

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

Estrutura e estabilidade dos politipos dos filossilicatos 1:1
por primeiros princípios

Autor: Carlos Esteves Teixeira
Orientador: Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão
Coorientador: Prof. Ricardo Wagner Nunes
Novembro/2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Carlos Esteves Teixeira

Estrutura e estabilidade dos politipos dos filossilicatos 1:1 por
primeiros princípios

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Metalúrgica,
Materiais e de Minas da Universidade
Federal de Minas Gerais

Área de concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão

Coorientador: Prof. Ricardo Wagner Nunes

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2016

“I am seeking, I am striving, I am in it with all my heart.”

Vincent van Gogh

Agradecimentos

“Appreciation is a wonderful thing. It makes what is excellent in others belong to us as well.”

Voltaire

Agradeço a grande ajuda dos professores Paulo Brandão e Ricardo Wagner pela condução neste trabalho.

1. Introdução	13
2. Objetivos	15
3. Fundamentação teórica	16
3.1 Geologia e física planetária e implicações em geodinâmica	16
3.1.1 Ambientes sedimentares e de baixo grau de metamorfismo	22
3.1.2 Ambientes metamórficos	26
3.1.3 Transformações de minerais	32
3.2 Teoria de transição de fase	42
3.2.1 Significado termodinâmico	46
3.2.2 Campo médio e teoria de transição de fase de Landau	48
3.3 Politipismo em minerais acamadados	51
3.3.1 Dioctaédricos – Grupo da caulinita	54
3.3.2 Trioctaédricos – Grupo da serpentina	57
3.4 Estrutura eletrônica de sólidos cristalinos	60
3.4.1 DFT	62
3.4.1 DFT à temperatura finita	69
3.4.1.1 Vibração de rede	70
3.4.1.2 Dinâmica molecular	75
3.4.1.2.1 Dinâmica Molecular Born-Oppenheimer	84
3.4.1.2.2 Dinâmica Molecular Car-Parrinello	86
3.5 Teoria elástica de sólidos	89
4. Metodologia	95
4.1 Materiais	95
4.2 Métodos	95
5. Análise e discussão dos resultados	111
5.1 Metodologia de construção dos politipos dioctaédricos	111
5.2 Análise estrutural dos politipos teóricos e experimentais	118
5.2.1 Análise dos parâmetros de célula unitária	119
5.2.2 Análise geométrica e topológica das ligações químicas	131
5.2.3 O problema da ditrigonalização e reorientação protônica induzida por pressão	141
5.3 Análise mecânica e elástica dos politipos experimentais e teóricos	146
5.4 Aplicabilidade dos cálculos de primeiros princípios na resolução de estruturas	152
5.5 Termodinâmica e campo de estabilidade dos politipos experimentais e teóricos	155
6. Conclusões	174
7. Contribuições originais ao conhecimento	176
8. Relevância dos resultados	177
9. Sugestões para trabalhos futuros	178
10. Referências Bibliográficas	179

<i>Apêndice A – Arquivos CIF dos politipos trioctaédricos</i>	<i>194</i>
<i>Apêndice B – Arquivos CIF dos politipos dioctaédricos</i>	<i>206</i>
<i>Apêndice C – Representações bidimensionais dos politipos dioctaédricos</i>	<i>266</i>

Lista de Figuras

Figura 3.1 – Comportamento em profundidade de diversas propriedades físicas da terra (Best, 2003).	18
Figura 3.2 – Principais divisões físicas e químicas do perfil terrestre.	19
Figura 3.3 – Principais blocos continentais da crosta terrestre (Grotzinger e Jordan, 2013).	21
Figura 3.4 – Perfil térmico e geobarométrico dos processos formadores e transformadores de rochas (Gillen, 1982).	22
Figura 3.5 – Características de maturação de sedimentos argilosos em bacias sedimentares (Merriman, 2005).	25
Figura 3.6 – Tipos de metamorfismo e as possibilidades de relação entre eles (Best, 2003).	27
Figura 3.7 – Diagrama petrográfico das condições de P-T de existência de grupos de rochas (Frost e Frost, 2014).	28
Figura 3.8 – Perfil diagenético de estabilidade dos minerais do grupo do caulim (Cruz, 2007).	34
Figura 3.9 – Perfil sedimentológico de transformação da caulinita em dickita com aumento do pressão de soterramento (Beaufort et al, 1998).	36
Figura 3.10 – Principais elementos envolvidos na dinâmica de subducção da placa oceânica (Rüpke et al, 2004).	40
Figura 3.11 – Esquema de classificação dos processos de transformação de fase (Shekar e Rajan, 2001).	44
Figura 3.12 – Esquema sobre os tipos básicos de transições de fase e suas inter-relações (Henisch et al, 1973).	45
Figura 3.13 – Tipos de topologias de energia potencial controladas pela (a) energia e (b) entropia (Boulfelfel, 2009).	48
Figura 3.14 – Formas estruturais de posicionamento de camadas vizinhas em estruturas trioctaédricas.	53
Figura 3.15 – Arranjo geométrico- estrutural da camada dioctaédrica do grupo do caulim (Durovic, 1974).	55
Figura 3.16 – Geometria dos deslocamentos intra e intercamadas (σ_i) segundo Zvyagin (1961).	56
Figura 3.17 – Arranjo dos sítios octaédricos em estruturas trioctaédricas segundo vista de (a) topo e (b) lateral.	58
Figura 3.18 – Esquema autoconsistente segundo a DFT (Martin, 2004).	67
Figura 3.19 - Nomenclatura das propriedades elásticas de sólidos.	93
Figura 4.1 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo V.1.	99
Figura 4.2 – Representação 3-D da estrutura V.1 mostrando os vetores de base e elementos de simetria.	99
Figura 4.3 – Diagrama P-T petrográfico das principais fases portadoras de água e anidras em uma zona de subducção (Lallemand e Funiciello, 2009)	104
Figura 4.4 – Diagrama P-T petrográfico das fases antigorita e lizardita: Lz, lizardita; Atg, ...	104
Figura 5.1 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo I.8.	111
Figura 5.2 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo I.9.	112

Figura 5.3 – Representação 3-D da estrutura I.9 mostrando os vetores de base e elementos de simetria. Átomos vermelho: oxigênio; Átomos amarelo: silício; Átomos rosa: alumínio; Átomos cinza: hidrogênio.	112
Figura 5.4 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo II.9.	113
Figura 5.5 – Representação 3-D da estrutura II.9 mostrando os vetores de base e elementos de simetria. Átomos vermelho: oxigênio; Átomos amarelo: silício; Átomos rosa: alumínio; Átomos cinza: hidrogênio.	113
Figura 5.6 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo II.8.	114
Figura 5.7 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo III.4.	114
Figura 5.8 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo IV.6.	115
Figura 5.9 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo V.6.	115
Figura 5.10 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo VI.4.	116
Figura 5.11 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo VII.3.	116
Figura 5.12 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo VIII.3.	117
Figura 5.13 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo IX.3.	117
Figura 5.14 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo X.3.	118
Figura 5.15 – Compressão relativa dos eixos c/a em função da pressão das estruturas trioctaédricas teóricas.	123
Figura 5.16 – Compressão relativa dos eixos c/b em função da pressão das estruturas trioctaédricas teóricas.	123
Figura 5.17 – Evolução compressional dos ângulos não ortogonais das estruturas trioctaédricas teóricas.	124
Figura 5.18 – Compressão relativa dos eixos c/a em função da pressão das estruturas trioctaédricas experimentais.	125
Figura 5.19 – Compressão relativa dos eixos c/b em função da pressão das estruturas trioctaédricas experimentais.	126
Figura 5.20 – Compressão relativa dos eixos c/a em função da pressão das estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.	126
Figura 5.21 – Compressão relativa dos eixos c/b em função da pressão das estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.	128
Figura 5.22 – Evolução compressional dos ângulos beta não ortogonais das estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.	129
Figura 5.23 – Evolução compressional dos ângulos alfa não ortogonais das estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.	129
Figura 5.24 – Representação 2D da reorientação protônica intercamada nas estruturas dioctaédricas de uma (direita) e duas (esquerda) camadas.	130
Figura 5.25 – Evolução compressional do comprimento (em Å) da ligação Mg-O nas estruturas trioctaédricas teóricas.	134
Figura 5.26 – Evolução compressional do comprimento (em Å) da ligação Si-O nas estruturas trioctaédricas teóricas.	135
Figura 5.27 – Evolução compressional do comprimento (em Å) da ligação H-O nas estruturas trioctaédricas teóricas.	135
Figura 5.28 – Evolução compressional do comprimento (em Å) da ligação Mg-O nas estruturas trioctaédricas experimentais.	136
Figura 5.29 – Evolução compressional do comprimento (em Å) da ligação Si-O nas estruturas trioctaédricas experimentais.	136

Figura 5.30 – Evolução compressional do comprimento (em Å) da ligação H-O nas estruturas trioctaédricas experimentais.....	137
Figura 5.31 – Evolução compressional do comprimento (em Å) da ligação Al-O nas estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.....	139
Figura 5.32 – Evolução compressional do comprimento (em Å) da ligação Si-O nas estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.....	140
Figura 5.33 – Evolução compressional do comprimento (em Å) da ligação H-O nas estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.....	140
Figura 5.34 – Representação dos vetores de base definindo o ângulo interno dos hexágonos na base do plano siloxano. As setas pretas representam as direções dos vetores de rede que caracterizam as estruturas trigonais e hexagonais.	141
Figura 5.35 – Evolução compressional do ângulo de ditrigonalização nas estruturas trioctaédricas teóricas e experimentais.	142
Figura 5.36 – Evolução compressional do ângulo de ditrigonalização nas estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.....	143
Figura 5.37 – Evolução compressional do ângulo dos grupos OH intercama da nas estruturas trioctaédricas teóricas e experimentais.	144
Figura 5.38 – Evolução compressional do ângulo dos grupos OH intracama da nas estruturas trioctaédricas teóricas e experimentais.	144
Figura 5.39 – Evolução compressional do ângulo dos grupos OH intercama da nas estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.....	145
Figura 5.40 – Evolução compressional do ângulo dos grupos OH intracama da nas estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.....	145
Figura 5.41 – Módulo volumétrico e volume de equilíbrio das diferentes estruturas trioctaédricas obtidos pelo ajuste da equação de estado.	146
Figura 5.42 – Curvas de energia vs volume a partir do ajuste da equação de estado das estruturas trioctaédricas.	147
Figura 5.43 – Perfil de energia, para várias condições de pressão confinante, da estrutura 1T-P31m construído a partir da contração/expansão uniforme da célula unitária.	148
Figura 5.44 – Módulo volumétrico das estruturas trioctaédricas para as várias condições de confinamento obtidos pela interpolação de Birch-Murnaghan.	148
Figura 5.45 – Constante de rigidez independentes para as variedades trioctaédricas 1T e 2H1, teóricas e experimentais.	150
Figura 5.46 – Constante de rigidez independentes para a variedade trioctaédrica 1T, teóricas e experimentais.....	151
Figura 5.47 – Constante elásticas das estruturas dioctaédricas, teórica e experimental, de 1 camada.	152
Figura 5.48 – Deslocamento das raia s de difração por adequação configuracional oriunda da relaxação da célula. Linha vermelha: estrutura Mellini (1982); linha azul: estrutura Mellini (1982) relaxada; linha verde: estrutura 1T-P31m; linha laranja: estrutura 1T-P31m relaxada.	153
Figura 5.49 – Padrão de difração das variedades 1T, experimental e teórico, origina is e após relaxação à pressão ambiente. Linha vermelha: estrutura Mellini (1982); linha azul: estrutura Mellini (1982) relaxada; linha verde: estrutura 1T-P31m; linha laranja: estrutura 1T-P31m relaxada.	154
Figura 5.50 – Energias de rede estática das variedades trioctaédricas teóricas.....	155
Figura 5.51 – Energias de rede estática das variedades trioctaédricas experimentais.	156

Figura 5.52 – Energias de rede estática das variedades dioctaédricas teóricas.	157
Figura 5.53 – Energias de rede estática das variedades dioctaédricas experimentais (caulim).	158
Figura 5.54 – Energias de rede estática das variedades dioctaédricas experimentais (dickita e nacrita).	158
Figura 5.55 – Entalpia ao longo do caminho compressional para as estruturas trioctaédricas teóricas.	160
Figura 5.56 – Energia de rede nas pressões de trabalho para as estruturas trioctaédricas teóricas.	161
Figura 5.57 – Entalpia em função do volume comprimido para as estruturas trioctaédricas teóricas.	162
Figura 5.58 – Volume em função da pressão de confinamento para as estruturas trioctaédricas teóricas.	163
Figura 5.59 – Entalpia ao longo do caminho compressional para as estruturas trioctaédricas experimentais.	164
Figura 5.60 – Energia de rede nas pressões de trabalho para as estruturas trioctaédricas experimentais.	164
Figura 5.61 – Entalpia em função do volume comprimido para as estruturas trioctaédricas experimentais.	165
Figura 5.62 – Volume em função da pressão de confinamento para as estruturas trioctaédricas experimentais.	166
Figura 5.63 – Entalpia ao longo do volume comprimido para as estruturas trioctaédricas teóricas e experimentais.	167
Figura 5.64 – Pressão ao longo do volume comprimido para as estruturas trioctaédricas teóricas e experimentais.	167
Figura 5.65 – Entalpia/energia ao longo do caminho compressional/pressões de equilíbrio para as estruturas dioctaédricas teóricas.	168
Figura 5.66 – Entalpia em função do volume comprimido para as estruturas dioctaédricas teóricas.	169
Figura 5.67 – Volume em função da pressão de confinamento para as estruturas dioctaédricas teóricas.	169
Figura 5.68 – Entalpia ao longo do caminho compressional para as estruturas dioctaédricas experimentais.	170
Figura 5.69 – Energia de rede nas pressões de trabalho para as estruturas dioctaédricas experimentais.	170
Figura 5.70 – Entalpia em função do volume comprimido para as estruturas dioctaédricas experimentais.	171
Figura 5.71 – Volume em função da pressão de confinamento para as estruturas dioctaédricas experimentais.	172
Figura 5.72 – Entalpia ao longo do volume comprimido para as estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.	173
Figura 5.73 – Pressão ao longo do volume comprimido para as estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.	173

Resumo

O conhecimento geológico sobre o planeta atual foi construído pelo intenso e brilhante trabalho de inúmeras mentes ao longo dos séculos. Apesar disso, existe uma limitação prática sobre esse conhecimento devido à incapacidade humana de acessar diretamente porções interiores do planeta. Isto faz com que as formas de obtenção de conhecimento sobre a estrutura e dinâmica terrestre sejam indiretas e/ou indutivas.

Neste trabalho buscou-se entender a estabilidade e influência dos filossilicatos 1:1, dioctaédricos e trioctaédricos, por meio de estudos de primeiros princípios, dentro de condições geodinâmicas específicas. Tradicionalmente, o primeiro grupo é mineralogicamente representado pela tríade caulinita, dickita e nacrita, enquanto o segundo pela série lizardita, antigorita e crisotila. Com base no trabalho de Zvyagin os politipos dioctaédricos foram reconstruídos segundo uma metodologia proposta pelo autor desta tese. Os politipos trioctaédricos usados foram baseados no trabalho de Bailey. As propriedades eletrônicas, mecânicas e termodinâmicas calculadas das estruturas construídas foram comparadas com as quantidades equivalentes de formas “experimentais”, obtidas no refinamento de estruturas minerais reais, descritas em diversos trabalhos.

Os cálculos sobre as estruturas teóricas e experimentais foram circunscritos ao esquadro das condições de temperatura e pressão dos eventos crustais. Adicionalmente, o caminho termodinâmico de estabilidade dessas estruturas, em torno das condições geodinâmicas típicas, pôde ser mais bem compreendido. O ambiente crustal associado à série dioctaédrica foi o de bacias continentais profundas enquanto para a série trioctaédrica vinculou-se o ambiente de subducção de placas oceânicas sobre blocos continentais. A imposição de condições de temperatura e pressão nos cálculos das propriedades mecânicas e termodinâmicas permitiu construir um quadro razoável sobre as condições de existência e influência dessas diferentes estruturas teóricas e experimentais.

Abstract

The geological knowledge about the earth was built by the intense and brilliant work of many minds over the centuries. Despite this, there is a practical limitation of this knowledge because of human inability to directly access interior portions of the planet. This causes that the forms of knowledge about the structure and terrestrial dynamics are indirect and / or inductive.

This work sought understand the stability and influence of phyllosilicates 1:1, dioctahedral and trioctahedral, by first principles calculations with imposed geodynamic environment conditions. Traditionally, the first group is represented by the mineralogical triad kaolinite, dickite and nacrita, while the second by the series lizardite, antigorite and chrysotile. Based on the work of Zvyagin, the dioctahedral polytypes were reconstructed following a methodology proposed by the author of this thesis. The trioctahedral polytype used here were based on the work of Bailey. The calculated electronic, mechanical and thermodynamic properties were compared with results of "experimental" phases, obtained from the refinement of real mineral structures described in several studies.

The calculations on the theoretical and experimental structures were confined to the square of temperature and pressure conditions of crustal events. Additionally, the thermodynamic path of stability of these structures around the typical geodynamic conditions could be better understood. The crustal environment associated with the dioctahedral series was the deep continental basins while the trioctahedral series tied in the subduction of oceanic plates on continental blocks environment. The imposition of conditions in the temperature and pressure in the calculations of the mechanical and thermodynamic properties allowed constructing a reasonable picture of the conditions of existence and influence of these different theoretical and experimental structures.

1. Introdução

“De todas as regiões do planeta nenhuma convida ao maior número de especulações do que aquela situada abaixo dos nossos pés. Apesar disso, pouco se conhece sobre a formação e composição do interior da terra. Sabe-se com certa acurácia sua forma e tamanho além de sua densidade, que é aproximadamente cinco vezes a da água. Além disso, conhece-se que a densidade e a temperatura aumentam da superfície em direção ao centro. Aquém desses pontos, pouco se pode dizer sobre a terra.”

Oldham, 1906

A provocação levantada por Oldham no início do século passado ainda revela muito sobre a condição da perspectiva sobre o nosso planeta. Apesar do avanço exponencial da ciência nos últimos dois séculos ainda é escasso o conhecimento sobre a estrutura interna terrestre bem como os processos envolvidos na sua formação e desenvolvimento. Os métodos de investigação continuam sendo baseados em valores indiretos, relacionados a propriedades e eventos terreaís, e interpretados a partir de modelos aproximativos. A inferência geológica permite traçar estratégias interessantes, como a comparação mineralógica com xenólitos carregados, ainda que impregnada pelo ceticismo vinculado à generalização indutiva.

A física dos minerais sempre foi um assunto que percorreu a narrativa de diversos tipos de autores. Matemáticos, físicos, mineralogistas, geólogos e engenheiros possuem os seus interesses particulares nessa classe de material e cada qual busca encontrar as respostas compatíveis com suas necessidades. O esquadro dessa ciência permite não somente reconhecer as propriedades dos minerais, mas, a partir dela, interpretar fenômenos terrestres, *e.g.*, ondas sísmicas, campos geomagnéticos. Mais recentemente, buscou-se experimentar os minerais de maneira a justificar, ou embasar, modelos sobre o comportamento geodinâmico, *e.g.*, convecção mantélica. Essa tarefa frequentemente esbarra em dificuldades instrumentais, uma vez que as condições litosféricas, mantélicas e de núcleo são extremas em termos de pressão e temperatura.

Muito foi desenvolvido nas últimas décadas em termos de cálculos computacionais por primeiros princípios, sendo esta última expressão entendida como as formas, categorias e conceitos aceitos amplamente dentro da física e matemática contemporânea. A revolução da eletrônica de décadas atrás permitiu a crescente elaboração de sistemas computacionais mais robustos e capazes de circunscrever as demandas de cálculos de grande capacidade. A física dos minerais foi uma das áreas da ciência grandemente beneficiada com esse avanço, o que permitiu a verificação de

suposições passadas e elaboração de novas teorias engastadas em bases físicas e matemáticas mais sólidas. Propriedades elásticas, magnéticas, eletrônicas, de transporte, de estabilidade termodinâmica e cinética química podem ser estudadas sem as restrições instrumentais comuns.

Nesta tese buscar-se-á apresentar um estudo sobre o comportamento de filossilicatos, dioctaédricos e trioctaédricos, 1:1 por meio de estudos *ab initio*, sob um esquadro geodinâmico. A partir do conhecimento geológico estabelecido retiraram-se as condições de temperatura e pressão impostas aos estudos sobre os minerais do grupo do caulim e da serpentina. Propriedades elásticas e o comportamento termodinâmico de politipos e estruturas refinadas experimentalmente foram determinados, permitindo inferir as condições dos ambientes crustais de existência dos mesmos, bem como a influência desses minerais nos seus ambientes geológicos nativos.

2. Objetivos

Os objetivos direcionadores desta tese são:

- i. Calcular, por primeiros princípios, propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas das estruturas dioctaédricas e trioctaédricas 1:1, que incluem as series de minerais dos grupos da caulinita e da serpentina;
- ii. Reconstruir os politipos de Zvyagin através de metodologia desenvolvida pelo autor desta tese;
- iii. Comparar a adequação estrutural dos politipos teóricos às estruturas refinadas de minerais, propostas na literatura;
- iv. Revisar as condições geodinâmicas de existência de filossilicatos 1:1;
- v. Verificar o campo de estabilidade geobárico de politipos e minerais a partir de considerações geodinâmicas.

3. Fundamentação teórica

3.1 Geologia e física planetária e implicações em geodinâmica

Toda a informação disponível sobre o interior inacessível do planeta terra é consolidada e sumarizada em modelos de terra. Estes modelos são circunscritos as observações e leis da física e, dentro dos limites instrumentais, buscam encontrar respaldo em dados empíricos. Até o final do século XIX, a interpretação sobre os parâmetros terrestres era feita a partir de observações magnéticas e gravitacionais, dados astronômicos e indicações (e.g., vulcanismo) sobre o fluxo térmico no interior da terra. A partir dessas elaborações geológicas e cosmoquímicas, a constituição do interior da terra era tida como sendo de minerais, óxidos e/ou silicatos, de ferro e magnésio além da possibilidade desses elementos na sua forma pura. Na década de 1960 e 1970, os trabalhos de Ringwood (e.g., Ringwood, 1975) foram os primeiros capazes de explicar as observações petrológicas do manto considerando a natureza complementar de basaltos e rochas ultramáficas observadas em ofiólitos, kimberlitos e corpos de peridotito (van den Berg, 2016).

As grandes estruturas da terra são oriundas de processos geodinâmicos explicados a partir de uma narrativa de categorias de natureza energética, cinemática e dinâmica. Enquanto “processos geodinâmicos” são considerados de maneira a incluir uma ampla variedade de eventos e o termo é tomado de maneira imprecisa, os métodos usados na descrição do tema envolvem campos bem definidos (Stüwe, 2007). Assim, descrições sobre a energia envolvem tópicos sobre a energia do planeta, tipicamente expressa em termos do calor e temperatura do fenômeno. A narrativa cinemática envolve conceitos de velocidades, deformações e taxas de deformação. Finalmente, a abordagem dinâmica circunscreve tópicos controlados por forças e pressões tectônicas e não tectônicas.

As duas principais divisões da terra consideram as suas porções metálica e silicatada, denominadas núcleo e manto (incluindo a crosta). A porção silicatada da terra é subdividida em crosta, manto superior, zona de transição e manto inferior, sendo cada região individualizada experimentalmente por descontinuidades em certas propriedades observáveis (e.g., velocidade sísmica). O núcleo, ou terra metálica, é subdividido em uma casca líquida circunscrevendo uma região sólida, composta por uma liga de ferro e níquel, composicionalmente associada com a proporção condrítica (Fe/Ni ~17) (Macdonough e Sun, 1995).

A descrição mineralógica, petrográfica e geofísica das estruturas internas da terra é feita, primariamente, pelas seguintes abordagens (Gupta e Dasgupta, 2009):

- Observação sismológica;
- Densidade média da terra, por considerações gravimétricas;
- Analogia com meteoritos;
- Mineralogia e química de xenólitos carregados à superfície em basaltos alcalinos ou magmas kimberlíticos;
- Estudo de minerais, sintéticos e naturais, submetidos a condições planetárias de temperatura e pressão.

Dentre as possibilidades de estudo do interior da terra, a sismologia tem proporcionado à interpretação mais nítida da estrutura internas da terra (Jordan, 1979) permitindo a construção de modelos estruturais dessas partes. Sucedendo as escassas avaliações baseadas em anomalias magnéticas e gravitacionais, o uso de instrumentação sismográfica permitiu a descoberta do núcleo por Richard Dixon Oldham, em 1906, a identificação da fronteira manto-núcleo por Andrija Mohorovicic em 1910. Outros trabalhos muito relevantes devem ser lembrados como o de Beno Gutenberg (1889-1960) por deduzir a fronteira do núcleo (1912), Harold Jeffreys (1891-1989) por demonstrarem que o núcleo externo deve ser líquido (1926) e Inge Lehmann (1888-1993) por descobrir o núcleo externo sólido (1936). As informações sismográficas são reveladas primariamente pelas ondas compressoriais (onda-P) e de cisalhamento (onda-S) que percorrem o material terrestre durante eventos crustais. A velocidade dessas ondas sísmicas varia com a pressão, temperatura, mineralogia, composição química e grau de fusão parcial do material (Condie, 2003).

Todas essas narrativas culminaram em modelos mais especificados e detalhados sobre os diferentes domínios físico-químicos do interior terrestre. Em Condie (2003) as seguintes estruturas são apresentadas:

- i. Crosta que consiste da região acima da descontinuidade MOHO e varia em espessura entre 3km, em regiões próximas a placas oceânicas divergentes, à 70km, nos domínios de orogênese colisional;
- ii. A litosfera, de espessura situada entre 50 e 300km, é a camada externa rígida da terra, que é composta pela crosta sólida e a astenosfera, sendo esta localizada abaixo da crosta até a descontinuidade sísmica situada a 600km;
- iii. O manto superior é verticalmente limitado acima pela descontinuidade MOHO e abaixo pela descontinuidade sísmica de 600km. Essas duas descontinuidades são relacionadas a importantes transformações de estado solido: olivina → wadsleyita, em 410 km e espinélio → perovskita + magnesiowustita, em 600km;

iv. O manto inferior é restrito verticalmente às descontinuidades de 600 e 2900km, sendo essa ultima correspondente a transição manto → núcleo. Essa porção é caracterizada pelo aumento da densidade e compressão hidrostática. O manto inferior também é conhecido como mesosfera, uma região forte, mas relativamente passiva aos processos deformacionais terrestres;

v. O núcleo exterior não transmite ondas-S e, assim, é interpretado como estando em estado líquido. Ele estende-se entre 2900km até a descontinuidade em 5200km;

vi. O núcleo interno, situado entre a descontinuidade de 5200km e o centro da terra, transmite ondas-S, embora essas propaguem a velocidades muito baixas, sugerindo uma condição de quase fusão.

As Figura 3.1 e Figura 3.2 ilustram as subdivisões possíveis do interior da terra. Enquanto a primeira mostra a evolução de diversos parâmetros físicos, e.g., densidade, bem como particularidades, e.g., transformação mineralógica, de cada domínio terrestre a segunda é descritiva, posicionando as divisões com base em critérios físicos e químicos.

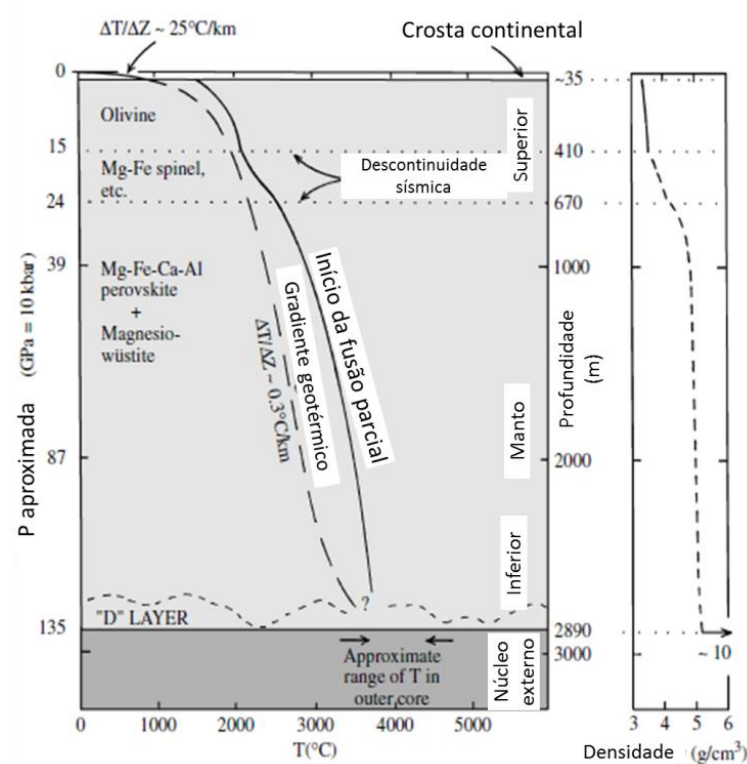


Figura 3.1 – Comportamento em profundidade de diversas propriedades físicas da terra (Best, 2003).

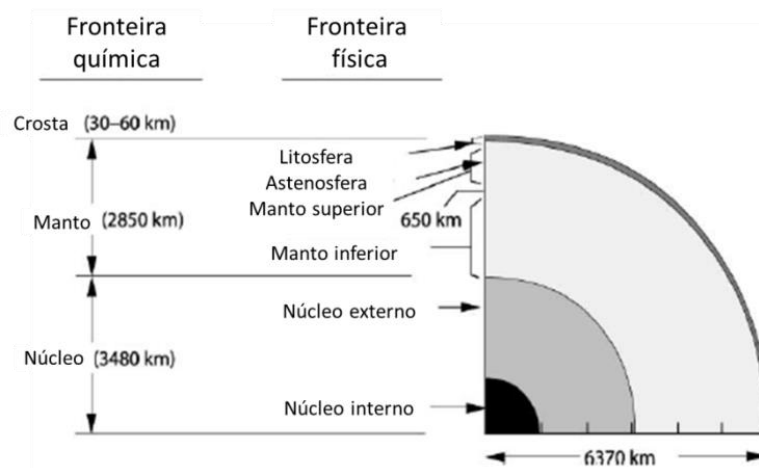


Figura 3.2 – Principais divisões físicas e químicas do perfil terrestre.

Conforme mencionado, a crosta terrestre é dividida em duas unidades básicas (Brune, 1969, Assaad, 2009): continental e oceânica. Essas porções possuem elementos geológicos e geofísicos semelhantes, podendo ser classificadas pela sua abundância ou relevância (Condie, 2003), ainda que as duas categorias principais possam ser caracterizadas como:

- Crosta continental: ocupa 41.2% da superfície da terra, ou $2.10 \times 10^8 \text{ km}^2$, sendo que 71.3%, ou $1.50 \times 10^8 \text{ km}^2$, situa-se acima do nível do mar. Existem, pelo menos, 10 blocos continentais principais e 4 microcontinentes submersos (Figura 3.3). A elevação média da crosta continental é de 125m. A espessura média é de 36 km, mas pode variar entre 10 e 80km, correlacionando-se ao tamanho do bloco continental e a idade do último evento tectônico. O volume crustal é de $7.35 \times 10^9 \text{ km}^3$, sendo que tal valor inclui sedimentos no assoalho oceânico derivados dos continentes e o volume de massas continentais submersas (Taylor e MacLennan, 1995; Taylor e MacLennan, 1997).
- Crosta oceânica. É composta por três camadas principais (Raitt, 1963)
 - i. A camada 1 representa uma cobertura sedimentar da crosta;
 - ii. A camada 2 tem velocidades de ondas-P variando entre 4.5 a 5.6km/s e é composta por basaltos intrudidos como diques aos aglomerados almofadados. Essa camada varia em espessura entre 1.5 a 2.0km;
 - iii. A camada 3 representa uma camada graboíca com velocidades de ondas-P variando entre 6.5 a 7.0km/s. Varia em espessura dentro da faixa 4.5 a 5.0km. A fronteira entre esta terceira camada e o hartzburgito subjacente é conhecida como descontinuidade de Mohorovicic, ou simplesmente Moho.

As zonas de fronteira entre as porções continentais e oceânicas formam as margens continentais, que são feitas de três componentes (Assaad, 2009):

- i. As elevações continentais, que comportam em sua maior parte fluxos de sedimentos continentais;
- ii. Uma plataforma de mergulho suave de 5-250 milhas em comprimento que constituem as bordas submersas dos continentes;
- iii. Um talude acentuado, de comprimento na faixa de 10-30 milhas, que marca a transição entre as zonas crustais do tipo continental e oceânica.

As Figura 3.3 e Tabela 3.1 mostram a representação gráfica e quantitativa sobre a fragmentação crustal, apresentando suas dimensões, posicionamento relativo e características físicas.

Tabela 3.1 – Perfil analítico das formas crustais continentais e oceânicas

Tipo crustal	1	2	3	4	5	6
	Abundância percentual		Estabilidade tectônica	Fluxo de calor (μ cal/cm ² sec)	Anomalia de Bouguer (mgal)	Espessura total (km)
	area	volume				
1 - Escudo	6	12	S	1.0	-10 to -30	35
2 - Plataforma	18	35	S,I	1.3	-10 to -50	41
3 - Cinturão orogênico do paleozoico	8	14	I,S	1.5	-200 to -300	43
4 - Cinturão orogênico do Cenozoico-Mesozoico	6	13	U,I	1.8		40
5 - Sistema de rifte continental	<1	<1	U	≥ 2.5		28
6 - Ilha vulcânica	<1	<1	I,U,S	≥ 2.5	+250 -30 to +45	14
a. Havai						12
b. Islândia						22
7 - Arco de ilha	3	3	U	≥ 2.0	-50 to +100	8 (14)
8 - Trincheira	3	2	U	1.2	-100 to -150	7 (11)
9 - Bacia oceânica	41	11	S	1.3	+250 to +350	5 (6)
10 - Cordilheira oceânica	10	5	U	> 5	+200 to +250	9 (13)
11 - Bacia mar marginal	4	3	U,I	≥ 1.5	+50 to +100	22 (25)
12 - Mar epicontinental	1	2	I,S	1.3	0 to +200	40
Continente médio	41	79		1.3	-100	7 (10)
Oceano médio	59	21		1.6 (2.3)	+250	

Todos os processos geológicos envolvidos na dinâmica terrestre, incluindo os formadores de rochas, envolvem mudanças de energia e a interação desta com a matéria. Alguns processos são guiados inteiramente, ou prioritariamente, por mudanças na energia térmica e envolvem fluxos de calor ou transformações do calor em outras formas de energia (e.g., o resfriamento de um dique magmático intrudido é

um processo térmico). Outros processos geológicos envolvem trabalho, na forma de esforços mecânicos (e.g., rocha pulverizada em eventos tectônicos ou massa magmática expandida pela ação de fluidos sob pressão). Por fim, outros processos envolvem reações químicas e movimentos dos átomos dentro da estrutura cristalina (e.g., organização de átomos no cristal de feldspato imerso em um banho silicatado em resfriamento) (Best, 2003). No entanto, a maior parte dos processos é uma combinação das possibilidades apresentadas, submetidos às flutuações das energias potenciais gravitacionais e térmicas, caracterizando regimes específicos de temperatura e pressão.

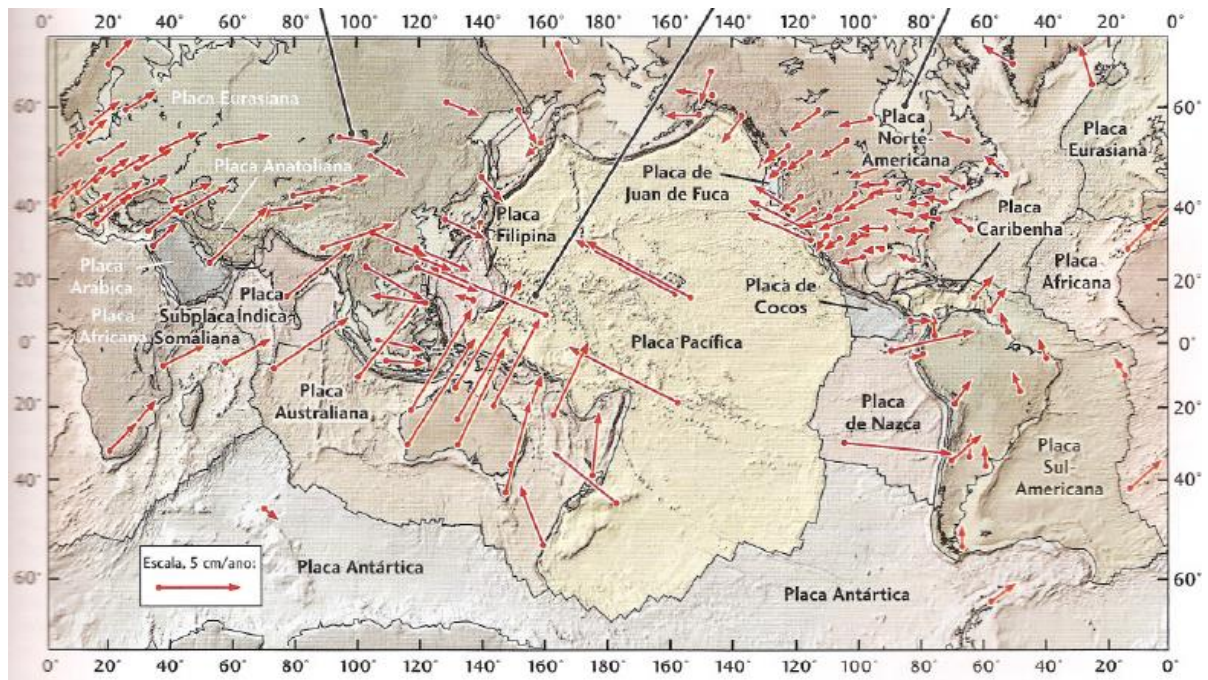


Figura 3.3 – Principais blocos continentais da crosta terrestre (Grotzinger e Jordan, 2013).

As rochas são agrupadas normalmente dentro de três categorias: ígneas, sedimentares e metamórficas. Rochas ígneas são formadas a partir da solidificação do banho silicatado quente de magmas, que pode, ou não, ascender à superfície terrestre por meio de erupções vulcânicas. Rochas sedimentares são relacionadas a uma gama de processos superficiais impostos à baixa temperatura, incluindo os ambientes marinhos profundos (Mason, 1990). Por fim, as rochas metamórficas são oriundas de rochas ígneas e/ou sedimentares que tiveram suas características físico-químicas modificadas por processos no interior crustal. A Figura 3.4 apresenta as transformações entre esses grupos de rochas a partir da evolução térmica e geobarométrica nomeando os processos responsáveis pelas transições entre grupos de rochas distintas.

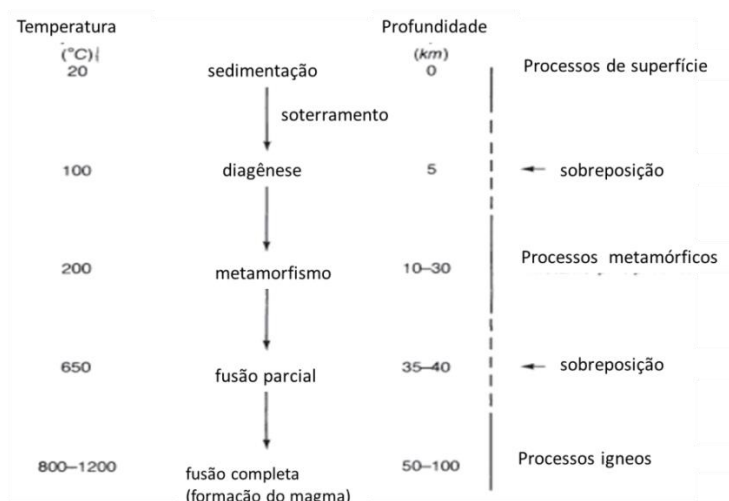


Figura 3.4 – Perfil térmico e geobarométrico dos processos formadores e transformadores de rochas (Gillen, 1982).

3.1.1 Ambientes sedimentares e de baixo grau de metamorfismo

Há dois mecanismos básicos, bem compreendidos, responsáveis pela formação de bacias sedimentares. O primeiro consiste na deposição de sedimentos em terrenos abatidos. A subsidência gerada por efeitos isostáticos permite que a espessura da camada de sedimentos atinja entre duas e três vezes a dimensão da subsidência original do terreno. Esse tipo de bacia ocorre áreas de abatimento ou rifteamento continental. A segunda causa envolvida na origem de bacias de sedimentares é a subsidência térmica. À medida que a litosfera esfria, sua densidade aumenta progressivamente ocasionando sua subsidência. Se a superfície deprimida é coberta por sedimentos, tem-se a formação de uma bacia sedimentar.

Mudanças de fase na crosta também podem desencadear eventos de abatimento. Processos tectônicos podem levar a estiramento crustal e sedimentos conduzidos à região topograficamente abatida. Para bacias sedimentares de dimensões horizontais reduzidas, a rigidez flexural da litosfera é capaz de conter o processo de subsidência (Turcotte, 2003). Com algumas exceções, os melhores, e mais completos, registros de ambientes deposicionais e desenvolvimento de bacias sedimentares são encontrados nas sequências do Mesozoico e Cenozoico, particularmente, no Terciário. Tal fato é de se esperar uma vez que as sequências mais jovens se apresentam menos agredidas e afetadas pelos processos metamórficos e erosionais (Conybeare, 1979).

A classificação de bacias sedimentares é um tema complexo uma vez que existem múltiplos elementos que devem ser considerados. Conybeare (1979) propõe uma

classificação sistemática baseada em alguns elementos, sendo esta apresentada por Einsele (1992) na Tabela 3.2:

Tabela 3.2 - Classificação dos tipos de bacias sedimentares

Categoria de bacia	Tipo especial de bacia	Crosta subjacente	Estilo tectônico	Características
Continental ou depressão intracratônica	Bacia epicontinental e infracratônica	Continental	Divergente	Área extensa, subsidência lenta
Continental ou fratura intracratônica	Estrutura graben, zona de rifte e aulacôgenos	Continental	Divergente	Bacia estreita, limita por falhas, subsidência rápida nos estágios iniciais de rifteamento
Bacia de margem continental passiva	Bacia por rifteamento tensional, cisalhamento-tensionante, afundamento marginal	Transicional	Divergente + transcorrente	Bacia assimétrica, parcialmente recoberta por sedimentos
Depressão oceânica	Bacia em proto-oceanos	Oceânica	Divergente	Ampla, simétrica e de subsidência lenta
Bacia relacionadas a eventos de subducção	Trincheiras em fundos abissais	Oceânica	Convergente	Subsidência ativada devido ao rápido carregamento de sedimentos
	Bacia de retroarco, antearco e interarco	Transicional, oceânica	Divergente	
	Bacia remanescente		Convergente	
Bacia relacionadas a eventos de colisão	Bacia de frente de cadeia (periférica), bacia de retroarco	Oceânica	Flexura crustal, convergência local ou movimento transformante	Bacia assimétrica, parcialmente recoberta por sedimentos, soerguimento e subsidência
	(intramontanhasas)	Continental		
Bacias strike-slip/wrench	Bacia de extiramento (transtensionais) e transpressioais	Continental e/ou oceânica	Movimento transformante	Relativamente pequena e alongada, subsidência rápida

Ingersoll (1988) apresenta uma excelente descrição da relação placa–tectônica com os diferentes tipos de bacias bem como um modo de classificação das mesmas.

Desde meados das décadas de 1970-1980 uma série de novas abordagens foram desenvolvidas no ramo de análise de bacias. Técnicas de exploração, especialmente a estratigrafia sísmica, aplicadas, por exemplo, ao detalhamento da superfície do assoalho oceânico, e métodos analíticos, incluindo cronoestratigrafia, análise de subsidência, investigação microanalítica da história termal, paleomagnetismo e paleoclimatologia, tem revolucionado a temática da análise de bacias (Ingersoll, 1988).

A assembleia de minerais argilosos em um ambiente em particular é submetida a uma série de fatores influentes. Diferentes histórias térmicas (Naeser e McCulloh, 1988; Schegg e Leu, 1996), condições geotectônicas da bacia, ambiente de soterramento, origem dos sedimentos e condições de sedimentação (Chamley, 1989) estão entre alguns desses fatores.

Bacias formadas em margens tectonicamente ativas, onde limites de placas estão em colisão, comumente experimentam um rápido carregamento de sedimentos e seu

conteúdo apresenta-se amadurecido devido ao rápido soterramento, seguido por deformações e metamorfismo. Quando bacias são formadas dentro de crátons estáveis (e.g., bacia intracratônica por abatimento) ou em alguma margem passiva de rift antigo (e.g., margem Atlântica) elas experimentam baixas taxas de subsidência e preservam sequências sedimentares não-metamorfizada (Merriman, 2005). Bacias formadas em margens de placas tectonicamente ativas tendem a conduzir uma grande diversidade de origens de argilas quando comparadas com bacias de margem passiva ou bacias intracratônicas.

Uma bacia extensional de retroarco contém argilas herdadas do próprio arco vulcânico e terrenos inter-continente (Critelli et al, 2002; Anthony, 2008) e também argilas autigênicas desenvolvidas em series de reações (Merriman, 2002) relacionadas a eventos vulcânicos e hidrotermais. Bacias desenvolvidas por rápida subsidência do terreno, como bacias de antearco (Cantarelli, 2011) tendem a possuir, predominância de argilas herdadas derivadas do cinturão de montanhas erodido (Parra et al, 1997).

Em prismas de acreção, argilas oriundas da placa oceânica movem-se do assoalho da trincheira para a bacia de talude (Underwood e Steurer, 2002) ou material detrital fino vulcanogênico é transportado via área e depositado (Parra et al, 1997). Posteriormente, ambos são transformados por reações diagenéticas de baixo grau metamórfico em novas assembleias de argilas. Comumente, essas assembleias são dominadas pelas series de argilas de camadas mistas esmectita-ilita-clorita (Guo e Underwood, 2012) e ilita-esmectita. Argilas transformadas também são predominantes em cinturões fold-and-thrust (Rodgers, 2013), que pode ser desenvolvidos quando bacias de antearco ou retroarco são comprimidas e deformadas (Rodgers, 1990).

Bacias formadas em margens passivas ou no interior das placas podem reter uma grande proporção de minerais autigênicos. Minerais herdados em bacias de margem passiva devem refletir as condições de intemperismo e maturidade da hinterland. Por exemplo, argilas jovens como caulinita e esmectitas devem ser os minerais herdados dominantes derivados de intemperismo tropical enquanto ilita e clorita são mais prováveis de se originarem de intemperismo da hinterland. Em contraste, bacias de plataforma rasa em margens passivas contem uma alta proporção de argilas neoformadas ricas em Fe, e.g., glauconita ou verdina. Argilas neoformadas são predominantes em sistemas de cordilheira meso-oceânica e em bacias oceânicas fundadas sobre basalto (Merriman, 2005).

Bacias de rift continental, ou algumas bacias peri-marina, tendem a conter uma quantidade significativa de argilas neoformadas, comumente originadas em condições

salinas ou hipersalinas. As condições de formação tendem, também, a influenciar o tipo de argilomineral encontrado em bacias de rebaixamento continental, ainda que argilas preservadas predominem em escudos com topografia variada. Essas duas classes de bacias intra-placa preservam, em algumas ocasiões, as assembleias de argilas não-metamórficas mais antigas (Merriman, 2005).

Geralmente, como observado em bacias sedimentares jovens, a diagênese de sedimentos relacionados a arenitos e folhelhos resulta em uma sequência características de filossilicatos, dioctaédricos e trioctaédricos em função da profundidade (e.g., depleção de 7Å minerais pela transformação à clorita). As transformações envolvendo minerais dioctaédricos expressas em sedimentos siliciclásticos envolvem (Yang e Hesse, 1990):

- Transformação caulinita → dickita;
- Ilitização de minerais do subgrupo caulim;
- Precipitação de illita a partir de fontes de água.

Simultaneamente, em sedimentos mais argilosos, a reação progressiva de alteração de esmectitas para illita-esmectita intraestratificada e illita toma importância significativa. O estudo sobre a maturação térmica de sedimentos argilosos tem sido utilizado para reconstruir a história e evolução estrutural de bacias sedimentares e cinturões orogênicos (Yang e Hesse, 1990). A Figura 3.5 apresenta a relação de maturação dos argilominerais com a maturação da bacia sedimentar, bem como outros índices de controle dessa propriedade.

Maturidade da bacia	Origem dos minerais argilosos	Zonas de maturidade de argilominerais	Índice Kubler ($\Delta^2\theta$ Cu K α)	Reflectância vitrinita R _r %	Zona de hidrocarboneto	Índice de alteração de conodontas (CA)
Imaturo	Zona diagenética rasa	Zona diagenética rasa			Imaturo	1 Amarelo
					Pesado Óleo	
					Leve	
Maturo	Inerente + Neoformado + Transformado	Zona diagenética profunda	-1.0	0.50 0.75 1.35	Gás úmido	2 – Marrom claro 3 Marrom
			0.42	2.00 2.50	Gás seco	4 Marrom escuro
Super maturo ou metamórfico	Transformado	Baixa anchizona		0.30		
		Alta anchizona	0.30		Super maturo	5 Preto
		Epizona	0.25	4.00		5.5

Figura 3.5 – Características de maturação de sedimentos argilosos em bacias sedimentares (Merriman, 2005).

3.1.2 Ambientes metamórficos

O termo metamorfismo tem raiz etimológica no grego e significa, literalmente, mudança de forma (Gillen, 1982). De acordo com o uso corrente do termo, metamorfismo refere-se a ajustes mineralógicos e estruturais de rochas sólidas a condições físico-químicas impostas em ambientes abaixo da superfície de alteração e cimentação (Turner, 1948).

Dentro de condições de temperatura e pressão bem definidas, diversas reações químicas no estado sólido tomam andamento gerando minerais estáveis que podem, ou não, sobreviver ao processo progressivo de resfriamento da superfície da terra (Robert e Bally, 2013). As condições físicas que circunscrevem o processo metamórfico são: temperatura, pressão e tensão de cisalhamento. Um quarto fator de grande importância inserido como facilitador e acelerador de ajustes químicos e mecânicos é a atividade química de soluções aquosas e gases que atuam na rede intergranular da rocha (Turner, 1948). Todos esses elementos são peculiares aos inúmeros ambientes da crosta terrestre, o que, conseqüente, conduz a formação de diferentes rochas metamórficas em função da prevalência da atuação desses fatores.

A maior parte dos processos tectônicos é caracterizada por uma vinculação espaço-temporal da dinâmica das variáveis influentes (pressão, temperatura e deformação). A evolução termal pode ser dividida em fases de aquecimento e resfriamento. A evolução bária, por sua vez, pode ser segmentada em fases de alta pressão e baixa pressão. Por último, a deformação por caracterizar domínios de fase de alta ou baixa taxa de deformação (Stüwe, 2007).

Os eventos de metamorfismo são geralmente divididos em duas classes: metamorfismo de contato (termal), ocorrendo, por exemplo, no entorno de intrusões ígneas, e metamorfismo regional, em que as ocorrências metamórficas possuem escala regional (Vernon, 1969). Frost e Frost (2014) adicionam outras três classes de metamorfismo: soterramento, dinâmico e hidrotermal. Por meio das variáveis principais dos eventos metamórficos (pressão, temperatura, deformação e pressão de fluidos), Gillen, sugere a seguinte classificação:

- Metamorfismo de contato ou termal: alta temperatura, baixa pressão e deformação, pressão de fluidos variada;
- Metamorfismo dinâmico: alta deformação, condições variadas de pressão e temperatura e alta pressão de fluidos;

- Metamorfismo regional: alta temperatura, alta pressão, condições variadas de deformação e pressão de fluidos.

A Figura 3.6 apresenta um diagrama sobre os principais eventos utilizados para a classificação de tipos de metamorfismos.

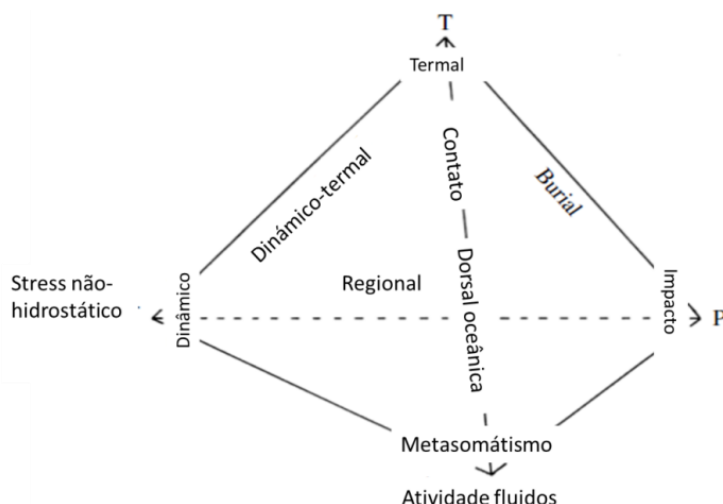


Figura 3.6 – Tipos de metamorfismo e as possibilidades de relação entre eles (Best, 2003).

A intensidade do metamorfismo e a amplitude da reação metamórfica são expressas por meio do conceito de grau de metamorfismo (Bucher e Grapes, 2010). O grau de metamorfismo é frequentemente associado com a temperatura imposta ao evento, e.g., graus metamórficos baixos ocorrem a baixas temperaturas. Muitas rochas de baixo grau metamórfico derivadas de folhelhos, pelitos e argilitos contêm minerais hidratados, como clorita, illita e esmectita (Nadeu e Reynolds, 1981). Muitas das reações que se dão com o progresso do grau metamórfico envolvem a desidratação desses minerais (von Huene e Scholl, 1991) formando assembleias minerais anidras em condições mais extremas (Gillen, 1982)

Segundo Lambert (1965), Eskola, em 1915, reconheceu que assembleias minerais são geneticamente correlacionadas às rochas metamórficas, e não propriamente os minerais individuais da rocha (Bucher e Grapes, 2010). Com isso viabiliza-se a construção de esquemas de correlação entre a composição das rochas e o grau metamórfico.

Uma facie metamórfica individual pode ser definida de duas maneiras (Mason, 1990):

- Uma assembleia de minerais diagnósticos pode ser definida para certa rocha (e.g. assembleia com glaucofana + lawsonita em rochas básicas e

sedimentares para fácies xisto azul, Okay (1980) e Okay (2002) respectivamente).

- As condições de temperatura e pressão as quais a rocha é submetida durante o metamorfismo, ou condições P-T.

Existe uma relação de entre as condições de temperatura e pressão do sistema e o conjunto mineralógico-petrográfico característico, sendo que a Figura 3.7 ilustra essas relações.

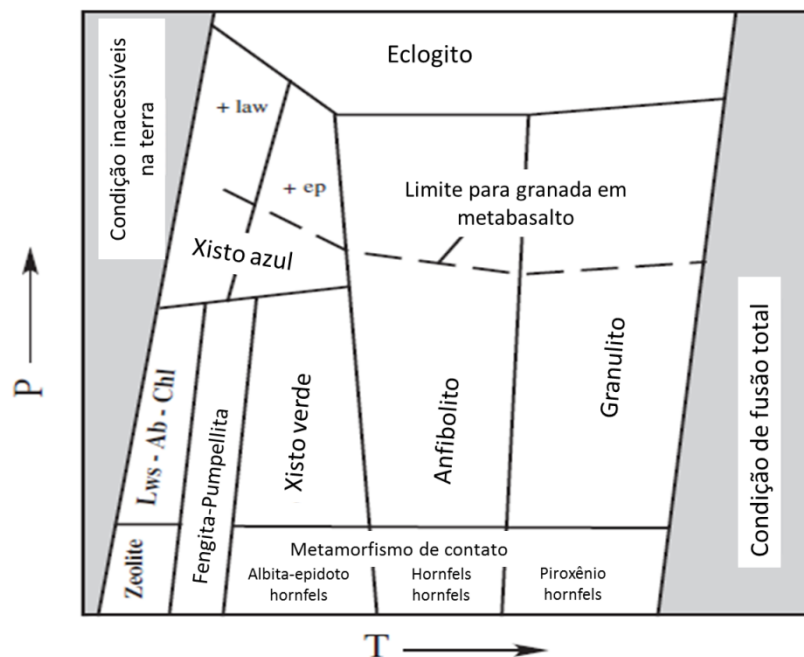


Figura 3.7 – Diagrama petrográfico das condições de P-T de existência de grupos de rochas (Frost e Frost, 2014).

Existe uma ampla variedade de ambientes metamórficos envolvidos com diferentes condições geodinâmicas. A Tabela 3.3 busca sumarizar a relação entre as condições físicas do sistema as características do ambiente metamórfico.

A energia é “armazenada” nas rochas sob três formas principais (Kornprobst, 2003):

- Energia superficial nas faces intergranulares;
- Energia deslocacional relacionada a deformações;
- Energia eletrostática entre átomo (ou energia livre).

Tabela 3.3 – Condições estruturais e físicas dos diferentes ambientes geológicos de metamorfismo (Bucher e Grapes, 2010).

	Orogênico (tipo subducção)	Orogênico (tipo colisão)	Assoalho oceânico	Contato
Condição geológica	Em cinturões orogênicos, pode se estender por até 1000 km ² Fase preliminar do metamorfismo orogênico	Em cinturões orogênicos, pode se estender por até 1000 km ² Fase final do metamorfismo orogênico	Em crosta oceânica e manto superior, estendendo-se por mais de 1000 km ²	Proximidade do contato com intrusões ígneas rasas; auréola de contato entre poucos metros até quilômetros
Regime estático/dinâmico	Dinâmico, geralmente associado com empurrão, cisalhamento	Dinâmico, geralmente associado com deformação polifásica, foliação e dobramento	± estática, fraturamento extensivo e formação de veios, sem foliação associada com o extensão do fundo oceânico	Estática, sem foliação
Temperatura	150-700° C > 700° C em subducção profunda	150-850° C (max T ~ 1050° C)	150-500° C (> 500° C próximo ao magma)	150-600° C (> 600° C próximo ao contato com gabros)
Pressão litostática	200-3000 Mpa para rochas crustais	200-1000 Mpa (em alguns cinturões colisionais pode-se superar 14 kbars)	<300 Mpa	3000 Mpa
Gradiente de pressão	5-12° C/Km (vertical) dependendo da velocidade de subducção	12-60° C/Km (vertical) dependendo da atividade ígnea	50-500° C/Km (vertical e horizontal)	> 100° C/Km (horizontal)
Processos	Associados com a subducção da litosfera oceânica (ofiolito) e também de porções continentais	Colisão continente-continente, espessamento crustal, compressão e aquecimento	Suporte térmico pela astenosfera ascendente e corpos de magma básico intrudido em cordilheiras meso-oceânicas, combinado com circulação de água do mar através de fraturas na rocha aquecida (em regime extensional)	Suporte térmico pelas intrusões ígneas, comumente associado com metasomatismo extensional causado por circulação convectiva hidrotermal
Metamorfismo típico	Xisto azul, eclogito, serpentinito	Filito, xisto, gnaiss, migmatito, quartzito, xisto verde, granulito	Metabalsato, metagabro, serpentina	Skarn, hornfels, granofels

A minimização da energia superficial e deslocacional condiciona a evolução textural da rocha (modificação na geometria do grão, recristalização por resfriamento ou retrabalhamento sintectônico, respectivamente). A reorganização, em níveis atômicos, dos constituintes das rochas durante o metamorfismo ocorre em resposta a requerimentos termodinâmicos: a minimização da energia total armazenada no sistema. A minimização da energia livre é a principal causa envolvida nas reações de minerais, que significativamente demonstra a instabilidade do mineral, ou assembleia mineral, sob certas condições de temperatura e pressão. Esses caminhos de transformação são naturalmente muito importantes para a compreensão e justificação de determinados processos sedimentares e metamórficos.

Qualquer movimento do material litosférico é acompanhado por mudanças nas condições de temperatura e pressão imposta ao material crustal. Por consequência, uma série de transições de fase são observadas em virtude da complexa composição mineralógica da litosfera (Poirier, 200). Minerais chaves ou índice, e seu caminho de reação, têm sido usados para definir os graus de metamorfismo e suas faixas de temperatura e pressão características (Roberts e Bally, 2013). A resposta dinâmica da litosfera a essas transições de fase dependem, simultaneamente, da profundidade e escala do processo tectônico (Podladchikov et al, 1994).

O conjunto completo de condições de P-T ao qual uma rocha é submetida durante sua história metamórfica – passando pelo soterramento e aquecimento inicial até os eventos de soerguimento, esfriamento e exumação – compõe o caminho P-T da rocha (Best, 2003). É possível obter esses caminhos P-T de duas maneiras principais: por modelamento térmico ou pelo estudo de minerais existentes em rochas metamórficas. Esta técnica, chamada de geotermobarometria, permite inferir o conjunto de pressões e temperaturas experimentadas pela rocha durante sua vida metamórfica (Mason, 1990).

A quantidade e tipo de argilomineral presente é uma função da origem dos minerais clásticos disponibilizados e das reações diagenéticas em pequenas e grandes profundidades e em diferentes ambientes sedimentares e tectônicos. A Tabela 3.4 apresenta a relação entre as diferentes fácies metamórficas atuando sobre protólitos e a consequente assembleia mineralógica. Essa tabela é relevante no sentido de poder relacionar os ambientes metamórficos com diversos movimentos de transformação de argilominerais.

Tabela 3.4 – Relação entre protólito e facie metamórfica e a consequente assembleia mineralógica: Atg: antigorita; Brc: brucita; Bt: biotita; Cal: calcita; Chl: clorita; Cpx: Ca clinopiroxênio; Di: diopsídio; Dol: dolomita; En: enstatita; Fo: fosterita; Grt: garnet; Hbl: hornblenda; Ol: olivina; Opx: ortopiroxênio; Phe: fengita; Pl: plagioclásio; Qtz: quartzo; Spl: espinélio; Tr: tremolita (Bucher e Grapes, 2010).

	Rocha ultramáfica	Mármore	Metapelito	Metamarga	Metabasalto	Metagranitoides
Protólito	Ol + Opx ± Cpx ± Spl Ol + Opx ± Cpx ± Brt	Cal + Dol ± Qtz ± Kfs ±Chl, ±Ab, ±"argilas"	"argilas" + Qtz ± Ab ± Kfs	Cal + "argilas"	Pl + Cpx ± Opx ± Qtz Pl + Cpx ± Opx ± Ol	Pl + Kfs ±Qtz ±Hbl ±Bt ±Ol ±Cpx ±Opx
Subxisto verde	Chrysotil + Brc + Act Chrysotil + Tlc + Act ± Chl	Cal + Dol + Qtz + Kfs + Chl + Ms	Kln (Prl) + Chl + Ilita + Qtz	Cal + Kln (Prl) + Chl + Ilita + Qtz	Zeolita Pmp + Prh+ Chl + Ab ±Ep	"argilas", ilita, zeolita, Prh, Chl + Kfs
Xisto verde	Atg + Brc + Di + Chl Atg + Tlc + Di + Chl Atg + Fo + Di + Chl	Cal + Dol + Qtz + Chl Cal + Dol + Qtz + Kfs + Ab	Prl (Als) + Chl + Ms ± Pg ±Cld ±Bt ±Grt	Cal + Qtz + Mrg + Chl + Ms ±Ep	Ab + Chl + Ep + Act ±Phe ±Bt ±Stp	Ab + Kfs + Chl + Qtz ±Bt ±Act ±Ep
Anfibolito	Atg + Fo + Tr + Chl Tlc + Fo + Tr + Chl Ath + Fo + Tr + Chl En + Fo + Tr + Chl En + Fo + Hbl + Spl	Cal + Dol + Qtz + Tlc Cal + Dol + Tr + Phl Cal + Dol + Di + Phl Cal + Dol + Tr + Di + Phl	St + Chl + Grt + Ms St + Bt + Als + Ms St + Bt + Grt + Ms Crd + Bt + Grt + Ms Bt + Als + Kfs + Grt	Cal + Qtz + Pl ±Hbl ±Grt ±Bt	Pl + Hbl + Ep Pl + Hbl + Grt Pl + Hbl + Cpx ±Bt	Pl + Kfs + Qtz ±Bt ±Ms ±Hbl
Granulito	En + Fo + Di + Spl	Cal + Qtz + Di + Phl Cal + Dol + Di + Spl Cal + Dol + Fo + Spl Cal + Qtz + Di + Spl	Opx + Qtz Opx + Crd + Bt + Qtz Opx + Als + Qtz ±Spr ±Spl	Cal + Qtz + Pl + Cpx ±Grt	Pl + Cpx + Grt Pl + Cpx + Opx ±Opx ±Hbl ±Bt	Opx + Qtz + Fsp ±Ol ±Cpx
Xisto azul	Atg + Fo + Di + Chl	CaCO ₃ + Dol + Qtz + Phe	Phe + Tlc + Grt + Phl	Cal + Gln + Ep + Phe + Pg	Gln + Lws + Chl ±Pg Gln + Ep ±Grt ±Pg ±Cld ±Tlc ±Chl	
Eclogito	Atg + Fo + Di + Chl En + Fo + Di + Grt		Tlc + Ky Jd + Qtz (Coe) + Tlc + Ky		Omp + Grt ±Ky Omp + Grt ±Zo ±Phe Omp + Grt ±Zo ±Tlc ±Cld	Jd + Qtz + Phe + Ky

3.1.3 Transformações de minerais

Há uma variedade de processos de autigênese e alteração mineral que ocorrem durante a diagênese por soterramento. Esses processos causam o progressivo desaparecimento de argilominerais de origem clástica, singenética ou estágios iniciais da diagênese (Ashwoth, 2015), sendo que a ordem de desaparecimento pode ser escrita como:

- Inicialmente, os minerais montmorillonita e vermiculita;
- Subsequentemente camadas mistas irregulares illita- montmorillonita, caulinita, glauconita e illita não ordenada (politipo 1M);
- Por fim, biotita clástica e plagioclásios intermediários e cálcicos.

Em tufos vítreos litificados e grauvacas os minerais característicos da fácies zeólita podem ocorrer:

- i. Parte superior da facie → heulandita, analcima, clinoptilolita e mordenita;
- ii. Parte intermediária da facie → Ca-zeólita diagnóstico laumontita .

Os argilominerais em sedimentos e rochas sedimentares, estáveis sob condições superficiais do planeta terra, podem evoluir para outros filossilicatos por efeito de altas temperaturas e pressão determinadas pelo regime de diagênese e metamorfismo. Novas assembleias minerais são circunscritas as novas condições de temperatura e pressão, sob controle cinético e termodinâmico. Elas são sujeitas a aquecimento durante as etapas iniciais de diagênese e, concomitante, metamorfismo, processos que funcionam como fornecedores perpétuos para a transformação de fases metaestáveis em novas fases mais estáveis termodinamicamente, segundo um caminho com partes contínuas e descontínuas de reações e transformações (Arkai, 2002). A termodinâmica estabelece quais minerais serão mais estáveis, ou ditos em equilíbrio, ainda que a maior parte das assembleias de minerais não sejam estáveis, mas sim metaestáveis, com cinética de transformação lenta.

Questões sobre a fonte, distribuição, propriedades físico-químicas, métodos de determinação e função desempenhada pelos filossilicatos em diferentes ambientes de formação de sedimentos assumem posição destaque na pesquisa sobre a litosfera sedimentar. Especialmente, filossilicatos com propriedades de argilominerais envolvidos nos processos de formação de sedimentos e no domínio espacial de argilas neoformadas resultante de processos pós-deposicionais constituem um grande tema de estudo (Konta, 2009). A evolução das propriedades estruturais dos argilominerais (acoplamento

intercamadas, politipismo) como resultante do progressivo aumento das condições de temperatura e pressão envolvidas na diagênese por soterramento tem sido bem documentada nas últimas décadas (Patrier et al, 2003). Entretanto, existe uma carência de estudos sobre sequências abrangendo as possibilidades sedimentares que vão da sedimentação passiva até as sequências deformadas tectonicamente. Essas correspondem, por exemplo, aos estágios iniciais da diagênese e as condições de anchizona, respectivamente. Essa peculiaridade é compreensível uma vez que os diversos ambientes sedimentares não estão todos acessíveis a estudos. Por exemplo, bacias sedimentares profundas (> 6000m) não são acessíveis à observação e os trabalhos tectônicos necessários para expor sedimentos podem, por sua vez, destruir as características de diagênese dos mesmos (Nieto et al, 1996).

Caulinita e dickita (1A e 2M, respectivamente) são os dois politipos mais disseminados do grupo do caulim de argilominerais (Bailey, 1988). A caulinita geralmente é formada em condições de baixa temperatura (> 150°C) por intemperismo ou processos diagénéticos em solos e processos epitermais em rochas sedimentares. Por contraste, a dickita ocorre em rochas alteradas por hidrotermalismo de alta temperatura (150-250°C) e rochas sedimentares alteradas sob condições diagénéticas e médio a alto grau (Zotov et al, 1998).

Reconhece-se de longa data que a transformação da caulinita à dickita ocorre a partir de processos diagénéticos regionais relacionados ao aumento de espessura da camada de sedimento em bacias sedimentares (Ehrenberg, 1993). Consequentemente, muitos autores tem sugerido a utilização desses minerais como indicadores de reconstrução paleotermométrica (Kossovskaia e Shutov 1963; Anovitz et al. 1991; Ehrenberg et al. 1993). Baseado simultaneamente no conhecimento da transformação da caulinita à dickita com o aumento da profundidade de soterramento e nos dados de energia livre de Gibbs a 25°C (Naumov et al. 1974; Robie et al. 1979; Haas et al. 1981; Robinson et al. 1982), desses minerais, acredita-se que a caulinita é mais estável em condições de temperatura ambiente enquanto a dickita é mais estável na faixa de temperatura entre 150-200°C. Entretanto, dados sobre a entropia e capacidade térmica desses minerais (King e Weller, 1961) implicam que as ΔS envolvidas na reação caulinita $\rightarrow$ dickita são negativas, o que é consistente com o fato de que a estrutura de duas camadas da dickita é mais ordenada do que a estrutura de uma camada da caulinita. No entanto, em contradição com a observação geológica, dados termodinâmicos sugerem que a dickita é instável em relação à caulinita em todas as faixas de temperatura. A Figura 3.1 mostra a evolução da existência dos minerais do grupo do caulim com a progressão da condição diagénética de soterramento.

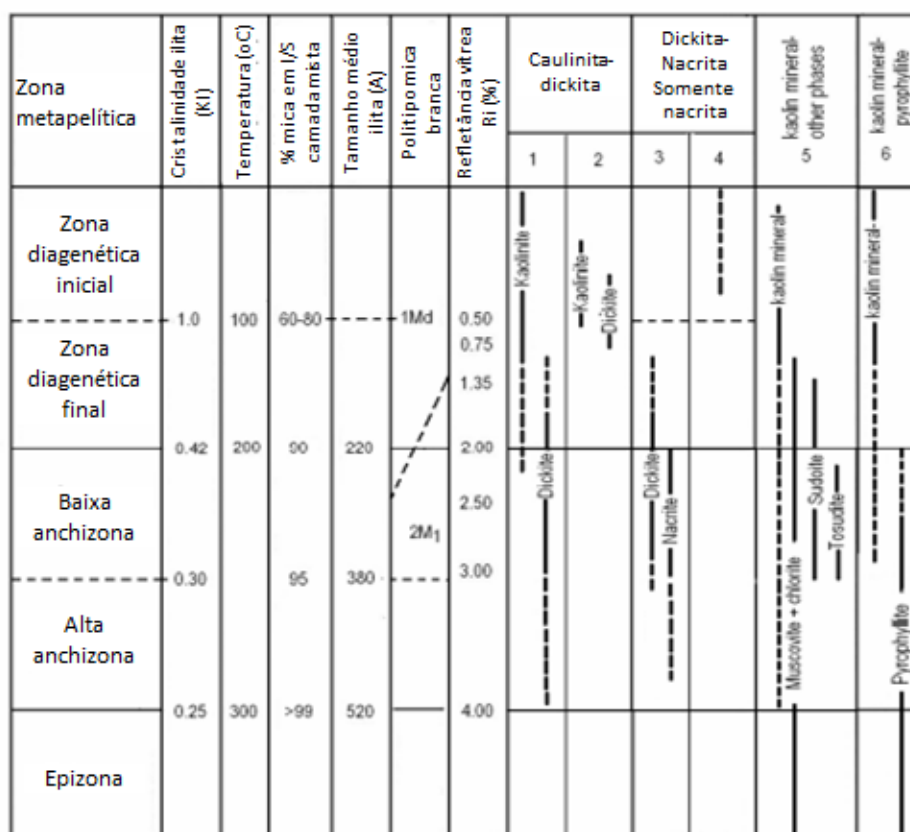


Figura 3.8 – Perfil diagenético de estabilidade dos minerais do grupo do caulim (Cruz, 2007).

Entre o intervalo de 2500 e 5000 metros de profundidade de soterramento em bacias sedimentares, a seguinte sequência de minerais pode ser observada (Fialips et al, 2003):

- Caulinita → dickita;
- Micas detríticas → caulinita e/ou dickita;
- Feldspato detrítico → dickita.

A substituição caulim → dickita ocorre na faixa de temperatura entre 150-165°C.

Dickita autigênica é precipitada a partir de soluções intersticiais em fraturas abertas e bolsões após a dissolução parcial dos argilominerais da rocha original. Relacionamentos microestruturais sugerem que a nacrita é um mineral sin-cinemático resultante da transformação polimórfica da dickita sob condições de tensão. Não há outros relacionamentos demonstrados entre a caulinita e outros politipos (Goemaere, 2004).

O mecanismo da dickitização da caulinita é uma fração de informação essencial para a compreensão do processo em si. Ele possui uma implicação sobre as forças diretoras,

cinética e fatores ambientais que promovem ou inibem a reação. As duas possibilidades propostas até então se referem a mecanismos de dissolução-precipitação e transformações no estado sólido. Um processo de dissolução-precipitação pode causar um profundo efeito nos sedimentos que circundam a fase em transformação, causando uma alteração transiente na fabrica que permitiria uma melhor mobilização de fluidos (Cuadros et al, 2014). No entanto, transformações por processos no estado sólido têm encontrado justificativa em séries experimentais de caulinita-dickita.

A dinâmica das mudanças estruturais do caulim em seus polimorfos pode ser relacionada a diferentes estágios do processo de formação da rocha sedimentar (Shutov et al, 1970):

- Sedimentogênese: caracteriza-se por uma desordem gradual da estrutura triclinica do caulim, e os graus de desordem produzidos são proporcionais à intensidade e duração da influência do meio hidrodinâmico;
- Epigênese: é conectado com a transformação gradual do caulim em dickita através de estágios intermediários de crescimento de camadas mistas, sendo este inerente à estrutura de rotações simétricas do caulim desordenado no estagio de sedimentogênese;
- Metalogênese: caracteriza-se pelo preenchimento de fissuras e vazios com dickita e nacrita. Tal comportamento é peculiar ao campo termodinâmico médio típico de intensa epigênese, com quanto à nacrita é um indicador de intenso estado de tensões e, aparentemente, advém da transformação da dickita.

Segundo o trabalho de Beaufort et al (1998) em arenitos, a progressão da reação de transformação caulinita-dickita se dá por um mecanismo de crescimento contínuo. Este consiste na dissolução de pequenos e desordenados cristais de caulinita e o crescimento de cristais maiores com morfologias mais estáveis ditadas por melhores condições de empilhamento das camadas do material. A ocorrência de dickita ordenada por sua vez acompanha o aumento da profundidade de soterramento, em condições que o empilhamento ordenado das camadas é favorecido e as formas de caulinita, ordenada e desordenada, e dickita desordenada tendem a desaparecer. A Figura 3.9 apresenta um perfil de profundidade das conclusões apresentadas no trabalho de Beaufort et al (1998).

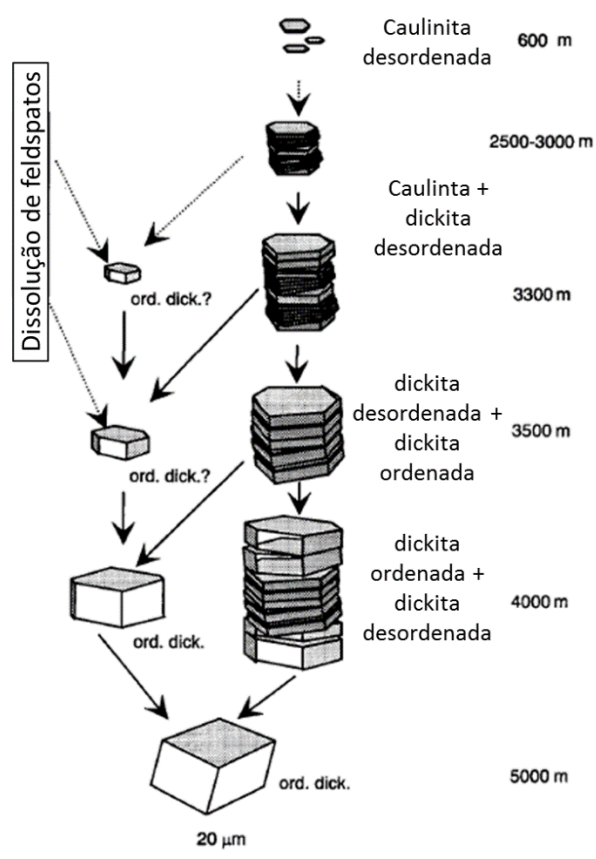


Figura 3.9 – Perfil sedimentológico de transformação da caulinita em dickita com aumento da pressão de soterramento (Beaufort et al, 1998).

Vários trabalhos experimentais e teóricos podem ser encontrados na literatura sobre o comportamento e propriedades da série dioctaédrica do caulim. As Tabelas 3.5 e 3.6 apresentam diferentes autores, bem como o polítipo investigado e qual a forma-objetivo da investigação experimental e teórica, respectivamente.

Tabela 3.5 – Literatura sobre estudos experimentais das propriedades dos minerais do grupo do caulim.

Autor	Polítipo	Objetivo
Iglesia, 1983	Caulinita	Medições de DTA, NMR e IR em amostras naturais e submetidas a compressão de 20kbar.
Welch e Crichton, 2010	Caulinita	Determinação dos parâmetros de célula por difração de raios-X de uma amostra de caulinita (Keokuk, Iowa) no intervalo de pressão de 0-7.8Gpa.
Johnston et al, 2002	Dickita	Espectro Raman e difração de raios-X de monocristal no intervalo de pressão 0.1Mpa e 6.5Gpa.
Dera et al, 2003	Dickita	Estudo do comportamento compressional da dickita em 0.1Mpa e 4.1Gpa por difração de raios-X
Ligny e Navrotsky, 1999	Caulinita, dickita e nacrita	Avaliação estrutural por difração de raios-X e determinação de diferentes variáveis termodinâmicas (entalpia de formação, entropia, energia livre de Gibbs) por microcalorimetria.

Tabela 3.6 – Literatura sobre estudos teóricos das propriedades dos minerais do grupo do caulim.

