-3218, mai. 2004.
- [97] DYUZHEVA, T. I.; LITYAGINA, L. M.; DEMISHEV, G. B.; BENDELIANI, N. A. Phase transition and compressibility of LaF₃ under pressures up to 40 GPa. *Journal of Alloys and Compounds*, Lausanne, v. 335, n. 1-2, p. 59-61, mar. 2002.

- [98] DYUZHEVA, T. I.; LITYAGINA, L. M.; DEMISHEV, G. B.; BENDELIANI, N. A. High-pressure phase transitions of LaF_3 and CeF_3 . *Inorganic Materials*, Nova York, v. 39, n. 11, p. 1198-1202, nov. 2003.
- [99] WINKLER, B.; KNORR, K.; MILMAN, V. Prediction of the structure of LaF_3 at high pressures. *Journal of Alloys and Compounds*, Lausanne, v. 349, n. 1-2, p. 111-113, fev. 2003.
- [100] BRAUER, G.; ZINTL, E. Konstitution von Phosphiden, Arseniden, Antimoniden und Wismutiden des Lithiums, Natriums und Kaliums. *Zeitschrift fur Physikalische and Chemie*, v. 22, p. 829-840, 1937.
- [101] IVANTCHEV, S.; KROUMOVA, E.; MADARIAGA, G.; PEREZ-MATO, J. M.; AROYO, M. I. *J. Appl. Cryst.*, v. 33, p. 1190-1191, 2000.
- [102] KROUMOVA, E.; PEREZ-MATO, J. M.; AROYO, M. I. *Journal of Applied Crystallography*, v. 31, p. 646, 1998.
- [103] SENYSHYN, A.; EHRENBERG, H.; VASYLECHKO, L.; GALE, J. D.; BISMAYER, U. Computational study of LnGaO_3 ($\text{Ln} = \text{La-Gd}$) perovskites. *Journal of Physics-Condensed Matter*, Bristol, v. 17, n. 39, p. 6217-6234, outubro 2005.
- [104] MILANESE, C; BUSCAGLIA, V.; MAGLIA, F.; ANSELMITAMBURINI, U. Disorder and nonstoichiometry in synthetic garnets $\text{A}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ ($\text{A} = \text{Y, Lu-La}$, $\text{B} = \text{Al, Fe, Ga}$). A simulation study. *Chemistry of Materials*, Washington, v. 16, n. 7, p. 1232-1239, abr. 2004.
- [105] AMARAL, J. B.; dos SANTOS M. A. C.; VALERIO M. E. G; JACKSON R. A. Computer modelling of BaY_2F_8 : defect structure, rare earth doping and optical behaviour. *Applied Physics B-Lasers and Optics*, Nova York, v. 81, n. 6, p. 841-846 out. 2005.
- [106] BIRCH, F. Elasticity and constitution of the Earth's interior. *Journal of Geophysical Research*, Washington, v. 57, n. 2, p. 227-286, 1952.

