



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA - CCET
DEPARTAMENTO DE FÍSICA/CCET

Thiago Silva Oliveira

DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA DA OXIDAÇÃO DE
NITRETOS DE TERRAS-RARAS

São Luís - MA

2023

Thiago Silva Oliveira

DINÂMICA MOLECULAR DA OXIDAÇÃO DE NITRETOS DE TERRAS-RARAS



Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Federal do Maranhão, como requisito parcial à obtenção do grau de Licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz.

São Luís - MA

2023

CATALOGAÇÃO NA FONTE
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Oliveira, Thiago Silva.

Dinâmica Molecular Clássica da Oxidação dos Nitretos de Terras-Raras. / Thiago Silva Oliveira. – 2023.

Orientador: Eduardo Moraes Diniz.

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Física.

Texto a ser informado pela biblioteca

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Thiago Silva Oliveira

**DINÂMICA MOLECULAR CLÁSSICA DA OXIDAÇÃO DE NITRETOS DE
TERRAS-RARAS.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Federal do Maranhão, como requisito parcial à obtenção do grau de Licenciatura em Física.

Aprovado em: 22/12/2023

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz (Orientador)
Universidade Federal do Maranhão - Cidade Universitária Dom
Delgado

Prof. Dr. Edson Firmino Viana de Carvalho
Universidade Federal do Maranhão - Cidade Universitária Dom
Delgado

Profª. Dra. Silvete Coradi Guerini
Universidade Federal do Maranhão - Cidade Universitária Dom
Delgado

São Luís

2023

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus e aos meus pais, Silvania e Adilson, pela motivação diária, e pelos conselhos dados. Dedico também ao meu avô José Raimundo (in memoriam), sem ele não estaria nesta Universidade.

“A persistência é o caminho do êxito.”

Charles Chaplin

AGRADECIMENTO

À Deus, que sempre me concedeu a força para seguir em frente e nunca desistir.

Agradeço à minha mãe pelos seus ensinamentos. Como pedagoga, ela me orientou a seguir na área da docência, sempre dando o seu melhor no cuidado e na criação de seus filhos. Mostrou que com o trabalho árduo vem a recompensa, sempre me incentivando a jamais desistir dos meus sonhos.

Agradeço ao meu pai, mesmo distante e após vários anos sem vê-lo, por sempre se importar conosco e nunca deixar de ajudar a família, sempre presente do seu próprio jeito.

Expresso minha gratidão ao meu irmão Yago, que, independentemente da situação e da sua maneira peculiar, ajudou-me a concluir este trabalho emprestando o seu computador para as simulações e cálculos. Sem ele, a conclusão deste trabalho teria sido mais complicada e até mesmo pouco viável.

Quero agradecer à minha namorada, Layane, que sempre esteve ao meu lado, ajudando e incentivando-me a nunca desistir de nenhuma disciplina, por mais difícil que fosse. Agradeço por todas as palavras motivadoras durante toda essa jornada.

Agradeço aos meus amigos, Paulo Fernando, Claudivon, Maria Luiza, Erick, Alef, Danilo, Matheus Duarte, Rhuan e ao garoto Deyvison, com os quais compartilhei alegrias e tristezas em diversas situações.

Expresso minha imensa gratidão ao professor Eduardo, que aceitou ser meu orientador. Agradeço por todo o conhecimento compartilhado, paciência e tempo dedicado em esclarecer minhas dúvidas em nossas reuniões. Mesmo eu possuindo quase nenhum conhecimento na área de simulação computacional, ele transmitiu todo o seu saber com grande didática.

Agradeço a todos os meus professores da Física-UFMA pelo valioso ensinamento que me proporcionaram.

RESUMO

Os nitretos de terra-rara (REN) são materiais interessantes para a ciência pura e aplicada por causa de suas propriedades físicas, principalmente as espectroscópicas e magnéticas. No entanto, sua manipulação experimental possui particularidades, pois sua superfície mostra-se muito reativa à atmosfera, o que insere desafios extras do ponto de vista experimental. A investigação dos processos físicos associados com a oxidação da superfície desses materiais torna-se, portanto, fundamental para uma plena compreensão dos fenômenos associados a esses materiais. Dessa forma, propomos a utilização de cálculos de dinâmica molecular clássica para ajudar a elucidar os mecanismos de oxidação da superfície dos REN. Para isso, utilizamos o código computacional GULP para esse estudo. A modelagem das interações foi feita de acordo com o repositório gratuito de código aberto de potenciais interatômicos OpenKIM. Os resultados para a otimização dos REN mostraram um desempenho satisfatório da parametrização adotada, revelando que as estruturas foram reproduzidas relativamente bem, apresentando parâmetros de rede calculados com erros inferiores a 9.62%, o que valida minimamente o emprego desta parametrização na dinâmica molecular do processo de oxidação. Nossos resultados referentes à dinâmica molecular mostraram que das 15 estruturas REN, 09 permaneceram estáveis durante o tempo de simulação. Relativamente à interação da molécula de oxigênio com a superfície do REN, as moléculas de oxigênio favoravelmente se agregam nos átomos de nitrogênio devido a sua forte eletronegatividade. Esses resultados podem servir de base teórica para investigações experimentais mais detalhadas dos processos físicos responsáveis pela oxidação da superfície de nitretos de terra-rara.

Palavras-chave: Nitretos de terra-rara. REN. GULP. Dinâmica molecular. Oxidação.

ABSTRACT

Rare earth nitrides (REN) are interesting materials for pure and applied science because of their physical properties, mainly spectroscopic and magnetic. However, its experimental manipulation has particularities, as its surface appears to be very reactive to the atmosphere, which introduces extra challenges from an experimental point of view. The investigation of the physical processes associated with the surface oxidation of these materials becomes, therefore, fundamental for a full understanding of the phenomena associated with these materials. Therefore, we propose the use of classical molecular dynamics calculations to help elucidate the oxidation mechanisms on the REN surface. For this, we used the GULP computational code for this study. Modeling of interactions was done according to the free open source repository of interatomic potentials OpenKIM. The results for the optimization of the REN showed a satisfactory performance of the adopted parameterization, revealing that the structures were reproduced relatively well, presenting calculated network parameters with errors lower than 9.62%, which minimally validates the use of this parameterization in the molecular dynamics of the process. of oxidation. Our results regarding molecular dynamics showed that of the 15 REN structures, 09 remained stable during the simulation time. Regarding the interaction of the oxygen molecule with the REN surface, the oxygen molecules favorably aggregate onto the nitrogen atoms due to their strong electronegativity. These results can serve as a theoretical basis for more detailed experimental investigations of the physical processes responsible for surface oxidation of rare earth nitrides.

Keywords: Rare-earth nitrides. REN. GULP. Molecular dynamics. Oxidation.

LISTA DE FIGURAS

3.1	O potencial de Lennard-Jones descrevendo as interações de Van Der Waals.	24
3.2	Código Input do Cluster Puro de CeN.	28
3.3	Código Input da MD Pura de CeN.	33
3.4	Parte do código Input da MD de Nitreto de Cério (CeN) com a presença de O_2	36
4.1	Representação da estrutura cristalina CeN em um cluster <848>. A figura A), ilustra o cluster 848 e a figura B) representa o algoritmo output inicial das coordenadas dos átomos de RE e Nitrogênio. Cores: azul - N; branca - RE.	38
4.2	Representação da estrutura cristalina CeN em um cluster <10510>. A figura A), ilustra o cluster <10510> e a figura B) representa o algoritmo output inicial das coordenadas dos átomos de RE e Nitrogênio. Cores: azul - N; branca - RE.	40
4.3	Algoritmo Input para Otimização do Cluster Puro de CeN.	41
4.4	Parte do algoritmo output de otimização do CeN.	43
4.5	Passos finais do algoritmo output da MD do CeN do cluster <848> puro.	45
4.6	Mensagem de erro no final das MD's de EuN e YbN no cluster <848> puro.	45
4.7	Representação da estrutura cristalina EuN em um cluster <848> puro. A figura A), ilustra a parte inicial da MD e a figura B) representa a parte final da MD. Cores: azul-N; branca-RE.	46
4.8	Representação da estrutura cristalina YbN em um cluster <848> puro. A figura A), ilustra a parte inicial da MD e a figura B) representa a parte final da MD. Cores: azul-N; branca-RE.	46
4.9	Representação da estrutura cristalina SmN em um cluster <10510> puro. A figura A), ilustra a parte inicial da MD e a figura B) representa a parte final da MD. Cores: azul-N; branca-RE.	48
4.10	Representação da estrutura cristalina DyN em um cluster <10510> puro. A figura A), ilustra a parte inicial da MD e a figura B) representa a parte final da MD. Cores: azul-N; branca-RE.	48
4.11	Representação da estrutura cristalina YbN em um cluster <10510> puro. A figura A), ilustra a parte inicial da MD e a figura B) representa a parte final da MD. Cores: azul-N; branca-RE.	49

4.12	Parte do algoritmo input onde o O_2 é adicionado ao eixo y nos clusters <848> e <10510> do GdN.	51
4.13	cluster <848> de GdN com a molécula de O_2 antes da realização da MD. Cores: Azul-N; Branca-RE; Vermelha-O.	51
4.14	Representação da estrutura cristalina GdN em um cluster <848> com O_2 . A figura A), ilustra a parte inicial da MD e a figura B) representa a parte final da MD. Cores: azul-N; branca-RE; vermelha-O.	52
4.15	Representação das estruturas cristalinas de NdN e EuN em um cluster <848> com O_2 . A figura A), ilustra a parte inicial da MD de NdN, a figura B) representa a parte final da MD de NdN, a figura C) representa a parte inicial da MD de EuN e a figura D) representa a parte final da MD de EuN. Cores: azul-N; branca-RE; vermelha-O.	53
4.16	Representação das estruturas cristalinas de NdN estável em um cluster <10510> com O_2 . Cores: azul-N; branca-RE; vermelha-O.	55
4.17	Representação das estruturas cristalinas de SmN instável em um cluster <10510> com O_2 . Cores: azul-N; branca-RE; vermelha-O.	55

LISTA DE TABELAS

4.1	Percentual de mudança dos REN's após a otimização do clusters puros.	44
4.2	Problemas com o erro "mdmaxtemp" em clusters <848> puros de nitretos de terras-raras.	47
4.3	Problemas com o erro "mdmaxtemp" em clusters <10510> puros de nitretos de terras-raras.	50
4.4	Problemas com o erro "mdmaxtemp" em clusters <848> Oxidados de nitretos de terras-raras.	54
4.5	Problemas com o erro "mdmaxtemp" em clusters <10510> Oxidados de nitretos de terras-raras.	56

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Terras-Raras	3
2.1.1	Nitretos de terra-rara	4
2.1.2	Processo de Oxidação de nitretos de terra-rara	6
2.1.3	Aplicação de terras-raras	8
2.2	Fundamentos de Simulação por Dinâmica Molecular	9
2.2.1	Interações Moleculares	11
2.2.2	Do Quântico ao Clássico	11
2.2.3	Campos de Força	15
2.2.4	Cálculo das forças de longo alcance	19
3	Materiais e Métodos	21
3.1	Dinâmica Molecular Clássica	21
3.2	Campos de Força da Dinâmica Molecular Clássica	22
3.2.1	Campo de Força OpenKim e Potencial de Lennard-Jones	23
3.3	Método de Criação do Cluster	24
3.3.1	Linha de código para a construção do Cluster Puro	28
3.4	Etapas De Uma Simulação de Dinâmica Molecular (MD) Clássica	29
3.4.1	O algoritmo de Verlet e Leap-Frog	30
3.4.2	Linha de Código Para Construção da MD dos REN's Puro	32
3.4.3	Linha de código para a construção da MD dos REN's com O_2	36
4	Resultados e Discussões	37
4.1	Criação do Cluster	37
4.1.1	Cluster $\langle 848 \rangle$	37
4.1.2	Cluster $\langle 10510 \rangle$	39
4.2	Otimização dos Clusters Puros	40
4.3	MD Clássica dos Clusters Puros - Sucesso e Falhas	44
4.3.1	Cluster $\langle 848 \rangle$ Puro	45

4.3.2	Cluster <10510> Puro	48
4.4	MD Clássica dos Clusters Oxidados - Sucessos e Falhas	50
4.4.1	Cluster oxidado <848>	51
4.4.2	Cluster oxidado <10510>	54
5	Conclusões e Perspectivas	59
	REFERÊNCIAS	61
A	APÊNDICE	65
.1	Dedução da equação do comprimento térmico de De Broglie	65

1. Introdução

Os terras raras são um grupo de elementos químicos que incluem o lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio. A oxidação dos nitretos de terras-raras é um fenômeno de grande interesse devido ao seu potencial para o desenvolvimento de materiais com propriedades avançadas. A compreensão dos mecanismos de oxidação desses materiais é fundamental para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e ópticos de alta performance^[1].

Para aprofundar o conhecimento sobre a oxidação dos nitretos de terras-raras, foram realizadas simulações computacionais utilizando a dinâmica molecular. Essas simulações permitem investigar o comportamento dos átomos e moléculas em escala atômica e molecular, fornecendo informações detalhadas sobre as interações e propriedades dos materiais^[1].

Os resultados das simulações mostraram que as interações covalentes e de van der Waals desempenham um papel importante na oxidação dos nitretos de terras-raras. As interações covalentes são fortes ligações químicas que ocorrem entre os átomos, enquanto as interações de van der Waals são forças mais fracas que surgem devido às flutuações temporárias na distribuição eletrônica dos átomos^[1].

Além disso, as simulações revelaram que a oxidação dos nitretos de terras-raras pode levar à formação de diferentes estruturas e compostos, dependendo das condições de oxidação. Essas estruturas e compostos podem ter propriedades eletrônicas e ópticas únicas, o que os torna potencialmente úteis em aplicações tecnológicas. No entanto, as simulações também mostraram que a oxidação dos nitretos de terras-raras pode levar à formação de defeitos e imperfeições na estrutura cristalina dos materiais. Esses defeitos podem afetar negativamente as propriedades dos materiais, reduzindo sua eficiência e desempenho^[1].

Portanto, o estudo da oxidação dos nitretos de terras-raras por meio de simulações computacionais é de grande importância para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades avançadas. Esses materiais podem ser utilizados em dispositivos eletrônicos e ópticos de alta

performance, impulsionando a tecnologia e a ciência de materiais^[2].

Ao longo deste trabalho, com o propósito de contribuir para o entendimento do processo de oxidação, serão apresentados resultados da dinâmica molecular clássica de nitretos de terras raras interagindo com moléculas de oxigênio.

2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, apresentamos a revisão bibliográfica sobre o sistema em estudo e as técnicas empregadas para desenvolvimento da pesquisa.

2.1 Terras-Raras

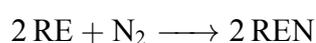
São designados como elementos de terras-raras um conjunto de elementos que compartilham propriedades químicas altamente semelhantes. Conforme definido pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), essa categoria engloba os lantanídeos, que têm números atômicos variando de 57 (lantânio) a 71 (lutécio), além do escândio (número atômico 21) e ítrio (número atômico 39)^[3].

A designação terras-raras tem origem histórica e remete a um grupo de minerais (óxidos de aspecto terroso) encontrados em minérios descobertos na cidade de Ytria, Suécia, que inicialmente pareciam ser raros. Posteriormente, verificou-se que esses minerais continham elementos distintos e, com exceção de um membro do grupo, eram mais abundantes na natureza do que metais como ouro, prata, mercúrio ou tungstênio. Os terras-raras estão presentes em praticamente todos os minerais conhecidos, embora apenas alguns apresentem concentrações que tornem a extração economicamente viável^[3].

As propriedades químicas desses elementos estão relacionadas tanto com a estrutura do núcleo atômico quanto com os elétrons de valência localizados nas camadas eletrônicas exteriores do átomo. Normalmente, o aumento da carga nuclear (número atômico) acarreta mudanças na quantidade e no comportamento dos elétrons de valência. Nos lantanídeos, o aumento do número atômico é contrabalanceado pelo aumento no número de elétrons no orbital $4f$, resultando em uma redução no tamanho do átomo. Entretanto, isso tem um efeito mínimo nos elétrons de valência, o que leva à semelhança nas propriedades químicas entre esses elementos^[3].

2.1.1 Nitretos de terra-rara

Os nitretos de terras-rara são compostos químicos formados pela combinação dos elementos do grupo dos terras raras (lantanídeos) com o nitrogênio. Esses compostos são conhecidos por suas propriedades magnéticas, ópticas e eletrônicas únicas, o que os torna de grande interesse em diversas aplicações tecnológicas^[4]. A formação dos nitretos de terra rara ocorre através da reação dos elementos de terras raras com o nitrogênio gasoso (N₂) em condições apropriadas de temperatura e pressão^[4]. A equação química geral para a formação de nitretos de terra rara é:



Nessa equação, RE representa um terras-rara em estado sólido, como o lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), entre outros. O gás nitrogênio (N₂) reage com os elementos de terras-raras, resultando na formação do nitreto de terra-rara REN. Existem várias maneiras de sintetizar nitretos de terra-rara. Uma das abordagens mais comuns é a reação direta entre o metal de terra-rara e nitrogênio gasoso em alta temperatura e pressão. Nesse método, o terra-rara é colocado em um reator de alta temperatura e pressão, juntamente com nitrogênio gasoso. A reação ocorre em condições controladas de temperatura e pressão para garantir a formação do nitreto desejado. Após a reação, o produto é resfriado e recuperado^[4].

Outro método comum é a reação de um composto de terras-rara com um agente redutor de nitrogênio, como o lítio ou o magnésio. Nesse método, o composto de terra-rara é misturado com o agente redutor e aquecido a uma temperatura elevada. O agente redutor reage com o nitrogênio presente no composto de terra-rara, formando o nitreto desejado. Além desses métodos, também é possível sintetizar nitretos de terra-rara usando técnicas de deposição física de vapor (PVD) ou deposição química de vapor (CVD). Essas técnicas envolvem a vaporização do metal de terra-rara em uma atmosfera contendo nitrogênio e a deposição do vapor resultante em um substrato. A deposição ocorre em condições controladas de temperatura e pressão para garantir a formação do nitreto^[4].

Os terras-raras são conhecidos por suas configurações eletrônicas complexas, especialmente devido à presença de elétrons *4f* em suas camadas de valência. Esses elétrons *4f* tem uma natureza fortemente localizada, o que significa que eles estão confinados em torno do átomo de terra-rara e não se espalham facilmente para formar bandas de energia. Isso resulta em proprie-

dades magnéticas e ópticas únicas nos compostos de terras-raras^[4].