Autor	Político	Objetivo
Hartman, 1983	Caulinita	Cálculo da energia eletrostática de ligação entre camadas e da energia de rede por eletrostática clássica.
Hobbs et al, 1997	Caulinita	Relaxação estrutural, por primeiros princípios, e cálculo do padrão de difração da estrutura otimizada.
Sato et al, 2005	Caulinita	Relaxação estrutural e cálculo das constantes elásticas de um modelo de cristal de caulinita.
Salah, 2011	Caulinita	Cálculo de diferentes parâmetros elásticos de um modelo do cristal da caulinita por dinâmica molecular clássica.
Salah, 2012	Nacrita	Cálculo de diferentes parâmetros elásticos de um modelo do cristal da nacrita por dinâmica molecular clássica.
Benco et al, 2001	Caulinita e dickita	Dinâmica molecular em sistema NVT, com temperatura variando entre 40-300 K, e verificação da topologia dos grupos hidroxil responsáveis pelas ligações de hidrogênio nas células unitárias da caulinita e dickita.
Sato et al, 2004	Caulinita, dickita e nacrita	Relaxação estrutural por modelo ab initio de estimativa da topologia das ligações de hidrogênio intercamadas.

Os minerais do grupo da serpentina, ricos em Mg, são de grande importância geológica uma vez que sua ocorrência se dá em uma ampla faixa de condições de temperatura e pressão, indo desde a fácies zeólita até condições de xisto verde superior e xisto azul (Prewitt e Finger, 1992). Serpentinóis são formados pela hidratação de protólitos ultramáficos existentes na crosta e no manto. Os protólitos mais comuns são harzburgito, dunito e lherzolito (Coleman, 1971). Os ambientes geodinâmicos que permitem a hidratação de rochas básicas e ultrabásicas são (Reynard, 2013):

- i. Nas cordilheiras meso-oceânicas onde o intenso hidrotermalismo é estimulado pelo gradiente térmico associado com a atividade magmática e pelo faturamento da crosta subjacente
- ii. Em zonas de subducção, onde a serpentinização ocorre no manto em subducção associado com a placa em mergulho e na borda mantélica que envolve essa placa onde os fluidos oriundos da desidratação da placa movem.

Há três principais polimorfos da serpentina – crisotila, lizardita e antigorita – cujos campos de estabilidade dependem de parâmetros cinéticos e termodinâmicos (Evans, 2004). A serpentinização do peridotito ocorre segundo dois possíveis processos, tidos como possibilidades extremas de transformação da rocha. Em ambientes de baixa temperatura (50–300 °C), onde a lizardita é o mineral da serpentina predominante, a olivina é consumida através da sua reação com a água, ainda que a composição de Mg permaneça constante. Lizardita, magnetita e hidrogênio gasoso ($\pm$ brucita) são os produtos da reação. Sob altas temperaturas (400–600 °C) as taxas de difusão dos íons Mg^{2+} e Fe^{2+} na olivina são ordens de magnitude mais altas permitindo o crescimento de antigorita sob a condição

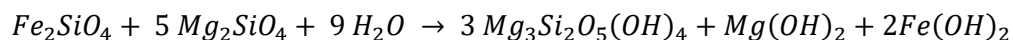
de um ajuste composicional na olivina, eliminando a necessidade de precipitação de magnetita e geração de hidrogênio (Evans, 2010).

Serpentina contém ~13 wt% H₂O e apresenta-se como um importante elemento no ciclo aquático em zonas de subducção e na fusão parcial na cunha mantélica abaixo do arco magmático (Ulmer e Trommsdorff, 1995). Adicionalmente, serpentinos ocorrendo em zonas de subducção são considerados minerais reservatórios de água e responsáveis pelo transporte de voláteis até a porção superior do manto. Hidrogênio, contido nas moléculas de água, é armazenado no manto superior na estrutura de minerais silicatados hidratados como anfibólio, flogopita e serpentina. Minerais do grupo da serpentina podem ser formados em grandes quantidades através da hidratação de peridotitos máficos e a estabilidade desses minerais pode margear 550°C ou 6GPa (equivalente a profundidades de 200 km) (Hilaret e Reynard, 2009). Em condições mais extremas esses minerais colapsam liberando a água contida em suas estruturas. Estando esse material presente no manto, uma série de consequências pode ser adicionada aos modelos de terra, uma vez que esses consideram um manto anidro, composto por minerais como olivina, espinélio, garnet e perovskita (Prewitt e Finger, 1992).

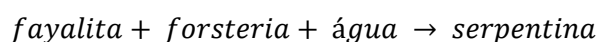
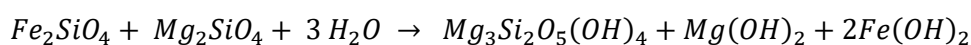
Em ambientes de subducção, a litosfera oceânica em subducção é modelada por camadas de crosta oceânica basáltica de 6 km de espessura sobreposta a uma camada, 50-100 km em espessura, de harzburgito residual e lherzolito residual, ambas cobertas com uma fina folha (~1 km) de sedimentos terrígenos e/ou pelágicos. Os sedimentos envolvidos na subducção revelam a dominância de material terrígeno (70-80 % em peso) (Poli e Schmidt, 2002) sendo que a composição química de todas essas categorias de materiais podem ser encontradas no trabalho de Irifune e Tsuchiya (2007). Acredita-se que o prisma de acreção receba a maior parte do material sedimentar que embasa os arcos de ilhas acima da trincheira resultante da subducção da placa oceânica (e.g., Loubet et al, 1988). Evidências geoquímicas lembram que parte desse material sedimentar pode percorrer distâncias verticais maiores, alcançando partes do manto superior. Uma fração da parte superior da camada aquecida de lherzolita contida na placa em subducção pode, também, ser assimilada pelo manto circundante durante o processo de subducção no manto superior e na zona de transição. Com isso, a placa pode aproximar-se da descontinuidade de 660 km sendo modelada como uma estrutura em camadas de basalto e harzburgito (Irifune e Tsuchiya, 2007).

Uma vez que o peridotito, a baixas temperaturas, tem acesso à água, por exposição do assoalho oceânico ou por outro mecanismo tectônico, ele inserido no processo de serpentinização. A mineralogia modal do peridotito original controla quimicamente o produto do evento de metamorfismo em baixa temperatura (Kornprobst, 2003).

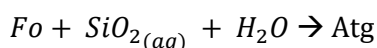
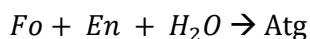
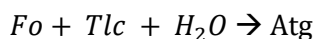
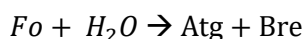
O processo de serpentinização, através do qual olivinas e piroxênios são alterados para minerais do grupo da serpentina, pode ser descrito, genericamente, pela reação (Schulte et al, 2006):



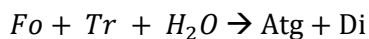
Onde a fayalita e fosterita são olivinas contidas nos extremos da serie sólida do grupo mineral, e:



O crescimento de antigorita a partir do consumo de oliva reflete a progressão de uma ou mais, de quatro possíveis, reações de hidratação do sistema $MgO - SiO_2 - H_2O$ em temperaturas superiores à 300° C (Evans, 2010):



No sistema $CaO - MgO - SiO_2 - H_2O$ (CMSH), a antigorita pode se formada juntamente com diopsídio:



Como discutido acima, minerais do grupo da serpentina são os maiores portadores de água em profundidade crustal e suas propriedades reológicas condicionam fortemente o particionamento deformacional e sísmico em profundidade (Reynard, 2013). A serpentinização leva a um aumento entre 40 e 50% do volume da rocha, afetando a batimetria do fundo oceânico em regiões sobrepostas a serpentinos (Kornprobst, 2003) e condicionando novas propriedades mecânicas (Bezacier et al, 2010) e térmicas do terreno.

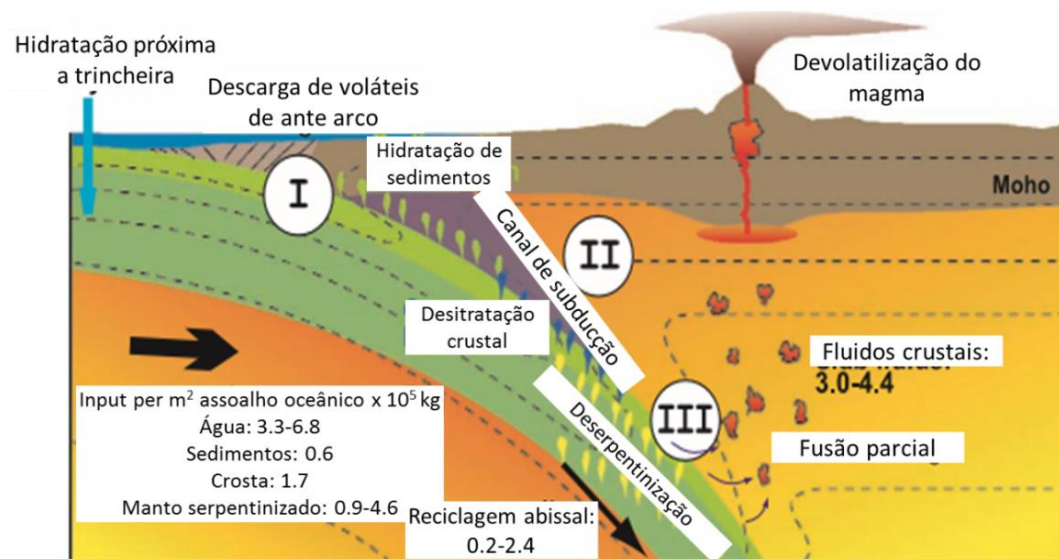


Figura 3.10 – Principais elementos envolvidos na dinâmica de subducção da placa oceânica (Rüpke et al, 2004).

A litosfera subductada é composta de um padrão complexo de sistemas químicos submetidos a trajetórias contínuas e/ou descontínuas de transformação de fase, à medida que a pressão e temperatura de exposição são alteradas (Poli e Schmidt, 2002). Sobre os minerais trioctáédricos do grupo da serpentina, acredita-se que exista uma progressiva substituição da lizardita formada em condições mais baixas de metamorfismo pela antigorita. Este mineral é alocado em regiões de media profundidade da crosta oceânica e a sua desidratação serve como justificativa para a sísmica de media profundidade em arcos magmáticos.

Existem vários estudos sobre o comportamento em condições extremas da lizardita, politipo mais simples da série da serpentina. Desde trabalhos experimentais sobre a estrutura cristalina desse mineral, realizados por difração de raios-X, até estudos teóricos mais recentes, por meio da descrição ab initio das propriedades desse mineral, são encontrados na literatura. As Tabela 3.7 e

Tabela 3.8 apresentam diferentes autores, bem como o politipo investigado e qual a forma-objetivo da investigação teórica e experimental, respectivamente. Devido à dimensão colossal da estrutura da antigorita, nota-se que existem poucos trabalhos teóricos investigativos sobre a mesma.

Tabela 3.7 – Literatura sobre estudos teóricos das propriedades dos minerais do grupo da serpentina

Autor	Politipo	Objetivo
Smrcok e Benco, 1996	Lizardita -1T	Cálculo ab initio do modelo do campo cristalino e população de orbitais/ligações da Lizardita -1T.
Balan et al, 2002	Lizardita -1T	Relaxação estrutural e calculo, usando Teoria da Resposta Linear, dos modos normais de vibração e estimação da energia de ligação entre camadas.
Auzende et al, 2006	Lizardita -1T	Relaxação estrutural, determinação das propriedades elásticas, calculo da energia livre do sistema e estimação da energia de ligação entre camadas utilizando um potencial de interação semi-empírico.
Mookherjee e Stixrude, 2009	Lizardita -1T	Cálculo da equação de estado termal de Mie-Grüneisen e determinação, a partir dessa, dos parâmetros elásticos de uma célula primitiva.
Prencipe et al, 2009	Lizardita -1T	Relaxação estrutural e cálculo do espectro de fônons.
Hossain et al, 2011	Lizardita -1T	Relaxação estrutural, cálculo das cargas parciais atômicas e das propriedades dielétricas por primeiros princípios.
Tsuchiya, 2013	Lizardita -1T	Relaxação estrutural e cálculo, ab initio, do espectro vibracional.
Adebayo, 2014	Lizardita -1T	Relaxação estrutural e calculo das propriedades dielétricas por primeiros princípios.
Capitani e Stixrude, 2009	Antigorita	Relaxação das posições atômicas e parâmetros de rede do polisomo m=17.
Mookherjee e Capitani, 2011	Antigorita	Cálculo das constantes elásticas do polisomo m=17
Capitani et al, 2012	Antigorita	Curva compressional e equação de estado termal do polisomo m=17.

Tabela 3.8 - Literatura sobre estudos experimentais das propriedades dos minerais do grupo da serpentina

Autor	Politipo	Objetivo
Mellini e Zanazzi, 1989	Lizardita -1T	Resolução dos parâmetros estruturais de amostras (oriundas das localidades de Val Sissone e Coli, Itália) no intervalo de pressão 1-19kbar por difração de raios-X.
Gregorkiewitz et al, 1996	Lizardita -1T	Resolução dos parâmetros estruturais de uma amostra (oriunda de Monte Fico, Itália) de Lizardita -1T por difração de nêutrons e cálculo do coeficiente de expansão térmica.
Brigatti et al, 1997	Lizardita -2H2	Caracterização por microscopia ótica e resolução dos parâmetros estruturais de uma amostra de Lizardita -2H2 por difração de raios-X.
Mellini e Zanazzi, 1987	Lizardita -1T/2H1	Resolução dos parâmetros estruturais de amostras (oriundas da localidade de Coli, Itália) por difração de raios-X.
Guggenheim e Zhan, 1998	Lizardita -1T e Lizardita -2H1	Difração de raios-X das variedades 1T e 2H1 nas temperaturas 20°, 360° e 480° e 20° , 300° e 475° , respectivamente.
Hilairet et al, 2006	Lizardita -1T e crisotila	EOS de Birch–Murnaghan, em temperatura ambiente, no intervalo de pressão 0-10GPa.
Schwartz et al, 2013	Lizardita-Antigorita	Espectrometria Raman e difração de raios-X. Determinação de fases estáveis em varias condições de P-T.

3.2 Teoria de transição de fase

Minerais têm sido investigados por um longo período de tempo pelo simples fato de formarem uma parte constitucional essencial do nosso planeta. Mais recentemente na história da ciência os minerais tem atraído grande interesse da comunidade de físicos (Salje, 1992). Uma das razões óbvias para esse crescente interesse pela física dos minerais vem das limitações de elaboração de aplicabilidade desses materiais devido à compreensão incompleta de suas propriedades. Tornou-se claro durante as investigações dos minerais que alguns deles são susceptíveis a transições estruturais quando submetidos a condições variadas de pressão, temperatura e composição química. Esse comportamento é marcadamente relevante para geólogos, cientistas de materiais e outros profissionais, uma vez que processos naturais e industriais podem ser figurados a partir desses fenômenos. Significâncias adicionais lembram, por exemplo, que transições de fase incompletas são excelentes marcadores da história térmica do mineral e, portanto, podem ser usadas como marcadores geológicos para a interpretação da dinâmica terrestre (Irifune e Tsuchiya, 2007).

A primeira classificação dos tipos gerais de transição entre fases da matéria, introduzida por Paul Ehrenfest em 1932, encontra-se na encruzilhada de estudos termodinâmicos de fenômenos críticos (Jaeger, 1998). Essa classificação é baseada na descontinuidade de um potencial termodinâmico apropriado, e.g., Gibbs, Helmholtz, etc, com respeito a alguma das variáveis termodinâmicas relevantes, e.g., temperatura, pressão, volume, etc (Umantsev, 2012). Transições de fase de primeira ordem exibem uma descontinuidade na primeira derivada da energia livre com relação a alguma das variáveis termodinâmicas (Ivancevic e Ivancevic, 2008). No caso da transição de segunda ordem, derivadas de primeira ordem da energia livre de Gibbs (equivalentes à, por exemplo, entropia ou volume) são contínuas enquanto as derivadas de segundo ordem (equivalentes à, por exemplo, compressibilidade e ou capacidade térmica) são descontínuas. Neste segundo caso, as variáveis termodinâmicas apresentam descontinuidades finitas, o que não é necessário para o primeiro caso (Singh, 2014).

De acordo com Boulfelfel (2009) há variadas abordagens usadas para descrever as transformações de fase em geral, sendo essas baseadas em diferentes aspectos: cinéticos, termodinâmicos e estruturais.

A abordagem cinética discorre sobre a taxa de transição e a energia de ativação existente entre polimorfos em transformação. A transição de fase é dividida em duas categorias: lenta e rápida. Na primeira categoria, a energia de ativação é bastante elevada e a

transição é lenta, com amplos efeitos de histerese e arrefecimento. Com a diminuição da energia de ativação por meio da redução da histerese, a transição é classificada como pertencente à segunda categoria. Tendo essa descrição, dois comportamentos são viáveis: enantiotrópico, se a transição é reversível, ou monotrópico, se a transição é irreversível, ocorrendo em somente uma direção.

A abordagem termodinâmica considera as mudanças na energia livre de Gibbs, G , como uma função de um parâmetro, Z , como a temperatura, pressão, campo elétrico, etc. A descrição de Ehrenfest contém os elementos principais dessa alternativa e considera a ordem da transição como o menor inteiro n que determina uma descontinuidade na n -ésima derivada da energia livre em relação ao parâmetro Z . As transições entre estados físicos são de primeira ordem já que envolvem mudanças descontínuas na densidade - que corresponde a derivada primeira da energia livre em relação ao potencial químico. Transições de fase de segunda ordem tem sua primeira derivada contínua porém exibem descontinuidade na segunda derivada da energia livre.

Por fim, a abordagem estrutural compara a estrutura das fases polimórficas antes e após a transformação. Esta classe de transição ocorre em cristais que são significativamente anarmônicos e nos quais as frequências harmônicas podem assumir valores negativos (Cowley, 1979). Há dois tipos de transformação de fase no estado sólido segundo essa classificação: deslocacional e reconstrutiva. Se durante a transição não ocorre a quebra de ligações primárias necessárias para transformação estrutural do cristal, o processo é dito deslocacional. As estruturas das fases são frequentemente relacionadas através de interações de grupo-subgrupo e o requerimento de ativação energética é mínimo (Boulfelfel, 2009). Esta classe de transformação é dita topotática uma vez que os eixos cristalográficos das fases apresentam-se relacionados quanto suas orientações e o grau de topotaxia decresce com o aumento de ligações quebradas. Quando os processos de quebra de ligações e realocação atômica são suficientemente pronunciados a transição é dita reconstrutiva, sendo que as energias de ativação envolvidas na dinâmica são elevadas.

A Figura 3.11 apresenta o esquema relacional das diferentes classificações de transições de fase descritas nos parágrafos acima.

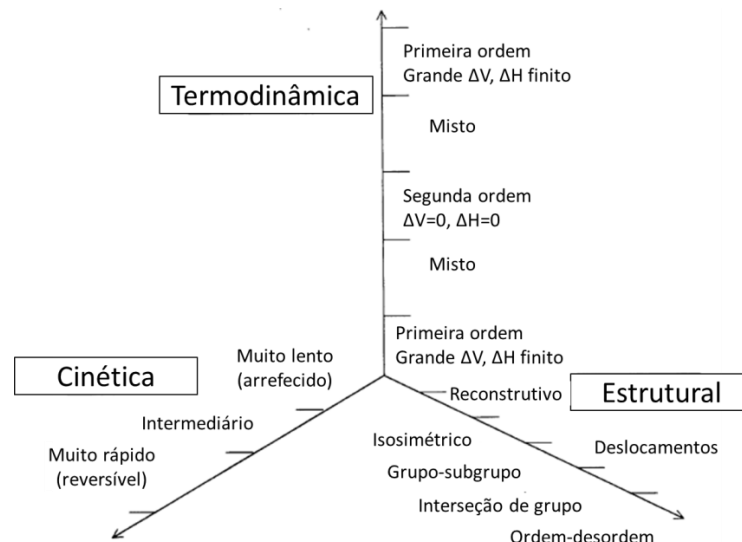


Figura 3.11 – Esquema de classificação dos processos de transformação de fase (Shekar e Rajan, 2001).

A classificação termodinâmica proporciona esquemas conceituais bem satisfatórios, classificando todas as transições de fase de acordo com a ordem de variação da entalpia (ΔH) e entropia (ΔS). Apesar da praticidade e aplicabilidade dessa metodologia, ela não permite nenhuma construção sobre a imagem geométrica das mudanças microscópicas envolvidas na transição. Esta pode ser acompanhada por mudanças na coordenação primária ou secundária, condicionada por mecanismos reconstitutivos ou deslocacionais. A transição pode ser ainda acompanhada por mudanças significativas na estrutura eletrônica ou tipos de ligação presentes na fase. Um estudo detalhado das estruturas relativas às fases pai e filha, particularmente sobre a existência de relações estruturais entre elas, torna-se importante para a compressão do processo em si.

Baseado nas mudanças de coordenação e tipo de ligação, Buerger (1957, 1961) classificou as transformações de fase no estado sólido da seguinte maneira:

- I. Transformação de primeira coordenação
 - Reconstitutiva (lenta)
 - Expansiva (rápida)
- II. Transformação de primeira coordenação
 - Reconstitutiva (lenta)
 - Deslocação (rápida)
- III. Transformação por desordem
 - Substitucional (lenta)

- Rotacional (rápida)

IV. Transformações no tipo de ligação (geralmente lenta).

Transições de fase por deslocamentos são promovidas por pequenos deslocamentos atômicos, que usualmente destroem os vínculos de simetria existentes. Esse padrão de deslocamento é determinado por autovetores de um, ou mais, de modos normais – os chamados módulos suaves. Transições do tipo ordem-desordem ocorrem entre uma estrutura de baixa temperatura bem ordenada (e.g., tendo ordenamento posicional sobre a distribuição de cátions e ordem de orientação dos grupos atômicos) e uma estrutura desordenada de alta temperatura. Transições eletrônicas são acompanhadas por mudanças na estrutura eletrônico-magnética e/ou nos estados de valência dos átomos da estrutura com, ou sem, mudança no tipo estrutural do material. Já a transição de fase reconstrutiva, pela definição de Buerger, envolve a quebra de algumas das ligações químicas existentes e a formação de novas (Oganov et al, 2002). A Figura 3.12 apresenta um esquema descritivo do relacionamento entre as diferentes formas de transição de fase, bem como exemplos de sistemas minerais característicos de cada uma delas.

Cinética		Arrefecimento muito lento			Intermediário		Muito rápido		
		Grande ΔV, ΔH finito					Rápido (reversível)		
Termodinâmica		Primeira ordem			Misto	Segunda ordem	Misto	Primeira ordem	
Relacionamento estrutural entre as fases pai e filha:									
Estrutural	Nenhum				Próximo e espaço de grupo governado pelas relações estabelecidas				
	Reconstrutivo								
	Mudança da primeira coordenação	Mudança da segunda coordenação	Substituição de empilhamento e rotacional	Ordem-desordem	Ferro ↔ paraelétrico Ferro ↔ paramagnético Metal ↔ semicondutor Condutor ↔ supercondutor				
						Isosimétrico	Grupo-subgrupo	Interseção de grupos	
Exemplo	C _{diamante} ↔ grafita	SiO ₂ , qtz ↔ tridimita	ZnS 3C ↔ 2H	BaTiO ₃ ordem ↔ desordem	Quartzo alpha ↔ beta	Recorsinol alpha ↔ beta	Th fcc ↔ bct	Zr omega ↔ beta	
	SiO ₂ , qtz ↔ rutilo	Mg ₂ SiO ₄ , Olivina ↔ Espinélio		Ni Ferromag. ↔ Paramag.	BaTiO ₃ tetragonal ↔ cúbico				
	CaCO ₃ , calcita ↔ aragonita				Fe ₂ O ₃ romboédrico ↔ cúbico				
	CdS, ZnS ↔ NaCl				V ₂ O ₃ monoclinico ↔ romboédrico				

Figura 3.12 – Esquema sobre os tipos básicos de transições de fase e suas inter-relações (Henisch et al, 1973).

Termodinamicamente, transições de fase reconstitutiva apresentam descontinuidades na derivada primeira da energia (entropia e volume) como resultado de uma mudança no ambiente atômico durante a transição (Bouffelfel, 2009). Essas transições são baseadas na relação de Clapeyron (Landau e Lifshitz, 1980; Oganov et al, 2002; Oganov, 2002):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (3.1)$$

onde ΔS e ΔV correspondem as diferenças de entropia e volume entre as fases. Esta relação é válida somente para transformações de primeira ordem, uma vez que transformações contínuas apresentam as variações ΔS e ΔV iguais à zero.

Caracteristicamente, transições deslocaçionais são de segunda ordem (Bouffelfel, 2009). Uma relação para transições de segunda ordem, análoga a Equação 3.1, foi derivada por Ehrenfest:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C_p}{TV\Delta\alpha} \quad (3.2)$$

onde ΔC_p e $\Delta\alpha$ correspondem as descontinuidades na capacidade térmica e expansão térmica no ponto de transição.

Há casos em que transições de fase deslocaçionais são, termodinamicamente, de primeira ordem, e.g., quando existe relacionamento de simetria entre as fases da transformação.

3.2.1 Significado termodinâmico

Uma transição de fase é observada como uma singularidade em um potencial termodinâmico, como a energia livre. Quando se observa uma descontinuidade finita em uma, ou mais, das primeiras derivadas do potencial termodinâmico, a transição é dita de primeira ordem (Yeomans, 1992). Introduzindo uma quantidade de salto na fronteira de transição (Umantsev, 2012):

$$[Q] = Q_{fase \beta}(P, T_E) - Q_{fase \alpha}(P, T_E) \quad (3.3)$$

a classificação de Ehrenfest pode ser expressa de uma forma sucinta, onde P e T_E representam a pressão e temperatura impostas as fases, respectivamente. Provisoriamente, para uma transição de fase de primeira ordem, o calor latente é dado por:

$$L(P, T_E) = -[H] = T_E \left[\frac{dG}{dT} \right] = T_E [S] \quad (3.4)$$

e/ou o volume de transformação

$$[V] = \left[\frac{dG}{dP} \right] \quad (3.5)$$

não pode ser zero. Diferenciando $G_{fase\ \alpha}(P, T_E) = G_{fase\ \beta}(P, T_E)$ no ponto de transição ao longo da linha de equilíbrio da temperatura T_E , encontra-se a equação de Clapeyron-Clausius:

$$\frac{dT_E}{dP} = -T_E \frac{[V]}{L} \quad (3.6)$$

A quantidade descontínua pode ser tomada em qualquer ponto do plano (P, T) e, assim, a relação 3.4 pode ser expandida para além da linha de equilíbrio:

$$L(P, T) = T \frac{d}{dT} [G] - [G] \quad (3.7)$$

Como consequência da segunda lei da termodinâmica, uma condição de estabilidade da matéria pode ser expressa como o valor positivo do calor específico C_P :

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P = -T \left(\frac{d^2G}{dT^2} \right)_P > 0 \quad (3.8)$$

e a negatividade da compressão isothermal β_T :

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_T > 0 \quad (3.9)$$

Então, para uma transição ser de segunda ordem, o calor latente e volume de transformação devem esvair, contudo, o salto do calor específico é:

$$[C_P] = \frac{d}{dT} L = \frac{d^2}{dT^2} [G] \quad (3.10)$$

e/ou o modulo volumétrico isothermal é escrito como:

$$[\beta_T] = -\frac{1}{V_{fase\ \alpha}} \left(\frac{d}{dP} [V] + \beta_{T, fase\ \beta} [V] \right) \quad (3.11)$$

sendo que ambos não podem ser iguais a zero ao mesmo tempo.

A descrição da dinâmica do processo de transição de fase é bem feita no trabalho de Boulfelfel (2009). A Figura 3.13, retirada desse trabalho, ilustra a influência da topologia da superfície de energia potencial sobre o tipo de transição. Enquanto a figura a esquerda representa uma transição de segunda ordem, a figura a direita mostra um exemplo de transição de primeira ordem, regulada entropicamente.

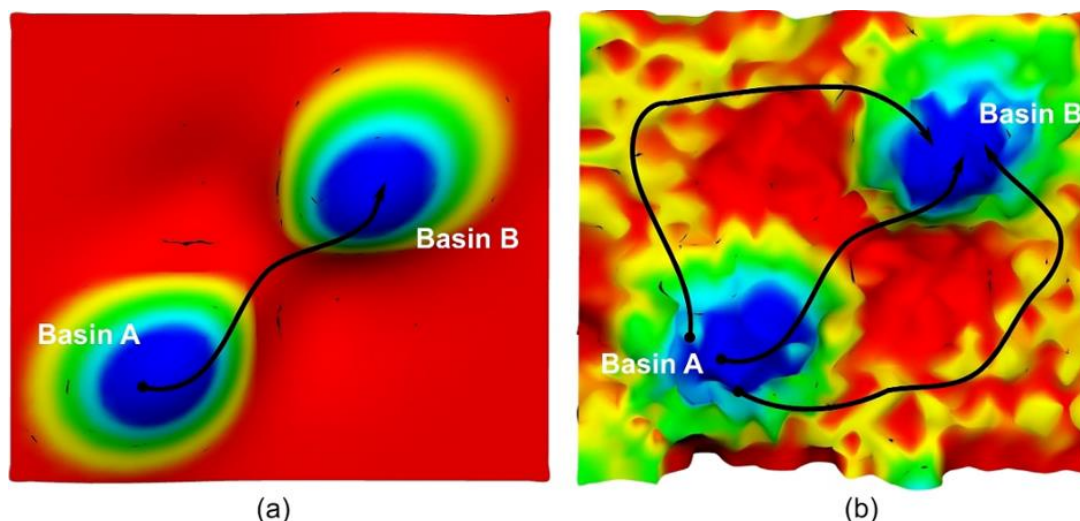


Figura 3.13 – Tipos de topologias de energia potencial controladas pela (a) energia e (b) entropia (Boulfelfel, 2009).

3.2.2 Campo médio e teoria de transição de fase de Landau

As teorias de campo médio foram desenvolvidas para compreender os aspectos termodinâmicos envolvidos nas transições de fase segundo uma perspectiva atômica e/ou molecular, sendo van der Waals um dos seus pioneiros (Singh, 2014). Nessa abordagem, as complicadas interações que atuam sobre elementos particulares do sistema são substituídas pela ação de um campo externo efetivo, ou médio. A consequência prática desse procedimento consiste em um conjunto de equações, conhecidas como equações de campo médio. Em contraste com os modelos que consideram todas as interações possíveis, as equações de campo médio são susceptíveis a métodos analíticos e computacionais diretos. Seguindo-se aos trabalhos de Weiss e van der Waals, uma ampla variedade de sistemas foi descrita por meio da abordagem de campo médio (Kadanoff, 2009).

Uma das abordagens de maior sucesso para o estudo de transições de fase em minerais consiste na aplicação das teorias de Landau, que são classificadas como campo médio por suas considerações. Essas abordagens têm fornecido o aparato instrumental para cientistas experimentais e teóricos em suas investigações (Salje, 1992). Landau, em sua abordagem peculiar, usou o conceito de “variáveis ocultas” existente na termodinâmica. Uma variável oculta corresponde a um grau de liberdade que afeta as propriedades de um sistema e, conseqüentemente, suas funções termodinâmicas mesmo quando variáveis termodinâmicas, e.g., pressão, temperatura, volume, são fixadas por condições externas. As variáveis ocultas podem ainda medir o desvio do sistema da sua condição de equilíbrio

(Umantsev, 2012). Os principais pontos conceituais dessa teoria são descritos por Kadanoff (2009) como:

- Universalidade: A teoria de Landau fornece uma equação para certo parâmetro de ordem como uma função de parâmetros de ambiente, que são universais. Ela depende, assim, somente do tipo de simetria expressa no ordenamento dos átomos;
- Simetria: Uma transição de fase de primeira ordem é condicionada a, mas não necessariamente restrita a, uma reflexão na simetria básica da matéria;
- Interações: Essa mudança de simetria é usualmente desenvolvida em virtude de interações locais entre os constituintes básicos do sistema.

Uma transição de fase pode ser caracterizada por um parâmetro, conhecido por parâmetro de ordem, que contém toda a informação sobre o grau de ordem ou extensão da deformação da fase de baixa temperatura (Dove, 1997). Landau generalizou o trabalho de outros quando escreveu a energia livre como uma integral sobre todo o espaço de uma função apropriada de um parâmetro de ordem (Kadanoff, 2009). O espírito da teoria de Landau é que a energia livre pode ser expressa como uma expansão de Taylor de baixa ordem em termos do parâmetro de ordem, juntamente com termos que acoplam o parâmetro de ordem a quantidades físicas (como a deformação) (Dove, 1997).

De acordo com a hipótese de Landau pode-se representar a energia livre F como uma função de uma variável termodinâmica, como por exemplo, p e T , onde p é a pressão e T a temperatura absoluta. A teoria de Landau de transição de fase inicia com uma expansão da energia livre em termos de do parâmetro de ordem Q , chegando à forma (Gramsbergen, 1985):

$$F(p, T, Q) = F_0(p, T) - hQ + AQ^2 + BQ^3 + CQ^4 \quad (3.12)$$

A seguir utiliza-se a condição termodinâmica usual de que a energia livre deve ser minimizada por meio de adequação dos valores de cada variável termodinâmica macroscópica disponível ao sistema (Kadanoff, 2009). A descrição a seguir é desenvolvida em Dove (1993). Para uma transição de fase de segunda ordem pode-se expandir a energia livre de Gibbs, G , como um polinômio de Q :

$$G(Q) = G_0 + \frac{1}{2} aQ^2 + \frac{1}{2} bQ^4 + \dots \quad (3.13)$$

Termos de ordem ímpar de Q são geralmente, mas não sempre, retirados para casos gerais, com a intenção de preservar a simetria $G(Q) = G(-Q)$. O valor de equilíbrio de Q é aquele em que G encontra um valor mínimo, sendo tal condição expressa por:

$$\frac{dG}{dQ} = 0; \quad \frac{d^2G}{dQ^2} > 0 \quad (3.14)$$

Quando os coeficientes a e b são ambos positivos, $G(Q)$ possui um único mínimo em $Q = 0$, de maneira que a expansão da energia livre descreve o sistema em sua fase de alta simetria como o estado de equilíbrio, que geralmente coincide com a fase de alta temperatura. Por outra via, quando a é positivo, com b ainda positivo, $a(Q)$ assume seu valor máximo em $Q = 0$ e valor mínimo em algum valor não nulo $\mp Q$, de maneira que o estado de equilíbrio refere-se à fase de baixa simetria. Uma vez que o sinal do coeficiente a determina qual a fase que será estável, pode-se assumir que ocorra uma mudança no sinal desse coeficiente durante o resfriamento através da temperatura de transição T_c . A forma mais simples dessa consideração é:

$$a = \tilde{a} (T - T_c) \quad (3.15)$$

onde $\tilde{a}$ é uma constante positiva. Assume-se que o coeficiente b , assim como todos os coeficientes de ordens mais elevadas, revelam uma dependência com a temperatura mais fraca podendo ser considerados independentes dela. Essa forma final da energia livre é reconhecida como energia livre de Landau, G_L , sendo escrita usualmente sem a contante G_0 :

$$G_L(Q) = \frac{1}{2} \tilde{a} (T - T_c) Q^2 + \frac{1}{2} b Q^4 \quad (3.16)$$

Uma maneira simples de imaginar a energia livre de Landau é vinculando-a a relação termodinâmica geral:

$$G_L(Q) = \Delta H - T \Delta S \quad (3.17)$$

onde ΔH corresponde ao excesso de entalpia (em relação a uma fase de alta simetria) e ΔS é o excesso de entropia. O excesso de entropia é escrito, então, como:

$$\Delta S = - \frac{dG_L}{dT} = - \frac{\tilde{a}}{2} Q^2 \quad (3.18)$$

e, substituindo a expressão para entropia em 3.17, tem-se:

$$\Delta H = - \frac{1}{2} \tilde{a} T_c Q^2 + \frac{1}{2} b Q^4 \quad (3.19)$$

O excesso de entalpia é uma função de poço duplo, com mínimo em:

$$Q = \pm \left(\frac{\tilde{a} T_c}{b} \right)^{1/2} \quad (3.20)$$

A maior parte dessa entalpia é tida como energia potencial, mas parte dela vem também da energia livre de fônons em ponto-zero.

A energia livre de Landau pode ser aplicada a transições de fase de primeira ordem quando o termo quadrático é negativo. Faz-se necessário, então, incluir mais um termo de ordem alta na expansão da energia livre de maneira que a expansão de $G_L(Q)$ convirja sensivelmente, dando:

$$G_L = \frac{1}{2} \tilde{a}(T - T_c)Q^2 - \frac{1}{4} bQ^4 + \frac{1}{6} cQ^6 \quad (3.21)$$

$G_L(Q)$ possui um mínimo único em $Q = 0$ para $T > T_c + b^2/4dc$. Imediatamente abaixo dessa temperatura, $G_L(Q)$ possui três mínimos, sendo eles em $Q = 0$ e

$$Q = \pm \left\{ \frac{b + [b^2 - 4\tilde{a}c(T - T_c)]^{1/2}}{2c} \right\}^{1/2} \quad (3.22)$$

Todos os mínimos possuem iguais valores de G_L (e.g., zero) quando $Q^2 = 3b/4c$, que ocorre na temperatura T_0 :

$$T_0 = T_c + \frac{3b^2}{16\tilde{a}c} \quad (3.23)$$

T_0 é a temperatura de equilíbrio de transição de fase na qual o parâmetro de ordem salta do valor de 0 a $\pm (3b/4c)^{1/2}$. Para $T < T_0$ o parâmetro de ordem segue a forma escrita pela equação 3.22.

A mudança na entalpia em $T = T_0$ é obtida por meio da substituição de Q em T_0 na equação 3.23, e subtraindo a entropia 3.18 e chegando em:

$$\Delta H(T = T_0) = -\frac{3\tilde{a}bT_0}{8c} = -\frac{\tilde{a}T_0Q^2}{2} \quad (3.24)$$

A expressão equivale ao calor latente de transição.

3.3 Politipismo em minerais acamadados

Os conceitos básicos no campo de estruturas de silicatos em camadas foram introduzidos e desenvolvidos nos trabalhos de Pauling (1930) e Bragg (1937) e foram baseados em análises cristaloquímicas de resultados experimentais. A estratégia mais simples e clara de representar essas estruturas é em termos dos seus poliedros estruturais, e.g., tetraedros e octaedros tendo ânions dos elementos O , OH e F ocupando os vértices e tendo um

pequeno cátion em seu centro. Na maior parte dos casos os tetraedros têm em seu centro átomos de Si, mas em alguns casos eles podem ser parcialmente substituídos por átomos de *Fe* e *Al*. Os octaedros podem conter *Al, Fe, Cr, Mg, Zn, Li* ou outros átomos ainda. Na estrutura de silicatos em camada, os tetraedros são colocados juntos através dos vértices de suas faces, e os octaedros através de suas arestas de forma a construir uma rede bidimensional em que o centro do poliedro é organizado em padrões hexagonais (Zvyagin, 1967).

A noção de politipismo combina pressupostos de duas classes de fenômenos cristalquímicos: polimorfismo e composição fragmentada. Por um lado, o politipismo é um caso particular de polimorfismo uma vez que ele implica uma diversidade de estruturas cristalinas com a mesma característica composicional de unidades estruturais (e.g., camadas, blocos). Por outro lado, pelo fato da estrutura dos politipos consistir da mesma unidade estrutural, mas diferir na sua disposição relativa, ela possibilita a construção de uma ampla variedade de substâncias cristalinas que podem ser imaginadas como formadas por um conjunto definido de blocos estruturais (moduli). Assim, Pauling sugeriu que os filossilicatos (e.g., micas, cloritas, caulinitas, etc) são compostos por folhas de gibbsita-brucita e tridimita. Blocos de diferentes substâncias são formados por séries polisomáticas de brucita à olivina, do piroxênio-anfibólio à mica-talco (Zvyagin, 1967).

As diferentes possibilidades de empilhamento de camadas adjacentes que produzem politipos criam diferenças na distância imposta ao eixo *c* da célula unitária, o que muda a dimensão de periodicidade ao longo do eixo *Z* (Bailey, 1988). No caso mais geral, o politipo padrão possui periodicidade no eixo *c* de 1 ou 2 camadas, dependendo se o sítio octaédrico desocupado está na mesma posição em todas as camadas ou alterna, regularmente, entre as duas possíveis localizações dessa vacância. O ponto principal sobre a coordenação intercamada é a maneira que os oxigênios e grupos hidroxil aproximam-se para formar ligações de hidrogênio longas (Newnham, 1961). Em todas as estruturas conhecidas, as camadas vizinhas são mantidas juntas por meio de um alinhamento entre os átomos de oxigênio de uma camada e os grupos hidroxil da camada abaixo, como representado na Figura 3.14 (a) e (b). A diferenciação entre as duas possibilidades é feita caso o átomo de oxigênio situa-se (a) nos triângulos formados por grupos OH sem um cátion subjacente ou (b) em triângulos com um cátion subjacente (Steadman, 1964).

As possibilidades de alocação de camadas vizinhas parte da premissa sobre a formação da configuração mais estável: os cátions Si^{4+} e Al^{3+} tendem a se evitar o tanto quanto

possível (Newnham, 1961); oxigênios e grupos hidroxil aproximam-se tanto quanto podem para formarem fortes ligações intercamadas (Hendricks, 1939). Outro fator sobre a estabilidade estrutural é caracterizado pelo efeito adicional de repulsão entre cátions colocados a grandes distâncias, conforme as seguintes possibilidades (Bailey, 1969):

- Repulsão entre os cátions dos tetraedros presentes em camadas adjacentes;
- Repulsão entre os cátions dos octaedros presentes em camadas adjacentes;
- Repulsão entre os cátions dos tetraedros de uma camada e cátions dos octaedros em uma camada acima.

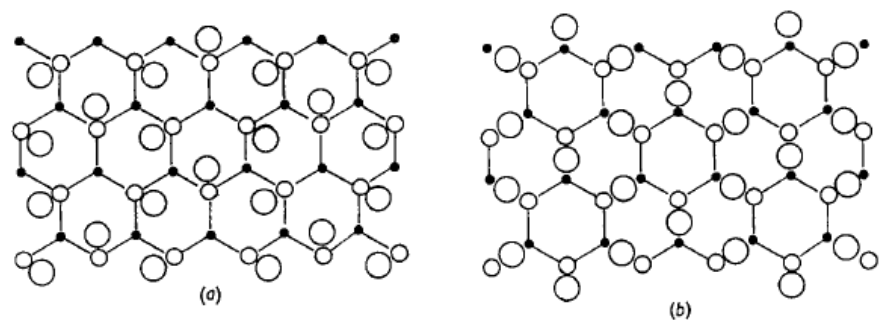


Figura 3.14 – Formas estruturais de posicionamento de camadas vizinhas em estruturas trioctaédricas.

O politipismo é mais facilmente analisado em termo de dois fatores:

- A direção e magnitude do deslocamento intercamada;
- A localização do sitio octaédrico desocupado em camadas sucessivas.

A diferença na localização do sitio octaédrico desocupado nas duas estruturas controla as possibilidades de simetria e periodicidade no eixo-C de cada mineral (Bailey, 1963).

Tabela 3.9 – Grupos planos das diferentes folhas que compõem as camadas do minerais dioctaédricos e trioctaédricos (Dornberger-Schiff e Durovic, 1975^a).

L_{3n}	folha tetraédrica	Si_2O_5OH	$P(6)mm$
L_{3n+1}	folha octaédrica	Ma, Me, Mi	$P(3)$
		Me_2, Ma	$P(3)1m$
		Ma_3	$H(3)1m$
L_{3n+2}	folha-OH	$(OH)_3$	$H(6)mm$

Na base de cada camada de caulinita há uma folha tetraédrica consistindo de uma rede de tetraedros – de composição Si_2O_5 – e de um grupo OH^- por malha hexagonal. Essa configuração tem o grupo espacial plano $P(6)mm$ e é referenciada pelos vetores base a_1 e a_2 no sistema hexagonal ou pelos vetores a e b no sistema ortohexagonal (Dornberger-Schiff e Durovic, 1975^a).

Convencionase-se que a origem de L_{n+1} é deslocada em $a_3/3$ com relação à origem de L_n e que todos os tipos de deslocamentos entre folhas referem-se à camada imediatamente abaixo dela. A rotação de camadas adjacentes por múltiplos de 60° , 120° , 180° , 240° ou 300° entorno do eixo hexagonal em L_n deve gerar configurações equivalentes das camadas, mas a origem de F_{n+1} será deslocada por $\langle 1 \rangle = -a_1/3$, $\langle 2 \rangle = a_2/3$, ... ou $\langle 5 \rangle = -a_2/3$ com relação a origem de F_n . Nesses sistemas, a orientação de L_{n+1} deve mudar de acordo com o valor de ângulo escolhido. Os valores de deslocamento descritos até aqui caracterizam os politipos gerados e são chamados de deslocamento elementares. A partir da descrição segue-se que os deslocamentos elementares são múltiplos de $\pm \frac{a_1}{3}, \pm \frac{a_2}{3}, \pm \frac{a_3}{3}$, identificados pelos caracteres de 0-5. Os deslocamentos elementares entre pares de camadas, cujas folhas vizinhas são a OH inferior e tetraédrica superior, são definidos pelo símbolo $s_{j,j+1}$.

As características e propriedades particulares dos silicatos com estruturas em camadas são governadas pelas seguintes propriedades:

- Tipo da camada existente;
- Variações estruturais;
- Disposição relativa das camadas.

Camadas de um mesmo tipo devem ser entendidas como consistindo de uma combinação específica de redes de poliedros elementares (octaedros e tetraedros), organizados em uma dada sequência ao longo do eixo C (Zvyagin, 1967). Duas alternativas possíveis sobre a ocupação dos sítios octaédricos formam as variações estruturais possíveis dos minerais dos grupos do caulim e da serpentina. Assim, serão apresentadas separadamente as condições de construção dos dois grupos bem como as possibilidades de organização entre as folhas e camadas que formam esses minerais.

3.3.1 Dioctaédricos – Grupo da caulinita

A unidade estrutural básica dos argilominerais do grupo da caulinita é a camada de T:O de Si e Al. Sua composição química é dada por $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, que enfatiza a grupamento planar da estrutura. Cada átomo Si é coordenado por um tetraedro com oxigênios nos seus vértices, sendo três desses localizados no plano basal e um quarto logo acima do cátion central (Newnham, 1961). Em estruturas planares não moduladas, todos os vértices não compartilhados, neste caso, o átomo de oxigênio apical, apontam na mesma direção,

conectando-se a folha de octaedros imediatamente acima. O plano de junção comum às folhas de tetraedros e octaedros consiste, por tanto, dos átomos de oxigênio apical e grupos OH que se situam no centro dos anéis 6-*fold* tetraédricos que permanecem no mesmo nível-C dos oxigênios apicais. Este último grupo é compartilhado com dois íons Al, sendo cada um deles coordenado octaédricamente por dois oxigênios e quatro grupos hidroxil, sendo três apontando para a parte superior da camada e o quarto para o centro da folha de tetraedro. As camadas sucessivas de caulim são mantidas juntas por meio de forças de van der Waals e ligações de hidrogênio. A Figura 3.15 ilustra essas considerações geométricas e cristalográficas.

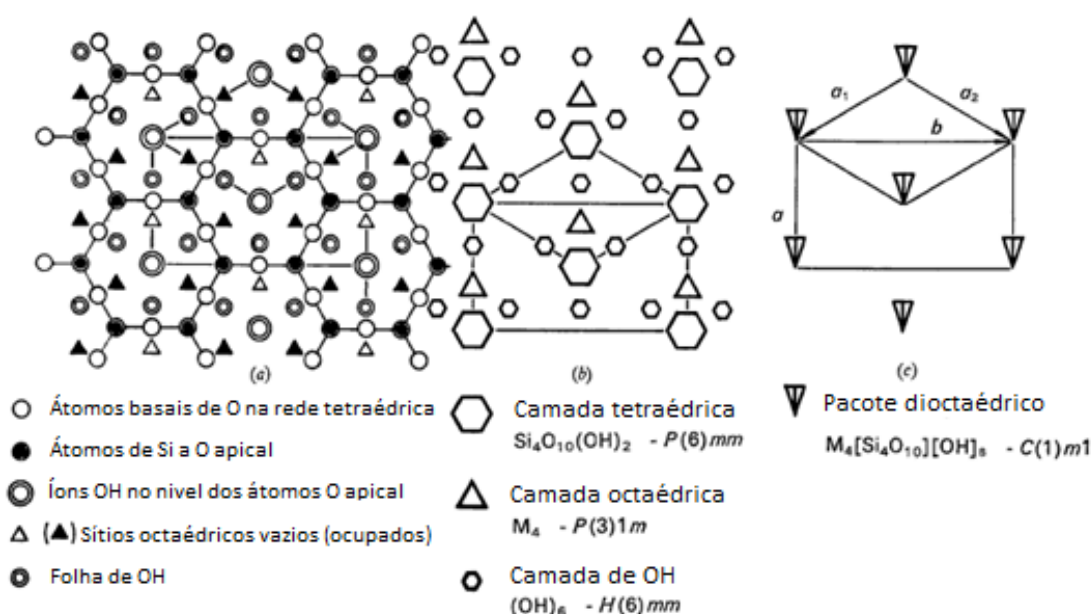


Figura 3.15 – Arranjo geométrico- estrutural da camada dioctaédrica do grupo do caulim (Durovic, 1974).

As várias possibilidades de empilhamento originam diferentes estruturas de polimorfos: caulinita, dickita, nacrita e halloysita (Newnham, 1961). Há muitos textos explorando as formas de empilhamento (e.g., Zvyagin e Drifts, 1996; Bookin et al, 1989) e neste trabalho as formulações e simbolismos estarão de acordo com Durovic (1974).

Para o caso das caulinitas (series dioctaédricas) a orientação de qualquer pacote composto como $P_n(L_{3n}; L_{3n+1}; L_{3n+2})$ é determinada pelo caracter $> s_{3n,3n+1} <$ que, quando usado para representar a orientação do pacote P_n , será chamada de caracter de orientação $> S_n <$. Com o fim de caracterizar a posição de P_{n+1} em relação a P_n deve-se conhecer, além da orientação, também o deslocamento $v_{n,n+1}$ da origem da camada tetraédrica L_{3n+3} com relação a L_{3n} . Esse deslocamento é a soma dos seguintes deslocamentos elementares:

$$v_{n,n+1} = s_{3n,3n+1} + s_{3n+1,3n+2} + s_{3n+2,3n+3} \quad (3.25)$$

A origem de qualquer pacote será tomada de maneira a coincidir com a origem da camada tetraédrica L_{3n} . Uma vez que L_{3n+1} possui uma simetria trigonal (já que a coordenação prismática trigonal dos cátions precisa ser removida), os caracteres $s_{3n,3n+1}$ e $s_{3n+1,3n+2}$ devem ter, necessariamente, a mesma paridade e assumirem um dos valores colocados na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 – Deslocamentos inter e intracamada possíveis para as estruturas dioctaédricas.

$S_{p,p+1}$	$S_{p,p+1}$	
$V_{n,n+1}$	$V_{n,n+1}$	$V_{n,n+1}$
$\langle 0 \rangle = a_3/3$	$\langle 3 \rangle = -a_3/3$	$\langle * \rangle = 0$
$\langle 1 \rangle = -a_1/3$	$\langle 4 \rangle = a_1/3$	$\langle + \rangle = (a_2 - a_1)/3$
$\langle 2 \rangle = a_2/3$	$\langle 5 \rangle = -a_2/3$	$\langle - \rangle = (a_1 - a_2)/3$

Zvyagin (1961) propõe uma estratégia mais simplificada de construção do empilhamento de folhas. Ele assume que redes bidimensionais construídas com os poliedros característicos formam camadas que podem movimentar-se relativamente. Os deslocamentos dentro da camada e entre as camadas, σ_i e τ_k respectivamente, são expressos em fração a_3 e b_3 da célula retangular ab ($b = a\sqrt{3}$). Esses deslocamentos são geometricamente bem definidos e seus valores são determinados, conforme se observa na Figura 3.16 e na Tabela 3.11, respetivamente.

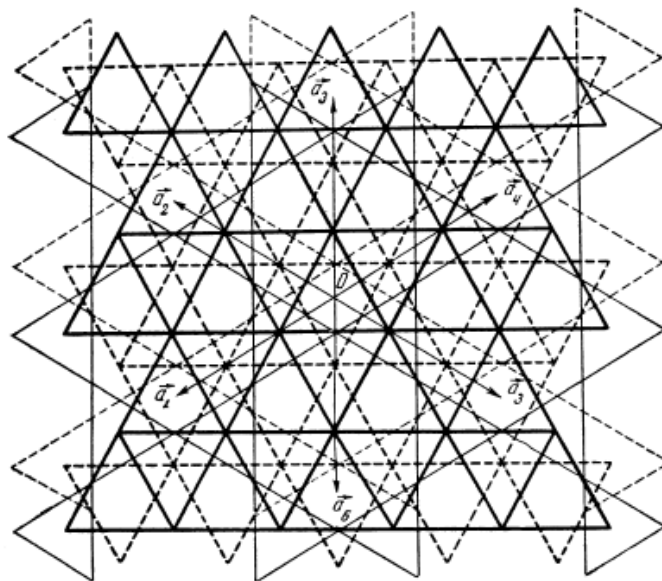


Figura 3.16 – Geometria dos deslocamentos intra e intercamadas (σ_i) segundo Zvyagin (1961).

Tabela 3.11 – Representação analítica dos deslocamentos intra e intercamadas segundo Zvyagin (1961)

Símbolo de deslocamento	Deslocamento	Símbolo de deslocamento	Deslocamento	Símbolo de deslocamento	Deslocamento
σ_1	1,1	$\tau_1(2\sigma_1)$	-1,-1	τ_0	0,0
σ_2	-1,1	$\tau_2(2\sigma_2)$	1,-1	τ_+	0,1
σ_3	1,0	$\tau_3(2\sigma_3)$	-1,0		
σ_4	-1,-1	$\tau_4(2\sigma_4)$	1,1	τ_-	0,-1
σ_5	1,-1	$\tau_5(2\sigma_5)$	-1,1		
σ_6	-1,0	$\tau_6(2\sigma_6)$	1,0		

A lista completa dos politipos de duas camadas foi proposta no trabalho de Newnham (1961). Zvyagin (1961), por meio da sua simbologia analítica, ampliou as possibilidades e números de camadas chegando em 52 politipos não congruentes. Por fim, o trabalho de Dornberger-Schiff e Durovic (1975b) apresenta uma sumarização dessas possibilidades, bem como considerações sobre representação e simetria que devem ser tidas em mente.

Conforme Dornberger-Schiff e Durovic (1975b), a simetria de uma camada para qualquer dos politipos dioctaédricos é $C1m(1)$. Há um total de 36 politipos não equivalentes dioctaédricos sendo que quatro deles são congruentes. O grupo espacial de 16, dos 32 politipos restantes, contem planos de deslizamento. Os outros 16 grupos espaciais irão apresentar operações de translação ou de eixo parafuso. Para qualquer um desses politipos existe o seu correspondente enantiomórfico. Justamente sobre essa possibilidade, os trabalhos de Mercier e Le Page (2008, 2010, 2011) foram embasados. Nesses trabalhos, resultados experimentais obtidos em Dera et al (2003) e Cech e Crichton (2010) são formalizados e discutidos a luz de cálculos ab initio da energia de cada um dos politipos. Muito do trabalho realizado nesta tese encontra inspiração nesses artigos e a discussão sobre os pontos favoráveis e desfavoráveis, sob a ótica dos objetivos desta tese, serão discutidos mais a frente.

3.3.2 Trioctaédricos – Grupo da serpentina

A estrutura cristalina das serpentinas planares é constituída de camadas 1:1 mantidas juntas por meio de ligações de hidrogênio longas entre grupos hidroxil e superfícies oxigenadas adjacentes (Bailey, 1988). Bailey (1969) derivou os 12 politipos padrões 1:1 de silicatos trioctaédricos em camadas sendo tal feito baseado na exclusão de estruturas

com deslocamentos em ambos os eixos, a e b, bem como aqueles em que havia mistura de deslocamentos nulos e múltiplos de $+b/3$ ou $+a/3$.

Na proposta de Bailey (1969), as condições geométricas para a construção dos politipos foram:

- i. Camadas sucessivas são idênticas em composição e estrutura;
- ii. As folhas octaédricas são trioctaédricas de maneira que todos os sítios octaédricos na menor unidade estrutural (anel hexagonal) estão ocupados;
- iii. Não há ordenação de cátions;
- iv. As folhas tetraédricas e octaédricas possuem geometria hexagonal idealizada, sem distorções;
- v. O empilhamento de camadas é regular, não aleatório;
- vi. As diferentes formas de empilhamento das camadas, *e.g.*, deslocamentos relativos ao longo dos eixos X e Y, não são intercambiados no mesmo cristal;
- vii. Para o caso de deslocamento relativo intercamada ao longo de X, o mesmo ângulo intercamada de empilhamento, *e.g.*, $\pm 60^\circ$ ou $\pm 120^\circ$, é encontrado entre todas as camadas.

Conforme descrito por Steadman (1964), as condições para formação de ligações de hidrogênio entre camadas adjacentes determinam os arranjos entre as camadas P_n e P_{n+1} . Seguindo Dornberger-Schiff e Durovic (1975a), coloca-se a origem da camada P_n no centro do eixo hexagonal na folha tetraédrica e a orientação da camada de referência impõe que um dos sítios octaédricos seja deslocado por $\frac{a_3}{3} = \frac{-(a_1 - a_2)}{3}$. Os deslocamentos entre as camadas podem assumir valores múltiplos dos deslocamentos fundamentais descritos para os sistemas dioctaédricos. Por último, os cátions octaédricos podem ocupar dos tipos de sítios: I e II. Essas posições são ilustradas na Figura 3.17 e podem ser convertidas uma na outra se rodando a folha por $\mp 60^\circ$ ou 180° .

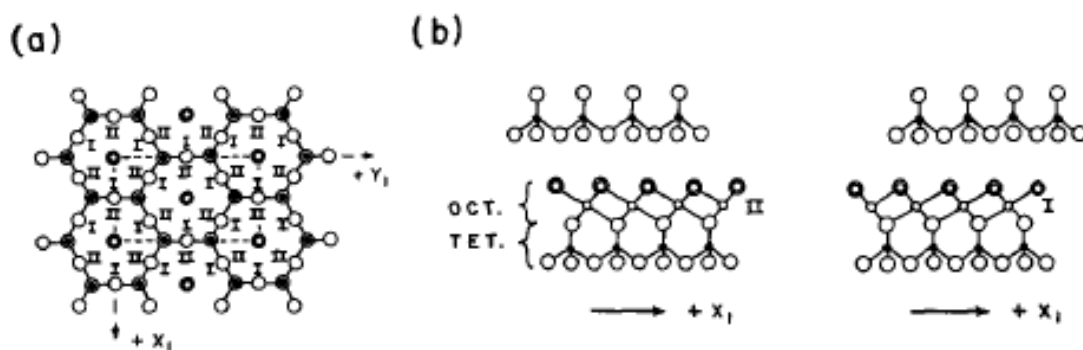


Figura 3.17 – Arranjo dos sítios octaédricos em estruturas trioctaédricas segundo vista de (a) topo e (b) lateral.

As condições de simetria para a folha tetraédrica são iguais às descritas para os sistemas dioctaédricos. Com o preenchimento do terceiro sitio octaédrico na camada octaédrica, essa folha torna-se simetricamente completa, e um eixo de parafuso trigonal pode ser colocado ao centro da camada. Uma relação sumarizada entre os tipos de politipos trioctaédricos possíveis e a identificação mineralógica correspondente é representada na Tabela 3.12. Nota-se que existe uma variedade grande de politipos que não corresponde a nenhum mineral descrito na literatura.

Tabela 3.12 – Referência mineralógica entre os diferentes politipos trioctaédricos possíveis (Bailey, 1969; Mellini, 1982)

Deslocamento intercamada	Politipo	Exemplo
Nenhum	1T	Lizardita, Antigorita, Clinocloro, Al-serpentina, bertierita, chamosita
r	2H1	Cronstedtitita
a/3	1M, 2M1, 3T1	Al-serpentina, Bertierita, Cronstedtitita
r + a/3	2Or, 2M2, 6H1	Ortocrisotila
b/3	3R, 2T, 6R2, 3T2	
r + b/3	2H2, 6H1	Cronstedtitita, Amesita
r + b/3 + r	6R3, 6H2	

3.4 Estrutura eletrônica de sólidos cristalinos

A descrição das propriedades físicas e químicas da matéria é um assunto central que tem ocupado a mente de cientistas desde a antiga Grécia. Nessa rota de dissecar a matéria em busca do indivisível, acabaram compreendendo o átomo tornando o entendimento da matéria como uma coleção de átomos (Kohanoff, 2006). O entendimento contemporâneo da estrutura eletrônica da matéria é baseado em métodos teóricos de mecânica quântica e mecânica estatística. Essa perspectiva justifica as propriedades da matéria em nível atômico a partir da consideração do possível arranjo complexo de núcleos e elétrons que a compõem (Giustino, 2014). Existem excelentes textos sobre o assunto (e.g., Payne et al, 1992) mas nesse trabalho buscar-se-á acompanhar a lógica de apresentação submetida em Kaxiras (2003), Martin (2004), Kohanoff (2006) e Wallace (2002), incluindo a simbologia e nomenclatura utilizada pelos autores.

Uma teoria exata para um sistema de íons e elétrons interagentes é, inerentemente, tratada pela mecânica quântica, sendo baseada na solução da equação de Schrödinger para muitos corpos (Kaxiras, 2003):

$$\hat{H} \Psi(\{R_I; r_i\}) = E \Psi(\{R_I; r_i\}) \quad (3.26)$$

onde H é o Hamiltoniano do sistema (Martin, 2004; Kohanoff, 2006):

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \\ & - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \end{aligned} \quad (3.27)$$

Substituindo na expressão compactada:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \right] \Psi = E_{\text{tot}} \Psi \quad (3.28)$$

A aproximação de Born–Oppenheimer permite desacoplar os movimentos iônicos e eletrônicos. Por consequência, elétrons e íons podem ser tratados como entidades quase independentes. Uma vez que o número de elétrons e íons é muito grande ($\sim 10^{24}$), uma solução em mecânica quântica exata é provavelmente impossível para um sistema macroscópico. A aproximação de Born–Oppenheimer (1927) permite que se busque a solução do problema aproximado separando as funções de onda eletrônica e iônica. A ideia central e justificativa é que os íons, sendo entre $10^3 - 10^5$ vezes mais pesados que

os elétrons se movimentem muito mais lentamente que os elétrons. Em outras palavras, a escala temporal do movimento eletrônico é muito menor do que a do movimento iônico (Prasad, 2014).

A implicação da aproximação Born–Oppenheimer é que se pode ignorar a energia cinética dos núcleos na Equação 3.28, e que a repulsão Coulombiana entre os núcleos constitui uma constante (Giustino, 2014):

$$E = E_{tot} - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (3.29)$$

Essas definições permitem reescrever:

$$\left[- \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right] \Psi = E \Psi \quad (3.30)$$

Considerando as coordenadas nucleares R_I como parâmetros externos e Ψ como uma função das coordenadas eletrônicas, pode-se ignorar a dependência de Ψ em relação às coordenadas nucleares: $\Psi = \Psi(r_1, \dots, r_N)$. A consideração elimina da Equação 3.28 as coordenadas nucleares, chegando em:

$$\left[- \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i V_n(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right] \Psi = E \Psi \quad (3.31)$$

Definindo-se o potencial de Coulomb experimentado pelos elétrons:

$$V_n(r_i) = - \sum_I \frac{Z_I}{|r - R_I|} \quad (3.32)$$

Mesmo com essa simplificação, entretanto, resolver $\Psi(\{r_i\})$ é uma tarefa bastante difícil por causa do comportamento dos elétrons. Se dois elétrons de mesmo spin são intercambiados, Ψ deve mudar de sinal: propriedade conhecida como “troca” e que é consequência do princípio de exclusão de Pauling. Este princípio estabelece que, uma vez que elétrons são férmions, a função de onda de muitos corpos deve mudar de sinal quando as coordenadas de dois elétrons são trocadas (Merzbacher, 1998).

Além disso, cada elétron deve ser afetado pelo movimento dos outros elétrons do sistema: propriedade conhecida como correlação. É possível gerar uma imagem aproximada mais simples do sistema, em que este é descrito como uma coleção de íons clássicos e partículas quânticas independentes que reproduzem o comportamento dos elétrons: essa é a aproximação de partícula simples (Kaxiras, 2003). Em conjunto, as considerações

sobre os efeitos de troca e correlação podem não ser cruciais na descrição de fenômenos como excitação ótica em sólidos, condução elétrica ôhmica e todas as propriedades de sólidos relacionadas à coesão (e.g., propriedades mecânicas).

3.4.1 DFT

As publicações de Hohenberg e Kohn (1964) e Kohn e Sham (1965) inauguraram a teoria do funcional da densidade de estados eletrônicos. Essa abordagem substitui o problema envolvendo o Hamiltoniano de muitos corpos por um sistema auxiliar que pode ser resolvido com maior facilidade. Nesse sentido, a energia do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons interagentes é igualada a energia de um sistema substituto auxiliar, sendo imposta a restrição que este sistema tenha sua densidade eletrônica não-interagente, $n(r)$, $V - representável$ (Wallace, 2002).

A abordagem do funcional da densidade pode ser sumarizada pela sequência:

$$n(r) \Rightarrow \Psi(r_1, \dots, r_N) \Rightarrow v(r) \quad (3.33)$$

ou seja, o conhecimento de $n(r)$ implica no conhecimento da função de onda e do potencial, e portanto, de todos os outros observáveis. O fato de que a função de onda do estado fundamental é um funcional da densidade do estado fundamental implica que todos os observáveis do estado fundamental também são funcionais dessa mesma densidade (Cappele e Campo Jr, 2013). Em particular a energia total pode ser escrita na forma de três termos, cada um tendo a densidade n como variável:

$$E[n] = T[n] + V[n] + W[n] \quad (3.34)$$

onde $T[n]$ representa a energia cinética, $V[n]$ é a soma dos termos de um-corpo (e.g., devido ao potencial eletrostático) e W é a soma de todos os termos de dois-corpos (e.g., interação Coulombiana elétron-elétron). A soma das energia cinética e de interações:

$$F[n] = T[n] + W[n] \quad (3.35)$$

é um funcional universal, idêntico para todos os sistemas com o mesmo Hamiltoniano de interação, uma vez que o potencial externo não o compõe.

O funcional da energia total pode ser escrito como (Capelle, 2006)

$$E_v[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \int n(r) v(r) d^3r := F[n] + V[n] \quad (3.36)$$

onde o funcional de energia interna $F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle$ é, conforme discutido, independente do potencial $v(r)$, sendo determinado, unicamente, pela estrutura dos operadores $\hat{T}$ e $\hat{U}$. Essa universalidade do funcional da energia interna permite definir a função de onda Ψ_0 do estado fundamental como a função antissimétrica de N – *partículas* que proporciona o menor valor de $F[n]$ e reproduz n_0 . Conforme Yip (2005) se o estado fundamental é não-degenerado, as duas considerações determinam unicamente Ψ_0 em termos de $n_0(r)$.

Os teoremas básicos que explicitam as considerações acima são obtidos nos trabalhos de Kohn e Sham (1965) e Hohenberg e Kohn (1964), sendo apresentados neste trabalho conforme Kohanoff (2006).

- Teorema 1: O potencial é determinado univocamente pela densidade eletrônica, a menos de uma constante aditiva

Prova: Supondo que a negativa do teorema acima seja verdadeira. Neste caso, devem existir dois potenciais v e v' que conduzam a mesma densidade de estados fundamental n . Seja Φ e $E_0 = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle$ a função de onda do estado fundamental e a energia do estado fundamental sobre o Hamiltoniano $\hat{H} = \hat{T} + \widehat{V_{ext}} + \widehat{U_{ee}}$. Seja também Φ' e $E_0' = \langle \Phi' | \hat{H}' | \Phi' \rangle$ a função de onda do estado fundamental e a energia do estado fundamental sobre o Hamiltoniano $\hat{H}' = \hat{T} + \widehat{V'_{ext}} + \widehat{U_{ee}}$. De acordo com o princípio variacional de Rayleigh-Ritz tem-se:

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \Phi' | \hat{H} | \Phi' \rangle = \langle \Phi' | \hat{H}' | \Phi' \rangle + \langle \Phi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Phi' \rangle \\ &= E_0' + \int n(r) [v_{ext}(r) - v'_{ext}(r)] dr \end{aligned} \quad (3.37)$$

onde se utilizou do fato de que diferentes Hamiltonianos correspondem, necessariamente, a diferentes estados fundamentais $\Phi \neq \Phi'$. Esta afirmativa é simples de ser defendida uma vez que o potencial é um operador multiplicativo. Trocando os papeis de Φ e $\hat{H}$ por Φ' e $\hat{H}'$, respectivamente, obtém-se:

$$\begin{aligned} E_0' &< \langle \Phi | \hat{H}' | \Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle + \langle \Phi | \hat{H}' - \hat{H} | \Phi \rangle \\ &= E_0 + \int n(r) [v_{ext}(r) - v'_{ext}(r)] dr \end{aligned} \quad (3.38)$$

Somando as duas desigualdades, percebe-se que $E_0 + E_0' < E_0' + E_0$, o que é absurdo. Entretanto, não há $v_{ext}(r) \neq v'_{ext}(r)$ que correspondam a mesma densidade eletrônica para o estado fundamental, a menos de uma constante aditiva.

Corolário: $n(r)$ univocamente determina $v_{ext}(r)$ e também a função de onda do estado fundamental Φ , que deve ser obtida pela resolução da equação de Schrödinger de muitos corpos.

- Teorema 2: Seja $\tilde{n}(r)$ uma densidade não-negativa e normalizada a N . Define-se a energia variacional E_v , que é um funcional da densidade, pelo teorema anterior, da seguinte maneira:

$$E_v[\tilde{n}] = F[\tilde{n}] + \int \tilde{n}(r) v_{ext}(r) dr \quad (3.39)$$

com

$$F[\tilde{n}] = \langle \Phi[\tilde{n}] | \hat{T} + \widehat{U}_{ee} | \Phi[\tilde{n}] \rangle \quad (3.40)$$

Aqui $\Phi[\tilde{n}]$ corresponde ao estado fundamental de um potencial que possui $\tilde{n}$ como sua densidade de estado fundamental, de maneira que $E_0 = E_v[n]$ implica que:

$$E_0 < E_v[\tilde{n}] \quad (3.41)$$

para $n \neq \tilde{n}$

Prova:

$$\begin{aligned} \langle \Phi[\tilde{n}] | \hat{H} | \Phi[\tilde{n}] \rangle &= F[\tilde{n}] + \int \tilde{n}(r) v_{ext}(r) dr \\ &= E_v[\tilde{n}] \geq E_v[n] = E_0 = \langle \Phi[n] | \hat{H} | \Phi[n] \rangle \end{aligned} \quad (3.42)$$

A desigualdade acima segue o princípio variacional de Rayleigh-Ritz para a função de onda, aplicável também à densidade eletrônica. No entanto, o princípio variacional aponta que:

$$\delta\{E_v[n] - \mu(\int n(r) dr - N)\} = 0 \quad (3.43)$$

o que leva a generalização da equação de Thomas-Fermi:

$$\mu = \frac{\delta E_v[n]}{\delta n} = v_{ext}(r) + \frac{\delta F[n]}{\delta n} \quad (3.44)$$

O conhecimento de $F[n]$ implica o conhecimento da solução completa da equação de Schrödinger de muitos corpos. Deve-se ressaltar que $F[n]$ é um funcional universal, que não depende explicitamente do potencial externo, relacionando-se, unicamente, com a

densidade eletrônica. Na formulação de Hohenberg-Kohn, $F[n] = \langle \Phi | \hat{T} + \widehat{U}_{ee} | \Phi \rangle$, onde Φ é a função de onda do problema de muitos corpos no estado fundamental.

Em conjunto, os dois teoremas apresentados formam a base matemática da Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory – DFT). Algumas das prerrogativas assumidas pela formulação básica da DFT são:

- A temperatura é zero Kelvin;
- A interação $W(r, r')$ é simétrica e independente do spin;
- A interação V é do tipo local, como o potencial Coulombiano ou campos elétricos externos estáticos.

Dentro da formulação da Teoria do Funcional da Densidade, a energia $E(\{R\})$ pode ser vista como o mínimo de um funcional da densidade de carga $n(r)$:

$$E(\{R\}) = T_0[n(r)] + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[n(r)] + \int V_{\{R\}} n(r) dr + E_N(\{R\}) \quad (3.45)$$

com a restrição que a integral de $n(r)$ seja igual ao número de elétrons no sistema, N . Na Equação 3.45, $V_{\{R\}}$ indica o potencial externo agindo nos elétrons, $V_{\{R\}} = \sum_l v_l(r - R_l)$, $T_s[n(r)]$ é a energia cinética do sistema de elétrons não-interagentes tendo $n(r)$ como sua densidade de estado fundamental

$$T_s[n(r)] = -2 \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{n=1}^{N/2} \int \Psi_n^*(r) \frac{d^2 \Psi_n(r)}{dr^2} dr \quad (3.46)$$

$$n(r) = 2 \sum_{n=1}^{N/2} |\Psi_n(r)|^2 \quad (3.47)$$

e E_{xc} é reconhecida como a energia de troca-correlação (Eschrig, 2003). Para simplificação de notação, suponha-se um isolante não magnético de maneira que cada um dos $N/2$ estados orbitais de menor energia acomodem dois elétrons de spins contrários. Os orbitais de Kohn-Sham (KS) correspondem as soluções da equação de Kohn-Sham:

$$H_{scf} \Psi_n(r) \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{scf}(r) \right) \Psi_n(r) = \epsilon_n \Psi_n(r) \quad (3.48)$$

onde H_{scf} é o Hamiltoniano dos elétrons submetidos ao potencial efetivo V_{scf} :

$$V_{scf}(r) = V_{\{R\}}(r) + e^2 \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (3.49)$$

e $v_{xc}(r)$ – o potencial de troca-correlação – é um derivativo do funcional da energia de troca-correlação: $v_{xc}(r) \equiv \delta E_{xc} / \delta n(r)$. A forma de E_{xc} é desconhecida: todo o procedimento descrito até aqui só é válido a partir de considerações sobre a forma aproximada de E_{xc} .

$$E[n] = \min_{\phi_i^*, \phi_i} \left\{ \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | v | \phi_i \rangle \right) \middle| \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \right\} + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (3.50)$$

A solução do sistema auxiliar de Kohn-Sham para o estado fundamental pode ser vista como um problema de minimização com relação a densidade $n(r)$ ou o potencial efetivo $V_{eff}(r)$, conforme a Equação 3.50. Uma vez T_s é expressa como um funcional dos orbitais sendo todos os outros termos de energia considerados funcionais da densidade eletrônica, pode-se utilizar a regra da cadeia para derivar a equação variacional a partir das funções de onda:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(r)} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \psi_i^*(r)} = 0 \quad (3.51)$$

Sujeita a restrição de ortonormalização:

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.52)$$

Usando as expressões 3.46 e 3.47 para $n(r)$ e T_s , chega-se:

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*(r)} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i(r) \quad (3.53)$$

$$\frac{\delta n(r)}{\delta \psi_i^*(r)} = \psi_i(r) \quad (3.54)$$

Utilizando o metodo dos mutliplicadores de Lagrange, constroi-se as equações tipo-Schrodinger Kohn-Sham:

$$(H_{KS}(r) - \epsilon_i) \psi_i(r) = 0 \quad (3.55)$$

onde ϵ_i representa os autovalores e H_{KS} o Hamiltoniano efetivo:

$$\begin{aligned} V_{KS}(r) &= V_{ext}(r) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} \\ &= V_{ext}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{xc}(r) \end{aligned} \quad (3.56)$$

O esquema prático de cálculos autoconsistentes que determina os autovalores e autovetores das equações de Kohn-Sham é ilustrado pela Figura 3.18.

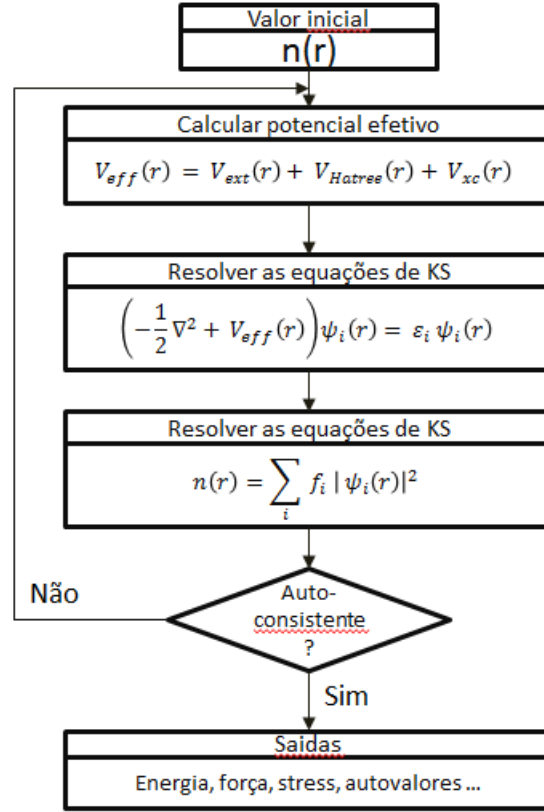


Figura 3.18 – Esquema autoconsistente segundo a DFT (Martin, 2004).

O primeiro cálculo utilizando o funcional da densidade em mecânica quântica foi o modelo estatístico do átomo que deu origem ao que é conhecido como Teoria de Thomas-Fermi. Nessa teoria, abre-se mão de contruir as funções de onda dos elétrons, sendo esses descritos pelas suas distribuições de densidade $n(x)$. A energia cinética T dos elétrons interagentes é aproximada pela energia T_s correspondente ao sistema de elétrons não interagentes com a mesma densidade (Cappelle e Campo Jr, 2013). Essa aproximação da energia cinética é realizada localmente, e.g., ponto por ponto no espaço, pela energia cinética de um gás de elétrons homogêneo e não interagentes que tem formulação analítica conhecida:

$$t_s^{hom}(n) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} \quad (3.57)$$

Então

$$T \approx T_s = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \int d^3r \langle \phi_i^*(r) | \nabla_i^2 | \phi_i(r) \rangle \quad (3.58)$$

$$T_s \approx T_s^{LDA} = \int d^3r t_s^{hom}(n(r)) = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d^3r n(r)^{5/3} \quad (3.59)$$

A substituição de T por T_s é uma aproximação de partícula simples enquanto a substituição de T_s por T_s^{LDA} é uma aproximação local sendo as aproximações distintas e separadas.

A genialidade da abordagem de Kohn-Sham é que ela separa, explicitamente, a energia cinética da partícula dos termos Hartree de longo alcance, sendo que o funcional de troca-correlação, $E_{xc}[n]$, pode ser aproximado por um funcional local, ou quase local, da densidade eletrônica. Isso significa que a energia E_{xc} pode ser colocada na forma:

$$E_{xc}[n] = \int dr n(r) \epsilon_{xc}([n], r) \quad (3.60)$$

onde $\epsilon_{xc}([n], r)$ é a energia por elétron no ponto r que depende unicamente da densidade $n(r)$ na vizinhança do ponto r . Em sistemas de spin polarizado a Equação 3.60 continua válida uma vez que a interação de Coulomb é independente do spin.

Uma vez que a densidade de energia $\epsilon_{xc}([n], r)$ não é unicamente definida na Equação 3.60, construções fisicamente orientadas de $\epsilon_{xc}([n], r)$ tentam incorporar prerrogativas sobre a natureza do fenômeno e da interação dos elétrons.