- [107] PASCHOAL, C. W. A.; MOREIRA, R. L.; FANTINI, C.; PIMENTA, M. A.; SURENDRAN, K. P.; SEBASTIAN, M. T. Raman scattering study of RE(TiTa)O₆ dielectric ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, Oxon, v. 23, n. 14, p. 2661-2666, 2003.
- [108] PASCHOAL, C. W. A.; MOREIRA, R. L.; SURENDRAN, K. P.; SEBASTIAN, M. T. Infrared reflectivity and intrinsic dielectric behavior of RE(TiTa)O₆ (RE = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, and Yb) microwave ceramics. *Journal of Materials Research*, v. 20, p. 1164-1171, 2005.
- [109] WOODLEY, S. M.; BATTLE, P. D.; CATLOW, C. R. A.; GALE, J. D. Development of a new interatomic potential for the modeling of ligand field effects. *Journal of Physical Chemistry B*, Washington, v. 105, n. 29, p. 6824-6830, julho 2001.
- [110] CATLOW, C. R. A.; FREEMAN, C. M.; ISLAM, M. S.; JACKSON, R. A.; LESLIE M.; TOMLINSON, S. M. Interatomic potentials for oxides. *Philosophical Magazine A-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, Londres, v. 58, n. 1, p. 123-141, julho 1988.
- [111] SCHRODER, K. P.; SAUER, J.; LESLIE, M.; CATLOW, C. R. A.; THOMAS, J. M. Bridging hydroxyl-groups in zeolitic catalysts - a computer-simulation of their structure, vibrational properties and acidity in protonated faujasites (H-Y zeolites). *Chemical Physics Letters*, Amsterdam, v. 188, n. 3-4, p. 320-325, janeiro 1992.
- [112] SHANNON, R. D. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, p. 751-767, 1976.
- [113] FUKUDA, K.; FUJII, I.; KITO, R.; AWAI, I. Molecular-dynamics study of the TiO₂ (rutile) and TiO₂-ZrO₂ systems. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, Copenhagen, v. 49, p. 781-783, agosto, 1993.

- [114] WEITZEL, H.; SCHROCKE, H.; Refining of crystal-structure of euxenite, $Y(Nb_{0.5}Ti_{0.5})_2O_6$ and m-fergusonite, $YNbO_4$. *Zeitschrift fur Kristallographie*, Munchen, v. 152, n. 1-2, p. 69-82, 1980.
- [115] ALONSO, J. A.; MARTINEZ-LOPE, M. J.; CASAIS M. T.; FERNÁNDEZ-DÍAZ, M. T. Evolution of the Jahn-Teller distortion of MnO_6 octahedra in $RMnO_3$ perovskites (R = Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y): A neutron diffraction study. *Inorganic Chemistry*, Washington, v. 39, n. 5, p. 917-923, março 2000.
- [116] NYE, J. F. **Physical Properties of Crystals**: Their Representation by Tensors and Matrices. Oxford: Oxford University Press. 1985. 340 p.

Apêndice A

Artigos resultantes deste trabalho

O seguintes artigos foram publicados/submetidos em decorrência do trabalho de dissertação:

1. Diniz, E. M.; Paschoal, C.W.A.; Structural phase transitions under pressure in rare earth trifluorides compounds with tysonite structure, *Solid. State Commun.* v. 136, p. 538-542, 2005 (anexo ao final do trabalho)
2. Diniz, E. M.; Paschoal, C.W.A.; Atomistic simulation of the crystal structure and bulk properties of RE(TiTa)O₆ (RE = Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er and Yb) compounds, *submetido para publicação no Chem. Mater.*

Structural phase transitions under pressure in rare earth triorides compounds with tysonite structure

E.M. Diniz, C.W.A. Paschoal*

Departamento de Física, CCET, Universidade Federal do Maranhão, 65085-580 São Luís, Maranhão, Brazil

Received 15 March 2005; received in revised form 9 September 2005; accepted 15 September 2005 by A.K. Sood

Available online 30 September 2005

Abstract

In this work, we have performed atomistic simulations in the REF_3 (RE=La, Ce, Pr, Nd) compounds with tysonite structure in order to investigate structural phase transitions (SPT) under pressure variation. For RE=La and Ce we have observed the known phase transition at around 20 GPa, when the tysonite structure changes to tetragonal $I4/mmm$. The same SPT was also observed for the other compounds (RE=Pr and Nd) at around 20 GPa.

© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

PACS: 64.70.Kb; 81.30.Dz

Keywords: A. Rare-earth triorides; C. Crystal structure and symmetry; D. Phase transition; E. High-pressure

1. Introduction

In the last years, the fluoride crystals have attracted great interest due to their properties that turn possible applications in optical devices [1]. Particularly, lanthanum fluoride (LaF_3) is used into fibre optics, fluorescent lamps and radiation applications [2–6]. It is also used as an ion-specific fluoride detecting electrode in solutions, where it is doped with Europium at the level of approximately 1% [7–9]. Besides, these compounds also are used as scintillator [10–13].