Quando os átomos de terra-rara reagem com átomos de nitrogênio, ocorre uma transferência de elétrons entre os dois elementos. Os elétrons dos átomos de terra-rara são transferidos para os átomos de nitrogênio, resultando na formação de íons de terra-rara carregados positivamente e íons de nitrogênio carregados negativamente. Esses íons se organizam em uma rede cristalina, onde os íons de terra-rara ocupam posições específicas na estrutura cristalina e os íons de nitrogênio preenchem os espaços entre eles^[4].

A estrutura cristalina dos nitretos de terra-rara depende da combinação específica de terras-raras e nitrogênio. Existem diferentes estruturas cristalinas possíveis, como a estrutura cúbica, hexagonal ou tetragonal. A estrutura cristalina afeta as propriedades físicas dos nitretos, como a condutividade elétrica, a dureza e a estabilidade térmica.^[4]

Além disso, as propriedades magnéticas dos nitretos de terra-rara são influenciadas pela interação entre os momentos magnéticos dos íons de terra-rara. A presença de elétrons $4f$ localizados nos átomos de terra-rara leva a uma forte interação magnética entre eles, resultando em fenômenos magnéticos como a ordem magnética e a anisotropia magnética^[4].

Em resumo, a física da formação de nitretos de terra-rara envolve a transferência de elétrons entre os átomos de terra-rara e nitrogênio, resultando na formação de íons e na organização desses íons em uma rede cristalina. As propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais dos elementos de terras-raras e do nitrogênio desempenham um papel fundamental na determinação das propriedades físicas dos nitretos de terra-rara.

Os nitretos de terra-rara apresentam diversas propriedades que os tornam materiais promissores para aplicações tecnológicas. Sua alta dureza e resistência mecânica os tornam adequados para aplicações que requerem resistência ao desgaste, como revestimentos e ferramentas de corte^[5]. Além disso, possuem excelente estabilidade térmica em altas temperaturas, o que os torna ideais para componentes que operam em ambientes hostis, como turbinas a gás e reatores nucleares^[1].

Sua condutividade térmica e elétrica também são interessantes para alguns nitretos de terra-rara. Isso os torna potenciais candidatos para dispositivos eletrônicos que necessitam dissipar calor de forma eficiente. Alguns nitretos de terra-rara como o nitreto de samário apresentam propriedades magnéticas únicas, como alta coercitividade e magnetização de saturação. Logo, quando dizemos que alguns nitretos têm alta coercitividade e magnetização de saturação, estamos dizendo que esses materiais podem ser fortemente magnetizados e manterão essa mag-

netização mesmo na presença de um campo magnético externo. Essas características magnéticas os tornam promissores para aplicações em ímãs permanentes e memórias magnéticas^[6].

Do ponto de vista óptico, diversos nitretos de terra-rara exibem emissão de luz visível e infravermelha devido às transições eletrônicas dentro da configuração $4f$ dos elétrons. Isso os torna candidatos ideais para dispositivos de iluminação e displays, bem como lasers de estado sólido. Por fim, a excelente estabilidade química dos nitretos de terra-rara os torna resistentes à corrosão em meios agressivos, o que amplia seu potencial para aplicações estruturais^[7].

Apesar de suas excelentes propriedades, os nitretos de terra-rara também apresentam algumas desvantagens que limitam seu uso em certas aplicações. Devido aos custos elevados dos materiais de partida e aos processos de síntese complexos, geralmente envolvendo altas temperaturas, esses compostos tendem a ser caros. Além disso, sua alta dureza torna o processamento de nitretos de terra-rara desafiador, dificultando a obtenção de geometrias complexas ou dimensões nanométricas^[8].

A toxicidade de alguns elementos de terra-rara, como o gadolínio, também requer cuidados durante o manuseio desses materiais. Isso pode limitar seu uso em aplicações que envolvam contato direto com seres humanos. Por fim, as limitações intrínsecas de tamanho de grão impostas pelas técnicas de síntese convencionais restringem o emprego de nitretos de terra-rara em dispositivos que demandem dimensões de apenas alguns nanômetros, como em memórias magnéticas de alta densidade^[8].

Em suma, apesar do grande potencial tecnológico, as desvantagens relacionadas ao custo, processamento e toxicidade precisam ser superadas para uma exploração mais ampla das propriedades exclusivas dos nitretos de terra-rara.

2.1.2 Processo de Oxidação de nitretos de terra-rara

O nitreto de terra-rara tem despertado interesse devido às suas propriedades físicas e químicas únicas. Entretanto, quando exposto ao ar, ocorre uma reação de oxidação que pode degradar suas características. Por isso, é importante compreender o processo de interação do oxigênio com esses materiais. A reação química entre as moléculas de oxigênio e o nitreto de terra-rara pode ser representada da seguinte forma:



Em que:

- REN representa o nitreto de terra-rara;
- O_2 são as moléculas de oxigênio gasoso;
- REO é o óxido de terras-raras resultante;
- N_2 é o gás nitrogênio liberado.

Essa equação química mostra que, quando o nitreto de terra-rara reage com o oxigênio, ocorre a oxidação do nitreto, resultando na formação do óxido de terra-rara e na liberação de gás nitrogênio. Essa reação é exotérmica, ou seja, libera energia na forma de calor. Essa reação química é um processo complexo que envolve várias etapas^[9].

- Adsorção do oxigênio: Quando o nitreto de terra-rara é exposto ao ar, as moléculas de oxigênio presentes no ambiente se adsorvem na superfície do material. Isso ocorre devido às forças de atração intermoleculares, conhecidas como forças de van der Waals. A adsorção do oxigênio ocorre preferencialmente em sítios ativos, como defeitos de estrutura ou átomos de borda, onde há maior energia livre^[9].
- Dissociação do oxigênio adsorvido: Sob ação térmica, as moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do nitreto de terra-rara se dissociam em átomos de oxigênio individualizados. Essa dissociação é catalisada pela presença de defeitos e impurezas na superfície, que fornecem sítios energéticos para a quebra das ligações $O=O$ ^[9].
- Difusão do oxigênio atômico: Os átomos de oxigênio gerados pela dissociação das moléculas de oxigênio adsorvidas difundem para o interior do material. Essa difusão ocorre geralmente por meio dos poros e falhas na estrutura cristalina do nitreto de terra-rara. A difusão é facilitada pelo aumento de temperatura, que confere maior energia cinética aos átomos, permitindo que eles se movam mais facilmente^[10].
- Reação com o nitreto: À medida que os átomos de oxigênio difundem para o interior do nitreto de terra-rara, eles reagem com os átomos de nitrogênio presentes no material. Essa reação de oxidação envolve a substituição do nitrogênio pelo oxigênio, formando óxidos de terra-rara. A reação ocorre preferencialmente nos sítios de defeitos, onde há maior reatividade^[10].

- Formação da camada passivante: Com o tempo de exposição ao oxigênio, forma-se uma camada superficial de óxido protetora na superfície do nitreto de terra-rara. Essa camada passivante dificulta a penetração adicional de oxigênio, protegendo o material contra a degradação oxidativa. A formação dessa camada passivante é importante para a estabilidade e durabilidade do nitreto de terra-rara em ambientes oxidativos^[10].

Portanto, a reação entre as moléculas de oxigênio e o nitreto de terra-rara envolve a adsorção, dissociação, difusão e reação química do oxigênio com o material, resultando na formação de óxidos de terra-rara e na formação de uma camada passivante protetora. O entendimento detalhado desse processo é fundamental para o desenvolvimento de estratégias de proteção contra a degradação oxidativa desses materiais.

2.1.3 Aplicação de terras-raras

Esses elementos têm propriedades únicas e são amplamente utilizados em diversas aplicações devido às suas propriedades magnéticas, luminescentes e catalíticas. Uma das principais aplicações dos terras raras é na fabricação de ímãs de terras raras, como os de neodímio-ferro-boro. Esses ímãs são os mais fortes atualmente disponíveis comercialmente e são utilizados em motores elétricos, turbinas eólicas, discos rígidos de computadores, alto-falantes e equipamentos eletrônicos em geral^[11].

Além disso, os terras raras são amplamente utilizadas como catalisadores em diversas reações químicas. Eles são essenciais na produção de petróleo, na indústria automotiva (conversores catalíticos) e na produção de plásticos e polímeros^[11].

Outra aplicação importante dos terras raras é na iluminação. Os compostos de terras raras são utilizados em lâmpadas fluorescentes, lâmpadas de descarga de alta intensidade (HID) e LEDs (diodos emissores de luz). Eles fornecem cores vivas e eficiência energética^[11].

Além das aplicações diretas dos terras raras, os nitretos de terra rara também desempenham um papel importante em diversas áreas. Os nitretos de terra rara são compostos químicos formados pela combinação de terras raras com nitrogênio. Esses materiais têm propriedades únicas, como alta dureza, resistência ao desgaste, alta condutividade térmica e elétrica^[11].

Os nitretos de terra rara são utilizados como revestimentos protetores em superfícies metálicas, cerâmicas e plásticas. Eles fornecem resistência ao desgaste, proteção contra corrosão e melhoria das propriedades mecânicas. Além disso, os nitretos de terra rara são utilizados na

fabricação de dispositivos semicondutores, como diodos emissores de luz (LEDs), transistores de alta potência e lasers^[11].

Por fim, os óxidos de terras raras também têm diversas aplicações. Esses compostos são utilizados como pigmentos em tintas, esmaltes e cerâmicas, fornecendo cores vivas e duradouras. Além disso, os óxidos de terras raras são utilizados na fabricação de materiais cerâmicos avançados, como cerâmicas de alta temperatura, cerâmicas piezoelétricas e cerâmicas supercondutoras^[11].

Os terras raras e seus compostos têm uma ampla gama de aplicações em diversas indústrias. Suas propriedades únicas, como magnetismo, luminescência e catalítica, tornam esses materiais essenciais para o desenvolvimento de tecnologias avançadas em áreas como eletrônicos, energia, meio ambiente e saúde^[12].

2.2 Fundamentos de Simulação por Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular (MD, do inglês *Molecular Dynamics*), é uma técnica computacional poderosa utilizada para simular o movimento e a interação de átomos e moléculas em uma escala de tempo real. Essa categoria engloba sistemas físicos, químicos e biológicos compostos por um grande número de átomos ou moléculas (centenas a milhões de partículas, dependendo da capacidade do equipamento), cujas características são governadas por processos influenciados por energias da ordem de $k_B T$, em que k_B representa a constante de Boltzmann e T é a temperatura em kelvins. Esses sistemas apresentam uma natureza intrinsecamente termodinâmica, e a compreensão de suas dinâmicas em nível atômico-molecular requer uma abordagem fundamentada na Mecânica Estatística^[13].

Em termos simplificados, a MD é uma técnica computacional que se dedica a determinar os movimentos das partículas em qualquer sistema, desde que sejam conhecidos o potencial de interação entre essas partículas e as equações que regem seus movimentos. Dessa maneira, a MD viabiliza o estudo da evolução temporal das configurações dos componentes do sistema, e a partir das sequências de posições obtidas, possibilita a determinação das propriedades macroscópicas do sistema, de acordo com os princípios fundamentais da Mecânica Clássica, Termodinâmica e Mecânica Estatística^[14].

Nesse método, partículas que interagem entre si e que estão inicialmente dispostas em uma configuração específica, deslocam-se sob a influência de potenciais intermoleculares. Atra-

vés do conhecimento das posições e velocidades de todas as partículas em um dado instante t_0 , é possível calcular as forças resultantes atuantes sobre cada partícula, devido às suas interações mútuas, e assim determinar as posições e velocidades em um momento subsequente $t_0 + \delta t$, empregando as equações de movimento de Newton. As novas posições são então empregadas para o cálculo de novas forças, o que por sua vez permite deduzir as posições e velocidades em $t_0 + 2\delta t$. Esse processo é repetido de maneira recursiva, resultando na formação de trajetórias moleculares para todo o sistema^[14].

A quantidade de partículas presentes no sistema a ser simulado é determinada pela natureza do sistema em si, pelas propriedades que se pretende investigar e pelas capacidades computacionais disponíveis, sendo, no entanto, crucial que seja representativa do sistema macroscópico real. Sistemas contendo um número de átomos na ordem de $N \sim 10^3 - 10^6$ podem ser abordados pelos métodos e computadores contemporâneos^[14].

As propriedades de equilíbrio do sistema em análise são deduzidas a partir de médias temporais realizadas ao longo de um intervalo de tempo suficientemente amplo na escala atômica, geralmente situado entre 10^{-11} e 10^{-8} segundos de tempo real. A relação entre o tempo e a trajetória na dinâmica molecular é crucial para entender o comportamento e as propriedades de um sistema molecular em escala atômica ou molecular. Durante uma simulação de dinâmica molecular, as partículas (átomos ou moléculas) são seguidas em incrementos de tempo pequenos, e a trajetória delas é registrada. Isso permite analisar como as posições e velocidades das partículas mudam ao longo do tempo, fornecendo informações valiosas sobre a dinâmica e as propriedades do sistema.^[14]

Uma característica notável do método de MD é a sua profunda interação com estudos experimentais. Geralmente, os resultados das investigações experimentais motivam e direcionam as pesquisas que utilizam a MD. Em contrapartida, os resultados obtidos por meio da dinâmica proporcionam explicações minuciosas em nível microscópico para os fenômenos que são observados experimentalmente^[14].

A técnica de MD abrange uma ampla gama de sistemas, desde os homogêneos, como gases, fluidos supercríticos, líquidos, soluções e misturas, até os sistemas pouco ou nada homogêneos, incluindo interfaces, filmes de Langmuir-Blodgett, biomembranas, polímeros orgânicos e inorgânicos, polissacarídeos, lipídios, proteínas, ácidos nucleicos e seus complexos. Além disso, a MD se estende para o estudo de sistemas como zeólitos, argilas, sólidos cristalinos e amorfo, bem como nanomateriais, entre outras possibilidades^[14].

2.2.1 Interações Moleculares

As simulações de MD têm sido frequentemente aplicadas a sistemas que consideram interações clássicas. Para esse propósito, o sistema em análise deve encontrar-se em estados nos quais os efeitos quânticos possam ser desconsiderados. Isso significa que as energias e massas em questão devem ser significativamente maiores do que aquelas relacionadas aos efeitos quânticos, nos quais as energias são transferidas discretamente, não de maneira contínua. Como exemplo, líquidos ou gases monoatômicos podem ser tratados de maneira clássica quando o comprimento térmico de Broglie (Λ)¹:

$$\Lambda = \left(\frac{2\pi^2 \hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

for muito menor que a distância média entre as partículas ($\sim \rho^{-1/3}$). Aqui, m representa a massa do átomo e ρ a densidade numérica da matéria, refere-se a quantidade de partículas (como átomos, moléculas ou outras entidades fundamentais) por unidade de volume em um dado material.^[13]

Para sistemas moleculares, considera-se que a energia térmica domina sobre a energia quântica da vibração molecular. Em situações com frequências altas, as equações clássicas de movimento não descrevem adequadamente os movimentos, tornando-se necessário incluir formalismos quânticos no modelo potencial que descreve as partículas do sistema. No entanto, para uma ampla gama de aplicações e sistemas, os efeitos quânticos explícitos podem ser negligenciados à temperatura ambiente ou podem ser integrados em uma descrição predominantemente clássica^[15].

Dessa forma, os potenciais de interação molecular efetivos, tipicamente clássicos, são frequentemente derivados a partir de cálculos quânticos e posteriormente ajustados por meio de métodos empiricamente controlados. Esses ajustes visam representar de maneira precisa as interações entre os componentes em uma faixa específica de condições termodinâmicas^[16].

2.2.2 Do Quântico ao Clássico

Os potenciais empregados nas simulações de MD consistem em aproximações ou representações clássicas de potenciais quânticos. Em outras palavras, nenhum efeito de natureza quântica é considerado. Isso significa que nas simulações convencionais de MD, não ocorre rup-

¹A dedução matemática do comprimento térmico de Broglie se encontra em Apêndice.

tura de ligações químicas, não são consideradas interações entre orbitais e a ressonância não é levada em conta, por exemplo. À primeira análise, isso pode parecer surpreendente, uma vez que se reconhece que muitos problemas relativos à dinâmica, estrutura e reatividade das moléculas são significativamente influenciados por suas propriedades quânticas. Por outro lado, é crucial destacar esse ponto de maneira clara e imediata, para posteriormente justificar como diversos resultados experimentais podem ser alcançados por meio de modelos que não incorporam, de forma explícita, as características quânticas da matéria^[14].

Inicialmente, a dinâmica de uma partícula com massa m poderia ser obtida ao resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{x},t) + V(\vec{x},t)\psi(\vec{x},t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{x},t) \quad (2.2)$$

Essa equação nos provê a função de onda $\psi(\vec{x},t)$, que seu módulo quadrado fornece as probabilidades de localizar a partícula em uma dada posição no espaço, representada por \vec{x} , no momento t . No contexto atual, essa equação não pode ser resolvida de maneira eficiente para sistemas contendo milhares de átomos. Quando os potenciais não possuem uma dependência explícita em relação ao tempo, a equação de Schrödinger pode ser dividida em duas partes: a parte que depende do tempo e a parte que se relaciona com o espaço. A função de onda pode ser expressa como $\psi(\vec{x},t) = \varphi(\vec{x})f(t)$ a parcela não relacionada ao tempo da equação de Schrödinger assume a seguinte configuração^[14]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\varphi(\vec{x}) + V(\vec{x})\varphi(\vec{x}) = E\varphi(\vec{x}) \quad (2.3)$$

em que E representa a energia associada a cada solução $\varphi(\vec{x})$ da equação.

Quando se trata de um sistema composto por elétrons e núcleos, a equação de Schrödinger não dependente do tempo pode ser expressa de maneira concisa como:

$$H\Phi = E\Phi \quad (2.4)$$

aqui, Φ representa a função de onda não dependente do tempo para todo o sistema, e o operador Hamiltoniano, em unidades atômicas, é definido como^[13]:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A}\nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.5)$$

Neste operador hamiltoniano, N representa o número de elétrons, M é o número de núcleos, Z_A denota a carga do núcleo A , r_{iA} representa a distância entre núcleos e elétrons, r_{ij} é a distância entre elétrons, R_{AB} a distância entre os núcleos e M_A é a massa atômica dos núcleos^[13].

Uma parcela significativa do custo computacional em um cálculo de dinâmica quântica provém dos graus de liberdade eletrônicos. Felizmente, a função de onda dos núcleos pode ser aproximada utilizando a abordagem de Born-Oppenheimer. Geralmente, os erros associados a essa aproximação são bastante diminutos. No contexto da aproximação de Born-Oppenheimer, a função de onda é dividida em duas partes: a parte nuclear e a parte eletrônica. A função de onda dos elétrons é calculada assumindo que os núcleos têm posições fixas. Paralelamente, os núcleos interagem com um potencial médio gerado pelos elétrons^[13].