Nos papéis originais, Kohn e Sham (1965) propuseram a consideração de cada pequeno volume do sistema (pequeno o suficiente para que a densidade eletrônica seja constante dentro do mesmo). A partir dessa consideração o funcional da energia de troca-correlação e do potencial de troca-correlação:

$$E_{xc}[n] = \int dr \epsilon_{xc}(n)_{n=n(r)} n(r) \quad (3.61)$$

$$v_{xc}[n](r) = \left(\epsilon_{xc}(n) + n \frac{d\epsilon_{xc}(n)}{dn} \right)_{n=n(r)} \quad (3.62)$$

onde $\epsilon_{xc}(n)$ é a energia de troca-correlação, por partícula, em um gás homogêneo de elétrons com densidade n . Esta aproximação é conhecida com Local-Density Approximation (LDA). Formas aproximadas para $\epsilon_{xc}(n)$ tem sido propostas ao longo dos anos (Baroni et al, 2001). Resultados numéricos de cálculos, quase exatos, de Monte Carlo para um gás homogêneo de elétrons realizados por Ceperley e Alder (1980) foram parametrizados por Perdew e Zunger (1981) sob uma forma analítica simples. Parametrizações mais acuradas foram propostas por Ortiz e Ballone (1984). Todas essas propostas são muito similares quanto ao intervalo de densidades eletrônicas construídas para aplicações em estudos de matéria condensada, gerando resultados finais bastante similares.

A Aproximação do Gradiente Generalizado (Generalised Gradient Approximation - GGA) introduz um caráter “semi-local” da densidade eletrônica na formulação de E_{xc} , uma vez que toma em conta a variação da densidade na vizinhança de r (Canadell et al, 2012)

$$E_{xc}^{GGA}[n, \nabla n] = \int dr n(r) \epsilon_{xc}^{GGA}(n(r), \nabla n(r)) \quad (3.63)$$

Tal expressão conduz a energia de troca:

$$E_x^{GGA}[n, \nabla n] = \int dr F_x(s(r)) n(r)^{4/3} \quad (3.64)$$

onde F_x é uma função do gradiente reduzido da densidade:

$$s(r) = \frac{|\nabla n(r)|}{6\pi^2 n(r)^{4/3}} \quad (3.65)$$

Assim como na abordagem LDA, a energia de correlação vem de um ajuste paramétrico de equações a partir de resultados de cálculos atômicos e moleculares. Um conjunto de abordagens, baseadas em modificações da proposta GGA, têm sido derivadas nos últimos anos. Elas buscam uma melhor descrição do buraco de troca-correlação, usando uma combinação de intuição física, cálculos de CI (Configuration Interaction) e ajuste de dados experimentais. Os funcionais GGA alcançam melhores resultados que a LDA para sistemas com variações agudas da densidade eletrônica, com nos sistemas que contem elementos d- ou f-.

3.4.1 DFT à temperatura finita

A temperatura é um parâmetro de difícil manuseio devido à dificuldade em se calcular as funções de partição (Oganov, 2002). Dentro os métodos disponíveis para incluir o efeito da temperatura no comportamento de materiais destacam-se: dinâmica de rede, dinâmica molecular e métodos de Monte Carlo.

A dinâmica de rede leva em consideração os aspectos quânticos da vibração de rede ainda que quase sempre restrita às aproximações harmônica e quase-harmônica. A dinâmica de rede propõe uma simples estratégia para calcular a energia livre de uma estrutura, determinar o seu mínimo e calcular derivativos dessa energia que possam ser de interesse. A técnica de dinâmica de rede pode ser trabalhada em conjunção com o DFT por meio da Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade, conforme Baroni et al. (2001) bem descreve.

Por outro lado, dinâmica molecular e simulação de Monte Carlo permitem a inclusão de efeitos anarmônicos ao perfil vibracional da estrutura, algo que a dinâmica de rede enfrenta grande dificuldade para enquadrar. Por outro lado, a dinâmica dos íons segue

uma estratégia clássica, fazendo com que as simulações sejam exatas somente em situações de altas temperaturas.

3.4.1.1 Vibração de rede

A dinâmica de átomos em um sólido é responsável por muitos fenômenos que não são explicados pelo modelo de uma rede estática. Como exemplo, o comportamento do calor específico, expansão térmica, condutividade térmica, transição de fase por deslocação ferroelétrica, piezoeletricidade, fusão, transmissão do som, certas propriedades óticas e dielétricas e certos aspectos da interação da radiação, e.g., raios-X e nêutrons, com a matéria. A teoria de vibração de rede é frequentemente chamada de dinâmica de rede (Bruesch, 1982).

Born e Huang (1962) apresentam uma descrição bastante profunda e precisa da mecânica quântica e mecânica estatística envolvendo a dinâmica de rede. Os próximos parágrafos seguirão a maneira de exposição desses autores.

De acordo com a mecânica estatística, os níveis de energia de um sistema determinam completamente suas funções termodinâmicas. A energia livre de Helmholtz:

$$F = E - TS \quad (E = \text{energia} ; S = \text{entropia}) \quad (3.66)$$

é equivalente a:

$$F = -kT \ln Z \quad (3.67)$$

onde Z é a função de partição corresponde a soma de fatores de Boltzmann relacionados a todos os possíveis níveis de energia do sistema:

$$Z = \sum_i e^{\varepsilon_i/kT} \quad (3.68)$$

ε_i sendo os autovalores do operador energia.

A função de partição de um único oscilador harmônico de frequência $\omega_i = \varepsilon_i/\hbar$ é (Fultz, 2009):

$$Z_i = \sum_n e^{-\beta(n+1/2)\varepsilon_i} \quad (3.69)$$

$$Z_i = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i/2}}{1 - e^{-\beta\varepsilon_i}} \quad (3.70)$$

sendo que a Equação 3.70 foi obtida da identidade 3.69 considerando uma serie geométrica multiplicada por um fator constante $e^{-\beta\epsilon_i/2}$, onde $\beta \equiv (kT)^{-1}$. A função de partição para um sólido harmônico com N átomos e $3N$ osciladores independentes é o produto dessas funções de partição dos osciladores individuais:

$$Z_N = \prod_i^{3N} \frac{e^{-\beta\epsilon_i/2}}{1 - e^{-\beta\epsilon_i}} \quad (3.71)$$

Para uma coleção de osciladores independentes, pode-se obter a energia livre de acordo com a Equação 3.67, considerando primeiro os osciladores isolados e depois os somando (Born e Huang, 1962). Os autovalores de um oscilador com frequência ν_i são:

$$\frac{1}{2}\hbar\nu_i, \frac{3}{2}\hbar\nu_i, \frac{5}{2}\hbar\nu_i \quad (3.72)$$

sendo a função de partição e energia livre equivalentes a:

$$Z_i = e^{-1/2 \frac{\hbar\nu_i}{kT}} \sum_{s=0}^{\infty} e^{-s\hbar\nu_i/kT} = \frac{e^{-\hbar\nu_i/2kT}}{1 - e^{-\hbar\nu_i/kT}} \quad (3.73)$$

$$F_i = \frac{1}{2}\hbar\nu_i + kT \ln\left(1 - e^{-\hbar\nu_i/kT}\right) \quad (3.74)$$

Para um sistema degenerado a função de partição do sistema com m níveis de energia é:

$$Z = \sum_{i=0}^m g_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad (3.75)$$

onde ϵ_i representa o nível de energia e g_i a degenerescência do nível.

Para uma rede cristalina com frequências normal de vibração ν_i , as funções termodinâmicas são expressas como:

- Energia interna:

$$E(T) = \sum_i \left[\frac{1}{2}\hbar\nu_i + \frac{\hbar\nu_i}{\exp(\frac{\hbar\nu_i}{kT}) - 1} \right] \quad (3.76)$$

- Energia livre de Helmholtz:

$$F(T) = U + \sum_i \frac{1}{2}\hbar\nu_i + kT \ln\left(1 - e^{-\hbar\nu_i/kT}\right) \quad (3.77)$$

- Capacidade térmica a volume constante:

$$C_V(T) = \sum_i \left[k_B \left(\frac{\hbar v_i}{kT} \right)^2 + \frac{\exp\left(\frac{\hbar v_i}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar v_i}{kT}\right) - 1\right)^2} \right] \quad (3.78)$$

- Entropia:

$$S(T) = \sum_i \left\{ k_B \left[1 - \exp\left(\frac{\hbar v_i}{kT}\right) \right] + \frac{1}{T} \frac{\hbar v_i}{\exp\left(\frac{\hbar v_i}{kT}\right) - 1} \right\} \quad (3.79)$$

A Tabela 3.13 apresenta um bom sumário das demais funções termodinâmicas elaboradas nas formas exponencial e hiperbólica, a partir das frequências vibracionais.

Tabela 3.13 – Funções termodinâmicas nas suas formas exponenciais e hiperbólicas (Kieffer, 1979^a).

Função termodinâmica	Relação da função de partição Z para um sistema de osciladores independentes	Expressão em termos de funções exponenciais	Expressão em termos de funções hiperbólicas
E (energia interna)	$E = kT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$	$E = -3nN_A \beta + \int_0^{\omega_L} \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} g(\omega) d\omega$	$E = -3nN_A \beta + \frac{\hbar}{2} \int_0^{\omega_L} \omega \coth \frac{\hbar \omega}{2kT} g(\omega) \frac{d\omega}{2\pi}$
C_V (capacidade térmica)	$C_V = \frac{k}{T^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial (1/T)^2}$	$C_V = k \int_0^{\omega_L} \frac{e^{\hbar \omega / kT}}{(e^{\hbar \omega / kT} - 1)^2} \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 g(\omega) d\omega$	$C_V = k \int_0^{\omega_L} \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right)^2 \operatorname{csch}^2 \frac{\hbar \omega}{2kT} g(\omega) \frac{d\omega}{2\pi}$
S (entropia)	$S = \frac{E}{T} + k \ln Z$	$S = \frac{1}{T} \int_0^{\omega_L} \frac{\hbar \omega}{e^{\hbar \omega / kT} - 1} g(\omega) d\omega - k \int_0^{\omega_L} \ln(1 - e^{-\hbar \omega / kT}) g(\omega) d\omega$	$S = k \int_0^{\omega_L} \left\{ \frac{\hbar \omega}{2kT} \coth \frac{\hbar \omega}{2kT} - \ln \left[2 \sinh \frac{\hbar \omega}{2kT} \right] \right\} g(\omega) \frac{d\omega}{2\pi}$
F (energia livre de Helmholtz)	$F = -kT \ln Z$	$F = 3nN_A \beta + kT \int_0^{\omega_L} \ln(1 - e^{-\hbar \omega / kT}) g(\omega) d\omega$	$F = 3nN_A \beta + kT \int_0^{\omega_L} \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar \omega}{2kT} \right\} g(\omega) \frac{d\omega}{2\pi}$

Uma vez que a maior parte da massa do átomo concentra-se no núcleo, para a dinâmica de rede pode-se considerar o Hamiltoniano para movimentos atômicos no cristal (Fultz, 2009) como:

$$H_n = \sum_{lk} \frac{\vec{p}_{lk}^2}{2m_k} + \Phi \quad (3.80)$$

e a característica de vibração dos átomos devem ser observadas por meio da energia potencial Φ .

Em um cristal perfeito, o vetor de posição de uma partícula qualquer pode ser representado como (Kieffer, 1979^c):

$$\mathbf{x}_k^{(l)} = \mathbf{x}(l) + \mathbf{x}(k) \quad (3.81)$$

onde a posição dentro da célula unitária é designada como $x(k)$ e a distância da célula unitária da origem do sistema de coordenada por $x(l)$. Nessa expressão, l é o índice da célula ($l = 1, 2, 3 \dots$) e k o índice de base ($k = 1, 2, 3 \dots$) que diferencia diferentes tipos de átomos na estrutura. As componentes cartesianas do deslocamento instantâneo de uma partícula de massa m de sua posição de equilíbrio são denotadas por:

$$u_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right) \quad \alpha = 1, 2, 3 \quad (3.82)$$

A teoria da dinâmica de rede é baseada na expansão da energia potencial em potências do deslocamento dos átomos das suas posições de equilíbrio (Wallace, 2002):

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_l \sum_k \Phi_{lk} u \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right) + \frac{1}{2} \sum_{ll'} \sum_{kk'} u \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right) \Phi_{lk, l'k'} u \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k' \end{smallmatrix} \right) + \dots \quad (3.83)$$

Os coeficientes da energia potencial, Φ_{lk} , são derivados de $\Phi(\{r_l\})$ com respeito aos componentes de r_k , avaliados nas suas posições de equilíbrio na estrutura. Por definição esses coeficientes são simétricos com relação aos pares de índices:

$$\Phi_{lk, l'k'} = \Phi_{l'k', lk} \quad (3.84)$$

Se representarmos a energia potencial total Φ da rede como uma função dos deslocamentos efetuados pelas partículas da rede das suas posições de equilíbrio, podem-se construir derivativos com relação os componentes do deslocamento $u_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right)$ de uma partícula $\left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right)$ (α – componente do vetor de deslocamento, assumindo os valores 1, 2 e 3, da partícula $\left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right)$). Pequenas vibrações da rede são controladas pelas derivadas segundas:

$$\left(\frac{d^2 \Phi}{du_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right) du_{\beta} \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k' \end{smallmatrix} \right)} \right) = \Phi_{\alpha\beta} \left(\begin{smallmatrix} 1-1' \\ k-k' \end{smallmatrix} \right) \quad (3.85)$$

A equação de movimento do sistema é expressa como (Stackhouse e Stixrude, 2010):

$$m_k \frac{d^2 u_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right)}{dt^2} = - \sum_{ij} \Phi_{\alpha, l, k, \beta, l'k'} u_{\beta} \left(\begin{smallmatrix} 1' \\ k' \end{smallmatrix} \right) \quad (3.86)$$

Se o vetor de posição de uma partícula da rede $\left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right)$ na configuração de equilíbrio é escrito como $x \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right)$, a solução complexa da equação de movimento são da seguinte forma:

$$u \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right) = u^0(k) \exp[-2\pi i y \cdot x \left(\begin{smallmatrix} 1 \\ k \end{smallmatrix} \right) - i\omega t] \quad (3.87)$$

onde $u^0(k)$ é um vetor constante que depende somente de k . Para um dado y , a frequência angular $\omega = 2\pi\nu$ é determinada pela seguinte equação determinantal:

$$|C_{\alpha\beta}(\frac{y}{kk'}) - \omega^2 \delta_{kk'} \delta_{\alpha\beta}| = 0 \quad (3.88)$$

onde $C_{\alpha\beta}(\frac{y}{kk'})$ é definido como (Born e Huang, 1962):

$$C_{\alpha\beta}(\frac{y}{kk'}) = \frac{1}{(m_k m_{k'})^{\frac{1}{2}}} \sum_l \Phi_{\alpha\beta}(\frac{y}{kk'}) \exp\{-2\pi i y [x_k^{(1)} - x_{k'}^{(0)}]\} \quad (3.89)$$

sendo o somatório realizado sobre valores inteiros de l e m_k e $m_{k'}$, sendo que os últimos representam as massas das partículas. Ordenando os pares de índices (α, k) na sequência $(1, 1), (2, 1), (3, 1), (1, 2), \dots, (1, n), (2, 1), (1, n)$, os elementos $C_{\alpha\beta}(\frac{y}{kk'})$ podem ser recolocados em uma matriz quadrada:

$$\begin{vmatrix} C_{11}(\frac{y}{11}) & C_{12}(\frac{y}{11}) & C_{13}(\frac{y}{11}) & \cdot & \cdot & \cdot & C_{11}(\frac{y}{11}) & C_{12}(\frac{y}{1n}) & C_{13}(\frac{y}{1n}) \\ C_{21}(\frac{y}{11}) & C_{22}(\frac{y}{11}) & C_{23}(\frac{y}{11}) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ C_{31}(\frac{y}{11}) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ C_{11}(\frac{y}{n1}) & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{33}(\frac{y}{nn}) \end{vmatrix}$$

Existe mais de uma maneira desenvolvida para realizar os cálculos computacionais de fônons. Sugere-se para melhor compreensão dessas estratégias a leitura de Baroni et al (2001) e Gonze e Lee (1997). Alfé (2009) e Kresse et al (1995) apresentam a metodologia de cálculo relacionada ao código PHON e a abordagem de força constante, respectivamente, e também podem ser considerados bons textos sobre o tema.

Assumindo que o potencial externo atuando nos elétrons seja uma função diferenciável de um conjunto de parâmetros $\lambda \equiv \{\lambda_i\} (\lambda_i \equiv R_i \text{ no caso de dinâmica de rede})$. De acordo com o Teorema de Hellmann-Feynman, a derivada primeira e segunda do nível fundamental de energia são:

$$\frac{dE}{d\lambda_i} = \int \frac{dV^\lambda(r)}{d\lambda_i} n^\lambda(r) dr \quad (3.90)$$

$$\frac{d^2 E}{d\lambda_i d\lambda_j} = \int \frac{d^2 V^\lambda(r)}{d\lambda_i d\lambda_j} n^\lambda(r) dr + \int \frac{n^\lambda(r)}{d\lambda_i} \frac{dV^\lambda(r)}{d\lambda_j} dr \quad (3.91)$$

Na DFT, a distribuição da densidade de carga eletrônica, n^λ , é dada por:

$$n^\lambda(r) = 2 \sum_{n=1}^{N/2} |\Psi_n^\lambda(r)|^2 \quad (3.92)$$

onde N é o numero de elétrons no sistema (duplamente degenerado com relação aos graus de liberdade de spin), os orbitais de partícula simples, $\Psi_n^\lambda(r)$, satisfazem a equação de Schrödinger Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{scf}^\lambda(r)\right) \Psi_n^\lambda(r) = \epsilon_n^\lambda \Psi_n^\lambda(r) \quad (3.93)$$

E o potencial auto consistente, $V_{scf}^\lambda(r)$, é dado por:

$$V_{scf}^\lambda = V^\lambda + e^2 \int \frac{n^\lambda(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}[n^\lambda](r) \quad (3.94)$$

onde $v_{xc}[n^\lambda](r)$ é o potencial de troca e correlação de Kohn-Sham.

3.4.1.2 Dinâmica molecular

A técnica de Dinâmica Molecular (DM) é uma das ferramentas de simulação mais poderosas para explorar as propriedades dinâmicas e estatísticas de um sistema de partículas interagentes. Na simulação, a trajetória do sistema, obtida por mecânica clássica, é calculada por meio da resolução das equações de Newton acoplada as partículas, provendo uma aproximação realista da representação do ensemble estatístico do sistema no espaço de fase. Aplicações das técnicas DM têm sido estendidas para campos de estatística de não equilíbrio (Oguchi e Sasaki, 1991) em trabalhos mais recentes.

Conforme Kühne, 2013, a tarefa matemática da Dinâmica Molecular é avaliar o valor esperado $\langle \mathcal{O} \rangle$ de um operador arbitrário $\mathcal{O}(R, P)$ com respeito a distribuição de Boltzmann:

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{\int dR dP \mathcal{O}(R, P) e^{-\beta E(R, P)}}{\int dR dP e^{-\beta E(R, P)}} \quad (3.95)$$

onde R e P correspondem a posição e momento nuclear, respectivamente, enquanto $\beta = 1/k_B T$ é proporcional ao inverso da temperatura. A função da energia total fica:

$$E(R, P) = \sum_{I=1}^N \frac{p_I^2}{2M_I} + \Phi(R) \quad (3.96)$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética nuclear, $\Phi(R)$ é a função de energia potencial, N é o número de núcleos e M_I as massas correspondentes.

A Equação 3.95 pode ser avaliada, em princípio, pela solução direta da integral de alta dimensionalidade, cujo integrando apresentasse como uma função concentrada no espaço multidimensional, utilizando técnicas de amostragem (e.g., Monte Carlo). Entretanto, tais algoritmos são ineficientes.

Alternativamente, assumindo a hipótese de ergodicidade (Frenkel e Smith, 2002), não somente a média termal $\langle \mathcal{O} \rangle$ pode ser determinada como também a media de ensemble, utilizando a media temporal:

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int dt \mathcal{O}(R(t), P(t)) \quad (3.97)$$

Como exemplo, cita-se que uma definição prática sobre a temperatura em um sistema clássico de muitas partículas faça uso do teorema da equipartição da energia entre todos os graus de liberdade, que assumem a forma quadrática no Hamiltoniano do sistema (Frenkel e Smith, 2002):

$$\langle \frac{1}{2} m v_{\alpha}^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (3.98)$$

Assim, nos esquemas práticos dos algoritmos de DM, a energia cinética total do sistema é dividida pelo número de graus de liberdade $N_f (= 3N - 3, \text{para um sistema de } N \text{ partículas})$. Como a energia cinética total do sistema flutua a temperatura instantânea do sistema é:

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{k_B N_f} \quad (3.99)$$

A flutuação relativa da temperatura é da ordem de $1/\sqrt{N_f}$. Como N_f é tipicamente da ordem de $10^2 - 10^3$, a flutuação estatística da temperatura fica em torno de 5 – 10%.

Os fundamentos clássicos das trajetórias calculadas na dinâmica molecular são muito bem expressas em Adcock e McCammon, 2006. Os próximos parágrafos seguiram a sequência de ideias apresentadas pelos autores, incluindo a nomenclatura.

Para um átomo i , com massa m_i , e posição indicada pelo vetor 3-dimensional x_i , a relação entre a velocidade dos átomos e o momento dos mesmos:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{p_i}{m_i} \quad (3.100)$$

A força resultante, F_i , exercida no átomo i pelo restante do sistema é dada em função do gradiente da função de energia potencial relativa à posição do átomo i

$$F_i = -\frac{dV}{dx_i} \quad (3.101)$$

A equação de movimento de Newton para o átomo i é:

$$\frac{dp_i}{dt} = F_i \quad (3.102)$$

Dada a posição relativa a uma das componentes do vetor r_i em um tempo específico t , a posição estabelecida após um curto e finito intervalo de tempo, Δt , pode ser dada pela expansão de Taylor:

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{dx(t)}{dt}\Delta t + \frac{d^2x(t)}{dt^2}\frac{\Delta t^2}{2} + \dots \quad (3.103)$$

A posição $x(t)$, a velocidade $dx(t)/dt$ e a aceleração $d^2x(t)/dt^2$ são suficientes para a solução numérica das equações de movimento se alguma consideração sobre os termos de maior ordem da expansão de Taylor for assumida. Para uma única dimensão, a segunda lei de Newton descreve a aceleração:

$$\frac{d^2x(t)}{dt^2} = \frac{F_x}{m} \quad (3.104)$$

onde F_x é a componente da força resultante atuando no átomo na direção paralela à x . As considerações deixam em aberto o significado dos termos de mais alta ordem na expansão de Taylor. A abordagem mais simples considera esses termos iguais à zero, truncando a expansão de Taylor no segundo termo, que corresponde à aceleração. Além disso, a força resultante atuando no sistema deve ser zero, resultando na conservação da energia total (e.g., energia cinética e potencial) e conservação do momento total.

Existem vários algoritmos para integrar as equações de movimento. Muitos deles baseiam-se no método de diferenças finitas em que a integração é dividida em pequenas etapas. Cada etapa é separada no tempo por um valor temporal Δt específico, uma vez que o potencial contínuo que descreve as interações atômicas pressupõe solução analítica. O simples algoritmo de Verlet usa as posições e acelerações atômicas no tempo t e as posições de uma etapa anterior, $x(t - \Delta t)$, para determinar a nova posição em $(t + \Delta t)$:

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \frac{d^2x(t)}{dt^2}\Delta t^2 \quad (3.105)$$

Uma pequena modificação dessa proposta, conhecida como algoritmo Leapfrog, é popular. Este algoritmo utiliza a posição no tempo t e a velocidade em um tempo $t - \Delta t/2$ para atualizar as posições e velocidades através do cálculo das forças, $F(t)$, agindo nos átomos no tempo t :

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{dx(t)}{dt} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \Delta t \quad (3.106)$$

$$\frac{dx(t)}{dt} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \frac{dx(t)}{dt} \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{d^2x(t)}{dt^2} \Delta t \quad (3.107)$$

Métodos integradores, de diferenças finitas, alternativos incluem o método velocidade de Verlet e algoritmo de Beeman.

Os métodos ad hoc proporcionam somente a energia cinética desejada por partícula, não garantindo que o sistema possa ser classificado como nenhum dos ensembles conhecidos. É claro que qualquer tipo de regulação da temperatura, não importando seu significado físico, pode ser usada para preparar o sistema à temperatura desejada (Frenkel e Smith, 2002), ainda que essa regulação não represente um compromisso de representação de certo tipo de ensemble.

Nos modelos de Dinâmica Molecular, os ensembles termodinâmicos mais comuns são:

- NVE – durante a dinâmica, o número de partículas (N), o volume (V) e a energia (E) são mantidos constantes. Uma vez que a DM é a simples solução das equações de movimento de Newton, a simulação DM natural é reconhecida como microcanônica;
- NVT – difere da dinâmica NVE, pois permite que a energia do sistema flutue quando o sistema permanece em equilíbrio termodinâmico com um banho, sendo este colocado a temperatura fixa T. Vários métodos foram propostos para esta classe: métodos estocásticos, métodos de vínculos (e.g., dimensionamento da velocidade ou métodos isocinético) e métodos de sistema estendido;
- NPT – difere da dinâmica NVT uma vez que é permitida a variação do volume da célula de simulação sendo essa mudança controlada por um barostato, este correspondendo a um banho colocado a pressão constante P;
- μVT – para sistema abertos, em que o número de partículas é variável, faz-se necessário à manutenção da temperatura (T), pressão (P) e do potencial químico, o que corresponde a um ensemble gran canônico.

A teoria do funcional da densidade proporciona uma boa e prática descrição da energia total no estado fundamental em um sistema de elétrons e núcleos. Conforme visto, a energia total do sistema é expressa unicamente como um funcional da densidade eletrônica $n(r)$, sob ação de um campo externo, usualmente dado pela configuração das cargas nucleares $\{R_n\}$. A densidade eletrônica do estado fundamental e a correspondente energia total podem ser determinadas sob uma condição estacionária de E em relação à $n(r)$. Nesse sentido, a densidade de elétrons é uma variável dependente das coordenadas

atômicas $n(r, \{R_n\})$ e E fornece o potencial adiabático do sistema dentro da aproximação de Born–Oppenheimer (Oguchi e Sasaki, 1991). A forma original gerada pelas dinâmicas moleculares corresponde ao ensemble microcanônico, ou EVN, onde E é a energia do sistema, V o volume e N o número de partículas. Modificações na construção das equações de movimento são feitas representando-se novos graus de liberdade. Esta estratégia permite mudar as considerações sobre as variáveis de estado que permanecem constantes e, portanto, associar a dinâmica molecular a diferentes tipos de ensembles.

No sentido termodinâmico, um sistema a pressão constante é aquele que pode trocar volume com o meio circundante (e.g., por meio de um pistão). O volume, dessa maneira, flutua. O meio mais usual de manter constante a pressão de um sistema é através de um “banho de pressão”. Andersen (1980) desenvolveu um procedimento para realizar a dinâmica molecular sob pressão constante, fazendo do volume uma variável dinâmica. O Lagrangiano proposto por Andersen é:

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \frac{L^2}{2} m_i \dot{\vec{s}}_i^2 - \sum_{i < j} v_{ij}(L, \{\vec{s}_i\}) + \frac{Q}{2} \dot{V}^2 - PV \quad (3.108)$$

onde m_i refere-se a massa da i – ésima partícula, Q é a massa do pistão artificial ou da caixa e v_{ij} representa o potencial de interação entre as partículas i e j . O Hamiltoniano é obtido por meio de uma transformação de Legendre do Lagrangiano. As equações de movimento construídas por Andersen são:

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{\vec{p}_i}{m_i} + \frac{1}{3} \vec{r}_i \frac{d \ln V}{dt} \quad (3.109)$$

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = - \sum_j \vec{r}_{ij} U'(r_{ij}) - \frac{1}{3} \vec{p}_i \frac{d \ln V}{dt} \quad (3.110)$$

$$\frac{M d^2 V}{dt^2} = p_0 + \left(\frac{2}{3} \sum \frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{1}{3} \sum \vec{r}_{ij} U'(r_{ij}) \right) / V \quad (3.111)$$

As formas até então consideravam um acoplamento isotrópico entre o sistema simulado e o controlador de pressão. Parrinello e Rahman (1981,1982) generalizaram a teoria de Andersen com o intuito de permitir mudanças de forma e tamanho na célula da dinâmica molecular. Se a, b e c são os três vetores que mapeiam o unidade periódica que forma a célula de dinâmica molecular, então se define a matriz $h = (a, b, c)$. Na formulação de Parrinello e Rahman, h torna-se uma variável dinâmica que descreve as mudanças de

forma e tamanho dessa célula da dinâmica molecular. Nesta formulação o volume é dado por:

$$V = \det h = a \cdot (b \times c) \quad (3.112)$$

A posição r_i de uma partícula por ser escrita em termos de h e de um vetor coluna s_i , cujas componentes ξ_i , η_i e ζ_i formam:

$$r_i = h s_i = \xi_i a + \eta_i b + \zeta_i c \quad (3.113)$$

com $0 \leq \xi_i, \eta_i, \zeta_i \leq 1$. O quadrado da distância entre as partículas i e j é dada por:

$$r_{ij}^2 = s_{ij}^T G s_{ij} \quad (3.114)$$

onde o tensor métrico G é:

$$G = h^T h \quad (3.115)$$

Usando a notação apresentada o Lagrangiano pode se escrito como:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum m_i \dot{s}_i^T G \dot{s}_i - \sum \sum U(r_{ij}) + \frac{1}{2} M \text{Tr}(\dot{h}^T \dot{h}) - pV \quad (3.116)$$

Sendo as equações de movimento derivadas de maneira similar à feita para o caso isotrópico introduzido por Andersen.

Mais recentemente Wentzcovitch et al (1993) propuseram uma abordagem para dinâmica molecular por Lagrangiano estendido bastante interessante. A metodologia está construída dentro do PWscf (Quantum Espresso) e pode ser usada nas mesmas condições que a proposta por Parrinello e Rahman.

O valor instantâneo da temperatura é relacionável a energia cinética por meio dos momentos das partículas, como:

$$\sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{2m_i} = \frac{k_B T}{2} (3N - N_e) \quad (3.117)$$

onde N_e representa o número de restrições e então $3N - N_e = N_{df}$ é o numero total de graus de liberdade. A temperatura média $\langle T \rangle$ é idêntica à temperatura macroscópica.

O termostato de dimensionamento é o método mais simples para controlar a temperatura de um sistema durante a simulação, onde as velocidades atômicas, obtidas pela integração das equações de movimento, são dimensionadas a cada passo de tempo por um fator

$$\lambda = \sqrt{\frac{T}{T(t)}} \quad (3.118)$$

onde T representa a temperatura desejada e $T(t)$ é a temperatura cinética corrente no tempo t . O termostato de Berendsen representa um refinamento do procedimento de dimensionamento de velocidade e foi proposto por Berendsen e Postman (1984). Nessa abordagem as velocidades são dimensionadas a cada passo da dinâmica, mas utilizando o seguinte fator de dimensionamento é:

$$\lambda = \left(1 + \frac{\delta t}{t_T} \left(\frac{T}{T(t)}\right)\right)^{1/2} \quad (3.119)$$

onde t_T é uma constante e δt é o passo temporal da dinâmica.

O termostato de Andersen (1980) introduz um elemento estocástico à temperatura por meio de um parâmetro de colisão aleatória entre o banho quente, mantido a temperatura fixa, e as partículas do sistema. Na abordagem da partícula isolada, uma partícula aleatória é escolhida e sua velocidade é redeterminada aleatoriamente a partir da distribuição de Maxwell-Boltzmann, equação 3.120, a certa temperatura especificada:

$$P(v_{x,i}) = \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{m_i v_{x,i}^2}{2 k_B T}\right) \quad (3.120)$$

O método de sistema estendido foi introduzido por Nosé (1984^{a,b}) e, subsequentemente, por Hoover (1985, 1986). A energia de um sistema físico simulado flutua e para contornar o problema coloca-se o sistema em contato com um banho térmico de maneira que a energia desse sistema estendido permaneça constante. Para construir uma dinâmica molecular isothermal, Nosé (1984^{a,b}) introduziu uma coordenada adicional, s , no Lagrangiano do problema clássico de N-corpos (Frenkel e Smith, 2002) :

$$\mathcal{L}_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \dot{s}^2 \dot{r}_i^2 - \mathcal{U}(r^N) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - \frac{L}{\beta} \ln s \quad (3.121)$$

onde L é um parâmetro que deverá ser fixado posteriormente e Q é a “massa” efetiva associada a s . O momento conjugado a r_i e s segue das equações:

$$p_i = \frac{d\mathcal{L}}{dr_i} = m_i s^2 \dot{r}_i \quad (3.122)$$

$$p_s = \frac{d\mathcal{L}}{ds} = Q \dot{s} \quad (3.123)$$

Isso fornece ao Hamiltoniano do sistema estendido de N-partículas a coordenada adicional s :

$$H_{\text{Nose}} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i s^2} - \mathcal{U}(r^N) + \frac{p_s^2}{2Q} - \frac{L}{\beta} \ln s \quad (3.124)$$

A formulação acima não é conveniente de ser implementada uma vez que a proporcionalidade do momento das partículas com s (que é variável ao longo da simulação) implica que o tempo “real” – o tempo que deve ser considerado em medias temporais e propriedades dinâmicas – é também uma variável de simulação.

Hoover (1986) desenvolveu uma formulação alternativa a de Nosé, aliviando o problema mencionado. Nesta abordagem:

$$H_{\text{Hoover}} = \frac{1}{2} \sum m |p_i|^2 - \mathcal{U}(r^N) + \frac{\xi^2 Q}{2} + 3Nk_B T \ln s \quad (3.125)$$

onde ξ é o coeficiente de fricção que, grosso modo, substitui p_s . A evolução no tempo das posições das partículas é governada pelas seguintes equações:

$$\frac{dr_i}{dt} = v_i \quad (3.126)$$

$$\frac{dv_i}{dt} = -\frac{1}{m_i} \frac{d\mathcal{U}(r^N)}{dr_i} - \xi v_i \quad (3.127)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = (\sum m |v_i|^2 - 3Nk_B T) / Q \quad (3.128)$$

$$\frac{d \ln s}{dt} = \xi \quad (3.129)$$

Nota-se que a atualização das velocidades das partículas é feita pela equação de Newton com uma força adicional, sendo esta proporcional à velocidade. Percebe-se ainda que a variável ξ não varia mais no tempo quando a energia cinética instantânea permanece igual a $\frac{3}{2} Nk_B T$.

Em uma mecânica estatística Gibbsiana, o ensemble isobárico usual tem sua pressão instantânea P flutuando em torno de um valor médio P_0 . A densidade de probabilidade no ensemble isobárico-isotermal $N - P_0 - T$ é proporcional ao exponencial de uma entalpia reduzida instantânea, $(E - P_0 V) / k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a

temperatura especificada, em torno da qual a temperatura instantânea flutua. O volume V e a energia cinética K variam ambos, com o tempo, assim como as coordenadas q e momentos p que parametrizam a energia interna $E(q, p)$ (Hoover, 1985; Hoover, 1986). As especificidades sobre representação de ensemble não serão discutidas em mais detalhes

nesta tese, restando somente apresentar na Tabela 3.14 uma sumarização desses ensembles possíveis, bem como suas funções de partição.

Tabela 3.14 – Ensembles e suas definições termodinâmicas e estatísticas.

Nome	All states of	Distribuição de probabilidade	Esquema
Microcanônico (NVE)	Dado NVE	$\pi_i = \frac{1}{\Omega}$	
Canônico (NVT)	energia	$\pi(E_i) = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_i}$	
Isotermal-isobárico (NPT)	energia e volume	$\pi(E_i, V_i) = \frac{1}{\Delta} e^{-\beta(E_i + PV_i)}$	
Gran-canônico (μ VT)	energia e número de moléculas	$\pi(E_i, N_i) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_i + \mu N_i)}$	
Ensemble	Potencial termodinâmico	Função de partição	Equação de ligação
Microcanônico	Entropia, S	$\Omega = \sum 1$	$S/k = \ln \Omega(E, V, N)$
Canônico	Helmholtz, A	$Q = \sum e^{-\beta E_i}$	$-\beta A = \ln Q(T, V, N)$
Isotermal-isobárico	Gibbs, G	$\Delta = \sum e^{-\beta(E_i + PV_i)}$	$-\beta G = \ln \Delta(T, P, N)$
Grancanônico	$-\beta\mu$	$\Xi = \sum e^{-\beta(E_i + \mu N_i)}$	$\beta\mu = \ln \Xi(T, V, \mu)$

Conforme Tuckerman (2002), para uma DMAI (Dinâmica Molecular Ab Initio), considera-se um sistema de N núcleos descritos pelas coordenadas $R_1, \dots, R_N \equiv R$, momentos $P_1, \dots, P_N \equiv P$ e massas $M_1, \dots, M_N$ e N_e elétrons descritos pelas coordenadas $r_1, \dots, r_{N_e} \equiv r$, momentos $p_1, \dots, p_{N_e} \equiv p$ e variáveis de spin $s_1, \dots, s_{N_e} \equiv s$. O spin nuclear é ignorado no momento. O Hamiltoniano não-relativístico do sistema é dado como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2 + \frac{1}{2} \sum_{l \neq j} \frac{Z_l Z_j e^2}{|R_l - R_j|} \quad (3.130)$$

onde m é a massa do elétron e $Z_l e^2$ é a carga do l – ésimo núcleo. Tal Hamiltoniano é inserido, primariamente na equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \Phi(\{r_i\}, \{R_l\}; t) = H\Phi(\{r_i\}, \{R_l\}; t) \quad (3.131)$$

Dentro da descrição quântica dependente do tempo, os distanciamentos da função eletrônica no seu estado fundamental instantâneo durante a dinâmica nuclear estão

sempre presentes, mas, em muitos casos, são muito pequenos. A aproximação quântica adiabática promove uma redução do problema dinâmico original para outro em que se observa uma evolução paramétrica do estado fundamental eletrônico. Uma vez que a aproximação adiabática permite separar os graus de liberdade eletrônicos e iônicos de tal maneira que as médias parciais das variáveis eletrônicas e o limite clássico dos graus de liberdade é equivalente à introdução de um sistema clássico efetivo (Pastore et al, 1991). O Hamiltoniano efetivo é:

$$H_I = H_I^0(\{R_I, \dot{R}_I\}) + F(\{R_I\})$$

onde H_I^0 contem a energia cinética iônica e a interação estática íon-íon, $\{R_I\}$ são as posições iônicas, $\{\dot{R}_I\}$ as velocidades iônicas e $F(\{R_I\})$ é a energia livre de um gás de elétrons não-homogêneo na presença dos íons em $\{R_I\}$.

A energia livre $F(\{R_I\})$ pode ser determinada pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

$$U_{BO}(\{R_I\}) = \min_{\rho(r)} E(\rho(r), \{R_I\}) \quad (3.132)$$

As forças nos íons devido a presença dos elétrons em seus estados fundamentais podem ser obtidas a partir da superfície de energia potencial de Born-Oppenheimer como:

$$F_I = - \frac{dU_{BO}(\{R_I\})}{dR_I} \quad (3.133)$$

As duas abordagens de Dinâmica Molecular por primeiros princípios de maior reputação serão apresentadas a seguir, seguindo a descrição de Kühne (2013).

3.4.1.2.1 Dinâmica Molecular Born-Oppenheimer

Seja H_e o Hamiltoniano eletrônico para um sistema de núcleos estacionários. Assumindo que a solução exata da equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H_e(\{r_i\}; \{R_I\}) \psi_i = E_k(\{R_I\}) \psi_k(\{r_i\}; \{R_I\}) \quad (3.134)$$

seja conhecida para todas as configurações atômicas possíveis. É possível, com isso, expandir a função de onda total da equação de Schrödinger dependente do tempo como:

$$\Phi(\{r_i\}; \{R_I\}; t) = \sum_{l=0}^{\infty} \psi_l(\{r_i\}; \{R_I\}) \chi_k(\{R_I\}; t) \quad (3.135)$$

sendo as funções de onda eletrônica e nuclear normalizadas.

Quando essa função de onda é inserida na equação de Schrödinger dependente do tempo, após a multiplicação à esquerda por $\psi_k^* (\{r_i\}; \{R_I\})$ e integração sobre as coordenadas eletrônicas $\{r_i\}$, resulta um conjunto de equação diferenciais:

$$\left[- \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_I^2}{2M_I} + E_k(\{R_I\}) \right] \chi_k + \sum_l C_{kl} \chi_{kl} = i\hbar \frac{d}{dt} \chi_k \quad (3.136)$$

onde C_{kl} são os operadores de acoplamento, que dependem da energia cinética e momento dos núcleos.

Na aproximação adiabática, os elementos não diagonais de C_{kl} são desconsiderados. Na aproximação de Born-Oppenheimer é assumido adicionalmente que $C_{kk} \approx 0$ gerando

$$\left[- \sum_i \frac{\hbar^2 \nabla_I^2}{2M_I} + E_k(\{R_I\}) \right] \chi_k = i\hbar \frac{d}{dt} \chi_k \quad (3.137)$$

Tal aproximação é razoável para a maior parte das situações físicas de interesse.

O passo seguinte consiste em aproximar os núcleos como partículas clássicas. Esta tarefa é realizada reescrevendo a função de onda em termos de um fator de amplitude A_k e fase S_k :

$$\chi_k(\{R_I\}; t) = A_k(\{R_I\}; t) \exp \left[i S_k(\{R_I\}; t) / \hbar \right] \quad (3.138)$$

Usando a seguinte transformação para o momento dos núcleos:

$$P_I \equiv \nabla_I S_k \quad (3.139)$$

a equação de movimento de Newton $\dot{P}_I = \nabla_I U_k^{BO}(\{R_I\})$ pode ser escrita como:

$$\frac{dP_I}{dt} = -\nabla_I E_k \quad (3.140)$$

ou

$$M_I \ddot{R}_I(t) = -\nabla_I U_k^{BO}(R_I(t)) \quad (3.141)$$

que valem separadamente para cada estado eletrônico k desacoplado.

Os pontos principais, assim, da dinâmica molecular de Born-Oppenheimer são:

- Os núcleos movem-se, de acordo com a mecânica clássica, submetidos a um potencial efetivo U_k^{BO} que é dado pela superfície de energia potencial de Born-Oppenheimer E_k
- E_k é obtida resolvendo-se a equação de Schrödinger independente do tempo para o estado k , dada certa configuração nuclear $\{R_I(t)\}$
- Uma vez que as forças são obtidas diretamente da energia total de Born-Oppenheimer, E_k , essa abordagem é conhecida como dinâmica molecular de Born-Oppenheimer
- Uma vez que a equação de Schrödinger independente do tempo foi utilizada para o sistema eletrônico, essa abordagem não mantém a evolução quântica do sistema.

3.4.1.2.2 Dinâmica Molecular Car-Parrinello

Uma abordagem não evidente para reduzir os custos computacionais da dinâmica molecular foi proposta por Car e Parrinello (1985). Nesta abordagem os parâmetros eletrônicos são assumidos como graus de liberdade do sistema o que pode ser entendido com uma tentativa de conciliar as abordagens de Ehrenfeste e Born–Oppenheimer. Na primeira proposta, os tempos de escala e de integração estão relacionados à dinâmica dos elétrons representada pela equação de Schrödinger dependente do tempo. Uma vez que a dinâmica eletrônica é muito mais acelerada que a nuclear, o tempo de integração máximo que permite a integração da equação de movimento eletrônica é inadequado para descrever a dinâmica nuclear. De maneira oposta, ao se desconsiderar a dinâmica eletrônica, reduz-se o problema a resolução da equação de Schrödinger independente do tempo (Marx e Hutter, 2009). Isso implica que na abordagem de Born–Oppenheimer o tempo de integração esta relacionado à dinâmica nuclear e a estrutura eletrônica deve ser resolvida de maneira autoconsistente a cada etapa da dinâmica global.

Tomando uma representação em um conjunto de base (e.g., base localizada, ondas planas) da função eletrônica do sólido ou molécula, a solução autoconsistente da equação de Schrödinger, a partir da aproximação de elétrons independentes, é reduzida ao problema de pseudo-autovalor que é comumente resolvida pela diagonalização iterativa de um determinante secular. Tratando os coeficientes das funções de base como variáveis dinâmicas, Car e Parrinello (1985) postularam um Lagrangiano clássico para o sistema (Tse, 2002):

$$\mathcal{L}_{CP} = \sum_i \frac{1}{2} \mu_i \langle \psi_i | \dot{\psi}_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i M_I \dot{R}_I^2 - \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle + \text{constr.} \quad (3.142)$$

$$E = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle = \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_0 \rangle \quad (3.143)$$

onde a função de onda total $|\psi_0\rangle = \det\{\psi_i\}$, M_I é a massa nuclear e μ_i a massa eletrônica fictícia, $\hat{T}$ é a energia cinética do sistema de elétrons não-interagentes e $\hat{V}_{ee}$ o potencial de troca e correlação dos elétrons. As restrições devem ser uma função do conjunto de orbitais $\{\psi_i\}$, e.g., ortonormalidade, e a posição nuclear $\{R_I\}$, e.g.,

$$constr. = \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \left(\int \psi_i^* \psi_j d^3\vec{r} - \delta_{ij} \right) \quad (3.144)$$

onde Λ_{ij} são os multiplicadores de Lagrange. A princípio não existem restrições sobre a forma do Hamiltoniano H . Muito frequentemente em dinâmica molecular ab initio, o operador Hamiltoniano correspondente ao empregado pela DFT:

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle = \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{T}_{ee} | \psi_0 \rangle \\ &= \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + F[n(\vec{r})] \end{aligned} \quad (3.145)$$

onde $F[n(\vec{r})]$ é um funcional universal independente do potencial externo e idêntico para qualquer sistema. A forma exata de $F[n(\vec{r})]$ é desconhecida, sendo que as estratégias para sua construção já foram, brevemente, abordadas neste trabalho.

As equações de movimento de Newton são obtidas a partir das equações de Euler-Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\mathcal{L}_{CP}}{d\dot{R}_I} \right) = \frac{d\mathcal{L}_{CP}}{dR_I} \quad (3.146)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\mathcal{L}_{CP}}{d\dot{\psi}_i^*} \right) = \frac{d\mathcal{L}_{CP}}{d\psi_i^*} \quad (3.147)$$

Então, as equações de movimento CP para o sistema acoplado elétrons-íons são:

$$\mathcal{L}_{CP} = \sum_i \frac{1}{2} \mu_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i M_I \dot{R}_I^2 - E(\psi_0, \vec{R}) + constr \quad (3.148)$$

As forças clássicas associadas aos graus de liberdade eletrônicos e nucleares são:

$$M_I \ddot{R}_I(t) = - \frac{\partial}{\partial R_I} \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle + \frac{\partial}{\partial R_I} \{constr.\} \quad (3.149)$$

$$\mu_i \ddot{\psi}_i(t) = \frac{\partial}{\partial \psi_i^*} \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle + \frac{\partial}{\partial \psi_i^*} \{constr.\}$$

Para uma dada disposição nuclear, a função de onda eletrônica do estado fundamental pode ser obtida por técnicas padrões, como passo descendente, ou outros métodos de ordem mais alta.

Uma vez que a função de onda do estado fundamental tenha sido determinada, o comportamento dinâmico do sistema pode ser estudado em qualquer outro tempo futuro: as forças atuando sobre os núcleos são dadas na equação 3.149. Na simulação dinâmica, os graus de liberdade eletrônicos e nucleares podem ser apropriadamente evoluídos. Não há necessidade de obter uma solução iterativa da estrutura eletrônica uma vez que o acoplamento elétron-núcleo é pequeno, garantindo que os elétrons permaneçam próximos de seu estado fundamental na superfície de Born-Oppenheimer e sigam, adiabaticamente, o movimento nuclear. A energia obtida em uma estrutura instantânea $\{R_I\}$ geralmente difere da energia exata Kohn-Sham. Entretanto, se a energia trocada entre os dois subsistemas é pouca, a trajetória final será próxima da ideal. Informações dinâmicas podem ser extraídas das trajetórias atômicas por vias usuais.

3.5 Teoria elástica de sólidos

Um corpo sólido muda sua forma quando é submetido a tensões. Uma vez que a tensão não ultrapasse certos valores limites, o limite elástico, a deformação é transitória, ou seja, uma vez retirada a tensão aplicada, o corpo retorna a sua forma original. Conforme ditado pela Lei de Hooke, para pequenos valores de tensão, o valor de deformação produzida é proporcional à magnitude da tensão aplicada (Nye, 1985). Suponha-se uma barra, de material homogêneo e isotrópico, submetido a um esforço tensor σ . A deformação longitudinal ϵ é equivalente a $\Delta l/l$, onde Δl é o aumento do comprimento em relação ao seu valor original l . A Lei de Hooke prevê, então:

$$\epsilon = S\sigma \quad (3.150)$$

onde S é a constante elástica de flexibilidade, ou abreviadamente, flexibilidade. Uma forma alternativa de escrita corresponde

$$\sigma = C\epsilon \quad (3.151)$$

onde C é a constante elástica de rigidez e $C = 1/S$.

As construções feitas acima podem ser generalizadas para os casos de tensões e deformações homogêneas. A forma generalizada da Lei de Hooke pode ser escrita como:

$$\epsilon_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (3.152)$$

sendo s_{ijkl} a flexibilidade do cristal. A Equação 1.152 é válida para nove relações, cada uma com nove termos em seu lado direito. Assim, existem 81 coeficientes s_{ijkl} . Uma forma alternativa de apresentar a Equação 1.152 é através da resposta do stress a uma deformação aplicada

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (3.153)$$

onde c_{ijkl} as 81 constantes de rigidez do cristal.

A simetria de s_{ijkl} e c_{ijkl} nos primeiros dois e nos últimos dois sufixos permite utilizar algumas estratégias na notação matricial (Shmueli, 2001). Os componentes do tensor de stress e deformação são escritos com sufixos simples entre 1 e 6:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \epsilon_1 & \frac{1}{2}\epsilon_6 & \frac{1}{2}\epsilon_5 \\ \frac{1}{2}\epsilon_6 & \epsilon_2 & \frac{1}{2}\epsilon_4 \\ \frac{1}{2}\epsilon_5 & \frac{1}{2}\epsilon_4 & \epsilon_3 \end{bmatrix}$$

Em s_{ijkl} e c_{ijkl} os dois primeiros sufixos são abreviados em um único com valores entre 1 e 6 enquanto os dois últimos são também abreviados, seguintes o seguinte esquema

Notação tensorial:	11	22	33	23 - 32	31 - 13	12 - 21
Notação matricial:	1	2	3	4	5	6

Ao mesmo tempo, fatores 2 e 4 devem ser introduzidos da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} s_{ijkl} &= s_{mn} \rightarrow \text{quando } m \text{ e } n \text{ são iguais a } 1, 2 \text{ ou } 3 \\ 2s_{ijkl} &= s_{mn} \rightarrow \text{quando } m \text{ ou } n \text{ são iguais a } 4, 5 \text{ ou } 6 \\ 4s_{ijkl} &= s_{mn} \rightarrow \text{quando } m \text{ e } n \text{ são iguais a } 4, 5 \text{ ou } 6 \end{aligned}$$

As matrizes $s_{\alpha\beta}$ e $c_{\alpha\beta}$ são inversas uma da outra. É importante notar que são matrizes e não tensores sendo assim, não se pode aplicar as regras usuais de transformação de mudança de base uma vez que elas são válidas para os componentes de tensores. Sendo assim, quando há mudança no sistema de coordenada é necessário utilizar os componentes s_{ijkl} e c_{ijkl} para estabelecer uma regra de transformação para $s_{\alpha\beta}$ e $c_{\alpha\beta}$.

O número de constantes elásticas $s_{\alpha\beta}$ e $c_{\alpha\beta}$ pode ser reduzida pelas seguintes observações (Shmueli, 2001):

- Simetria intrínseca: Considerando a energia armazenada por unidade de volume do sistema deformado como:

$$\frac{d^2 E}{d\epsilon_{ij} d\epsilon_{kl}} = c_{ijkl} \quad (3.154)$$

Ela não é alterada mudando a ordem de diferenciação, logo:

$$c_{ijkl} = c_{klij} \quad (3.155)$$

- Simetria do cristal: O número de constantes elásticas é reduzido conforme ilustrado na tabela abaixo, segundo o grupo espacial do cristal.

Classe de Laue	No de componentes independentes
$\bar{1}, 1$	21
$2/m, 2, m$	13
$mmm, 222, 2mm$	9
$\bar{3}, 3$	7
$\bar{3}m, 32, \bar{3}m$	6
$4/m, 4, \bar{4}$	7
$4/mmm, 422, \bar{4}2m, 42m$	6
$6/m, 6, \bar{6}$	5
$6/mmm, 622, \bar{6}2m, 62m$	5
$m\bar{3}, 23$	3
$m\bar{3}m, 432, \bar{4}32$	3
$\infty A_{\infty}/MC, \infty A_{\infty}$	2

- Relação de Cauchy: Uma vez que a energia de deformação depende somente da distancia relativa entre os pontos considerados, átomos situados em centros de simetria possuem constantes elásticas que são totalmente simétricas com relação aos quatro índices:

$$c_{ijkl} = c_{ikjl} = c_{iljk} \quad (3.156)$$

Essa condição adicional implica as seguintes relações entre componentes de dois índices:

$$c_{23} = c_{44} ; c_{14} = c_{56}$$

$$c_{13} = c_{55} ; c_{25} = c_{46}$$

$$c_{12} = c_{66} ; c_{36} = c_{45}$$

A Lei de Hooke é uma expressão fenomenológica de como um sólido responde a um stress aplicado. A primeira lei da termodinâmica, expressa usualmente como $dU = T dS - p dV$, possui uma forma mais generalizada, considerando as componentes cartesianas das forças e deformações:

$$dU = T dS - V_0 \sum_{i=1}^6 \sigma_i d\varepsilon_i \quad (3.157)$$

Para uma deformação isoentrópica (adiabática $\rightarrow dS = 0$: não há fluxo de calor, para fora ou dentro, do sistema) as componentes do tensor de stress podem ser obtidas como:

$$\sigma_i = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon_i} \right)_{S, \varepsilon'} \quad (3.158)$$

onde os subscritos S e ε' significam que os derivativos são realizados a entropia, S , constante e com todas as outras deformações $\varepsilon_j \neq \varepsilon_i$ tidas constantes. O pré-fator $1/V_0$ garante que σ_i seja independente do tamanho da amostra.

Os componentes $c_{\alpha\beta}$ do tensor de rigidez são definidos como:

$$(c_{\alpha\beta})_S = \left(\frac{\partial \sigma_\alpha}{\partial \varepsilon_\beta} \right)_{S, \varepsilon'} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} \right)_{S, \varepsilon'} \quad (3.159)$$

Os subscritos significam que S e ε' , com exceção de ε_α e ε_β são mantidos constantes. $c_{\alpha\beta}$ é definida como constantes elásticas isentrópicas (ou adiabáticas), uma vez que ela considera uma condição de entropia constante. Definisse constantes elásticas isotérmicas, tomando a temperatura constante, utilizando a energia livre de Helmholtz F :

$$dU = S dT + V_0 \sum_{i=1}^6 \sigma_i d\varepsilon_i \quad (3.160)$$

O que leva a:

$$(c_{\alpha\beta})_T = \left(\frac{\partial \sigma_\alpha}{\partial \varepsilon_\beta} \right)_{T, \varepsilon'} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_\alpha \partial \varepsilon_\beta} \right)_{T, \varepsilon'} \quad (3.161)$$

As flexibilidades isentrópicas (ou adiabáticas) $(s_{\alpha\beta})_S$ são definidas a partir da entalpia H :

$$(s_{\alpha\beta})_S = \left(\frac{\partial \varepsilon_\beta}{\partial \sigma_\alpha} \right)_{S, \sigma'} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \sigma_\alpha \partial \sigma_\beta} \right)_{S, \sigma'} \quad (3.162)$$

e as flexibilidades isotérmicas utilizam a energia livre de Gibbs G :

$$(s_{\alpha\beta})_T = \left(\frac{\partial \varepsilon_\beta}{\partial \sigma_\alpha} \right)_{T, \sigma'} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \sigma_\alpha \partial \sigma_\beta} \right)_{T, \sigma'} \quad (3.163)$$

Engenheiros, usualmente, lidam com sistemas policristalinos de uma, ou múltiplas, fases, que são caracterizados por parâmetros elásticos macroscópicos tais como Modulo de Volumétrico (K) e Modulo de Cisalhamento (G). Físicos estão mais interessados nas propriedades de um cristal simples, descritas pelos coeficientes de rigidez elástica, sendo a elasticidade considerada um caso especial do limite de vibração de redes com comprimento de onda longo (Grimvall, 1999). Uma representação sumarizando essas

relações entre possibilidades de descrição das propriedades elásticas apresenta-se na Figura 3.19.

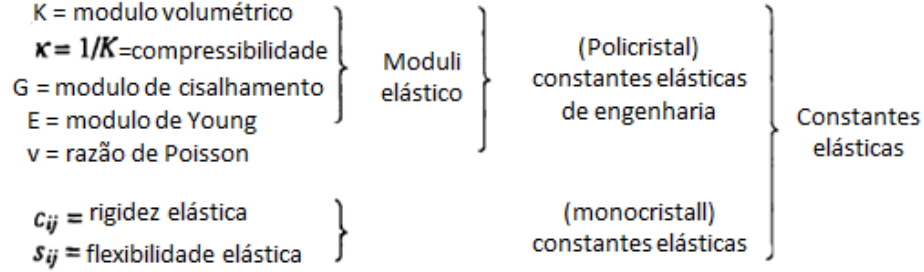


Figura 3.19 - Nomenclatura das propriedades elásticas de sólidos.

As constantes elásticas também podem ser acessadas por dinâmica molecular, tomando-se o devido cuidado sobre a representação física do sistema. Ray (1988) apresenta uma ótima revisão sobre o comportamento elástico de vários sistemas dinâmicos. Existem duas estratégias básicas que exploram o efeito das flutuações de quantidades físicas, sendo elas o método de flutuação de stress e o método de flutuação de deformação. No método de flutuação de deformação, a equação básica é:

$$\langle \epsilon_{kl} \rangle - \langle \epsilon_{ij} \rangle \langle \epsilon_{kl} \rangle = \frac{k_B T}{V} S_{ijkl} \quad (3.164)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, S_{ijkl} o tensor de flexibilidade elástica que é o inverso do tensor de rigidez elástica, e $\langle \rangle$ representa uma média de ensemble ($H t N$) de entalpia, tensão termodinâmica e número de partículas constantes. Pode-se ainda ter um ensemble ($T t N$) de temperatura, tensão termodinâmica e número de partículas constantes. Nessas simulações permite-se que a célula de simulação varie de forma e dimensão de acordo com o método de Parrinello e Rahman (1981), sendo essas grandezas variáveis dinâmicas. A célula de simulação é construída por três vetores, a, b e c , cujos módulos e direção variam com o tempo, formando a matriz $h = (a, b, c)$. A relação entre o tensor de deformação instantânea e a matriz h é:

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} [(h_0^{-1})_{im}^T h_{mn}^T h_{np} (h_0^{-1})_{pj} - \delta_{ij}] \quad (3.165)$$

onde h_0 é a matriz h do sistema de referência e o subscrito T implica na transposição da matriz. As constantes elásticas em condições de temperatura finita podem ser calculadas pelo método de flutuação de stress:

$$C_{ijkl} = \langle C_{ijkl}^B \rangle - \frac{V}{k_B T} (\langle \sigma_{ij} \sigma_{kl} \rangle - \langle \sigma_{ij} \rangle \langle \sigma_{kl} \rangle) + C_{ijkl}^K \quad (3.166)$$

onde C_{ijkl}^B é o termo Born

$$C_{ijkl}^B = = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \quad (3.167)$$

que é usado para determinar as constantes elásticas a 0K e C_{ijkl}^K é o termo cinético.

$$C_{ijkl}^K = \frac{2N k_B T}{V} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \quad (3.168)$$

Com o método de flutuação de stress, a simulação é realizada sob a restrição de volume constante. Portanto, as constantes elásticas adiabáticas podem ser obtidas a partir de um ensemble microcanônico (NVE) e constantes elásticas isotermiais a partir de um ensemble canônico (NVT). O método de flutuação de stress tem se mostrado com melhores propriedades de convergência que o método de flutuação de deformação. As implementações do método de flutuação de stress exigem a avaliação do termo Born que é a derivada segunda da função de energia potencial com relação às deformações.

O terceiro método que permite cálculo das constantes elásticas isotermiais é o método direto. Nesta categoria, as simulações são realizadas sob restrição de stress ou deformação constantes e a resposta de deformação e stress, respectivamente, são obtidas por uma media de ensemble. Se um stress constante é aplicado ao sistema, a célula de simulação terá sua forma e tamanhos variáveis de maneira a obter a media de ensemble das deformações proporcionadas.

4. Metodologia

4.1 Materiais

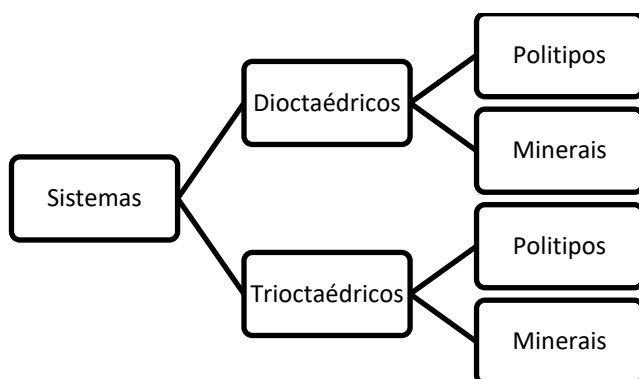
O material utilizado neste trabalho foi o cluster JLBORGES.FISICA.UFMG.BR, pertencente ao Grupo de Estrutura Eletrônica, do Departamento de Física (UFMG). O cluster é composto de um head node, e quatorze compute nodes interligados por uma rede Gigabit 1Gbps e outra rede Infiniband 40Gbps. O head node é um nó Dell dual socket Xeon 5530 e 8GB de RAM. Os nós são compostos por processadores AMD Opteron x86_64, alguns deles sendo dual socket e tendo 24 cores enquanto outros, instalados em blades, são quad socket, tendo 48 cores.

No total estão disponíveis 312 cores para processamento e 632 GB de RAM, distribuídos da seguinte forma:

1. compute-0-0 até compute-0-7
 - 24 cores compostos por 2 processadores AMD Opteron 6168
 - 32 GB de memória compostos por 4 x 8GB;
 - 500 GB composto por 1 disco rígido
 - Total: 192 cores, 256GB
2. Compute-0-8 até compute-0-10
 - 48 cores compostos por 4 processadores AMD Opteron 6172;
 - GB de memória compostos por 16 x 8GB;
 - Total: 144 cores, 384GB

4.2 Métodos

Os sistemas estudados por primeiros princípios nesta tese foram divididos da seguinte maneira:



Os dados geométricos sobre os minerais dioctaédricos do grupo da caulinita foram obtidos na literatura, sendo esses:

- Bish e Von Dreele (1989) → Caulinita, grupo espacial C1, sendo as posições atômicas determinadas por difração de raios-X;
- Young e Hewat (1988) → Caulinita, grupo espacial P1 sendo as posições atômicas determinadas por difração de raios-X e de nêutrons;
- Bish (1993) → Caulinita, grupo espacial C1, sendo as posições atômicas determinadas por difração de raios-X;
- Bish e Johnston (1993) → Dickita, grupo espacial Cc, sendo as posições atômicas determinadas por difração de raios-X;
- SenGupta et al (1984) → Dickita, grupo espacial Cc, sendo as posições atômicas determinadas por difração de raios-X;
- Blount et al (1969) → Nacrita, grupo espacial Cc, sendo as posições atômicas determinadas por difração de raios-X;
- Zheng e Bailey (1994) → Nacrita, grupo espacial Cc, sendo as posições atômicas determinadas por difração de raios-X;
- Zhukhlistov (2008) → Nacrita, grupo espacial Cc, sendo as posições atômicas determinadas por difração de raios-X e difração de elétrons.

Os minerais trioctaédricos do grupo da serpentina também foram tiveram suas informações geométricas e de simetria obtidas na literatura:

- Mellini (1982) → Lizardita, grupo espacial P31m, sendo as posições atômicas determinadas por difração de raios-X e difração de elétrons.
- Mellini e Zanazzi (1987) → Lizardita, sendo os grupos espaciais das variedades 1T e 2H1 definidos como P31m e P63cm e as posições atômicas determinadas por difração de raios-X;
- Guggenheim e Zhan (1998) → Lizardita, sendo os grupos espaciais das variedades 1T e 2H1 definidos como P31m e P63cm, submetida a um programa de temperaturas e tendo suas posições atômicas determinadas por difração de raios-X;
- Dodony e Buseck (2002) → Antigorita (polisomos m=14 e m=17), de grupo espacial resolvido como Pm e P1 respectivamente, sendo as posições atômicas determinadas por difração de elétrons e auxílio de imagens de HRTEM;
- Capitani e Mellini (2004) → Antigorita (polisomo m=17), de grupo espacial resolvido como Pm, sendo as posições atômicas determinadas por difração de raios-X;
- Capitani e Mellini (2006) → Antigorita (polisomo m=16), de grupo espacial resolvido como C2/m, sendo as posições atômicas determinadas por difração de raios-X;

Os politipos teóricos das classes trioctaédrica e dioctaédrica foram construídos tendo como base os trabalhos de Bailey (1969) e Zvyagin (1961) e Dornberger-Schiff/Durovic (1975^{a,b}), respectivamente. A listagem dos politipos, bem como a lógica do método construtivo, serão apresentadas em separado.

1) Politipos trioctaédricos

O texto base para a reconstrução dos politipos trioctaédricos é visto em Bailey (1969), no qual são apresentadas as prerrogativas de possibilidades de empilhamento bem como os politipos gerados. Os modos de construção são divididos em

- Deslocamento ao longo do eixo X: 6 politipos;
- Deslocamento ao longo do eixo Y: 4 politipos;
- Sem deslocamento: 2 politipos.

sendo X e Y eixos ortogonais possíveis escolhidos segundo a simetria planar da folha trioctaédrica. Os grupos espaciais e as posições não equivalentes de todos os átomos em todas as estruturas são fornecidos pelo próprio autor. Segundo a mesma nomenclatura proposta por Bailey (1969), as identificações neste trabalho dos 12 politipos trioctaédricos serão:

- i. 1T → Grupo espacial: P31m
- ii. 1M → Grupo espacial: Cm
- iii. 2M₁ → Grupo espacial: Cc
- iv. 2M₂ → Grupo espacial: Cc
- v. 2Or → Grupo espacial: Ccm2₁
- vi. 2T → Grupo espacial: P31c
- vii. 2H₁ → Grupo espacial: P6₃cm
- viii. 2H₂ → Grupo espacial: P6₃
- ix. 3T → Grupo espacial: P3₁
- x. 3R → Grupo espacial: R3
- xi. 6H → Grupo espacial: P6₁
- xii. 6R → Grupo espacial: R3c

Os arquivos CIF de cada uma das estruturas foram construídos com auxílio do programa VESTA (Momma e Izumi, 2011) e são apresentados no Apêndice A. A partir deste ponto as formas trioctaédricas teóricas serão identificadas segundo a listagem feita acima e as experimentais pela citação aos pesquisadores que propuseram a configuração da estrutura a partir de experimentação laboratorial.

2) Politipos dioctaédricos

Os politipos dioctaédricos são mais complexos estruturalmente, permitindo que um maior número de estruturas sejam geradas a partir do empilhamento de folhas idênticas. Como discutido, o trabalho inovador de Newnham (1961) contém as ideias centrais do politipismo em estruturas dioctaédricas. Neste trabalho, no entanto, serão seguidas as prerrogativas e nomenclatura descritas em Zvyagin (1961) e Dornberger-Schiff e Durovic (1975^{a,b}). Para Zvyagin (1961) as estruturas podem ser descritas por uma sequência de símbolos identificadores. Individualmente, os símbolos caracterizam a posição do sitio octaédrico vago e o deslocamento de uma folha em relação à folha adjacente. Em conjunto permitem montar os esquemas de empilhamento e escorregamento possíveis, e as consequentes interpretações sobre as estruturas, e simetrias, geradas.

Nota-se que o esquema de deslocamento entre camadas é suficiente para reconstruir o arranjo atômico que seria resultado da atuação de elementos de simetria sobre uma camada de referência. Como exemplo, será utilizada a estrutura V1 cujo símbolo de representação é $\sigma_1\tau.\sigma_2\tau.\sigma_1$. As regras numéricas de Zvyagin de representação das vacâncias octaédricas possuem duas considerações implícitas:

✚ A origem do sistema, na projeção [001], deve ficar no centro do anel hexagonal e os eixos ortogonais orientados segundo as direções cartesianas;

✚ Os valores numéricos das translações inter e intracamadas propostos pelo autor não correspondem, a princípio, com o lugar geométrico das vacâncias octaédricas.

As duas considerações acima evitam certa confusão que pode ser gerada na interpretação e construção dos símbolos, principalmente quando se compara os textos mencionados com o de Steadman (1964). Assim, para a estrutura V1 (grupo espacial: $P2_1$), sua primeira folha terá a vacância octaédrica situada na posição σ_1 e a vacância da folha adjacente será em σ_2 . Reunindo os valores de translação intercamada, monta-se a seguinte tabela de deslocamento entre as camadas:

$\sigma_1\tau.$	$(1,1) + (0,-1) = (1,0)$
$\sigma_2\tau.$	$(-1,1) + (0,-1) = (-1,0)$

Assim, existe uma translação de $a/3$ em um primeiro momento e depois de $-a/3$, no movimento seguinte. Observando as seções [010] e [100] (esquerda e direita, respetivamente), as representações seriam:

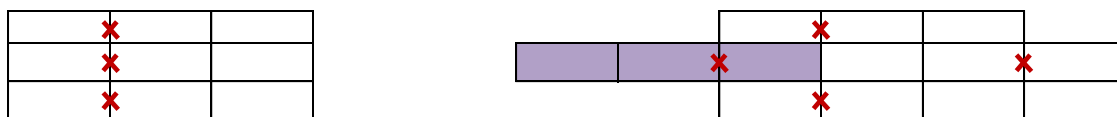


Figura 4.1 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo V.1.

onde os “x” representam a vacância dentro do anel hexagonal ilustrado na Figura 4.1. Com esse auxílio, pode-se alocar a posição do elemento de simetria que “substitui ou equivale” as operações rígidas de translação. Essa tarefa é simples para algumas estruturas, mas para outras, como os politipos de 3 e 6 camadas, pode-se encontrar grande dificuldade. A estrutura representa pelos diagramas bidimensionais é vista tridimensionalmente na Figura 4.2, juntamente com os elementos de simetria relevantes.

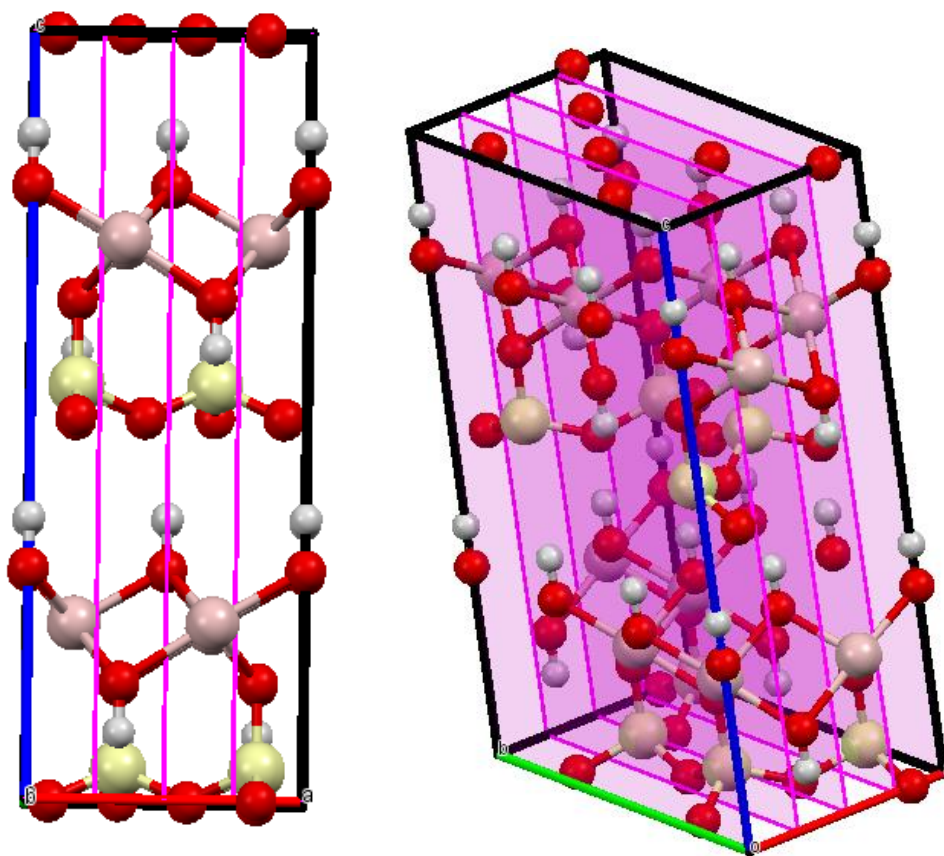


Figura 4.2 – Representação 3-D da estrutura V.1 mostrando os vetores de base e elementos de simetria.

Em função dessas considerações, as estruturas dioctaédricas investigadas nesta tese, seguindo sua representação simbólica, são:

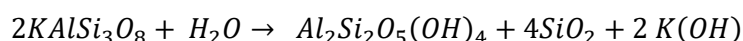
Tabela 4.1 – 52 estruturas dioctaédricas (36 não equivalentes e 16 enantiomórficas).

Id	Simbolo	# camadas	Grupo espacial	Id	Simbolo	# camadas	Grupo espacial
I.1	$\sigma_2\tau.\sigma_2$	1	P1	IV.5	$\sigma_3\tau_1\sigma_5\tau_3\sigma_1\tau_5\sigma_3$	3	P3 ₁
I.2	$\sigma_4\tau_+\sigma_4$	1	P1	IV.6	$\sigma_3\tau_1\sigma_1\tau_5\sigma_5\tau_3\sigma_3$	3	P3 ₂
I.3	$\sigma_3\tau_+\sigma_3\tau.\sigma_3$	2	Cc	V.1	$\sigma_1\tau.\sigma_2\tau.\sigma_1$	2	Cc
I.4	$\sigma_1\tau_+\sigma_5\tau.\sigma_1$	2	Cc	V.2	$\sigma_3\tau_+\sigma_6\tau.\sigma_3$	2	P2 ₁
I.5	$\sigma_1\tau.\sigma_5\tau_+\sigma_1$	2	Cc	V.3	$\sigma_3\tau.\sigma_6\tau_+\sigma_3$	2	P2 ₁
I.6	$\sigma_3\tau_+\sigma_5\tau_+\sigma_1\tau_+\sigma_3$	3	P3 ₁	V.4	$\sigma_3\tau_+\sigma_6\tau_+\sigma_3$	2	Cc
I.7	$\sigma_3\tau.\sigma_5\tau.\sigma_1\tau.\sigma_3$	3	P3 ₁	V.5	$\sigma_3\tau.\sigma_4\tau_+\sigma_5\tau.$ $\sigma_6\tau_+\sigma_1\tau.\sigma_2\tau_+\sigma_3$	6	P6 ₁
I.8	$\sigma_3\tau_+\sigma_1\tau.\sigma_5\tau_0\sigma_3$	3	P3 ₂	V.6	$\sigma_3\tau_+\sigma_2\tau_+\sigma_1\tau_+\sigma_6\tau_+\sigma_5$ $\tau_+\sigma_4\tau_+\sigma_3$	6	P6 ₅
I.9	$\sigma_3\tau_+\sigma_5\tau_3\sigma_1\tau_6\sigma_3$	3	P3 ₂	VI.1	$\sigma_6\tau_0\sigma_6$	1	Cm
II.1	$\sigma_4\tau_1\sigma_5\tau_2\sigma_4$	2	Cc	VI.2	$\sigma_1\tau_0\sigma_5\tau_0\sigma_1$	2	Cc
II.2	$\sigma_1\tau_6\sigma_2\tau_3\sigma_1$	2	Cc	VI.3	$\sigma_3\tau_0\sigma_5\tau.\sigma_1\tau_+\sigma_3$	3	P3 ₁
II.3	$\sigma_3\tau_4\sigma_6\tau_5\sigma_3$	2	Cc	VI.4	$\sigma_3\tau_0\sigma_1\tau_+\sigma_5\tau.\sigma_3$	3	P3 ₂
II.4	$\sigma_1\tau_2\sigma_4\tau_5\sigma_1$	2	P2 ₁	VII.1	$\sigma_5\tau.\sigma_4\tau.\sigma_5$	2	Cc
II.5	$\sigma_5\tau_4\sigma_2\tau_1\sigma_5$	2	P2 ₁	VII.2	$\sigma_3\tau_+\sigma_4\tau.\sigma_5\tau_+\sigma_6\tau.$ $\sigma_1\tau_+\sigma_2\tau.\sigma_3$	6	P6 ₁
II.6	$\sigma_3\tau_6\sigma_4\tau_1\sigma_5\tau_2\sigma_6\tau_3$ $\sigma_1\tau_4\sigma_2\tau_5\sigma_3$	6	P6 ₁	VII.3	$\sigma_3\tau_+\sigma_4\tau.\sigma_5\tau_+\sigma_6\tau.$ $\sigma_1\tau_+\sigma_2\tau.\sigma_3$	6	P6 ₅
II.7	$\sigma_3\tau_2\sigma_4\tau_3\sigma_5\tau_4\sigma_6\tau_5$ $\sigma_1\tau_6\sigma_2\tau_1\sigma_3$	6	P6 ₁	VIII.1	$\sigma_1\tau_1\sigma_5\tau_5\sigma_1$	2	Cc
II.8	$\sigma_3\tau_4\sigma_2\tau_3\sigma_1\tau_2\sigma_6\tau_1$ $\sigma_5\tau_6\sigma_4\tau_5\sigma_3$	6	P6 ₅	VIII.2	$\sigma_3\tau_3\sigma_5\tau_5\sigma_1\tau_1\sigma_3$	3	P3 ₁
II.9	$\sigma_3\tau_6\sigma_2\tau_5\sigma_1\tau_4\sigma_6\tau_3$ $\sigma_5\tau_2\sigma_4\tau_1\sigma_3$	6	P6 ₅	VIII.3	$\sigma_3\tau_3\sigma_1\tau_1\sigma_5\tau_5\sigma_3$	3	P3 ₂
III.1	$\sigma_1\tau_2\sigma_2\tau_1\sigma_1$	2	Cc	IX.1	$\sigma_1\tau_5\sigma_5\tau_1\sigma_1$	2	Cc
III.2	$\sigma_3\tau_6\sigma_6\tau_3\sigma_3$	2	CcmP2 ₁	IX.2	$\sigma_3\tau_5\sigma_5\tau_1\sigma_1\tau_3\sigma_3$	3	P3 ₁
III.3	$\sigma_3\tau_4\sigma_4\tau_5\sigma_5\tau_6\sigma_6\tau_1$ $\sigma_1\tau_2\sigma_2\tau_3\sigma_3$	6	P6 ₁	IX.3	$\sigma_3\tau_1\sigma_1\tau_5\sigma_5\tau_3\sigma_3$	3	P3 ₂
III.4	$\sigma_3\tau_2\sigma_2\tau_1\sigma_1\tau_6\sigma_6\tau_5$ $\sigma_5\tau_4\sigma_4\tau_3\sigma_3$	6	P6 ₅	X.1	$\sigma_1\tau_0\sigma_2\tau_0\sigma_1$	2	Cc
IV.1	$\sigma_6\tau_2\sigma_6$	1	P1	X.2	$\sigma_3\tau_0\sigma_4\tau_+\sigma_5\tau_+\sigma_6\tau_0\sigma_1$ $\tau.\sigma_2\tau.\sigma_3$	6	P6 ₁
IV.2	$\sigma_3\tau_1\sigma_3$	1	P1	X.3	$\sigma_3\tau_0\sigma_2\tau.\sigma_1\tau.$ $\sigma_6\tau_0\sigma_5\tau_+\sigma_4\tau_+\sigma_3$	6	P6 ₅
IV.3	$\sigma_3\tau_5\sigma_3\tau_1\sigma_3$	2	Cc	XI.1	$\sigma_3\tau_3\sigma_3$	1	Cm
IV.4	$\sigma_1\tau_3\sigma_5\tau_3\sigma_1$	2	Cc	XII.1	$\sigma_3\tau_0\sigma_6\tau_0\sigma_3$	2	CcmP2 ₁

A partir deste ponto as formas dioctaédricas teóricas serão identificadas segundo a listagem feita na Tabela 4.1 e as experimentais pela citação aos pesquisadores que propuseram a configuração da estrutura a partir de experimentação laboratorial.