At room temperature, rare earth fluorides series can show two structures: the first one is the trigonal tysonite structure belonging to the $P\bar{3}c1$ space group with six formula units in the unit cell, which occurs for compounds with RE^{3+} ion whose atomic number is lower than 60, namely, RE=La, Ce, Pr and Nd. The second one is the β - YF_3 orthorhombic structure type, for RE^{3+} atomic numbers higher than 60, namely, RE=Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu,

that belongs to the $Pnma$ space group with four formula units in the unit cell.

Recently, several structural phase transitions have been observed for these compounds under pressure and temperature variations. For RE=Sm, Eu and Gd, the β - YF_3 type undergoes two SPT on heating, transforming first into the tysonite structure and, after that, into a hexagonal $P6_3/mmc$ structure with two formula units in the unit cell. For RE=Er, Tm, Yb and Lu, the β - YF_3 structure changes to α - YF_3 structure, which belongs to the hexagonal $P\bar{3}m1$ space group with one formula unit in the unit cell. Finally, for intermediate ions, RE=Tb, Dy and Ho, the β - YF_3 structure remains stable until the fusion [14–19].

Under pressure variations, the tysonite structure of RE=La and Ce undergoes a SPT at around 20 GPa, observed by X-ray powder diffraction [20,21]. This study pointed out that the new phase is orthorhombic belonging to the space group $Cmma$ with eight formula units in the unit cell. Besides, quantum mechanical calculations proposed that this phase is tetragonal with space group $I4/mmm$ with four formula units in the unit cell [22].

In this work, we have applied atomistic simulations to investigate the SPT undergone by REF_3 compounds with

* Corresponding author. Tel.: +55 32 178 291; fax: +55 32 178 202.

E-mail address: paschoal@ufma.br (C.W.A. Paschoal).

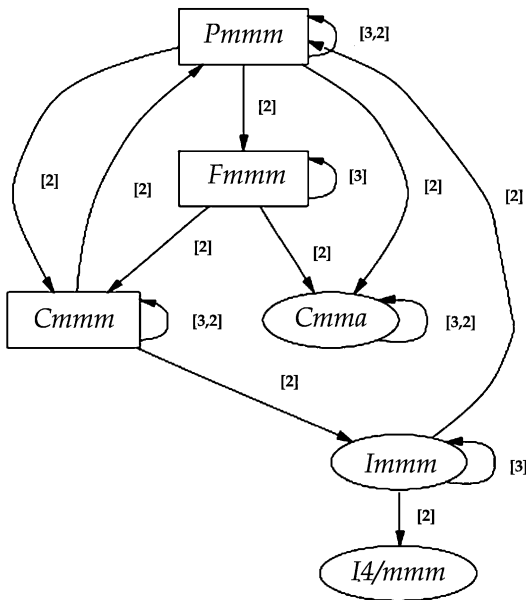


Fig. 1. Diagram for the group-subgroup relationship between $I4/mmm$ and $Cmma$ groups.

Ion	$I4/mmm$	$Immm$	$Pmmm$	$Cmma$
La	→ 2a	→ 2a	→ 1a → 1h	→ 4c → 4f
F1	→ 2b	→ 2c	→ 1f → 1c	→ 4b → 4g
F2	→ 4d	→ 4j	→ 2r → 2s	→ 8j → 8m

Fig. 2. Wickoff site splitting across the tetragonal ($I4/mmm$) to orthorhombic ($Cmma$) structural modification.

tysonite structure (RE=La, Ce, Pr and Nd) under hydrostatic pressure in order to contribute to the knowledge of the high-pressure structure of LaF_3 and CeF_3 and to investigate the existence of this kind of SPT in other members of this family (PrF_3 and NdF_3).