Dessa maneira, o Hamiltoniano do sistema pode ser simplificado pela eliminação do termo relacionado à energia cinética dos núcleos (o segundo termo) e da repulsão nuclear (o último termo), que é constante para uma geometria fixa. Adicionar uma constante não impacta as autofunções. Assim, é possível definir um Hamiltoniano puramente eletrônico^[14],

$$H_{ele} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.6)$$

relacionado à equação de Schrödinger que descreve os elétrons.

$$H_{ele} \Phi_{ele} = E_{ele} \Phi_{ele} \quad (2.7)$$

Junto com as restrições derivadas do princípio de exclusão de Pauli (que determina a anti-simetria da função de onda eletrônica), esse conjunto de equações permite a determinação de uma superfície de energia potencial resultante da influência dos elétrons para cada configuração dos núcleos. Essa energia potencial, combinada com a repulsão eletrostática entre os núcleos, compõe a energia potencial total do sistema^[13].

No que se refere aos núcleos, a aproximação de Born-Oppenheimer introduz um novo Hamiltoniano. A componente que envolve a energia cinética dos núcleos é tratada explicitamente. As interações entre os elétrons, bem como entre os núcleos e os elétrons, podem ser obtidas a partir da superfície de energia potencial dos elétrons, a qual é calculada por meio da equação de Schrödinger eletrônica, conforme apresentado nas equações (2.6) e (2.7). Por fim, a

repulsão entre os núcleos é considerada explicitamente, resultando no Hamiltoniano efetivo^[13].

$$H_{nuc} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \left\langle - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.8)$$

O termo subsequente, $\langle H_{ele} \rangle$, está ligado à superfície de energia potencial originada pelos elétrons, considerando os núcleos como fixos e pontuais, como definido nas Equações (2.6) e (2.7). O potencial originado pelos elétrons, juntamente com a repulsão entre os núcleos, permanece constante nesse contexto. Dessa maneira, é possível expressar o Hamiltoniano de maneira simplificada como^[13]:

$$H_{nuc} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \varepsilon_{tot} \quad (2.9)$$

Aqui, ε_{tot} denota a energia total associada à disposição dos núcleos, e pode ser empregada como um potencial para o movimento dos núcleos. Essa energia total pode ser obtida por meio de um cálculo quântico *ab-initio* ou semi-empírico convencional. Com base na superfície de energia potencial gerada pelos elétrons e nas interações repulsivas entre os núcleos, é possível calcular as forças que atuam em cada núcleo. Essas forças são utilizadas para propagar as trajetórias dos núcleos em intervalos de tempo pequenos, nos quais as posições nucleares variam de forma limitada. Dessa forma, a influência dos elétrons não é considerada explicitamente durante a evolução das trajetórias^[14].

Claramente, o estudo da MD de um sistema, ao obter os potenciais através de cálculos de estrutura eletrônica, implica um alto custo computacional, mesmo quando se utiliza a aproximação de Born-Oppenheimer. No entanto, o termo ε_{tot} da equação de Schrödinger para os núcleos (Eq. 2.9) pode ser aproximado por potenciais analíticos clássicos, os quais são convenientes em termos de computação. A parcela da repulsão nuclear é simplesmente um potencial coulombiano. Por sua vez, as superfícies de energia potencial geradas pelos elétrons são aproximadas usando diversas funções, de acordo com o tipo de interação em questão. Todas as interações intra ou intermoleculares podem ser representadas por essas aproximações^[14].

Em virtude disso, a definição dos potenciais clássicos não é independente das características quânticas das interações. Inicialmente, a dinâmica dos núcleos é desacoplada da dinâmica eletrônica com base na aproximação de Born-Oppenheimer. Isso viabiliza a propagação das trajetórias dos núcleos em uma superfície de energia potencial resultante da influência dos elé-

trons. Essa superfície pode ser derivada por meio de cálculos de estrutura eletrônica em cada etapa da trajetória. Na prática, tais cálculos podem ser realizados para grupos restritos de partículas. Após a obtenção das curvas de energia potencial, funções analíticas são adaptadas a essas curvas. Essas curvas servem de base para a criação da superfície de energia potencial resultante da influência dos elétrons em sistemas mais intrincados. Esse procedimento ocorre sem a necessidade de realizar cálculos de estrutura eletrônica. A dinâmica dos núcleos é determinada através da evolução de suas trajetórias nesse potencial aproximado^[13].

Uma variedade de tipos de potenciais analíticos pode ser empregada para representar as interações entre partículas. A escolha desses potenciais é orientada para cada tipo de interação, visando a melhor aproximação da curva verdadeira de energia potencial. Essa seleção leva em consideração os recursos computacionais disponíveis e o tipo específico de fenômeno em observação. Esses potenciais analíticos têm a capacidade de serem aplicados para a propagação das trajetórias dos núcleos, seja de maneira quântica, utilizando a equação de Schrödinger dependente do tempo, ou de maneira clássica, empregando as equações de Newton. Naturalmente, o cálculo das trajetórias utilizando mecânica clássica é consideravelmente mais rápido. Portanto, a escolha entre a simulação por dinâmica molecular clássica e outros métodos depende da natureza do sistema em estudo, das propriedades que se deseja investigar e da precisão necessária nos resultados. Em alguns casos, a simplicidade e eficiência da mecânica clássica são suficientes, enquanto em outros, a inclusão de efeitos quânticos ou outros detalhes mais refinados é essencial para uma compreensão completa do comportamento molecular.^[14]

2.2.3 Campos de Força

Um dos maiores desafios na realização de simulações de dinâmica molecular reside na parametrização dos campos de força. Não é sempre que o ajuste de curvas de energia potencial derivadas de cálculos de estrutura eletrônica de pequenos grupos de moléculas resulta em resultados satisfatórios. A obtenção destes parâmetros pode envolver, por exemplo, a reprodução da curva de compressibilidade relacionada à pressão do gás. É possível realizar simulações com parâmetros grosseiramente estimados e, então, ajustar os parâmetros de Van der Waals até que a curva de compressibilidade seja bem representada. Esse é um processo trabalhoso mesmo para moléculas simples e ainda mais desafiador no caso de moléculas complexas, como as proteínas^[17].

De maneira geral, os parâmetros do potencial efetivo clássico são ajustados para repro-

duzir algumas propriedades estruturais ou termodinâmicas. Isso comumente envolve a entalpia de vaporização e a densidade em casos de líquidos, a energia livre de solvatação para íons em solução, fatores de estrutura obtidos por raios-X para sólidos (como metais, óxidos e sais), ou até mesmo coeficientes de transporte. A qualidade do campo de força depende, é claro, da complexidade do sistema sob investigação. Conseqüentemente, a precisão dos resultados obtidos usando um campo de força está diretamente relacionada a essa complexidade. Por exemplo, é possível alcançar uma reprodução quantitativa de grande parte das propriedades termodinâmicas da água, tanto dinâmicas quanto estruturais, com os modelos desenvolvidos.

Por outro lado, não é realista esperar a mesma precisão na reprodução de parâmetros quantitativos em simulações de proteínas. De maneira talvez surpreendente, contudo, muitos resultados quantitativamente corretos são obtidos mesmo para sistemas de elevada complexidade, inclusive utilizando parâmetros ajustados de maneira qualitativa. De fato, uma característica desses sistemas complexos é que uma parte substancial da dinâmica é governada por fatores coletivos, como o empacotamento das moléculas. Como resultado, os erros associados aos detalhes das interações entre pares de átomos são minimizados^[17].

A escolha dos potenciais de interação intra e intermoleculares representa um passo fundamental na descrição precisa do sistema em análise. Afinal, são esses potenciais que ditarão as forças atuantes em cada partícula e, por conseguinte, determinarão a evolução do sistema ao longo do tempo, gerando as trajetórias a serem analisadas. Para descrever as interações em sistemas moleculares, é geralmente assumido que o potencial entre duas moléculas pode ser expresso como uma soma das interações entre cada par de átomos ou sítios de interação, com essas interações dependendo unicamente da distância que os separa. Nos casos em que os movimentos internos da molécula têm importância, é necessário incorporar ao potencial as interações intramoleculares, relacionadas à deformação da geometria molecular^[18]. Portanto, de forma geral:

$$V_{Total} = \sum V_{Inter} + \sum V_{Intra} \quad (2.10)$$

O termo campo de força é utilizado para descrever o conjunto de parâmetros necessários para representar todas essas interações. Normalmente, os parâmetros não podem ser transferidos entre campos de força devido à utilização de diferentes funcionais de interação e à presença de correlações entre os parâmetros em cada campo de força. Devido ao uso de moléculas e protocolos diferentes em suas parametrizações, é possível que dois campos de força distintos possuam parâmetros diferentes, mas sejam igualmente precisos na descrição de determinadas

propriedades de um mesmo sistema. Portanto, a utilização de parâmetros provenientes de diferentes campos de força pode levar à falta de cancelamento de erros^[18].

Um modelo típico para o potencial intermolecular entre as moléculas i e j consiste na soma das interações entre cada par de átomos dessas moléculas. Isso inclui o potencial de Lennard-Jones, bem como a correspondente às interações eletrostáticas entre cada par de sítios a e b pertencentes às moléculas i e j , respectivamente^[13].

$$V_{ij} = \sum_{a \in i} \sum_{b \in j} V_{ab}(r_{ab}) \quad (2.11)$$

$$V_{ab}(r_{ab}) = 4\varepsilon_{ab} \left[\left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ab}}{r_{ab}} \right)^6 \right] + \frac{q_a q_b}{4\pi\varepsilon_0 r_{ab}} \quad (2.12)$$

em que q_a representa a carga parcial, ε_{aa} e σ_{aa} são os parâmetros de energia e o diâmetro de Lennard-Jones do sítio a , enquanto r_{ab} denota a separação entre os sítios a e b de moléculas diferentes. No potencial de Lennard-Jones, o primeiro termo (r^{-12}) descreve a repulsão em curtas distâncias, enquanto o segundo termo corresponde à contribuição dispersiva de London, onde $V_{ab}(\sigma) = 0$, e ε representa a energia mínima^[13].

As cargas pontuais não podem ser simplesmente transferidas como os termos de Lennard-Jones, sendo geralmente determinadas por meio de cálculos quânticos. Quando se deseja simular estados condensados da matéria, é comum utilizar a base de funções 6-31G*² para obter as cargas parciais. Isso ocorre porque essas funções fornecem cargas que resultam em momentos dipolares maiores do que os valores experimentais em fase gasosa, o que é característico de moléculas polares em fases condensadas. As interações intramoleculares, também referidas como potenciais de ligação, estão relacionadas à descrição das deformações moleculares. Essas interações podem ser categorizadas em várias contribuições, tais como^[19]:

$$V_{intra} = \sum V_{ligacao} + \sum V_{angular} + \sum V_{torcao} \quad (2.13)$$

na equação fornecida, $V_{ligacao}$ corresponde aos estiramentos das ligações químicas, enquanto $V_{angular}$ e V_{torcao} representam, respectivamente, as descrições das deformações angulares e das

²O 6-31G* é um conjunto de base de funções usado em cálculos de estrutura eletrônica na química computacional. Ele consiste em seis funções Gaussianas primitivas para descrever orbitais atômicos, 31 funções de polarização para capturar efeitos de interação eletrônica e funções de difusão (indicadas pelo asterisco) para melhorar a representação de elétrons em regiões de alta densidade. Essa notação descreve a flexibilidade da base de funções e é amplamente utilizada devido ao equilíbrio entre precisão e eficiência computacional.

deformações nos ângulos diedros³.

Além desses, existem outros tipos de potenciais intramoleculares que descrevem diferentes aspectos, como as deformações por saída do plano (diedros impróprios), que ocorrem entre sítios de interação na mesma molécula, separados por pelo menos três ligações. Nestes casos, a forma funcional desses potenciais é semelhante àquela usada entre sítios pertencentes a duas moléculas diferentes, conforme indicado na equação (2.12). Os termos de estiramento e deformação angular são geralmente modelados usando potenciais harmônicos na seguinte forma^[19]:

$$V_{ligacao}(r) = \frac{1}{2}K_r(r - r_0)^2; \quad V_{angular}(\theta) = \frac{1}{2}K_\theta(\theta - \theta_0)^2 \quad (2.14)$$

onde r_0 e θ_0 representam o comprimento e o ângulo de equilíbrio da ligação, respectivamente, e K_r e K_θ são as constantes de força associadas. Essas quantidades podem ser determinadas a partir de medidas espectroscópicas ou cálculos quânticos^[19].

O potencial de torção é contínuo em todo o intervalo de torção $[0 - 2\pi]$ e pode ser descrito por uma expansão em série de Fourier. A forma desse potencial pode ser representada por uma série truncada com apenas um termo ou por uma série com três termos, dependendo de sua forma específica. Essa expansão é frequentemente utilizada em campos de força^[19].

$$V_{torcao}(\phi) = V_0 + \frac{V_1}{2}[1 + \cos(\phi)] + \frac{V_2}{2}[1 + \cos(2\phi)] + \frac{V_3}{2}[1 + \cos(3\phi)] \quad (2.15)$$

onde ϕ representa o valor do ângulo diedro.

Portanto, com base nos funcionais apresentados anteriormente, a expressão para calcular o potencial em cada uma das moléculas do sistema em análise assume a forma geral:

$$V = V^{ligado} + V^{nao-ligado} \quad (2.16)$$

$$V^{ligado} = \sum_{ligacoes} K_r(r-r_0)^2 + \sum_{angulos} K_\theta(\theta-\theta_0)^2 + \frac{1}{2} \sum_{n,diedro} V_n[1 - (-1)^n \cos(\eta\varphi + \gamma_n)] \quad (2.17)$$

$$V^{nao-ligados} = \sum_{i,j} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \quad (2.18)$$

Reconhecer os distintos tipos de átomos e seus conjuntos de parâmetros nos campos

³Ângulos diedros, também chamados de ângulos de torção, são os ângulos que descrevem a rotação em torno de uma ligação simples entre átomos em uma molécula orgânica.

de força descritos na literatura ou em pacotes computacionais é uma habilidade que demanda prática e extrema atenção^[19].

2.2.4 Cálculo das forças de longo alcance

Somas de Ewald

O potencial de interação entre dois sítios ou átomos pertencentes a um par de moléculas é determinado somando um termo que corresponde ao potencial de curto alcance e outro que reflete as interações de longo alcance de natureza Coulombiana. As forças de dispersão podem ser facilmente calculadas a partir das derivadas do potencial de Lennard-Jones, com contribuições de moléculas mais distantes se tornando insignificantes devido ao seu alcance limitado. No entanto, o mesmo não ocorre com as forças eletrostáticas^[20].

Utilizando condições periódicas de contorno, é possível calcular parte das interações eletrostáticas que estariam presentes em um sistema infinito (em vez de infinitamente periódico), utilizando um método desenvolvido por Ewald no início do século passado para calcular forças de longo alcance em sólidos iônicos. No método de Ewald, o termo correspondente às interações de longo alcance converge rapidamente no espaço recíproco, e as transformadas de Fourier são usadas para calcular a energia potencial da interação de uma partícula com suas imagens periódicas^[20].

Atualmente, existem variações do método original de Ewald que podem lidar com sistemas heterogêneos, como interfaces, onde as condições periódicas de contorno são aplicadas em duas dimensões, mas não na terceira (ou seja, na direção normal à interface). Outras variantes, como o método Particle Mesh Ewald (PME), utilizam procedimentos de interpolação por splines⁴ para tratar os termos no espaço recíproco. Devido à sua eficiência notável em termos de precisão e velocidade de processamento, o método PME está disponível em vários pacotes de simulação, tanto comerciais quanto de domínio público. No caso em que as somas de Ewald e suas variações não sejam uma opção viável, é recomendável empregar o método do campo de reação. Este método simplesmente reescala as interações eletrostáticas de longo alcance por uma constante dielétrica, fornecida pelo usuário, que representa a constante dielétrica do material em questão. Se a escolha recair sobre o corte simples das interações em longas distâncias (cut off),

⁴funções matemáticas utilizadas para interpolação ou ajuste de curvas em um conjunto de dados. As splines podem ser usadas em diversas áreas, incluindo gráficos computacionais, análise de dados e processamento de imagem. Elas oferecem uma maneira eficiente e precisa de representar curvas complexas, sendo amplamente empregadas em diversos campos da matemática aplicada e da ciência da computação.

ou talvez seja a única alternativa viável para o sistema em análise, é de fundamental importância aplicar uma função de suavização para o corte (*smooth switching cut off*). Isso evita efeitos indesejados decorrentes da abrupta interrupção das forças eletrostáticas em $r = r_{cutoff}$ ^[20].

3. Materiais e Métodos

O estudo dos REN's tem aumentado gradativamente devido as diversas aplicações na ciência e a sua interação com o ambiente. Para observar a sua interação com meio escolhido, a simulação computacional se torna o viés apropriado para analisar o comportamento dos átomos de REN com as moléculas de oxigênio. Para estudar o movimento e as vibrações dessas moléculas em um sistema termodinâmico, a Dinâmica Molecular Clássica é um método bastante utilizado, por obter uma ótima relação custo-benefício entre resultados e custo computacional. O caso em questão será analisado usando o software GULP, do inglês *General Utility Lattice Program*. O método de Dinâmica Molecular Clássica permite usar sistemas com núcleos atômicos completos evidentes, partículas devidas ou núcleos atômicos acoplados. Por conseguinte, essa técnica é utilizada para análise dos movimentos de átomos em diversas moléculas, líquidos, gases e sólidos. Argumentar a metodologia significa, particularmente, discutir os potenciais de interação, o campo de força e a estrutura cristalina.

3.1 Dinâmica Molecular Clássica

A dinâmica molecular clássica apresenta uma redução significativa no tempo de simulação em relação a outros tipos de dinâmica molecular. O que permite a possibilidade na modelagem de sistemas com tempo e dimensões maiores. Para alcançar essa eficiência, fundamentalmente é ignorado o movimento dos elétrons atrelando-os ao núcleo^[21].

Para calcular a energia do sistema é usado exclusivamente com o posicionamento dos núcleos atômicos. O posicionamento dos núcleos após um intervalo de tempo definido é calculado baseado na lei de movimento newtoniana, solucionando a seguinte equação:

$$\frac{d^2 \vec{x}_i}{dt^2} = \frac{F_{x_i}}{M_i} \quad (3.1)$$

A equação acima representa o movimento de uma massa M_i em uma dimensão x_i , no que resulta na força F_{x_i} nesta dimensão. A solução analítica da equação de movimento para cada partícula i é impraticável devido ao problema de muitos corpos. Portanto, é necessário utilizar métodos numéricos para resolver equações diferenciais. Esses métodos compartilham a discretização da variável independente (o tempo), que será explicada em maior detalhe posteriormente^[22].