O campo de estabilidade dos minerais do grupo do caulim tem sido investigado durante as ultimas décadas. Devido à variedade de ambientes em que ocorrem, não existe uma única alternativa sobre a origem desses minerais. Como exemplo, a dickita é o politipo de moderada temperatura que pode estar associada, ou não, a ambientes de influência hidrotermal.

Em arenitos, considera-se que com o aumento da profundidade de soterramento os minerais do grupo do caulim tornam-se instáveis (Ehrenberg et al, 1993). A reação de decomposição se dá segundo:



A cinética de transformação para a illita depende da existência de feldspatos potássicos no meio, mas a transformação não é bem caracterizada em nenhuma literatura disponível. Trabalhos nessa área (e.g., Ehrenberg et al (1993) e Zotov et al (1998)) são capazes de descrever e medir (e.g., Shutov et al (1970)) certas condições de ambientes (e.g., temperatura e Ph) em que as reações de transformação devem ocorrer. Shutov et al (1970) ainda apresenta uma caracterização das propriedades termodinâmicas dos politipos sob certas condições ambientes, desconsiderando, no entanto, a influência da pressão e de outras fases possivelmente presentes nas reações de transformação.

Existe ainda a possibilidade de uma transformação no estado sólido caracterizada pela alteração na ordem de empilhamento das folhas de caulim. Essa proposta foi explorada experimentalmente em Dera et al (2003) e Welch e Crichton (2010) sob a prerrogativa de uma transição de fase induzida por pressão. Essas avaliações tem extrema relevância científica, mas não consideram, propriamente, as condições geológicas observáveis no nosso planeta. Dera et al (2003) menciona os trabalhos de Wang et al. (1978, 1979, 1980), nos quais se supõe a existência de caulinita em falhas ativas sob condições de pressão superiores a 35kbar. Ainda assim, esses intervalos de pressão não são próximos aos encontrados na maior parte dos sistemas sedimentares nos quais os minerais de caulim influencia nas propriedades do ambiente.

Para avaliar o campo de temperatura e pressão de estabilidade dos minerais do grupo do caulim, considerou-se a seguinte malha de temperaturas:

- 273°K → 373°K → 473°K → 573°K;

E pressões:

- 0.0kbar → 2.0kbar → 40.0kbar → 75.0kbar;

As temperaturas trabalhadas refletem o campo térmico esperado de bacias sedimentares e das condições paleotérmicas supostas em que ocorrem as transformações dos minerais do grupo do caulim. Já as pressões foram elaboradas considerando um gradiente crustal de pressão igual a 270bars/km. As pressões de 0.0 e 2.0kbar representam os casos extremos de “pressão ambiente” e condições de anchizona, ou metamorfismo incipiente, que ocorrem na base de bacias sedimentares.

As condições ambientais de temperatura e pressão determinam de maneira primordial a assembleia de minerais estáveis presentes. Assim, diz-se que os minerais estão circunscritos a certos campos de estabilidade P-T, e a transformação de um mineral em outro acompanha as mudanças às quais o ambiente está submetido. O estudo dessas transformações é central dentro da petrografia de rochas metamórficas. Dentre os minerais possíveis em condições metamórficas, os minerais hidratados têm sua relevância fundamental na dinâmica crustal e na evolução paleogeotérmica dos sistemas geológicos.

As fases hidratadas podem ser divididas em três grupos principais, de acordo com a profundidade de estabilidade (Lallemant e Funiello, 2009):

- Minerais de baixa pressão ($P < 5\text{GPa}$), como antigorita (13% em peso de H_2O), clinocloro (13% em peso de H_2O), talco (4.8% em peso de H_2O), anfibólio cálcico como a tremolita ou pargasita (2.3% em peso de H_2O) são comumente observados;
- Minerais de pressão moderada (5-7GPa), como a flogopita (4.8% em peso de H_2O), fases lamelares de 10 Å (10.3% em peso de H_2O), clinohumita (2.8% em peso de H_2O) em peridotitos hidratados; lawsonita (11.5% em peso de H_2O) e zoisita (2.0% em peso de H_2O) em basaltos hidratados metamorfizados e fengita rica em potássio (4.6% em peso de H_2O) em metassedimentos;
- Minerais de alta pressão ($> 7\text{GPa}$) como o K-anfibólio richterita (2.1% em peso de H_2O), topázio-OH (10.0% em peso de H_2O), fase Egg (11-18% em peso de H_2O) e DHMS ou “fase alfabeto”, fase A (12.0% em peso de H_2O), fase B (3.0% em peso de H_2O), fase B superhidratada (2.0% em peso de H_2O), fase D (10.0% em peso de H_2O),

H_2O) e fase E (11.0% em peso de H_2O), muitas das quais nunca foram observadas na superfície da terra.

Juntamente com a temperatura, as fases acima irão caracterizar ambientes geológicos, servindo como indicadores sobre a história e dinâmica de certo ambiente geológico.

Regiões de subducção são domínios de extensa reciclagem de material hidratado (sedimentos, crosta oceânica hidratada e do manto superior) que são transformados por processos metamórficos em uma série de minerais de alta-pressão. Essas ocorrências minerais de ambientes extremos determinam a resposta elástica da crosta inferior bem como do manto, determinando os processos mantélicos e também a dinâmica de acoplamento entre o manto e a litosfera e seus processos geodinâmicos. Do ponto de vista da física de minerais, zonas de subducção podem ser separadas em minerais sedimentares, da crosta oceânica hidratada e do manto superior. A temperatura da placa em subducção, controlada essencialmente pela idade da placa e a taxa de convergência do processo, determina a sequência de transformações que são observadas nos minerais hidratados. Com a progressão do caminho de P-T, esses minerais eventualmente liberam fluidos, o que se acredita estar relacionado ao magmatismo de arco e a regiões sísmicas de média profundidade.

Os minerais do grupo da serpentina estão inseridos justamente nesse contexto, relacionando tanto as fases iniciais do processo de subducção (profundidade < 50km) bem como com a evolução da placa e os fenômenos de magmatismo e sísmica (profundidade > 100km). Do ponto de vista genérico, o campo de estabilidade da antigorita serve como referência para uma primeira observação, podendo ser verificado em Williams e Hemley (2001) para o caso de peridotitos hidratados. Lallemand e Funiciello (2009) sintetizaram um diagrama de temperatura e pressão com base nos trabalhos de Schmidt e Poli (1998), Fumagalli e Poli (2005), Iwamori (2004), Ohtani et al (2004) e Peacock (1990) que é apresentado na Figura 4.3. Nele observa-se que a faixa de P-T característica da placa em subducção (placa fria ou quente, fator determinado pelo gradiente geotérmico da placa) em que se observa o campo de estabilidade para a antigorita.

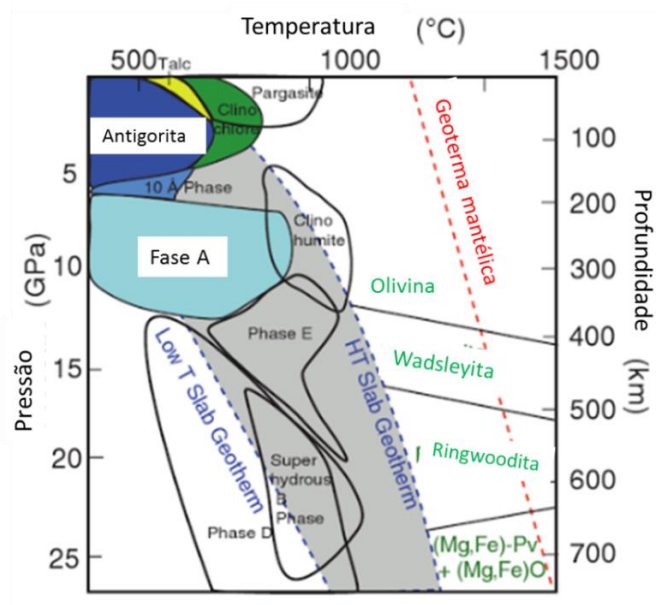


Figura 4.3 – Diagrama P-T petrográfico das principais fases portadoras de água e anidras em uma zona de subducção (Lallemand e Funiello, 2009) .

Nesta tese foi observado o trabalho de Schwartz et al (2013) em que não somente é apresentado o campo de estabilidade da antigorita, mas o relacionamento entre os diferentes politipos do grupo da serpentina. No artigo, os autores concluem que a lizardita é o mineral de baixa P-T da série de politipos enquanto a antigorita é o mineral de alta P-T. O diagrama de P-T na Figura 4.4 relacionada a petrografia metamórfica estável as faixas de temperatura e pressão observadas em rochas dos Alpes Ocidentais.

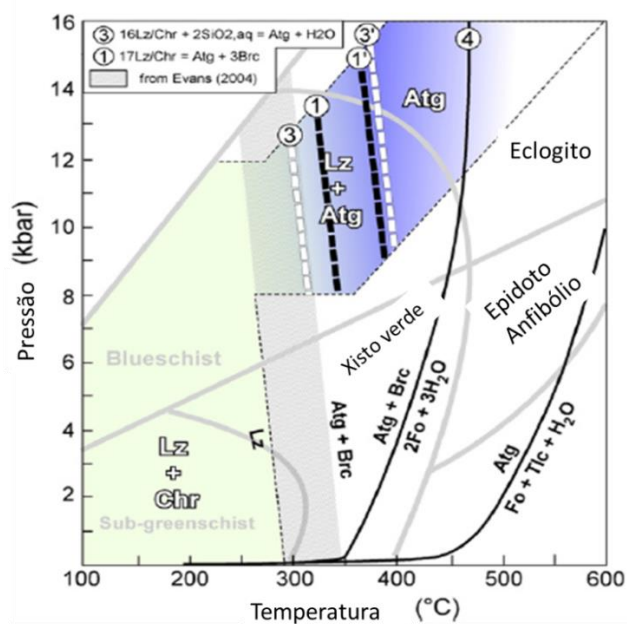


Figura 4.4 – Diagrama P-T petrográfico das fases antigorita e lizardita: Lz, lizardita; Atg, antigorita; Chr, chrysotila; Fo, forsterita; Tlc, talco; Brc, brucita (Schwartz et al, 2013).

De maneira geral, a formação da lizardita pelo processo genérico de serpentinização deve ocorrer entre 50–300°C e o da antigorita entre 400–600°C em condições de pressão de 5 e 12kbar. Para avaliar o campo de temperatura e pressão de estabilidade dos minerais do grupo do caulim, considerou-se a seguinte malha de temperaturas:

- 273°K → 473°K → 573°K → 723°K;

E pressões:

- 0.0kbar → 4.68kbar → 7.02kbar → 9.36kbar → 11.7kbar;

Os cálculos realizados nesta tese utilizam as considerações e construções apresentadas até aqui, inserindo-os dentro de estruturas de primeiros princípios baseadas em mecânica quântica. Assim, a partir de cálculos de física fundamental busca-se promover a discussão sobre as propriedades de certos grupos de minerais sob as condições geodinâmicas já revisadas. De maneira geral, as avaliações teóricas priorizaram as seguintes etapas:

- i. Determinação da energia total e relaxação estrutural dos graus de liberdade da célula unitária;
- ii. Determinação das propriedades elásticas a 0K;
- iii. Determinação de propriedades em temperaturas finitas.

Vários trabalhos influenciaram diretamente a metodologia desta tese, além de muitos outros que serviram de base para sua fundamentação teórica. Zhu (2014), Williams (2008) e o excelente trabalho de Oganov (2002) são teses recentes que auxiliaram profundamente o esquadro de investigação utilizado neste trabalho. Outros trabalhos foram tomados como base nesta tese, seja pelo precedente metodológico seja pela descrição da física envolvida. Por sinal, a área de estudo da física dos minerais tem desenvolvido inúmeros textos sobre a influência das condições de P-T, compatíveis com situações geodinâmicas e/ou planetárias previstas, nas propriedades de vários minerais chave para a compreensão dos processos planetários. Neste sentido vale a pena citar: Wentzcovitch et al (1995), Wentzcovitch et al (2010), Karki et al (1997), Karki et al (2000^a), Karki et al (2000b), Karki et al (2002), Oganov et al (2000), Oganov et al (2001^a), Oganov et al (2001d), Vočadlo et al (2000) e Valdez et al (2012). Os primeiros princípios utilizados nos cálculos mencionados têm como base a DFT que consiste em um modelo de cálculo de propriedades do estado fundamental de um sistema físico que utiliza as equações formais da mecânica quântica.

A construção das estruturas dos politipos dioctaédricos e trioctaédricos foi auxiliada pelos softwares Vesta e Xcrysden (Kokalj, 2003). O pacote de funções ASE (Bahn e Jacobsen, 2002) foi utilizado para formar os relatórios sobre a geometria dos politipos. Os cálculos da série de minerais dos grupos do caulim e serpentina foram realizados nos softwares Quantum Espresso (Giannozzi et al, 2011) e Vienna Ab-Initio Simulation Package (Vasp: Kresse e Hafner, 1993; Kresse e Furthmüller, 1996), ambos baseados em DFT com ondas planas.

No software Quantum Espresso (QE) os cálculos estáticos, energia do estado fundamental e a estrutura eletrônica, foram determinados pela teoria do funcional da densidade (DFT). A interação elétron-íon foi descrita pelo método PAW (Blöchl, 1994) com o potencial completo do caroço imóvel e amostragem do espaço recíproco pelo método de Monkhorst-Pack (1976). Os potenciais atômicos foram obtidos no site oficial do programa e a configuração atômica dos átomos envolvidos é:

- Al $\rightarrow$ 3s²3p¹;
- Si $\rightarrow$ 3s²3p²;
- O $\rightarrow$ 2s²2p⁶;
- H $\rightarrow$ 1s¹.

Já no software Vasp os cálculos foram realizados usando o pseudopotencial ultrasuave de Vanderbilt (1990) (Kresse e Hafner, 1994). A configuração de elétrons de valência considerada foi [(c)1s(v)2s(v)3s(v)2p(v)3p], [(c)1s(c)2s(v)3s(c)2p(v)3p], [(c)1s(v)2s(v)2p], e [(v)1s] para os átomos Mg, Si, O, e H, respectivamente. Nas configurações (c) e (v) indicam que o orbital compõe os estados de caroço e valência, respectivamente. Aplicou-se aos cálculos a aproximação do gradiente generalizado (GGA-PW91) (Wang e Perdew, 1991; Perdew et al, 1992) do funcional de troca-correlação. Para a construção da densidade de estados e estrutura eletrônica usou-se método do tetraedro com correções de Blöchl (Blöchl et al, 1994) em ambos os softwares.

A escolha do valor de corte da energia cinética e da malha de pontos-k foi realizada por sucessivos testes de convergência da energia e tensor de stress do cálculo autoconsistente, sendo esses resultados apresentados no capítulo a seguir. Os vetores de rede e posições atômicas das estruturais naturais e “artificiais” foram relaxados utilizando o algoritmo do Gradiente Conjugado e BFGS (Broyden, 1969; Fletcher, 1970; Goldfarb, 1970; Shanno, 1970) nos softwares Vasp e QE, respectivamente. As tolerâncias praticadas sobre a convergência da dinâmica iônica são, aproximadamente, de 10meV/Å e

1meV, para a força e energia, respectivamente, em quase todas as estruturas trabalhadas nesta tese (a exceção é sobre o sistema da antigorita).

As duas principais estratégias de extração das informações elásticas de um cristal são: (i) quando se relaciona a energia de deformação com a deformação aplicada e (ii) na análise do stress gerado a partir de uma modificação nas dimensões da célula unitária. A última abordagem é conhecida como stress-deformação e, no contexto de cálculos *ab initio*, é fundamentada no trabalho de Nielsen e Martin (1983). Como a abordagem de energia-deformação é derivada de uma relação de segunda ordem entre a energia e a deformação aplicada, a necessidade de alta precisão nos cálculos pode ser um impeditivo.

Para cada um dos softwares utilizados observou-se a metodologia conveniente de cálculos para a extração das constantes elásticas. O Vasp usa como base para determinação das constantes elásticas o trabalho de Le Page e Saxe (2002), sendo este baseado no trabalho de Karki et al (1997). Já no software QE recomenda-se a utilização do código “Elastic” apresentado por Golezorkhtabar et al (2013).

Anderson (1995) apresenta uma excelente revisão e demonstração das equações de estado termais que podem ser utilizadas no contexto geofísico. Muito foi feito nas ultimas décadas em tentativas de encontrar formas paramétricas que representassem o comportamento físico de sólidos em diversos campos de temperatura e pressão.

As equações de estado (EOS) para “compressão fria” mais comumente utilizadas são:

- Relação do modulo volumétrico;
- Equação Logarítmica (Poirier e Tarantola, 1998);
- Equação de Birch-Murnaghan (segunda, terceira e quarta ordem) (Birch, 1952);
- Equação de Vinet (Vinet, 1986; Vinet, 1989).

sendo as duas últimas as mais populares para o tratamento de isotermas de pressão e energia, gerando as EOS de “compressão quente”. Essas equações são derivadas da aproximação de Mie- Grüneisen em termos compostos por duas pressões: pressão fria e pressão térmica ou quente.

No caso da equação de Vinet a pressão térmica é construída modelando-se o comportamento do módulo volumétrico com a temperatura, o que requereu conhecimento de valores experimentais de expansão térmica.

A equação de estado de Birch–Murnaghan (1952) é obtida expandindo a energia livre em uma série de potências da forma:

$$H = H_0 + C_2 f^2 + C_3 f^3 + C_4 f^4 \quad (4.1)$$

onde H_0 é a energia livre no estado de referência, C_2, C_3 e C_4 são coeficientes e f é a deformação definida em termo da compressão volumétrica V/V_0

$$f = \frac{1}{n} [x^{-n/3} - 1] \quad (4.2)$$

onde V_0 é o volume sob $P = 0$. Para a deformação Euleriana $n = 2$ e para a deformação Lagrangiana $n = -2$. O trabalho de Birch utiliza o estado final de deformação como estado de referencia, caracterizando assim a deformação Euleriana. Birch argumenta que a convergência é aperfeiçoada utilizando esse tipo de deformação à possibilidade de utilizar a deformação Lagrangiana.

Sushil et al (2004) usou o trabalho de Stacey (2001) para construir as seguintes expressões para a equação de estado de Birch–Murnaghan:

$$P = \frac{9K_0}{16} \left[-B_1 x^{-5/3} + B_2 x^{-7/3} - B_3 x^{-3} + B_4 x^{-11/3} \right] \quad (4.3)$$

$$K_T = \frac{9K_0}{16} \left[\begin{array}{l} -B_1 \times \frac{5}{3} \times x^{-5/3} + B_2 \times \frac{7}{3} \times x^{-7/3} \\ -B_3 \times 3 \times x^{-3} + B_4 \times \frac{11}{3} \times x^{-11/3} \end{array} \right] \quad (4.4)$$

$$K'_T = \frac{9K_0}{16} \left[\begin{array}{l} -B_1 \times \frac{5}{3} \times x^{-5/3} + B_2 \times \frac{7}{3} \times x^{-7/3} \\ -B_3 \times 3 \times x^{-3} + B_4 \times \frac{11}{3} \times x^{-11/3} \end{array} \right] \quad (4.5)$$

onde $x = V/V_0$

$$B_1 = K_0 K_0'' + (K_0' - 4)(K_0' - 5) + \frac{59}{9} \quad (4.6)$$

$$B_2 = 3 K_0 K_0'' + (K_0' - 4)(3K_0' - 13) + \frac{129}{9} \quad (4.7)$$

$$B_3 = 3 K_0 K_0'' + (K_0' - 4)(3K_0' - 11) + \frac{105}{9} \quad (4.8)$$

$$B_4 = K_0 K_0'' + (K_0' - 4)(K_0' - 3) + \frac{35}{9} \quad (4.9)$$

Vinet (1986) baseou seu trabalho na função de energia potencial proposta por Rydberg:

$$E(r) = E(a) \left[1 - b \left(1 - \frac{r}{a} \right) \right] \exp b \left(1 - \frac{r}{a} \right) \quad (4.10)$$

onde $E(r)$ é a energia potencial expressa como função da distancia interatômica r e a e b são constantes características de cada sólido. A equação de estado derivada de 4.10 é conhecida como Vinet-Rydberg. A expressão para as grandezas termodinâmicas e mecânicas são apresentadas em Sushil et al (2004):

$$P = 3K_0 x^{-2/3} \left(1 - x^{1/3}\right) \exp b \left(1 - \frac{r}{a}\right) \quad (4.11)$$

$$K_T = K_0 x^{-2/3} \left[1 + \left\{\eta x^{1/3} + 1\right\} \left(1 - x^{1/3}\right)\right] \exp \left[\eta \left(1 - x^{1/3}\right)\right] \quad (4.12)$$

$$K'_T = \frac{1}{3} \left[\frac{x^{1/3} (1-\eta) + 2\eta x^{2/3}}{1 + (\eta x^{1/3} + 1)(1 - x^{1/3})} + \eta x^{1/3} + 2 \right] \quad (4.13)$$

onde $= V/V_0$ e $\eta = \frac{3}{2}(K'_0 - 1)$.

Todas as equações de estado acima partem da premissa que a estrutura cristalina é comprimida uniformemente, ou seja, não há relaxação da forma da célula unitária nem das posições atômicas. Para alguns cristais essa premissa é verdadeira uma vez que não existem graus de liberdade interna e a forma da célula unitária é imposta por condições de simetria. No entanto, para a maior parte dos cristais essa consideração não permanece válida. Particularmente, a relaxação das posições atômicas, chamada frequentemente de deformação interna, proporciona uma renormalização dos parâmetros da EOS (Oganov et al, 2002). Neste trabalho utilizaram-se as equações de estado de Birch-Murnaghan e Vinet para a determinação da curva de energia-volume e dos parâmetros elásticos relacionados.

Tomando a orientação metodológica de alguns excelentes trabalhos, e.g., Zeng et al (2012), Bo et al (2010), Liu et al, 2009 e Sun et al (2008) elaborou-se a estratégia de cálculos.

A realização dos cálculos de primeiros princípios das propriedades elásticas térmicas dos sólidos foi feita por meio da teoria quasiharmônica (QHA) e dinâmica molecular (MD). As abordagens são complementares sendo o seu nicho de aplicação determinado pelas condições de P-T as quais se supõe impor ao sólido. Em termos de demanda computacional, a QHA é menos dispendiosa ainda que em termos gerais, exija uma rota relativamente complexa de cálculos. Isso porque é necessário a determinação da densidade de estados vibracionais para cada estrutura deformada a partir da configuração e volume de equilíbrio, conforme a Equação 4.14.

$$F(V, T, \delta) = E_{estático}(V, \delta) + F_{el}(V, T, \delta) + F_{ph}(V, T, \delta) \quad (4.14)$$

Como esses cálculos envolvem vários volumes teste e varias temperaturas para o sistema, percebe-se que o conjunto final de cálculos cresce rapidamente, tornando a tarefa, para sistemas de baixa simetria, extremamente laboriosa.

As propriedades vibracionais de cada sistema foram calculadas via a aproximação quasiharmônica usando a Teoria da Perturbação do Funcional da Densidade (Baroni et al, 2001). As células unitárias foram impostas a condições de pressões definidas, gerando

estruturas relaxadas na forma da célula unitária e nas posições atômicas. As forças foram convergidas dentro do limite de $10^{-3}\text{eV}/\text{\AA}$. O potencial termodinâmico, obtido por meio das formulas harmônicas utilizando a densidade de estados de fônons, foi adicionado a energia eletrônica para obter a energia livre Helmholtz. Conforme Born e Huang (1962) e Baroni et al (2001), instabilidades mecânicas podem ser verificadas por meio do comportamento de modos acústicos no centro da zona de Brillouin. Modos vibracionais também podem ocorrer nas bordas da zona de Brillouin, com vetor de onda finito, mas são menos comuns. A instabilidade é caracterizada mecanicamente pela existência de constantes elásticas negativas e vibracionalmente como modos vibracionais com frequência negativa. Realizaram-se assim cálculos de fônons no ponto Γ da zona de Brillouin para avaliar o comportamento mecânico das estruturas em análise.

Na literatura recente é possível encontrar estratégias construídas para diminuir a demanda computacional nessa tarefa. Wu e Wentzcovitch (2011), Huang et al (2016) e Carrier et al, 2008 propõem construções de métodos que visam diminuir a demanda computacional nos cálculos com temperaturas finitas. Neste trabalho adotou-se a proposta contida em Shang et al (2010), Wang et al (2010) e Togo e Tanaka (2015). Esses autores partem do pressuposto que em elevadas temperaturas as maiores mudanças causadas às propriedades elásticas devem-se a mudança do volume devido a expansão térmica. Ignorando assim os efeitos anarmônico e também da contribuição da energia cinética e das flutuações do tensor de stress microscópico, as constantes elásticas dependentes da temperatura $c_{ij}(T)$ podem ser estimadas pela mudança de volume causada pela mudança de temperatura seguindo os passos a seguir:

- i. Determinar as constantes elásticas em função do volume $c_{ij}(V)$ em 0K
- ii. Determinar a mudança de volume devido à mudança de temperatura, $V(T)$;
- iii. As constantes elásticas de rigidez são escritas como uma função de V , ou seja, $c_{ij}(V(T))$

Por fim, o coeficiente de expansão térmica e o Grüneisen termodinâmico foram determinados por dinâmica molecular *ab initio*. Foram realizadas simulações de Born-Oppenheimer, com duração de 4ps e passo de 2fs. As células unitárias foram submetidas a condições de pressão e temperatura constante, com célula unitária variável. O detalhamento desses cálculos será feito mais a frente.

5. Análise e discussão dos resultados

5.1 Metodologia de construção dos politipos dioctaédricos

O primeiro conjunto de resultados pertinentes refere-se aos politipos dioctaédricos construídos. No capítulo anterior mostrou-se uma descrição das prerrogativas de construção, sendo agora apresentados os diagramas bidimensionais utilizados na construção dos politipos de 3 e 6 camadas não equivalentes (Figura 5.1, Figura 5.2, Figura 5.4, Figura 5.6, Figura 5.7, Figura 5.8, Figura 5.9, Figura 5.10, Figura 5.11, Figura 5.12, Figura 5.13, Figura 5.14). Os diagramas das demais estruturas são apresentados no Apêndice C.

Nas representações, os “x” posicionam a vacância octaédrica e a camada colorida equivale à translação, em uma unidade, da camada estrutural. A célula unitária é dividida em terços equivalentes, o que é representado graficamente pelos traços verticais em ambas as visadas. O identificador do grupo espacial, o número da estrutura, a sequência de translações intra e intercamada e o valor de translação resultante para cada camada do empilhamento são apresentados seguindo as definições do trabalho de Zvyagin (1961).

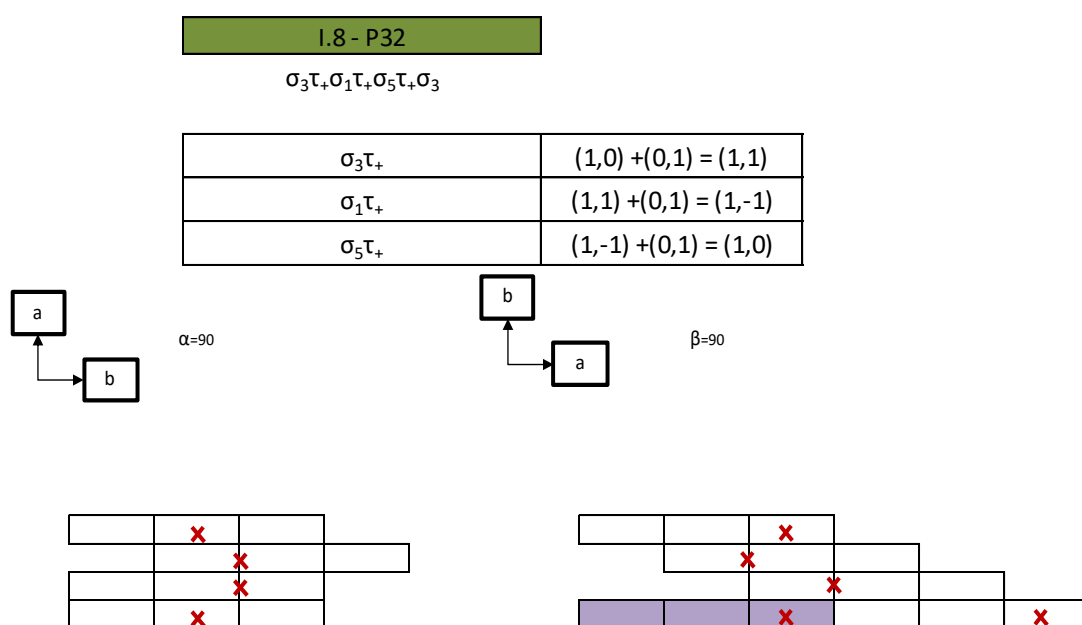


Figura 5.1 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo I.8.

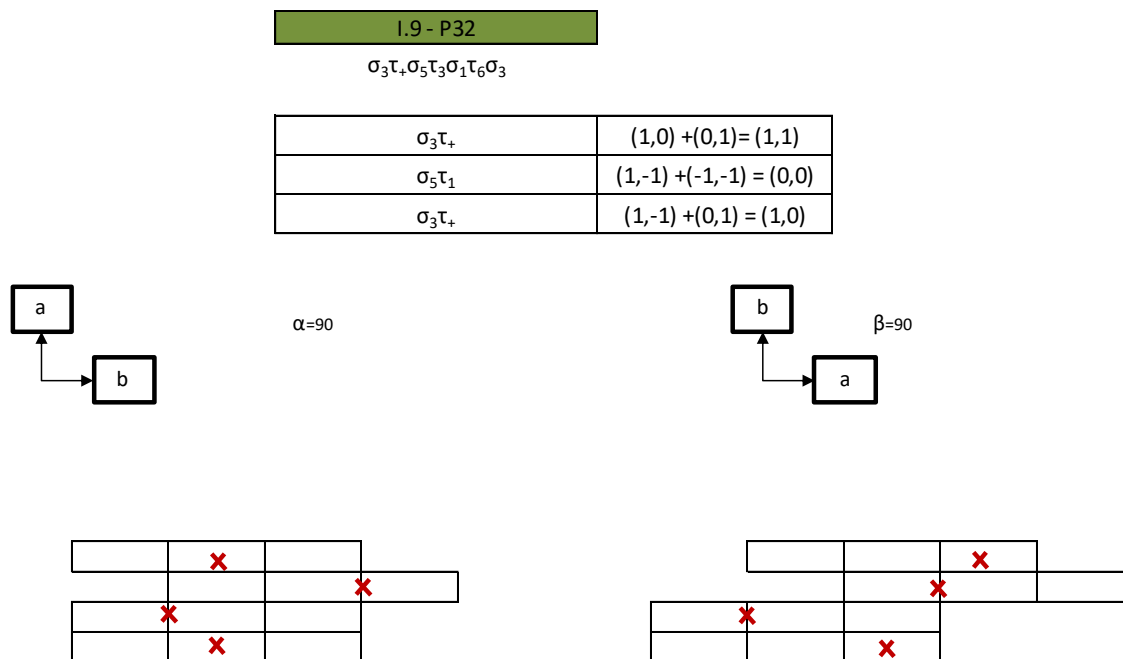


Figura 5.2 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo I.9.

A representação tridimensional desta estrutura, juntamente com os elementos de simetria relevantes, é encontrada na Figura 5.3.

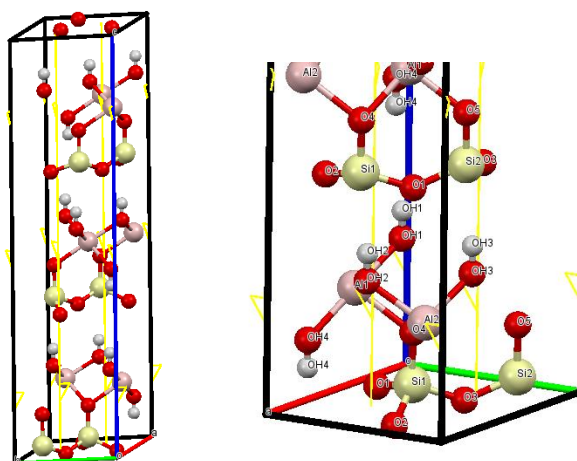
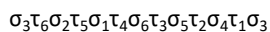


Figura 5.3 – Representação 3-D da estrutura I.9 mostrando os vetores de base e elementos de simetria. Átomos vermelho: oxigênio; Átomos amarelo: silício; Átomos rosa: alumínio; Átomos cinza: hidrogênio.

II.9 - P65



$\sigma_3\tau_6$	$(1,0) + (1,0) = (-1,0)$
$\sigma_2\tau_5$	$(-1,1) + (-1,1) = (1,-1)$
$\sigma_1\tau_4$	$(1,1) + (1,1) = (-1,-1)$
$\sigma_6\tau_3$	$(-1,0) + (-1,0) = (1,0)$
$\sigma_5\tau_2$	$(1,-1) + (1,-1) = (-1,1)$
$\sigma_4\tau_1$	$(-1,-1) + (-1,-1) = (1,1)$

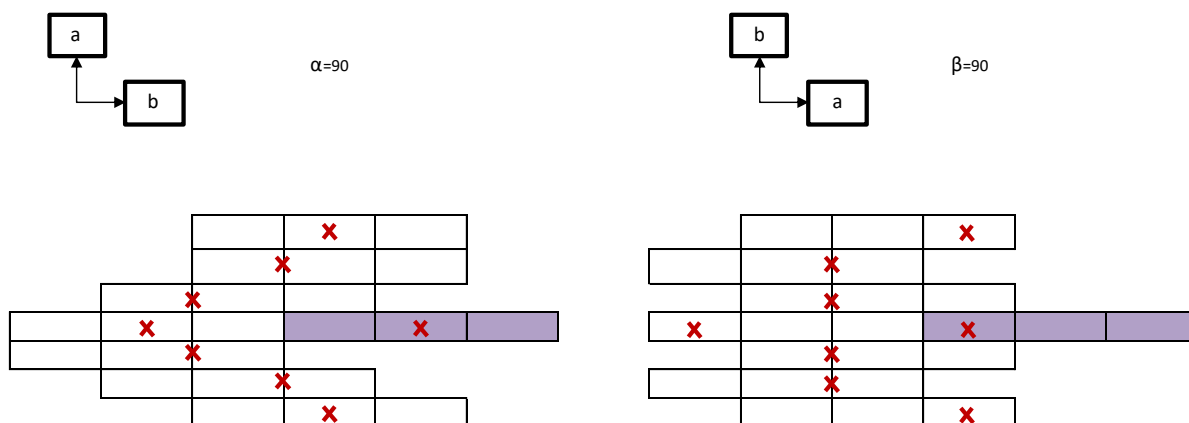


Figura 5.4 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo II.9.

A representação tridimensional desta estrutura, juntamente com os elementos de simetria relevantes, é encontrada na Figura 5.5.

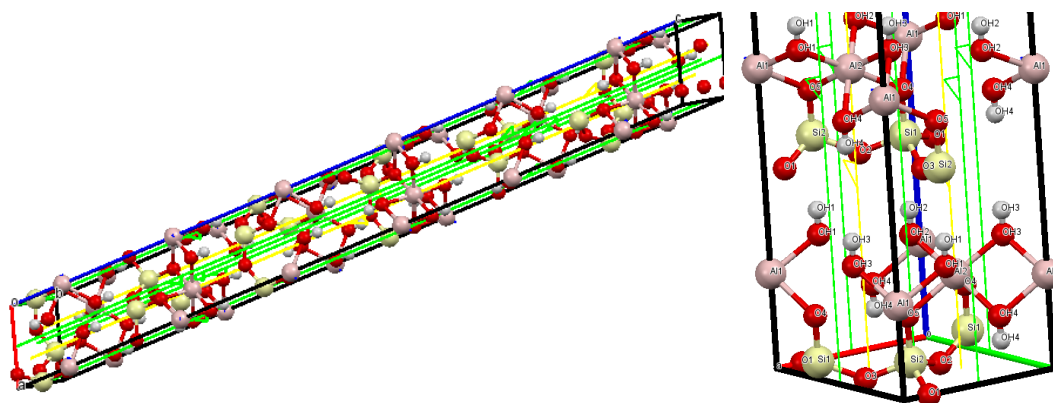


Figura 5.5 – Representação 3-D da estrutura II.9 mostrando os vetores de base e elementos de simetria. Átomos vermelho: oxigênio; Átomos amarelo: silício; Átomos rosa: alumínio; Átomos cinza: hidrogênio.

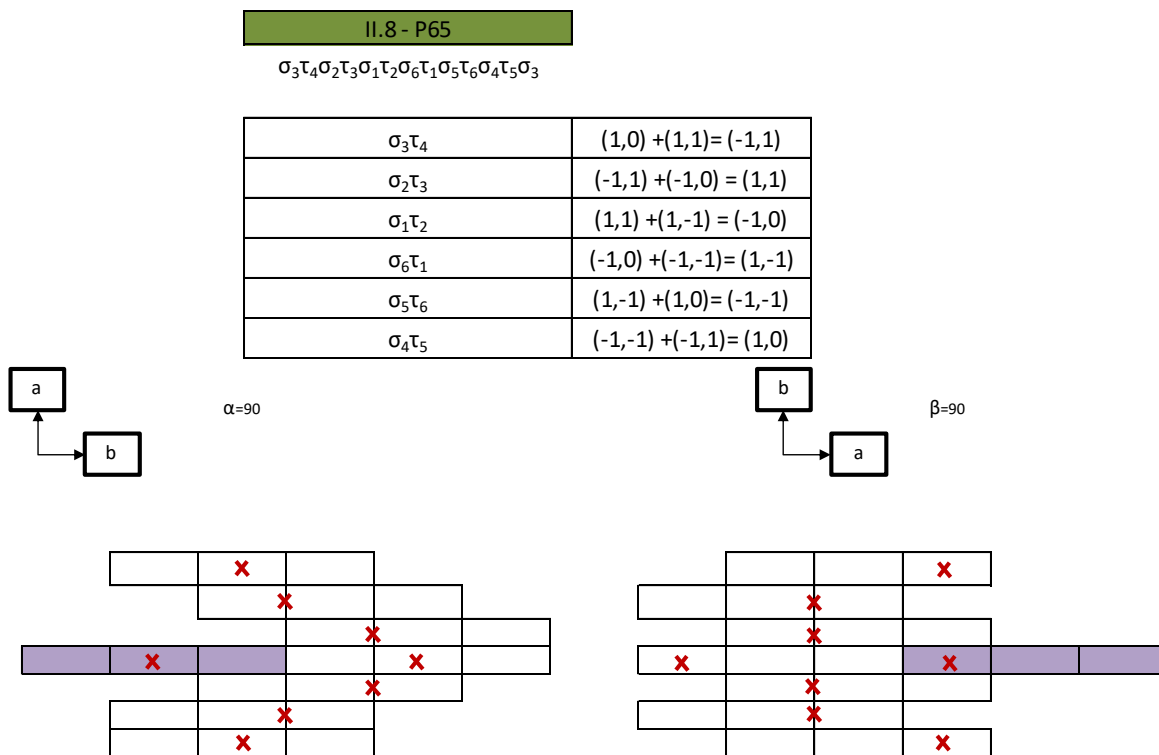


Figura 5.6 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo II.8.

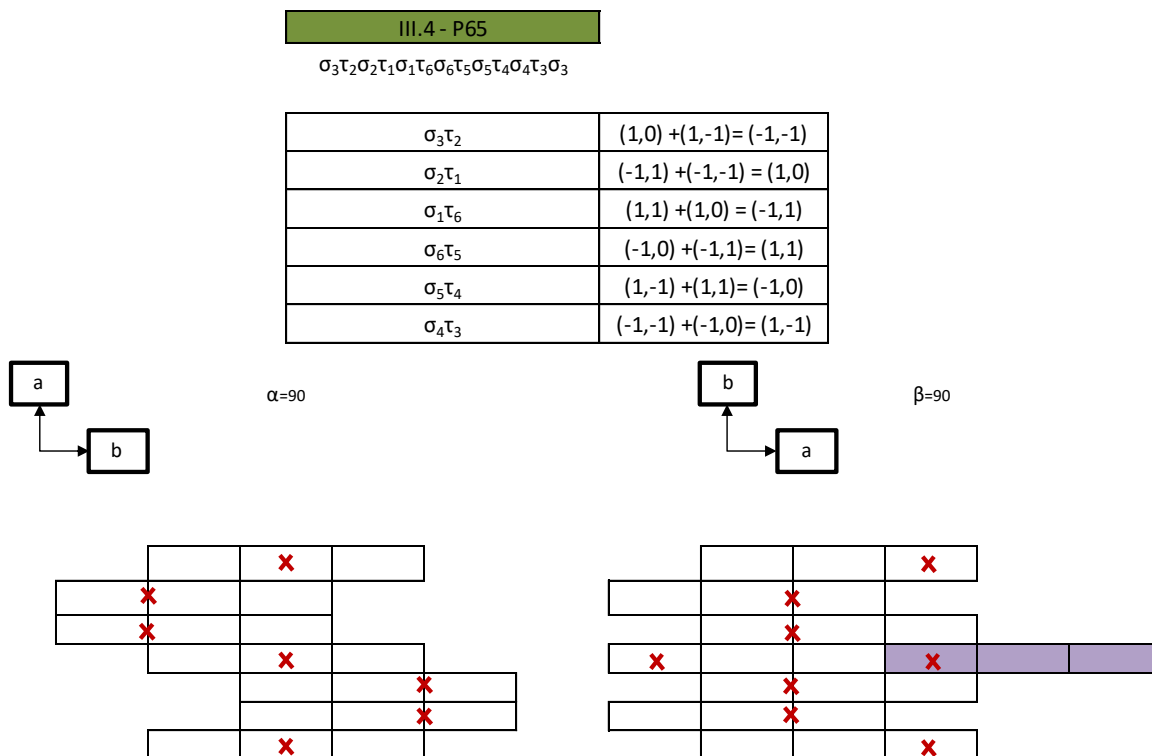


Figura 5.7 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo III.4.

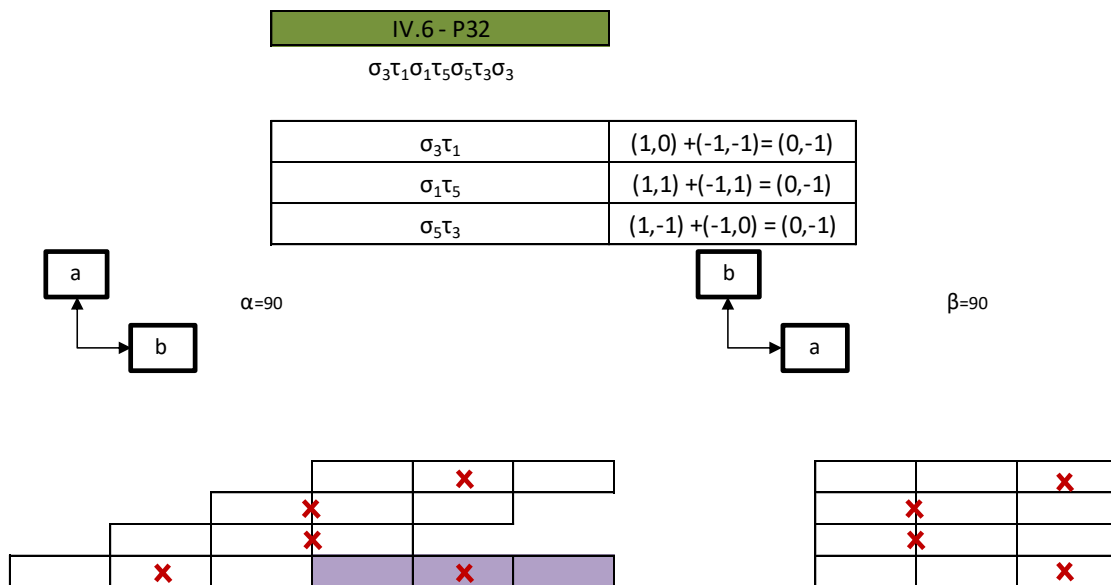


Figura 5.8 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo IV.6.

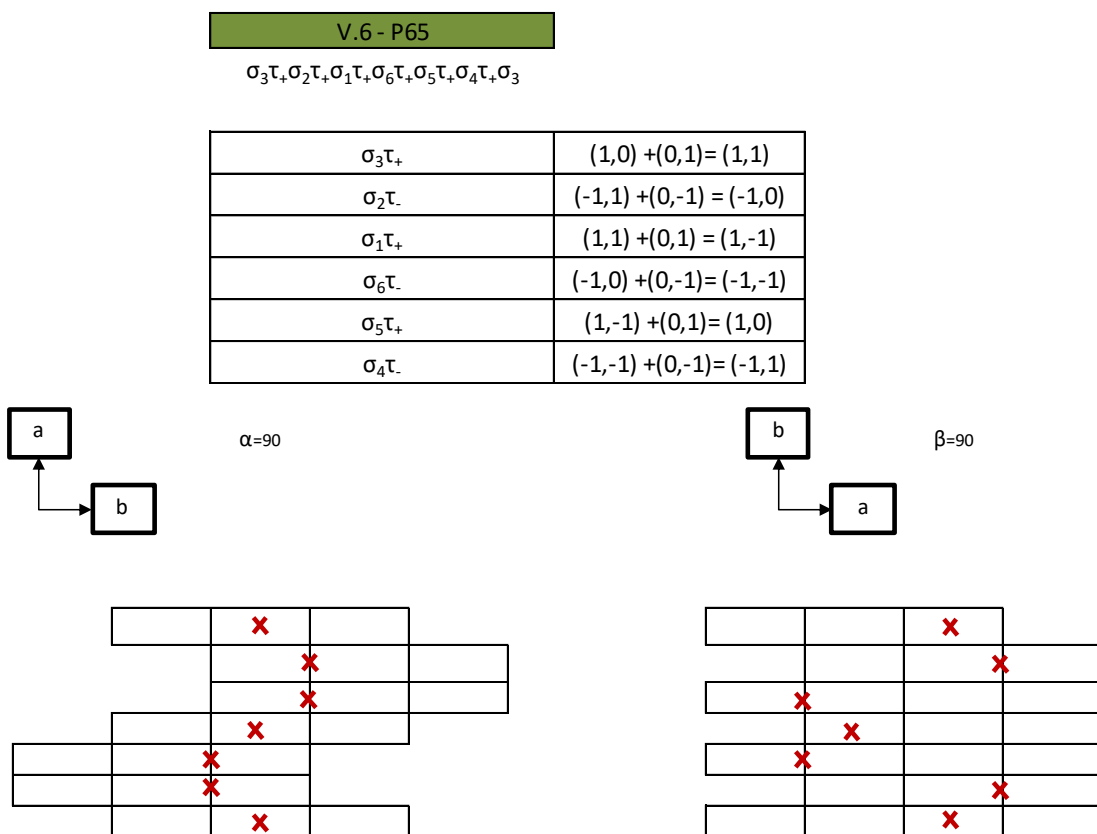


Figura 5.9 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo V.6.

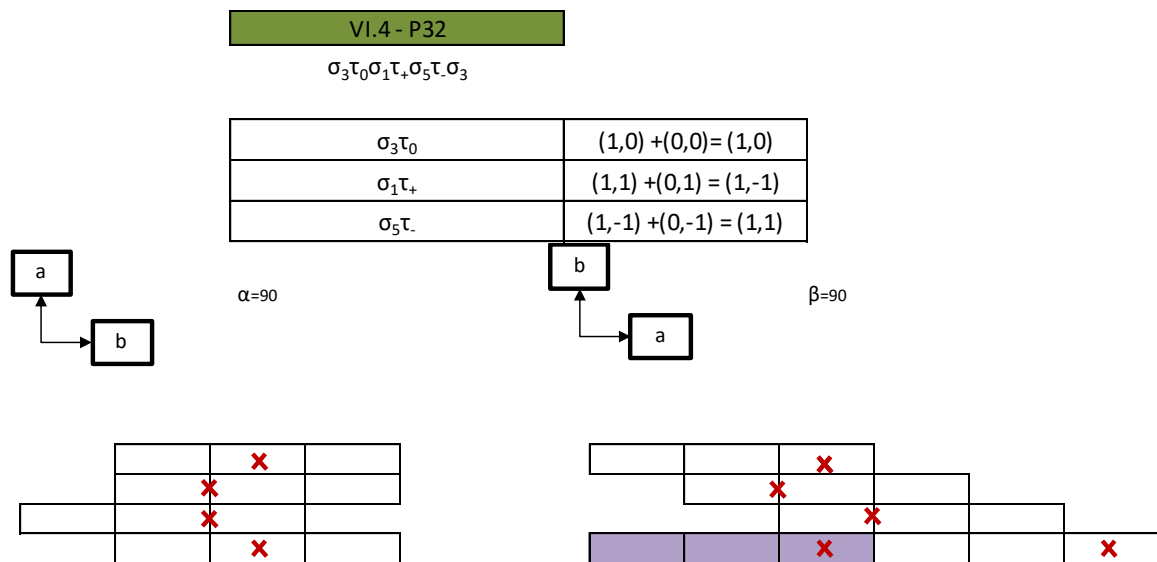


Figura 5.10 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo VI.4.

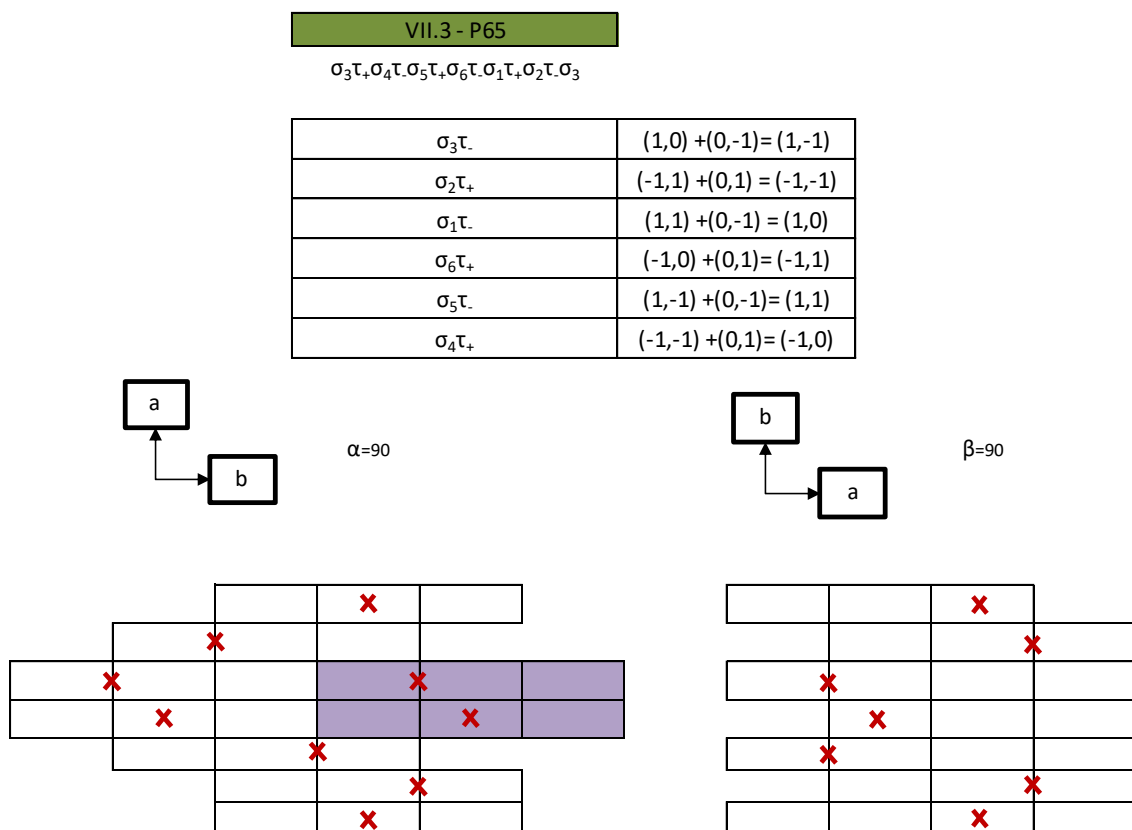


Figura 5.11 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo VII.3.

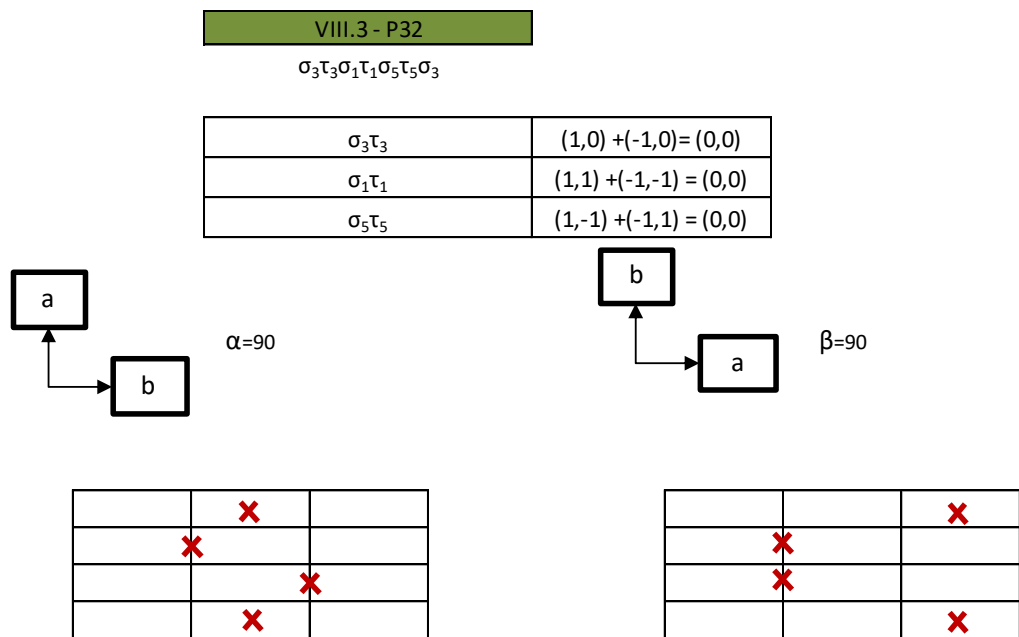


Figura 5.12 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo VIII.3.

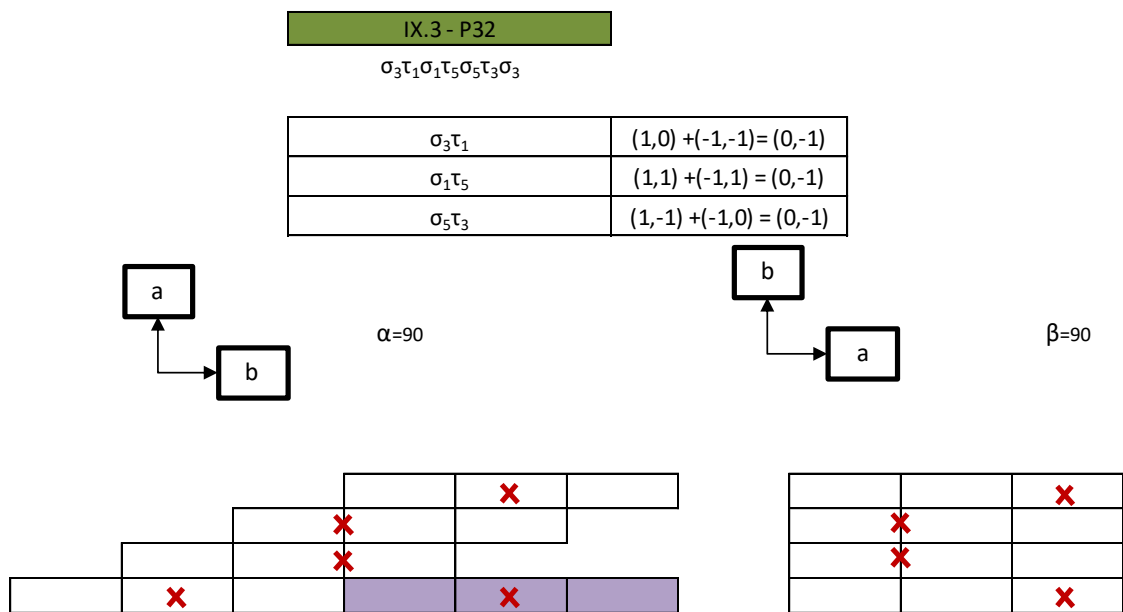
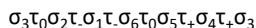


Figura 5.13 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo IX.3.

X.3 - P65



$\sigma_3\tau_0$	$(1,0) + (0,0) = (1,0)$
$\sigma_2\tau_-$	$(-1,1) + (0,-1) = (-1,0)$
$\sigma_1\tau_-$	$(1,1) + (0,-1) = (1,0)$
$\sigma_6\tau_0$	$(-1,0) + (0,0) = (-1,0)$
$\sigma_5\tau_+$	$(1,-1) + (0,1) = (1,0)$
$\sigma_4\tau_+$	$(-1,-1) + (0,1) = (-1,0)$

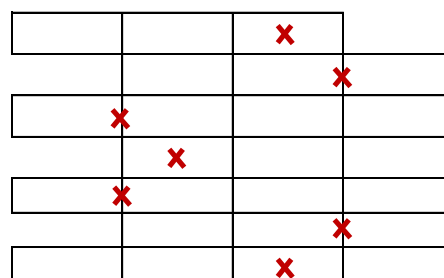
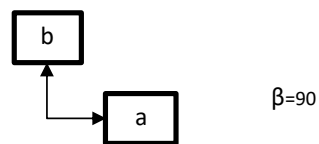
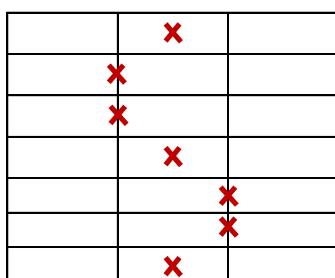
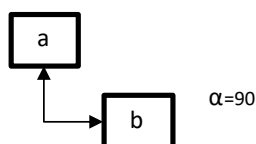


Figura 5.14 – Perfil 2-D segundo [100] (direita) e [010] (esquerda) do politipo X.3.

As configurações atômicas dos politipos dioctaédricos são uma contribuição original desta tese e os arquivos cristalográficos CIF estão reservados no Apêndice B.

5.2 Análise estrutural dos politipos teóricos e experimentais

Os diversos sistemas dioctaédricos e trioctaédricos foram submetidos às pressões externas pertinentes, conforme as prerrogativas de ambientação geológico dos minerais de interesse. As estruturas dioctaédricas foram trabalhadas no QE, para os sistemas experimentais e teóricos, construídos na etapa anterior.

O limite de convergência na solução das equações autoconsistentes de Kohn-Sham e da dinâmica iônica foram da ordem de 1.0×10^{-9} eV/átomo e 1.0×10^{-5} eV/átomo, respectivamente. Foram utilizados pseudopotenciais do tipo PAW, segundo o trabalho de Kresse e Joubert (1999), com correções não-lineares para efeitos de caroço. As especificações sobre as configurações eletrônicas de referência dos elementos envolvidos já foram apresentadas durante a metodologia do trabalho.

5.2.1 Análise dos parâmetros de célula unitária

A partir das configurações otimizadas observou-se os parâmetros de rede primários, e.g., comprimento dos vetores da célula unitária e o ângulo entre eles, para cada estrutura durante a evolução compressional. Os resultados são apresentados nas tabelas abaixo para os materiais teóricos trioctaédricos (Tabela 5.5 e Tabela 5.7), os trioctaédricos experimentais (Tabela 5.6 e Tabela 5.8), materiais teóricos dioctaédricos (Tabela 5.2 e Tabela 5.4) e os dioctaédricos experimentais (Tabela 5.1 e Tabela 5.3).

Os politipos teóricos dioctaédricos são aqueles obtidos a partir da simbologia do trabalho de Zvyagin (1961) e construídos pela metodologia original do autor desta tese. As formas dioctaédricos experimentais foram obtidas em varias fontes, possuindo em comum o fato de terem suas estruturas determinadas a partir de experimentação laboratorial. Já para o caso do politipos trioctaédricos todas as estruturas foram obtidas na literatura. Para a situação das estruturas trioctaédricas teóricas, as configurações atômicas foram propostas por Bailey (1969) a partir de considerações geométrico-topológicas.

Tabela 5.1 – Parâmetros de rede (comprimento de vetores em Å) das estruturas dioctaédricas teóricas

		P0	P1	P2	P3	P4	P5
Bish, 1989	a	5.155	5.214	5.211	5.181	5.141	5.025
	b	8.945	9.048	9.043	8.990	8.923	8.727
	c	7.405	7.5	7.48	7.366	7.28	7.288
Bish, 1993	a	5.153	5.212	5.208	5.179	5.141	5.032
	b	8.942	9.048	9.041	8.994	8.926	8.718
	c	7.39	7.507	7.491	7.37	7.276	7.29
Young e Hewat, 1988	a	5.15	5.212	5.029	5.179	5.139	5.03
	b	8.935	9.053	9.047	8.995	8.923	8.721
	c	7.385	7.494	7.474	7.367	7.278	7.288
Bish e Johnston, 1993	a	5.147	5.209	5.205	5.174	5.137	5.073
	b	8.938	9.051	9.045	8.994	8.923	8.803
	c	14.39	14.618	14.586	14.35	14.136	13.932
SenGupta e Schlemper, 1982	a	5.149	5.209	5.205	5.176	5.139	5.078
	b	8.922	9.056	9.049	8.997	8.923	8.805
	c	14.395	14.617	14.574	14.345	14.141	13.94
Zheng e Bailey, 1994	a	8.906	8.993	8.986	8.917	8.815	8.654
	b	5.146	5.204	5.197	5.164	5.12	5.045
	c	15.664	15.898	15.9	15.635	15.599	15.627
Zhukhlistov, 2008	a	8.910	9.000	8.990	8.968	8.813	8.655
	b	5.144	5.204	5.202	5.184	5.119	5.047
	c	14.593	14.926	14.891	14.522	14.309	13.844

Tabela 5.2 – Parâmetros de rede (comprimento de vetores em Å) das estruturas dioctaédricas experimentais

		P0	P1	P2	P3	P4	P5
I.1-1P1	a	5.15	5.201	5.197	5.162	5.099	5.024
	b	8.950	9.037	9.030	8.968	8.878	8.724
	c	7.15	7.336	7.315	7.197	7.099	6.99
I.4-2Cc	a	5.15	5.199	5.197	5.134	5.172	5.068
	b	8.950	9.029	9.021	8.907	8.975	8.794
	c	14.3	14.442	14.417	14.062	14.238	13.823

Tabela 5.3 – Parâmetros de rede (ângulos em °) das estruturas dioctaédricas teóricas

		P0	P1	P2	P3	P4	P5
Bish, 1989	alpha	91.7	91.205	91.24	91.367	91.552	95.278
	beta	104.862	104.795	104.828	105.134	105.53	108.6
	gamma	89.822	89.742	89.742	89.742	89.808	90.155
Bish, 1993	alpha	91.926	91.792	91.786	91.776	91.812	96.292
	beta	105.046	105.047	105.066	105.237	105.406	108.426
	gamma	89.797	89.817	89.818	89.777	89.801	90.114
Young e Hewat, 1988	alpha	91.928	91.608	91.627	91.757	91.923	95.426
	beta	105.044	104.858	104.903	105.137	105.402	108.52
	gamma	89.792	89.751	89.755	89.792	89.84	90.152
Bish e Johnston, 1993	alpha	90	90.002	90.002	89.995	90	90.001
	beta	96.483	96.478	96.495	96.599	96.326	95.987
	gamma	90	90	90	90	89.999	89.999
SenGupta e Schlemper, 1982	alpha	90	89.996	89.996	90.003	90.004	90.004
	beta	96.762	96.642	96.65	96.663	96.59	96.534
	gamma	90	90.001	90.001	90	89.999	90
Zheng e Bailey, 1994	alpha	90	89.994	90	89.993	89.989	89.996
	beta	113.58	112.851	113.14	113.161	115.042	118.109
	gamma	90	90	89.999	89.997	89.998	90
Zhukhlistov, 2008	alpha	90	90	89.997	89.999	90.015	90.001
	beta	110.5	110.994	101.049	99.86	98.847	95.392
	gamma	90	89.994	89.999	90.002	89.998	90

Tabela 5.4 – Parâmetros de rede (ângulos em °) das estruturas dioctaédricas experimentais.

		P0	P1	P2	P3	P4	P5
I.1-1P1	alpha	90	87.889	87.857	87.656	87.66	88.522
	beta	103.892	95.652	95.505	94.817	94.817	95.523
	gamma	90	89.984	89.997	89.983	89.655	89.951
I.4-2Cc	alpha	90	89.998	89.997	90.002	89.964	90.002
	beta	96.895	96.077	96.029	95.188	95.728	93.366
	gamma	90.000	90.001	90.001	90	90	89.999

Tabela 5.5 – Parâmetros de rede (comprimento de vetores em Å) das estruturas trioctaédricas teóricas

		P0	P1	P2	P3	P4	P5
1M-Cm	a	5.150	5.35	5.341	5.337	5.333	5.33
	b	8.950	9.268	9.257	9.251	9.245	9.238
	c	7.150	7.628	7.568	7.545	7.525	7.508
1T-P31	a	5.150	5.353	5.346	5.342	5.338	5.333
	b	5.150	5.353	5.346	5.342	5.338	5.333
	c	7.150	7.408	7.373	7.354	7.322	7.289
2H1-P63cm	a	5.150	5.353	5.344	5.34	5.337	5.334
	b	5.150	5.353	5.344	5.34	5.337	5.334
	c	14.300	14.848	14.683	14.659	14.636	14.607
2H2-P63	a	5.150	5.351	5.344	5.341	5.337	5.333
	b	5.150	5.351	5.344	5.341	5.337	5.333
	c	14.300	14.841	14.735	14.683	14.621	14.554
2M1-Cc	a	5.150	5.354	5.343	5.34	5.336	5.332
	b	8.950	9.27	9.253	9.246	9.239	9.24
	c	14.300	15.007	14.815	14.812	14.771	14.719
2M2-Cc	a	8.950	9.266	9.254	9.247	9.24	9.234
	b	5.150	5.352	5.345	5.342	5.338	5.334
	c	14.300	15.166	15.065	15.007	14.964	14.926
2Or-Ccm21	a	5.150	5.349	5.344	5.338	5.335	5.333
	b	8.950	9.271	9.256	9.254	9.245	9.238
	c	14.300	14.832	14.741	14.686	14.658	14.608
2T-P31c	a	5.150	5.315	5.344	5.341	5.337	5.333
	b	5.150	5.315	5.344	5.341	5.337	5.333
	c	14.300	14.843	14.733	14.682	14.623	14.56
3R-R3	a	5.150	5.355	5.345	5.34	5.337	5.333
	b	5.150	5.355	5.345	5.34	5.337	5.333
	c	21.450	22.201	22.075	21.974	21.929	21.886
3T-P31	a	5.150	5.351	5.344	5.34	5.336	5.332
	b	5.150	5.351	5.344	5.34	5.336	5.332
	c	21.450	22.282	22.113	22.032	21.965	21.89
6H-P61	a	5.150	5.351	5.344	5.341	5.336	5.333
	b	5.150	5.351	5.344	5.341	5.336	5.333
	c	42.900	44.609	44.257	44.095	43.959	43.821
6R-R3c	a	5.150	5.352	5.344	5.34	5.337	5.333
	b	5.150	5.352	5.344	5.34	5.337	5.333
	c	42.900	44.467	44.117	43.898	43.854	43.76

Tabela 5.6 – Parâmetros de rede (comprimento de vetores em Å) das estruturas trioctaédricas experimentais.

		P0	P1	P2	P3	P4	P5
Mellini, 1982	a	5.332	5.353	5.344	5.341	5.336	5.333
	b	5.332	5.353	5.344	5.341	5.336	5.333
	c	7.233	7.417	7.354	7.329	7.315	7.301
Mellini e Zanazzi, 1982 (1T)	a	5.325	5.353	5.345	5.34	5.336	5.333
	b	5.325	5.353	5.345	5.34	5.336	5.333
	c	7.259	7.402	7.353	7.327	7.307	7.288
Mellini e Zanazzi, 1982 (2H1)	a	5.318	5.325	5.345	5.339	5.335	5.332
	b	5.318	5.325	5.345	5.339	5.335	5.332
	c	14.541	14.815	14.757	14.655	14.62	14.592

Tabela 5.7 – Parâmetros de rede (ângulos em °) das estruturas trioctaédricas teóricas.

		P0	P1	P2	P3	P4	P5
1M-Cm	alpha	90	90	90	90	90	90
	beta	104.000	103.727	103.716	103.651	103.63	103.661
	gamma	90	90	90	90	90	90
1T-P31	alpha	90	90	90	90	90	90
	beta	90	90	90	90	90	90
	gamma	120	120	120	120	120	120
2H1-P63cm	alpha	90	90	90	90	90	90
	beta	90	90	90	90	90	90
	gamma	120	120	120	120	120	120
2H2-P63	alpha	90	90	90	90	90	90
	beta	90	90	90	90	90	90
	gamma	120	120	120	120	120	120
2M1-Cc	alpha	90	90	90	90	90	90
	beta	96.000	96.709	96.855	96.838	96.877	97.273
	gamma	90	90	90	90	90	90
2M2-Cc	alpha	90	90	90	90	90	90
	beta	102.000	101.757	101.794	101.807	101.802	101.8
	gamma	90	90	90	90	90	90
2Or-Ccm21	alpha	90	90	90	90	90	90
	beta	90	90	90	90	90	90
	gamma	90	90	90	90	90	90
2T-P31c	alpha	90	90	90	90	90	90
	beta	90	90	90	90	90	90
	gamma	120	120	120	120	120	120
3R-R3	alpha	90	90	90	90	90	90
	beta	90	90	90	90	90	90
	gamma	120	120	120	120	120	120
3T-P31	alpha	90	90	90	90	90	90
	beta	90	90	90	90	90	90
	gamma	120	120	120	120	120	120
6H-P61	alpha	90	90	90	90	90	90
	beta	90	90	90	90	90	90
	gamma	120	120	120	120	120	120
6R-R3c	alpha	90	90	90	90	90	90
	beta	90	90	90	90	90	90
	gamma	120	120	120	120	120	120

Tabela 5.8 – Parâmetros de rede (ângulos) das estruturas trioctaédricas experimentais.

		P0	P1	P2	P3	P4	P5
Mellini, 1982	alpha	90	90	90	90	90	90
	beta	90	90	90	90	90	90
	gamma	120	120	120	120	120	120
Mellini e Zanazzi, 1982 (1T)	alpha	90	90	90	90	90	90
	beta	90	90	90	90	90	90
	gamma	120	120	120	120	120	120
Mellini e Zanazzi, 1982 (2H1)	alpha	90	90	90	90	90	90
	beta	90	90	90	90	90	90
	gamma	120	120	120	120	120	120

Uma percepção mais adequada do comportamento físico dessas grandezas pode ser feita por meio gráfico. Os eixos cristalográficos “a” e “b” são colocados em referência ao eixo “c” para avaliar o comportamento compressivo dos materiais. Devido às correções de Pulay as condições de pressão dos materiais trioctaédricos serão dadas como P0 (pré-otimização), P1, P2, P3, P4 e P5, conforme a progressão do aumento da pressão de confinamento aplicada, conforme o plano de cálculos exposto.

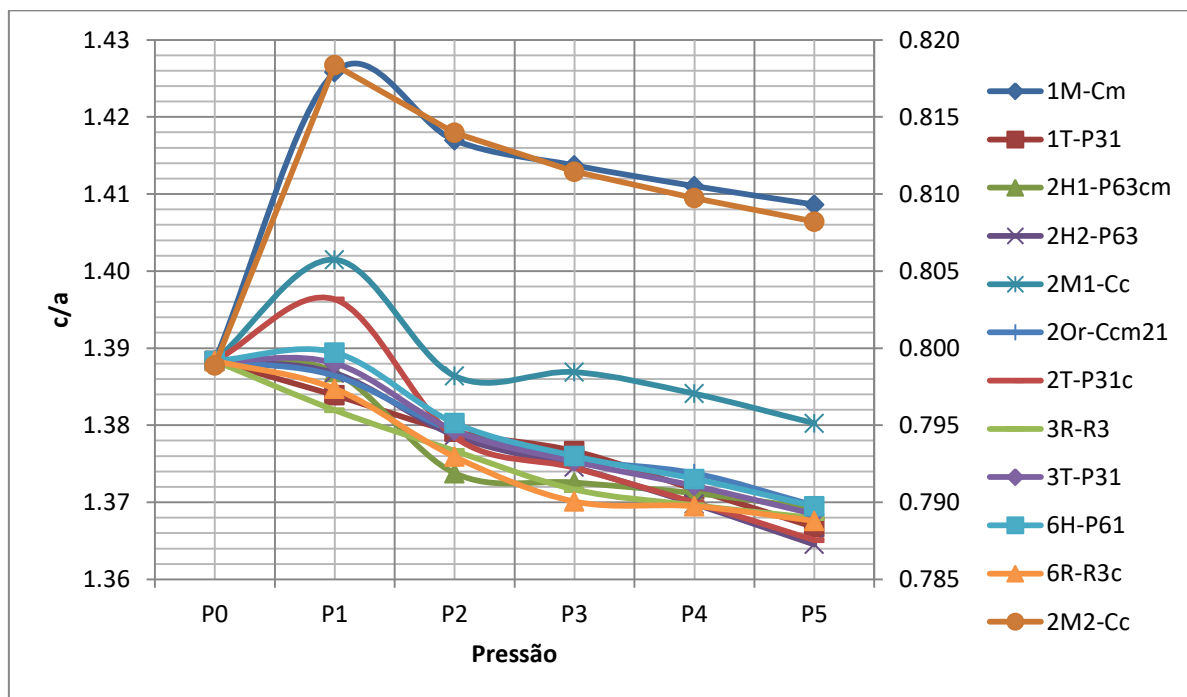


Figura 5.15 – Compressão relativa dos eixos c/a em função da pressão das estruturas trioctaédricas teóricas.

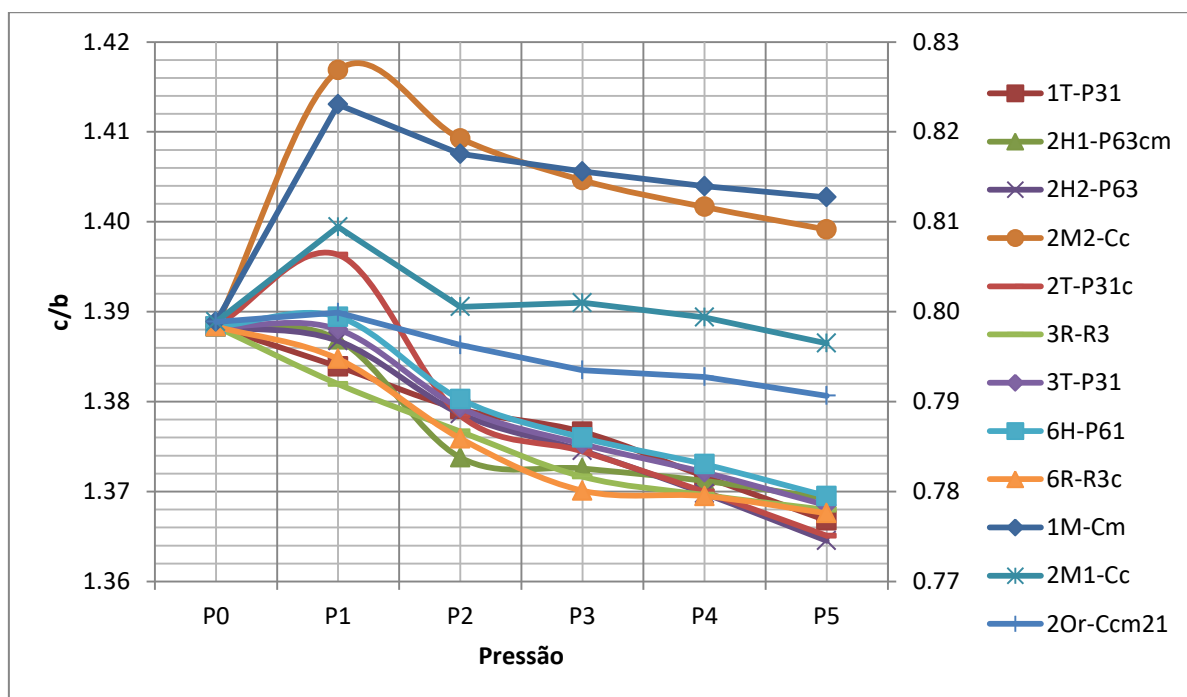


Figura 5.16 – Compressão relativa dos eixos c/b em função da pressão das estruturas trioctaédricas teóricas.

Nota-se que, grosso modo, existe uma compressão maior do eixo “c” em relação aos eixos planares (“a” e “b”) para todas as estruturas. Essa anisotropia compressional já era esperada uma vez que as forças covalentes que mantêm os poliedros de Si e Mg são menos compressíveis do que as ligações de hidrogênio longas, responsáveis pela estabilização do empilhamento de camadas. Para este segundo caso, deve-se considerar ainda a corrugação no plano basal siloxano e a disposição dos grupos hidroxil no topo da camada anterior, uma vez que essa combinação topológica gera um “atrito” sobre as movimentações possíveis entre as camadas. Por fim, a maior razão entre eixos para os politipos com célula unitária de base ortogonal deve-se, primariamente, a diferença dimensional dessa classe de célula com relação às de base trigonal.

A análise mais aprofundada das inclinações das linhas apresentadas nas figuras ajudaria a entender não somente o comportamento compressional de cada politipo, mas também a variação desse comportamento com a pressão de confinamento. Assim como outras grandezas indicativas do comportamento mecânico (e.g., modo volumétrico), pode-se esperar que haja uma pressão limite acima da qual novas relações compressionais possa ser observadas. No caso dos valores relativos de compressão de eixos cristalográficos, variações na inclinação das curvas indicaria mudança na direção preferencial de encurtamento da célula unitária.