2. Crystal structures

As discussed early, at room conditions, REF_3 (RE=La, Ce, Pr and Nd) exhibit the tysonite structure that belongs to

the rhombohedral $P\bar{3}c1$ space group with six formula units in the unit cell. This structure is the relatively more densely packed among the two structures for rare earth trifluorides compounds at room pressure. The tysonite structure may be viewed as an hexagonal closed packed lanthanum sublattice with fluorine ions occupying interstitial positions. Furthermore, lanthanide ions occupy $2a$ wickoff sites and the two non-equivalent fluorine ions are placed at $2b$ and $4d$ wickoff sites.

Recently, Dyuzheva et al. [20,21] proposed that this structure can transform under pressure into an orthorhombic $Cmma$ one with eight formula units in the unit cell. The high-pressure structure is closely related to fluorite-type lattice one, where anions are added at xxx positions to a fluorite lattice. This variation of the fluorite structure is also observed in F_3Sb , which also crystallize in the tysonite structure [23]. Observe that $Cmma$ space group is not a subgroup of the tysonite one. However, more recently, Winkler et al. [22] proposed that the new polymorph has tetragonal symmetry belonging to the $I4/mmm$, which is not a subgroup of the tysonite one either. In other words, the high-pressure SPT exhibited by tysonite rare earth trifluorides always was a reconstructive character. It is interesting to notice that both the new proposed phases lead to a reconstructive phase transition, due the steric repulsion of the ions to higher pressures.

Furthermore, one may noticed that $I4/mmm$ is a supergroup of $Cmma$ space group. The diagram given in Fig. 1 shows the relationship between these groups [24], where the number into brackets describes the index of the transformation. The atomic positions can be obtained through the matrix transformation (P, p) that characterizes the group-subgroup modification, where P describe the base changes and p the origin shift. So, the $I4/mmm$ structure can be first transformed into $Immm$ using a unitary matrix P with no origin shift. Following, the same transformation is used between $Immm$ and $Pmmm$. Finally, the $Pmmm$ is transformed into $Cmma$ structure using the matrix [24]:

$$P = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

with no origin shift. Due to these transformations, the wickoff site splitting is showed in the correlation diagram given in Fig. 2 [25]. So, we have four and five degrees of freedom for the orthorhombic and trigonal structure,

Table 1

Calculated elastic constants ($\times 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$) of REF_3 compounds with tysonite structure (the experimental values are showed in brackets)

RE	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
La	19.9 (18.0±0.1)	9.4 (8.8±0.4)	6.0 (5.9±0.5)	27.6 (22.2±0.1)	3.2 (3.4±0.2)	5.3 (4.6±0.2)
Ce	18.5 (18.2±0.1)	8.7 (8.8±0.4)	5.6 (6.3±0.3)	25.8 (22.6±0.1)	3.0 (3.6±0.1)	4.9 (4.7±0.2)
Pr	17.6 (18.5±0.1)	8.2 (9.3±0.4)	5.4 (6.3±0.5)	24.6 (23.1±0.1)	2.9 (3.6±0.2)	4.7 (4.6±0.2)
Nd	19.8 (19.1±0.2)	9.3 (9.3±0.5)	6.0 (6.5±0.3)	27.6 (23.8±0.1)	3.2 (3.8±0.2)	5.2 (4.9±0.2)

Table 2
Lattice parameters for the two polymorphs of the RE₃ compounds

RE	$P\bar{3}c1$		$I4/mmm$	
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
La	7.139 (7.200)	7.266 (7.376)	3.881	6.083
Ce	7.126 (7.131)	7.255 (7.286)	4.123	5.367
Pr	7.119 (7.075)	7.249 (7.234)	3.834	6.179
Nd	7.098 (7.030)	7.230 (7.200)	3.843	6.126

Experimental values are shown in brackets.

respectively, due to the atomic positions. In the tetragonal structure, all the ions occupy special positions with the RE ion at the atomic position 000, one fluorine in $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ and another in $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}$.