Em geral, as forças são atualizadas em passos temporais. Essas forças são calculadas em agrupamentos com a posição e a velocidade das partículas em um tempo t , os quais especificam a posição e velocidade no tempo $t + \Delta t$, posteriormente, com novos valores de coordenada e velocidade, a aceleração é calculada no tempo $t + \Delta t$ e as coordenadas e velocidades são calculadas no tempo $t + 2\Delta t$ ^[22].

A forma clássica e simples de integrar as coordenadas e velocidades do sistema é por meio do uso de séries de Taylor:

$$R(t + \Delta t) = R(t) + \Delta t V(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 A(t) + \frac{1}{6} \Delta t^3 B(t) + \frac{1}{24} \Delta t^4 C(t) + \dots \quad (3.2)$$

$$V(t + \Delta t) = tV(t) + \Delta t A(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 B(t) + \frac{1}{6} \Delta t^3 C(t) + \dots \quad (3.3)$$

$$A(t + \Delta t) = tA(t) + \Delta t B(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 C(t) + \dots \quad (3.4)$$

Em que R , V e A representam, respectivamente, a coordenada, a velocidade e a aceleração no tempo $(t + \Delta t)$. B e C são a terceira e quarta derivadas da posição em relação ao tempo. Para evitar o uso dos termos B e C , uma variedade de algoritmos é utilizada, cada um com suas próprias vantagens e desvantagens características. Entre os mais comuns estão o algoritmo de Verlet, o algoritmo Leap-Frog e o algoritmo de Velocidade de Verlet^[22].

3.2 Campos de Força da Dinâmica Molecular Clássica

A Mecânica Molecular retrata os sistemas moleculares no ponto de vista clássico. Assim, podemos considerar a mecânica clássica como um acréscimo da forma clássica de demonstrar os sistemas químicos com átomos e ligações, e suas interações não-ligantes. A energia potencial das moléculas em relação a coordenadas é expressa como a soma de várias contribuições. Inicialmente, o movimento dos núcleos é descrita como:

$$-\nabla V(R) = M \cdot \frac{d^2 R}{dt^2} \quad (3.5)$$

Sendo $V(R)$ uma energia potencial ou "campo de força", M é uma matriz contendo as informações das massas nucleares e $\frac{d^2R}{dt^2}$ se trata da aceleração nuclear. É sabido que na mecânica molecular clássica, é possível separar a energia potencial em contribuições de interações de valência, termos cruzados e termos de interação não-ligantes ^[21].

$$\nabla E = \sum E_l + \sum E_a + \sum E_t + \sum E_{NL} \quad (3.6)$$

Sendo $\sum E_l$, é a energia em função do comprimento de ligação, $\sum E_a$ é a energia em função do ângulo de ligação, $\sum E_t$ é a energia em função da torção própria dos ângulos, $\sum E_{NL}$ é a energia em função das interações de átomos não-ligantes sendo elas as interações Coulombianas e as de Van de Waals ^[22]. Atualmente existe diversos campos de força disponíveis em códigos abertos e comerciais, do qual neste trabalho usamos o campo de força OpenKIM que se trata de um repositório curado de potenciais interatômicos e análises para simulações moleculares clássicas de materiais de matéria dura e macia. Assim, usando esse campo de força, foi possível analisar todos os lantanídeos tendo em vista os dados do OpenKIM ^[23].

3.2.1 Campo de Força OpenKim e Potencial de Lennard-Jones

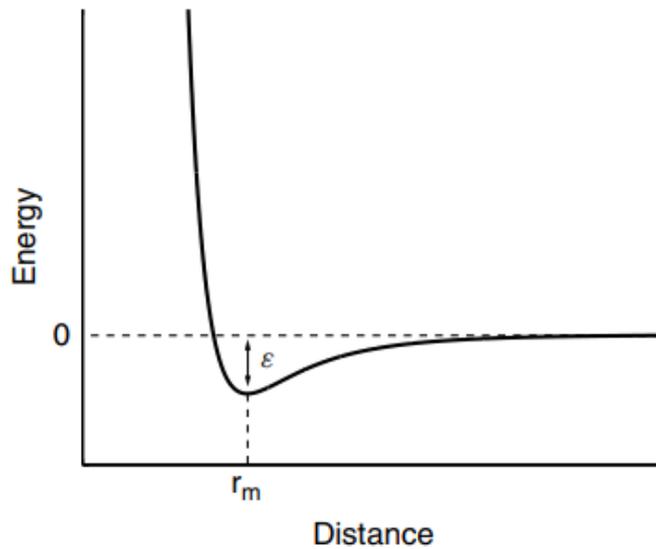
Usando o pacote de dados OpenKim atrelado junto ao GULP, sendo o KIM (Knowledgebase of Interatômica Models) um projeto de código aberto financiado pelo NSF (National Science Foundation) para o desenvolvimento de padrões e melhoria da confiabilidade das simulações moleculares clássicas. Do qual contém modelos interatômicos (potenciais interatômicos e campos de força) cada modelo KIM é instantaneamente submetido a diversos cálculos de materiais e suas propriedades, como estruturas do cristal de equilíbrio, constantes elásticas, energia de formação de defeitos e migração, energias superficiais, espectro de fônon, etc. Com isso, ao usarmos o campo de força OpenKIM no GULP, usando o potencial de átomos não ligados, é o potencial de repulsão de Lennard-Jones ^[23]:

$$E_{LJ}(R) = \sum_{i<j} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^n - \left(\frac{\sigma_{ij}}{R_{ij}} \right)^m \right] \quad (3.7)$$

Em que ϵ representa o poço de potencial e σ é a distância finita na qual o potencial entre as partículas é zero. Esses parâmetros podem ser ajustados para reproduzir dados experimentais ou podem ser derivados de resultados altamente precisos de cálculos de física ou química quântica

quando se trata de pares de partículas diferentes. O termo $\left(\frac{1}{R_{ij}}\right)^n$ descreve a repulsão, enquanto $\left(\frac{1}{R_{ij}}\right)^m$ descreve a atração, sendo $n = 12$ e $m = 6$. Outra forma comumente utilizada é quando $n = 9$ e $m = 6$, a vantagem de usar este modelo é devido ao baixo custo computacional indispensável para a aproximação de energia potencial que resulta das interações em razão de utilizar apenas dois parâmetros.

Figura 3.1: O potencial de Lennard-Jones descrevendo as interações de Van Der Waals.



Fonte: Adaptado de Krumrine, J. [24]

3.3 Método de Criação do Cluster

Nesta etapa teremos o foco nas características iniciais do sistema, o método mais habitual é a criação de um cubo de simulação onde comportam-se N moléculas do sistema. Os parâmetros do cubo são determinadas de tal maneira que a densidade, N/V , assemelha-se a de um sistema real nas circunstâncias termodinâmicas desejadas. Assim, as posições primitivas das partículas no cubo de simulação, são estruturadas de acordo com o posicionamento que as partículas ocupam. Se ρ^* é indicada como a densidade reduzida, ρ é a densidade numérica e V o volume do cubo, a dimensão L da caixa é estabelecido como:

$$\rho^* = \rho\sigma^3 = \frac{N}{V}\sigma^3 = \frac{N}{L^3}\sigma^3 \quad (3.8)$$

sendo ρ uma medida da molécula, exemplificando, diâmetro ou comprimento de ligação.

Esse procedimento envolve definir como lidar com as interações entre as partículas que estão repetidas em diferentes partes da simulação. Quando as forças envolvidas têm um alcance curto, podemos usar o conceito de um limite de distância ou considerar apenas as partículas mais próximas. Por outro lado, em casos onde as forças de interação diminuem lentamente com a distância, como nas interações elétricas, é necessário substituir a interação entre duas partículas por uma força efetiva, que leva em conta as interações entre todas as cópias das partículas em diferentes partes da simulação. Uma técnica comumente utilizada para isso é a soma de Ewald [13].

No entanto, o uso de uma célula de simulação pequena ainda possui algumas restrições. É necessário um número mínimo de partículas, o qual varia para cada propriedade calculada. Por exemplo, apenas propriedades físicas que dependem do cálculo de flutuações espaciais com um comprimento de onda menor do que o tamanho da célula podem ser estudadas. Isso torna a investigação de fenômenos críticos através de simulações computacionais muito complicada. Por outro lado, propriedades relacionadas a flutuações de uma variável microscópica, como o calor específico e outras propriedades termodinâmicas, podem ser determinadas com boa precisão. Além disso, é importante considerar a velocidade dos processos que se deseja estudar e encontrar um equilíbrio entre o tamanho do sistema e o tempo total de simulação, pois o tempo de processamento aumenta com ambos os fatores. O número mínimo de partículas necessário para a simulação pode ser determinado observando a variação de uma propriedade do sistema em relação ao número de partículas. Um número suficiente de partículas será alcançado quando a propriedade calculada se mantiver aproximadamente constante, ou seja, quando as propriedades calculadas se tornarem independentes do tamanho do sistema [13].

A fim de evitar que possíveis contatos indesejados entre moléculas afetem as etapas iniciais de uma simulação, alguns programas de Dinâmica Molecular (MD) exigem um processo de acomodação das moléculas na configuração inicial. Isso é alcançado por meio da minimização da energia de interação entre as moléculas [13].

Minimização de Energia e Equilibração

Antes de iniciar as simulações de Dinâmica Molecular, é necessário realizar a minimização do sistema para eliminar possíveis maus contatos entre os átomos. A minimização de energia, também conhecida como otimização da geometria, é uma técnica utilizada para encontrar um conjunto de coordenadas que resultem na minimização da energia potencial do sistema

em questão. O procedimento básico consiste em percorrer a superfície de potencial na direção em que a energia diminui, levando o sistema a um mínimo de energia local próximo. Através do ajuste das posições atômicas, esse processo permite relaxar as distorções nas ligações químicas, nos ângulos entre as ligações e nos contatos de van der Waals. O sistema minimizado apresentará forças reduzidas em cada átomo e, portanto, servirá como estrutura inicial para iniciar as simulações de Dinâmica Molecular^[25].

Os algoritmos de minimização mais conhecidos são: o método *steepest descent*, o método dos gradientes conjugados e o método de Newton-Raphson. O método do *steepest descent* utiliza a primeira derivada para determinar a direção em direção ao mínimo. Essa técnica é robusta e é usada para minimizar inicialmente uma estrutura que está distante de um ponto de mínimo. Uma minimização mais eficiente pode ser alcançada utilizando-se o algoritmo dos gradientes conjugados ou o método de Newton-Raphson. A técnica de gradientes conjugados utiliza informações das derivadas anteriores para determinar uma direção de busca ótima. Já o método de Newton-Raphson utiliza tanto as primeiras derivadas quanto as segundas derivadas da função. Dessa forma, além de utilizar informações do gradiente, ele também utiliza a curvatura para prever em que direção a função irá mudar ao longo do gradiente^[26].

Após a minimização de energia do sistema, procede-se ao aquecimento gradual do mesmo, até atingir a temperatura desejada, denotada por T_0 . Isso é feito atribuindo velocidades iniciais a todas as partículas, seguindo uma distribuição de Maxwell-Boltzmann^[27].

As condições iniciais de uma simulação de Dinâmica Molecular estão distantes do equilíbrio termodinâmico. Portanto, os primeiros passos de uma simulação de Dinâmica Molecular correspondem ao que é conhecido como período de equilíbrio ou inicialização. Durante essa fase, as propriedades do sistema não permanecem constantes. A duração do período de equilíbrio varia e depende do sistema em estudo. Geralmente, ele é considerado concluído quando o equilíbrio termodinâmico é alcançado. A partir desse ponto, é possível gerar as trajetórias da Dinâmica Molecular e calcular as diferentes propriedades do sistema em questão^[27].

Condições de Contorno Periódicas

Nas simulações de Dinâmica Molecular (DM), os sistemas geralmente contêm de 102 a 106 partículas. Embora seja um número pequeno em comparação com os átomos em sistemas macroscópicos, ainda é significativo. No entanto, devido ao tamanho reduzido, os efeitos de superfície podem se tornar problemáticos. Para contornar esse desafio, é comum utilizar o

que chamamos de "condições periódicas de contorno" ou "fronteiras periódicas" nas simulações de DM. Essa abordagem nos permite obter resultados mais precisos e confiáveis, levando em consideração as propriedades macroscópicas do sistema^[16].

Imagine que colocamos os átomos dentro de uma caixa, que normalmente tem forma cúbica. Essa caixa original é replicada em todas as direções do espaço. Durante a simulação, quando um átomo se move dentro da caixa original, sua imagem correspondente nas caixas replicadas também se move da mesma forma. Se um átomo "sai" da caixa original, sua imagem entra pela face oposta da caixa replicada com a mesma velocidade. Essa técnica nos permite eliminar os efeitos indesejáveis da superfície e considerar que as partículas se comportam como se estivessem no interior do sistema. Dessa forma, garantimos que o número total de átomos na caixa central e em todo o sistema permaneça constante ao longo da simulação^[16].

Em resumo, as condições periódicas de contorno são uma estratégia importante na DM, permitindo que obtenhamos resultados mais representativos e confiáveis, considerando as propriedades macroscópicas do sistema em estudo^[16].

Padrão de Projeção e Raio de Corte

A implementação das condições periódicas de contorno envolve considerar as forças que atuam em cada molécula do sistema devido às outras moléculas presentes. Se um sistema contém N partículas e o potencial é calculado somando as interações entre pares de partículas, então é necessário levar em conta também as interações com as moléculas replicadas nas caixas circundantes. Essa soma de interações resulta em uma série infinita de termos, o que torna sua avaliação prática desafiadora e requer aproximações. No caso das interações de curto alcance, como as interações de van der Waals, onde o potencial é proporcional à sexta potência da distância ($V \propto r^6$), utilizamos um método chamado "convenção da imagem mínima". Esse método surge do uso das condições periódicas de contorno. Nele, limitamos o cálculo das interações considerando apenas as moléculas que estão dentro de uma esfera de corte, geralmente com um raio aproximadamente igual à metade do tamanho da célula de simulação (chamado de L)^[28].

Ao truncar o potencial dentro desse raio de corte, evitamos que as partículas interajam consigo mesmas ou com a mesma partícula mais de uma vez, considerando apenas as interações relevantes. Esse procedimento nos permite obter resultados adequados sem a necessidade de avaliar infinitos termos da soma^[28].

Resumindo, a implementação das condições periódicas de contorno envolve considerar

as interações entre moléculas em um sistema. Para lidar com interações de curto alcance, usamos a convenção da imagem mínima, que nos permite limitar as interações a uma esfera de corte, evitando problemas de interação redundante e tornando o cálculo mais eficiente^[28].

3.3.1 Linha de código para a construção do Cluster Puro

A Figura 3.2 mostra os arquivos de entrada do GULP para geração do cluster de CeN.

Figura 3.2: Código Input do Cluster Puro de CeN.

```

1 full nosymmetry
2
3 ## CeN
4 cell # Progress in Materials Science 58 (2013) 1316-1360
5 5.0220 5.0220 5.0220 90.000 90.000 90.000
6
7 fractional
8 Ce 0.0 0.0 0.0
9 N 1/2 1/2 1/2
10
11 spacegroup
12 225
13
14 supercell 8 4 8
15
16 temperature 300.0 K
17 pressure 1.0 atm
18
19 kim_model
20 LJ_ElliottAkerson_2015_Universal__MO_959249795837_003
21
22 output xyz cen

```

Fonte: O autor.

Vamos explicar brevemente o significado as palavras-chaves presentes na Figura 3.2. Na linha 1, temos as palavras-chave *full* e *nosymmetry* que se trata:

- *Full*: faz com que a palavra-chave *Nosymmetry* produza uma estrutura cristalina completa, em vez de uma célula unitária^[29].
- *Nosymmetry*: desligará a simetria após gerar a célula unitária. Para sistemas não primitivos, a célula unitária final é primitiva^[29].

Nas linhas de 3 a 5, temos os parâmetros de rede da estrutura do REN no qual nesse caso se trata do Nitreto de Cério. Nas linhas 7 a 9, temos a opção "fractional"o que significa:

- *Fractional*: coordenadas internas e cargas para todas as espécies na célula unitária. Do qual as coordenadas internas e suas cargas são 0 para o Cério e 1/2 para o Nitrogênio^[29].

Nas linhas 11 e 12 temos o *"spacegroup"* do qual especifica as informações de simetria do grupo espacial. Do qual o usado neste trabalho foi o 225, referente à estrutura cristalina do Cloreto de Sódio^[29].

Na linha 14 temos a opção *supercell*, do que se trata da expansão à célula da unidade de entrada pelos três fatores conhecidos para criar uma supercélula. Implicando que a simetria é removida da estrutura no momento. As opções xyz especificam a ordem que a lista de átomos é construída ao fazer o loop sobre os índices de supercélula como sendo a primeira letra o laço externo e a última o interno. Tendo o seguinte formato:

- *Supercell* <xyz>: (n células em x) (n células em y) (n células em z)^[29].

Nas linhas 16 e 17 temos alguns parâmetros de entrada pelo usuário que são a Temperatura e Pressão, grandezas importantes para a dinâmica molecular devido ao sistema termodinâmico analisado. Nas linhas 19 e 20 trata-se do campo de força usado que é o OpenKim, mais especificamente o potencial de interação não ligante (O Potencial de Lennard-Jones) que possui uma característica repulsiva para evitar a sobreposição das partículas. Na linha 22 temos as características do arquivo de saída do nosso cluster, do qual a orientação e posição de cada átomo da estrutura cristalina e a quantidade de átomos usados^[29].

Portanto, esse é código base que será replicado para os 15 REN's, criando o cluster para cada um dos lantanídeos e após montado a estrutura cristalina dos Nitretos de Terra-Rara será adicionado uma molécula de oxigênio no eixo y da estrutura cristalina e realizado uma simulação MD clássica nesse cluster com as moléculas de oxigênio adicionado na superfície da estrutura e será analisado a sua interação.