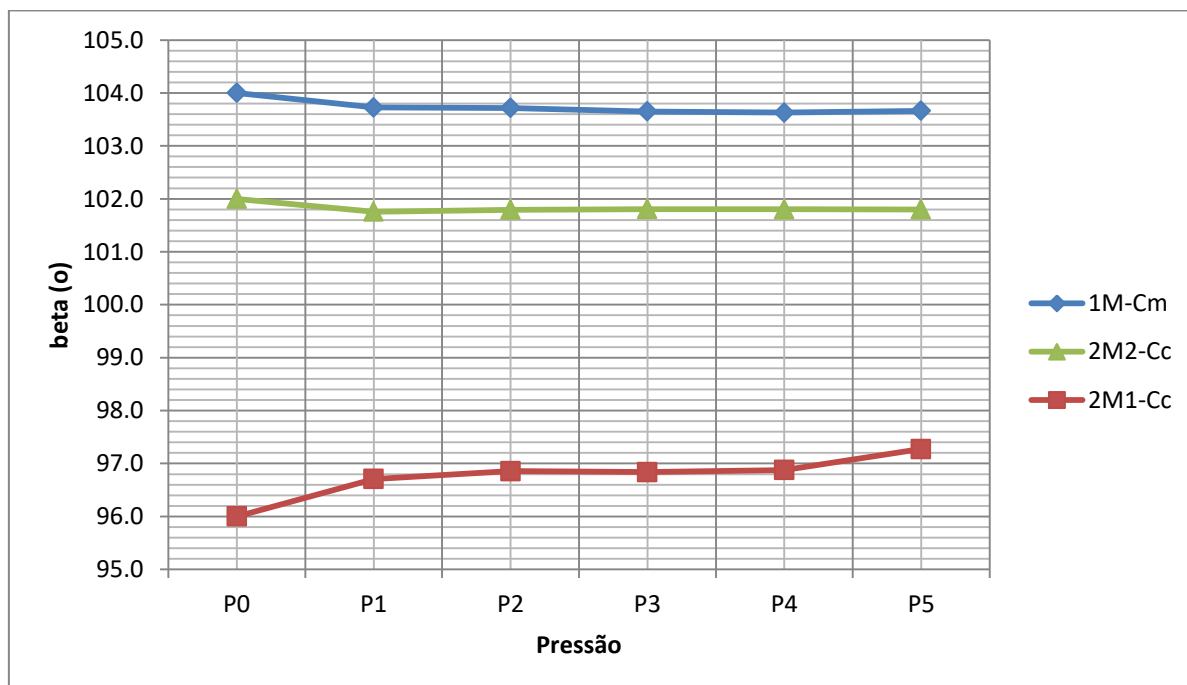


Figura 5.17 – Evolução compressional dos ângulos não ortogonais das estruturas trioctaédricas teóricas.

A Figura 5.17 apresenta os ângulos não ortogonais das estruturas trioctaédricas teóricas que os possuem. A linha vermelha mostra que existe uma tendência ao achatamento da célula unitária, o que pode ser mais bem entendido simplesmente pela compressão linear desigual entre os eixos dentro do plano das camadas e o eixo vertical, coincidente com a direção de empilhamento.

Os mesmo tipos de gráficos foram construídos para as estruturas trioctaédricas experimentais por meio das Figura 5.18 e Figura 5.19.

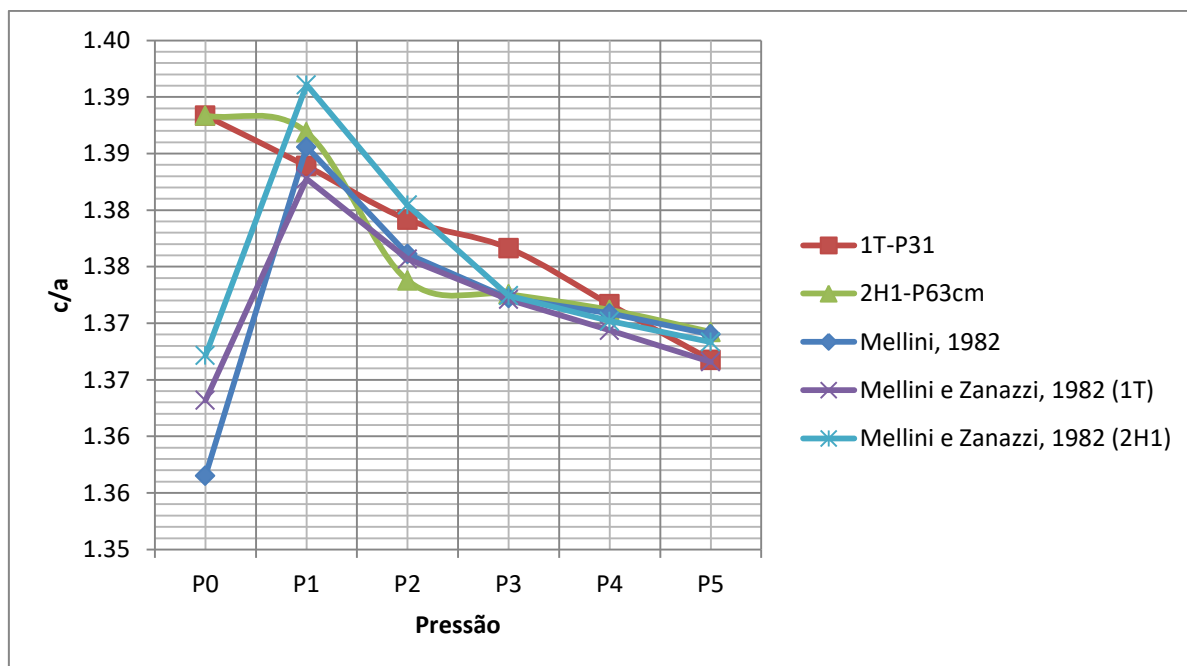


Figura 5.18 – Compressão relativa dos eixos c/a em função da pressão das estruturas trioctaédricas experimentais.

Os materiais trioctaédricos experimentais se comportaram de maneira semelhante aos teóricos, ou seja, as curvas de compressão relativa dos eixos é monotônica, indicando uma diminuição crescente e proporcional dos eixos cristalográficos. Assim como na situação anterior, deve-se investigar essa curva em mais detalhes, acrescentando-se novas pressões na faixa de trabalho considerada para a correta compreensão da física do fenômeno.

As curvas de compressão relativa dos materiais dioctaédricos são apresentadas por meio das Figura 5.20 e Figura 5.21. Os materiais teórico e experimental são colocados juntos e exclui-se o politipo II2.Cc devido a alguns resultados anômalos que precisam ser melhores entendidos. Chama-se a atenção que as estruturas experimentais da nacrita (Zheng e Bailey, 1994; Zhukhlistov, 2008) utilizam-se a notação para os eixos a e b invertidas com relação as demais minerais dioctaédricos. Como a base da célula unitária é retangular, os

valores base dos eixos serão diferentes. Em virtude disso, essas estruturas são apresentadas nas duas próximas figuras em eixos secundários, colocados à esquerda nos gráficos.

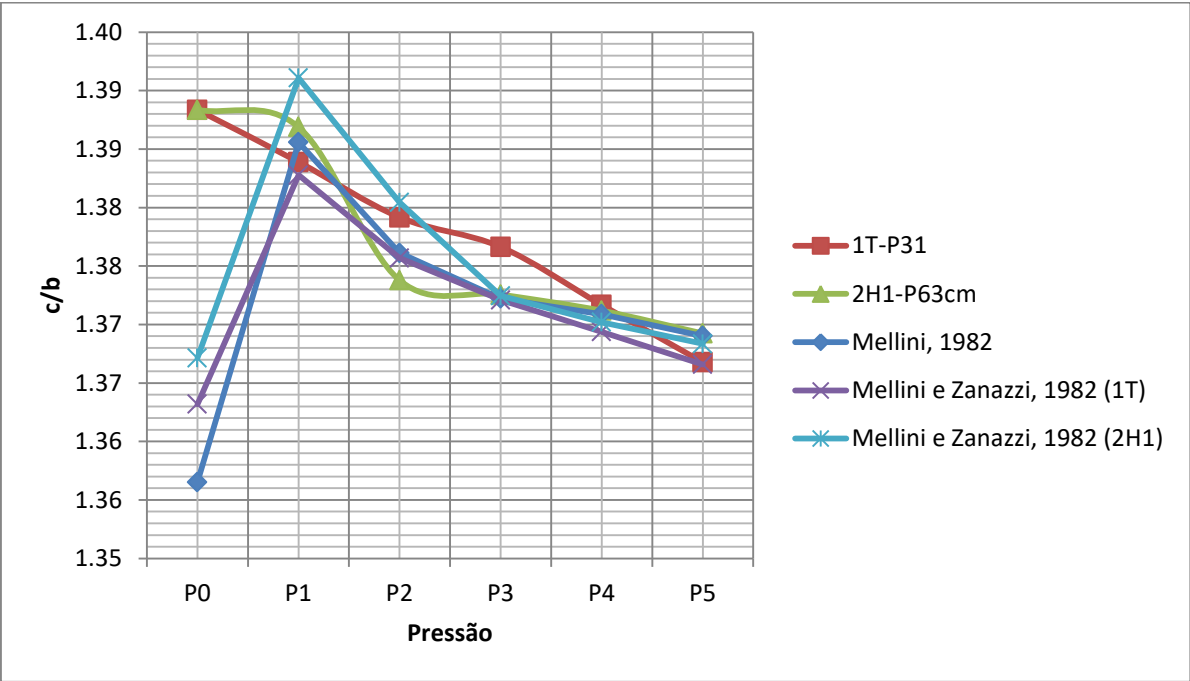


Figura 5.19 – Compressão relativa dos eixos c/b em função da pressão das estruturas trioctaédricas experimentais.

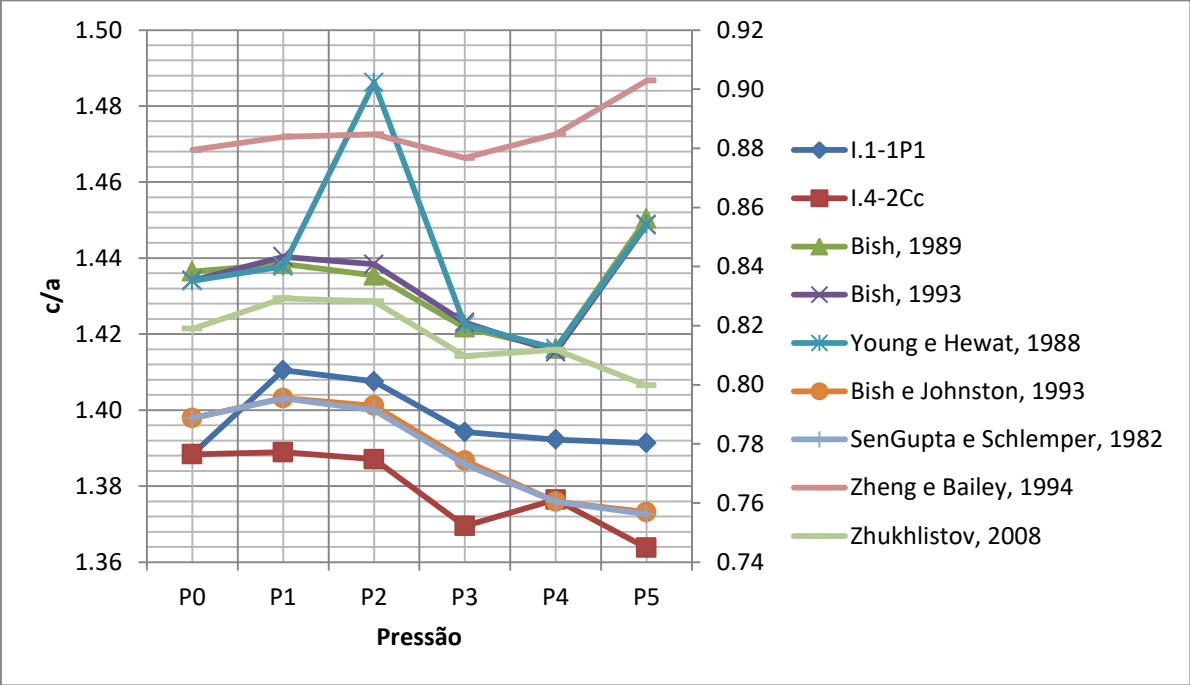


Figura 5.20 – Compressão relativa dos eixos c/a em função da pressão das estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.

A compressão relativa c/a é bastante peculiar, o que dificulta a análise de características fisicamente relevantes contra artefatos de cálculo ou do processo de construção das estruturas. Alguns pontos merecem atenção: (i) não existe uma diferença marcada entre as estruturas de 1 e 2 camadas (ii) a partir de certos valores de pressão, a curva de compressão relativa inverte e se torna crescente.

O primeiro ponto é relevante dentro da discussão sobre o campo de estabilidade de pressão (e temperatura) de politipos. Como o perfil dessas curvas guarda relação com as compressibilidades lineares dos eixos, que por sua vez correspondem à derivada segunda da energia com relação ao volume, elas ajudam a entender a preferência energética de encurtamento das estruturas na célula unitária. Conforme descrito por Nye (1985), a compressibilidade linear de um cristal corresponde ao decréscimo relativo do comprimento de uma linha quando o cristal é submetido a uma pressão hidrostática unitária, sendo essa usualmente anisotrópica. Sob uma pressão p , a distensão de uma linha na direção do vetor unitário l_i é:

$$\epsilon_{ij} l_i l_j = -p s_{ijkk} l_i l_j$$

e a compressibilidade linear é:

$$\beta = s_{ijkk} l_i l_j$$

As expressões de compressibilidade para os sistemas cristalinos envolvidos são:

$$\text{Sistema triclinico} \rightarrow \beta = (s_{11} + s_{12} + s_{13}) l_1^2 + (s_{16} + s_{26} + s_{36}) l_1 l_2 + (s_{15} + s_{25} + s_{35}) l_3 l_1 + (s_{12} + s_{22} + s_{23}) l_2^2 + (s_{14} + s_{24} + s_{34}) l_2 l_3 + (s_{13} + s_{23} + s_{33}) l_3^2$$

$$\text{Sistema monoclinico} \rightarrow \beta = (s_{11} + s_{12} + s_{13}) l_1^2 + (s_{12} + s_{22} + s_{23}) l_2^2 + (s_{13} + s_{23} + s_{33}) l_3^2$$

$$\text{Sistema trigonal} \rightarrow \beta = (s_{11} + s_{12} + s_{13}) - (s_{11} + s_{12} - s_{13} - s_{33}) l_3^2$$

Esse tópico será retomado mais a frente juntamente com a construção das equações de estado para as estruturas. O segundo comportamento destacado está relacionado às curvas de compressão relativa das estruturas dioctaédricas de 1 camada. Nelas a curva inverte de sentido e passa a indicar uma saturação da compressão no eixo “c” e uma preponderância do encurtamento da célula unitária no plano das camadas das estruturas. Considerando a vacância de um dos sítios octaédricos, pode-se interpretar essa característica como uma tendência desse volume não preenchido em acomodar as flutuações de pressão as quais a célula é submetida. Isso torna o comportamento elástico das estruturas octaédricas muito peculiar, conforme será mostrado pelas equações de

estado. Uma melhor compreensão da física desse tópico pode ser alcançada observando-se as variações de volume da vacância octaédrica, bem como os comprimentos e ângulos de ligação dos átomos que compõem essa casca poliédrica. Essa análise não será feita no momento, mas será explorada em investigações futuras do autor sobre o tema.

Os gráficos de compressão relativa c/b das estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais são apresentados na Figura 5.21. De maneira geral, as relações estabelecidas no gráfico de compressão c/a na Figura 5.20, são observadas na compressão c/b . Assim sendo, as considerações construídas lá são válidas aqui, ainda que as ordens de grandeza envolvidas não sejam as mesmas.

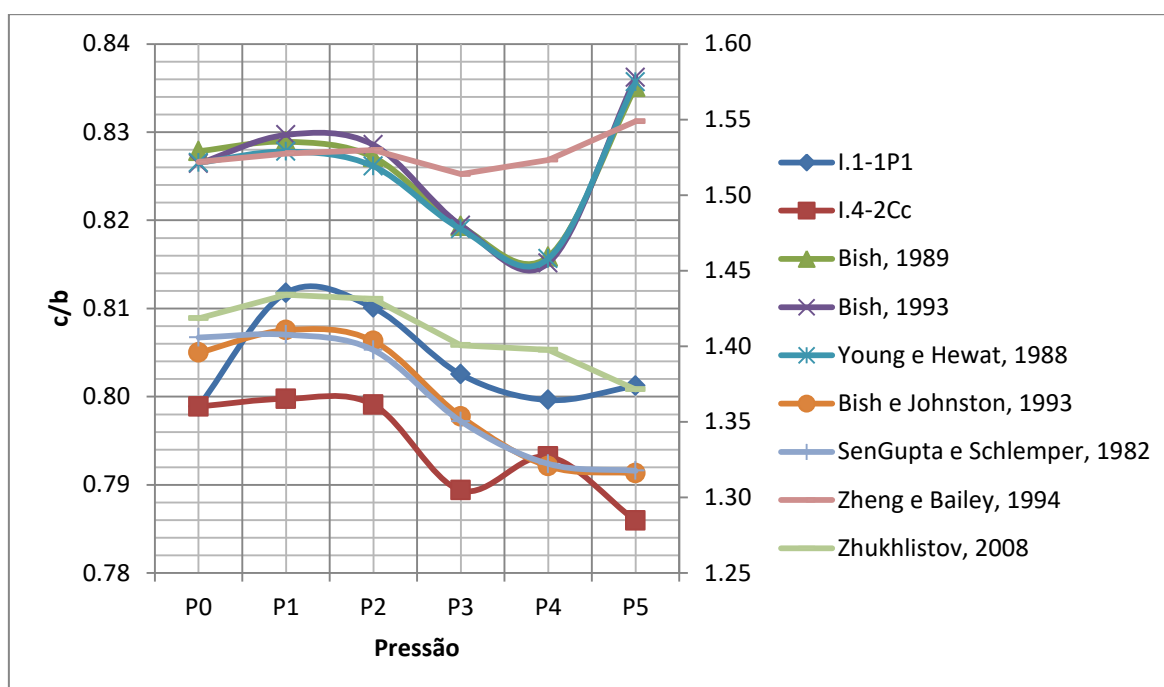


Figura 5.21 – Compressão relativa dos eixos c/b em função da pressão das estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.

O último ponto sobre a geometria da célula unitária refere-se aos ângulos não ortogonais existentes nas células das estruturas dioctaédricas. As Figura 5.22e Figura 5.23 apresentam os ângulos beta e alfa para as diferentes estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais. Salienta-se que o mesmo comentário sobre a inversão de notação adotada por Zheng e Bailey (1994) e Zhukhlistov (2008) valem sobre a convenção dos ângulos da célula unitária.

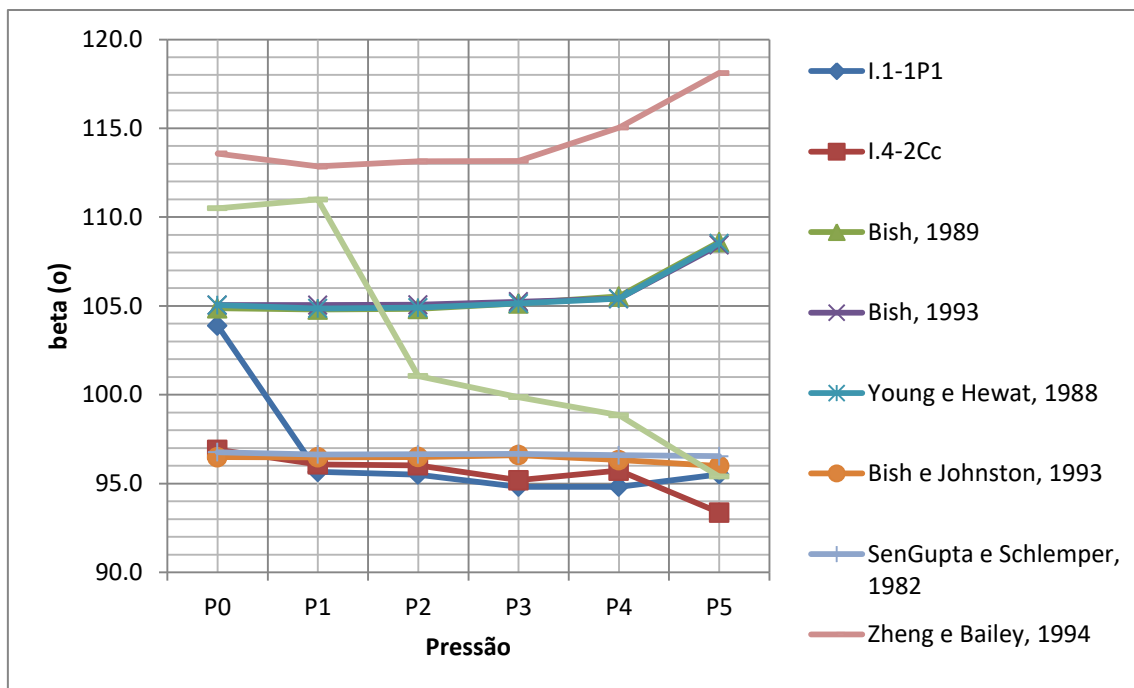


Figura 5.22 – Evolução compressional dos ângulos beta não ortogonais das estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.

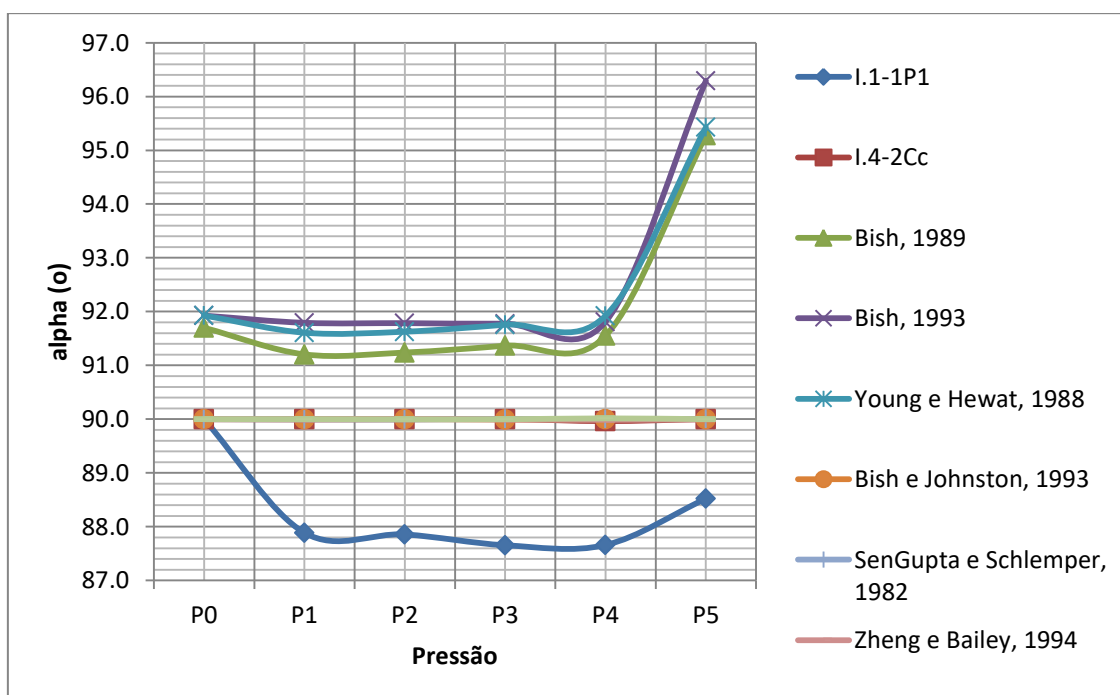


Figura 5.23 – Evolução compressional dos ângulos alfa não ortogonais das estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.

Observando os gráficos notam-se diferenças marcantes não somente entre as estruturas de 1 e 2 camadas mas também as teóricas e experimentais, o que é uma dificuldade não esperada.

Sobre as estruturas envolvendo numero de camadas diferentes percebe-se que as fases experimentais de 1 camada apresentam um comportamento deformacional muito acentuado em alta pressão, desenvolvendo altos ângulos α e β a partir de 4GPa. O mesmo não é observado nas estruturas de 2 camadas, que mantém os ângulos de caimento do eixo “c” próximo do valor conhecido em pressão ambiente. Essa diferença induzida por pressão pode estar relacionado à rigidez de empilhamento ditada não somente pela adequação de posição entre os grupos hidroxil da camada octaédrica e o plano basal tetraédrica da camada adjacente, mas também a conservação de simetria da célula unitária das estruturas de 2 camadas.

A primeira observação deve refletir a existência de constantes elásticas de cisalhamento mais duras, bem como as propriedades elásticas direcionais derivadas, e.g., modulo de Young, compressibilidade linear, para as estruturas de 2 camadas. A existência de corrugações no plano tetraédrico também justificaria o aumento repentino dos ângulos não planares da célula unitária. Com a saturação da compressão vertical da estrutura, as deformações nos planos adjacentes formariam uma espécie de estrutura com pistão, onde as ligações de hidrogênio exerceriam esse papel de êmbolo. Conforme será mostrado mais a frente, percebe-se um pequeno encurtamento das ligações hidrogênio com o aumento da pressão das estruturas de 1 camada, insuficiente para sustentar essa proposta. No entanto, os ângulos dos grupos OH internos (intercamadas) caem substancialmente para as estruturas de 1 camada, conforme ilustrado na Figura 5.24.

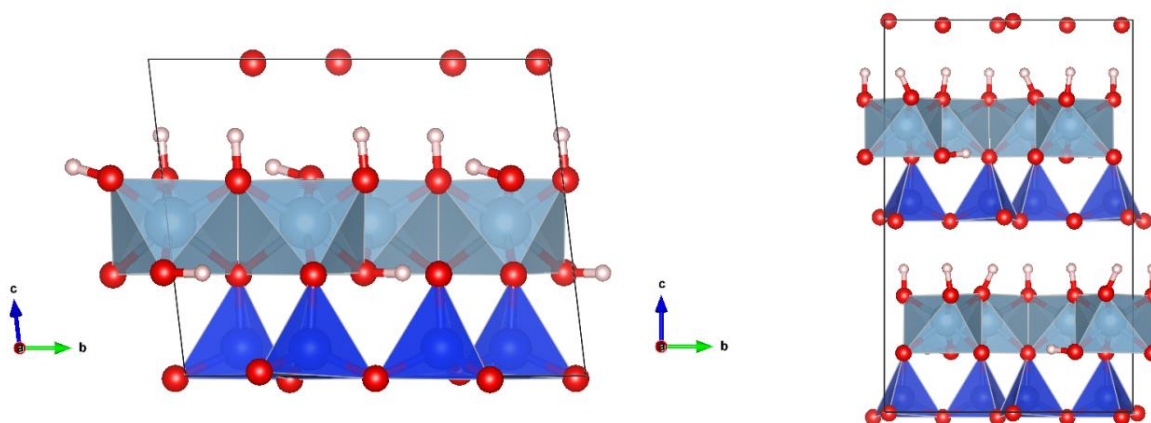


Figura 5.24 – Representação 2D da reorientação protônica intercamada nas estruturas dioctaédricas de uma (direita) e duas (esquerda) camadas.

Esse direcionamento dos grupos hidroxil seria suficiente para diminuir a resistência de cisalhamento entre as camadas, promovendo a deslizamento de um plano sobre o outro.

O segundo tópico pode ser entendido utilizando a ideia de transição de fase entre estruturas com simetrias diferentes. Neste caso, a estrutura de baixa pressão corresponderia a fase de 1 camada, com grupo espacial P1, e a estrutura de alta pressão a fase de 2 camadas, com grupo espacial Cc. Usando a extensão da teoria de Landau para transformações induzidas por pressão, deve existir uma pressão crítica P_c que separa a estabilidade entre as fases. O estudo dessa proposta envolveria simulações moleculares muito longas e por isso não será feita nesta tese.

Chama-se a atenção que os valores obtidos por cálculos teóricos neste trabalho diferem significativamente dos valores observados por Dera (2003), ainda que sugiram a mesma tendência comportamental do material. Já comparando os resultados para os modelos de caulinita propostos por Welch et al (2010) encontra-se uma maior com os valores propostos pelo autor nesta tese.

5.2.2 Análise geométrica e topológica das ligações químicas

O próximo passo consiste em analisar o perfil de distribuição dos comprimentos das ligações atômicas e a variação das mesmas com o aumento da pressão de confinamento. A Tabela 5.9 apresenta os valores [máximo | mínimo | médio] para as ligações Mg-O, Si-O e H—O nos diferentes politipos trioctaédricos teóricos enquanto a Tabela 5.10 apresenta os mesmo valores para os politipos trioctaédricos experimentais. O autor chama a atenção para a distinção de nomenclatura entre estruturas experimentais e teóricas, para os casos dos politipos trioctaédricos e dioctaédricos.

Tabela 5.9 – Valores [máximo|mínimo|médio] de ligação (em Å) dos grupos químicos presentes nas estruturas trioctaédricas teóricas.

		P0	P1	P2	P3	P4	P5
1M-Cm	Mg-O	1.997 1.977 1.988	2.171 2.024 2.089	2.171 2.019 2.087	2.169 2.018 2.085	2.168 2.016 2.084	2.167 2.014 2.083
	Si-O	1.651 1.589 1.612	1.662 1.599 1.642	1.661 1.596 1.641	1.661 1.595 1.64	1.66 1.594 1.639	1.659 1.593 1.639
	H--O	0.8999 0.8999 0.8999	0.966 0.963 0.9655	0.966 0.9629 0.9656	0.966 0.9629 0.9657	0.966 0.963 0.9657	0.966 0.9628 0.9658
1T-P31	Mg-O	2.009 1.994 2.001	2.164 2.028 2.089	2.161 2.025 2.086	2.158 2.024 2.085	2.158 2.023 2.083	2.159 2.021 2.083
	Si-O	1.701 1.598 1.632	1.662 1.597 1.64	1.66 1.595 1.638	1.659 1.594 1.637	1.659 1.594 1.637	1.658 1.593 1.637
	H--O	0.8999 0.8999 0.8999	0.966 0.963 0.9656	0.966 0.9629 0.9656	0.966 0.963 0.9655	0.966 0.9626 0.9655	0.966 0.9628 0.9657
2H1-P63cm	Mg-O	2.009 1.994 2.002	2.158 2.029 2.088	2.159 2.024 2.086	2.156 2.023 2.084	2.154 2.022 2.083	2.153 2.021 2.082
	Si-O	1.701 1.598 1.632	1.661 1.597 1.64	1.662 1.595 1.639	1.66 1.595 1.638	1.659 1.594 1.637	1.658 1.593 1.637
	H--O	0.9 0.9 0.9	0.966 0.9629 0.9654	0.966 0.9627 0.9659	0.966 0.9626 0.9658	0.966 0.9626 0.9657	0.966 0.9627 0.9657
2H2-P63	Mg-O	2.011 1.992 2.002	2.164 2.029 2.087	2.16 2.027 2.084	2.158 2.025 2.082	2.156 2.023 2.081	2.155 2.022 2.08
	Si-O	1.701 1.598 1.632	1.663 1.596 1.64	1.661 1.595 1.639	1.66 1.594 1.638	1.659 1.593 1.637	1.658 1.593 1.637
	H--O	0.9 0.9 0.9	0.966 0.963 0.9658	0.966 0.9631 0.9657	0.966 0.963 0.9657	0.966 0.9629 0.9657	0.966 0.9628 0.9656
2M1-Cc	Mg-O	2.156 1.528 1.993	2.179 2.022 2.08	2.175 2.018 2.078	2.173 2.016 2.076	2.173 2.014 2.075	2.171 2.013 2.074
	Si-O	1.851 1.588 1.651	1.663 1.598 1.638	1.662 1.596 1.637	1.661 1.595 1.636	1.661 1.594 1.636	1.66 1.593 1.635
	H--O	0.9 0.9 0.9	0.966 0.9631 0.9659	0.967 0.9631 0.966	0.967 0.963 0.966	0.967 0.9629 0.9659	0.967 0.9629 0.9659
2M2-Cc	Mg-O	2.006 1.979 1.992	2.172 2.023 2.08	2.169 2.018 2.077	2.168 2.017 2.076	2.167 2.014 2.075	2.167 2.013 2.074
	Si-O	1.664 1.591 1.617	1.663 1.598 1.642	1.661 1.596 1.64	1.66 1.595 1.64	1.66 1.594 1.639	1.659 1.594 1.638
	H--O	0.9 0.9 0.9	0.966 0.9631 0.9658	0.966 0.9631 0.9658	0.966 0.963 0.9658	0.967 0.9632 0.966	0.967 0.9631 0.9659
2Or-Ccm21	Mg-O	2.012 1.994 2.004	2.172 2.024 2.087	2.167 2.021 2.085	2.166 2.02 2.083	2.164 2.018 2.082	2.17 2.016 2.081
	Si-O	1.701 1.599 1.631	1.663 1.598 1.642	1.661 1.596 1.641	1.661 1.596 1.64	1.66 1.595 1.639	1.658 1.594 1.638
	H--O	0.9 0.9 0.9	0.966 0.9628 0.9657	0.966 0.9628 0.9655	0.966 0.9629 0.9657	0.966 0.9629 0.9657	0.967 0.963 0.9659
2T-P31c	Mg-O	2.009 1.994 2.001	2.164 2.029 2.083	2.16 2.026 2.08	2.159 2.025 2.079	2.156 2.024 2.077	2.155 2.021 2.076
	Si-O	1.701 1.598 1.632	1.663 1.597 1.64	1.661 1.595 1.638	1.66 1.594 1.638	1.659 1.593 1.637	1.659 1.593 1.637
	H--O	0.9 0.9 0.9	0.966 0.9631 0.9658	0.966 0.9629 0.9656	0.966 0.9629 0.9657	0.966 0.963 0.9656	0.966 0.9631 0.9656
3R-R3	Mg-O	2.006 1.998 2.001	2.164 2.028 2.081	2.16 2.025 2.078	2.158 2.023 2.077	2.157 2.022 2.076	2.156 2.022 2.074
	Si-O	1.716 1.592 1.635	1.663 1.597 1.64	1.661 1.595 1.639	1.66 1.595 1.638	1.659 1.594 1.638	1.659 1.593 1.637
	H--O	0.9 0.9 0.9	0.966 0.9629 0.9655	0.966 0.9627 0.9654	0.966 0.9634 0.9657	0.966 0.9629 0.9655	0.966 0.9629 0.9656
3T-P31	Mg-O	2.004 2 2.001	2.166 2.016 2.081	2.166 2.016 2.081	2.166 2.016 2.081	2.166 2.016 2.081	2.166 2.016 2.081
	Si-O	1.716 1.594 1.636	1.659 1.594 1.64	1.659 1.594 1.639	1.659 1.594 1.638	1.659 1.594 1.637	1.659 1.594 1.637
	H--O	0.9 0.9 0.9	0.967 0.963 0.966	0.967 0.963 0.966	0.967 0.963 0.966	0.967 0.963 0.966	0.967 0.963 0.966
6H-P61	Mg-O	2.024 1.98 2.001	2.183 2.024 2.076	2.18 2.019 2.079	2.178 2.017 2.08	2.171 2.015 2.077	2.169 2.013 2.08
	Si-O	1.673 1.603 1.629	1.661 1.597 1.642	1.662 1.596 1.636	1.66 1.595 1.637	1.66 1.594 1.635	1.658 1.593 1.634
	H--O	0.8996 0.8996 0.8996	0.966 0.9632 0.9654	0.966 0.963 0.9654	0.966 0.9629 0.9655	0.966 0.9628 0.9655	0.966 0.9629 0.9655
6R-R3c	Mg-O	2.024 1.98 2.003	2.154 2.022 2.081	2.154 2.022 2.081	2.154 2.022 2.081	2.154 2.022 2.081	2.154 2.022 2.081
	Si-O	1.673 1.603 1.626	1.659 1.593 1.64	1.659 1.593 1.639	1.659 1.593 1.638	1.659 1.593 1.637	1.659 1.593 1.637
	H--O	0.8996 0.8996 0.8996	0.967 0.963 0.966	0.967 0.963 0.966	0.967 0.963 0.966	0.967 0.963 0.966	0.967 0.963 0.966

Tabela 5.10 – Valores [máximo|mínimo|médio] de ligação (em Å) dos grupos químicos presentes nas estruturas trioctaédricas experimentais.

		P0	P1	P2	P3	P4	P5
Mellini, 1982	Mg-O	2.12 2.021 2.069	2.162 2.03 2.089	2.161 2.026 2.086	2.159 2.024 2.086	2.157 2.022 2.084	2.154 2.021 2.082
	Si-O	1.615 1.615 1.615	1.597 1.597 1.597	1.595 1.595 1.595	1.594 1.594 1.594	1.593 1.593 1.593	1.593 1.593 1.593
	H--O	0.837 0.794 0.826	0.9666 0.9631 0.9657	0.9668 0.9626 0.9657	0.9669 0.9631 0.9659	0.9668 0.9628 0.9658	0.9668 0.963 0.9658
Mellini e Zanazzi, 1982 (1T)	Mg-O	2.138 2.024 2.074	2.161 2.029 2.089	2.159 2.025 2.086	2.158 2.023 2.085	2.157 2.022 2.084	2.155 2.02 2.083
	Si-O	1.576 1.576 1.576	1.597 1.597 1.597	1.595 1.595 1.595	1.594 1.594 1.594	1.593 1.593 1.593	1.593 1.593 1.593
	H--O	1.167 0.783 1.071	0.9665 0.963 0.9657	0.9667 0.9631 0.9658	0.9667 0.9627 0.9657	0.9668 0.9625 0.9658	0.9668 0.9629 0.9658
Mellini e Zanazzi, 1982 (2H1)	Mg-O	2.125 2.021 2.07	2.163 2.029 2.089	2.159 2.027 2.086	2.16 2.024 2.085	2.158 2.022 2.083	2.157 2.02 2.082
	Si-O	1.647 1.602 1.624	1.662 1.596 1.629	1.66 1.595 1.628	1.661 1.594 1.627	1.66 1.593 1.627	1.66 1.592 1.626
	H--O	1.069 1.006 1.053	0.9665 0.9631 0.9657	0.9664 0.9633 0.9656	0.9668 0.9631 0.9659	0.9669 0.9629 0.9659	0.9668 0.9628 0.9658

A análise dos dados apresentados será dividida inicialmente entre as estruturas teóricas e experimentais, para cada classe de grupo de ligação em avaliação. As Figura 5.25, Figura 5.26 e Figura 5.27 mostram o perfil dos valores médios das ligações Mg-O, Si-O e H-O das estruturas trioctaédricas teóricas. Na Figura 5.25 nota-se que existe uma diferença básica entre o politipo teórico, construído sobre prerrogativas geométricas, e o valor da ligação Mg-O obtida pela relaxação da estrutura. No primeiro caso o valor médio situa-se na faixa de 2 Å, a ligação rapidamente estende, assumindo valores próximos de 2.08 Å, um aumento de 4% no valor. Nota-se ainda que esse comprimento pouco se altera, para todos os politipos, com o aumento da pressão. Lembrando-se dos dados sobre variação dos eixos cristalográficos com a pressão entende-se que a compressão da estrutura deve-se minoritariamente a diminuição nos comprimentos de ligações nos sítios octaédricos. Para reconhecer a causa dessa mudança volumétrica e a relação com as ligações químicas presentes precisasse observar o perfil Si-O.

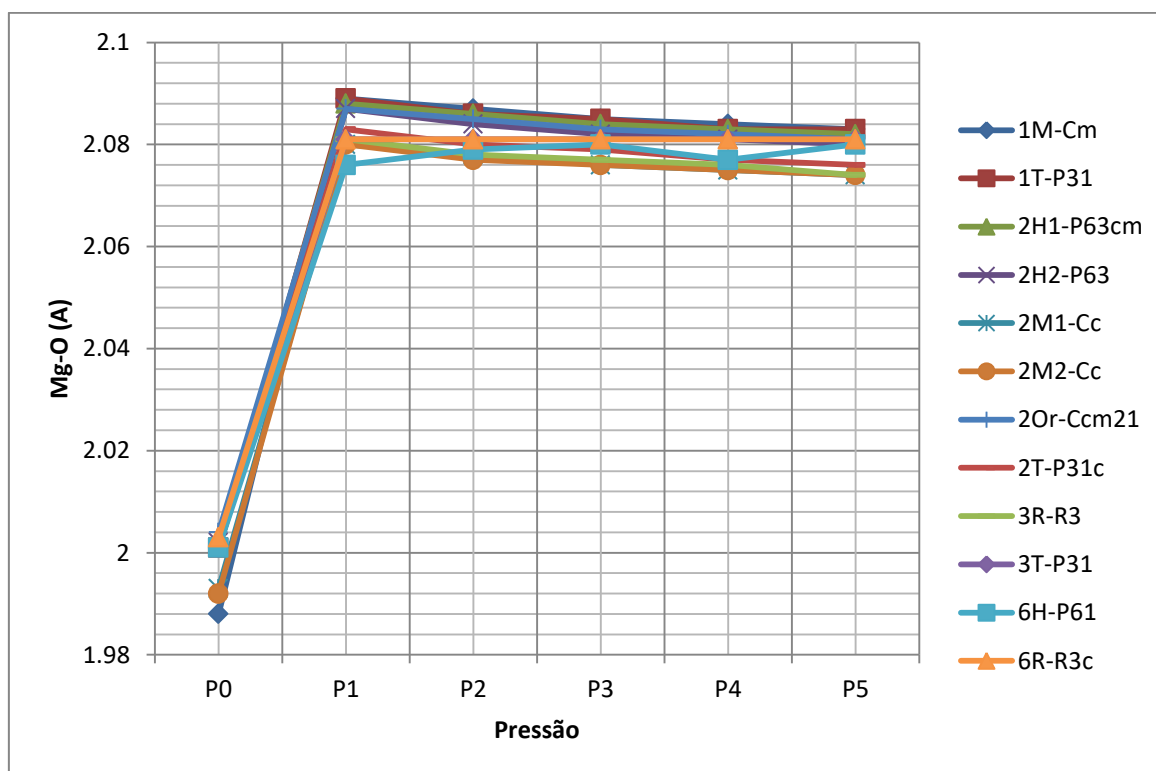


Figura 5.25 – Evolução compressional do comprimento (em Å) da ligação Mg-O nas estruturas trioctaédricas teóricas.

Assim como visto para o Mg-O, as ligações Si-O apresentam um rápido estiramento com a relaxação em 0kbar e são relativamente indiferentes ao aumento de pressão. Ainda que os gráficos tenham perfil decrescente a partir de P1, a escala de variação é diminuta (< 0.5%).

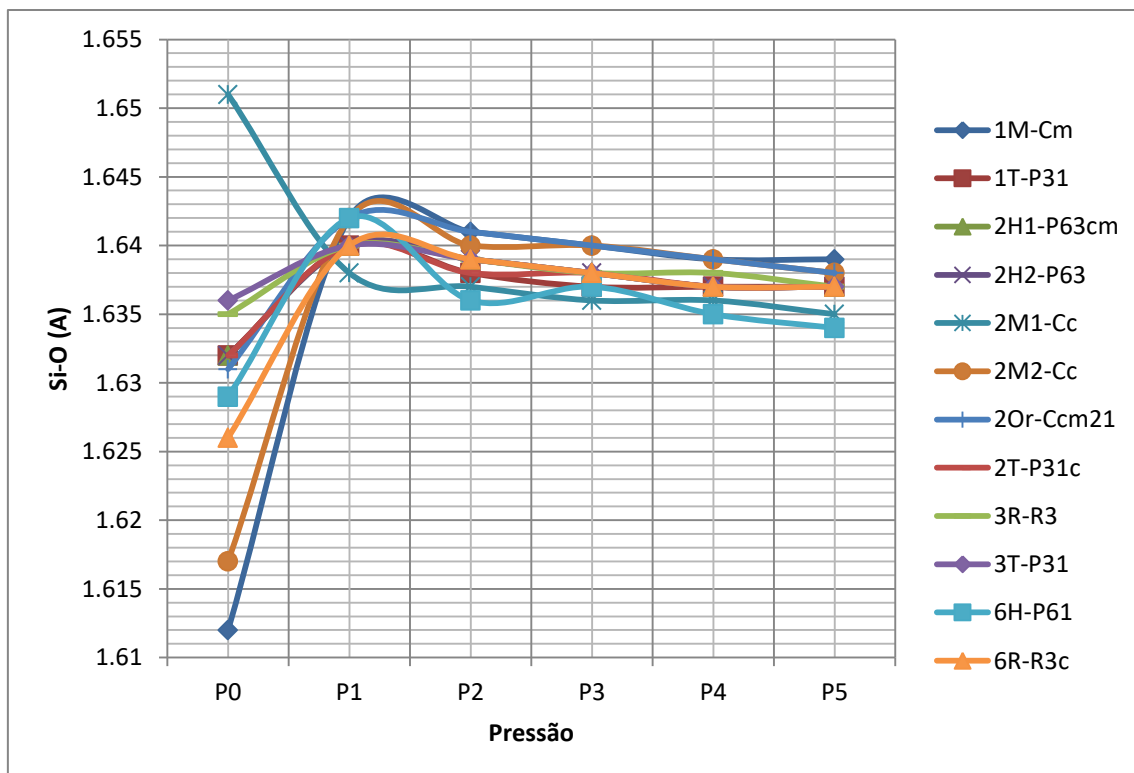


Figura 5.26 – Evolução compressional do comprimento (em Å) da ligação Si-O nas estruturas trioctaédricas teóricas.

O ponto singular do perfil Si-O é que ele é menos homogêneo sobre os valores médios iniciais, obtidos na construção geométrica. Percebe-se assim que os maiores desequilíbrios posicionais nos politipos teóricos propostos está na elaboração da camada tetraédrica. Por fim, analisa-se o perfil H-O na Figura 5.27.

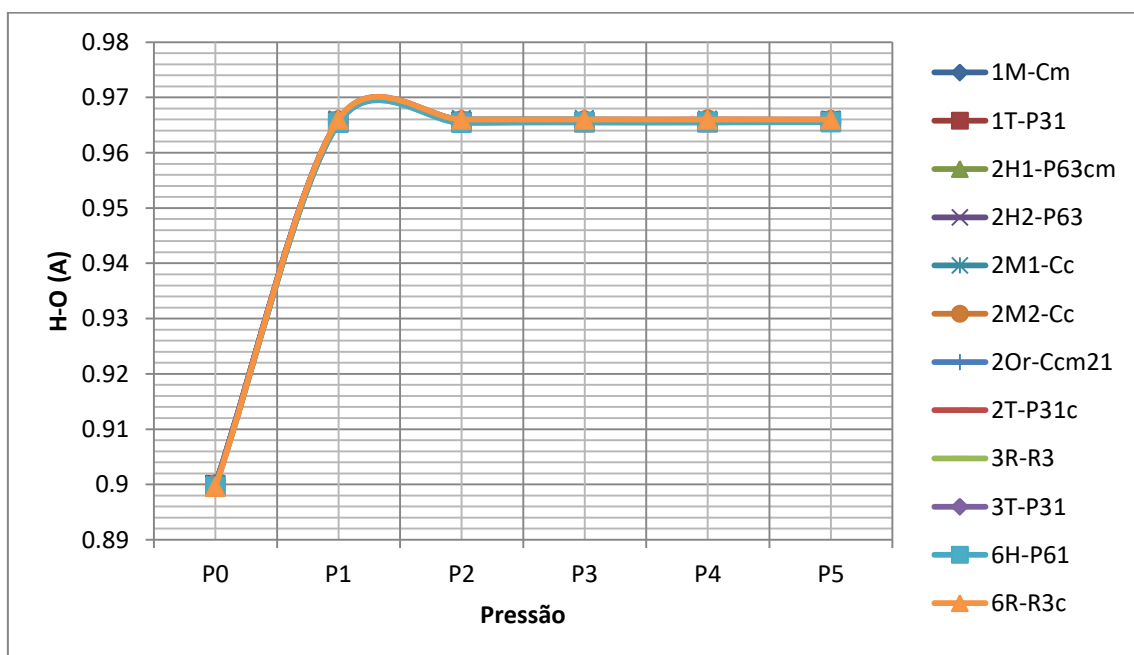


Figura 5.27 – Evolução compressional do comprimento (em Å) da ligação H-O nas estruturas trioctaédricas teóricas.

O valor utilizado nas ligações H-O nos politipos teóricos foi de 0.9 Å. Com a relaxação e posterior compressão progressiva esses valores ficam estáveis em 0.966Å, ou seja, com uma extensão de 7.3% sobre o valor inicial. Serão apresentados a seguir os mesmo gráficos para as estruturas trioctaédricas experimentais, realizando as análise e comparações pertinentes.

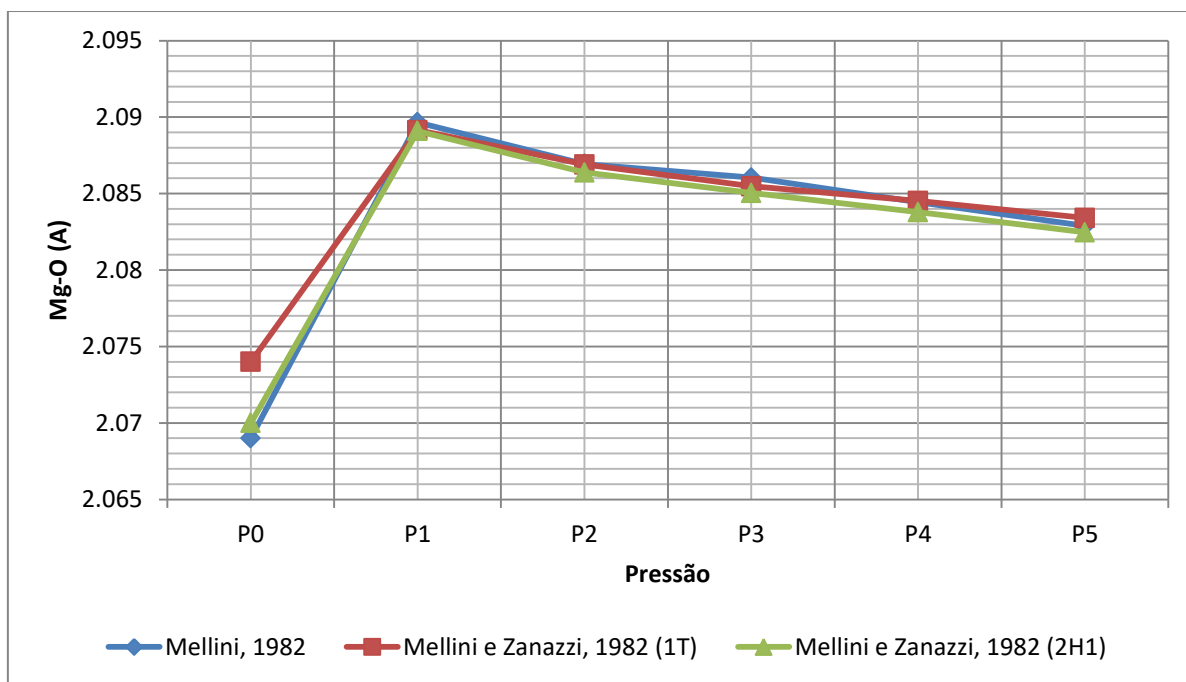


Figura 5.28 – Evolução compressional do comprimento (em Å) da ligação Mg-O nas estruturas trioctaédricas experimentais.

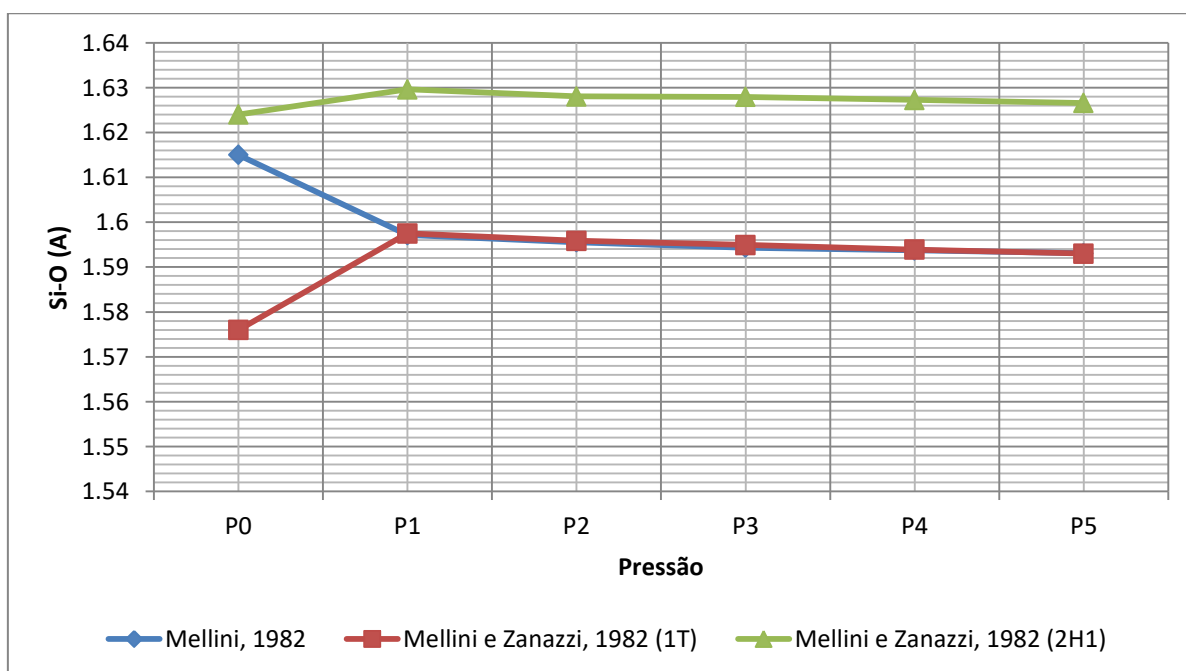


Figura 5.29 – Evolução compressional do comprimento (em Å) da ligação Si-O nas estruturas trioctaédricas experimentais.

As Figura 5.28 e Figura 5.29 apresentam o perfil compressional das ligações Mg-O e Si-O, respectivamente, para politipos trioctaédricos experimentais. Enquanto o primeiro tipo de ligação possui valores absolutos e comportamento próximo aos valores teóricos, as ligações Si-O possuem um comportamento mais exótico. Para todas as faixas de pressão as ligações “experimentais” são mais curtas do que as teóricas e o perfil compressional é horizontal, mostrando indiferença do ambiente tetraédrico à faixa de pressão aplicada. Essa diferença comportamental pode estar associada, evidentemente, aos valores iniciais propostos para as estruturas, mas deve-se acrescentar o ponto sobre a história geotermobárica da fase a análise, assumindo a inexistência de efeitos térmicos diferenciais. Como rochas e minerais crustais foram submetidos a diversos ambientes geológicos, com pressões e temperaturas características, a configuração atômica pode ser alocada em “prisões energéticas”, que não são acessíveis através de procedimentos de relaxação a 0K. Dinâmicas moleculares sob pressão e temperatura constante poderiam auxiliar nessa análise, mas não foram realizadas neste trabalho.

Por fim, apresenta-se o perfil das ligações H-O para as estruturas trioctaédricas experimentais na Figura 5.30.

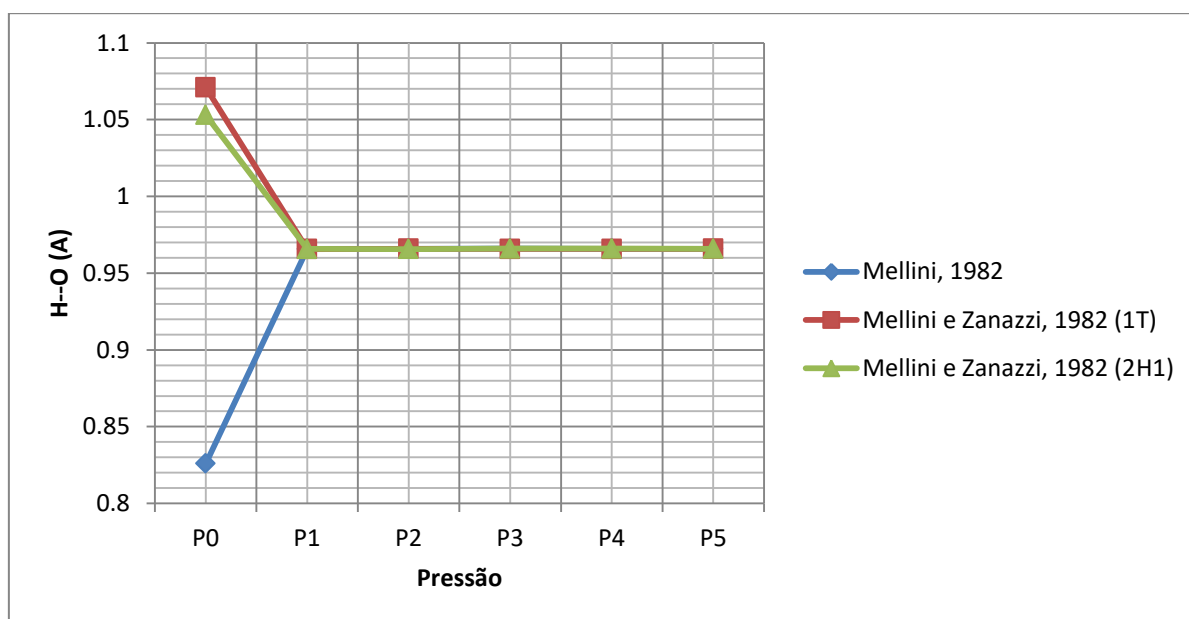


Figura 5.30 – Evolução compressional do comprimento (em Å) da ligação H-O nas estruturas trioctaédricas experimentais.

As ligações “experimentais” de O-H situam-se muito próximas as “teóricas”, ainda que difiram, para toda a faixa de pressão considerada, em ~1%. O mesmo procedimento utilizado para as estruturas trioctaédricas será apresentado para as dioctaédricas, sendo os dados expostos na Tabela 5.11 e Tabela 5.12.

Tabela 5.11 – Valores [máximo|mínimo|médio] de ligação (em Å) dos grupos químicos presentes nas estruturas dioctaédricas experimentais.

		P0	P1	P2	P3	P4	P5
Bish, 1989	Al-O	1.969 1.867 1.913	2.046 1.862 1.919	2.045 1.86 1.918	2.037 1.859 1.924	2.014 1.837 1.895	1.978 1.852 1.898
	Si-O	1.628 1.597 1.617	1.645 1.615 1.635	1.645 1.615 1.634	1.657 1.627 1.643	1.626 1.587 1.614	1.632 1.608 1.62
	H-O	0.983 0.983 0.983	0.972 0.967 0.97	0.972 0.968 0.97	0.984 0.98 0.982	0.965 0.954 0.959	0.975 0.971 0.972
Bish, 1993	Al-O	1.932 1.867 1.906	2.044 1.862 1.919	2.042 1.861 1.918	2.03 1.854 1.913	2.016 1.842 1.906	1.973 1.853 1.897
	Si-O	1.619 1.608 1.614	1.645 1.616 1.635	1.645 1.615 1.634	1.642 1.61 1.631	1.638 1.605 1.626	1.632 1.608 1.621
	H-O	0.982 0.973 0.977	0.9731 0.9688 0.9699	0.9731 0.9689 0.97	0.9732 0.9696 0.9706	0.9735 0.9697 0.9709	0.9744 0.9712 0.9721
Young e Hewat, 1988	Al-O	2.057 1.656 1.911	2.041 1.862 1.922	2.04 1.861 1.921	2.032 1.853 1.916	2.019 1.844 1.909	1.976 1.852 1.899
	Si-O	1.788 1.433 1.631	1.637 1.615 1.621	1.637 1.615 1.62	1.635 1.61 1.616	1.632 1.604 1.611	1.632 1.608 1.615
	H-O	1.099 0.907 1.013	0.972 0.968 0.969	0.972 0.968 0.969	0.973 0.969 0.97	0.973 0.969 0.97	0.975 0.971 0.973
Bish e Johnston, 1993	Al-O	1.961 1.873 1.906	2.04 1.865 1.92	2.039 1.864 1.919	2.03 1.858 1.913	2.03 1.845 1.906	2.007 1.834 1.894
	Si-O	1.632 1.608 1.615	1.647 1.617 1.632	1.647 1.616 1.631	1.643 1.611 1.627	1.638 1.604 1.622	1.633 1.597 1.616
	H-O	0.961 0.938 0.949	0.972 0.965 0.969	0.972 0.965 0.969	0.972 0.965 0.97	0.974 0.966 0.971	0.974 0.966 0.971
SenGupta e Schlemper, 1982	Al-O	1.961 1.873 1.906	2.044 1.865 1.92	2.043 1.864 1.919	2.037 1.854 1.914	2.029 1.846 1.907	2.007 1.831 1.894
	Si-O	1.632 1.608 1.906	1.646 1.616 1.631	1.646 1.615 1.631	1.643 1.61 1.627	1.638 1.604 1.622	1.633 1.597 1.616
	H-O	0.961 0.938 0.949	0.9727 0.9651 0.9697	0.9728 0.9652 0.9699	0.9734 0.966 0.9705	0.9744 0.9666 0.9711	0.9748 0.9674 0.9711
Zheng e Bailey, 1994	Al-O	1.99 1.856 1.908	2.01 1.878 1.927	2.005 1.88 1.926	1.996 1.872 1.92	1.98 1.864 1.911	1.966 1.855 1.899
	Si-O	1.625 1.601 1.61	1.646 1.622 1.631	1.646 1.621 1.63	1.644 1.617 1.627	1.641 1.611 1.623	1.637 1.604 1.619
	H-O	0.76 0.702 0.74	0.973 0.969 0.971	0.973 0.968 0.971	0.974 0.969 0.972	0.975 0.97 0.973	0.975 0.971 0.973
Zhukhlistov, 2008	Al-O	1.99 1.852 1.905	2.011 1.878 1.925	2.011 1.877 1.924	2.019 1.861 1.918	1.981 1.864 1.911	1.966 1.855 1.9
	Si-O	1.629 1.601 1.611	1.646 1.622 1.632	1.646 1.621 1.632	1.645 1.612 1.63	1.641 1.611 1.625	1.636 1.604 1.621
	H-O	0.97 0.853 0.919	0.973 0.969 0.971	0.973 0.968 0.971	0.973 0.964 0.97	0.975 0.97 0.973	0.975 0.97 0.973

Tabela 5.12 – Valores [máximo|mínimo|médio] de ligação (em Å) dos grupos químicos presentes nas estruturas dioctaédricas teóricas.

		P0	P1	P2	P3	P4	P5
I.1-1P1	Al-O	2.25 1.884 1.975	2.034 1.88 1.926	2.034 1.879 1.925	2.027 1.872 1.921	2.008 1.866 1.913	1.988 1.854 1.902
	Si-O	1.716 1.484 1.619	1.638 1.619 1.628	1.638 1.618 1.627	1.634 1.615 1.624	1.632 1.612 1.621	1.629 1.608 1.618
	H-O	0.949 0.949 0.949	0.976 0.969 0.972	0.976 0.969 0.972	0.976 0.969 0.973	0.977 0.97 0.974	0.978 0.973 0.975
I.4-2Cc	Al-O	2.097 1.88 2.005	2.046 1.86 1.916	2.043 1.858 1.915	2.018 1.842 1.902	2.033 1.851 1.91	1.995 1.831 1.891
	Si-O	1.661 1.545 1.61	1.644 1.614 1.632	1.644 1.613 1.631	1.638 1.604 1.624	1.641 1.609 1.628	1.635 1.597 1.62
	H-O	0.95 0.95 0.95	0.972 0.968 0.97	0.973 0.968 0.97	0.974 0.969 0.971	0.974 0.969 0.971	0.974 0.969 0.971

A análise dos comprimentos médios de ligações nos grupos químicos básicos dioctaédricos será feita considerando, conjuntamente, as estruturas teóricas e experimentais. Assim, na Figura 5.31, Figura 5.32 e Figura 5.33 são apresentadas as evoluções compressionais dos comprimentos médios de ligação dos grupos Al-O, Si-O e H-O, respectivamente.

Na Figura 5.31 percebe-se que o comprimento teórico proposto nas estruturas I.1 e I.4 difere significativamente dos valores encontrados nas estruturas refinadas. Com a imposição da relaxação sob condições específicas de pressão, todas as estruturas convergem tanto em valor quanto em comportamento, apresentando o perfil decrescente convexo. Quando comparado com as estruturas trioctaédricas, a camada octaédrica das estruturas dioctaédricas parece sofrer mais os efeitos da pressão, refletidos nas alterações dos comprimentos de ligação Al-O. Enquanto no primeiro caso, as variações de comprimento entre P1 e P5 eram de < 0.5%, no segundo essas variações ultrapassam sempre 1%. Em relativas baixas pressões os efeitos podem não ser tão pronunciados, mas essas diferenças tendem a se exacerbar em condições mais rigorosas de pressão.

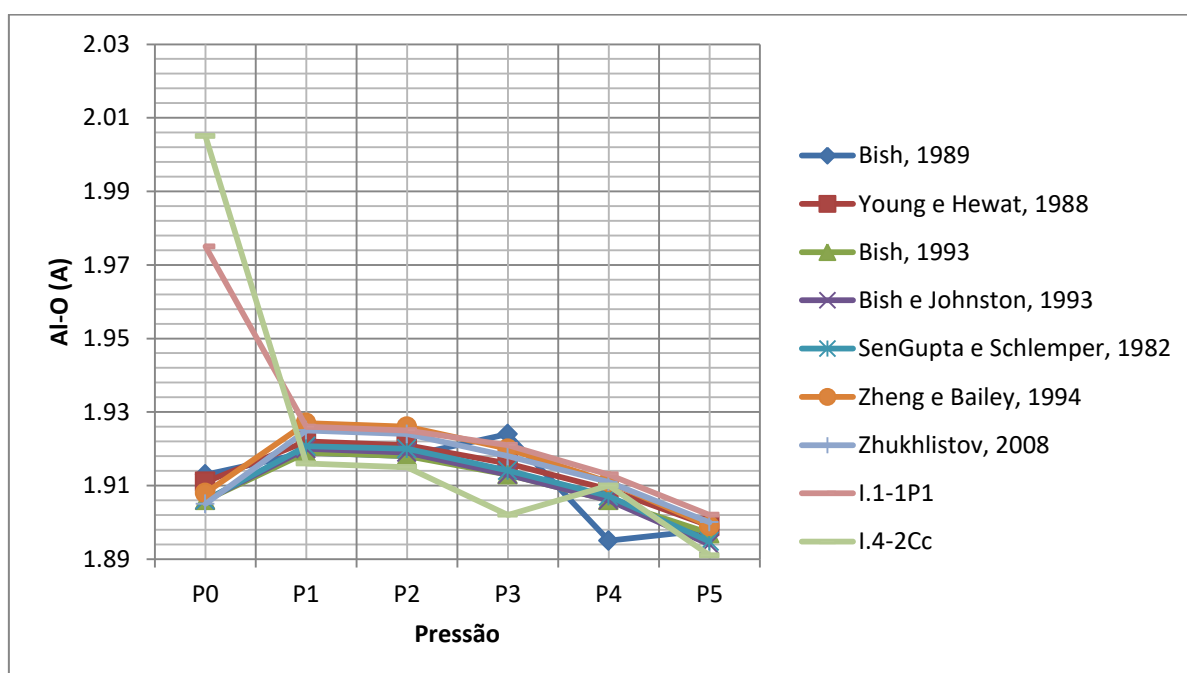


Figura 5.31 – Evolução compressional do comprimento (em Å) da ligação Al-O nas estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.

A Figura 5.32 apresenta o perfil da ligação Si-O com o aumento da pressão. Esse perfil é bastante parecido com o obtido para estruturas trioctaédricas teóricas. Nota-se também que os valores de deformações – encurtamento da ligação – não é diferente do registrado para as estruturas trioctaédricas. Possivelmente, com a criação da vacância octaédrica, esta camada se torne mais compressível, mas, devido aos vínculos estruturais com a

camada tetraédrica, apresente o mesmo comportamento de encurtamento. Vale ressaltar que a estrutura da camada tetraédrica é mais esparsa, apresentando grandes volumes vazios devido ao empacotamento hexagonal dos tetraedros de sílica. Por fim, na Figura 5.33 é apresentado comportamento do grupo O-H nas estruturas dioctaédricas.

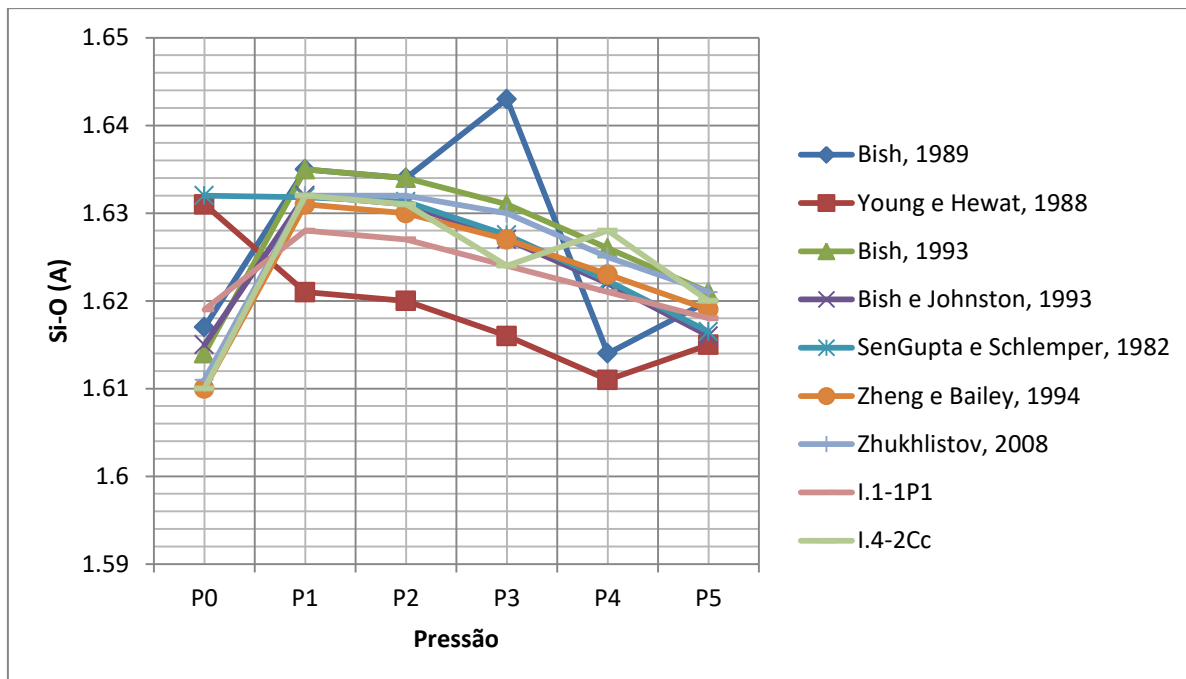


Figura 5.32 – Evolução compressional do comprimento (em Å) da ligação Si-O nas estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.

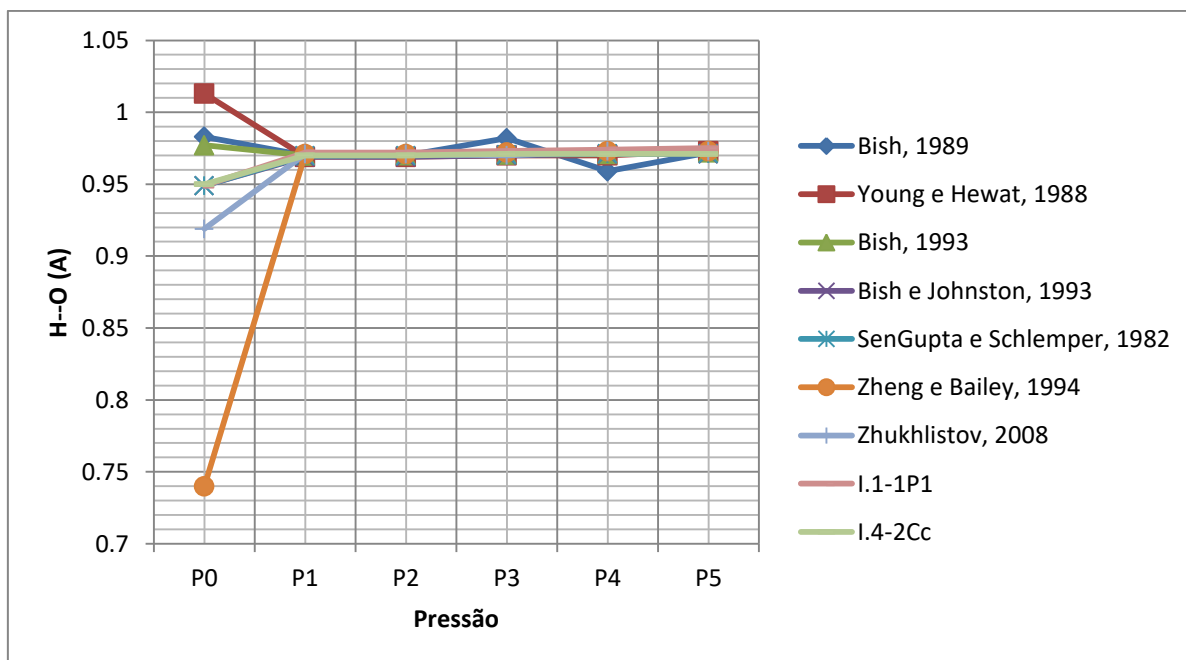


Figura 5.33 – Evolução compressional do comprimento (em Å) da ligação H-O nas estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.

O comportamento da ligação O-H nos politipos é extremamente semelhante ao observado nas demais estruturas avaliadas até aqui, sendo válida a linha de considerações já feita.

5.2.3 O problema da ditrigonalização e reorientação protônica induzida por pressão

A seguir serão discutidos dois problemas interessantes na análise de filossilicatos 1:1: (i) o problema de ditrigonalização dos anéis hexagonais da camada tetraédrica e (ii) reorientação protônica dos grupos OH inter e intracamada. O autor chama a atenção para a distinção de nomenclatura entre estruturas experimentais e teóricas, para os casos dos politipos trioctaédricos e dioctaédricos.

As Figura 5.35 e Figura 5.36 mostram a evolução compressional do ângulo interno dos anéis hexagonais na camada tetraédrica para as estruturas trioctaédricas e dioctaédricas, respectivamente. Esse ângulo é ilustrado na Figura 5.34, e o afastamento do valor de 120° provoca a quebra de simetria do anel, produzindo uma forma de triângulos conjugados, conformação chamada ditrigonal.

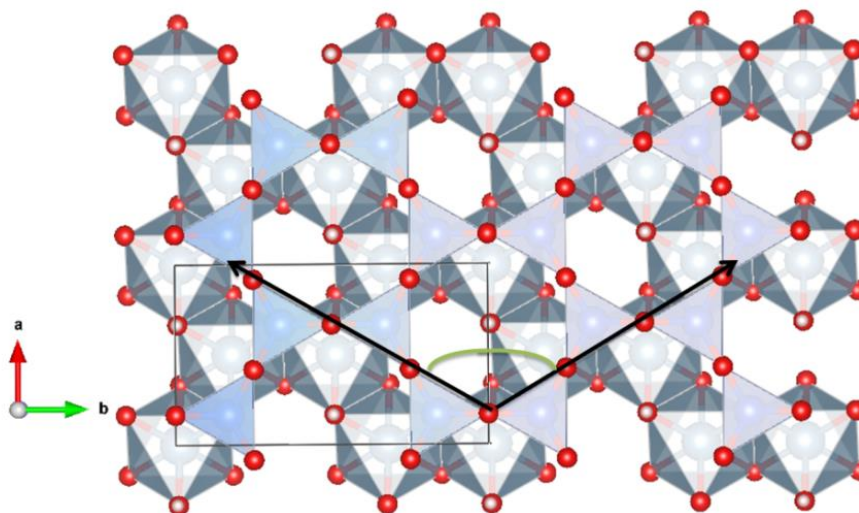


Figura 5.34 – Representação dos vetores de base definindo o ângulo interno dos hexágonos na base do plano siloxano. As setas pretas representam as direções dos vetores de rede que caracterizam as estruturas trigonais e hexagonais.

Com o aumento da pressão os tetraedros de sílica pivotam em torno de uma das suas ligações, modificando o arranjo hexagonal no plano basal. Percebe-se na Figura 5.35 que as estruturas trioctaédricas teóricas são menos afetadas por esse ponto do que as experimentais. A justificativa novamente é vinculada a história geotermobárica ou a

condição energética da estrutura em uma configuração influenciada por outros efeitos, e.g., térmicos. Outro ponto refere-se a diferença entre as estruturas de 1 e 2 camadas. As estruturas de 1 camada apresentam um comportamento mais susceptível as distorções ditrigonais do que as de 2 camada. Possivelmente esse comportamento reflete a persistência estrutural em conservar a simetria da célula dupla, o que faz com que as duas folhas tetraédricas da célula unitária sejam mais “resistentes” do que a única existente na estrutura de 1 camada.

A despeito das particularidades discutidas, as estruturas trioctaédricas são ordens de grandeza menos deformáveis que as estruturas dioctaédricas. Os ângulos de ditrigonalização apresentados na Figura 5.36 confirmam essa afirmação. Assim como ocorrido na análise dos comprimentos de ligação, as estruturas dioctaédricas carregam os efeitos estruturais ocasionados pela vacância octaédrica. Esta recebe o trabalho deformacional, mas devido aos vínculos do plano apical, gera deformações também na folha tetraédrica. Em conjunto, a análise dos comprimentos de ligação e dos ângulos de ditrigonalização caracterizam bem o comportamento estrutural das estruturas submetidas à pressão.

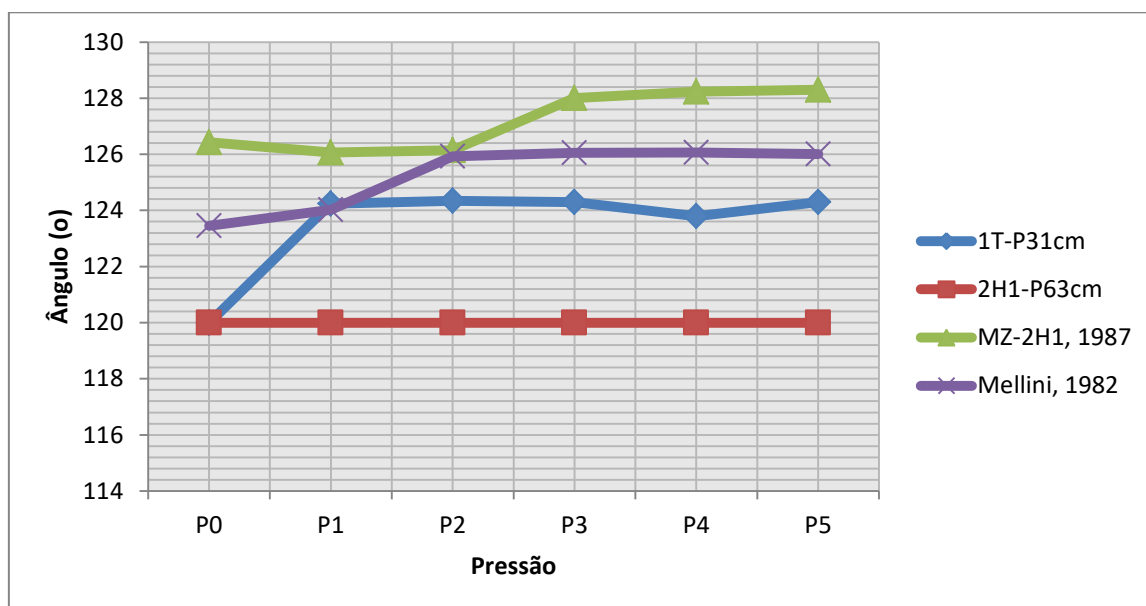


Figura 5.35 – Evolução compressional do ângulo de ditrigonalização nas estruturas trioctaédricas teóricas e experimentais.