3. Computational method

In this work, we use the shell-model method, proposed by Dick and Overhauser [26], to describe the fluorine ions in RE₃, once that this method has been applied with success to describe other fluoride compounds [27–30]. In this model, it is assumed that the ion is formed by a massless shell with charge *Y*, constituting of the outermost electrons, and a charged core, constituting of the nucleus and inner electrons, connected to the shell by a harmonic spring with a constant force *k*, giving rise to a finite ionic polarizability, i.e.

$$E_{\text{core-shell}} = \frac{1}{2} k r^2 \quad (2)$$

On the other hand, the RE³⁺ ions are described by a ion rigid model due to low polarizability.

The interactions between fluorine shells and rare earth ions are assumed to be of the form:

$$V_{ij} = -\frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + A \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (3)$$

where the index *i* and *j* label the ionic species, the *Z_i* is the charge of the ion labelled by *i* in units of protonic charge. In this expression, the three terms represents the coulombic, Pauli and Van der Walls interactions, respectively. For fluorine shells interactions we assumed a four-range Buckingham potential, as proposed by Corish et al. [31].

To perform the calculations we employ the program GULP [32] where, for fitting the experimental data (lattice parameters and elastic constants), we use the optimization process, which optimizes the structure with respect to the cell strains and asymmetric unit fractional coordinates. For doing this optimization, the program uses analytical-adapted derivatives using the Newton–Raphson procedure starting from the exact Hessian matrix. More details of the algorithm used by GULP can be found elsewhere [32,33].

The best fit achieved to reproduce adequately some physical properties of the RE₃ compounds, namely elastic constants and structural parameters, we determined

Table 3
Atomic positions of the RE₃ compounds in the $P\bar{3}c1$ phase (experimental values are showed in brackets)

RE	RE(x01/4)	F1(xyz)			F2(1/32/3z)
	<i>x</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>z</i>
La	0.6616 (0.6597)	0.3568 (0.3656)	0.0403 (0.0535)	0.0833 (0.0813)	0.1862 (0.1865)
Ce	0.6615 (0.6607)	0.3575 (0.3659)	0.0413 (0.0540)	0.0829 (0.0824)	0.1855 (0.1871)
Pr	0.6613 (0.6592)	0.3579 (0.3670)	0.0420 (0.0557)	0.0827 (0.0796)	0.1851 (0.1837)
Nd	0.3386 (0.3414)	0.3161 (0.3104)	0.9585 (0.9421)	0.5829 (0.5805)	0.3152 (0.3145)

The another fluorine ion is in the special position $(00 \frac{1}{4})$.

Table 4
Final parameters of normal and four-range Buckingham potential and fluorine shell model used in our simulations

Interaction	Potential type	<i>A</i> (eV)	ρ (Å)	<i>C</i> (eVÅ ⁶)	
La _{core} –F _{shell}	Buckingham	2833.34	0.2983	0.00	
Ce _{core} –F _{shell}	Buckingham	2590.24	0.2980	0.00	
Pr _{core} –F _{shell}	Buckingham	2440.39	0.2980	0.00	
Nd _{core} –F _{shell}	Buckingham	2855.73	0.2950	0.00	
F _{shell} –F _{shell}	Buckingham (4 regions)	1127.06	0.2651	15.04	$r_1 = 2.000 \text{ \AA}$, $r_{\text{min}} = 2.622 \text{ \AA}$, $r_2 = 3.031 \text{ \AA}$
Interaction	Potential type	<i>K</i> (eVÅ ^{–2})	<i>Y</i> (<i> e </i>)		
F _{core} –F _{shell}	Harmonic spring	20.75	–1.59		