3.4 Etapas De Uma Simulação de Dinâmica Molecular (MD)

Clássica

Com as configurações iniciais bem definidas como a posição e velocidade molecular, se faz necessário determinar as posições e velocidades nas próximas etapas. Sendo feita a solução das equações diferenciais de movimento, que regem o sistema perante o trabalho do potencial de interação entre as partículas. Levando em consideração um sistema isolado, o Hamiltoniano que define o sistema é^[13]:

$$H_N(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N |\vec{p}_i|^2 + V_N(\vec{r}) \quad (3.9)$$

Que se trata de uma constante de movimento, em outras palavras, a soma das energias cinéticas e potencial do sistema é uma constante, e nessa situação, determinadas as posições (r) e as velocidades (ou momento linear) iniciais das partículas, é permitido obter as coordenadas das partículas não importa qual tempo seja, por meio do resultado das equações de movimento newtoniana^[13]:

$$m\ddot{r}_i + \nabla_i V_N(r) = 0 \quad (3.10)$$

Que são as equações diferenciais de segunda ordem acopladas, sendo N o número de partículas do sistema. Para a resolução desse agrupamento de equações é adequadamente obtidas através de métodos de diferenças finitas. Em nosso caso foi escolhido o método das diferenças finitas, de acordo com o algoritmo Verlet – leapfrog, a seguir vamos detalhar como esse método é implementado^[13].

3.4.1 O algoritmo de Verlet e Leap-Frog

Trabalhando exclusivamente com a resultante das forças F_i , atuando na partícula i no instante t em um sistema conservativo, é uma incumbência exclusiva das coordenadas:

$$a_i = \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \ddot{r}_i(t) = \frac{F_i(t)}{m_i} \quad (3.11)$$

Seguindo a descrição clássica dos movimentos de acordo com a mecânica newtoniana, sendo a_i a aceleração da partícula, m_i a massa da partícula e r_i a posição do tempo t . Se tratando do método de Verlet, visto que a posição do centro de massa da partícula i no tempo t é denominado $r_i(t)$, as posições no tempo $t \pm \delta t$ são adquiridas por uma expansão de Taylor em torno de $r_i(t)$ ^[25]:

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \delta t \dot{r}_i(t) + \frac{\delta t^2}{2!} \ddot{r}_i(t) + \frac{\delta t^3}{3!} \dddot{r}_i(t) + O(\delta t^4) \quad (3.12)$$

$$r_i(t - \delta t) = r_i(t) - \delta t \dot{r}_i(t) - \frac{\delta t^2}{2!} \ddot{r}_i(t) - \frac{\delta t^3}{3!} \dddot{r}_i(t) + O(\delta t^4) \quad (3.13)$$

Uma estimativa aproximada para o valor de δt pode ser obtida como sendo inferior a metade do tempo de colisão entre as partículas, seguindo a descrição clássica dos movimentos.

A escolha do valor a ser utilizado deve levar em consideração o princípio de conservação de energia. Portanto, é preferível determinar empiricamente o valor de δt , observando a oscilação da energia em várias iterações com diferentes valores de timestep δt ^[25].

Somando as equações (3.12) e (3.13) e substituindo o termo na equação (3.11), obtemos:

$$r_i(t + \delta t) \cong -r_i(t - \delta t) + 2r_i(t) + \frac{\delta t^2}{m} F_i(t) \quad (3.14)$$

Ainda que a velocidade não apareça explicitamente nas equações que especificam as trajetórias, seu valor é necessário ser conhecido no cálculo da energia cinética. Um pressuposto da velocidade das partículas pode ser adquirida se subtraímos a Eq. (3.13) da (3.12)^[25]:

$$\dot{r}_i(t) \cong \frac{1}{2\delta t} [r_i(t + \delta t) - r_i(t - \delta t)] \quad (3.15)$$

Se faz necessário memória suficiente para armazenamento de $9N$ variáveis que correspondem as posições, velocidades e acelerações determinadas em três dimensões. Para inicializar o algoritmo, se faz necessário os dados de posições e velocidades em duas etapas sem interrupções. Habitualmente, as posições e velocidades iniciais são concedidas de acordo com uma distribuição determinada, e são desconhecidas as posições e velocidades em instantes rapidamente menores ou maiores, porém, se r e v no instante t , a medida de x no instante $t + \delta t$ podendo ser obtido pela seguinte equação^[16]:

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 a(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 b(t) \quad (3.16)$$

Realizando o truncamento:

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 f(t) \quad (3.17)$$

Considerando que $f(t)$ é a força atuando sobre a partícula (considerando se a massa for unitária). Logo, a velocidade e aceleração é calculada da seguinte maneira:

$$v(t + \delta t) = v(t) + \delta t a(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 b(t) + \dots \quad (3.18)$$

$$a(t + \delta t) = a(t) + \delta t b(t) + \dots \quad (3.19)$$

Em que v é a velocidade (derivada temporal de primeira ordem), a é a aceleração (segunda deri-

vada), b é a terceira derivada. Tendo em vista o algoritmo Verlet e seu funcionamento, o estudo se fez necessário de um método de integração modificado do Verlet, que denominamos de Leap – Frog. Sendo este um método usual para integração de equações diferenciais de movimento, tendo as mesmas propriedades que o Verlet, porém possuindo uma maior precisão. No algoritmo Leap – Frog, o método Verlet foi reestruturado e a velocidade é calculada explicitamente, amplificando a precisão numérica adquirida com o método Verlet, que se trata da ordem de δt^2 . As velocidades são medidas na metade do intervalo de tempo $(\delta t^2)^{[13]}$. Logo

$$v\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = v\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + \delta t \cdot a(t) \quad (3.20)$$

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t v\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) \quad (3.21)$$

Em um tempo t , calculamos a velocidade da seguinte maneira:

$$v(t) = \frac{1}{2} \left[v\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + v\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) \right] \quad (3.22)$$

3.4.2 Linha de Código Para Construção da MD dos REN's Puro

Nesta etapa a Dinâmica Molecular Clássica será efetuado o cálculo das trajetórias, velocidades, energia cinética, energia potencial e sua temperatura a partir dos clusters obtidos anteriormente. Como base para o entendimento das linhas de programação dessa MD, o Nitreto de Cério foi o escolhido para entender como um todo para a sua aplicação nos 15 lantanídeos escolhidos para essa pesquisa.

O primeiro passo é a criação das linhas de entrada e o uso de “Keywords” e “Options” específicos do software GULP para a obtenção dos resultados fisicamente aceitáveis. De acordo com a figura abaixo:

Na linha 1 temos as “Keywords” usadas para que a programação seja executada, as quais são disponibilizados pelo GULP, abaixo a explicação de cada uma das “Keywords”^[29]:

- *Md*: indica que uma execução de dinâmica molecular deverá ser iniciada;
- *Comp*: define sinalizadores para o aprimoramento constante da pressão;
- *Single*: específico para calcular somente a energia;
- *Full*: faz com que a palavra-chave Nosymmetry produza uma estrutura cristalina com-

Figura 3.3: Código Input da MD Pura de CeN.

```

1 md comp single full nosymmetry
2
3 ensemble          npt
4
5 temperature 300.0 K
6 pressure      1.0 atm
7
8 integrator      leapfrog verlet
9 equilibration  3.0 ps
10 production    10.0 ps
11 timestep       1.0 fs
12 sample        10.0 fs
13 write         10.0 fs
14
15 kim_model
16 LJ_ElliottAkerson_2015_Universal__MO_959249795837_003
17
18 output movie xyz cen
19
20 cartesian
21 Ce  -18.832500  -8.788500  -18.832500
22 Ce  -18.832500  -8.788500  -13.810500
23 Ce  -18.832500  -8.788500  -8.788500

```

Fonte: O autor.

pleta, em vez da célula unitária;

- *Nosymmetry*: desligará a simetria após gerar a célula unitária. Para sistemas não primitivos, a célula unitária final é primitiva.

Na linha 3, trata-se do ensemble. Sua definição está relacionada no decorrer da simulação, onde algumas propriedades macroscópicas podem ser mantidas constantes em agrupamentos como NpT, NVT ou NVE. Sendo N o número de partículas no sistema, p a pressão, V o volume e T a temperatura. Um "ensemble" é um conjunto extenso de cópias de um sistema de interesse, onde cada cópia tem diferentes atribuições de coordenadas e momento às partículas. Em outras palavras, o "ensemble" consiste em múltiplas instâncias do mesmo sistema, cada uma com suas próprias variações nas propriedades das partículas. Dessa forma, cada réplica do sistema ocupa uma região do espaço de fases^[13]. Se o sistema for ergódico (ou seja, se, após um tempo suficientemente longo, cada réplica do sistema passar por todas as regiões do espaço de fases onde a densidade de probabilidade não é zero), as funções termodinâmicas, que são definidas pela média temporal, podem ser substituídas de forma mais conveniente pelas médias de ensemble, de acordo com Gibbs^[13].

Neste trabalho, o ensemble escolhido foi o NpT, que mantém a pressão e temperatura fixas enquanto o volume do sistema flutua, além disso, fixando-se a pressão e temperatura, emula-se as condições atmosféricas. Este conjunto de técnicas pode ser utilizado para investi-

gar diversas mudanças estruturais em sólidos cristalinos, estudar comportamentos de fluídos em altas pressões e temperaturas (fluido supercrítico), estudar materiais extremamente frios (fluido superfrío) e investigar transições vítreas. Além disso, é útil em uma ampla variedade de situações experimentais no campo da química. Essas técnicas são especialmente úteis na preparação e na estabilização térmica do sistema, permitindo estudos mais aprofundados^[30], como estão descritas nas linhas 5 e 6 do algoritmo escrito.

Nas linhas 8 a 13 temos o que chamamos de “Options”, funções necessárias para o andamento da dinâmica molecular:

- *Integrator*: especifica o algoritmo de integração a ser aplicado em dinâmica molecular com o método Leapfrog Verlet.
- *Equilibration*: Este tempo de simulação é usado para equilibrar as distribuições cinéticas e potenciais de energia antes da fase de produção da dinâmica molecular que será executada. Essa etapa é usada para ajustar o sistema em estudo para que ele alcance um estado de equilíbrio antes de iniciar as simulações. Os parâmetros físicos nessa etapa podem incluir a temperatura inicial, pressão, tempo de equilibração e outros detalhes específicos para o sistema.
- *Production*: Este tempo de simulação é determinado para coletar dados de produção a serem posteriormente analisados. Essa é a etapa principal da simulação, onde os dados são coletados para análise. Aqui, os parâmetros físicos envolvem a temperatura, pressão, volume e condições de contorno periódicas, que devem ser definidos para descrever as condições em que o sistema evolui ao longo do tempo.
- *Timestep*: Este texto especifica o valor de etapa de tempo necessário para a integração em uma simulação dinâmica molecular. Esse valor deve ser fornecido antes da execução da MD. É o intervalo de tempo usado para avançar as equações de movimento no tempo durante a simulação. Esse valor influencia a precisão e a eficiência da simulação, onde passos menores podem fornecer resultados mais precisos, mas também aumentam o tempo computacional.
- *Sample*: Controla a frequência com que as propriedades moleculares devem ser amostradas durante a execução dinâmica e a saída para o canal padrão de saída. As propriedades médias também são calculadas com base nessas amostras. Refere-se à frequência com

que os dados são registrados durante a simulação de produção. A amostragem adequada é essencial para obter dados representativos e significativos das propriedades em estudo.

- *Write*: Determina com que frequência o programa deve gravar no arquivo de saída do dynamics molecular durante a fase de produção da execução, para análise subsequente. Nesse contexto, está relacionado à frequência com que os resultados são gravados em arquivos de saída durante a simulação, permitindo que os dados sejam armazenados para posterior análise. É importante definir a frequência de escrita de forma a balancear o volume de dados gerados com a eficiência de armazenamento.

Nas linhas 15 e 16, se trata sobre o pacote de campo de força OpenKIM:

- *Kim model*: Esta opção permite ao usuário selecionar modelos do projeto OpenKIM para uso com o GULP.

Na linha 20, temos:

- *Cartesian*: Esta opção permite especificar as coordenadas cartesianas e cargas para todas as espécies. Pode-se fornecer o número atômico ou o símbolo seguido pelo tipo de espécie. Caso o tipo de espécie não seja fornecido, é assumido como um núcleo.

Logo após a linha 20, temos as coordenadas de cada elemento que compõe a estrutura cristalina do REN. Este algoritmo será repetido para os 15 elementos que compõem a classe dos lantanídeos. Chamamos a dinâmica molecular com apenas a presença de nitretos de terras-raras de dinâmica molecular de cluster puro. Com uma estrutura cristalina de 1024 átomos de Cério e 1024 átomos de Nitrogênio, temos um total de 2048 átomos para esta simulação de Dinâmica Molecular (MD) para o cluster 848. O mesmo procedimento foi aplicado ao cluster 10510, o que resultou em uma estrutura contendo 4000 átomos, sendo 2000 de RE e 2000 de Nitrogênio. Isso resultou em um aumento no tempo e no custo computacional da dinâmica molecular.

3.4.3 Linha de código para a construção da MD dos REN's com O_2

Em comparação com o algoritmo da Figura 3.3, a única diferença é a presença de uma molécula de oxigênio, que estará presente na opção "cartesian" nas linhas 21 e 22 com valores 0.00 na primeira coluna (eixo x), 13.00 e 14.40 na segunda coluna (eixo y) e 0.00 na terceira coluna (eixo z), conforme demonstrado na figura abaixo:

Figura 3.4: Parte do código Input da MD de Nitreto de Cério (CeN) com a presença de O_2 .

```

15 kim_model
16 LJ_ElliottAkerson_2015_Universal__MO_959249795837_003
17
18 output movie xyz cen
19
20 cartesian
21 O      00.000000    13.000000    00.000000
22 O      00.000000    14.400000    00.000000
23 Ce    -18.832500    -8.788500    -18.832500
24 Ce    -18.832500    -8.788500    -13.810500
25 Ce    -18.832500    -8.788500    -8.788500
26 Ce    -18.832500    -8.788500    -3.766500

```

Fonte: O autor.

Utilizando o software XMakeMol, foi possível encontrar as coordenadas no eixo Y da estrutura cristalina para posicionar o O_2 no centro da estrutura REN.

4. Resultados e Discussões

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos para os parâmetros físicos analisados da interação dos REN com moléculas de oxigênio em uma estrutura cristalina, e seu comportamento durante e após a interação desses átomos. A partir do método escolhido, foram obtidos vários resultados dos quinze REN a partir de diversos tamanhos do cluster e a forma da estrutura cristalina dos Nitretos de Terra-Rara.

Seguem os resultados obtidos desde o cluster puro (presença de apenas Nitrogênio e o Terra-rara) até as interações das moléculas de oxigênio na estrutura cristalina de acordo com a variação do cluster. Inicialmente, com uma dinâmica molecular (MD) pura (Nitrogênio e RE) de cluster <848> (denominado <xyz>, retrata 8 células na direção x, 4 na direção y e 8 na z) e uma MD com a presença de O_2 com o mesmo cluster, com aproximadamente 2048 átomos, sendo 1024 de Nitrogênio e 1024 do terra-rara definido. Com o algoritmo de saída foi possível gerar o cluster 848 no software GULP para o REN e os dados obtidos foram convertidos em imagem usando o software XmakeMol. Além da análise em um cluster <10510> (denominado <xyz>, retrata 10 células na direção x, 5 na direção y e 10 na z) e uma MD pura e uma MD com O_2 , tendo o cluster <10510> com a presença de 4000 átomos, sendo 2000 de Nitrogênio e 2000 de terras-raras, feito o mesmos passos com GULP e XmakeMol.

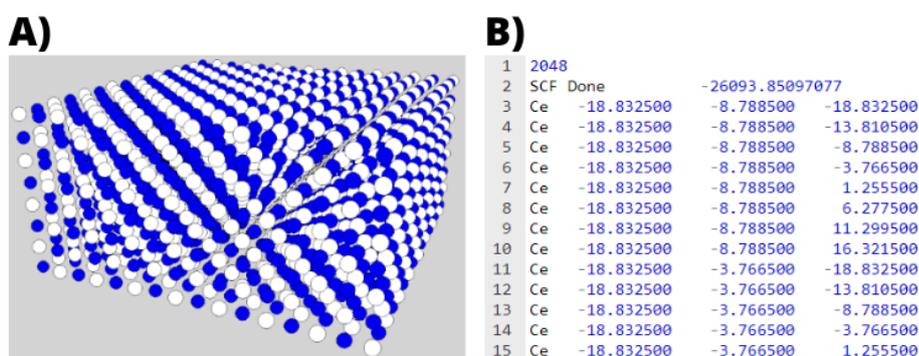
4.1 Criação do Cluster

4.1.1 Cluster <848>

Inicialmente, a ideia foi trabalhada com um cluster de supercélula <848> (8 células unitárias no eixo x, 4 no eixo y e 8 no eixo z), utilizando uma quantidade de 2048 átomos, sendo 1024 de terras-raras (RE) e 1024 de nitrogênio, com uma temperatura de 300 K (temperatura ambiente) e pressão de 1 atm (pressão atmosférica ao nível do mar). O potencial intermolecular entre os átomos de nitrogênio e terras-raras foi aplicado através do potencial de Lennard-Jones do campo

de força OpenKIM. As coordenadas de cada átomo foram obtidas por meio da minimização das energias utilizando o software GULP. Com os dados obtidos, utilizamos o software XmakeMol para visualizar a formação da estrutura cristalina do REN escolhido. Na figura abaixo, podemos observar a estrutura cristalina do CeN, em que as esferas brancas representam as terras-raras, as esferas azuis representam o nitrogênio e, mais adiante, as esferas vermelhas representarão os átomos de oxigênio, além do seu algoritmo output inicial com as coordenadas de cada átomo no cluster.

Figura 4.1: Representação da estrutura cristalina CeN em um cluster <848>. A figura A), ilustra o cluster 848 e a figura B) representa o algoritmo output inicial das coordenadas dos átomos de RE e Nitrogênio. Cores: azul - N; branca - RE.



Fonte: O autor.

Este processo foi repetido para os outros lantanídeos da tabela periódica, adicionando o nitrogênio, sendo estes os elementos químicos usados:

- CeN - Nitreto de Cério;
- LaN - Nitreto de Lantânio;
- PrN - Nitreto de Praseodímio;
- NdN - Nitreto de Neodímio;
- PmN - Nitreto de Promécio;
- SmN - Nitreto de Samário;
- EuN - Nitreto de Európio;
- GdN - Nitreto de Gadolínio;

- TbN - Nitreto de Térbio;
- DyN - Nitreto de Disprósio;
- HoN - Nitreto de Hólmio;
- ErN - Nitreto de Érbio;
- TmN - Nitreto de Túlio;
- YbN - Nitreto de Itérbio;
- LuN - Nitreto de Lutécio.