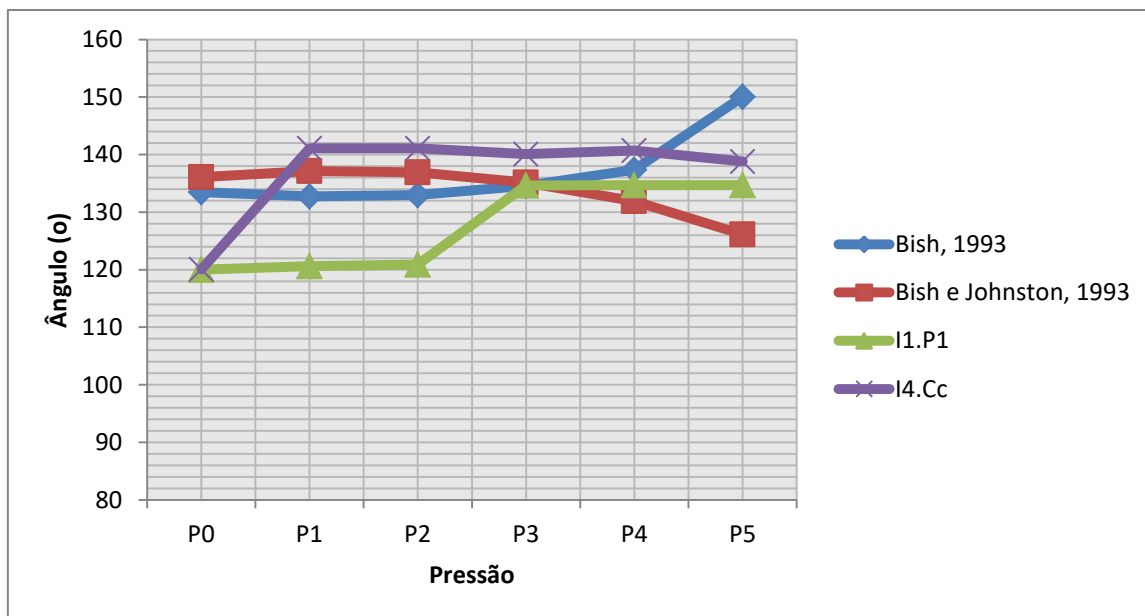


Figura 5.36 – Evolução compressional do ângulo de ditrigonalização nas estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.

O ponto restante mencionado refere-se à reorientação protônica com a evolução da pressão de confinamento. Diferencia-se nessa análise entre estruturas dioctaédricas e trioctaédricas e também entre o grupo OH intercamada e o grupo OH apical.

As Figura 5.37 e Figura 5.38 mostram o perfil comportamento dos grupos OH intercamada e intracamada (apical), respectivamente, para as estruturas trioctaédricas. Nota-se que somente as estruturas trigonal de 1 camada e hexagonal de 2 camadas, nas suas formas teóricas e experimentais, são relacionadas nesta etapa. Percebe-se pela figuras que o comportamento dos grupos OH é bastante homogêneo durante toda a faixa compressional, tendo o ângulo de caimento, situado em 85° e -90° , constante em todas as estruturas relaxadas. Pelas análises anteriores sabe-se que existe uma diminuição da dimensão da célula unitária, bem como uma contração da configuração atômica da estrutura. No entanto, esses efeitos não criam um ambiente químico suficientemente diferente para alterar a disposição das ligações de hidrogênio, responsáveis pela estabilização do empilhamento de camadas. Da mesma maneira, a progressão da ditrigonalização da camada tetraédrica não afeta o posicionamento do grupo OH apical, gerando somente um encurtamento no comprimento dessa ligação.

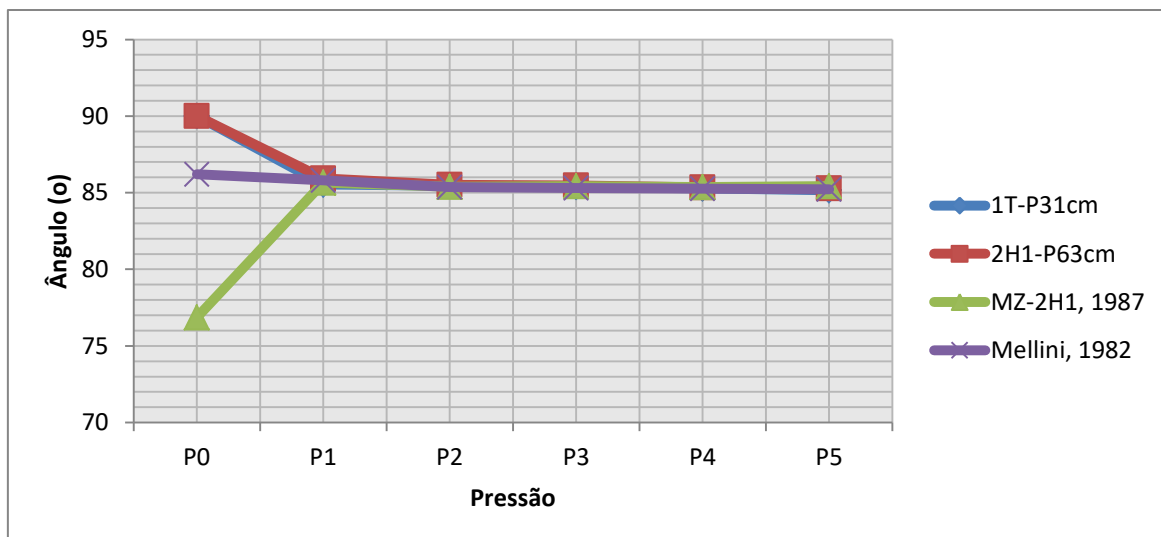


Figura 5.37 – Evolução compressional do ângulo dos grupos OH intercarnada nas estruturas trioctaédricas teóricas e experimentais.

Por fim, analisasse o comportamento dos grupos OH nas estruturas dioctaédricas. Nota-se que somente as variedades politípicas caulinita e dickita, teórica e experimental, são consideradas nesta etapa. Os gráficos de evolução compressional dos ângulos dos grupos OH é apresentado na Figura 5.39 e Figura 5.40.

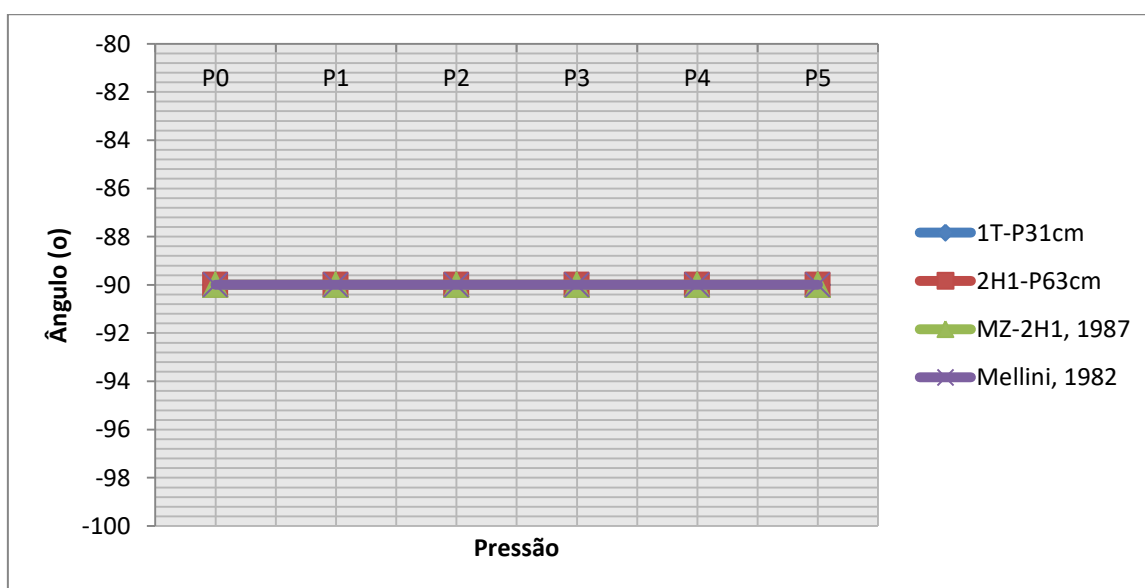


Figura 5.38 – Evolução compressional do ângulo dos grupos OH intracamada nas estruturas trioctaédricas teóricas e experimentais.

Neste ponto deve-se relembrar a discussão sobre os ângulos da célula unitária e a análise feita sobre a Figura 5.24. Nela mostra-se que com a evolução do confinamento os ângulos dos grupos OH intercarnadas caíam, horizontalizando as entidades. O comportamento só era observado nas estruturas dioctaédricas de 1 camada. Na Figura 5.39 a análise é parcialmente confirmada, uma vez que a estrutura teórica 1.1 não segue a descrição

acima. O comportamento de pistão do deslizamento das camadas, influenciado pela corrugação do plano siloxano, deve ser investigada com estudo de dinâmica molecular com temperatura e pressão constantes para confirmar a sugestão interpretativa. Tal estudo não foi realizado nesta tese.

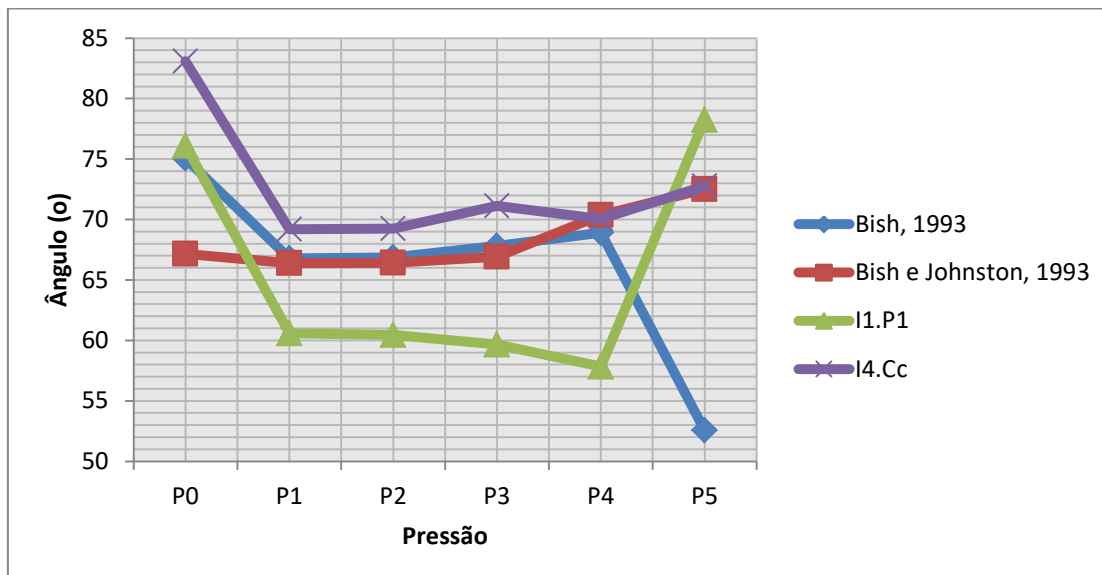


Figura 5.39 – Evolução compressional do ângulo dos grupos OH intercamada nas estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.

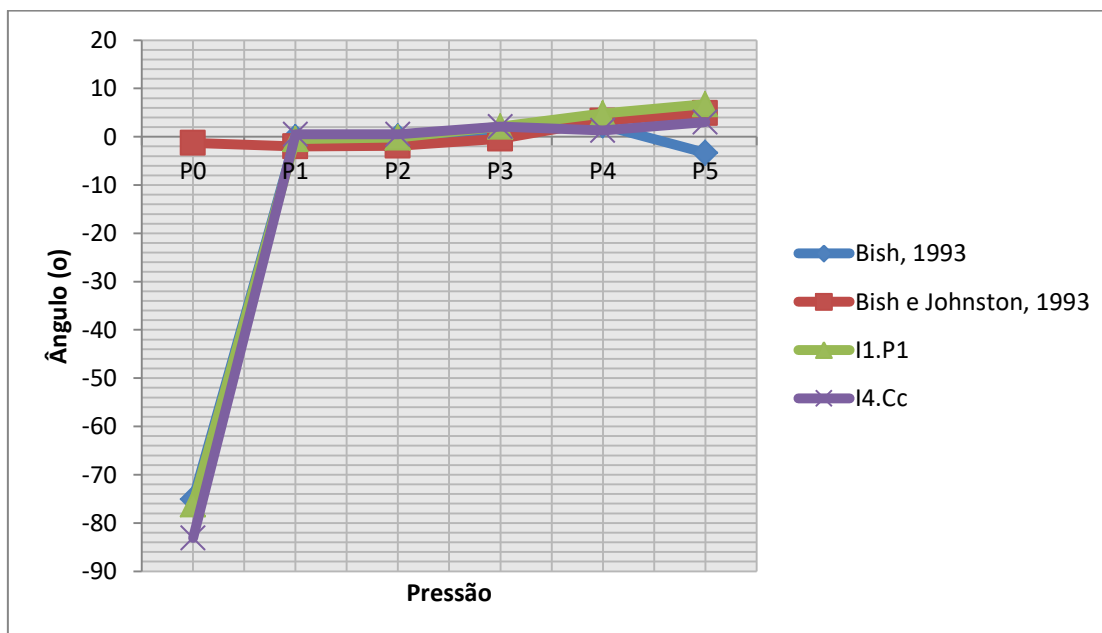


Figura 5.40 – Evolução compressional do ângulo dos grupos OH intracamada nas estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.

Conforme relatado na literatura (e.g., Bish, 1993), os ângulos dos grupos OH intracamadas tornam-se horizontalizados com o confinamento. Adicionalmente, os grupos OH tendem a manter a célula unitária com a simetria C1, uma vez que se orientam na mesma direção.

Essa discussão foi feita em momentos passados na literatura e, aparentemente, a estrutura C1 é preferencial sobre a P1.

5.3 Análise mecânica e elástica dos politipos experimentais e teóricos

Posteriormente as análises geométricas, foram realizados estudos sobre o comportamento mecânico das estruturas trioctaédricas e dioctaédricas. O modulo volumétrico foi derivado das equações de estado de Birch-Murnaghan e Vinet. Para a construção da curva de energia, utilizou-se a energia de rede das estruturas deformadas sob condição de pressão constante, estratégia que será discutida mais a frente. Essa abordagem difere do modus operandum tradicional de avaliação das equações de estado uma vez que existiu relaxação das posições atômicas para cada volume trabalhado. Conforme já mencionado, a relaxação das posições atômicas, chamada frequentemente de deformação interna, proporciona uma renormalização dos parâmetros da EOS (Oganov et al, 2002).

Ainda assim os cálculos foram feitos e os parâmetros de equilíbrio para as estruturas trioctaédricas são apresentados na Figura 5.41 e as curvas de energia na Figura 5.42. Note-se que os gráficos reúnem as estruturas experimentais e teóricas e a variável extensiva, *volume*, sendo os valores representados em relação ao número de formulas estruturais presente no cristal. Por fim, os valores do modulo volumétrico apresentados referem-se aos obtidos da equação de estado de Birch-Murnaghan, já que os valores obtidos por meio das equações de Vinet e Logaritma foram muito próximos aos expostos aqui.

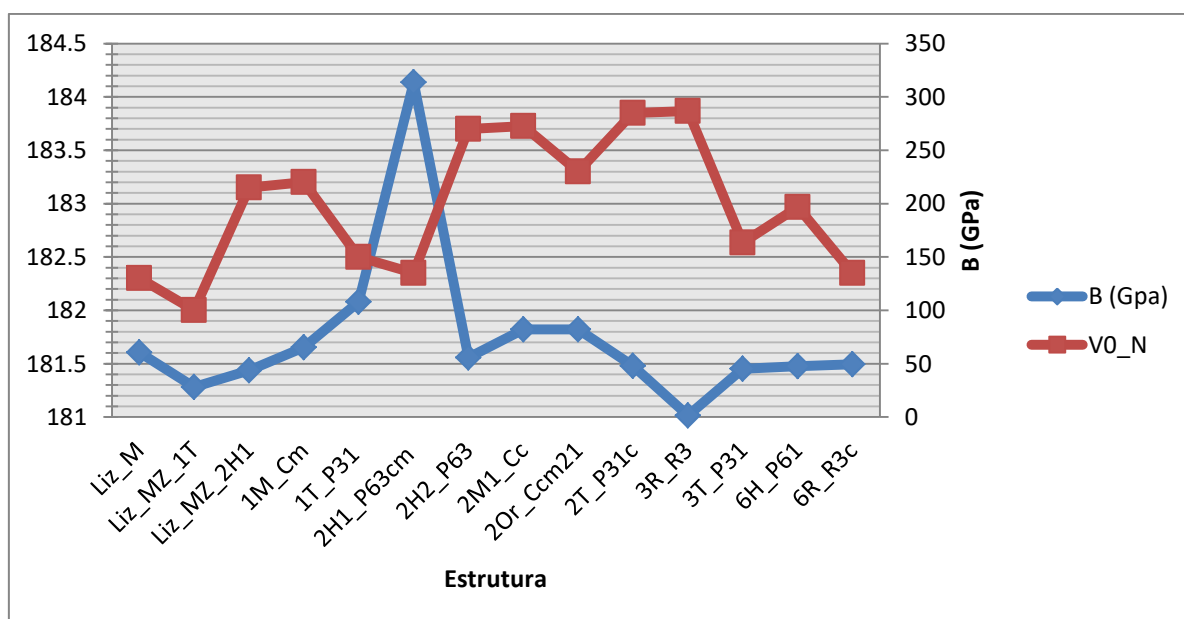


Figura 5.41 – Módulo volumétrico e volume de equilíbrio das diferentes estruturas trioctaédricas obtidos pelo ajuste da equação de estado.

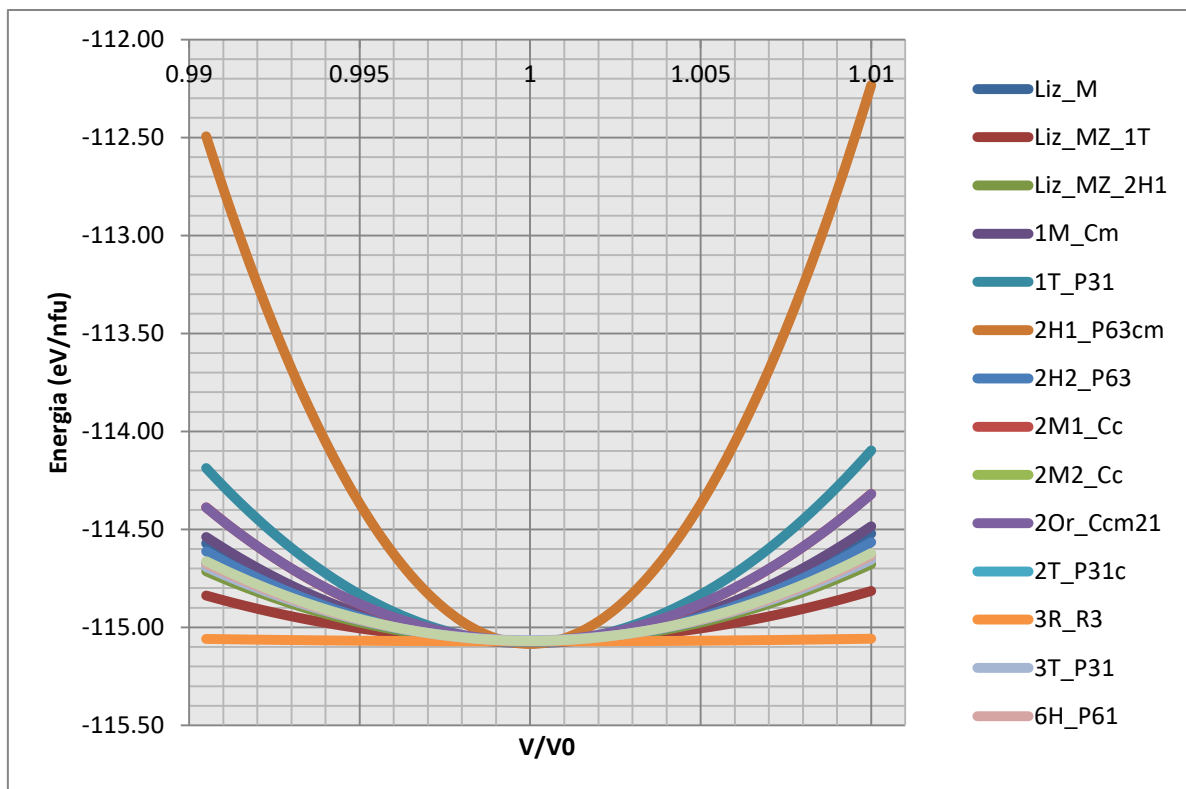


Figura 5.42 – Curvas de energia vs volume a partir do ajuste da equação de estado das estruturas trioctaédricas.

Os volumes de equilíbrio para as estruturas diferem dos volumes experimentais da célula unitária apresentados em diversos trabalhos (e.g., Hilairet et al, 2006; Gregorkiewicz et al, 1996) mas são suficientemente próximos ($\sim 179\text{\AA}^3$). O modulo volumétrico tem comportamento bastante errático entre os diferentes politipos e estruturas experimentais. Considerando os valores experimentais de 57Gpa (Mellini e Zanazzi, 1989) e 62.03Gpa (Hilairet et al, 2006), somente as estruturas teóricas 1T-P31, 3R-R3 e 2H1-P63cm diferem significativamente das medições. Infelizmente as estruturas 1T-P31 e 2H1-P63cm são os correspondentes teóricos das estruturas experimentais conhecidas. Deve-se ainda adicionar a contribuição da temperatura a energia livre da estrutura, o que pode ser feito por meio do cálculo espectro vibracional. O efeito da deformação interna deve ser determinante também nesses valores, uma vez todas as estruturas utilizadas tiveram seus graus de liberdade internos relaxados.

A interpolação de Birch-Murnaghan foi também feita para cada condição de pressão pressupondo uma deformação uniforme. Assim, cada uma das estruturas trioctaédricas teve os seus eixos cristalográficos esticados e comprimidos por fatores fixos variando entre 0.85 e 1.15. Para cada estrutura gerada calculou-se o volume gerado e a energia da configuração. A Figura 5.43 representa os resultados obtidos para a estrutura 1T-P31m.

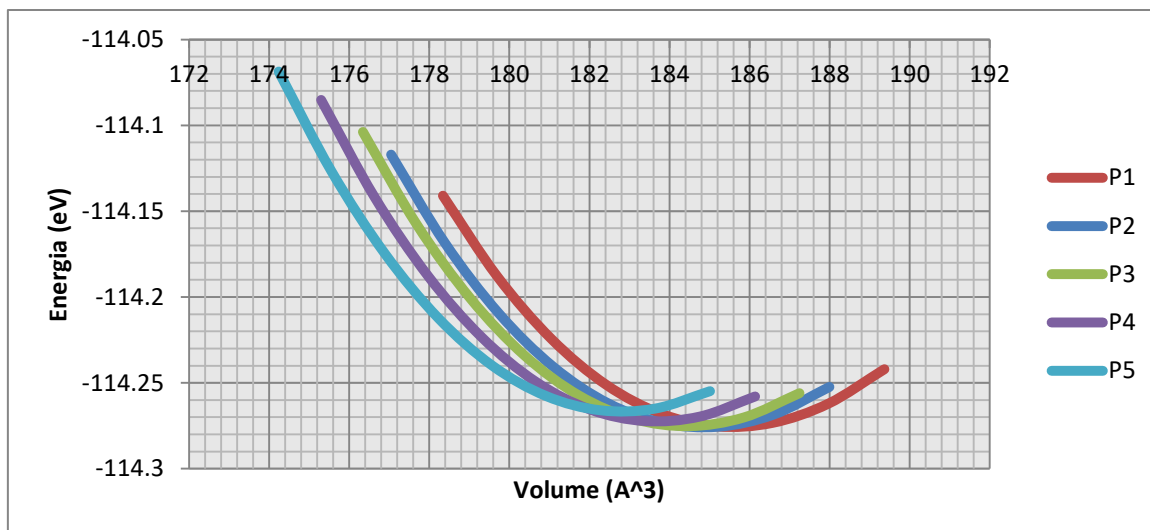


Figura 5.43 – Perfil de energia, para varias condições de pressão confinante, da estrutura 1T-P31m construído a partir da contração/expansão uniforme da célula unitária.

A interpolação de Birch-Murnaghan de terceira ordem foi realizada estabelecendo que o derivativo do módulo volumétrico com relação à pressão seja igual a 4. Conforme discutido por Oganov (2002) essa condição representa estrutura que não possuem graus de liberdade internos o que não é o caso das estruturas testadas. No entanto testes realizados pelo autor desta tese indicaram que a flexibilização desse derivativo na equação de terceira ordem proporciona resultados sem qualquer significado físico. Esse ponto é um indicativo mais profundo sobre a física dessa classe de estrutura que podem se comportar como grandes unidades rígidas que redistribuem os graus de liberdade de uma maneira peculiar dentro da célula unitária (Dove, 1997). Os resultados para o modulo volumétrico obtidos na interpolação são colocados na Figura 5.44.

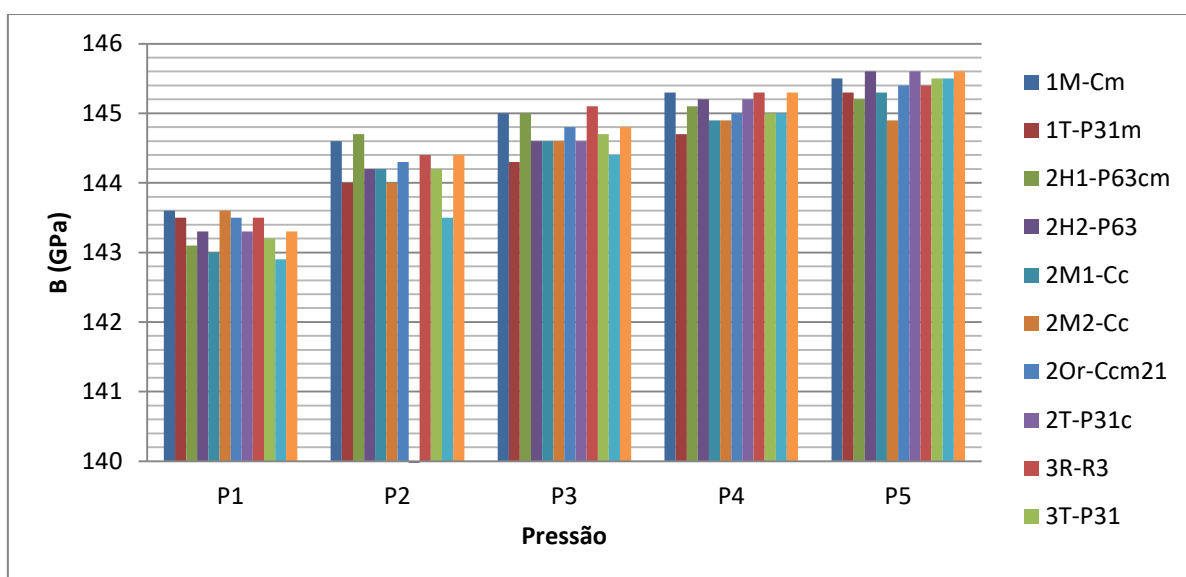


Figura 5.44 – Modulo volumétrico das estruturas trioctaédricas para as varias condições de confinamento obtidos pela interpolação de Birch-Murnaghan.

Sabe-se experimentalmente que existe anisotropia das compressibilidades no plano das camadas em relação à compressibilidade ao longo do eixo de empilhamento. Em geral, a primeira quantidade é três vezes maior que a segunda. Todas as equações de estado utilizadas até aqui pressupõem compressão uniforme, o que obviamente não é o caso para as estruturas trioctaédricas. Ainda assim, os valores derivados das equações de estado apresentam certa razoabilidade. O mesmo não pode ser dito sobre os valores obtidos para as estruturas dioctaédricas.

A Tabela 5.13 apresenta os valores derivados da equação de estado de Birch-Murnaghan para as estruturas dioctaédricas, teóricas e experimentais. Chama-se a atenção que valores semelhantes foram encontrados segundo as equações de Vinet e Logarítmica.

Tabela 5.13 – Parâmetros da equação de estado obtidos para as estruturas dioctaédricas.

	nfu	E0 (eV)	E0/nfu (eV)	V0 (Å ³)	V0/nfu (Å ³)	B (Gpa)	BP
caulinita (Bish, 1993)	1	-81.3815	-81.3815	339.4	339.4	0.5	4
dickita (Bish e Johnston, 1993)	2	-162.7632	-81.3816	685.1	342.55	0.2	4
nacrita (Zhukhlistov, 2008)	2	-162.7636	-81.3818	703.2	351.6	0.1	4
I1_P1	1	-81.3809	-81.3809	342.7	342.7	0.3	4
I4_Cc	1	-162.7618	-162.7618	673.6	673.6	0.4	4

Nota-se que os valores dos módulos volumétricos são ordens de grandeza diferentes dos valores experimentais. Tal diferença é possivelmente causada pelo perfil compressional peculiar dessas estruturas, condicionado pela vacância octaédrica. Como discutido, ela absorve parte dos efeitos da pressão de confinamento alterando o comportamento esperado de estruturas fechadas. A deformação interna, com sua capacidade de reorientar os poliedros tetraédricos deve gerar distorções significativas. Uma vez que os volumes e energias utilizados na equação de estado são obtidos da relaxação sob pressão constante, a deformação interna deve ser a responsável, pelo menos em parte, pela suavização do módulo volumétrico.

A partir dos cálculos de constantes elásticas de monocristais pode-se derivar o módulo volumétrico, B , e compressibilidade, k , ao longo de direções cristalográficas. Usando a aproximação de Voigt (deformação uniforme), a expressão para o módulo volumétrico fica:

$$B = \frac{1}{9} \sum_{i,j}^3 C_{ij} \quad (5.1)$$

e o módulo de cisalhamento pode ser calculado como

$$G = \frac{1}{15} (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{1}{15} (C_{12} + C_{23} + C_{13}) + \frac{1}{5} (C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (5.2)$$

onde C_{ij} são as constantes elásticas do tensor de rigidez.

O modulo volumétrico pode ser escrito ainda como a soma dos inversos das compressibilidades lineares ao longo de direções arbitrárias no cristal. No caso da classe trigonal, a compressibilidade ao longo, e $k_{||} = \left(-\frac{1}{c} \frac{dc}{dP}\right)_{P=0}$, e normal, $k_{\perp} = \left(-\frac{1}{a_0} \frac{da}{dP}\right)_{P=0}$, em relação ao eixo-c são escritas como

$$k_{||} = \frac{(C_{11} + C_{12} - 2C_{13})}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2} \quad (5.3)$$

$$k_{\perp} = \frac{(C_{33} - C_{13})}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2} \quad (5.4)$$

e a compressibilidade total é dada por $k = k_{||} + 2k_{\perp}$, dando um modulo volumétrico total igual a

$$B = \frac{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2}{(C_{11} + C_{12}) + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (5.5)$$

Foram calculadas as constantes elásticas das estruturas trioctaédricas experimentais e teóricas durante a evolução da condição de confinamento. A Figura 5.45 apresentam as constantes elásticas das variedades 1T e 2H1, teóricas e experimentais. A Figura 5.46 apresenta somente os valores de constantes elásticas para a variedade 1T. Para todas as estruturas, os modos de vibração no ponto Γ foram calculados sendo que não foram observadas frequências negativas. A despeito disto percebe-se a existência, em vários intervalos de pressão a existência de constantes elásticas com valores negativos, indicando um amolecimento mecânico instável.

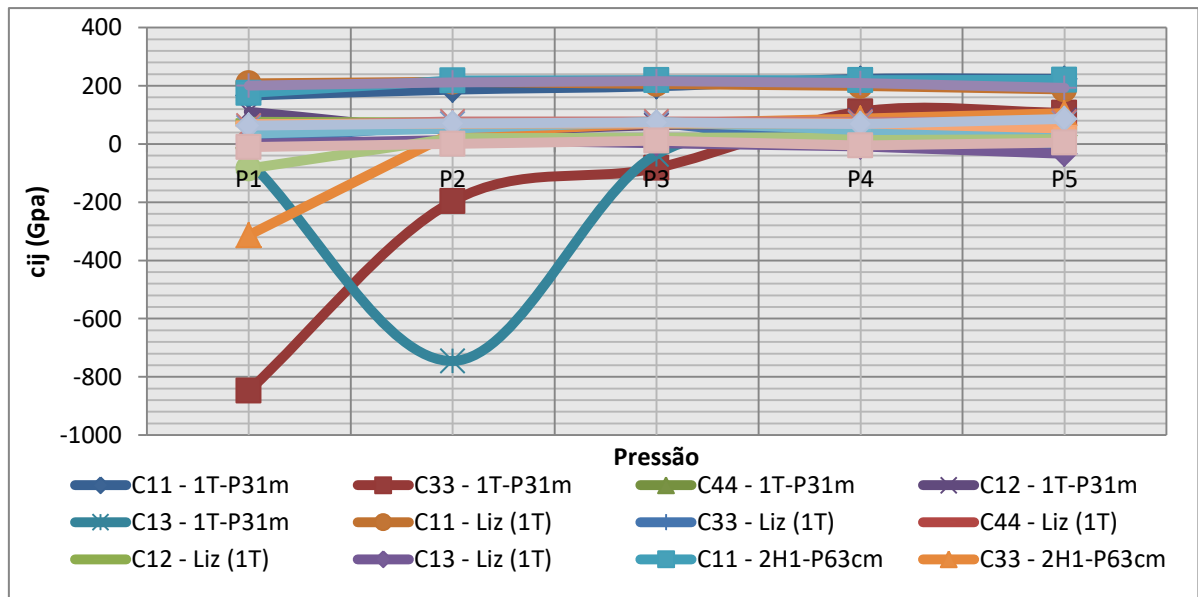


Figura 5.45 – Constante de rigidez independentes para a variedades trioctaédricas 1T e 2H1, teóricas e experimentais.

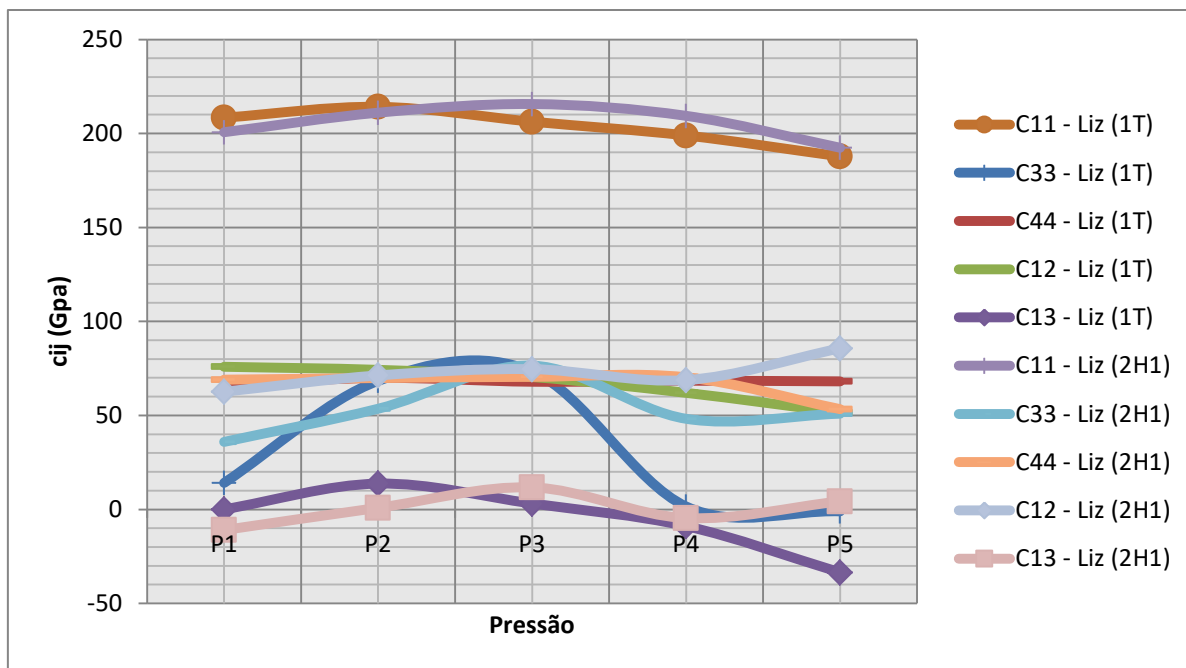


Figura 5.46 – Constante de rigidez independentes para a variedade trioctaédrica 1T, teóricas e experimentais.

Na Tabela 5.14 são apresentadas as compressibilidades linear, calculadas segundo a metodologia discutida acima, e o modulo volumétrico derivado das mesmas para cada ponto do caminho compressional.

Tabela 5.14 – Compressibilidade linear ao longo do caminho compressional para as estruturas trioctaédricas.

		1T-P31m	Liz-Mellini(1982)	2H1-P63cm	Liz-MZ 2H1 (1987)
P1	$k_{\perp}$	-0.00163	0.07073	-0.00458	0.03093
	$k_{ }$	0.00327	0.00350	0.00258	0.00509
	B	100000.00	6.90	-151.76	14.94
P2	$k_{\perp}$	-0.00149	0.01349	0.02359	0.01856
	$k_{ }$	-0.00047	0.00282	0.00181	0.00349
	B	-289.86	33.56	20.41	24.63
P3	$k_{\perp}$	-0.01380	0.01333	0.01262	0.01217
	$k_{ }$	0.00193	0.00346	0.00246	0.00295
	B	-38.96	33.20	36.12	36.65
P4	$k_{\perp}$	0.00777	1.08765	0.01012	0.02148
	$k_{ }$	0.00263	0.04084	0.00258	0.00395
	B	55.04	0.45	43.80	21.32
P5	$k_{\perp}$	0.00798	-0.12317	0.00824	0.01907
	$k_{ }$	0.00254	-0.01306	0.00271	0.00330
	B	54.05	-3.86	52.12	24.13

As constantes elásticas das estruturas dioctaédricas de 1 camada, teórica e experimental, também foram calculadas e são apresentadas na Figura 5.47.

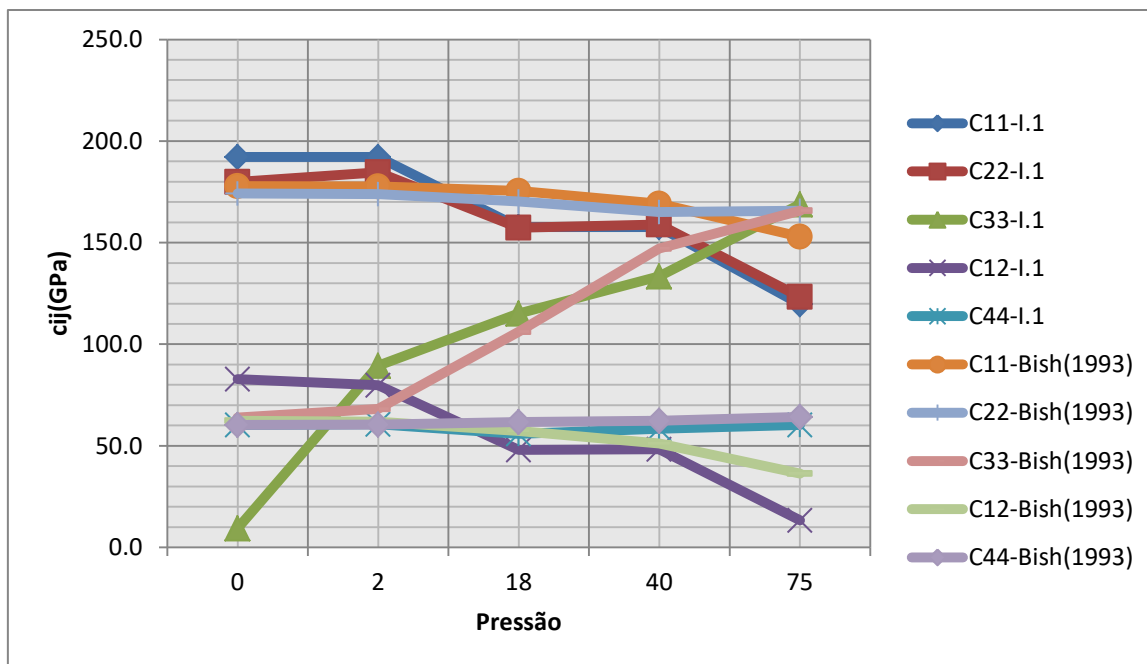


Figura 5.47 – Constante elásticas das estruturas trioctaédricas, teórica e experimental, de 1 camada.

5.4 Aplicabilidade dos cálculos de primeiros princípios na resolução de estruturas

Durante todas as análises feitas até aqui se utilizou como estruturas experimentais cristais refinados a partir de dados de difração de raios-X e nêutrons. Mais especificamente, a utilização de procedimentos de minimização dos quadrados dos resíduos, e.g., Rietveld, tem sido considerada a via central em etapas de determinação estrutural de minerais. A técnica tem inúmeras limitações relacionadas tanto ao modelo físico que embasa sua equação de intensidades de espalhamento quando a questões experimentais, como orientação preferencial da amostra e absorção/microabsorção. Propõe-se então a possibilidade de se utilizar cálculos de primeiros princípios como um “ajustador” dessas metodologias, permitindo que vários efeitos não computados até então sejam inseridos na narrativa.

Para a exemplificação da proposta utilizou-se as estruturas trioctaédricas de 1 camada, experimentais e teóricas, em sua formulação original, P0, e submetidas a relaxação sob 0kbar (P1) real. O perfil completo pode ser visto na Figura 5.49, mas a discussão será feita sobre a Figura 5.48.

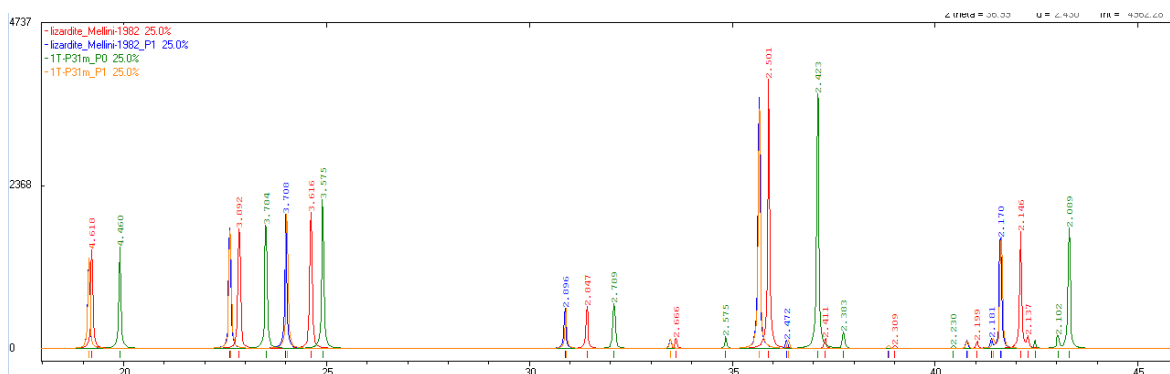


Figura 5.48 – Deslocamento das raiais de difração por adequação configuracional oriunda da relaxação da célula. Linha vermelha: estrutura Mellini (1982); linha azul: estrutura Mellini (1982) relaxada; linha verde: estrutura 1T-P31m; linha laranja: estrutura 1T-P31m relaxada.

Ainda que exista um afastamento entre o perfil das estruturas pré-relaxação (linhas vermelha e verde) percebe-se uma sobreposição dos espectros derivados das estruturas relaxadas (linhas azul e laranja).

Esse resultado é animador uma vez que mostra que, mesmo para cálculos de relaxação que desconsideram o efeito da temperatura e não possuem um significado mecânico estatístico, a configuração atômica gerada é suficientemente realista para reproduzir espectros de difração. De maneira geral, os cálculos de primeiros princípios podem ser utilizados em conjunção de qualquer técnica experimental compatível como promotor de acurácia e validador de resultados.

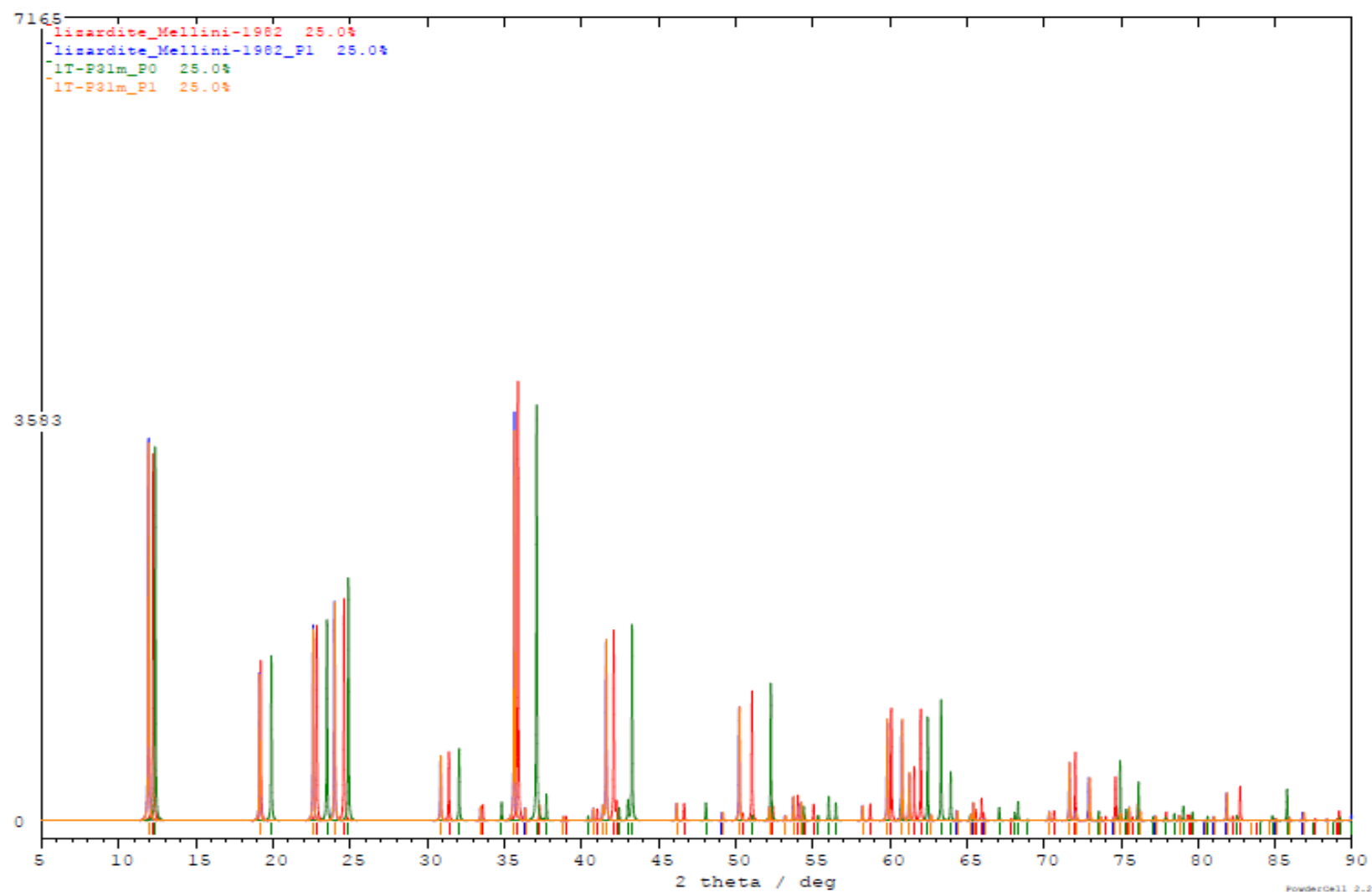


Figura 5.49 – Padrão de difração das variedades 1T, experimental e teórico, originais e após relaxação à pressão ambiente. Linha vermelha: estrutura Mellini (1982); linha azul: estrutura Mellini (1982) relaxada; linha verde: estrutura 1T-P31m; linha laranja: estrutura 1T-P31m relaxada.

5.5 Termodinâmica e campo de estabilidade dos politipos experimentais e teóricos

O cálculo autoconsistente das energias de rede dos sistemas foi realizado nos softwares QE (resultado em Rydberg) e Vasp (resultado em eV). Os valores apresentados em todas as tabelas a seguir são dados por unidade de formula base, sendo que diferentes classes mineralógicas (trioctaédrica e dioctaédrica) contém diferentes quantidades dessa grandeza. O valor de corte da energia cinética ($\frac{\hbar^2}{2m_e}|G + k|^2$) para os cálculos foram de 900eV e 66Ry, no Vasp e QE respectivamente. As malhas de pontos-k utilizadas em cada caso dependem das dimensões das células unitárias. Os demais parâmetros de cálculo, e.g., pseudopotenciais, spin, etc, foram explicitados na metodologia do trabalho. O autor chama a atenção uma última vez para a distinção de nomenclatura entre estruturas experimentais e teóricas, para os casos dos politipos trioctaédricos e dioctaédricos.

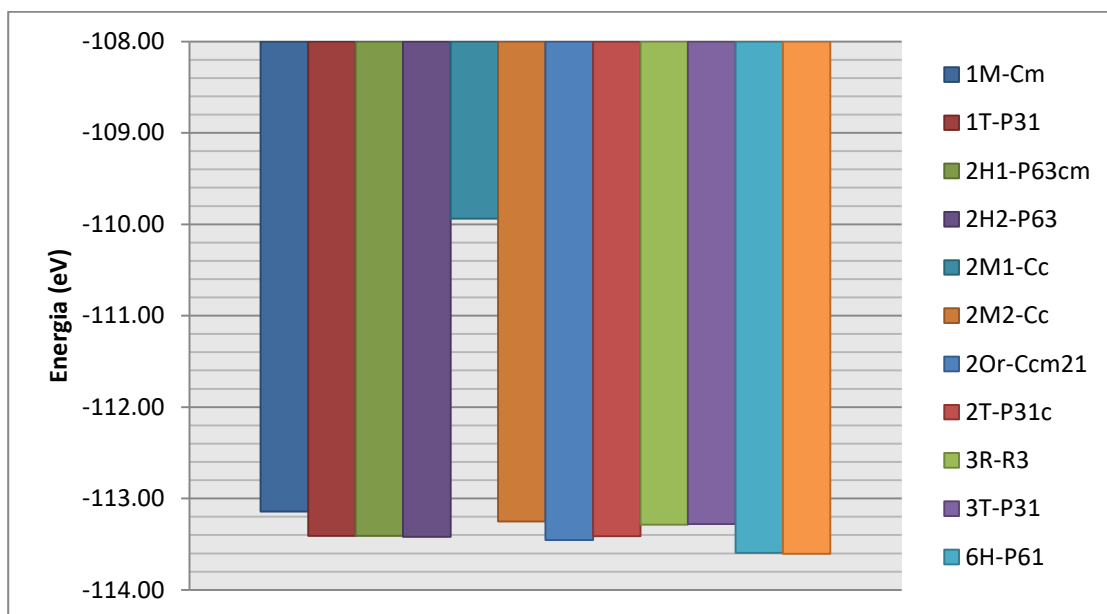


Figura 5.50 – Energias de rede estática das variedades trioctaédricas teóricas.

Para as estruturas teóricas, trioctaédricas e dioctaédricas, os valores de energia são preliminares já que a construção das variedades segue prerrogativas geométrica-estruturais. No caso das estruturas trioctaédricas, as coordenadas atômicas foram obtidas do trabalho de Bailey (1969) enquanto que, para as dioctaédricas teóricas, essas coordenadas foram derivadas por construção geométrica.

Observando a Figura 5.50 percebe-se que as estruturas trioctaédrica teórica mais estáveis, antes de qualquer otimização estrutural, são as constituídas de 6 camadas. Com exceção da estrutural 2M1Cc, a diferença de energia entre as estruturas situa-se na faixa de dezenas, até poucas centenas, de meV. Esses valores são baixos favorecendo a suposição de existência de mais de um politipo nos cenários geodinâmicos analisados nesta tese. Uma investigação desse tópico deve ser capaz de determinar as energias de ativação relacionadas às transições entre politipos. Supondo que a transição entre as fases seja de segunda ordem, conforme o critério de Landau, pode-se flexibilizar a exigência dessa energia de ativação e considerar uma transição contínua entre as fases. Nesta última parte, a contribuição térmica pode ser o diferenciador devido ao pequeno espaçamento energético dos sistemas.

O mesmo gráfico foi construído para as estruturas trioctaédricas experimentais e está apresentado na Figura 5.51.

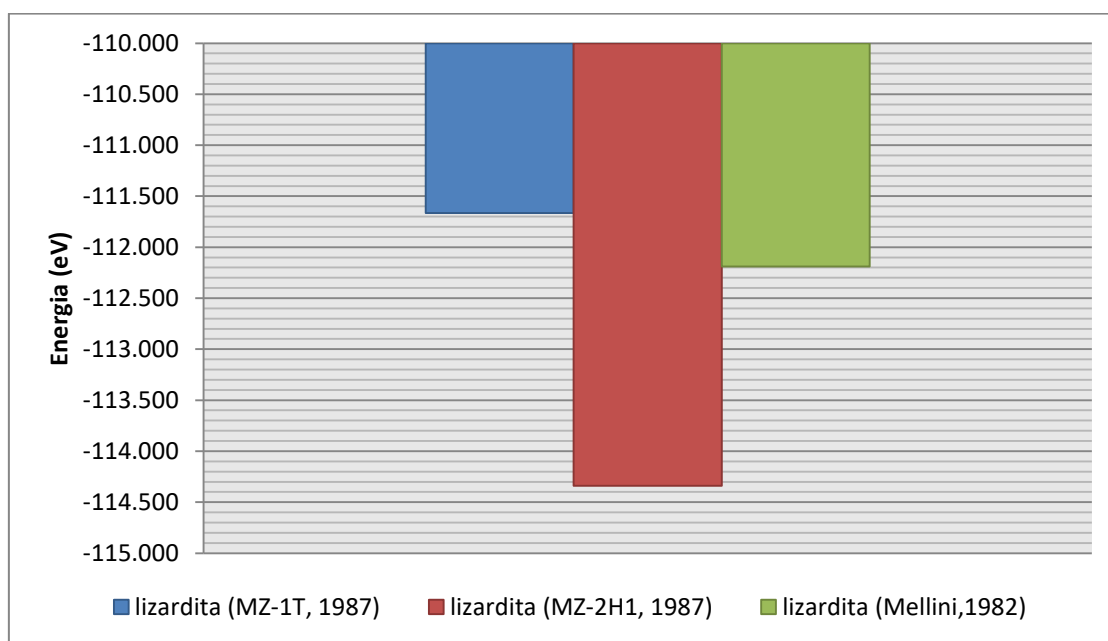


Figura 5.51 – Energias de rede estática das variedades trioctaédricas experimentais.

No caso das estruturas experimentais trioctaédricas, a proposta estrutural mais estável corresponde à variedade 2H1 da lizardita presente no trabalho de Mellini e Zannazi (1987). É notório que essa estrutura difira das demais por mais de 2eV, o que representa um desnível energético bastante relevante. Uma vez que a estratégia de resolução estrutural de todos os autores acima se baseia em experimentos de difração de raios-X ou nêutrons, percebe-se que existe espaço para a construção de uma metodologia mais fundamental para o problema. A possibilidade de se utilizar cálculos de primeiros princípios como

validador de estratégias teórico-experimentais (e.g., refinamento estrutural de Rietveld de dados de difração) é plausível. Uma vez que essas estratégias baseiam-se em formulações de minimizações dos resíduos quadráticos de funções objetivo, não existe muitas vezes um acoplamento correto entre a estrutura física da matéria e os parâmetros usados nos modelos. A combinação com estratégias *ab initio* serviria como um ajuste fino não só das posições atômicas e parâmetros cristalográficos, mas também vibracionais e de ordem de ocupação dos sítios atômicos.

Os dados de energia para as estruturas dioctaédricas são apresentados a seguir. A Figura 5.52 apresenta as estruturas I.1-P1, 1.4-Cc e II.2-Cc, sugeridas por Zvyagin (1961) Dornberger-Schiff e Durovic (1975^{a,b}) com representantes dos minerais caulinita, dickita e nacrita respectivamente. Já as Figura 5.53 e Figura 5.54 apresentam os dados de energia da rede estática para as estruturas experimentais da caulinita e dickita-nacrita, respectivamente.

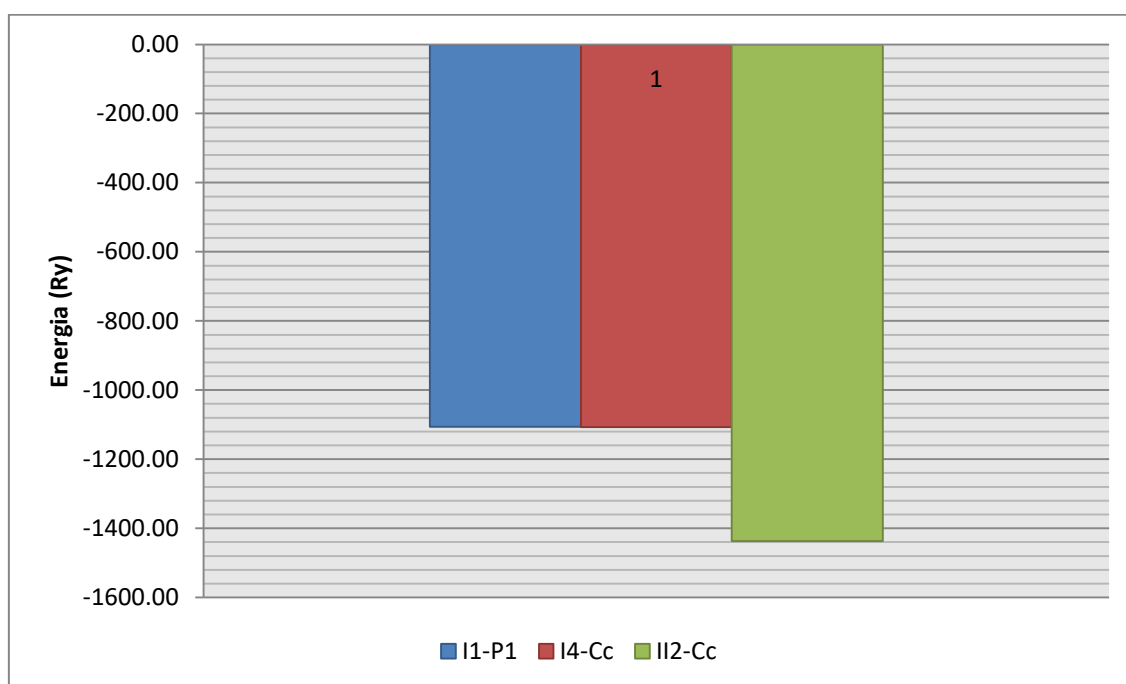


Figura 5.52 – Energias de rede estática das variedades dioctaédricas teóricas.

No caso das estruturas de 1 camada, a proposta estrutural mais provável é a sugerida por Bish (1993), sendo que ela difere das demais por mais de 100 meV. Já para as estruturas experimentais de 2 camadas, a fase mais estável a 0K corresponde a proposta por Bish e Johnston (1993). O ponto importante é que, utilizando as coordenadas e parâmetros de rede originais propostos pelos autores, a maior parte das estruturas de 2 camadas são energeticamente mais promissoras do que as de 1 camada. Tal observação contrasta com

a literatura da área que considera a dickita como forma metaestável em relação a caulinita (Fialips et al, 2003; Zotov et al, 1998).

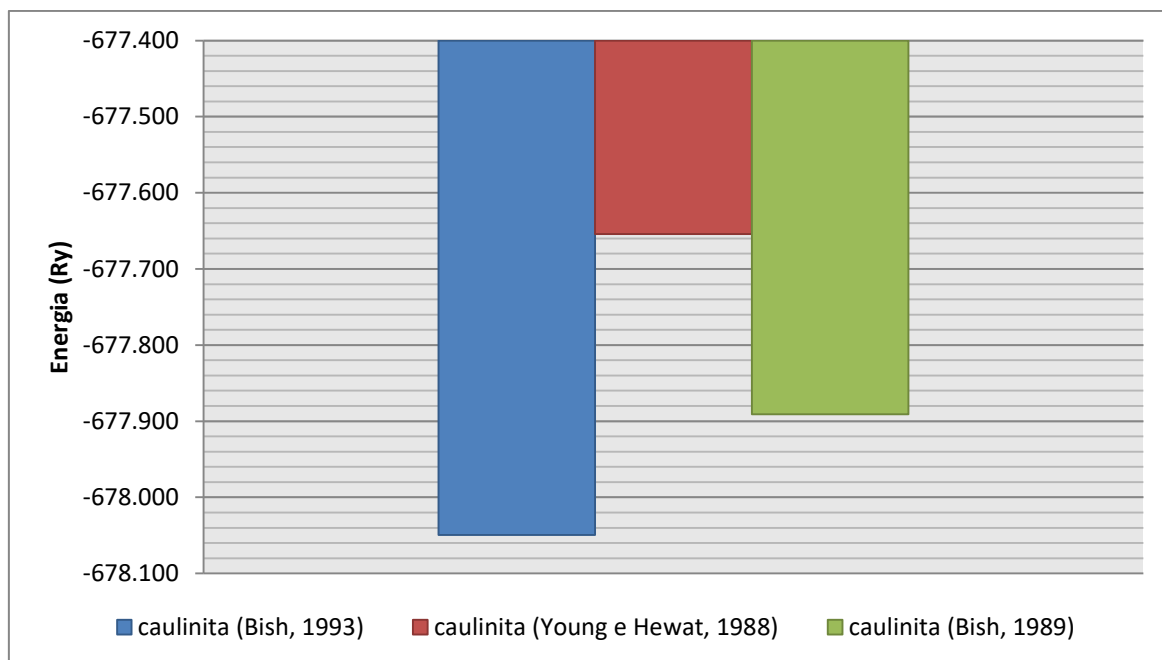


Figura 5.53 – Energias de rede estática das variedades dioctaédricas experimentais (caulim).



Figura 5.54 – Energias de rede estática das variedades dioctaédricas experimentais (dickita e nacrita).

As otimizações estruturais foram realizadas em sistemas submetidos à pressão constante, fazendo do volume uma variável dinâmica. O potencial termodinâmico relacionado a essa ocasião é a entalpia H , sendo numericamente dado como $H = E + PV$, onde E é a energia

da rede estática. Observando os gráficos de entalpia versus pressão é possível perceber como se a evolução dessas duas variáveis dinâmicas relacionam estados distintos das estruturas a partir da fixação da pressão e entropia do sistema.

A análise entálpica das estruturas deve ser feita sobre as definições da teoria de transição de fase. Sendo a entalpia dada como:

$$dH = T dS + VdP \quad (5.6)$$

as seguintes relações são válidas:

$$\left(\frac{dH}{dP}\right)_T = T \left(\frac{dS}{dP}\right)_T + V \quad (5.7)$$

$$\left(\frac{dH}{dV}\right)_T = T \left(\frac{dS}{dV}\right)_T + V \left(\frac{dP}{dV}\right)_T \quad (5.8)$$

Usando o “quadrado mágico” das relações de Maxwell:

G	P	H
T		S
A	V	U

tem-se para uma transição de segunda ordem a seguinte igualdade:

$$\left(\frac{dH}{dV}\right)_T = \left(\frac{dH}{dV}\right)_T - V \frac{d}{dV} \left(\frac{dF}{dV}\right)_T = T \left(\frac{dP}{dT}\right)_V + 2K_T \quad (5.9)$$

onde K_T é o modulo volumétrico isothermal.

Supondo uma transição de segunda ordem, onde V não é descontínuo na fronteira das fases, tem-se que observar uma descontinuidade no modulo volumétrico isothermal das estruturas. A condição de transição de fase deve ser marcada por $H_a = H_b$, onde o ponto (S, P) de transição no espaço de fase seja descontínuo nas quantidades $\frac{dP}{dV}$ e $\frac{dH}{dV}$. Assumindo ainda que:

$$H(P, T) = H(P, T_0) + \int_{T_0}^T T \frac{dS}{dT} dT \quad (5.10)$$

seja contínua, pode-se inferir o comportamento de $\left(\frac{dH}{dP}\right)_S$ e $\left(\frac{dH}{dV}\right)_S$ como suficientemente próximos de $\left(\frac{dH}{dP}\right)_T$ e $\left(\frac{dH}{dV}\right)_T$.

A exposição dos resultados será iniciada a partir das estruturas trioctaédricas teóricas, sendo os gráficos da entalpia e energia para cada estado compressional apresentados nas Figura 5.55 e Figura 5.56. O significado desses primeiros gráficos com os dados de entalpia

deve ser entendido como um comparativo entre os diferentes caminhos P (pressão) que as estruturas percorrem. Como em cada ponto das linhas à pressão é mantida constante, os sistemas tem o volume como variável dinâmica. Fisicamente isso implica que a célula unitária pode realizar (trabalho positivo) ou receber (trabalho negativo) sobre o ambiente externo o que, geometricamente, implica em sua expansão e compressão, respectivamente. Geodinamicamente, isso deve ser entendido como: dado um conjunto de estruturas submetidas a condições progressivas de pressão, o caminho termodinâmico percorrido por cada uma demonstra qual desses caminhos é energeticamente favorável. O gráfico de energia de rede, por outro lado tem significando completar: dado um conjunto de estruturas em equilíbrio de pressão com o ambiente externo, busca-se a estrutura energeticamente mais favorável. Essa distinção é importante para a análise de “fase densa preferencial” que será feita mais a frente.

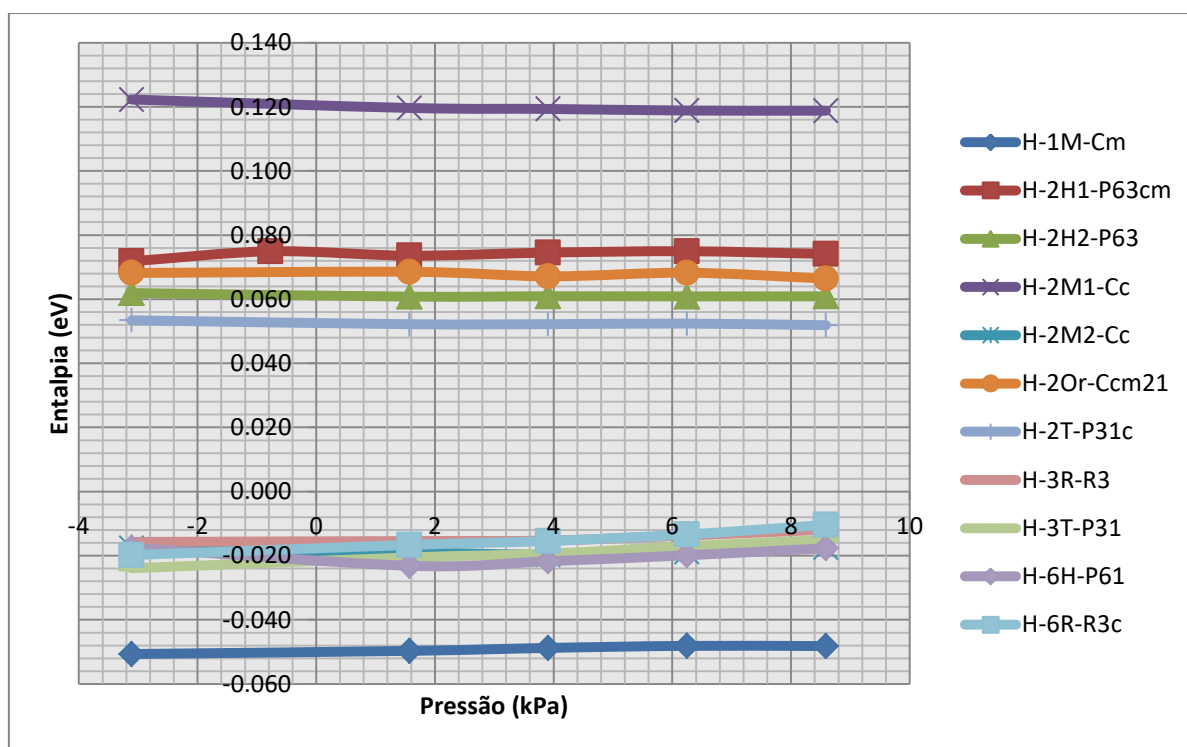


Figura 5.55 – Entalpia ao longo do caminho compressional para as estruturas trioctaédricas teóricas.

Para facilitar a visualização dos dados, nas Figura 5.55 e Figura 5.56 usou-se como fase referência a estrutura 1T-P31, sendo os valores de entalpia apresentados dados como (1T-P31- Fase x). Assim, valores positivos nos gráficos indicam que a estrutura possui entalpia – energia – mais negativa sendo, portanto, preferencial.

Pela Figura 5.55 nota-se que os processos compressionais mais favoráveis não são relacionados às fases tradicionalmente consideradas, 1T-P31m e 2H1-P63cm. Diversas

outras estruturas de duas camadas mostram-se mais favoráveis a realizar o caminho de aumento progressivo da pressão, que corresponde à evolução do processo de subducção. O valor de $\left(\frac{dH}{dP}\right)_T$ é constante durante toda a evolução compressional, suportando a ideia de uma transição de segunda ordem, e.g., com transição do volume molar contínua.

Já observando a Figura 5.56, que considera, estaticamente, uma situação de V (volume) constante, nota-se que a estrutura 1T-P31m é energeticamente preferencial. No entanto em algum ponto em $P > 10\text{kbar}$ (fácies xisto azul em situações clássicas de placas de subducção) a estrutura 2H1-P63cm inverte a situação, tornando-se preferencial. Para melhor compreender a possibilidade de transição de fase entre essas duas possibilidades estruturais, mais alguns gráficos serão apresentados.

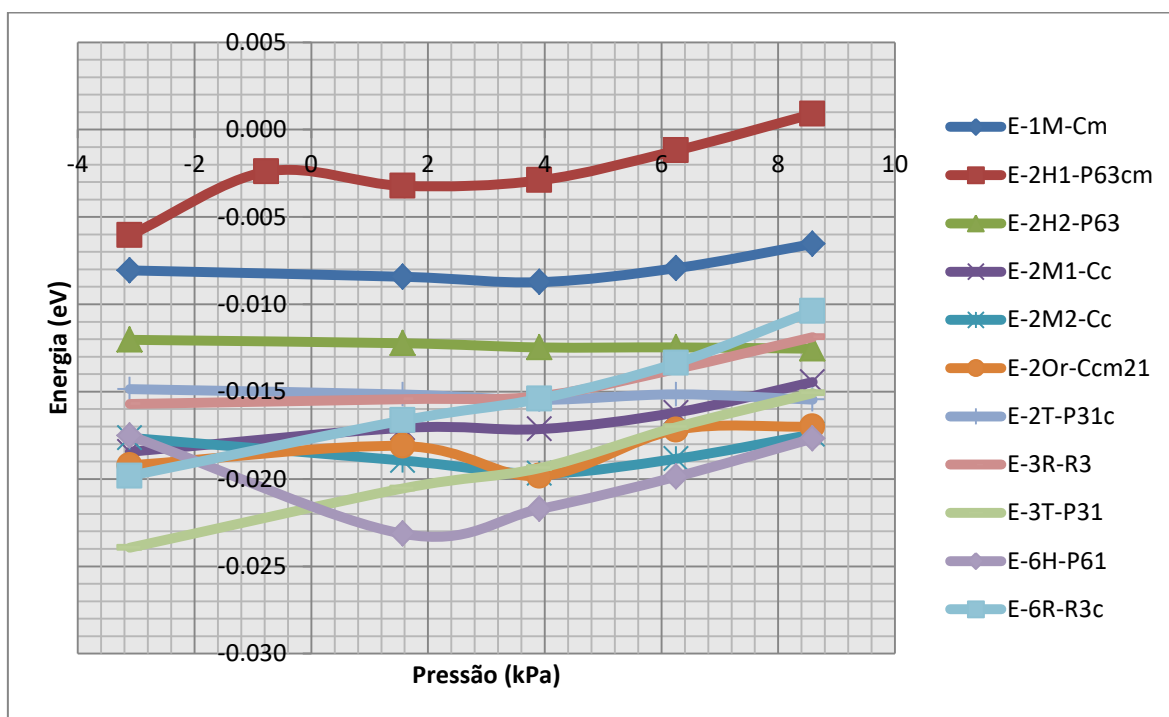


Figura 5.56 – Energia de rede nas pressões de trabalho para as estruturas trioctaédricas teóricas.

Considera-se que a transição de fase seja contínua, ou seja, por deslizamento progressivo das camadas da estrutura. O autor não vê necessidade de restringir a movimentos translacionais, sendo permitida, assim, rotação entre as camadas adjacentes. Sendo essa transição de fases de segunda ordem, não existe diferença finita entre o volume e energia livre das fases na pressão de transição, P_c .

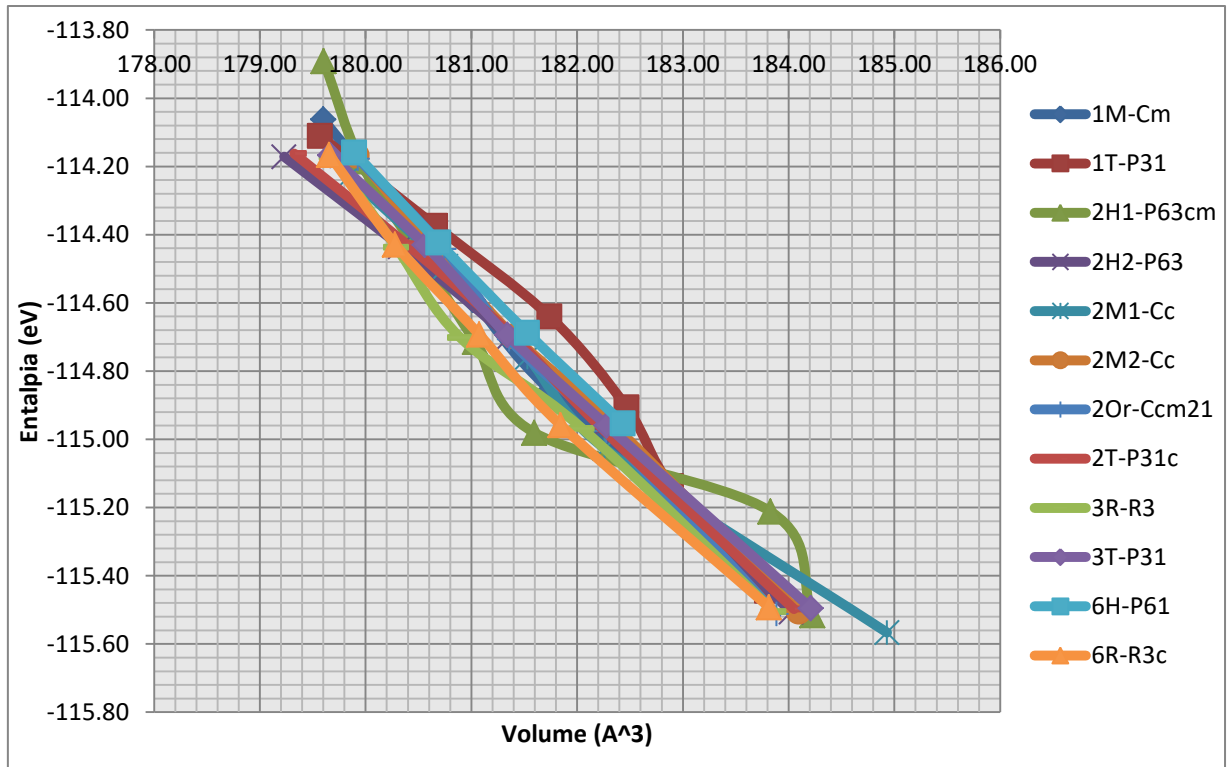


Figura 5.57 – Entalpia em função do volume comprimido para as estruturas trioctaédricas teóricas.

As linhas nas Figura 5.57 e Figura 5.58 apresentam o mesmo perfil, devido à relação termodinâmica entre as variáveis, mas devem ser lidas em sentidos diferentes. Enquanto na Figura 5.57 mostra-se que o cruzamento de linhas indica as transições entre fases energeticamente mais favoráveis, a cruzamento na Figura 5.58 indica o mecanismo preferencial de existência da fase densa. Este mecanismo está associado ao coeficiente

de Clayperon, obtido por meio da equação de Gibbs-Duhem $\left[\left(\frac{dp}{dt} \right) = \frac{Q_{12}}{T \Delta \rho} \right]$, onde

$\Delta \rho$ é a variação de densidade e Q_{12} o calor latente da transição. Retomando a Equação 5.9, as linhas H vs V das duas fases devem ter inclinações diferentes, o que é imediato já que essas linhas se cruzam. As transições causam um amolecimento localizado da estrutura, uma vez que nas pressões críticas $\left(\frac{dH}{dV} \right)_T^{final} < \left(\frac{dH}{dV} \right)_T^{inicial}$. Considerando a possibilidade de transição entre as variedades 1T-P31m e 2H1-P63cm, nota-se que ela deva ocorrer nos momentos iniciais do processo compressional, entre a faixa de pressão 4–8kbar. Geodinamicamente, essa faixa de pressão é associada unicamente a lizardita 1T, em profundidades rasas, invariavelmente, como ocasião da transformação do material básico-ultrabásico existente na placa oceânica.

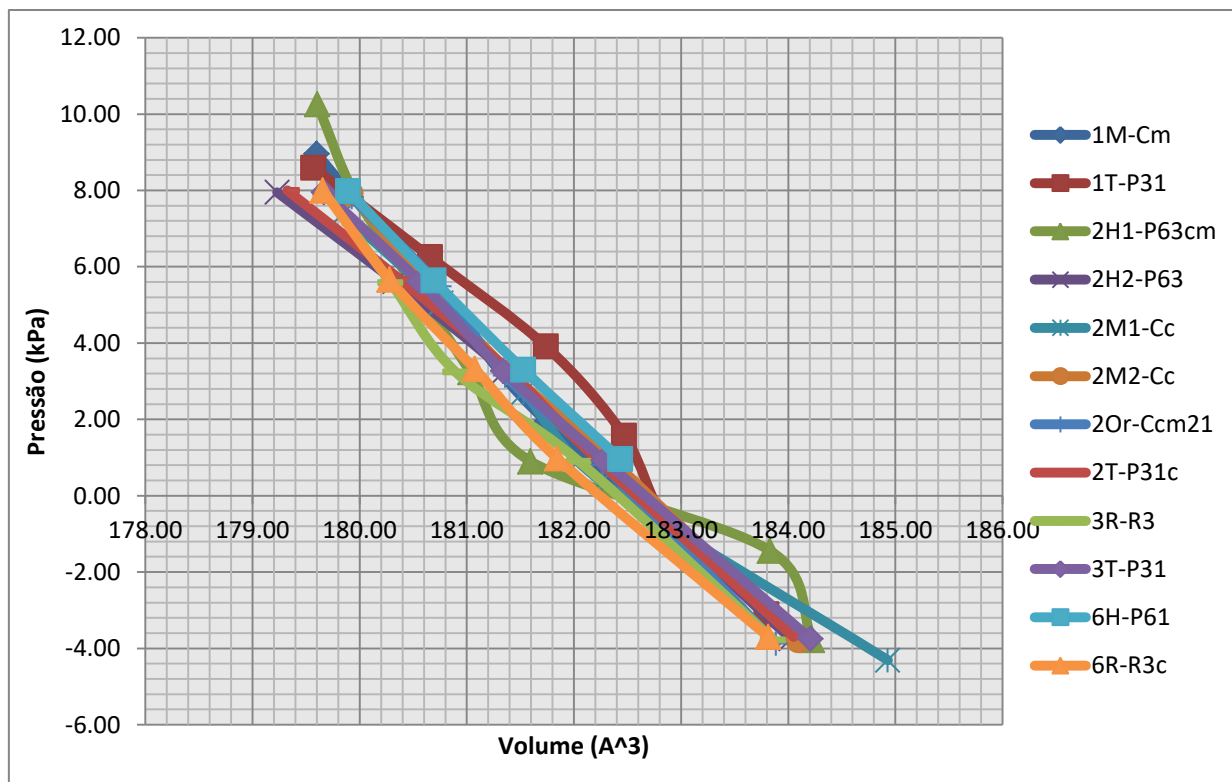


Figura 5.58 – Volume em função da pressão de confinamento para as estruturas trioctaédricas teóricas.