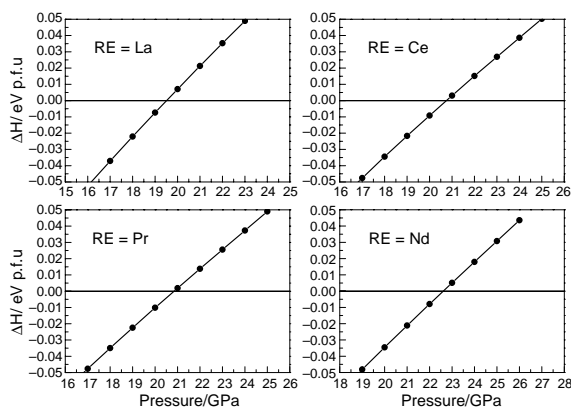


Fig. 3. Difference between the lattice formation enthalpies per unit formula for the two polymorphs ($P\bar{3}c1$ and $I4/mmm$) of REF_3 compounds.

the short-range interionic potentials A , ρ and C as well the shell parameters Y and k of the fluorine ions.

4. Results and discussions

The good reliability of the interionic potential model may be verified by the comparison of the calculated and experimental values of physical observables. This comparison is shown in Tables 1–3. We note a very good agreement between the two sets of parameters. The potential parameters obtained using this method are shown in Table 4, and agree very well with those reported by Valerio et al. [34].

In order to investigate the structural stability at different finite pressures, the calculated interionic potentials were used and the lattice enthalpy was optimized with respect to all internal variables for each pressure. Since, lattice enthalpies of the trigonal and tetragonal structures are slightly different, the SPT is better observed by calculating the difference between the corresponding enthalpies per unit cell. In Fig. 3 we show the computed enthalpy difference per unit cell for tysonite and tetragonal structures of the simulated crystals. We can see that the critical pressure (where the lattice enthalpy of both phases is the same) is raised at around 20 GPa for all transitions. The critical pressure values of LaF_3 and CeF_3 are in good agreement with the corresponding experimental value [20,21]. Thus, our results support the symmetry proposed by Winkler et al. [22], which is a tetragonal $I4/mmm$ space group for the high pressure polymorph of REF_3 compounds with tysonite structure. The computed enthalpy difference between corresponding enthalpies to the tysonite and orthorhombic structures indicating that orthorhombic structure is less stable than the tetragonal. Table 5 gives the critical pressure for each RE ion investigated. The value obtained for $RE=La$ and Ce is in good agreement with those observed experimentally.

Table 5

Transition pressure values of the simulated crystals (experimental values are showed in brackets)

RE	P_c (GPa)
La	19.5 (19.0)
Ce	20.9 (20.6)
Pr	20.9
Nd	22.7

Besides, we can estimate the critical pressures for $RE=Pr$ and Nd , at around 20 GPa as the other compounds.

In Fig. 4 we plotted the pressure dependence of the lattice volume per unit cell, where a discontinuity may be observed at the critical pressure. In our simulations, the volume reduction for all compounds is around 4.9%, compatible with that experimental results obtained for LaF_3 and CeF_3 by Dyuzeva et al. [20,21] by X-ray measurements, of the order of 7.3%. The transition pressure and volume reduction values do not change significantly for all compounds. This fact is expected due the similarity between the rare earth ions, mainly between the ionic radii that are very close. Other important parameter on the SPT undergone by REF_3 compounds is the bulk modulus, K_0 , and its derivative, dK_0/dP , with relation to the volume, that normally is obtained by fit of the volume dependence with the pressure through Birch-Murnaghan equation [35]. In our case, these parameters can be calculated directly and are showed in Table 6. As we can see, our results for $RE=La$ and $RE=Ce$ agree very well with the experimental ones too. These results and, principally, those the transition pressure values obtained for La and Ce , show the good reliability of the potentials assumed in our calculations. Besides, these parameters for $RE=Pr$ and $RE=Nd$ are very closer that showed by $RE=La$ and $RE=Ce$. We also observed that for the tysonite phase, the bulk modulus exhibit a small growth with the decrease of the ionic radius and its derivative remains practically unaltered for all compounds on both