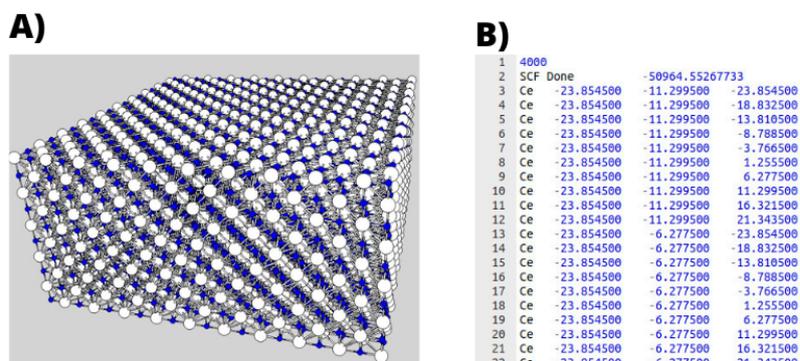
Porém, ao aplicar a Dinâmica Molecular a este cluster, algumas falhas surgiram no sistema termodinâmico. Este problema será abordado com mais detalhes posteriormente. Com a intenção de solucionar essa questão, o aumento do tamanho do cluster apresenta algumas vantagens significativas, tais como: maior representatividade, estabilidade do sistema e melhor convergência, o que torna os resultados mais confiáveis e robustos^[31].

4.1.2 Cluster $\langle 10510 \rangle$

Neste cluster, as variáveis como temperatura e pressão permaneceram, sendo alterados apenas os valores da opção "supercell", que determina o tamanho do cluster, de $\langle 848 \rangle$ para $\langle 10510 \rangle$ (10 células unitárias na direção x, 5 na direção y e 5 na direção z), resultando em um total de 4000 átomos, sendo 2000 de terras-raras (RE) e 2000 de nitrogênio. O potencial intermolecular Lennard-Jones em conjunto com o campo de força OpenKIM permaneceram os mesmos. O processo foi realizado novamente no software GULP para obter as coordenadas de cada átomo aplicado. Utilizamos o XmakeMol para observar a formação da estrutura cristalina na "caixa de simulação". Semelhante a (Figura 4.1), podemos observar a estrutura cristalina de CeN e seu algoritmo output inicial em um cluster $\langle 10510 \rangle$.

Logo, podemos observar um cluster maior e mais robusto, o que torna a representação mais realista e próxima das condições do mundo real. Entretanto, resulta em um tempo de simulação mais prolongado.

Figura 4.2: Representação da estrutura cristalina CeN em um cluster <10510>. A figura A), ilustra o cluster <10510> e a figura B) representa o algoritmo output inicial das coordenadas dos átomos de RE e Nitrogênio. Cores: azul - N; branca - RE.



Fonte: O autor.

4.2 Otimização dos Clusters Puros

Tendo os parâmetros de rede de cada um dos REN's, torna-se necessário passar por um processo de otimização geométrica, conhecido como relaxação estrutural. Esse processo envolve ajustar as posições atômicas do cluster de modo a encontrar a configuração de menor energia possível para a estrutura, de acordo com o potencial interatômico. No nosso caso, utilizamos o potencial Lennard-Jones do pacote OpenKIM. Na figura abaixo, podemos observar o algoritmo "input" utilizado para a otimização do cluster puro de CeN, sendo replicado para o restante dos nitretos de terras-raras, com a alteração apenas dos parâmetros de rede inicial de cada estrutura cristalina.

Figura 4.3: Algoritmo Input para Otimização do Cluster Puro de CeN.

```

1 compare comp full nosymmetry optimise phonon property static_first thermalconductivity
2
3 ## CeN
4 cell # Progress in Materials Science 58 (2013) 1316-1360
5 5.0220 5.0220 5.0220 90.000 90.000 90.000
6
7 frac
8 Ce 0.0 0.0 0.0
9 N 1/2 1/2 1/2
10 N 1/2 1/2 1/2
11
12 space
13 225
14
15 observables
16 freq 3
17 1 0.0
18 2 0.0
19 3 0.0
20 sdlc 3
21 1 1 7.01
22 2 2 7.01
23 3 3 7.01
24 end
25
26 temperature 300.0 K
27 pressure 1.0 atm
28
29 #shrink 10 10 10
30
31 kim_model
32 LJ_ElliottAkerson_2015_Universal__MO_959249795837_003

```

Fonte: O autor.

Analisando cada passo da entrada fornecida^[29]:

- 1 - *compare*: Comando para comparar as simulações com diferentes modelos.
- 2 - *comp*: Define as condições de simulação como constante de célula (c), número de átomos (n), pressão (p) e a temperatura (T). Neste caso, estamos usando a simulação em condições constantes de pressão e temperatura.
- 3 - *full*: Especifica que será realizada uma otimização completa (full optimization) de energia.
- 4 - *nosymmetry*: Indica que não haverá uso de simetria durante a otimização.
- 5 - *optimise*: Inicia o processo de otimização da estrutura do cluster.
- 6 - *phonon*: Realiza cálculos dos modos vibracionais (frequências) para a estrutura otimizada.
- 7 - *property*: Permite a realização de cálculos de propriedades específicas.
- 8 - *static first*: Especifica que a otimização das coordenadas atômicas será feita antes de realizar cálculos estáticos.
- 9 - *thermalconductivity*: Realiza cálculos da condutividade térmica do material.

Definição da estrutura do cluster CeN

- 1 - *cell*: Define a célula unitária do cluster com três parâmetros de arestas (a, b, c) e três ângulos (α , β , γ).
- 2 - 5.0220 5.0220 5.0220 90.000 90.000 90.000: Valores numéricos dos parâmetros de rede (a, b, c) e ângulos (α , β , γ) da célula unitária.
- 3 - *frac*: Indica que as coordenadas atômicas serão fornecidas em frações fracionárias.
- 4 - Coordenadas atômicas dos átomos Ce e N dentro da célula unitária (x, y, z) em frações fracionárias. Neste caso, Ce está localizado no ponto (0.0, 0.0, 0.0), enquanto N está localizado no ponto (1/2, 1/2, 1/2) e também no ponto (1/2, 1/2, 1/2).
- 5 - *space*: Código numérico que define o tipo de grupo espacial (espaço cristalino) utilizado na simulação.
- 6 - 225: Código numérico específico para o grupo espacial desejado.
- 7 - *observables*: Inicia a seção para cálculo de observáveis, como frequências vibracionais.
- 8 - *freq 3*: Define que serão calculados os três modos vibracionais mais baixos (frequências).
- 9 - Lista das frequências desejadas e seus respectivos valores (0.0 neste caso, pois é uma simulação estática).
- 10 - *sdlc 3*: Define que serão calculadas as três expansões térmicas isotrópicas.
- 11 - Lista das expansões térmicas desejadas e seus respectivos valores (7.01 neste caso).
- 12 - *end*: finaliza a seção de cálculos de observáveis.

As condições termodinâmicas aplicadas para a simulação são de temperatura de 300 K e pressão de 1 atm. Na linha 31 da Figura 4.3, o potencial de interação a ser utilizado na simulação é especificado, sendo neste caso o modelo da linha 32. Após o início e término da simulação, os dados que nos interessam serão apenas a comparação inicial e final da estrutura cristalina após a otimização, esse processo foi repetido para o restante dos nitretos de terras-raras. A Figura (4.4) mostra a parte do algoritmo de saída do nitreto de cério que será importante para a análise.

Figura 4.4: Parte do algoritmo output de otimização do CeN.

```

1 Comparison of initial and final structures :
2
3 -----
4 Parameter Initial value Final value Difference Units Percent
5 -----
6 Volume 126.657271 166.831591 40.174320 Angs**3 31.72
7 a 5.022000 5.505027 0.483027 Angstroms 9.62
8 b 5.022000 5.505027 0.483027 Angstroms 9.62
9 c 5.022000 5.505027 0.483027 Angstroms 9.62
10 alpha 90.000000 90.000000 0.000000 Degrees 0.00
11 beta 90.000000 90.000000 0.000000 Degrees 0.00
12 gamma 90.000000 90.000000 0.000000 Degrees 0.00
13 1 x 0.000000 0.000000 0.000000 Fractional 0.00
14 1 y 0.000000 0.000000 0.000000 Fractional 0.00
15 1 z 0.000000 0.000000 0.000000 Fractional 0.00
16 2 x 0.000000 0.000000 0.000000 Fractional 0.00
17 2 y 0.500000 0.500000 0.000000 Fractional 0.00
18 2 z 0.500000 0.500000 0.000000 Fractional 0.00
19 3 x 0.500000 0.500000 0.000000 Fractional 0.00
20 3 y 0.000000 0.000000 0.000000 Fractional 0.00
21 3 z 0.500000 0.500000 0.000000 Fractional 0.00
22 4 x 0.500000 0.500000 0.000000 Fractional 0.00
23 4 y 0.500000 0.500000 0.000000 Fractional 0.00
24 4 z 0.000000 0.000000 0.000000 Fractional 0.00
25 5 x 0.500000 0.500000 0.000000 Fractional 0.00
26 5 y 0.500000 0.500000 0.000000 Fractional 0.00
27 5 z 0.500000 0.500000 0.000000 Fractional 0.00
28 6 x 0.500000 0.500000 0.000000 Fractional 0.00
29 6 y 0.000000 0.000000 0.000000 Fractional 0.00
30 6 z 0.000000 0.000000 0.000000 Fractional 0.00
31 7 x 0.000000 0.000000 0.000000 Fractional 0.00
32 7 y 0.500000 0.500000 0.000000 Fractional 0.00
33 7 z 0.000000 0.000000 0.000000 Fractional 0.00
34 8 x 0.000000 0.000000 0.000000 Fractional 0.00
35 8 y 0.000000 0.000000 0.000000 Fractional 0.00
36 8 z 0.500000 0.500000 0.000000 Fractional 0.00
37 -----

```

Fonte: O autor.

Os dados apresentados comparam os parâmetros iniciais e finais de um cluster de CeN após otimização no software GULP. O volume do cluster inicial era de 126,657271 Angstroms cúbico, e após a otimização, o volume aumentou para 166,831591 Angstrom cúbico, representando uma diferença de 40,174320 Angstrom cúbico, o que corresponde a um aumento de 31,72%. Os lados da célula unitária (a, b, c) iniciais eram iguais, com o valor de 5,022000 Angstroms. Após a otimização, todos os lados aumentaram em 0,483027 Angstroms, resultando em um valor final de 5,505027 Angstroms para cada lado. Esse aumento é de 9,62% em relação ao valor inicial. Os ângulos entre os lados (alpha, beta, gamma) da célula unitária permaneceram inalterados após a otimização, mantendo todos os ângulos em 90°. As coordenadas fracionárias dos átomos em relação a célula unitária não sofreram alterações após a otimização.

A análise dos resultados obtidos após a otimização é essencial para entender as mudanças na estrutura do cluster. O aumento no volume do cluster e nos lados da célula unitária pode indicar uma relaxação da estrutura, onde os átomos se reorganizam para uma configuração mais estável. Isso pode ocorrer devido a interações mais favoráveis entre os átomos após a otimização, resultando em uma configuração de menor energia^[32].

A porcentagem de aumento do volume (31,72%) e dos lados da célula unitária (9,62%) são valores importantes para avaliar a magnitude das mudanças estruturais. No contexto de uma

dinâmica molecular estável, essas mudanças podem ser vantajosas, pois indicam uma estrutura mais relaxada e, potencialmente, mais próxima de uma configuração de energia mínima, mostrando a efetividade do campo de força Lennard-Jones OpenKIM. O percentual relativamente baixo de mudança após a otimização é um bom indicativo de que os resultados da simulação estão próximos dos valores experimentais e de que o modelo de interação atômica utilizado na dinâmica molecular pode ser confiável para o estudo da estrutura e propriedades do cluster em questão. Abaixo temos a Tabela (4.1) com o percentual de mudança após a otimização de cada um dos nitretos de terras-raras.

Tabela 4.1: Percentual de mudança dos REN's após a otimização do clusters puros.

REN	PERCENTUAL	REN	PERCENTUAL
LaN	5,10%	Tbn	6,87%
CeN	9,62%	DyN	6,33%
PrN	6,43%	HoN	6,98%
NdN	5,40%	ErN	6,11%
PmN	6,18%	TmN	7,41%
SmN	5,92%	YbN	6,12%
EuN	6,24%	LuN	7,17%
GdN	6,81%	-	-

Fonte: O autor.

Logo, temos o percentual de mudança de cada um dos nitretos de terras-raras, todos com um percentual abaixo de 10% de alteração após a otimização, reafirmando a efetividade do pacote OpenKIM para uso de campos de força intermolecular. O próximo passo é realizar a simulação computacional Dinâmica Molecular Clássica para os clusters <848> e <10510> puros e oxidados.

4.3 MD Clássica dos Clusters Puros - Sucesso e Falhas

Aplicando o método computacional aos clusters escolhidos e otimizados, obtivemos alguns acertos e erros durante a simulação de dinâmica molecular, os quais serão abordados nesta seção. O erro surgiu inicialmente no cluster puro <848>. Para resolver essa questão, criamos o cluster puro <10510>.

4.3.1 Cluster <848> Puro

Com as coordenadas adquiridas adicionamos ao algoritmo input para dinâmica molecular clássica, abaixo da opção *cartesian* de acordo com a Figura (3.3). Assim, foi possível gerar a MD pura (dinâmica molecular com apenas a presença do REN). O sucesso da dinâmica molecular ocorre quando o algoritmo output chega no seguinte passo da programação:

Figura 4.5: Passos finais do algoritmo output da MD do CeN do cluster <848> puro.

```

9985      Total energy      (eV) = -49424.717434      -49421.483306
9986      Temperature      (K) =      298.841543      299.994786
9987      ** Time :      10.00000 ps :
9988      Properties:
9989      Kinetic energy      (eV) =      79.318199      79.338469
9990      Potential energy   (eV) = -49492.082802      -49500.813057
9991      Total energy      (eV) = -49412.764603      -49421.474588
9992      Temperature      (K) =      299.918064      299.994709
9993
9994      Peak dynamic memory used =      144.51 MB
9995
9996
9997      Timing analysis for GULP :
9998
9999      -----
10000     Task / Subroutine                                     Time (Seconds)
10001     -----
10002     Calculation of OpenKIM energy and derivatives          1261.5847
10003     Calculation of matrix inversion                        0.0117
10004     Molecular dynamics - update of geometry                0.1378
10005     Molecular dynamics - predictor                         0.0830
10006     Molecular dynamics - corrector                         2.2362
10007     Molecular dynamics - velocity correction               0.6633
10008     -----
10009     Total CPU time                                         1269.0151
10010     -----

```

Fonte: O autor.

Usando um período de tempo de produção de $0.01ps$ à $10.0ps$ a cada variação de tempo são calculados a energia cinética, energia potencial, energia total e temperatura, além da média de cada uma das grandezas físicas^[33]. Porém, um erro foi encontrado na simulação de dinâmica molecular clássica de alguns elementos químicos no cluster puro (ausência de O_2 , e apenas a existência de REN's) <848>. Os elementos com falha na simulação são: Nitreto de Európio (EuN) e Nitreto de Itérbio (YbN); A mensagem do erro encontrada nas duas MD's é a seguinte:

Figura 4.6: Mensagem de erro no final das MD's de EuN e YbN no cluster <848> puro.

```

!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
!! ERROR : temperature has exceeded maximum allowed set by mdmaxtemp
!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

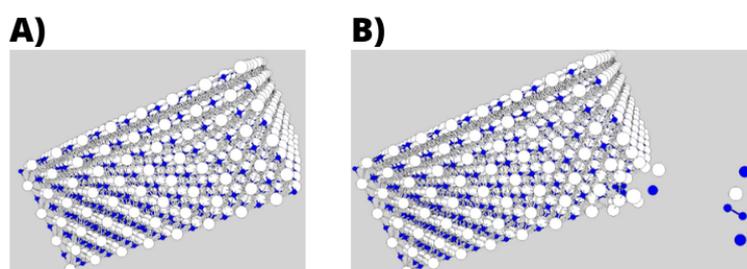
```

Fonte: O autor.

po termo *ERROR: temperature has exceeded maximum allowed set by mdmaxtemp* indica que ocorreu um erro na simulação de dinâmica molecular no software GULP devido à temperatura do sistema ter ultrapassado o valor máximo permitido pelo parâmetro "mdmaxtemp"^[29].

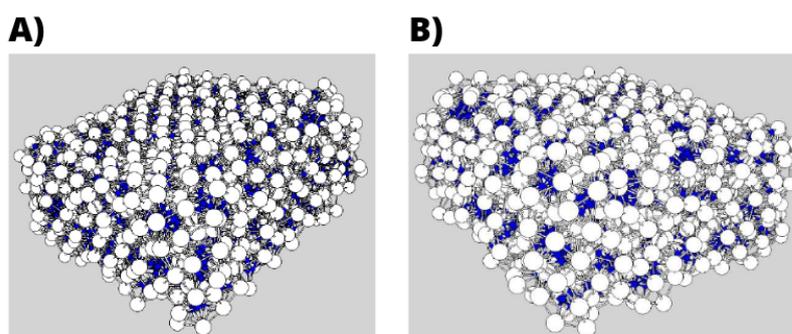
O parâmetro "mdmaxtemp" é usado para limitar a temperatura máxima permitida durante a simulação, geralmente para evitar resultados não físicos ou instabilidades numéricas. Quando a temperatura do sistema ultrapassa esse limite, o software emite essa mensagem de erro para indicar que a simulação foi interrompida devido a essa violação^[29]. Observando a estrutura cristalina através do arquivo ".xyz", que contém as coordenadas de cada molécula na rede cristalina, utilizando o software Xmakemol, podemos observar como a estrutura se comportou durante a simulação, desde o início até o fim da Dinâmica Molecular (MD) do EuN e YbN, conforme ilustrado nas figuras abaixo:

Figura 4.7: Representação da estrutura cristalina EuN em um cluster <848> puro. A figura A), ilustra a parte inicial da MD e a figura B) representa a parte final da MD. Cores: azul-N; branca-RE.



Fonte: O autor.

Figura 4.8: Representação da estrutura cristalina YbN em um cluster <848> puro. A figura A), ilustra a parte inicial da MD e a figura B) representa a parte final da MD. Cores: azul-N; branca-RE.



Fonte: O autor.

Logo, é possível tirar conclusões dessas simulações, observando que na Dinâmica Molecular do EuN (Nitreto de Európio) Figura (4.7), ocorreu uma quebra da estrutura cristalina ao final da simulação. Já no caso do YbN (Nitreto de Itérbio) Figura (4.8), houve uma deformação na superfície da estrutura cristalina. Com o sucesso da maioria das Dinâmicas Moleculares (MDs) realizadas nos clusters <848> puros de nitretos de terras-raras. A Tabela (4.2) mostra o panorama

do cluster <848> puro, levando em consideração o problema do erro "temperature has exceeded maximum allowed set by mdmaxtemp" que está ligado a instabilidade do sistema, preenchendo a tabela considerando "N"(não houve problema com o erro "mdmaxtemp") e "S"(houve problema com o erro "mdmaxtemp").