Como já estudado nas paginas anteriores, as propriedades mecânicas dessas duas variedades diferem com alguma significação. Os estudos, envolvendo o sistema geodinâmico em questão, consideram, usualmente, somente a transição entre a lizardita–1T e a antigorita – variedade modulada da estrutura planar da lizardita. O acréscimo dessa nova fase (2H1), com suas peculiaridades mecânicas, pode trazer novas interpretações sobre o comportamento reológico da placa, o relacionamento com a cunha mantélica e a ocorrência de sísmica de média profundidade sob a linha do arco magmático.

As mesmas formas gráficas foram construídas para os politipos trioctaédricos experimentais. Nas Figura 5.59 e Figura 5.60 o politipo de referência é a estrutura proposta por Mellini (1982) sendo os valores de energia e entalpia relativos aos encontrados para essa fase.

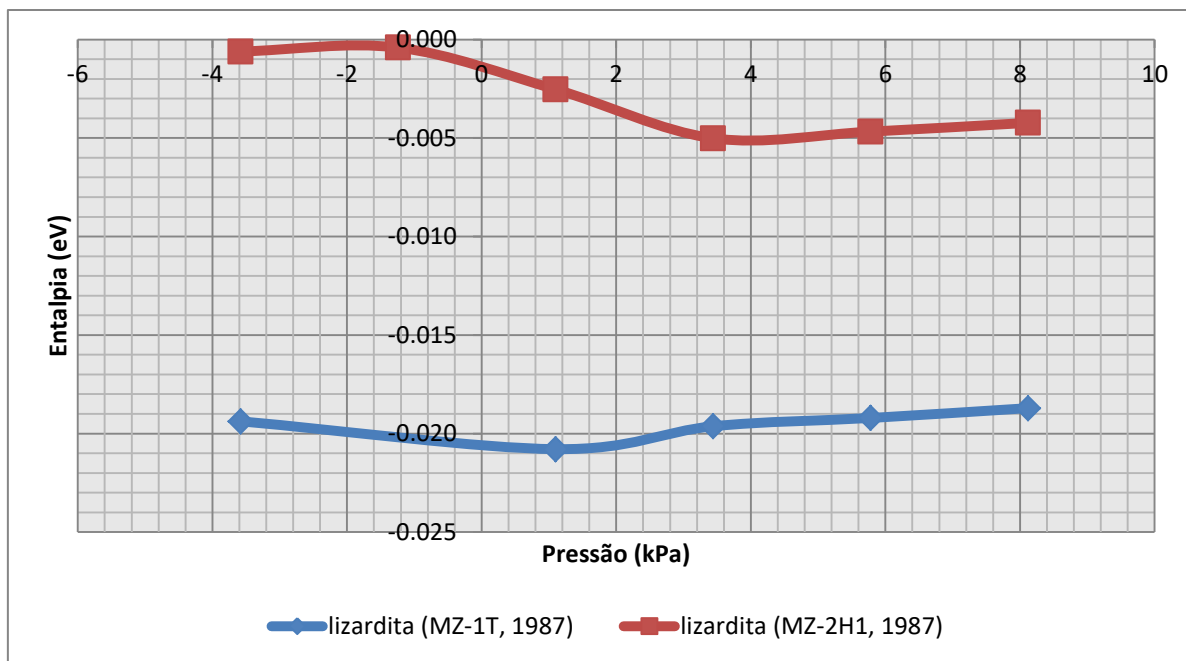


Figura 5.59 – Entalpia ao longo do caminho compressional para as estruturas trioctaédricas experimentais.

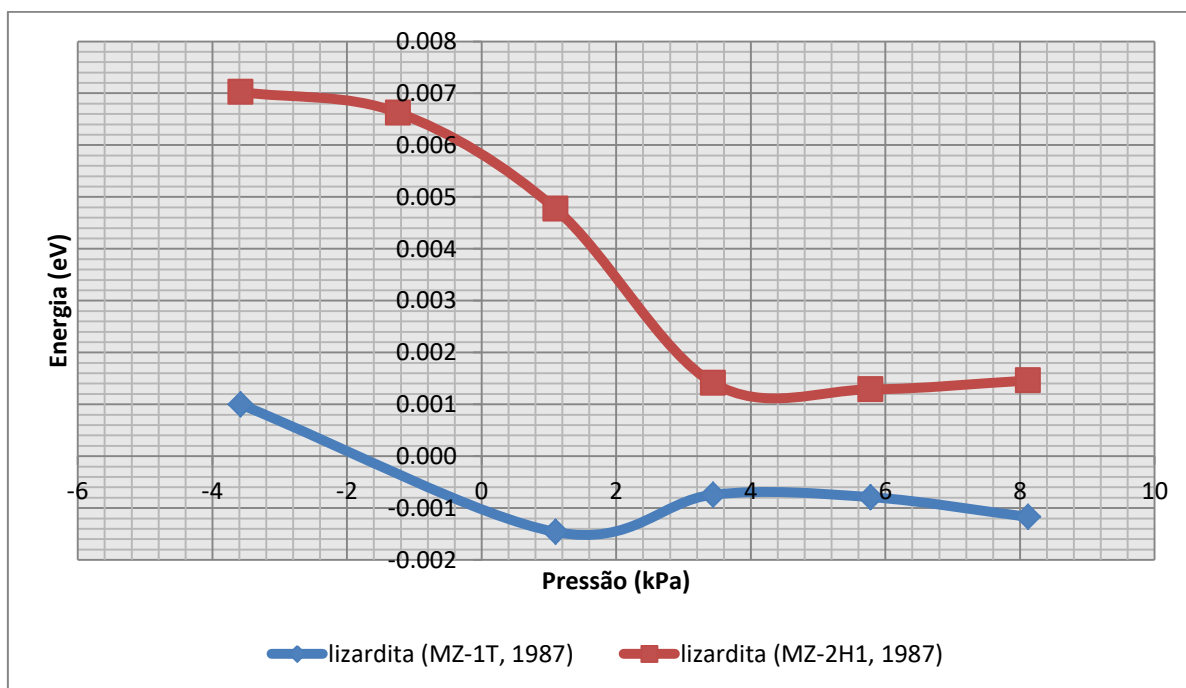


Figura 5.60 – Energia de rede nas pressões de trabalho para as estruturas trioctaédricas experimentais.

Parte da análise realizada para as variedades teóricas não é pertinente aqui uma vez que não existem estruturas experimentais utilizadas fora das 1T e 2H1. No entanto, os gráficos acima mostram um comportamento acentuado de algo observado anteriormente. A pequena inclinação da linha correspondente à variedade 2H1 na Figura 5.59 pode indicar um pequeno desnível de $\left(\frac{dH}{dP}\right)_T = V$, mas, pela ordem de magnitude, considerou-se como

um tipo de variação “infinitesimal”. Nota-se que tanto para a energia livre do caminho compressional quanto para energia da estrutura estática, a variedade de duas camadas é preferencial em relação à de uma camada. Esse tipo de situação já tinha ocorrido em análises anteriores e as justificativas possíveis são diversas: a influência da excitação estrutural térmica, o passado geotermobárico da estrutura, a condição termodinâmica de aprisionamento em certo poço energético metaestável. Apesar das possibilidades, deve-se reconhecer a necessidade de maiores investigações sobre a possibilidade da variedade 2H1 ser predominante em sistemas de subducção. A confirmação geológica deve ser colocada em conjunto com esse fato uma vez que em terrenos exumados, a lizardita 1T é a fase preferencial. No entanto, essas afirmações não levam em conta a influência da descompressão tectônica, necessária ao soerguimento do bloco, como fator solicitante e criador de um caminho descompressional.

As Figura 5.61 e Figura 5.62 mostram as curvas de entalpia e pressão em função do volume, construídas sobre as mesmas prerrogativas e finalidades usadas para os politipos trioctaédricos teóricos.

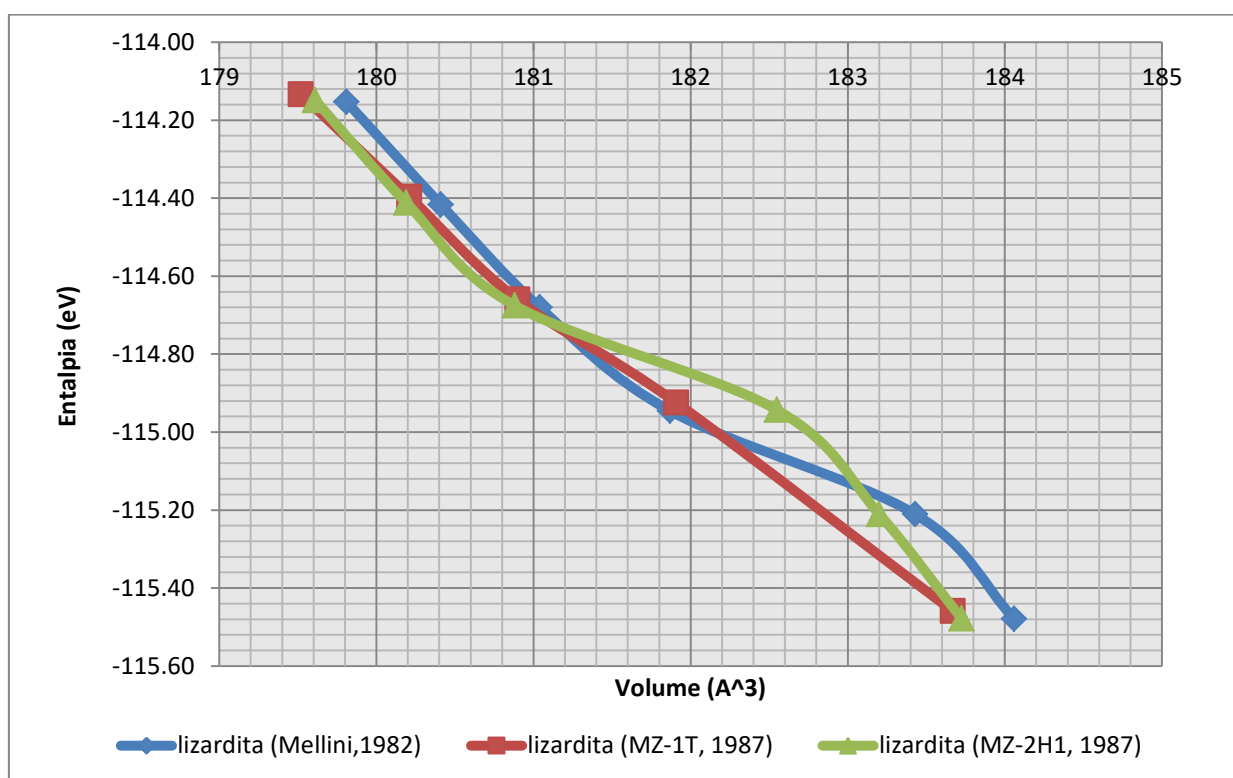


Figura 5.61 – Entalpia em função do volume comprimido para as estruturas trioctaédricas experimentais.

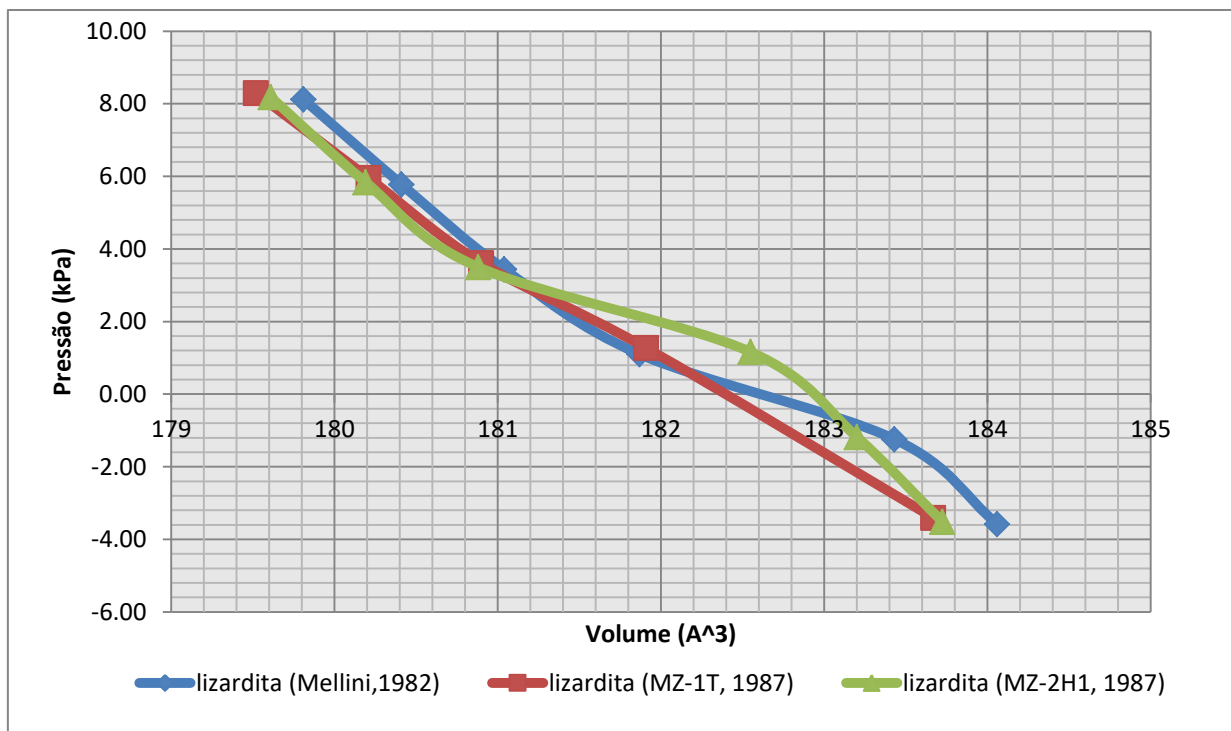


Figura 5.62 – Volume em função da pressão de confinamento para as estruturas trioctaédricas experimentais.

O comportamento sugerido nessas figuras experimentais difere um pouco daquele visto para as estruturas teóricas, uma vez que as faixas de valores em que a variedade 2H1 é preferencial são alteradas. Neste caso, a estrutura 1T é estável até faixas $P < 5 \text{ kbar}$, sendo dominada energeticamente a partir daí pela forma concorrente. Assim, dado o caminho termodinâmico compressional, a estrutura 1T tende a percorrer essa linha de maneira prioritária até certo valor no qual a variedade 2H1 assume, caracterizando uma transição de fase. As linhas representando essas duas fases se cruzam representando, assim, as condições nas quais as células unitárias das duas estruturas possuem a mesma dimensão e, portanto, a mesma densidade. O princípio da fase densa preferencial é visto exatamente dessa maneira, como a formação prioritária, para cada faixa de pressão, da fase mais densa. A discussão sobre um amolecimento induzido por pressão é mantido ao se observar o valor de $\left(\frac{dH}{dV}\right)_T$ na Figura 5.61.

Para finalizar a análise das estruturas trioctaédricas, coloca-se os gráficos das variedades teóricas e experimentais das estruturas 1T e 2H1. Esses perfis são apresentados nas Figura 5.63 e Figura 5.64 sendo que a análise comparativa feita separadamente nos parágrafos anteriores pode ser visualizada de mais imediata.

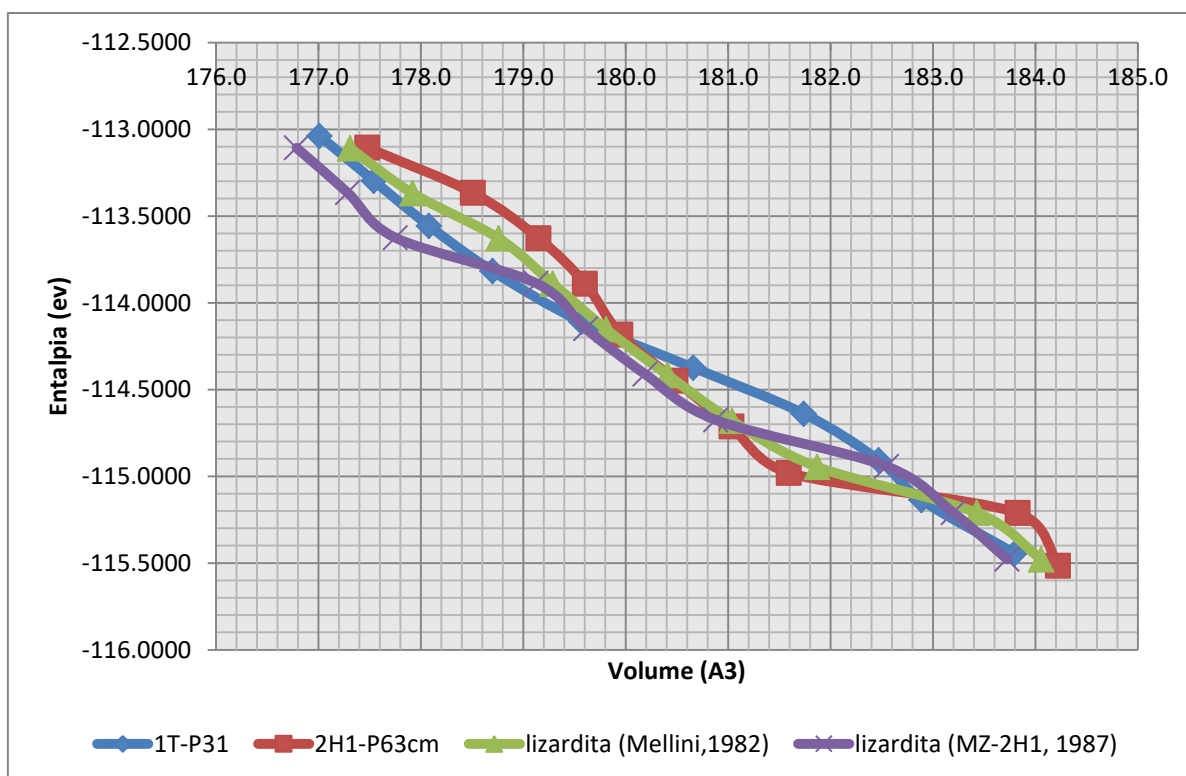


Figura 5.63 – Entalpia ao longo do volume comprimido para as estruturas trioctaédricas teóricas e experimentais.

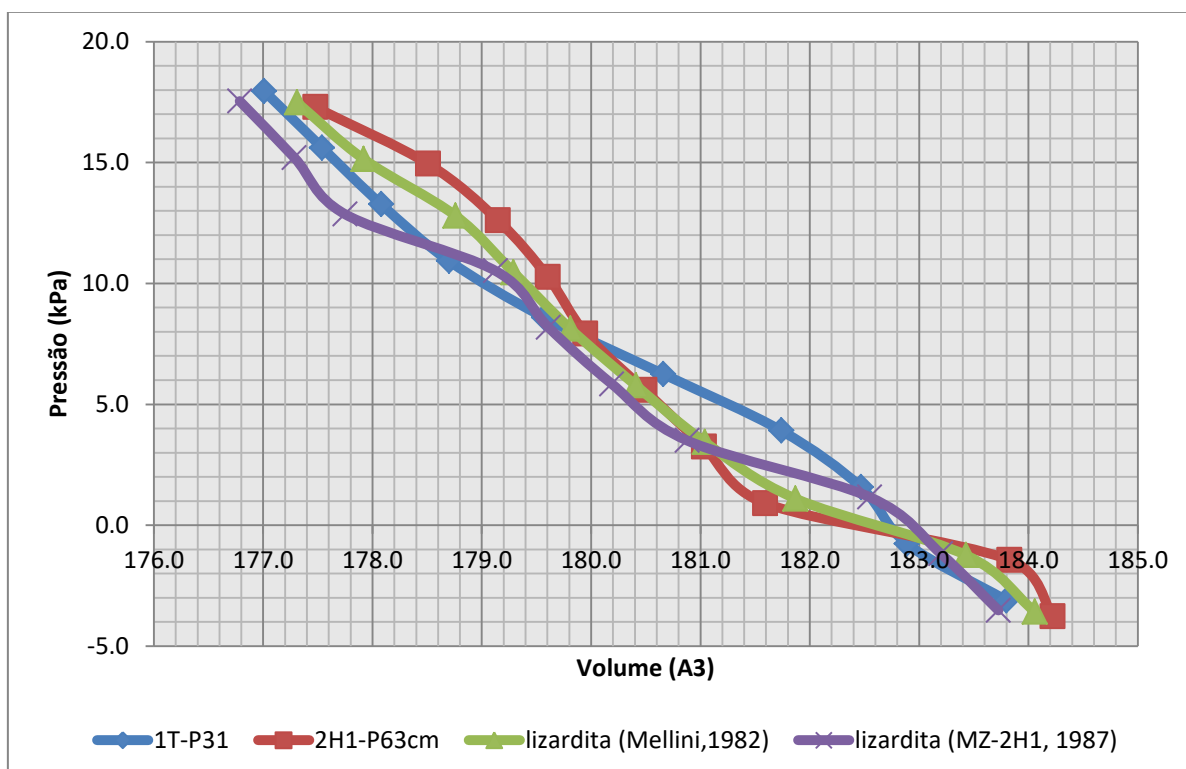


Figura 5.64 – Pressão ao longo do volume comprimido para as estruturas trioctaédricas teóricas e experimentais.

Seguindo a análise das estruturas trioctaédricas, faz-se agora a avaliação das estruturas dioctaédricas. Primeiramente serão apresentados os gráficos das estruturas teóricas e depois das experimentais.

Para a primeira situação somente os variedades politípicas I1 e I4 são inseridas na Figura 5.65, sendo a primeira tida como referência para a apresentação das diferenças de entalpia e energia. Nota-se que, para simplificação da apresentação, o eixo vertical da Figura 5.57 representa tanto a energia interna relativa quanto à entalpia relativa das estruturas.

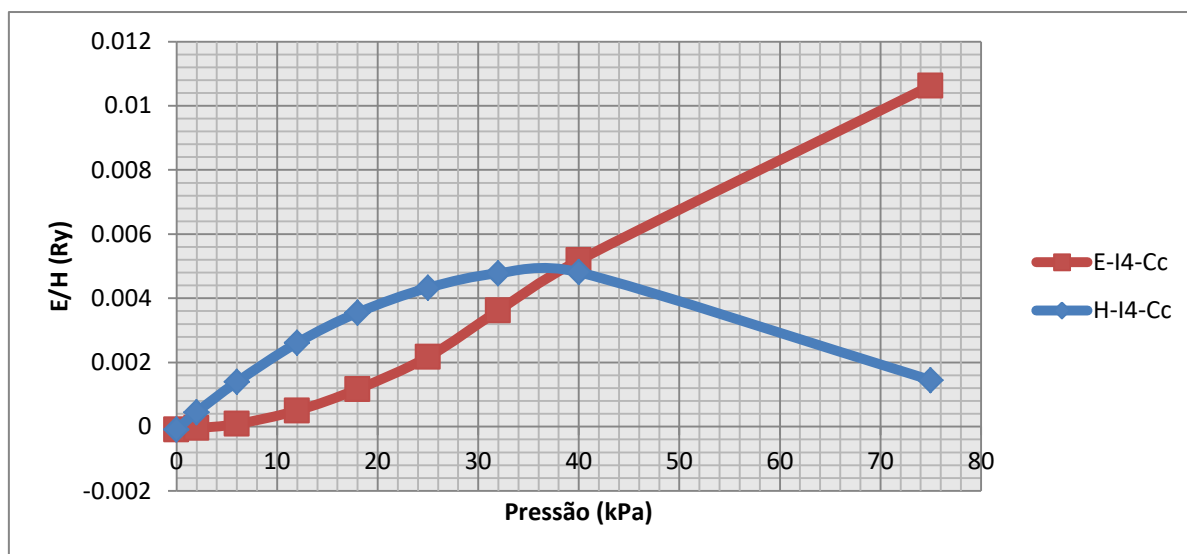


Figura 5.65 – Entalpia/energia ao longo do caminho compressional/pressões de equilíbrio para as estruturas dioctaédricas teóricas.

Percebe-se que a estrutura de duas camadas é energeticamente preferencial para o caminho termodinâmico proposto e nas condições de equilíbrio sob volume constante. Mesmo em condições de pressão ambiente a afirmativa acima segue, o que é conflitante com a observação geológica e com alguns trabalhos termodinâmicos citados anteriormente (e.g., de Ligny e Navrotsky, 1999). As condições térmicas impostas, bem como pontos relacionados à entropia configuracional (e.g., reorientação protônica), podem justificar essa discrepância inicialmente observada. Os valores de $\left(\frac{dH}{dP}\right)_s = V$ devem ser considerados dentro da escala de variação, uma vez que apesar do formato das curvas, não se pode discutir ao certo sobre a continuidade do volume ao longo das possíveis transições de fase.

Baseado nos trabalhos de Dera et al (2003) e Welch e Crichton (2010) as Figura 5.66 e Figura 5.67 podem ser discutidas mais propriamente. O primeiro trabalho propõe que existam mudanças de fase na variedade de duas camadas nas pressões de 19 e 25kbar.

Já o segundo propõe uma serie de transformações de fase da caulinita e também a formação de uma dickita de alta pressão, derivada da estrutura original de duas camadas. Pelo perfil das curvas nas figuras abaixo aparentemente a transição entre as estruturas de duas e uma camada se dá em ~35kbar.

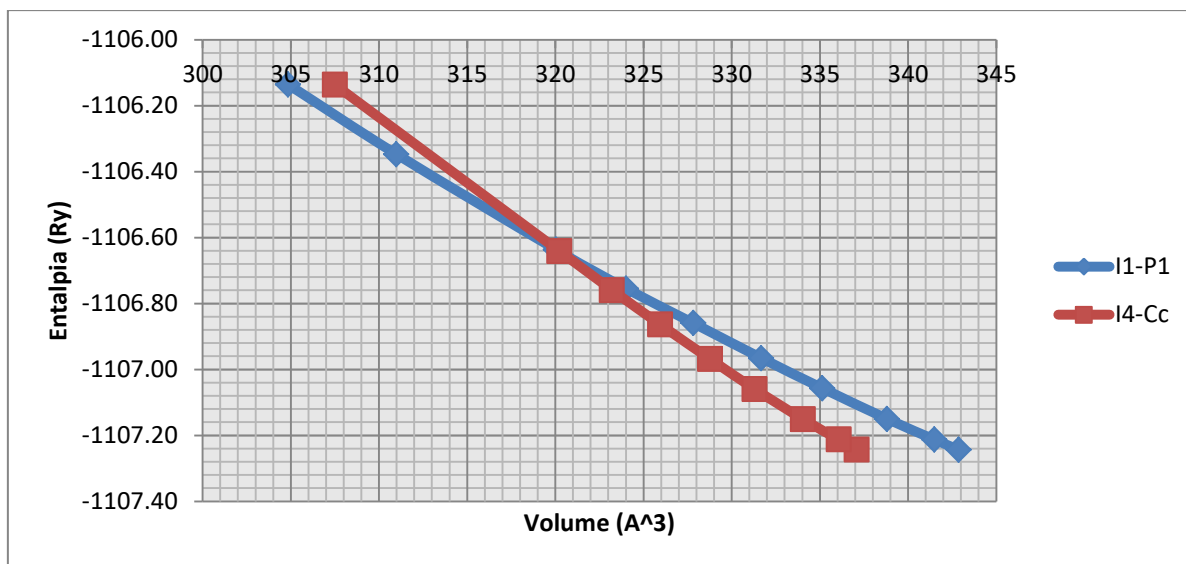


Figura 5.66 – Entalpia em função do volume comprimido para as estruturas dioctaédricas teóricas.

As faixas de pressões de interesse geodinâmico são representadas somente nas porções iniciais dos perfis. Ainda assim, dentro das condições de pressão esperadas para bacias sedimentares, pressupõe-se a dickita como variedade estável, e não a caulinita.

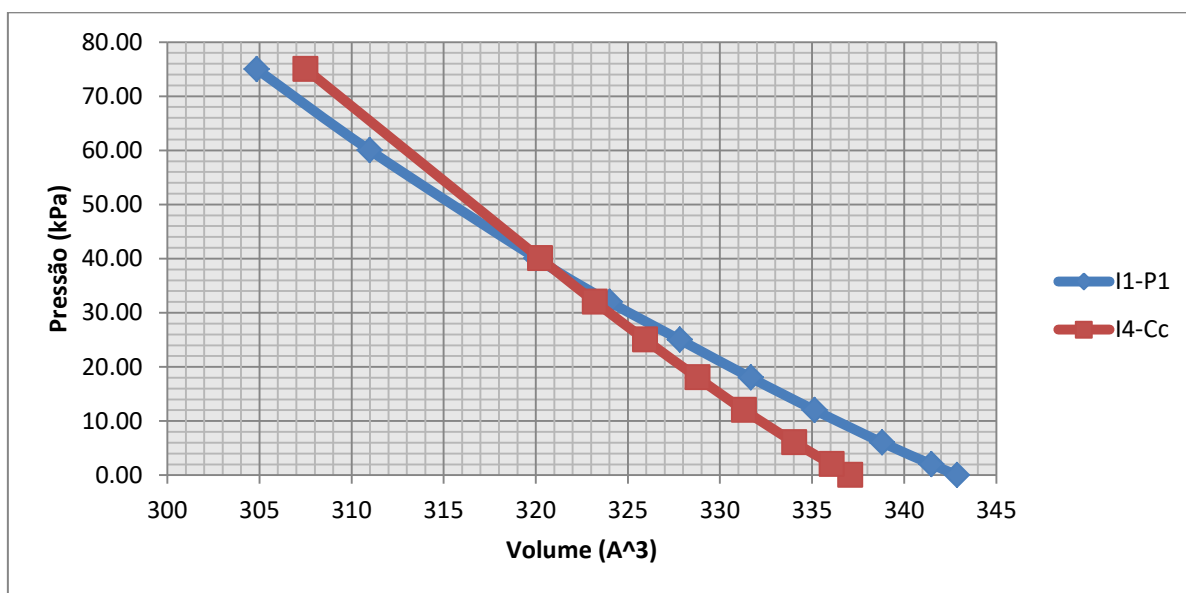


Figura 5.67 – Volume em função da pressão de confinamento para as estruturas dioctaédricas teóricas.

As mesmas análises são realizadas para as estruturas dioctaédricas experimentais, tendo como base para os gráficos de energia e entalpia relativas à estrutura proposta por Bish (1993). As Figura 5.68 e Figura 5.69 apresentam a variação da energia e entalpia, respectivamente, com a progressão da condição de confinamento.

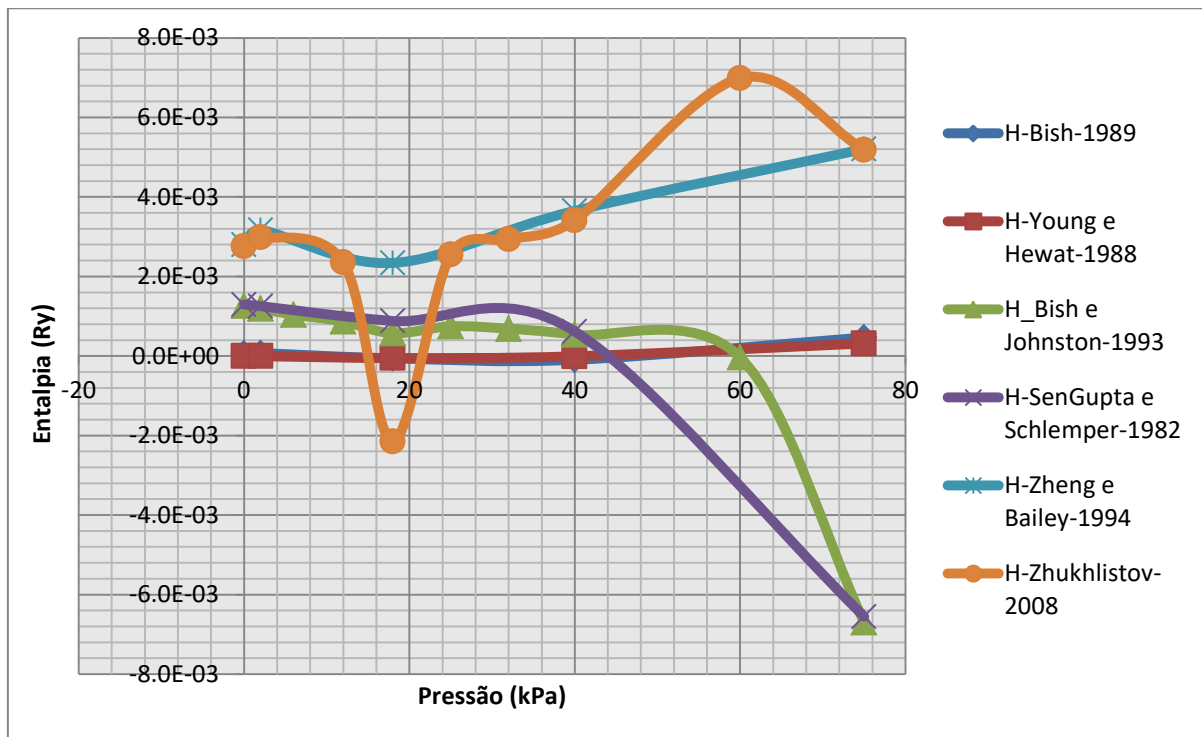


Figura 5.68 – Entalpia ao longo do caminho compressional para as estruturas dioctaédricas experimentais.

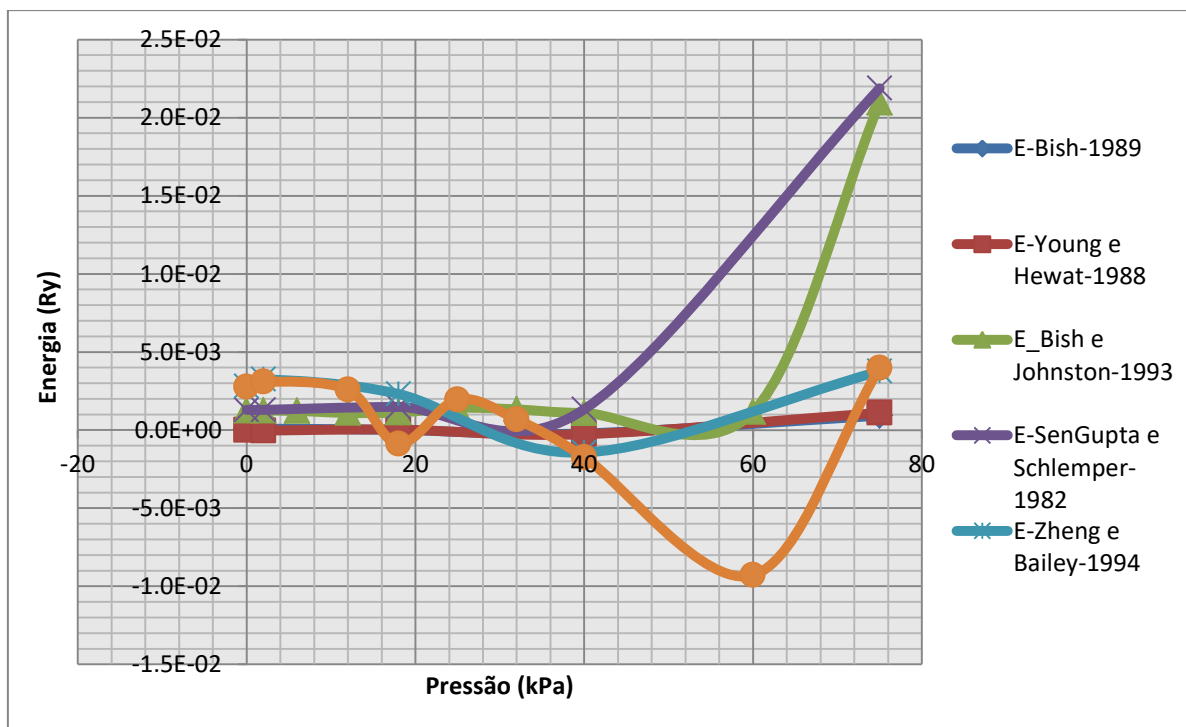


Figura 5.69 – Energia de rede nas pressões de trabalho para as estruturas dioctaédricas experimentais.

O perfil das três variedades experimentais dioctaédricas é bastante exótico, mas confirma parcialmente a avaliação feita para as estruturas teóricas. Comparando as curvas da dickita com a da caulinita percebe-se que a primeira permanece indicada como fase energeticamente favorável a baixas pressões. Adicionalmente, o caminho termodinâmico sob pressão constante é percorrido preferencialmente por ela e o comportamento só é invertido a partir de pressões superiores a 40kbar. Na verificação das estruturas teóricas essas inversões não ocorreram, mas um comportamento semelhante pode ser observado nas Figura 5.66 e Figura 5.67. O acréscimo dos efeitos térmico ajudaria a compreender essas contradições. Ao contrário das estruturas trioctaédricas, as estruturas dioctaédricas aparentam seguir uma transição de fase de primeira ordem, onde $\left(\frac{dH}{dP}\right)_S$ é descontínuo nos pontos de $H_{final} = H_{inicial}$ – correspondentes as pressões críticas P_c .

A nacrita, no entanto, acrescenta um comportamento bastante singular à análise dos gráficos. Nota-se que uma das variedades possui um vale entálpico em 20kbar para posteriormente voltar ao comportamento característico das estruturas de duas camadas. Este é caracterizado por uma preferência termodinâmica, para qualquer pressão, sobre a caulinita, mas com condição energética que varia com a pressão. Assim, no intervalo entre 40 e 60kbar, a caulinita é variedade com menor energia estática. Cria-se um fato interessante, portanto: as estruturas experimentais de duas camadas são energeticamente favoráveis em relação a caulinita para as faixas geodinâmicas de interesse, ainda que elas não sejam observadas com frequência nos ambientes geológicos discutidos.

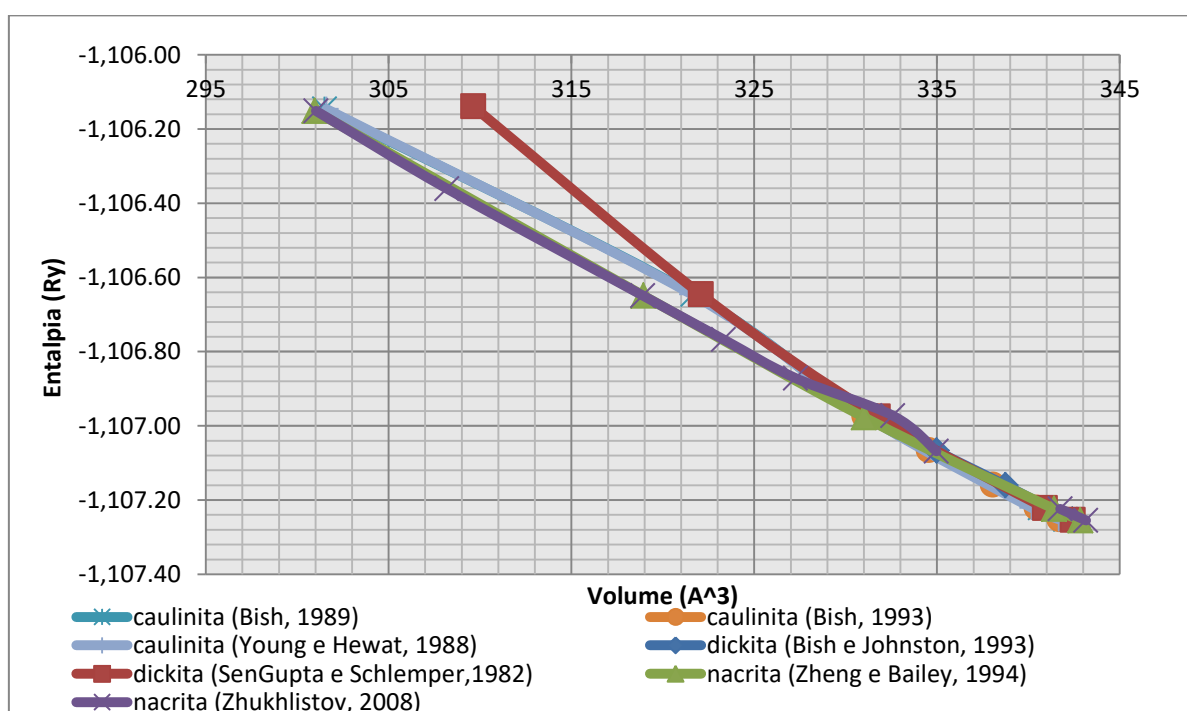


Figura 5.70 – Entalpia em função do volume comprimido para as estruturas dioctaédricas experimentais.

Partindo novamente da consideração de uma transição de fase contínua, sem descontinuidade no volume da célula unitária, analisa-se as Figura 5.70 e Figura 5.71. A partir delas é possível discutir um ponto adicional observado nos gráficos anteriores: as diferenças de energia entre as estruturas é bastante baixa ($\sim 5\text{meV}$). Como esperasse que a contribuição da energia vibracional nas faixas de temperatura do evento geodinâmico seja $> 1\text{eV}$, percebe-se que pequenas flutuações térmicas podem influenciar o campo de estabilidade de cada uma das variedades.

Aquém desse fato, nota-se que a variedade nacrita apresenta-se energeticamente mais favorável, bem como a fase mais densa disponível ao sistema. A nacrita é especulada como variedade condicionada pela imposição de esforços tectônicos sobre as bacias sedimentares. De certa maneira, as curvas apresentadas corroboram a hipótese uma vez que as diferenças energéticas entre essa fase e as demais crescem com o aumento da pressão.

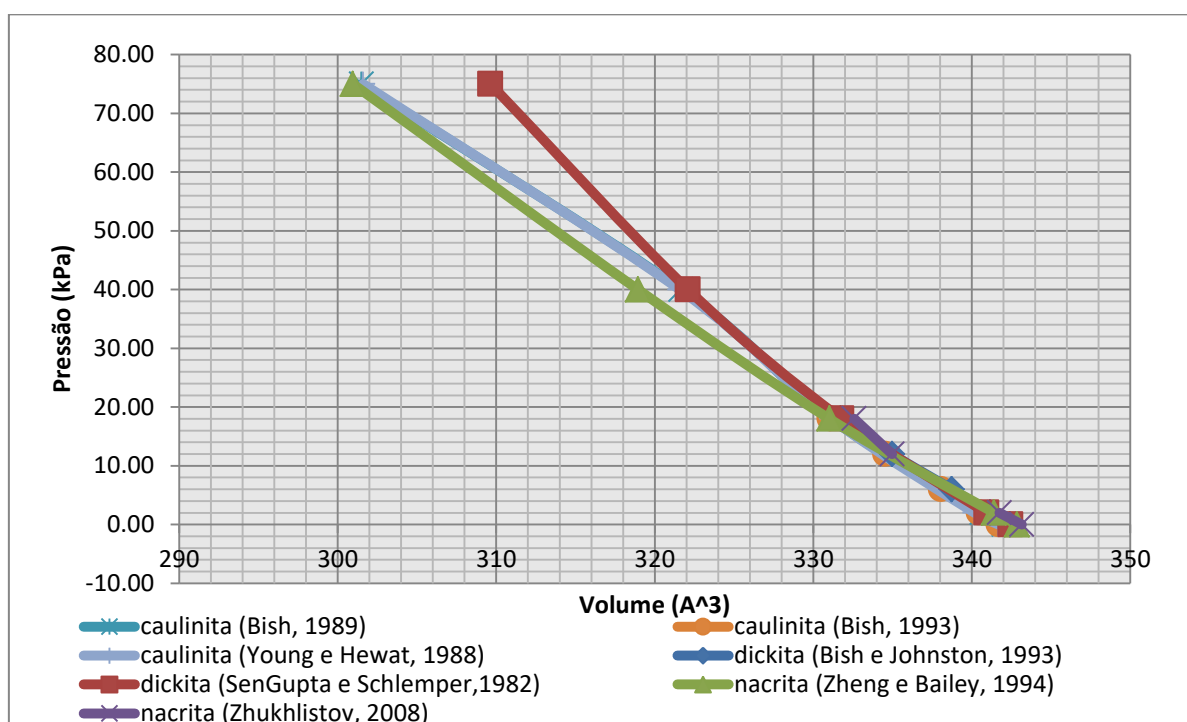


Figura 5.71 – Volume em função da pressão de confinamento para as estruturas dioctaédricas experimentais.

Por fim, os gráficos conjuntos das estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais correspondentes são apresentados nas Figura 5.72 e Figura 5.73. A análise dos dados foi feita nos parágrafos anteriores e os gráficos objetivam facilitar a avaliação comparativa.

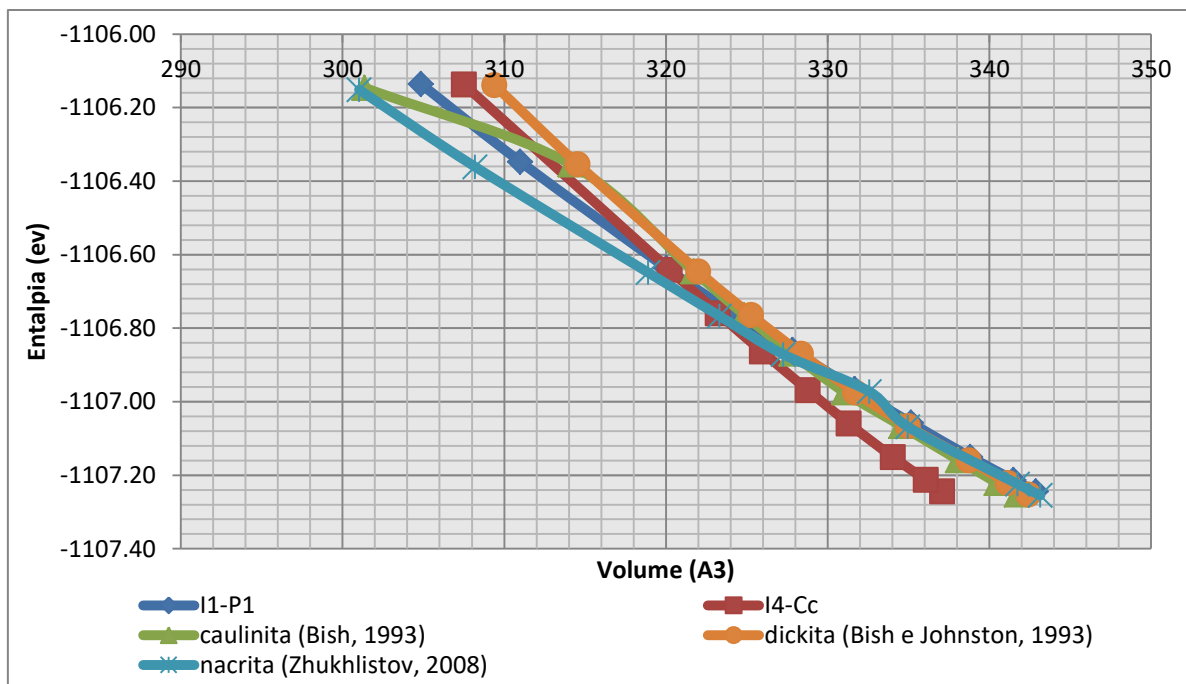


Figura 5.72 – Entalpia ao longo do volume comprimido para as estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.

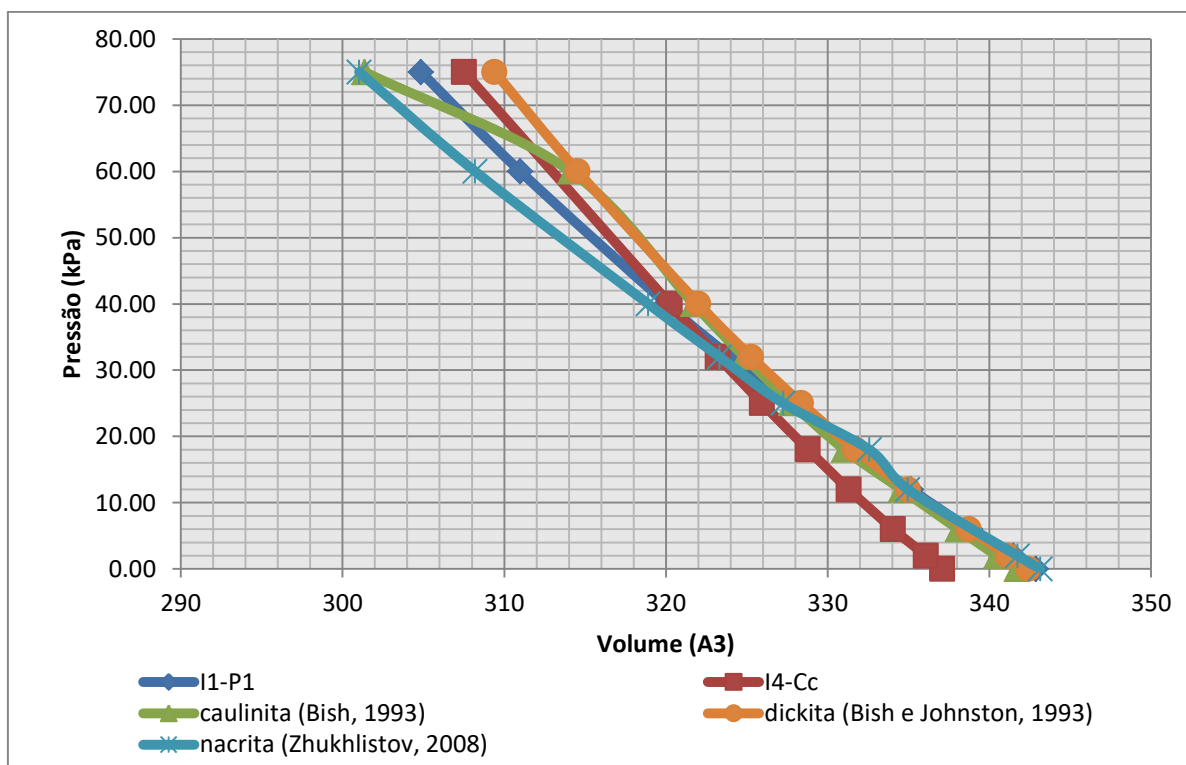


Figura 5.73 – Pressão ao longo do volume comprimido para as estruturas dioctaédricas teóricas e experimentais.

6. Conclusões

As conclusões desta tese ficam alinhadas com os seus objetivos, como era de se esperar. Apresentam-se essas conclusões em tópicos:

i. Filossilicatos dioctaédricos e trioctaédricos 1:1 ocorrem em um número variado de condições geodinâmicas. Para o caso de estruturas trioctaédricas observou-se o ambiente de placas convergentes em que ocorre subducção da componente mais densa (oceânica). As condições termodinâmicas (definidas como caminho P-T) são bastante variadas o que condicionou o estudo a situações mais específicas. As estruturas dioctaédricas foram abordadas sob o ambiente de bacias continentais profundas. As condições de P-T buscaram refletir não somente o esquadro do ambiente geológico, mas estudos recentes sobre transformações politípicas induzidas por pressão;

ii. Os politipos dioctaédricos foram reconstruídos a partir da formulação simbólica de Zvyagin. A literatura sobre o tema é restrita, de difícil compreensão e muitas vezes conflituosa. A demonstração de uma metodologia acessível abre um horizonte maior de investigações das propriedades das estruturas dioctaédricas uma vez que as estruturas em si deixam de caracterizar um obstáculo;

iii. As propriedades eletrônicas e mecânicas das estruturas foram calculadas. A apresentação das energias de rede estática, relaxação estrutural e análise geométrica das estruturas permitiram discutir um ponto posterior, sobre a estabilidade. Pode-se ordenar as variedades politípicas em função da sua energia interna e avaliar o comportamento estrutural sob evolução compressional. A existência de constantes elásticas negativas sem a existência de frequências vibracionais negativas pode indicar uma física peculiar, relacionada ao deslizamento intercamadas. O mecanismo de deslizamento das camadas caracterizado pela ideia dos grupos OH comportando-se como pistões ajuda a concepção de justificativas para a evolução dos valores de compressibilidade, volumétrica e linear;

iv. Devido à relevância experimental, a demonstrada adequação dos espectros de difração de raios-X, gerados a partir de estruturas teóricas e experimentais, ajuda a propor uma etapa a mais nos estudos de materiais. Devido às limitações experimentais, o uso de cálculos de primeiros princípios pode servir como elemento balizador sobre alguns elementos, estruturais e térmicos, considerados nas medições de difração;

v. O último ponto reúne as informações sobre as conclusões já apresentadas até aqui. A análise compressional dos politipos teóricos e experimentais permitiu inferir caminhos termodinâmicos que sugerem novas variedades politípicas como preferenciais. No caso das estruturas trioctaédricas, a estrutura 2H1 apresenta-se como alternativa à lizardita-1T. Já as estruturas dioctaédricas mostram-se energeticamente muito próximas, o que sugere

a coexistência, em condições ambientes de pressão e temperatura, de múltiplas variedades politípicas tendo como ressalva que a dickita é energeticamente preferencial sobre a caulinita em faixas de pressões inferiores a 4GPa. Neste ultimo caso, existe um descompasso com a observação geológica que indica que as estruturas de duas camadas são energeticamente desfavorecidas em relação à variedade de uma camada. As transições de fase, sugeridas em outros estudos (e.g., dickita → HP-dickita), não foram observadas em sua completude nos cálculos desta tese. Essas mesmas transições foram consideradas como de primeira e segunda ordem para os casos dioctaédricos e trioctaédricos, respectivamente. As posições das pressões críticas de transição para ambas as classes estruturais foram bem caracterizadas e ajudam a definir o domínio geodinâmico de relevância de cada variedade politípica.

7. Contribuições originais ao conhecimento

O trabalho desenvolvido e apresentado nesta tese tem os seguintes pontos de originalidade:

- i. Proposição de uma metodologia para a construção dos politipos dioctaédricos;
- ii. A avaliação estrutural, mecânica e elástica das 12 variedades politípicas trioctaédricas por meio de cálculos de primeiros princípios;
- iii. Comparação termodinâmica entre estruturas politípicas experimentais, resolvidas por difração de raios-X ou nêutrons, e formas politípicas teóricas, construídas a partir de definições de simetria e topologia;
- iv. Proposição termodinâmica sobre a transição de fase de segunda ordem dos politipos trioctaédricos sob condições encontradas em placas em subducção;
- v. Proposição termodinâmica sobre a transição de fase de primeira ordem dos politipos dioctaédricos sob condições encontradas na base de bacias sedimentares profundas.

8. Relevância dos resultados

A compreensão do esquadro físico-químico de ocorrência dos fenômenos planetários permeia diversas áreas da ciência. Uma das preocupações dos estudos geodinâmicos consiste, assim, em determinar as formas mineralógicas estáveis sob as condições de temperatura e pressão do ambiente geológico de ocorrência.

Os resultados apresentados nesta tese permitiram a caracterização estrutural, mecânica, elástica e termodinâmica dos vários politipos dioctaédricos e trioctaédricos. Essa determinação de propriedades e comportamentos serve como balizador de considerações indutivas experimentais, tanto para a confirmação quanto para negação (e.g., padrão de difração). As formulações teóricas, por meio de primeiros princípios da mecânica quântica, permitiram fazer um comparativo entre as propostas estruturais experimentais e as indicadas por modelos teóricos. A interface dos procedimentos teóricos com técnicas experimentais foi indicada por meio da simulação do difratograma das estruturas calculadas. Este ponto serviu como fortalecedor da proposta de vínculo ou continuidade entre formas experimentais e teóricas de estudo.

A partir dos dados de caracterização inferiu-se sobre as formas estruturais mais estáveis, sob o esquadro geodinâmico relevante, bem como sobre as possibilidades de transição de fase entre variedades politípicas. No caso das estruturas dioctaédricas, a forma de duas camadas, dickita, mostrou-se energeticamente preferencial nas condições ambientais consideradas, em relação à forma de uma camada, caulinita. A transição dickita → caulinita foi vista como de primeira ordem e ocorrendo em condições de confinamento da ordem de 40 kbar. Essas proposições caracterizam-se como um suporte para a discussão, feita sobre o viés experimental-observacional, sobre qual a forma dioctaédrica mais estável nos ambientes geológicos. Além disso, a consideração da dickita como fase mais estável em baixas pressões induz a uma reavaliação das afirmações geológicas sobre as possíveis transformações autigênicas que ocorrem ao longo do soterramento sedimentar. Para as estruturas trioctaédricas foi levantada a proposição de que a variedade 1T não seja preferencial durante as primeiras etapas da subducção de placas oceânicas, ponto que não é considerado na literatura. Formas politípicas de 2, 3 e 6 camadas mostraram-se energeticamente competitivas sobre a forma 1T durante a evolução compressional. Uma vez que as diferentes variedades politípicas possuem comportamento mecânico, elástico e térmico distinto, a proposição levantada permite reavaliar as propriedades e dinâmica dos processos relacionados aos eventos de subducção de placas, e.g., sísmica e magmatismo de arco.

9. Sugestões para trabalhos futuros

Vários pontos complementares aos desenvolvidos nesta tese podem ser apontados:

- i. A caracterização estrutural, mecânica, elástica e termodinâmica de todas as variedades politípicas dioctaédricas uma vez que neste trabalho só foram trabalhadas as três mais importantes que encontram correspondentes naturais: caulinita, dickita e nacrita;
- ii. Complementação das avaliações estruturais com o intuito de inserir estudos sobre a corrugação do plano siloxano e do abatimento dos octaedros;
- iii. Avaliação do comportamento eletrônico das estruturas com a evolução compressional por meio da verificação dos estados do campo cristalino;
- iv. Inserção de cálculos térmicos em todas as etapas para a determinação da influência da temperatura nas propriedades físico-químicas das estruturas;
- v. Estudo das formas moduladas e tubulares, *e.g.*, antigorita e halloisita, das estruturas dioctaédricas e trioctaédricas.

10. Referências Bibliográficas

- S.A. Adcock, J.A. McCammon, 2006. **Molecular Dynamics: Survey of Methods for Simulating the Activity of Proteins**. Chemical Reviews, Vol.106, pp.1589-1615.
- G.A. Adebayo, Z. Zhanabergenoy, U. Ernazarov, B.S. Badmus, B.C. Anusionwu, 2014. **First principles study of electronic structure, structural and optical properties of $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$** . Applied Clay Science, Vol. 93-94, pp. 8-11.
- D. Alfé, 2007. **Tutorial on calculating phonons: comparing the linear response and the small displacement methods**.
- D. Alfé D, 2009. **PHON: A program to calculate phonons using the small displacement method**. Computer Physics Communications, Vol. 180, pp. 2622–2633.
- H.C. Andersen, 1980. **Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature**. Journal of Chemical Physics, Vol. 72, pp. 2384–2393.
- E.J. Anthony, 2008. **Developments in Marine Geology**. Elsevier Science. Vol. 7, pp. 1–804.
- P. Arkai, 2002. **Phyllosilicates in Very Low-Grade Metamorphism: Transformation to Mica**. Reviews in Mineralogy and Geochemistry
- F.A. Assaad, 2009. **Field methods for petroleum geologists: A guide to computerized lithostratigraphic correlation**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Vol. 1, pp. 1–112.
- A.L. Auzende, R.J.M. Pellenq, B. Devouard, A. Baronnet, E.O. Grauby, 2006. **Atomistic calculations of structural and elastic properties of serpentine minerals: the case of lizardite**. Physics and Chemistry of Minerals, Vol. 33, pp. 266–275.
- S.R. Bahn, K.W. Jacobsen, 2002. **An object-oriented scripting interface to a legacy electronic structure code**. Computing in Science & Engineering, Vol. 4, pp. 56-66.
- S.W. Bailey, 1963. **Polymorphism of the kaolin minerals**. American Mineralogist, Vol. 48, pp. 1196–1209.
- S.W. Bailey, 1969. **Polytypism of trioctahedral 1:1 layer silicates**. Clays and Clay Minerals, Vol. 17, pp. 355–371.
- S.W. Bailey, 1988. **X-ray diffraction identification of the polytypes of mica, serpentine, and chlorite**. Clays and Clay Minerals, Vol. 36, pp. 193–213.
- E. Balan, A. M. Saitta, F. Mauri, C. Lemaire, F. Guyot, 2002. **First-principles calculation of the infrared spectrum of lizardite**. American Mineralogist, Vol. 87, pp.1286-1291.
- S. Baroni, S. Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, 2001. **Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory**. Reviews of Modern Physics, Vol. 73, pp. 515-562.
- D. Beaufort, A. Cassagnabere, S. Petit, B. Lanson, G. Berger, H. Lacharpagne, J.C. Johansen, 1998. **Kaolinite-to-dickite conversion series in sandstone reservoirs**. Clay Minerals, Vol. 33, pp. 297-316.
- L. Benco, D. Tunega, J. Hafner, H. Lischka, 2001. **Orientation of OH groups in kaolinite and dickite: Ab initio molecular dynamics study**. American Mineralogist, Vol. 86, pp. 1057-1065.

H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, and J.R. Haak. **Molecular dynamics with coupling to an external bath**. The Journal of Chemical Physics, Vol. 81, pp. 3684–3690.

M.G. Best, 2003. **Igneous and Metamorphic Petrology**. Wiley-Blackwell, 2 edition, pp. 1–752.

L. Bezacier, B. Reynard, J.D. Bass, C. Sanchez-Valle, B.V. Moortèle, 2010. **Elasticity of antigorite, seismic detection of serpentinites, and anisotropy in subduction zones**. Earth and Planetary Science Letters, Vol. 289, pp. 198–208.

F. Birch, 1952. **Elasticity and constitution of the Earth's interior**. Journal of Geophysical Research. Vol. 57, pp. 227–286.

F. Birch, 1978. **Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300K**. Journal of Geophysical Research, Vol. 95, pp. 1257–1268.

D.L. Bish, R.B. Von Dreele, 1989. **Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite**. Clays and Clay Minerals, Vol. 37, pp. 289–296.

D.L. Bish, 1993. **Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K**. Clays and Clay Minerals, Vol. 41, pp. 738–744.

D.L. Bish, C.T. Johnston, 1993. **Rietveld refinement and Fourier-transform infrared spectroscopic study of the dickite structure at low temperature**. Clays and Clay Minerals, Vol. 41, pp. 297–304.

A.L. Blount, I.M. Threadgold, S.W. Bailey, 1969. **Refinement of the crystal structure of nacrite**. Clays and Clay Minerals, Vol. 17, pp. 185–194.

P.E. Blöchl, 1994. **Projector augmented-wave method**. Physical Review B, Vol. 50, pp. 17953–17979.

P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen, 1994. **Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations**. Physical Review B, Vol. 49, pp. 16223–16233.

L. Bo, G. Mu, L. Xiao-Lin, H. Shi-Ming, N. Chen, L. Ze-Ren, W. Rong-Bo, 2010. **First principles study of lattice dynamics and thermodynamics of osmium under pressure**. Chinese Physics B, Vol. 19, pp. 026301–026309.

A.S. Bookin, V.A. Drits, A. Plançon, C. Tchoubar, 1989. **Stacking faults in kaolin-group minerals in the light of real structure features**. Clays and Clay Minerals, Vol. 37, pp. 297–307.

M. Born, K. Huang, 1962. **Dynamical theory of crystal lattice**. Oxford Classic Texts in the Physical Sciences, pp. 1–432.

S.E. Boulfelfel, 2009. **Atomic Scale Investigation Pressure Induced Phase Transitions in the Solid State**. PhD thesis, Technische Universität Dresden.

M.F. Brigatti, E. Galli, L. Medici, L. Poppi, 1997. **Crystal structure refinement of aluminian lizardite-2H₂**. American Mineralogist, Vol. 82, pp. 931–935.

C.G. Broyden, 1969. **The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms**. Journal of the Institute of Mathematics and its Applications, Vol. 16, pp. 76–90.

- P. Bruesch, 1982. **Phonons: Theory and experiments I – Lattice dynamics and models of interatomic forces**. Springer Series in Solid-State Sciences, 1 edition, pp. 1–261.
- K. Bucher, R. Grapes, 2010. **Petrogenesis of metamorphic rocks**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 8 edition, pp. 1–428.
- M.J. Buerger, 1957. **Phase Transformations in Solids**. Wiley and Sons, New York.
- M.J. Buerger, 1961. **Polymorphism and phase transformations**. Fortschr. Mineral., Vol. 39, pp. 9–24.
- E. Canadell, M-L. Doublet, C. Iung, 2012. **Orbital approach to the electronic structure of solids**. Angewandte Chemie International Edition, Vol. 51, pp. 8155–8155.
- V. Cantarelli, 2011. **Tectonic-Sedimentary Burial History And Exhumation Of The Southern Sector Of The Central-Western Pyrenees, Spain**. Ph.D. Earth Sciences, Università Degli Studi Di Camerino - School Of Science And Technology.
- K. Capelle, 2006. **A bird's eye view of density functional theory**. Brazilian Journal Of Physics, Vol. 36, pp. 1318–1343.
- G.C. Capitani, M. Mellini, 2004. **The modulated crystal structure of antigorite: the $m = 17$ polysome**. American Mineralogist, Vol. 89, pp. 147–159.
- G.C. Capitani, M. Mellini, 2006. **The crystal structure of a second antigorite polysome ($m = 16$), by single-crystal synchrotron diffraction**. American Mineralogist, Vol. 91, pp. 394–399.
- G.C. Capitani, L. Stixrude, M. Mellini, 2009. **First-principles energetics and structural relaxation of antigorite**. American Mineralogist, Vol. 94, pp. 1271–1279.
- G.C. Capitani, L. Stixrude, 2012. **A first-principle investigation of antigorite up to 30 GPa: Structural behavior under compression**. American Mineralogist, Vol. 97, pp. 1177–1187.
- P. Carrier, R.M. Wentzcovitch, J.P. Justo, 2008. **Quasiharmonic elastic constants corrected for deviatoric thermal stresses**. Physical Review B
- H. Chamley, 1989. **Clay Sedimentology**. Springer Berlin Heidelberg.
- R.G. Coleman, 1971. **Petrologic and geophysical nature of serpentinites**. Geological Society of America Bulletin, Vol. 82, pp. 897-917.
- R.A. Cowley, 1979. **Structural phase transitions I: Landau theory**. Journal Advances in Physics, Vol. 29, pp. 1–110.
- C.E.B. Conybeare, 1979. **Lithostratigraphic analysis of sedimentary basins**. Academic Press. pp. 1–568.
- S. Critelli, K. M. Marsaglia, C. J. Busby, 2002. **Tectonic history of a Jurassic backarc-basin sequence (the Gran Canon Formation, Cedros Island, Mexico), based on compositional modes of tuffaceous deposits**. Bulletin of the Geological Society of America, Vol. 114, pp. 515-527.
- M.D.R. Cruz, 2007. **Genesis and evolution of the kaolin-group minerals during the diagenesis and the beginning of metamorphism**. In: Fernando Nieto and Juan Jiménez-Millán, eds. "Diagenesis and Low-Temperature Metamorphism. Theory, Methods and Regional Aspects"

- J. Cuadros, R. Vega, A. Toscano, X. Arroyo, 2014. **Kaolinite transformation into dickite during burial diagenesis**. American Mineralogist, Vol. 99, pp. 681–696.
- P. Dera, C.T. Prewitt, S. Japel, D.L. Bish, C.T. Johnston, 2003. **Pressure controlled polytypism in hydrous layered materials**. American Mineralogist, Vol. 88, pp. 1429–1425.
- I. Dodony, M. Posfai, P.R. Buseck, 2002. **Revised structure models for antigorite: An HRTEM study**. American Mineralogist, Vol. 87, pp. 1443–1458.
- K. Dornberger-Schiff, S. Durovic, 1975a. **OD-interpretation of kaolinite-type structures I: symmetry of kaolinite packets and their stacking possibilities**. Clays and Clay Minerals, Vol. 23, pp. 219–229.
- K. Dornberger-Schiff, S. Durovic, 1975b. **OD-interpretation of kaolinite-type structures II: the regular polytypes (mdo-polytypes) and their derivation**. Clays and Clay Minerals. Vol. 23, pp. 231–246.
- M.T. Dove, 1993. **Introduction to Lattice Dynamics**. Cambridge University Press; 1 edition, pp. 1–280.
- M.T. Dove, 1997. **Theory of displacive phase transitions in minerals**. American Mineralogist, Vol. 82, pp. 213–244.
- S. Durovic, 1974. **Notion of 'Packets' in the Theory of OD Structures of M > 1 Kinds of Layers. Examples: Kaolinites and MoS₂**. Acta Crystallographica Section B, Vol. 30, pp. 76–78.
- S.N. Ehrenberg, P. Aagaard, M.J. Wilson, A.R. Fraser, D.M. L. Duthie, 1993. **Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian continental shelf**. Clay Minerals, Vol. 28, pp. 325–352.
- G. Einsele, 1992. **Sedimentary basins: evolution, facies and sediment budget**. Springer-Verlag,
- H. Eschrig, 2003. **The fundamentals of density functional theory**. Vieweg+Teubner Verlag.
- B.W. Evans, 2004. **The Serpentine Multisystem Revisited: Chrysotile Is Metastable**. International Geology Review, Vol. 46, pp. 479–506.
- B.W. Evans, 2010. **Lizardite versus antigorite serpentine: Magnetite, hydrogen and life (?)**. Geology, Vol. 38, pp. 879–882.
- C.I. Fialips, J. Majzlan, D. Beaufort, A. Navrotsky, 2003. **New thermochemical evidence on the stability of dickite vs. kaolinite**. American Mineralogist, Vol. 88, pp. 837–845.
- R. Fletcher, 1970. **A new approach to variable metric methods**. Comput. J, 13 pp. 317–322
- D. Frenkel, B. Smit, 2002. **Understanding molecular simulation – from algorithms to applications**. Physics Today, Vol. 50, pp. 66–66
- B.R. Frost, C.D. Frost, 2014. **Essentials of Igneous and Metamorphic Petrology**. Cambridge University Press; 1 edition, pp. 1–314.
- B. Fultz, 2009. **Vibrational thermodynamics of materials**. Progress in Materials Science, 2010, Vol. 55, pp. 247–352.

- P. Fumagalli, S. Poli, 2005. **Experimentally determined phase relations in hydrous peridotites to 6· 5 GPa and their consequences on the dynamics of subduction zones**. Journal of Petrology, Vol. 46, n° 3, pp. 555–578.
- P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, 2009. **QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials**. Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 21, pp. 395502–395521.
- C. Gillen, 1982. **Metamorphic Geology: An Introduction to Tectonic and Metamorphic Process**. George Allen & Unwin, pp. 1–164.
- F. Giustino, 2014. **Materials modelling using density functional theory**. Oxford University Press; 1 edition, pp. 1–304.
- E. Goemaere, 2002. **Dickite and nacrite from the liege coal basin (belgian coal measures group, Westphalian, Upper Carboniferous)**. 5th European coal conference, Vol. 7, pp. 285-311.
- D. Goldfarb, 1970. **A family of variable metric methods derived by variational means**. Mathematics of Computation, Vol. 24, pp. 23-26.
- R. Golesorkhtabar, P. Pavone, J. Spitaler, P. Puschnig, C. Draxl, 2013. **ElaStic: A tool for calculating second-order elastic constants from first principles**. Computer Physics Communications, Vol. 184, pp. 1861-1873.
- X. Gonze, C. Lee, 1997. **Dynamical matrices, born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory**. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, Vol. 55, pp. 10355-10368.
- E. F. Gramsbergen, L. Longa, W. H. Jeu, 1985. **Landau Theory of the Nematic-Isotropic Phase Transition**. Physics Reports, Vol. 135, pp. 195-257.
- M. Gregorkiewicz, B. Lebech, M. Mellini, C. Yiti, 1996. **Hydrogen positions and thermal expansion in lizardite-1T from Elba: A low temperature study using Rietveld refinement of neutron diffraction**. American Mineralogist, Vol. 81, pp. 1111-1116.
- G. Grimvall, 1999. **Thermophysical properties of materials**. Physics in Technology, Vol. 8, pp. 35-36.
- J. Grotzinge, T. Jordan, 2013. **Para entender a terra**. Bookman; 6 edition, pp. 1–768.
- S. Guggenheim, W. Zhan, 1998. **Effect of temperature on the structures of lizardite-1T and lizardite-2H1 Sample**. Canadian Mineralogist, Vol. 36, pp. 1587-1594.
- J. Guo, M. B. Underwood, 2012. **Data report: clay mineral assemblages from the Nankai Trough accretionary prism and the Kumano Basin, IODP Expeditions 315 and 316, NanTroSEIZE Stage 1**. Proceedings of the Integrated Ocean Drilling Program, Vol. 314/315/316.
- A. L. Gupta, S. Dasgupta, 2009. **Physics and chemistry of the earth's interior: crust, mantle and core**. Springer-Verlag New York, Edition 1, pp. 1–197.

- P. Hartman, 1983. **Calculation of electrostatic interlayer bonding energy and lattice energy of polar phyllosilicates: kaolinite and chlorite**. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 31, pp. 218-222.
- S.B. Hendricks, 1939. **The crystal structure of nacrite and the polymorphism of the kaolin minerals**. *American Mineralogist*, Vol. 48, pp. 1196-1209.
- N. Hilairt, I. Daniel, B. Reynard, 2006. **P–V Equations of State and the relative stabilities of serpentine varieties**. *Physics and Chemistry of Minerals*, Vol. 33, pp. 629–637.
- N. Hilairt, B. Reynard, 2009. **Stability and dynamics of serpentinite layer in subduction zone**. *Tectonophysics*, Vol. 465, pp. 24-29.
- J.D. Hobbs, R.T. Cygan, K.L. Nagy, P.A. Schultz, M.P. Sears, 1997. **All-atom ab initio energy minimization of the kaolinite crystal structure**. *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 22, pp. 805-815.
- P. Hohenberg e W. Kohn. **Inhomogeneous electron gas**. *Physical Review B*, Vol. 7, pp.1912-1919.
- W.G. Hoover, 1985. **Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions**. *Physical Review A*, Vol. 31, pp. 1695-1697.
- W.G. Hoover, 1986. **Constant pressure equations of motion**. *Physical Review A*. Vol. 34, pp. 2499–2500.
- F.M. Hossain, B.Z. Dlugogorski, E.M. Kennedy, I.V. Belova, G.E. Murch, 2011. **Ab-initio electronic structure, optical, dielectric and bonding properties of lizardite-1T**. *Computational Materials Science*, Vol. 50, pp. 1725-1730.
- L-F. Huang, X-Z. Lu, E. Tennesen, J.M. Rondinelli, 2016. **An efficient ab-initio quasiharmonic approach for the thermodynamics of solids**. *Computational Materials Science*, Vol. 120, pp. 84-93.
- R. von Huene, D.W. Scholl, 1991. **Observations at convergent margins concerning sediment subduction, subduction erosion, and the growth of continental crust**. *Reviews of Geophysics*, Vol. 29, pp. 279-316.
- A.L. Iglesia, 1993. **Pressure induced disorder in kaolinite**. *Clay Minerals*, Vol. 28, pp. 311-319.
- R. V. Ingersoll, 1988. **Tectonics of sedimentary basins**, *Bulletin of the Geological Society of America*, Vol. 100, pp. 1704-1719.
- T. Irifune, T. Tsuchiya. 2007. **Mineralogy of the Earth – Phase Transitions and Mineralogy of the Lower Mantle**. *Treatise on Geophysics*, Vol. 2, pp. 33–62.
- V.G. Ivancevic, T.T. Ivancevic, 2008. **Complex Nonlinearity: Chaos, Phase Transitions, Topology Change and Path Integrals**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Edition 1, pp. 1–844.
- Iwamori, H., 2004. **Phase relations of peridotites under H₂O-saturated conditions and ability of subducting plates for transportation of H₂O**. *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 227, pp. 57–71.
- G. Jaeger, 1998. **The Ehrenfest Classification of Phase Transitions: Introduction and Evolution**. *Archive for History of Exact Sciences*, Vol. 53, pp. 51-81.

- C.T. Johnston, S. Wang, D.L. Bish, P. Dera, S.F. Agnew, J.W. Kenney, 2002. **Novel pressure-induced phase transformations in hydrous layered materials**. *Geophysical Research Letters*, Vol. 29, pp. 17-21.
- T.H. Jordan, 1979. **Structural geology of the Earth's interior**. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, Vol. 76, pp. 4192–4200.
- J. Kornprobst, 2003. **Metamorphic Rocks and Their Geodynamic Significance**. Springer Netherlands: Petrology and Structural Geology, Edition 1, pp. 1–206.
- L.P. Kadanoff, 2009. **Phases of Matter and Phase Transitions: From Mean Field Theory to Critical Phenomena**.
- L.P. Kadanoff, 2009. **More is the Same: Phase Transitions and the Mean Field Theories**. *Journal of Statistical Physics*, Vol. 137, pp. 777–797.
- B.B. Karki, L. Stixrude, S.J. Clark, M.C. Warren, G.J. Ackland, J. Crain, 1997a. **Elastic properties of orthorhombic MgSiO₃ perovskite at lower mantle pressures**. *American Mineralogist*, Vol. 82, pp. 635–638.
- B.B. Karki, L. Stixrude, S.J. Clark, M.C. Warren, G.J. Ackland, J. Crain, 1997b. **Structure and elasticity of MgO at high pressure**. *American Mineralogist*, Vol. 82, pp. 51–60.
- B.B. Karki, R.M. Wentzcovitch, S. de Gironcoli, S. Baroni, 2000a. **High-pressure lattice dynamics and thermoelasticity of MgO**. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, Vol. 61, pp. 8793-8800.
- B.B. Karki, R.M. Wentzcovitch, S. de Gironcoli, S. Baroni, 2000b. **Ab initio lattice dynamics of MgSiO₃ perovskite at high pressure**. *Physical Review B*, Vol. 62, pp.14750–14756.
- B.B. Karki, R.M. Wentzcovitch, 2002. **First-principles lattice dynamics and thermoelasticity of MgSiO₃ ilmenite at high pressure**. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 107, pp. 2267–2273.
- E. Kaxiras, 2003. **Atomic and Electronic Structure of Solids**. Cambridge University Press. Edition 1, pp. 1–700.
- J. Kohanoff, 2006. **Electronic structure calculations for solids and molecules: Theory and computational methods**. Cambridge University Press, Edition 1, pp. 1–372.
- A. Kokalj, 2003. **Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale**. *Computational Materials Science*, Vol. 28, pp. 155-168.
- J. Konta, 2009. **Phyllosilicates in the sediment-forming processes: weathering, erosion, transportation, and deposition**. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, Vol. 6, pp. 13–31.
- G. Kresse, J. Hafner, 1993. **Ab initio molecular dynamics for liquid metals**. *Physical Review B*, Vol. 47, pp. 558–561.
- G. Kresse, J. Hafner, 1994. **Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements**. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 6, pp. 8245–8257.
- G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, 1995. **Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite**. *Europhys Letters*, Vol. 32, pp. 729–734.