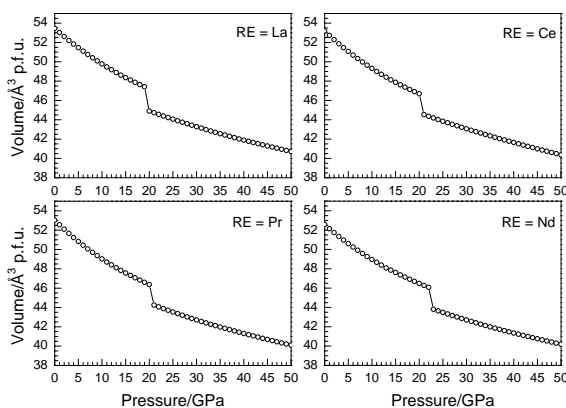


Fig. 4. Pressure dependence of the lattice volume per unit cell for REF_3 compounds.

Table 6

Bulk modulus and its derivative for REF_3 compounds in hexagonal ($P=0$) and tetragonal ($P=20$ GPa for $\text{RE}=\text{La}$, $P=21$ GPa for Ce and Pr and $P=23$ GPa for Nd) structures

RE ion	Hexagonal		Tetragonal	
	K_o	dK_o/dP	K_o	dK_o/dP
La	121.53	3.90	257.43	3.21
Ce	113.23	4.12	254.40	3.12
Pr	108.11	4.29	240.05	3.07
Nd	121.18	4.27	262.65	3.10

phases, fact assumed by Dyuzheva et al. [21] when discussed the transition for CeF_3 .

5. Conclusions

With the aim of investigating the symmetry of the REF_3 ($\text{RE}=\text{La}$, Ce , Pr and Nd) polymorph at high pressures, in this work we employed atomistic calculation, where the anions were described by a shell model and the cations as rigid ion and the interactions among them were treated with the Buckingham potential. The reliability of the model was tested successfully to the reproduce the structural parameters and elastic constants of the tysonite structure. The structure stability have been investigate by plotting the enthalpy difference indicating that the tetragonal structure is more stable at high pressures than tysonite and orthorhombic structure. The volume discontinuity, Bulk modulus and its derivative agree very well with those calculated from X-ray measurements.

Acknowledgements

This work was partially supported by the Brazilian funding agencies CNPq and FAPEMA. We thank Dr A.P. Ayala for advices, helpful and critical reading of this manuscript and Dr J.D. Gale for the permission to use the GULP code.