Tabela 4.2: Problemas com o erro "mdmaxtemp" em clusters <848> puros de nitretos de terras-raras.

REN	Problemas no CLuster Puro	REN	Problemas no Cluster Puro
LaN	N	Tbn	N
CeN	N	DyN	N
PrN	N	HoN	N
NdN	N	ErN	N
PmN	N	TmN	N
SmN	N	YbN	S
EuN	S	LuN	N
GdN	N	-	-

Fonte: O autor.

Podemos perceber que de 15 nitretos de terras-raras, apenas 2 mostraram instabilidade no final da simulação MD, logo temos uma percentual aproximado de 96.7% de eficiência e estabilidade dos elementos estudados no campo de força OpenKim para MD no cluster <848> puro. A eficiência pode ser observada pelo fato de que a maioria dos clusters de REN apresentou uma dinâmica molecular estável, conforme indicado pela ausência de problemas com o erro "mdmaxtemp" em suas respectivas simulações, essa estabilidade é essencial para garantir que as trajetórias das partículas sejam confiáveis e representam corretamente o comportamento do sistema.

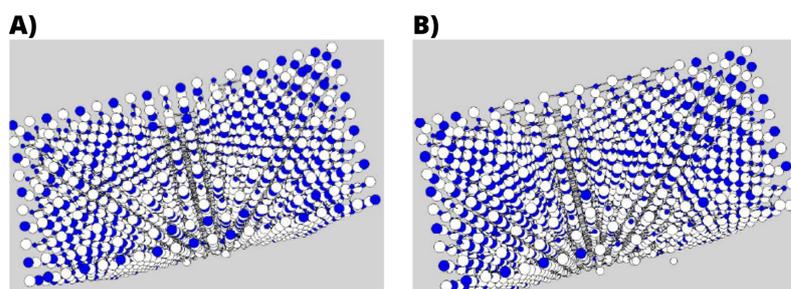
A estabilidade é importante para obter resultados precisos e significativos, permitindo analisar propriedades termodinâmicas, estruturais e comportamentais do cluster. Caso a dinâmica molecular não seja estável, as trajetórias das partículas podem divergir, ocorrer colapsos estruturais ou outras instabilidades que inviabilizem a interpretação adequada dos resultados obtidos.

No entanto, é importante destacar que foram encontrados problemas de estabilização nas simulações dos clusters <848> puros de EuN e YbN, indicando que esses sistemas podem ser mais desafiadores para o campo de força OpenKim. Isso pode ser atribuído às características específicas desses elementos como: propriedades magnéticas, luminescentes e eletrônicas.

4.3.2 Cluster <10510> Puro

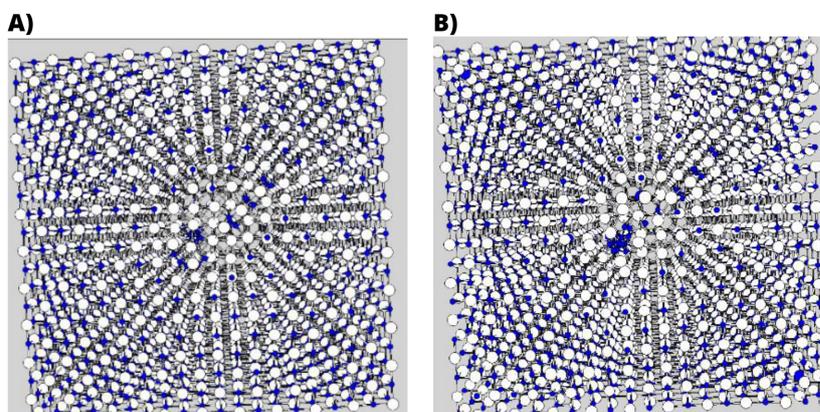
A proposta central para a construção do cluster <10510> (10 células unitárias na direção x, 5 na direção y e 5 na direção z) visava solucionar o problema de aumento excessivo de temperatura observado no cluster <848>, mediante o incremento do número de átomos na estrutura cristalina. O objetivo era reduzir ou eliminar esse erro durante a Dinâmica Molecular (MD) tanto no cluster puro quanto no oxidado (com a presença de molécula de oxigênio). Contudo, de maneira desfavorável, o problema relacionado à temperatura persistiu nas estruturas do cluster <10510> puro, nos seguintes nitretos de terras-raras: Nitreto de Samário (SmN), Nitreto de Európio (EuN), Nitreto de Disprósio (DyN) e Nitreto de Itérbio (YbN), com os dados output dessas dinâmicas moleculares é gerado o arquivo de extensão ”xyz” e usando o XmakeMol para gerar a visualização dessas estruturas cristalinas de acordo com as (Figura 4.9), (Figura 4.12) e (Figura: 4.11).

Figura 4.9: Representação da estrutura cristalina SmN em um cluster <10510> puro. A figura A), ilustra a parte inicial da MD e a figura B) representa a parte final da MD. Cores: azul-N; branca-RE.



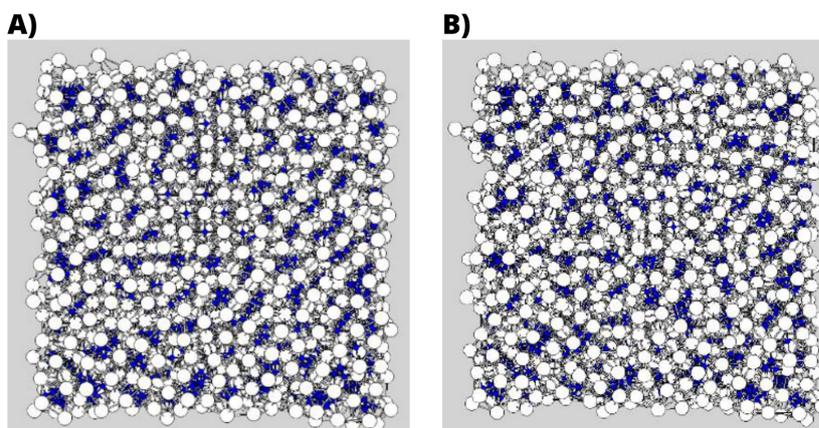
Fonte: O autor.

Figura 4.10: Representação da estrutura cristalina DyN em um cluster <10510> puro. A figura A), ilustra a parte inicial da MD e a figura B) representa a parte final da MD. Cores: azul-N; branca-RE.



Fonte: O autor.

Figura 4.11: Representação da estrutura cristalina YbN em um cluster <10510> puro. A figura A), ilustra a parte inicial da MD e a figura B) representa a parte final da MD. Cores: azul-N; branca-RE.



Fonte: O autor.

A representação da estrutura cristalina do Nitreto de Európio (EuN) em um cluster <10510> é semelhante à apresentada na Figura 4.7. Ao analisar os dados obtidos das quatro simulações em que ocorreu o erro de *mdxmaxtemp*, observou-se que o Nitreto de Samário (SmN) apresentou o erro após um tempo de 2.3 ps, o Nitreto de Disprósio (DyN) após um tempo de 0.51 ps, o Nitreto de Itérbio (YbN) após um tempo de 0.72 ps e o Nitreto de Európio (EuN) após um tempo de 0.5 ps. As Figuras (4.9) e (4.11) foram utilizadas para utilizadas para ilustrar o quadro inicial e o quadro final da Dinâmica Molecular (MD) clássica. A análise destas figuras evidenciou que o erro resultou em deformidades nas estruturas cristalinas mencionadas.

Semelhante a Tabela (4.2) foi construída uma tabela mostrando o panorama da dinâmica molecular clássica do cluster <10510> puro, considerando o erro *temperature has exceeded maximum allowed set by mdmaxtemp* que está ligado a instabilidade do sistema, preenchendo a tabela considerando "N"(não houve problema com o erro "mdmaxtemp") e "S"(houve problema com o erro "mdmaxtemp").

Tabela 4.3: Problemas com o erro "mdmaxtemp" em clusters <10510> puros de nitretos de terras-raras.

REN	Problemas no Cluster Puro	REN	Problemas no Cluster Puro
LaN	N	Tbn	N
CeN	N	DyN	S
PrN	N	HoN	N
NdN	N	ErN	N
PmN	N	TmN	N
SmN	S	YbN	S
EuN	S	LuN	N
GdN	N	-	-

Fonte: O autor.

Dos 15 nitretos de terras-raras em um cluster <10510>, 4 mostraram instabilidade no final da simulação MD, dessa forma, temos aproximadamente um percentual de 73,4% de eficiência e estabilidade dos elementos analisados com o campo de força OpenKIM. Houve um aumento duplicado de instabilidade, podendo ser associado ao aumento do cluster.

Ao aumentar o tamanho do cluster, a instabilidade em algumas simulações de dinâmica molecular também aumenta. Quando um cluster é ampliado, a quantidade de átomos envolvidos na simulação também aumenta, o que leva a um sistema mais complexo. Com um maior número de átomos, a dinâmica molecular se torna mais sensível às condições iniciais e às interações entre as partículas. Pequenas variações nas posições iniciais dos átomos ou nas forças intermoleculares podem ter um impacto mais significativo em sistemas maiores, resultando em instabilidades. Além disso, ao aumentar o tamanho do cluster, a quantidade de energia envolvida na simulação também aumenta, tornando a convergência do sistema mais desafiadora. As simulações de dinâmica molecular geralmente são executadas por um período finito de tempo, e é possível que, em sistemas maiores, o tempo de simulação não seja suficiente para alcançar uma estabilização completa^[34].

Assim, o aumento do cluster de <848> para <10510> pode ter contribuído para um aumento na instabilidade em algumas simulações de dinâmica molecular, devido à complexidade crescente do sistema e à maior sensibilidade às condições iniciais e interações entre as partículas.

4.4 MD Clássica dos Clusters Oxidados - Sucessos e Falhas

Com o sucesso da maioria das Dinâmicas Moleculares (MD's) realizadas nos clusters <848> e <10510> puros, a próxima etapa consistiu em adicionar a molécula de oxigênio para simular a interação dos nitretos de terras-raras (REN's) com a molécula de oxigênio e observar

a ligação química entre eles.

Adicionando uma molécula de oxigênio (O_2), e assim deformando a rede cristalina. O eixo y foi o ideal para colocação da molécula de oxigênio bem no início das coordenadas da estrutura com o algoritmo input abaixo:

Figura 4.12: Parte do algoritmo input onde o O_2 é adicionado ao eixo y nos clusters <848> e <10510> do GdN.

```

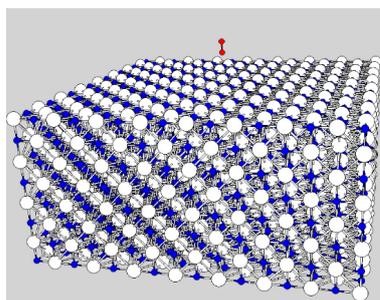
15 kim_model
16 LJ_ElliottAkerson_2015_Universal_MO_959249795837_003
17
18 output movie xyz gdn
19
20 cartesian
21 O      00.000000    13.000000    00.000000
22 O      00.000000    14.400000    00.000000
23 Gd    -18.652500   -8.704500   -18.652500
24 Gd    -18.652500   -8.704500   -13.678500
25 Gd    -18.652500   -8.704500   -8.704500
26 Gd    -18.652500   -8.704500   -3.730500
27 Gd    -18.652500   -8.704500    1.243500
28 Gd    -18.652500   -8.704500    6.217500

```

Fonte: O autor.

Essa orientação e posição da molécula de oxigênio foi repetida para todos os nitretos de terras-raras e para os clusters <848> e <10510>. Os pontos 13.0 e 14.0 na segunda coluna faz com que a molécula de O_2 esteja na posição superior da estrutura cristalina, na figura abaixo observamos como a molécula de oxigênio se posiciona na estrutura cristalina antes de ser realizada a simulação de dinâmica molecular clássica.

Figura 4.13: cluster <848> de GdN com a molécula de O_2 antes da realização da MD. Cores: Azul-N; Branca-RE; Vermelha-O.



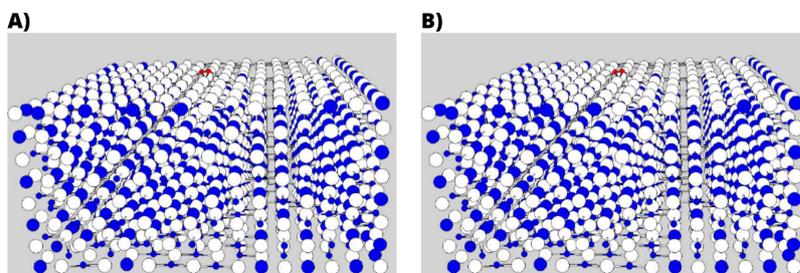
Fonte: O autor.

4.4.1 Cluster oxidado <848>

De acordo com a (Figura 4.13) essa é a posição que a molécula de O_2 irá se encontrar antes da realização da MD, ao longo da simulação a molécula irá interagir com a superfície

de nitretos de terras-raras, ligando a átomos de nitrogênio e RE. Abaixo temos a (Figura 4.14) representando o processo da simulação da MD com sucesso em um cluster <848> oxidado de Nitretos de Gadolínio (GdN), usando o software XmakeMol.

Figura 4.14: Representação da estrutura cristalina GdN em um cluster <848> com O_2 . A figura A), ilustra a parte inicial da MD e a figura B) representa a parte final da MD. Cores: azul-N; branca-RE; vermelha- O .



Fonte: O autor.

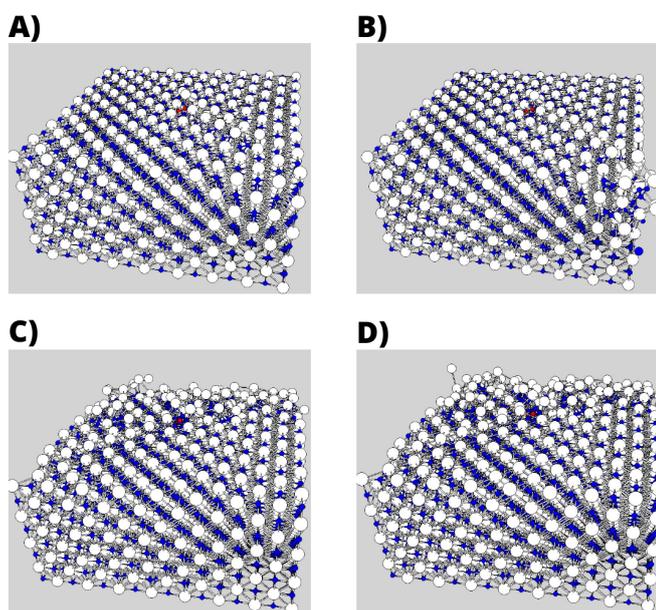
Neste caso, os nitretos de terras-raras oxidados que foram bem-sucedidos na simulação de Dinâmica Molecular (MD) são os seguintes: Nitreto de Lantânio (LaN), Nitreto de Cério (CeN), Nitreto de Praseodímio (PrN), Nitreto de Promécio (PmN), Nitreto de Samário (SmN), Nitreto de Gadolínio (GdN), Nitreto de Térbio (TbN), Nitreto de Disprósio (DyN) e Nitreto de Lutécio (LuN). No entanto, algumas estruturas apresentaram problemas de escala e o erro periódico "mdmaxtemp" ocorreu em um número maior de elementos no cluster <848> oxidado do que nos MD's de clusters puros <848> e <10510> (ausência de O_2).

Os elementos nos quais ocorreu o erro "mdmaxtemp", resultando em instabilidade e falha na estrutura da dinâmica molecular clássica, foram: Nitreto de Neodímio (NdN), Nitreto de Európio (EuN), Nitreto de Hólmio (HoN), Nitreto de Érbio (ErN), Nitreto de Túlio (TmN) e Nitreto de Itérbio (YbN). Abaixo podemos observar como essas estruturas se comportaram no início até o final da simulação com a presença da molécula de oxigênio interagindo com os REN's.

Com a representação das falhas nas estruturas de NdN na (Figura 4.15 A) e B)), verificou-se uma quebra de ligação dos nitretos de terras-raras com os átomos de nitrogênio, além de uma sobreposição de átomos de RE e nitrogênio sobre a molécula de oxigênio, o erro encontrado devido a temperatura excessiva ocorreu após 4.11 ps da simulação. Na estrutura cristalina de EuN houve uma deformação do início ao final da simulação (Figura 4.15 C) e D)), devido ao erro "mdmaxtemp" que aconteceu após 0.55 ps da simulação MD.

Temos a visualização das falhas de temperatura na estrutura de HoN, que ocorreram após 2.63 ps da simulação de MD, resultando em deformidades na superfície cristalina desde o início

Figura 4.15: Representação das estruturas cristalinas de NdN e EuN em um cluster <848> com O_2 . A figura A), ilustra a parte inicial da MD de NdN, a figura B) representa a parte final da MD de NdN, a figura C) representa a parte inicial da MD de EuN e a figura D) representa a parte final da MD de EuN. Cores: azul-N; branca-RE; vermelha-O.



Fonte: O autor.

da simulação. Observou-se a entrada da molécula de oxigênio na estrutura de HoN, envolta por átomos de nitrogênio, e alguns átomos de Ho sendo desprendidos da estrutura.

Na estrutura cristalina de ErN, o erro na simulação ocorreu no período de 2.4 ps, apresentando deformações ao longo de toda a simulação de dinâmica molecular. Nesse contexto, a molécula de oxigênio adentrou a estrutura cristalina de ErN, estabelecendo maior ligação com os átomos de nitrogênio ao redor dos átomos de oxigênio, e ocorrendo quebra de ligações de nitrogênio ao redor da estrutura cristalina.

Na estrutura de TmN, o erro "mdmaxtemp" ocorreu após 0.68 ps de simulação de Dinâmica Molecular (MD), resultando em deformações em vários pontos da estrutura de TmN. Foram observados grupos acumulados de nitrogênio entre si, assim como o acúmulo de nitrogênios nas moléculas de oxigênio na superfície superior da estrutura. Essa ocorrência representa uma das falhas na simulação de MD com a molécula de O_2 no cluster <848>.

No caso do Nitreto de Itérbio, também foi observada a ocorrência do mesmo erro, ocasionado pelo excesso de temperatura na simulação de Dinâmica Molecular (MD), resultando em falha após 2.76 ps. Notavelmente, a molécula de oxigênio adentrou a estrutura cristalina de YbN. A estrutura de YbN mostrou-se a mais instável nas simulações, em comparação a outras estruturas. Esse problema pode estar associado a alguns fatores, como o potencial interatômico

utilizado para modelar as interações entre os átomos ou as condições iniciais da simulação. Temos a Tabela (4.4) com o panorama da MD em cluster <848> oxidado nos REN's, considerando o erro *temperature has exceeded maximum allowed set by mdmaxtemp* que está ligado a instabilidade do sistema, preenchendo a tabela considerando "N"(não houve problema com o erro "mdmaxtemp") e "S"(houve problema com o erro "mdmaxtemp").

Tabela 4.4: Problemas com o erro "mdmaxtemp" em clusters <848> Oxidados de nitretos de terras-raras.

REN	Problemas no Cluster Oxidado	REN	Problemas no Cluster Oxidado
LaN	N	Tbn	N
CeN	N	DyN	N
PrN	N	HoN	S
NdN	S	ErN	S
PmN	N	TmN	S
SmN	N	YbN	S
EuN	S	LuN	N
GdN	N	-	-

Fonte: O autor.

Observando os resultados de 15 nitretos de terras-raras aplicados em um cluster <848> com a presença da molécula de oxigênio, constatou-se que 6 deles apresentaram falhas na simulação de Dinâmica Molecular (MD), resultando em um percentual de 60% de elementos de terras-raras que obtiveram sucesso na MD usando o potencial interatômico Lennard-Jones do pacote OpenKIM. Em comparação com as simulações de MD do cluster puro <848>, houve um aumento triplicado no número de falhas devido à inclusão da molécula de oxigênio, o que gerou novas interações entre os átomos de terras-raras e a molécula de oxigênio. Essas interações adicionais podem afetar a estabilidade da estrutura e levar a perturbações na dinâmica dos átomos, resultando em mudanças na temperatura durante a simulação^[33].

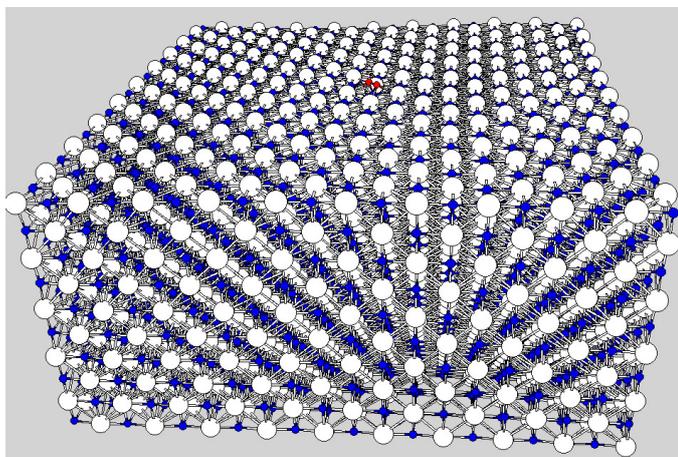
4.4.2 Cluster oxidado <10510>

Semelhante à (Figura 4.13), a molécula de oxigênio encontrou-se na mesma posição que no cluster <848> oxidado. O cluster <10510> (composto por 10 células unitárias no eixo x, 5 no eixo y e 10 no eixo z) tinha como principal objetivo contornar o erro "mdmaxtemp". No entanto, esse erro mostrou-se persistente e acabou afetando outros nitretos de terras-raras. O problema foi solucionado para os casos de NdN e ErN, mas persistiu nos casos de SmN e DyN.

A figura abaixo ilustra o sucesso da simulação de Dinâmica Molecular (MD) do início ao fim no cluster oxidado <10510> para o Nitreto de Neodímio, que na subseção anterior havia

apresentado uma falha no cluster oxidado <848>.

Figura 4.16: Representação das estruturas cristalinas de NdN estável em um cluster <10510> com O_2 . Cores: azul-N; branca-RE; vermelha-O.

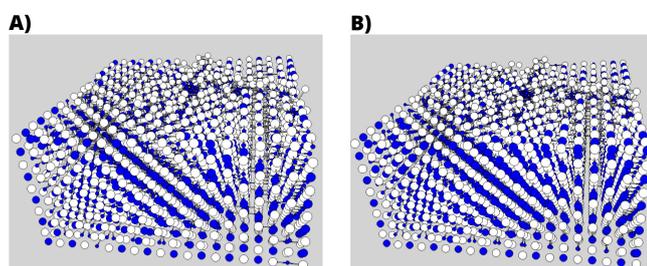


Fonte: O autor.

As estruturas que apresentaram erros e deformações no cluster <10510> oxidado são: Nitreto de Samário, Nitreto de Európio, Nitreto de Disprósio, Nitreto de Túlio, Nitreto de Itérbio e Nitreto de Hólmio.

O Nitreto de Samário (SmN), por exemplo, apresentou erros na simulação a partir de 1.51 ps de duração da Dinâmica Molecular (MD), resultando na deformação da estrutura cristalina e na formação de aglomerados de nitrogênio ao redor da molécula de oxigênio, de acordo com a figura abaixo.

Figura 4.17: Representação das estruturas cristalinas de SmN instável em um cluster <10510> com O_2 . Cores: azul-N; branca-RE; vermelha-O.



Fonte: O autor.

O Nitreto de Disprósio (DyN), após 1.0 ps de duração da simulação, apresenta interação forte com o nitrogênio desde o início da simulação, deformando apenas a superfície cristalina

onde se encontra a molécula de oxigênio.

O Nitreto de Túlio (TmN) demonstrou o erro no período de 0.4 ps, ocasionando deformação na estrutura cristalina e quebra de ligação de alguns átomos de nitrogênio durante a simulação, com uma maior deformação onde se encontra a molécula de oxigênio.

O Nitreto de Itérbio (YbN), com uma duração de 1.57 ps da simulação, apresentou o erro de excesso de temperatura, demonstrando uma estrutura cristalina desorganizada comparada à de outros nitretos de terras-raras, com aglomerados de nitrogênio em vários pontos da estrutura e apresentando a molécula de oxigênio no interior da superfície cristalina de YbN.

O Nitreto de Hólmio (HoN), apresenta o mesmo erro no "mdmaxtemp" após 1.34 ps de simulação, demonstrando uma estrutura cristalina compacta, porém com deformações e perda de átomos de nitrogênio e Hólmio durante a simulação, a molécula de oxigênio apresentando uma afinidade maior com átomos de nitrogênios durante maior parte da simulação computacional. A Tabela (4.5) apresenta um panorama dos clusters <10510> oxidados de nitretos de terras-raras, considerando o erro *temperature has exceeded maximum allowed set by mdmaxtemp* que está ligado a instabilidade do sistema, preenchendo a tabela considerando "N"(não houve problema com o erro "mdmaxtemp") e "S"(houve problema com o erro "mdmaxtemp").

Tabela 4.5: Problemas com o erro "mdmaxtemp" em clusters <10510> Oxidados de nitretos de terras-raras.

REN	Problemas no Cluster Oxidado	REN	Problemas no Cluster Oxidado
LaN	N	Tbn	N
CeN	N	DyN	S
PrN	N	HoN	S
NdN	N	ErN	N
PmN	N	TmN	S
SmN	S	YbN	S
EuN	S	LuN	N
GdN	N	-	-

Fonte: O autor.

No geral, observamos os impactos e resultados esperados com a adição da molécula de oxigênio nas estruturas cristalinas de terras-raras, o que resultou na oxidação das estruturas estudadas. No cluster <10510> oxidado, obtivemos uma eficiência de 60% de sucesso nas simulações de Dinâmica Molecular (MD) com o potencial interatômico Lennard-Jones do pacote OpenKIM, demonstrando que os clusters <848> e <10510> foram efetivos para a simulação. No entanto, caso o tamanho do cluster fosse aumentado ainda mais, poderíamos encontrar divergências nos cálculos de dinâmica molecular devido às condições iniciais impostas no algoritmo

input, o que geraria mais falhas e erros "mdmaxtemp"^[33].

As moléculas de oxigênio adicionadas às estruturas de nitretos de terras-raras realizaram o processo de oxidação esperado, no qual a molécula se adsorve à superfície da estrutura cristalina, ocasionando o processo de difusão e crescimento de uma camada de óxidos de terras-raras sobre os substratos de nitretos. Esse processo resulta na incorporação de átomos de oxigênio na estrutura cristalina. Mesmo se mais moléculas de oxigênio fossem incluídas na simulação, o resultado seria semelhante, já que mais átomos de oxigênio seriam incorporados na estrutura, promovendo o crescimento do material do nitreto e a transformação em óxido de terras-raras, resultando no que podemos chamar de oxinitreto de terras-raras^[4]. Esse fenômeno é relevante para compreender o comportamento dos materiais em condições oxidativas e tem implicações importantes em diversas aplicações tecnológicas como, eletrônica e medicina^[35].

5. Conclusões e Perspectivas

O presente trabalho teve como objetivo o estudo da oxidação dos nitretos de terras-raras através da utilização de simulação computacional por meio da dinâmica molecular clássica. Diante disso, ao empregar o potencial interatômico de Lennard-Jones do pacote de campos de força da OpenKIM, obtivemos resultados satisfatórios para os clusters <848> e <10510>, com mais de 50% das simulações apresentando sucesso em suas interações, corroborando com a literatura existente^[4]. O processo de difusão e crescimento de óxidos de terras-raras em estruturas cristalinas de nitretos foi observado, o que demonstra a eficácia dessa abordagem para a compreensão desses materiais.

Entretanto, alguns dos elementos de terras-raras (RENs) analisados não alcançaram os objetivos desejados, devido às condições iniciais do algoritmo input, como timestep, equilibration, sample, e outros. Notavelmente, o nitreto de Itérbio apresentou falhas em todos os âmbitos estudados, apontando a necessidade de ajustes nas condições iniciais e no potencial interatômico para a obtenção de resultados mais promissores para este lantanídeo específico.

Considerando os resultados positivos obtidos em grande parte das simulações como o LaN, CeN, PrN, NdN, PmN, GdN, TbN, ErN e LuN e a relevância dos nitretos de terras-raras em aplicações como semicondutores e lasers de estado sólido, torna-se essencial um estudo mais aprofundado desses materiais para avançarmos em sua aplicabilidade prática^[36]. Para tanto, algumas direções de pesquisa podem ser consideradas.

Primeiramente, a exploração de diferentes potenciais interatômicos, além do de Lennard-Jones, pode ser realizada para determinar aquele que melhor descreve as interações dos átomos de REN com a molécula de oxigênio, buscando melhorar a precisão dos resultados.

Adicionalmente, é importante investigar as condições iniciais do algoritmo de simulação, tais como timestep, equilibration e sample, para encontrar configurações otimizadas que permitam a obtenção de resultados mais consistentes e representativos.

Além disso, é recomendado ampliar o escopo da pesquisa, considerando outros nitretos

de terras-raras e suas interações com diferentes espécies químicas, visando compreender mais abrangentemente o comportamento desses materiais e suas potenciais aplicações.

Dessa forma, aprofundando o conhecimento sobre a oxidação dos nitretos de terras-raras por meio de simulações computacionais, estaremos contribuindo para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades avançadas, que poderão ser empregados em dispositivos eletrônicos e ópticos de alta performance, impulsionando a tecnologia e a ciência de materiais.

REFERÊNCIAS

- [1] MORAIS, D. S. Cinética e mecanismo de oxidação de cerâmicas à base de nitreto de silício com adição de terras raras. 1998.
- [2] FREITAS, S. M. d. Estudo das propriedades de defeitos e superfície do msno_3 (m= sr, cd, zn e mn) através de simulação computacional. Pós-Graduação em Física, 2021.
- [3] ABRÃO, A. Química e tecnologia das terras-raras. CETEM, 1994.
- [4] GSCHNEIDNER, K. A.; BUNZLI, J.-C. G.; PECHARSKY, V. K. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. [S.l.]: Elsevier, 2005. v. 34.
- [5] GUILHERME, E. d. G. Preparação de materiais magneticamente duros a base de ligas de terra rara-ferro nitrogenadas. 1999.
- [6] DAZA, P. C. C. Determinação da condutividade iônica de eletrólitos sólidos à base de zro_2 : 3% mol y_2o_3 codopada com um concentrado de terras raras. 2013.
- [7] SANTOS, C. et al. Síntese e caracterização de “yag”(re₃al₅o₁₂) obtido com uso do óxido misto de ítrio e terras raras (re₂o₃).
- [8] ATWOOD, D. A. *The rare earth elements: fundamentals and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2013.
- [9] ATKINS, P. W.; PAULA, J. D. *Atkins' physical chemistry*. [S.l.]: Oxford university press, 2014.
- [10] SHEWMON, P. *Diffusion in Solids (The Minerals, Metals Materials Series)*. [S.l.]: Springer; 2nd ed., 2016.
- [11] ROLLAT, J. L. P. L. T. L. M. A. *Rare Earths: Science, Technology, Production and Use*. [S.l.]: Elsevier; 1ª edição, 2014.
- [12] HECK, C. *Magnetic Materials and Their Applications*. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2013.
- [13] COUTINHO, N. H. M. K. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. [S.l.]: São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
- [14] LEACH, A. R. *Molecular Modelling: Principles and Applications*. [S.l.]: Prentice Hall; 2ª edição, 2001.
- [15] KRAUTH, W. *Statistical Mechanics: Algorithms and Computations*. [S.l.]: OUP Oxford, 2006.
- [16] FRENKEL, B. S. D. *Understanding Molecular Simulations: from Algorithms to applications*. [S.l.]: Academic Press, London, 2nd, 2002.
- [17] MOORE, S. G. A brief overview of molecular dynamics statistical mechanics atomic potentials. Sandia National Lab.(SNL-NM), Albuquerque, NM (United States), 2019.

- [18] JING, Z. et al. Polarizable force fields for biomolecular simulations: Recent advances and applications. *Annual Review of biophysics*, Annual Reviews, v. 48, p. 371–394, 2019.
- [19] BEFORT, B. J. et al. Machine learning directed optimization of classical molecular modeling force fields. *Journal of Chemical Information and Modeling*, ACS Publications, v. 61, n. 9, p. 4400–4414, 2021.
- [20] BROMBERG, K. A. D. S. *Molecular Driving Forces :: Statistical Thermodynamics in Chemistry Biology*. [S.l. : s.n.], 2003.
- [21] PIRES, M. S. *Dinâmica Molecular e Cálculos Ab Initio em Moléculas, Nanocones de Carbono e Agregados de Água*. Tese (Doutorado) — Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 2009.
- [22] CHAVARRIA, H. I. *Dinâmica Molecular da Interação de Dibenzo [A,H]Antraceno e de seu Metabólico com Modelos de Membrana Celular e Surfactante Pulmonar*. Tese (Doutorado) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2015.
- [23] TADMOR R. S. ELLIOTT, J. P. S. R. E. M. e. C. A. B. E. B. The potential of atomistic simulations and the knowledgebase of interatomic models. *JOM*, The Journal of The Minerals, Metal Materials Society, v. 17, p. 63, 2011.
- [24] KRUMRINE J.; RAUBACHER, F. B. N. K. I. Principles and methods of docking and ligand design. *Structural Bioinformatics*, p. 441–476, 2003.
- [25] PASCUTTI, P. *Introdução à Modelagem e Dinâmica Molecular*. [S.l.]: In: Pedro G Pascutti. (Org.), 2002.
- [26] MORSE, H. F. P. *Methods of Theoretical Physics, Part.I*. [S.l.]: McGraw-Hill, New York, 1953.
- [27] NAMBA* V. B. DA SILVA, C. H. T. P. d. S. A. M. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. *Eclética Química*, 2008.
- [28] ALLEN, D. J. T. M. P. *Computer Simulation of liquids*. [S.l.]: Oxford University Press, New York, 1989.
- [29] UNIVERSITY, C. *Manual GULP*. 1997. Disponível em: <<https://gulp.curtin.edu.au/help/manuals.html>>. Acesso em: 25 Jun. 2023.
- [30] LORENSET, G. A. S. *Estudo computacional da condutividade térmica de nanofios de Si*. 2014.
- [31] HASTIE, T. et al. *The elements of statistical learning: data mining, inference, and prediction*. [S.l.]: Springer, 2009. v. 2.
- [32] MARTIN, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2004.
- [33] RAPAPORT, D. C. *The art of molecular dynamics simulation*. [S.l.]: Cambridge university press, 2004.

- [34] SMITH J.; JOHNSON, E. A. D. Covalent and van der waals interactions in molecular dynamics simulations: Theory and applications. *Journal of Computational Chemistry, Nova York*, v. 30, n. 2, p. 150-165, 2020.
- [35] SZE, S.; NG, K. Physics of semiconductor devices, 3rd edwiley. *New York, USA*, 2006.
- [36] FILHO, P. C. d. S.; SERRA, O. A. Terras raras no brasil: histórico, produção e perspectivas. *Química Nova, SciELO Brasil*, v. 37, p. 753–760, 2014.

A. APÊNDICE

.1 Dedução da equação do comprimento térmico de De Broglie

Dedução física e matemática da equação do comprimento térmico de de Broglie.

Sabendo que a k representa o número de onda e está relacionado com a frequência da onda, temos:

$$k = \frac{p}{\hbar} \quad (.1)$$

Assim, o comprimento de onda é:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \rightarrow \lambda = \frac{h}{p} \rightarrow \lambda = \frac{2\pi}{p} \hbar \quad (.2)$$

Logo:

$$\lambda = \frac{2\pi \hbar}{p} \quad (.3)$$

Sabendo que $p = mv$, usaremos a energia térmica:

$$Q = k_B T \quad (.4)$$

Conhecendo a energia cinética:

$$K = \frac{1}{2}mv^2 \rightarrow K = \frac{p^2}{2m} \quad (.5)$$

Iremos relacionar a energia cinética com a energia térmica:

$$Q = \frac{p^2}{2m} \quad (.6)$$

$$k_B T = \frac{p^2}{2m} \quad (.7)$$

$$p^2 = 2mk_B T \quad (.8)$$

$$p = \sqrt{2mk_B T} \quad (.9)$$

Substituindo o resultado de (A.9) em (A.3), obtemos:

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mk_B T}} \quad (.10)$$

Aplicando a racionalização:

(.11)

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mk_B T}} \cdot \frac{\sqrt{2mk_B T}}{\sqrt{2mk_B T}} \quad (.12)$$

Realizando as manipulações algébricas:

(.13)

$$\lambda = \frac{\sqrt{4\pi^2\hbar^2 \cdot 2mk_B T}}{\sqrt{2mk_B T \cdot 2mk_B T}} \quad (.14)$$

Obtemos:

$$\lambda = \sqrt{\frac{4\pi^2\hbar^2}{2mk_B T}} \quad (.15)$$

$$\Lambda = \left(\frac{2\pi^2\hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2} \quad (.16)$$

Dessa forma, a equação (A.16) expressa corretamente o comprimento térmico de De Broglie.