References

- [1] A. Kaminskii, *Laser Crystals*, Berlin:Springer 1990.
- [2] P. Fabeni, G.P. Pazzi, L. Salvini, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 52 (1991) 299.
- [3] M. Madou, T. Otagawa, M.J. Tierney, J. Joseph, S.J. Oh, *Solid State Ionics* 53–56 (1992) 47.
- [4] R. Burkhalter, I. Dohnke, J. Hulliger, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 42 (2001) 1.
- [5] A.A. Kalachev, V.V. Samartsev, *Laser Physics* 12 (2002) 1114.
- [6] A.A. Kalinkin, A.A. Kalachev, V.V. Samartsev, *Laser Physics* 13 (2003) 1313.
- [7] M. Bralic, N. Radic, S. Brinic, E. Generalic, *Talanta* 55 (2001) 581.
- [8] Y. Tani, Y. Umezawa, K. Chikama, A. Hemmi, M. Soma, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 378 (1994) 205.
- [9] X.D. Wang, W. Shen, R.W. Cattrall, G.L. Nyberg, J. Liesegang, *Australian Journal of Chemistry* 49 (1996) 897.
- [10] K. Kamada, A. Yoshikawa, T. Satonaga, H. Sato, A. Beitlerova, M. Nikl, N. Solovieva, T. Fukuda, *Opto-Electronics Review* 12 (2004) 365.
- [11] M. Nikl, A. Yoshikawa, T. Satonaga, K. Kamada, H. Sato, N. Solovieva, A. Beitlerova, T. Fukuda, *Physica Status Solidi A-Applied Research* 201 (2004) R108.
- [12] K. Shimamura, E.G. Villora, S. Nakakita, M. Nikl, N. Ichinose, *Journal of Crystal Growth* 264 (2004) 208.
- [13] E.G. Villora, K. Shimamura, S. Nakakita, M. Nikl, N. Ichinose, *Nuclear Instruments Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* 537 (2005) 139.
- [14] S.V. Stankus, R.A. Khairulin, K.M. Lyapunov, *Journal of Alloys and Compounds* 290 (1999) 30–33.
- [15] B.P. Sobolev, I.D. Ratnikova, P.P. Fedorov, B.V. Sinitsyn, G.S. Shanhkalamyan, *Materials Research Bulletin* 11 (1976) 999–1003.
- [16] B.P. Sobolev, P.P. Fedorov, K.B. Seiranyan, N.L. Tkachenko, *Journal Of Solid State Chemistry* 17 (1976) 201–212.
- [17] O. Greis, M.S.R. Cader, *Thermochimica Acta* 87 (1985) 145–150.
- [18] K. Rotereau, P. Daniel, A. Desert, J.Y. Gesland, *Journal of Physics: Condensed Matter* 10 (1998) 1431–1446.
- [19] K. Rotereau, P. Daniel, J.Y. Gesland, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 59 (1998) 969–980.
- [20] T.I. Dyuzheva, L.M. Lityagina, G.B. Demishev, N.A. Dendeliani, *Journal of Alloys and Compounds* 335 (2002) 59–61.
- [21] T.I. Dyuzheva, L.M. Lityagina, G.B. Demishev, N.A. Dendeliani, *Inorganic Materials* 39 (2003) 1198–1202.
- [22] B. Winkler, K. Knorr, V. Milman, *Journal of Alloys and Compounds* 349 (2003) 111–113.
- [23] G. Brauer, E. Zintl, *Zeitschrift fur Physikalische and Chemie* 22 (1937) 829–840.
- [24] S. Ivantchev, E. Kroumova, G. Madariaga, J.M. Perez-Mato, M.I. Aroyo, *Journal of Applied Crystallography* 33 (2000) 1190–1191.
- [25] E. Kroumova, J.M. Perez-Mato, M.I. Aroyo, *Journal of Applied Crystallography* 31 (1998) 646.
- [26] B.G. Dick, A.W. Overhauser, *Physical Review* 112 (1958) 90–103.
- [27] J.M. Vail, E. Emberly, T. Lu, M. Gu, R. Pandey, *Physical Review B* 57 (1998) 764–772.
- [28] P.J.D. Lindan, M.J. Gillan, *Journal of Physics: Condensed Matter* 5 (1993) 1019–1030.
- [29] H.T. Jiang, A. Costales, M.A. Blanco, M. Gu, R. Pandey, J.D. Gale, *Physical Review B* 62 (2000) 803–809.
- [30] A.P. Ayala, *Journal of Physics: Condensed Matter* 13 (2001) 11741–11749.
- [31] J. Corish, C.R.A. Catlow, P.W.M. Jacobs, S.H. Ong, *Physical Review B* 25 (1982) 6425–6438.
- [32] J.D. Gale, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 93 (1997) 629–637.
- [33] J.D. Gale, *Philosophical Magazine Letters* 73 (1996) 3–19.
- [34] M.E.G. Valerio, R.A. Jackson, J.F. de Lima, *Journal of Physics: Condensed Matter* 12 (2000) 7727–7734.
- [35] P. Birch, *Journal of Geophysical Research* 57 (1952) 227–230.