- G. Kresse, J. Furthmüller, 1996. **Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set.** Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, Vol. 54, pp. 11169-11186.
- G. Kresse, D. Joubert, 1999. **From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method.** Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, Vol. 59, pp. 1758–1775.
- M. Jacobs, B. Jong, 2009. **Thermodynamic mixing properties of olivine derived from lattice vibrations.** Physics and Chemistry of Minerals, Vol. 36, pp. 365–389.
- S.W. Kieffer, 1979a. **Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 1. Mineral heat capacities and their relationship to simple lattice vibrational models.** Reviews of Geophysics, Vol. 17, pp. 1–19.
- S.W. Kieffer, 1979c. **Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 3. Lattice dynamics and an approximation for minerals with application to simple substances and framework silicates.** Reviews of Geophysics, Vol. 17, pp. 35–59.
- W. Kohn, L.J. Sham, 1965. **Self-consistent equations including exchange and correlation effects.** Physical Review, Vol. 140, pp. A1133-A1138.
- T.D. Kühne, 2013. **Ab initio molecular dynamics.** WIREs Comput. Mol. Sci. Vol. 4, pp. 391–404.
- S. Lallemand, F. Funiciello, 2009. **Subduction zone geodynamics.** Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Edition 1, pp. 1–275.
- R.J. Lambert, 1965: **The metamorphic facies concept.** Mineralogical Magazine, Vol. 34, pp. 283–291
- L.D. Landau, E.M. Lifshitz, 1980. **Statistical Physics.** Butterworth-Heinemann, Edition 3, pp. 1–544.
- Y. Le Page, P. Saxe, 2002. **Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress.** Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, Vol. 65, pp. 1041041-10410414.
- D. de Ligny, A. Navrotsky, 1999. **Energetic of kaolin polymorphs.** American Mineralogist, Vol. 84, pp. 506–516.
- Z-L. Liu, L-C. Cai, X-R. Chen, Q. Wu, F-Q. Jing, 2009. **Ab initio refinement of the thermal equation of state for bcc tantalum: the effect of bonding on anharmonicity.** Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 21, pp. 095408–095418.
- W.F. Macdonough, S. S. Sun, 1995. **The composition of the earth.** Chemical Geology, Vol. 120, pp. 223–253.
- R.M. Martin, 2004. **Electronic Structure – Basic theory and practical methods.** Cambridge University Press, Edition 1, pp. 1–650.
- D. Marx, J. Hutter, 2009. **Ab initio molecular dynamics: basic theory and advanced methods.** Cambridge University Press, Edition 1, pp. 1–578.
- R. Mason, 1990. **Petrology of the metamorphic rocks.** Springer Netherlands, Edition 2, pp. 1–230.
- M. Mellini, 1982. **The crystal structure of lizardite 1T: hydrogen bonds and polytypism.** American Mineralogist, Vol. 67, pp. 587–598.

- M. Mellini, P.F. Zanazzi, 1987. **Crystal structures of lizardite-1T and lizardite-2H1 from Coli, Italy**. *American Mineralogist*, Vol. 72, pp. 943–948.
- M. Mellini, P.F. Zanazzi, 1989. **Effects of pressure on the structure of lizardite-1T**. *European Journal of Mineralogy*, Vol. 1, pp. 13–19.
- P.H.J. Mercier, Y. Le Page, 2008. **Kaolin polytype revisited ab initio**. *Acta Crystallographica Section B*, Vol. 64, pp. 131–143.
- P.H.J. Mercier, Y. Le Page, 2010. **Kaolin polytype revisited ab initio at 10 GPa**. *American Mineralogist*, Vol. 95, pp. 1117–1120.
- P.H.J. Mercier, Y. Le Page, 2011. **Rational ab initio modeling for low energy hydrogen-bonded phyllosilicate polytypes**. *European Journal of Mineralogy*, Vol. 23, pp. 401–407.
- R.J. Merriman, 2002. **Contrasting clay mineral assemblages in British Lower Palaeozoic slate belts: the influence of geotectonic setting**. *Clay Minerals*, Vol. 37, pp. 207–219.
- R.J. Merriman, 2005. **Clay minerals and sedimentary basin history**. *European Journal of Mineralogy*, Vol. 17, pp. 7–20.
- E. Merzbacher, 1998. **Quantum mechanics**. Wiley, Edition 3, pp. 1–672.
- H.J. Monkhorst, J.D. Pack, 1976. **Special points for Brillouin-zone integrations**. *Physical Review B*, Vol. 13, pp. 5188–5192.
- K. Momma, F. Izumi, 2011. **VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data**. *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 44, pp. 1272–1277.
- M. Mookherjee, L. Stixrude, 2009. **Structure and elasticity of serpentine at high-pressure**. *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 279, pp. 11–19.
- M. Mookherjee, G.C. Capitani, 2011. **Trench parallel anisotropy and large delay times: Elasticity and anisotropy of antigorite at high pressures**. *Geophysical Research Letters*, 2011, Vol. 38, pp. L09315–L09321.
- P.H. Nadeu, R.C. Reynolds, 1981. **Burial and contact metamorphism in the Mancos shale**. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 29, pp. 249–259.
- N.D. Naeser, T. H. McCulloh, 1988. **Thermal History of Sedimentary Basins: Methods and Case Histories**. Springer New York.
- R.E. Newnham, 1961. **A refinement of the dickite structure and some remarks on polymorphism in kaolin minerals**. *Mineralogical Magazine*, Vol. 32, pp. 683–704.
- O.H. Nielsen, R.M. Martin, 1985. **Quantum-mechanical theory of stress and force**. *Physical Review B*, Vol. 32, pp. 3780–3791.
- E. Nieto, M. Ortega-Huertas, D. R. Peacor, J. Arostegui, 1996. **Evolution of illite/smectite from early diagenesis through incipient metamorphism in sediments of the basque-cantabrian basin**. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 44, pp. 304–323.
- S. Nosé, 1984. **A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble**. *Journal Molecular Physics*. Vol. 52, pp. 255–268.
- S. Nosé, 1984. **A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics method**. *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 81, pp. 511–519.

J.F. Nye, 1985. **Physical properties of crystals – Their representation by tensors and matrices**. Oxford University Press, pp. 1–352.

A.R. Oganov, J.P. Brodholt, G.D. Price, 2000. **Comparative study of quasiharmonic lattice dynamics, molecular dynamics and Debye model in application to MgSiO₃ perovskite**. Physics of the Earth and Planetary Interiors, Vol. 122, pp. 277–288.

A.R. Oganov, J.P. Brodholt, G.D. Price, 2001a. **Ab initio elasticity and thermal equation of state of MgSiO₃ perovskite**. Earth and Planetary Science Letters, Vol. 184, pp. 555–560.

A.R. Oganov, J.P. Brodholt, G.D. Price, 2001b. **Theoretical investigation of metastable Al₂SiO₅ polymorphs**. Acta Crystallographica Section A, Vol. 57, pp. 548–557.

A.R. Oganov, 2002. **Computer Simulation Studies of Minerals**. PhD Thesis, University of London, pp. 1–284.

A.R. Oganov, J.P. Brodholt, G. D. Price, 2002. **Ab initio theory of phase transitions and thermoelasticity of minerals**. EMU Notes in Mineralogy, Vol. 4, pp. 83–170.

T. Oguchi, T. Sasaki, 1991. **Density functional molecular-dynamic method**. Progress of Theoretical Physics Supplement, Vol. 103, pp. 93–117.

E. Ohtani, K.D. Litasov, T. Hosoya, T. Kubo, T. Kondo, 2004. **Water Transport into the Deep Mantle and Formation of a Hydrous Transition Zone**. Physics of the Earth and Planetary Interiors, Vol. 143, pp. 255–269.

A.I. Okay, 1980. Mineralogy, **Petrology and Phase relations of glaucophane-lawsonite zone blueschist from the Tavsanlı Region, Northwest Turkey**. Contributions to Mineralogy and Petrology, Vol. 72, pp. 243–255.

A.I. Okay, 2002. **Jadeite-chloritoid-glaucophane-lawsonite blueschists in north-west turkey**. Journal of Metamorphic Geology, Vol. 20, pp. 757–768.

R.D. Oldham, 1906. **The constitution of the interior of the earth, as revealed by earthquakes**. Quarterly Journal of the Geological Society of London, Vol. 62, pp. 456–475.

G. Pastore, E. Smargiassi, F. Buda, 1991. **Theory of ab initio molecular-dynamics calculations**. Physical Review A, Vol. 44, pp. 6334–6347.

M. Parra, J. C. Faugeres, F. Grousset, C. Pujol, 1997. **Nd isotopes as tracers of fine-grained detrital sediments: the South-Barbados accretionary prism during the last 150 kyr**. Marine Geology, Vol. 136, pp. 225–243.

M. Parrinello, A. Rahman, 1981. **Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method**. Journal of Applied Physics, Vol. 52, pp. 7182–7190.

M. Parrinello, A. Rahman, 1982. **Strain fluctuations and elastic constants**. Journal of Chemical Physics. Vol. 76, pp. 2662–2666.

P. Patrier, D. Beaufort, D. Laverret, P. Bruneton, 2003. **High-grade diagenetic dickite and 2m1 illite from the middle Proterozoic Kombolgie formation (northern territory, Australia)**. Clays and Clay Minerals, Vol. 51, pp. 102–116.

M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, 1992. **Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients**. Reviews of Modern Physics, 1992, Vol. 64.

S. M. Peacock, 1990. **Fluid processes in subduction zones**. Science, Vol. 248, pp. 329–337.

J.P. Perdew, A. Zunger, 1981. **Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems**. Physical Review B, Vol. 23, pp. 5048–5079.

J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, 1992. **Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation**. Physical Review B, Vol. 46, pp. 6671–6687.

J.P. Poirier, A. Tarantola, 1998. **A logarithmic equation of state**. Physics of the Earth and Planetary Interiors, Vol. 109, pp. 1-8.

J.P. Poirier, 2000. **Introduction to the Physics of the Earth's Interior**. Cambridge University Press: Cambridge Topics in Mineral Physics & Chemistry, Edition 2, pp. 1–328.

S. Poli, M.W. Schmidt, 2002. **Petrology of subducted slabs**. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, Vol. 301, pp. 207–235.

R. Prasad, 2014. **Electronic structure of materials**. CRC Press, pp. 1–469.

M. Prencipe, Y. Noel, M. Bruno, R. Dovesi, 2009. **Vibrational spectrum of lizardite-1T [Mg₃Si₂O₅(OH)₄] at the Γ point: A contribution from an ab initio periodic B3LYP calculation**. American Mineralogist, Vol. 94, pp. 986–994.

C.T. Prewitt, L.W. Finger, 1992. **Crystal chemistry of high-pressure hydrous magnesium silicates**. Journal of the Mineralogical Society of Japan, Vol. 23, pp. 105–109.

J.R. Ray, 1988. **Elastic constants and statistical ensembles in molecular dynamics**. Computer Physics Reports, Vol. 8, pp. 109–151.

B. Reynard, 2013. **Serpentine in active subduction zones**. LITHOS, Vol. 178, pp. 171–185.

G.G. Roberts, A.W. Bally, 2013. **Regional Geology and Tectonics: Principles of Geologic Analysis**. Elsevier Science, Edition 1, pp. 1–900.

J. Rodgers, 1990. **Fault-and-thrust belts in sedimentary rocks: Part 1**. American Journal of Science, Vol. 290, pp. 321–359.

J. Rodgers, 2013. **Newly-formed illite preserves fluid sources during folding of shale and limestone rocks: an example from Mexican Fold-Thrust belt**. Earth and planetary science letters, Vol. 391, pp. 263–273.

L.H. Rüpke, J.P. Morgana, M. Horth, J.A.D. Connolly, 2004. **Serpentine and the subduction zone water cycle**. Earth and Planetary Science Letters, Vol. 223, pp. 17–34.

H. K. Henisch, R. Roy, L. E. Cross, 1973 **Phase transitions**. Proceedings of the Conference on Phase Transitions and Their Applications in Materials Science, pp. 1–454.

K.M. Salah, 2011. **Theoretical Study of Kaolinite Structure; Energy Minimization and Crystal Properties**. World Journal of Nano Science and Engineering, Vol. 1, pp. 62–66.

K.M. Salah, 2012. **Elastic Constant Prediction of Nacrite: Molecular Dynamics Simulations**. International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing, Vol. 1, pp. 115–119.

- E.K.H. Salje, 1992. **Application of Landau theory for the analysis of phase transitions in minerals**. Physics Reports, Vol. 215, pp. 49–99.
- H. Sato, K. Ono, C.T. Johnston, A. Yamagishi, 2004. **First-principle study of polytype structures of 1:1 dioctahedral phyllosilicates**. American Mineralogist, Vol. 89, pp. 1581–1585.
- H. Sato, K. Ono, C.T. Johnston, A. Yamagishi, 2005. **First-principles studies on the elastic constants of a 1:1 layered kaolinite mineral**. American Mineralogist, Vol. 90, pp. 1824–1826.
- M.W. Schmidt, S. Poli, 1998. **Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation**. Earth and Planetary Science Letters, Vol. 163, pp. 361–379.
- M. Schulte, D. Blake, T. Hoehler, Thomas McCollom, 2006. **Serpentinization and Its Implications for Life on the Early Earth and Mars**. Astrobiology, Vol. 6, pp. 364–376.
- R. Schegg, W. Leu, 1996. **Clay mineral diagenesis and thermal history of the Thonex Well, Western Swiss Molasse basin**. Clay and Clay Minerals, Vol. 44, pp. 693–705.
- S. Schwartz, S. Guillot, B. Reynard, R. Lafay, B. Debret, C. Nicollet, P. Lanari, A. L. Auzende, 2013. **Pressure–temperature estimates of the lizardite/antigorite transition in high pressure serpentinites**. LITHOS, Vol. 178, pp. 197–210.
- P.K. SenGupta, E.O. Schlemper, W.D. Johns, and F. Ross, 1984. **Hydrogen positions in dickite**. Clays and Clay Minerals, Vol. 32, pp. 483–485.
- D.F. Shanno, 1970. **Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization**. Mathematics of Computation, Vol. 24, pp. 647–656.
- N. V. C. Shekar, K. G. Rajan, 2001. **Kinetics of pressure induced structural phase transitions - A review**. Bulletin of Materials Science, Vol. 24, pp. 1–21.
- U. Shmueli, 2001. **International Tables for Crystallography: B**. Springer Netherlands.
- V.D. Shutov, A.V. Aleksandrova, S.A. Losievskaya, 1970. **Genetic interpretation of the polymorphism of kaolinite group in sedimentary rocks**. Sedimentology, Vol. 15, pp. 69–82.
- N. Singh, 2014. **Thermodynamical Phase transitions, the mean-field theories, and the renormalization (semi)group: A pedagogical introduction**.
- L. Smrcok, L. Benco, 1996. **Ab initio periodic Hartree-Fock study of lizardite 1T**. American Mineralogist, Vol. 81, pp. 1405–1412.
- F.D. Stacey, 2001. **Finite strain, thermodynamics and the earth's core**. Physics of the Earth and Planetary Interiors, Vol. 128, pp. 179–193.
- R. Steadman, 1964. **The Structures of Trioctahedral Kaolin-Type Silicates**. Acta Crystallographica, Vol. 17, pp. 924–927.
- S. Stackhouse, L. Stixrude, 2010. **Theoretical methods for calculating the lattice thermal conductivity of minerals**. Theoretical And Computational Methods In Mineral Physics: Geophysical Application, Vol. 71, pp. 253–269.
- K. Stüwe, 2007. **Geodynamics of the Lithosphere**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Edition 2, pp. 1–493.

- T. Sun, K. Uemoto, Z. Wu, 2008. **Lattice dynamics and thermal equation of state platinum**. Physical Review B, Vol. 78, pp. 024304–024328.
- K. Sushil, K. Arunesh, P.K. Singh, B.S. Sharma, 2004. **Analysis of finite-strain equations of state for solids under high pressures**. Physica B: Physics of Condensed Matter, Vol. 352, pp. 134–146.
- S.R. Taylor, S.C. McLennan, 1995. **The geochemical evolution of continental crust**. Reviews of Geophysics, Vol. 33, pp. 241–265.
- R. Taylor, S.C. McLennan, 1997. **The origin and evolution of the Earth's continental crust**. AGSO Journal of Australian Geology & Geophysics, Vol. 17, pp. 55–62.
- A. Togo, I. Tanaka, 2015. **First principles phonon calculations in materials science**. Scripta Materialia, Vol. 108, pp. 1–5.
- J.S. Tse, 2002. **Ab initio molecular dynamics with Density Functional Theory**. Annual Review of Physical Chemistry, Vol. 531, pp. 249–290.
- J. Tsuchiya, 2013. **A first-principles calculation of the elastic and vibrational anomalies of lizardite under pressure**. American Mineralogist, Vol. 98, pp. 2046–2053.
- M.E. Tuckerman, 2002. **Ab initio molecular dynamics: basic concepts, current trends and novel applications**. Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 14, pp. R1297–R1355.
- D. L. Turcotte, 2003. **Models for the evolution of sedimentary basins**. Dynamics of Plate Interiors, Vol. 1, pp. 21–26.
- F.J. Turner, 1948. **Mineralogical and Structural Evolution of the Metamorphic Rocks**. Geological Society of America, pp. 1–342.
- P. Ulmer, V. Trommsdorff, 1995. **Serpentine Stability to Mantle Depths and Subduction-Related Magmatism**. Science, Vol. 268, pp. 858–861.
- Umantsev, 2012. **Field Theoretic Method in Phase Transformations**. Springer-Verlag New York: Lecture Notes in Physics, Edition 1, pp. 1–344.
- M. B. Underwood, J. F. Steurer, 2002. **Compositional and sources of clay from trench slope and shallow accretionary prism of Nankai through**. Proceedings of the Integrated Ocean Drilling Program, Vol. 190/196.
- M. N. Valdez, Z. Wu, Y.G. Yu, J. Revenaugh, R. M. Wentzcovitch, 2012. **Thermoelastic Properties of Ringwoodite ($\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{SiO}_4$): Its Relationship to the 520 km Seismic Discontinuity**. Earth and Planetary Science Letters, Vol. 351, pp. 115–122.
- D. Vanderbilt, 1990. **Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism**. Physical Review B, Vol. 41, pp. 7892–7895.
- R.H. Vernon, 1976. **Metamorphic processes – reactions and microstructure development**. Springer Netherlands, Edition 1, pp. 1–247.
- P. Vinet, J. Ferrante, J.R. Smith, J.H. Rose, 1986. **A universal equation of state for solids**. Journal of Physics C: Solid State Physics, Vol. 19, pp. L467–L473.
- P. Vinet, J.H. Rose, J. Ferrante, J.R. Smith, 1989. **Universal features of the equation of state of solids**. Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 1, pp. 1941–1963.

- L. Vočadlo, G.D. Price, J.-P. Poirier, 2000. **Grüneisen parameters and isothermal equations of state**. *American Mineralogist*, Vol. 85, pp. 390–395.
- L. Vočadlo, J. Brodholt, D. Alfé, M.J. Gillan, G.D. Price, 2000. **Ab initio free energy calculations on the polymorphs of iron at core conditions**. *Physical Review Letters*. Vol. 117, pp. 123–137.
- D.C. Wallace, 2002. **Statistical physics of crystal and liquids**. World Scientific Publishing Company, pp. 1–328.
- C.-Y. Wang, W. Lin, F.T. Wu, 1978. **Constitution of the San Andreas fault zone at depth**. *Geophysical Research Letters*, Vol. 5, pp. 741.
- C.-Y. Wang, N.-H. Mao, F.T. Wu, 1979. **The mechanical property of montmorillonite clay at high pressure and implications on fault behavior**. *Geophysical Research Letters*, Vol. 6, pp. 476–478.
- C.-Y. Wang, N.-H. Mao, F.T. Wu, 1980. **Mechanical properties of clays at high pressure**. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 85, pp. 1462–1468.
- Y. Wang, J.P. Perdew, 1991. **Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-vector and high-density scaling**. *Physical Review B*, Vol. 44, pp. 13298–13307.
- Y. Wang, J. J. Wang, H. Zhang, V. R. Manga, S. L. Shang, L.-Q. Chen, Z.-K. Liu, 2010. **A first-principles approach to finite temperature elastic constants**. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 22, pp. 225404–225412.
- M.D. Welch, W.A. Crichton, 2010. **Pressure-induced transformations in kaolinite**. *American Mineralogist*, Vol. 95, pp. 651–654.
- R.M. Wentzcovitch, J.L. Martins, G.D. Price, 1993. **Ab initio molecular dynamics with variable cell shape: application to MgSiO₃**. *Physical Review Letters*, Vol. 70, pp. 3947–3950.
- R.M. Wentzcovitch, N.L. Ross, G.D. Price, 1995. **Ab initio study of MgSiO₃ and CaSiO₃ perovskites at lower-mantle pressures**. *Physics Of The Earth And Planetary Interiors*, Vol. 90, pp. 101–112.
- R.M. Wentzcovitch, Y.G. Yu, Z. Wu, 2010. **Thermodynamic properties and phase relations in mantle minerals investigated by first principles quasiharmonic theory**. *Theoretical And Computational Methods In Mineral Physics: Geophysical Applications*, Vol. 71, pp. 59–98.
- M.E. Williams, 2008. **Ab initio elastic and thermodynamic properties of high-temperature cubic intermetallics at finite temperatures**. Master's thesis, Texas A&M University.
- Q. Williams, R.J. Hemley, 2001. **Hydrogen in the deep earth**. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, Vol. 291, pp. 365–418.
- R. Wu, B. Zhou, Qian Li, Z. Jiang, W. Wang, W. Ma, X. Zhang, 2012. **Elastic and vibrational properties of monoclinic HfO₂ from first-principles study**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 45, pp. 125304–125312.
- Z. Wu, R.M. Wentzcovitch, 2011. **Quasiharmonic thermal elasticity of crystals: an analytical approach**. *Physical Review B*, Vol. 83, pp. 184115–184123.

- C. Yang, R. Hesse, 1990. **Clay Minerals as Indicators Of Diagenetic and Anchimetamorphic Grade In An Overthrust Belt, External Domain Of Southern Canadian Appalachians**. Clay Minerals, Vol. 26, pp. 211–231.
- Y. Wang, J.J. Wang, H. Zhang, V.R. Manga, S.L. Shang, L-Q. Chen, Z-K. Liu, 2010. **A first-principles approach to finite temperature elastic constants**. Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 22, pp. 225404–225412.
- H. Yao, L. Ouyang, W-Y. Ching, 2007. **Ab initio calculation of elastic constants of ceramic crystals**. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 90, pp. 3194–3204.
- Y. Yau, D.R. Peacor, R.E. Beane, 1988. **Microstructures formation mechanisms and depth-zoning of phyllosilicates in geothermally altered shales, Salton Sea, California**. Clays and Clay Minerals, Vol. 36, pp. 1–10.
- S. Yip. 2005. **Handbook of materials modelling**. Springer, 2005 edition, pp. 1–2965.
- J.M. Yeomans, 1992. **Statistical Mechanics of Phase Transitions**. Clarendon Press: Oxford Science Publications, Edition 1, pp. 1–168.
- R.A. Young, A.W. Hewat, 1988. **Verification of the triclinic crystal structure of kaolinite**. Clays and Clay Minerals, Vol. 36, pp. 225–232.
- R. Yu, J. Zhu, H.Q. Ye, 2009. **Calculations of single-crystal elastic constants made simples**. Computer Physics Communications, Vol. 181, pp. 671–675.
- Y.Y. Podladchikov, A.N.B. Poliakov, D.A. Yuen, 1994. **The effect of lithospheric phase transitions on subsidence of extending continental lithosphere**. Earth and Planetary Science Letters, Vol. 124, pp. 95–103
- Z-Y. Zeng, C-E. Hu, L-C. Cai, F-Q. Jing, 2012. **Ab initio study of lattice dynamics and thermal equation of state of Ni**. Physica B: Physics of Condensed Matter, Vol. 407, pp. 330–335.
- H. Zheng, S.W. Bailey, 1994. **Refinement of the nacrite structure**. Clays and Clay Minerals, Vol. 42, pp. 46–52.
- Q. Zhu, 2014. **Crystal Structure Prediction and its Application in Earth and Materials Sciences**. Topics in Current Chemistry, Vol. 345, pp. 223–56.
- A.P. Zhukhlistov, 2008. **Crystal structure of nacrite from the electron diffraction data**. Crystallography Reports, Vol. 53, pp. 76–82.
- A. Zotov, A. Mukhamet-Galeev, J. Schoot, 1998. **An experimental study of kaolinite and dickite relative stability at 150–300° C and the thermodynamic properties of dickite**. American Mineralogist, Vol. 83, pp. 516–524.
- B.B. Zvyagin, 1961. **Polymorphism of double-layer minerals of the kaolinite type**. Soviet Physics: Crystallography, Vol. 7, pp. 38–51.
- B.B. Zvyagin, 1967. **Electron diffraction analysis of clay mineral structures**. Springer US: Monographs in Geoscience, pp. 1–356.
- B.B. Zvyagin, 1988. **Polytypism of crystal structures**. Computers and Mathematics with Applications, Vol. 16, pp. 569–591.
- B.B. Zvyagin, V.A. Drifts, 1996. **Interrelated features of structure and stacking of kaolin mineral layers**. Clays and Clay Minerals. Vol. 44, pp. 297–303.

Apêndice A – Arquivos CIF dos politipos trioctaédricos

```

_pd_phase_name          'bailey_trioctahedral_1M'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          7.15000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        104.00000
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C m'
_symmetry_Int_Tables_number 8

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  'x, -y, z'
  'x+1/2, y+1/2, z'
  'x+1/2, -y+1/2, z'

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_occupancy
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_adp_type
  _atom_site_B_iso_or_equiv
  _atom_site_type_symbol

Mg1  1.0  0.822000  0.000000  0.466000  Biso 1.000000 Mg
Mg2  1.0  0.322000  0.167000  0.466000  Biso 1.000000 Mg
Si1  1.0  0.527000  0.167000  0.082000  Biso 1.000000 Si
O1   1.0  0.500000  0.000000  0.000000  Biso 1.000000 O
O2   1.0  0.250000  0.250000  0.000000  Biso 1.000000 O
O4   1.0  0.607000  0.167000  0.320000  Biso 1.000000 O
OH1  1.0  0.107000  0.000000  0.320000  Biso 1.000000 O
OH2  1.0  0.536000  0.000000  0.608000  Biso 1.000000 O
OH3  1.0  0.536000  0.333000  0.608000  Biso 1.000000 O
OH1  1.0  0.107000  0.000000  0.194130  Biso 1.000000 H
OH2  1.0  0.536000  0.000000  0.733870  Biso 1.000000 H
OH3  1.0  0.536000  0.333000  0.733870  Biso 1.000000 H

```

```

_pd_phase_name          'bailey_trioctahedral_1T'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          7.15000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 3 1 m'
_symmetry_Int_Tables_number  157

```

loop_

```
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
```

```

'x, y, z'
'-y, x-y, z'
'-x+y, -x, z'
'y, x, z'
'x-y, -y, z'
'-x, -x+y, z'

```

loop_

```

_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Mg1	1.0	0.666667	0.000000	0.466000	Biso	1.000000	Mg
Si1	1.0	0.333333	0.666667	0.082000	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.500000	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.333333	0.666667	0.320000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	0.000000	0.320000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.333333	0.000000	0.608000	Biso	1.000000	O
H1	1.0	0.000000	0.000000	0.194130	Biso	1.000000	H
H3	1.0	0.333333	0.000000	0.733870	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'bailey_trioctahedral_2H1'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 63 c m'
_symmetry_Int_Tables_number 185

```

loop_

```
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
```

```

'x, y, z'
'-y, x-y, z'
'-x+y, -x, z'
'-x, -y, z+1/2'
'y, -x+y, z+1/2'
'x-y, x, z+1/2'
'-y, -x, z+1/2'
'-x+y, y, z+1/2'
'x, x-y, z+1/2'
'y, x, z'
'x-y, -y, z'
'-x, -x+y, z'

```

loop_

```

_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Mg1	1.0	0.666667	0.000000	0.233000	Biso	1.000000	Mg
Si1	1.0	0.333333	0.666667	0.041000	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.500000	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.333333	0.666667	0.160000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	0.000000	0.160000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.333333	0.000000	0.304000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	0.000000	0.097060	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.333333	0.000000	0.366940	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'bailey_trioctahedral_2H2'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 63'
_symmetry_Int_Tables_number 173

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z'
  '-x+y, -x, z'
  '-x, -y, z+1/2'
  'y, -x+y, z+1/2'
  'x-y, x, z+1/2'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Mg1	1.0	0.666667	0.000000	0.233300	Biso	1.000000	Mg
Si1	1.0	0.000000	0.000000	0.041000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.333333	0.666667	0.041000	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.166667	0.333333	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.000000	0.000000	0.160000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.333333	0.666667	0.160000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.666667	0.333333	0.160000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.333333	0.000000	0.304000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.666667	0.333333	0.097060	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.333333	0.000000	0.366940	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'bailey_trioctahedral_2M1'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        96.00000
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C c'
_symmetry_Int_Tables_number  9

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  'x, -y, z+1/2'
  'x+1/2, y+1/2, z'
  'x+1/2, -y+1/2, z+1/2'

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

Mg1  1.0  0.411000  0.250000  0.233000  Biso  1.000000  Mg
Mg2  1.0  0.911000  0.083000  0.233000  Biso  1.000000  Mg
Mg3  1.0  0.911000  0.417000  0.233000  Biso  1.000000  Mg
Si1  1.0  0.514000  0.083000  0.041000  Biso  1.000000  Si
Si2  1.0  0.014000  0.250000  0.041000  Biso  1.000000  Si
O1   1.0  0.250000  0.167000  0.000000  Biso  1.000000  O
O2   1.0  0.750000  0.167000  0.000000  Biso  1.000000  O
O3   1.0  0.000000  0.417000  0.000000  Biso  1.000000  O
O4   1.0  0.553000  0.167000  0.160000  Biso  1.000000  O
O5   1.0  0.053000  0.250000  0.160000  Biso  1.000000  O
OH1  1.0  0.053000  0.917000  0.160000  Biso  1.000000  O
OH2  1.0  0.768000  0.250000  0.304000  Biso  1.000000  O
OH3  1.0  0.268000  0.083000  0.304000  Biso  1.000000  O
OH4  1.0  0.268000  0.417000  0.304000  Biso  1.000000  O
OH1  1.0  0.053000  0.917000  0.097060  Biso  1.000000  H
OH2  1.0  0.768000  0.250000  0.366940  Biso  1.000000  H
OH3  1.0  0.268000  0.083000  0.366940  Biso  1.000000  H
OH4  1.0  0.268000  0.417000  0.366940  Biso  1.000000  H

```

```

_pd_phase_name          'bailey_trioctahedral_2M2'
_cell_length_a          8.95000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        102.00000
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C c'
_symmetry_Int_Tables_number  9

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  'x, -y, z+1/2'
  'x+1/2, y+1/2, z'
  'x+1/2, -y+1/2, z+1/2'

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

Mg1  1.0  0.078000  0.417000  0.233000  Biso  1.000000  Mg
Mg2  1.0  0.411000  0.417000  0.233000  Biso  1.000000  Mg
Mg3  1.0  0.245000  0.917000  0.233000  Biso  1.000000  Mg
Si1  1.0  0.347000  0.083000  0.041000  Biso  1.000000  Si
Si2  1.0  0.181000  0.583000  0.041000  Biso  1.000000  Si
O1   1.0  0.000000  0.583000  0.000000  Biso  1.000000  O
O2   1.0  0.250000  0.333000  0.000000  Biso  1.000000  O
O3   1.0  0.250000  0.833000  0.000000  Biso  1.000000  O
O4   1.0  0.386000  0.083000  0.160000  Biso  1.000000  O
O5   1.0  0.220000  0.583000  0.160000  Biso  1.000000  O
OH1  1.0  0.053000  0.083000  0.160000  Biso  1.000000  O
OH2  1.0  0.268000  0.250000  0.304000  Biso  1.000000  O
OH3  1.0  0.101000  0.750000  0.304000  Biso  1.000000  O
OH4  1.0  0.434000  0.750000  0.304000  Biso  1.000000  O
OH1  1.0  0.053000  0.083000  0.097060  Biso  1.000000  H
OH2  1.0  0.268000  0.250000  0.366940  Biso  1.000000  H
OH3  1.0  0.101000  0.750000  0.366940  Biso  1.000000  H
OH4  1.0  0.434000  0.750000  0.366940  Biso  1.000000  H

```

```

_pd_phase_name          'bailey_trioctahedral_2Or'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C c m 21'
_symmetry_Int_Tables_number  36

```

loop_

```
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
```

```

'x, y, z'
'-x, -y, z+1/2'
'-x, y, z+1/2'
'x, -y, z'
'x+1/2, y+1/2, z'
'-x+1/2, -y+1/2, z+1/2'
'-x+1/2, y+1/2, z+1/2'
'x+1/2, -y+1/2, z'

```

loop_

```

_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Mg1	1.0	0.833333	0.000000	0.233000	Biso	1.000000	Mg
Mg2	1.0	0.333333	0.166667	0.233000	Biso	1.000000	Mg
Si1	1.0	0.666667	0.166667	0.041000	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.666667	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.416667	0.250000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.666667	0.166667	0.160000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.166667	0.000000	0.160000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.500000	0.000000	0.304000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.000000	0.166667	0.304000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.166667	0.000000	0.097060	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.500000	0.000000	0.366940	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.000000	0.166667	0.366940	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'bailey_trioctahedral_2T'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 3 1 c'
_symmetry_Int_Tables_number 159

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z'
  '-x+y, -x, z'
  'y, x, z+1/2'
  'x-y, -y, z+1/2'
  '-x, -x+y, z+1/2'

```

```

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_occupancy
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_adp_type
  _atom_site_B_iso_or_equiv
  _atom_site_type_symbol

```

Mg1	1.0	0.666667	0.000000	0.233000	Biso	1.000000	Mg
Si1	1.0	0.000000	0.000000	0.041000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.333333	0.666667	0.041000	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.166667	0.333333	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.000000	0.000000	0.160000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.333333	0.666667	0.160000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.666667	0.333333	0.160000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.333333	0.000000	0.304000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.666667	0.333333	0.097060	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.333333	0.000000	0.366940	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'bailey_trioctahedral_3R'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          21.45000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'R 3'
_symmetry_Int_Tables_number 146

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z'
  '-x+y, -x, z'
  'x+2/3, y+1/3, z+1/3'
  '-y+2/3, x-y+1/3, z+1/3'
  '-x+y+2/3, -x+1/3, z+1/3'
  'x+1/3, y+2/3, z+2/3'
  '-y+1/3, x-y+2/3, z+2/3'
  '-x+y+1/3, -x+2/3, z+2/3'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Mg1	1.0	0.667000	0.000000	0.155000	Biso	1.000000	Mg
Si1	1.0	0.000000	0.000000	0.360000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.000000	0.000000	0.694000	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.500000	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.000000	0.000000	0.440000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.000000	0.000000	0.774000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	0.000000	0.107000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.333000	0.000000	0.203000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	0.000000	0.065040	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.333000	0.000000	0.244960	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'bailey_trioctahedral_3T'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          21.45000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 31'
_symmetry_Int_Tables_number 144

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+1/3'
  '-x+y, -x, z+2/3'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Mg1	1.0	0.889000	0.111000	0.155000	Biso	1.000000	Mg
Mg2	1.0	0.556000	0.444000	0.155000	Biso	1.000000	Mg
Mg3	1.0	0.222000	0.778000	0.155000	Biso	1.000000	Mg
Si1	1.0	0.889000	0.444000	0.027000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.556000	0.778000	0.027000	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.722000	0.111000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.722000	0.611000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.222000	0.611000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.889000	0.444000	0.107000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.556000	0.778000	0.107000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.222000	0.111000	0.107000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.556000	0.111000	0.203000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.889000	0.778000	0.203000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.222000	0.444000	0.203000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.222000	0.111000	0.065040	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.556000	0.111000	0.244960	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.889000	0.778000	0.244960	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.222000	0.444000	0.244960	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          "bailey_trioctahedral_6R"
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          42.90000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'R 3 c'
_symmetry_Int_Tables_number  161

```

loop_

```
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
```

```

'x, y, z'
'-y, x-y, z'
'-x+y, -x, z'
'-y, -x, z+1/2'
'-x+y, y, z+1/2'
'x, x-y, z+1/2'
'x+2/3, y+1/3, z+1/3'
'-y+2/3, x-y+1/3, z+1/3'
'-x+y+2/3, -x+1/3, z+1/3'
'-y+2/3, -x+1/3, z+5/6'
'-x+y+2/3, y+1/3, z+5/6'
'x+2/3, x-y+1/3, z+5/6'
'x+1/3, y+2/3, z+2/3'
'-y+1/3, x-y+2/3, z+2/3'
'-x+y+1/3, -x+2/3, z+2/3'
'-y+1/3, -x+2/3, z+1/6'
'-x+y+1/3, y+2/3, z+1/6'
'x+1/3, x-y+2/3, z+1/6'

```

loop_

```

_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Mg1	1.0	0.666667	0.000000	0.078000	Biso	1.000000	Mg
Si1	1.0	0.666667	0.333333	0.014000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.333333	0.666667	0.014000	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.500000	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.666667	0.333333	0.053000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.333333	0.666667	0.053000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	0.000000	0.053000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.333333	0.000000	0.101000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	0.000000	0.032030	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.333333	0.000000	0.121970	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'bailey_trioctahedral_6H'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          42.90000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 61'
_symmetry_Int_Tables_number 169

```

loop_

```
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
```

```

'x, y, z'
'-y, x-y, z+1/3'
'-x+y, -x, z+2/3'
'-x, -y, z+1/2'
'y, -x+y, z+5/6'
'x-y, x, z+1/6'

```

loop_

```

_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Mg1	1.0	0.333333	0.000000	0.078000	Biso	1.000000	Mg
Mg2	1.0	0.666667	0.666667	0.078000	Biso	1.000000	Mg
Mg3	1.0	0.000000	0.333333	0.078000	Biso	1.000000	Mg
Si1	1.0	0.666667	0.000000	0.014000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.000000	0.666667	0.014000	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.833333	0.333333	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.833333	0.833333	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.333333	0.833333	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.666667	0.000000	0.053000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.000000	0.666667	0.053000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.333333	0.333333	0.053000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.000000	0.000000	0.101000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.666667	0.333333	0.101000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.333333	0.666667	0.101000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.333333	0.333333	0.032030	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.000000	0.000000	0.121970	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.666667	0.333333	0.121970	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.333333	0.666667	0.121970	Biso	1.000000	H

Apêndice B – Arquivos CIF dos politipos dioctaédricos

```
_pd_phase_name          'I1-1P1'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          7.15000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        103.89200
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 1'
_symmetry_Int_Tables_number  1
```

```
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'x, y, z'
```

```
loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol
```

Al1	1.0	0.166667	0.166667	0.461538	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.666667	0.000000	0.461538	Biso	1.000000	Al
Al3	1.0	0.166667	0.500000	0.461538	Biso	1.000000	Al
Al4	1.0	0.666667	0.666667	0.461538	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.500000	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O10	1.0	0.500000	0.833333	0.307692	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.250000	0.250000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.750000	0.250000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.000000	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.250000	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O6	1.0	0.750000	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O7	1.0	0.000000	0.333333	0.307692	Biso	1.000000	O
O8	1.0	0.000000	0.666667	0.307692	Biso	1.000000	O
O9	1.0	0.500000	0.166667	0.307692	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.333333	0.000000	0.601399	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.833333	0.166667	0.601399	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.333333	0.333333	0.601399	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.833333	0.500000	0.601399	Biso	1.000000	O
OH5	1.0	0.333333	0.666667	0.601399	Biso	1.000000	O
OH6	1.0	0.833333	0.833333	0.601399	Biso	1.000000	O
OH7	1.0	0.000000	0.000000	0.307692	Biso	1.000000	O
OH8	1.0	0.500000	0.500000	0.307692	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.000000	0.333333	0.083916	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.000000	0.666667	0.083916	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.500000	0.166667	0.083916	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.500000	0.833333	0.083916	Biso	1.000000	Si

OH1	1.0	0.333333	0.000000	0.734266	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.833333	0.166667	0.734266	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.333333	0.333333	0.734266	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.833333	0.500000	0.734266	Biso	1.000000	H
OH5	1.0	0.333333	0.666667	0.734266	Biso	1.000000	H
OH6	1.0	0.833333	0.833333	0.734266	Biso	1.000000	H
OH7	1.0	0.000000	0.000000	0.174825	Biso	1.000000	H
OH8	1.0	0.500000	0.500000	0.174825	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'I2-1P1'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          7.15000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        103.89200
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 1'
_symmetry_Int_Tables_number  1

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.666667	0.000000	0.461538	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.666667	0.333333	0.461538	Biso	1.000000	Al
Al3	1.0	0.166667	0.500000	0.461538	Biso	1.000000	Al
Al4	1.0	0.166667	0.833333	0.461538	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.500000	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O10	1.0	0.500000	0.833333	0.307692	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.250000	0.250000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.750000	0.250000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.000000	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.250000	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O6	1.0	0.750000	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O7	1.0	0.000000	0.333333	0.307692	Biso	1.000000	O
O8	1.0	0.000000	0.666667	0.307692	Biso	1.000000	O
O9	1.0	0.500000	0.166667	0.307692	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.333333	0.000000	0.601399	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.833333	0.166667	0.601399	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.333333	0.333333	0.601399	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.833333	0.500000	0.601399	Biso	1.000000	O
OH5	1.0	0.333333	0.666667	0.601399	Biso	1.000000	O
OH6	1.0	0.833333	0.833333	0.601399	Biso	1.000000	O
OH7	1.0	0.000000	0.000000	0.307692	Biso	1.000000	O
OH8	1.0	0.500000	0.500000	0.307692	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.000000	0.333333	0.083916	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.000000	0.666667	0.083916	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.500000	0.166667	0.083916	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.500000	0.833333	0.083916	Biso	1.000000	Si
OH1	1.0	0.333333	0.000000	0.734266	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.833333	0.166667	0.734266	Biso	1.000000	H

OH3	1.0	0.333333	0.333333	0.734266	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.166667	0.500000	0.734266	Biso	1.000000	H
OH5	1.0	0.666667	0.666667	0.734266	Biso	1.000000	H
OH6	1.0	0.166667	0.833333	0.734266	Biso	1.000000	H
OH7	1.0	0.000000	0.000000	0.174825	Biso	1.000000	H
OH8	1.0	0.500000	0.500000	0.174825	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'IV1-1P1'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          7.15000
_cell_angle_alpha       114.66110
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 1'
_symmetry_Int_Tables_number  1

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'

```

```

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_occupancy
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_adp_type
  _atom_site_B_iso_or_equiv
  _atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.166667	0.166667	0.461538	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.666667	0.333333	0.461538	Biso	1.000000	Al
Al3	1.0	0.666667	0.666667	0.461538	Biso	1.000000	Al
Al4	1.0	0.166667	0.833333	0.461538	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.500000	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O10	1.0	0.500000	0.833333	0.307692	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.250000	0.250000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.750000	0.250000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.000000	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.250000	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O6	1.0	0.750000	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O7	1.0	0.000000	0.333333	0.307692	Biso	1.000000	O
O8	1.0	0.000000	0.666667	0.307692	Biso	1.000000	O
O9	1.0	0.500000	0.166667	0.307692	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.833333	0.166667	0.601399	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.833333	0.500000	0.601399	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.833333	0.833333	0.601399	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.333333	0.000000	0.601399	Biso	1.000000	O
OH5	1.0	0.333333	0.333333	0.601399	Biso	1.000000	O
OH6	1.0	0.333333	0.666667	0.601399	Biso	1.000000	O
OH7	1.0	0.000000	0.000000	0.307692	Biso	1.000000	O
OH8	1.0	0.500000	0.500000	0.307692	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.000000	0.333333	0.083916	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.000000	0.666667	0.083916	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.500000	0.166667	0.083916	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.500000	0.833333	0.083916	Biso	1.000000	Si
OH1	1.0	0.833333	0.166667	0.734266	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.833333	0.500000	0.734266	Biso	1.000000	H

OH3	1.0	0.833333	0.833333	0.734266	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.333333	0.000000	0.734266	Biso	1.000000	H
OH5	1.0	0.333333	0.333333	0.734266	Biso	1.000000	H
OH6	1.0	0.333333	0.666667	0.734266	Biso	1.000000	H
OH7	1.0	0.000000	0.000000	0.174825	Biso	1.000000	H
OH8	1.0	0.500000	0.500000	0.174825	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'IV2-1P1'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          7.15000
_cell_angle_alpha       114.66110
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 1'
_symmetry_Int_Tables_number  1

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.833333	0.166667	0.461538	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.333333	0.333333	0.461538	Biso	1.000000	Al
Al3	1.0	0.333333	0.666667	0.461538	Biso	1.000000	Al
Al4	1.0	0.833333	0.833333	0.461538	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.500000	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O10	1.0	0.500000	0.833333	0.307692	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.250000	0.250000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.750000	0.250000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.000000	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.250000	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O6	1.0	0.750000	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O7	1.0	0.000000	0.333333	0.307692	Biso	1.000000	O
O8	1.0	0.000000	0.666667	0.307692	Biso	1.000000	O
O9	1.0	0.500000	0.166667	0.307692	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.666667	0.000000	0.601399	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.166667	0.166667	0.601399	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.666667	0.333333	0.601399	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.166667	0.500000	0.601399	Biso	1.000000	O
OH5	1.0	0.666667	0.666667	0.601399	Biso	1.000000	O
OH6	1.0	0.166667	0.833333	0.601399	Biso	1.000000	O
OH7	1.0	0.000000	0.000000	0.307692	Biso	1.000000	O
OH8	1.0	0.500000	0.500000	0.307692	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.000000	0.333333	0.083916	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.000000	0.666667	0.083916	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.500000	0.166667	0.083916	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.500000	0.833333	0.083916	Biso	1.000000	Si
OH1	1.0	0.666667	0.000000	0.734266	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.166667	0.166667	0.734266	Biso	1.000000	H

OH3	1.0	0.666667	0.333333	0.734266	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.166667	0.500000	0.734266	Biso	1.000000	H
OH5	1.0	0.666667	0.666667	0.734266	Biso	1.000000	H
OH6	1.0	0.166667	0.833333	0.734266	Biso	1.000000	H
OH7	1.0	0.000000	0.000000	0.174825	Biso	1.000000	H
OH8	1.0	0.500000	0.500000	0.174825	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'VI1-1Cm'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          7.15000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        103.89200
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C m'
_symmetry_Int_Tables_number 8

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  'x, -y, z'
  'x+1/2, y+1/2, z'
  'x+1/2, -y+1/2, z'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.166667	0.666667	0.461538	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.500000	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.250000	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.000000	0.833333	0.307692	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.333333	0.500000	0.601399	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.333333	0.833333	0.601399	Biso	1.000000	O
OH5	1.0	0.000000	0.500000	0.307692	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.000000	0.833333	0.083916	Biso	1.000000	Si
OH1	1.0	0.333333	0.500000	0.734266	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.333333	0.833333	0.734266	Biso	1.000000	H
OH5	1.0	0.000000	0.500000	0.174825	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'XI1-1Cm'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          7.15000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C m'
_symmetry_Int_Tables_number  8

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  'x, -y, z'
  'x+1/2, y+1/2, z'
  'x+1/2, -y+1/2, z'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.333333	0.833333	0.461538	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.500000	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.250000	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.000000	0.833333	0.307692	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.166667	0.666667	0.601399	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.166667	0.000000	0.601399	Biso	1.000000	O
OH5	1.0	0.000000	0.500000	0.307692	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.000000	0.833333	0.083916	Biso	1.000000	Si
OH1	1.0	0.166667	0.666667	0.734266	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.166667	0.000000	0.734266	Biso	1.000000	H
OH5	1.0	0.000000	0.500000	0.174825	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'I3-2Cc'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        103.89200
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C c'
_symmetry_Int_Tables_number  9

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  'x, -y, z+1/2'
  'x+1/2, y+1/2, z'
  'x+1/2, -y+1/2, z+1/2'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.833333	0.500000	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.333333	0.666667	0.231000	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.000000	0.666667	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.500000	0.500000	0.042000	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.750000	0.583333	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.500000	0.333333	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.250000	0.583333	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.000000	0.666667	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.666667	0.333333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.166667	0.500000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.666667	0.666667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.000000	0.333333	0.154000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.500000	0.500000	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.666667	0.333333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.166667	0.500000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.666667	0.666667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.000000	0.333333	0.087566	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'I4-2Cc'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        103.89200
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C c'
_symmetry_Int_Tables_number  9

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  'x, -y, z+1/2'
  'x+1/2, y+1/2, z'
  'x+1/2, -y+1/2, z+1/2'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.833333	0.833333	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.333333	0.666667	0.231000	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.000000	0.000000	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.500000	0.833333	0.042000	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.750000	0.916667	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.500000	0.666667	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.250000	0.916667	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.000000	0.000000	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.666667	0.666667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.666667	0.000000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.166667	0.833333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.000000	0.666667	0.154000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.500000	0.833333	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.666667	0.666667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.666667	0.000000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.166667	0.833333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.000000	0.666667	0.087566	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'I5-2Cc'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        103.89200
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C c'
_symmetry_Int_Tables_number  9

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  'x, -y, z+1/2'
  'x+1/2, y+1/2, z'
  'x+1/2, -y+1/2, z+1/2'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.833333	0.666667	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.333333	0.500000	0.231000	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.000000	0.833333	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.500000	0.666667	0.042000	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.750000	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.500000	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.250000	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.000000	0.833333	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.666667	0.500000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.666667	0.833333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.166667	0.666667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.000000	0.500000	0.154000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.500000	0.666667	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.666667	0.500000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.666667	0.833333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.166667	0.666667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.000000	0.500000	0.087566	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'II1-2Cc'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       114.66110
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C c'
_symmetry_Int_Tables_number  9

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-x, y, z+1/2'
  'x+1/2, y+1/2, z'
  '-x+1/2, y+1/2, z+1/2'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.000000	0.000000	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.000000	0.333333	0.231000	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.833333	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.083333	0.250000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.083333	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.833333	0.166667	0.154000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.833333	0.833333	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.166667	0.166667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.166667	0.500000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.166667	0.833333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.333333	0.000000	0.154000	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.833333	0.166667	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.833333	0.833333	0.042000	Biso	1.000000	Si
OH1	1.0	0.166667	0.166667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.166667	0.500000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.166667	0.833333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.333333	0.000000	0.087566	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'II.2-2Cc'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       114.66110
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C c'
_symmetry_Int_Tables_number  9

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-x, y, z+1/2'
  'x+1/2, y+1/2, z'
  '-x+1/2, y+1/2, z+1/2'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.500000	0.166667	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.500000	0.500000	0.231000	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.166667	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.416667	0.250000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.416667	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.166667	0.166667	0.154000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.166667	0.833333	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.333333	0.000000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.333333	0.333333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.333333	0.666667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.666667	0.000000	0.154000	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.166667	0.166667	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.166667	0.833333	0.042000	Biso	1.000000	Si
OH1	1.0	0.333333	0.000000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.333333	0.333333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.333333	0.666667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.666667	0.000000	0.087566	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'II3-2Cc'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       114.66110
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C c'
_symmetry_Int_Tables_number  9

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-x, y, z+1/2'
  'x+1/2, y+1/2, z'
  '-x+1/2, y+1/2, z+1/2'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.000000	0.333333	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.000000	0.666667	0.231000	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.166667	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.416667	0.250000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.416667	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.166667	0.166667	0.154000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.166667	0.833333	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.333333	0.000000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.333333	0.333333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.333333	0.666667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.666667	0.000000	0.154000	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.166667	0.166667	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.166667	0.833333	0.042000	Biso	1.000000	Si
OH1	1.0	0.333333	0.000000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.333333	0.333333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.333333	0.666667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.666667	0.000000	0.087566	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'II4- 2P21'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 21'
_symmetry_Int_Tables_number  4

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-x, -y, z+1/2'

```

```

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_occupancy
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_adp_type
  _atom_site_B_iso_or_equiv
  _atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.000000	0.166667	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.000000	0.500000	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al3	1.0	0.500000	0.000000	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al4	1.0	0.500000	0.666667	0.231000	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.666667	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O10	1.0	0.166667	0.333333	0.154000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.916667	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.916667	0.250000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.083333	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.416667	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O6	1.0	0.416667	0.250000	0.000000	Biso	1.000000	O
O7	1.0	0.666667	0.833333	0.154000	Biso	1.000000	O
O8	1.0	0.666667	0.166667	0.154000	Biso	1.000000	O
O9	1.0	0.166667	0.666667	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.833333	0.666667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH1	1.0	0.833333	0.666667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.833333	0.000000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.833333	0.000000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.833333	0.333333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.833333	0.333333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.333333	0.500000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.333333	0.500000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH5	1.0	0.333333	0.833333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH5	1.0	0.333333	0.833333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH6	1.0	0.333333	0.166667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH6	1.0	0.333333	0.166667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH7	1.0	0.666667	0.500000	0.087566	Biso	1.000000	H

OH7	1.0	0.666667	0.500000	0.154000	Biso	1.000000	O
OH8	1.0	0.166667	0.000000	0.154000	Biso	1.000000	O
OH8	1.0	0.166667	0.000000	0.087566	Biso	1.000000	H
Si1	1.0	0.666667	0.833333	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.666667	0.166667	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.166667	0.666667	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.166667	0.333333	0.042000	Biso	1.000000	Si

```

_pd_phase_name          'IIS- 2P21'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 21'
_symmetry_Int_Tables_number 4

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-x, -y, z+1/2'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.000000	0.833333	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.000000	0.500000	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al3	1.0	0.500000	0.000000	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al4	1.0	0.500000	0.333333	0.231000	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.666667	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O10	1.0	0.166667	0.333333	0.154000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.916667	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.916667	0.250000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.083333	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.416667	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O6	1.0	0.416667	0.250000	0.000000	Biso	1.000000	O
O7	1.0	0.666667	0.833333	0.154000	Biso	1.000000	O
O8	1.0	0.666667	0.166667	0.154000	Biso	1.000000	O
O9	1.0	0.166667	0.666667	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.833333	0.666667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH1	1.0	0.833333	0.666667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.833333	0.000000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.833333	0.000000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.833333	0.333333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.833333	0.333333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.333333	0.500000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.333333	0.500000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH5	1.0	0.333333	0.833333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH5	1.0	0.333333	0.833333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH6	1.0	0.333333	0.166667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH6	1.0	0.333333	0.166667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH7	1.0	0.666667	0.500000	0.087566	Biso	1.000000	H

OH7	1.0	0.666667	0.500000	0.154000	Biso	1.000000	O
OH8	1.0	0.166667	0.000000	0.154000	Biso	1.000000	O
OH8	1.0	0.166667	0.000000	0.087566	Biso	1.000000	H
Si1	1.0	0.666667	0.833333	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.666667	0.166667	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.166667	0.666667	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.166667	0.333333	0.042000	Biso	1.000000	Si

```

_pd_phase_name          'III1-2Cc'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C c'
_symmetry_Int_Tables_number  9

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-x, y, z+1/2'
  'x+1/2, y+1/2, z'
  '-x+1/2, y+1/2, z+1/2'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.500000	0.166667	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.500000	0.500000	0.231000	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.166667	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.416667	0.250000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.416667	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.166667	0.166667	0.154000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.166667	0.833333	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.333333	0.000000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.333333	0.333333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.333333	0.666667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.666667	0.000000	0.154000	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.166667	0.166667	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.166667	0.833333	0.042000	Biso	1.000000	Si
OH1	1.0	0.333333	0.000000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.333333	0.333333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.333333	0.666667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.666667	0.000000	0.087566	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'III2-2Ccm21'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C c m 21'
_symmetry_Int_Tables_number 36

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-x, -y, z+1/2'
  '-x, y, z+1/2'
  'x, -y, z'
  'x+1/2, y+1/2, z'
  '-x+1/2, -y+1/2, z+1/2'
  '-x+1/2, y+1/2, z+1/2'
  'x+1/2, -y+1/2, z'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.000000	0.666667	0.231000	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.166667	0.833333	0.042000	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.916667	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.166667	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.166667	0.833333	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.833333	0.500000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.833333	0.833333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.666667	0.000000	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.833333	0.500000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.833333	0.833333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.666667	0.000000	0.087566	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'IV3-2Cc'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C c'
_symmetry_Int_Tables_number  9

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  'x, -y, z+1/2'
  'x+1/2, y+1/2, z'
  'x+1/2, -y+1/2, z+1/2'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.833333	0.500000	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.333333	0.666667	0.231000	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.250000	0.583333	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.500000	0.333333	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.750000	0.583333	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.000000	0.666667	0.154000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.500000	0.500000	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.166667	0.500000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.666667	0.333333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.666667	0.666667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.000000	0.333333	0.154000	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.000000	0.666667	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.500000	0.500000	0.042000	Biso	1.000000	Si
OH1	1.0	0.166667	0.500000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.666667	0.333333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.666667	0.666667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.000000	0.333333	0.087566	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'IV4-2Cc'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C c'
_symmetry_Int_Tables_number  9

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  'x, -y, z+1/2'
  'x+1/2, y+1/2, z'
  'x+1/2, -y+1/2, z+1/2'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.333333	0.333333	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.833333	0.500000	0.231000	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.250000	0.583333	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.500000	0.333333	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.750000	0.583333	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.000000	0.666667	0.154000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.500000	0.500000	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.166667	0.500000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.666667	0.333333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.666667	0.666667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.000000	0.333333	0.154000	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.000000	0.666667	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.500000	0.500000	0.042000	Biso	1.000000	Si
OH1	1.0	0.166667	0.500000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.666667	0.333333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.666667	0.666667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.000000	0.333333	0.087566	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'V1-2Cc'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C c'
_symmetry_Int_Tables_number  9

```

loop_

```
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
```

```
'x, y, z'
```

```
'-x, y, z+1/2'
```

```
'x+1/2, y+1/2, z'
```

```
'-x+1/2, y+1/2, z+1/2'
```

loop_

```
_atom_site_label
```

```
_atom_site_occupancy
```

```
_atom_site_fract_x
```

```
_atom_site_fract_y
```

```
_atom_site_fract_z
```

```
_atom_site_adp_type
```

```
_atom_site_B_iso_or_equiv
```

```
_atom_site_type_symbol
```

Al1	1.0	0.166667	0.166667	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.166667	0.500000	0.231000	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.083333	0.250000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.333333	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.083333	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.333333	0.333333	0.154000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.333333	0.666667	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	0.000000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.000000	0.333333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.000000	0.666667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.333333	0.000000	0.154000	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.333333	0.333333	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.333333	0.666667	0.042000	Biso	1.000000	Si
OH1	1.0	0.000000	0.000000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.000000	0.333333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.000000	0.666667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.333333	0.000000	0.087566	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'V2-2P21'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 21'
_symmetry_Int_Tables_number 4

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-x, -y, z+1/2'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.166667	0.500000	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.666667	0.666667	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al3	1.0	0.666667	0.000000	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al4	1.0	0.166667	0.166667	0.231000	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.333333	0.833333	0.000000	Biso	1.000000	O
O10	1.0	0.833333	0.166667	0.154000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.833333	0.333333	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.583333	0.583333	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.583333	0.083333	0.000000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.083333	0.583333	0.000000	Biso	1.000000	O
O6	1.0	0.083333	0.083333	0.000000	Biso	1.000000	O
O7	1.0	0.333333	0.000000	0.154000	Biso	1.000000	O
O8	1.0	0.333333	0.666667	0.154000	Biso	1.000000	O
O9	1.0	0.833333	0.500000	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	0.000000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH1	1.0	0.000000	0.000000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.000000	0.666667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.000000	0.666667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.000000	0.333333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.000000	0.333333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.500000	0.500000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.500000	0.500000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH5	1.0	0.500000	0.833333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH5	1.0	0.500000	0.833333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH6	1.0	0.500000	0.166667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH6	1.0	0.500000	0.166667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH7	1.0	0.833333	0.833333	0.087566	Biso	1.000000	H

OH7	1.0	0.833333	0.833333	0.154000	Biso	1.000000	O
OH8	1.0	0.333333	0.333333	0.154000	Biso	1.000000	O
OH8	1.0	0.333333	0.333333	0.087566	Biso	1.000000	H
Si1	1.0	0.333333	0.000000	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.333333	0.666667	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.833333	0.500000	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.833333	0.166667	0.042000	Biso	1.000000	Si

```

_pd_phase_name          'V3-2P21'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 21'
_symmetry_Int_Tables_number  4

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-x, -y, z+1/2'

```

```

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_occupancy
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_adp_type
  _atom_site_B_iso_or_equiv
  _atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.166667	0.833333	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.666667	0.000000	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al3	1.0	0.666667	0.333333	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al4	1.0	0.166667	0.500000	0.231000	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.833333	0.666667	0.000000	Biso	1.000000	O
O10	1.0	0.833333	0.500000	0.154000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.083333	0.916667	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.583333	0.916667	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.583333	0.416667	0.000000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.083333	0.416667	0.000000	Biso	1.000000	O
O6	1.0	0.333333	0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O7	1.0	0.333333	0.000000	0.154000	Biso	1.000000	O
O8	1.0	0.333333	0.333333	0.154000	Biso	1.000000	O
O9	1.0	0.833333	0.833333	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	0.333333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH1	1.0	0.000000	0.333333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.500000	0.500000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.500000	0.500000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.000000	0.666667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.000000	0.666667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.500000	0.833333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.500000	0.833333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH5	1.0	0.000000	0.000000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH5	1.0	0.000000	0.000000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH6	1.0	0.500000	0.166667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH6	1.0	0.500000	0.166667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH7	1.0	0.833333	0.166667	0.087566	Biso	1.000000	H

OH7	1.0	0.833333	0.166667	0.154000	Biso	1.000000	O
OH8	1.0	0.333333	0.666667	0.154000	Biso	1.000000	O
OH8	1.0	0.333333	0.666667	0.087566	Biso	1.000000	H
Si1	1.0	0.333333	0.000000	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.333333	0.333333	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.833333	0.833333	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.833333	0.500000	0.042000	Biso	1.000000	Si

```

_pd_phase_name          'V4-2Cc'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C c'
_symmetry_Int_Tables_number  9

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-x, y, z+1/2'
  'x+1/2, y+1/2, z'
  '-x+1/2, y+1/2, z+1/2'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.166667	0.166667	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.166667	0.833333	0.231000	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.083333	0.250000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.333333	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.083333	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.333333	0.333333	0.154000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.333333	0.666667	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	0.000000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.000000	0.333333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.000000	0.666667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.333333	0.000000	0.154000	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.333333	0.333333	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.333333	0.666667	0.042000	Biso	1.000000	Si
OH1	1.0	0.000000	0.000000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.000000	0.333333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.000000	0.666667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.333333	0.000000	0.087566	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'VI2-Cc'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        103.89200
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C c'
_symmetry_Int_Tables_number  9

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  'x, -y, z+1/2'
  'x+1/2, y+1/2, z'
  'x+1/2, -y+1/2, z+1/2'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.333333	0.333333	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.833333	0.500000	0.231000	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.250000	0.583333	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.500000	0.333333	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.750000	0.583333	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.000000	0.666667	0.154000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.500000	0.500000	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.166667	0.500000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.666667	0.333333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.666667	0.666667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.000000	0.333333	0.154000	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.000000	0.666667	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.500000	0.500000	0.042000	Biso	1.000000	Si
OH1	1.0	0.166667	0.500000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.666667	0.333333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.666667	0.666667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.000000	0.333333	0.087566	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'VII1-2Cc'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       114.66110
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C c'
_symmetry_Int_Tables_number  9

```

loop_

```
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
```

```
'x, y, z'
```

```
'-x, y, z+1/2'
```

```
'x+1/2, y+1/2, z'
```

```
'-x+1/2, y+1/2, z+1/2'
```

loop_

```
_atom_site_label
```

```
_atom_site_occupancy
```

```
_atom_site_fract_x
```

```
_atom_site_fract_y
```

```
_atom_site_fract_z
```

```
_atom_site_adp_type
```

```
_atom_site_B_iso_or_equiv
```

```
_atom_site_type_symbol
```

Al1	1.0	0.166667	0.500000	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.166667	0.833333	0.231000	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.083333	0.250000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.333333	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.083333	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.333333	0.333333	0.154000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.333333	0.666667	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	0.000000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.000000	0.333333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.000000	0.666667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.333333	0.000000	0.154000	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.333333	0.333333	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.333333	0.666667	0.042000	Biso	1.000000	Si
OH1	1.0	0.000000	0.000000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.000000	0.333333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.000000	0.666667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.333333	0.000000	0.087566	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'VIII1-2Cc'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C c'
_symmetry_Int_Tables_number  9

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  'x, -y, z+1/2'
  'x+1/2, y+1/2, z'
  'x+1/2, -y+1/2, z+1/2'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.333333	0.500000	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.833333	0.666667	0.231000	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.250000	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.500000	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.750000	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.000000	0.833333	0.154000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.500000	0.666667	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.166667	0.666667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.666667	0.500000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.666667	0.833333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.000000	0.500000	0.154000	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.000000	0.833333	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.500000	0.666667	0.042000	Biso	1.000000	Si
OH1	1.0	0.166667	0.666667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.666667	0.500000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.666667	0.833333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.000000	0.500000	0.087566	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'IX1-2Cc'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C c'
_symmetry_Int_Tables_number  9

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  'x, -y, z+1/2'
  'x+1/2, y+1/2, z'
  'x+1/2, -y+1/2, z+1/2'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.333333	0.666667	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.833333	0.833333	0.231000	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.250000	0.916667	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.500000	0.666667	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.750000	0.916667	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.000000	0.000000	0.154000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.500000	0.833333	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.166667	0.833333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.666667	0.666667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.666667	0.000000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.000000	0.666667	0.154000	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.000000	0.000000	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.500000	0.833333	0.042000	Biso	1.000000	Si
OH1	1.0	0.166667	0.833333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.666667	0.666667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.666667	0.000000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.000000	0.666667	0.087566	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'X1-2Cc'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       114.66110
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C c'
_symmetry_Int_Tables_number  9

```

loop_

```
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
```

```
'x, y, z'
```

```
'-x, y, z+1/2'
```

```
'x+1/2, y+1/2, z'
```

```
'-x+1/2, y+1/2, z+1/2'
```

loop_

```
_atom_site_label
```

```
_atom_site_occupancy
```

```
_atom_site_fract_x
```

```
_atom_site_fract_y
```

```
_atom_site_fract_z
```

```
_atom_site_adp_type
```

```
_atom_site_B_iso_or_equiv
```

```
_atom_site_type_symbol
```

Al1	1.0	0.166667	0.166667	0.231000	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.166667	0.500000	0.231000	Biso	1.000000	Al
O1	1.0	0.083333	0.250000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.333333	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.083333	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.333333	0.333333	0.154000	Biso	1.000000	O
O6	1.0	0.333333	0.666667	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	0.000000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.000000	0.333333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.000000	0.666667	0.301000	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.333333	0.000000	0.154000	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.333333	0.333333	0.042000	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.333333	0.666667	0.042000	Biso	1.000000	Si
OH1	1.0	0.000000	0.000000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.000000	0.333333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.000000	0.666667	0.367434	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.333333	0.000000	0.087566	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'XII1-2Ccm21'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          8.95000
_cell_length_c          14.30000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       90
_symmetry_space_group_name_H-M  'C c m 21'
_symmetry_Int_Tables_number 36

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-x, -y, z+1/2'
  '-x, y, z+1/2'
  'x, -y, z'
  'x+1/2, y+1/2, z'
  '-x+1/2, -y+1/2, z+1/2'
  '-x+1/2, y+1/2, z+1/2'
  'x+1/2, -y+1/2, z'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.166667	0.666667	0.231000	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.333333	0.833333	0.042000	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.333333	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.083333	0.750000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.333333	0.833333	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	0.500000	0.301000	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.000000	0.833333	0.301000	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.333333	0.500000	0.154000	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	0.500000	0.367434	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.000000	0.833333	0.367434	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.333333	0.500000	0.087566	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'I.6-P31'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          21.45000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 31'
_symmetry_Int_Tables_number 144

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+1/3'
  '-x+y, -x, z+2/3'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.796117	0.870550	0.153846	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.129450	0.537217	0.153846	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.796117	0.203883	0.027972	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.462783	0.537217	0.027972	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.629450	0.870550	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.129450	0.370550	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.629450	0.370550	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.796117	0.203883	0.102564	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.462783	0.537217	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.462783	0.870550	0.200466	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.129450	0.203883	0.200466	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.796117	0.537217	0.200466	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.129450	0.870550	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.462783	0.870550	0.240093	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.129450	0.203883	0.240093	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.796117	0.537217	0.240093	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.129450	0.870550	0.062937	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'I.7-P31'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          21.45000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 31'
_symmetry_Int_Tables_number 144

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+1/3'
  '-x+y, -x, z+2/3'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.129450	0.870550	0.153846	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.462783	0.537217	0.153846	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.129450	0.203883	0.027972	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.796117	0.537217	0.027972	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.962783	0.870550	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.462783	0.370550	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.962783	0.370550	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.129450	0.203883	0.102564	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.796117	0.537217	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.796117	0.870550	0.200466	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.462783	0.203883	0.200466	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.129450	0.537217	0.200466	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.462783	0.870550	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.796117	0.870550	0.240093	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.462783	0.203883	0.240093	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.129450	0.537217	0.240093	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.462783	0.870550	0.062937	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'I.8-P32'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          21.45000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 32'
_symmetry_Int_Tables_number 145

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+2/3'
  '-x+y, -x, z+1/3'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.537217	-0.537217	0.153846	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	-0.129450	0.129450	0.153846	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.537217	-0.203883	0.027972	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.203883	0.129450	0.027972	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.370550	-0.537217	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	-0.129450	-0.037217	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.370550	-0.037217	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.537217	-0.203883	0.102564	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.203883	0.129450	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.203883	-0.537217	0.200466	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	-0.129450	-0.203883	0.200466	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.537217	0.129450	0.200466	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	-0.129450	-0.537217	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.203883	-0.537217	0.240093	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	-0.129450	-0.203883	0.240093	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.537217	0.129450	0.240093	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	-0.129450	-0.537217	0.062937	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'I.9-P32'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          21.45000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 32'
_symmetry_Int_Tables_number 145

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+2/3'
  '-x+y, -x, z+1/3'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.537217	0.129450	0.153846	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.870550	0.796117	0.153846	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.537217	0.462783	0.027972	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.203883	0.796117	0.027972	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.370550	0.129450	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.870550	0.629450	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.370550	0.629450	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.537217	0.462783	0.102564	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.203883	0.796117	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.203883	0.129450	0.200466	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.870550	0.462783	0.200466	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.537217	0.796117	0.200466	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.870550	0.129450	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.203883	0.129450	0.240093	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.870550	0.462783	0.240093	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.537217	0.796117	0.240093	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.870550	0.129450	0.062937	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'II.6-P61'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          42.90000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 61'
_symmetry_Int_Tables_number 169

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+1/3'
  '-x+y, -x, z+2/3'
  '-x, -y, z+1/2'
  'y, -x+y, z+5/6'
  'x-y, x, z+1/6'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.666667	-0.666667	0.076923	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.000000	0.000000	0.076923	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.666667	-0.333333	0.013986	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.333333	0.000000	0.013986	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.500000	-0.666667	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.000000	-0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.500000	-0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.666667	-0.333333	0.051282	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.333333	0.000000	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.333333	-0.666667	0.100233	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.000000	-0.333333	0.100233	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.666667	0.000000	0.100233	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.000000	-0.666667	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.333333	-0.666667	0.120047	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.000000	-0.333333	0.120047	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.666667	0.000000	0.120047	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.000000	-0.666667	0.031469	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'II.7-P61'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          42.90000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 61'
_symmetry_Int_Tables_number 169

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+1/3'
  '-x+y, -x, z+2/3'
  '-x, -y, z+1/2'
  'y, -x+y, z+5/6'
  'x-y, x, z+1/6'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.000000	0.000000	0.076923	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	-0.666667	0.666667	0.076923	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.000000	0.333333	0.013986	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	-0.333333	0.666667	0.013986	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	-0.166667	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	-0.666667	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	-0.166667	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.000000	0.333333	0.051282	Biso	1.000000	O
O5	1.0	-0.333333	0.666667	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	-0.333333	0.000000	0.100233	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	-0.666667	0.333333	0.100233	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.000000	0.666667	0.100233	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	-0.666667	0.000000	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	-0.333333	0.000000	0.120047	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	-0.666667	0.333333	0.120047	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.000000	0.666667	0.120047	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	-0.666667	0.000000	0.031469	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'II.8-P65'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          42.90000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 65'
_symmetry_Int_Tables_number 170

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+2/3'
  '-x+y, -x, z+1/3'
  '-x, -y, z+1/2'
  'y, -x+y, z+1/6'
  'x-y, x, z+5/6'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.666667	-0.666667	0.076923	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.000000	0.000000	0.076923	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.666667	-0.333333	0.013986	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.333333	0.000000	0.013986	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.500000	-0.666667	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.000000	-0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.500000	-0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.666667	-0.333333	0.051282	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.333333	0.000000	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.333333	-0.666667	0.100233	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.000000	-0.333333	0.100233	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.666667	0.000000	0.100233	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.000000	-0.666667	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.333333	-0.666667	0.120047	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.000000	-0.333333	0.120047	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.666667	0.000000	0.120047	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.000000	-0.666667	0.031469	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'II.9-P65'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          42.90000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 65'
_symmetry_Int_Tables_number 170

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+2/3'
  '-x+y, -x, z+1/3'
  '-x, -y, z+1/2'
  'y, -x+y, z+1/6'
  'x-y, x, z+5/6'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.000000	0.000000	0.076923	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	-0.666667	0.666667	0.076923	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.000000	0.333333	0.013986	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	-0.333333	0.666667	0.013986	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	-0.166667	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	-0.666667	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	-0.166667	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.000000	0.333333	0.051282	Biso	1.000000	O
O5	1.0	-0.333333	0.666667	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	-0.333333	0.000000	0.100233	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	-0.666667	0.333333	0.100233	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.000000	0.666667	0.100233	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	-0.666667	0.000000	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	-0.333333	0.000000	0.120047	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	-0.666667	0.333333	0.120047	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.000000	0.666667	0.120047	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	-0.666667	0.000000	0.031469	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'III.3-P61'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          42.90000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 61'
_symmetry_Int_Tables_number 169

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+1/3'
  '-x+y, -x, z+2/3'
  '-x, -y, z+1/2'
  'y, -x+y, z+5/6'
  'x-y, x, z+1/6'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.333333	-0.333333	0.076923	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	-0.333333	0.333333	0.076923	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.333333	0.000000	0.013986	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.000000	0.333333	0.013986	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.166667	-0.333333	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	-0.333333	0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.166667	0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.333333	0.000000	0.051282	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.000000	0.333333	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	-0.333333	0.100233	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	-0.333333	0.000000	0.100233	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.333333	0.333333	0.100233	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	-0.333333	-0.333333	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	-0.333333	0.120047	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	-0.333333	0.000000	0.120047	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.333333	0.333333	0.120047	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	-0.333333	-0.333333	0.031469	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'III.4-P65'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          42.90000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 65'
_symmetry_Int_Tables_number 170

```

loop_

```
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
```

```

'x, y, z'
'-y, x-y, z+2/3'
'-x+y, -x, z+1/3'
'-x, -y, z+1/2'
'y, -x+y, z+1/6'
'x-y, x, z+5/6'

```

loop_

```

_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.333333	-0.333333	0.076923	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	-0.333333	0.333333	0.076923	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.333333	0.000000	0.013986	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.000000	0.333333	0.013986	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.166667	-0.333333	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	-0.333333	0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.166667	0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.333333	0.000000	0.051282	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.000000	0.333333	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	-0.333333	0.100233	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	-0.333333	0.000000	0.100233	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.333333	0.333333	0.100233	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	-0.333333	-0.333333	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	-0.333333	0.120047	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	-0.333333	0.000000	0.120047	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.333333	0.333333	0.120047	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	-0.333333	-0.333333	0.031469	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'IV.5-P31'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          21.45000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 31'
_symmetry_Int_Tables_number 144

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+1/3'
  '-x+y, -x, z+2/3'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.666667	0.000000	0.153846	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.000000	0.666667	0.153846	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.666667	0.333333	0.027972	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.333333	0.666667	0.027972	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.500000	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.000000	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.500000	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.666667	0.333333	0.102564	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.333333	0.666667	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.333333	0.000000	0.200466	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.000000	0.333333	0.200466	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.666667	0.666667	0.200466	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.000000	0.000000	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.333333	0.000000	0.240093	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.000000	0.333333	0.240093	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.666667	0.666667	0.240093	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.000000	0.000000	0.062937	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'IV.6-P32'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          21.45000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 32'
_symmetry_Int_Tables_number 145

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+2/3'
  '-x+y, -x, z+1/3'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.333333	-0.333333	0.153846	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	-0.333333	0.333333	0.153846	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.333333	0.000000	0.027972	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.000000	0.333333	0.027972	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.166667	-0.333333	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	-0.333333	0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.166667	0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.333333	0.000000	0.102564	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.000000	0.333333	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	-0.333333	0.200466	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	-0.333333	0.000000	0.200466	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.333333	0.333333	0.200466	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	-0.333333	-0.333333	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	-0.333333	0.240093	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	-0.333333	0.000000	0.240093	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.333333	0.333333	0.240093	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	-0.333333	-0.333333	0.062937	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'V.5-P61'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          42.90000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 61'
_symmetry_Int_Tables_number 169

```

loop_

```
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
```

```

'x, y, z'
'-y, x-y, z+1/3'
'-x+y, -x, z+2/3'
'-x, -y, z+1/2'
'y, -x+y, z+5/6'
'x-y, x, z+1/6'

```

loop_

```

_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.000000	-0.666667	0.076923	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	-0.666667	0.000000	0.076923	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.000000	-0.333333	0.013986	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	-0.333333	0.000000	0.013986	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	-0.166667	-0.666667	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	-0.666667	-0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	-0.166667	-0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.000000	-0.333333	0.051282	Biso	1.000000	O
O5	1.0	-0.333333	0.000000	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	-0.333333	-0.666667	0.100233	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	-0.666667	-0.333333	0.100233	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.000000	0.000000	0.100233	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	-0.666667	-0.666667	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	-0.333333	-0.666667	0.120047	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	-0.666667	-0.333333	0.120047	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.000000	0.000000	0.120047	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	-0.666667	-0.666667	0.031469	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'V.6-P65'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          42.90000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 65'
_symmetry_Int_Tables_number 170

```

loop_

```
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
```

```

'x, y, z'
'-y, x-y, z+2/3'
'-x+y, -x, z+1/3'
'-x, -y, z+1/2'
'y, -x+y, z+1/6'
'x-y, x, z+5/6'

```

loop_

```

_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.000000	-0.666667	0.076923	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	-0.666667	0.000000	0.076923	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.000000	-0.333333	0.013986	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	-0.333333	0.000000	0.013986	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	-0.166667	-0.666667	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	-0.666667	-0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	-0.166667	-0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.000000	-0.333333	0.051282	Biso	1.000000	O
O5	1.0	-0.333333	0.000000	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	-0.333333	-0.666667	0.100233	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	-0.666667	-0.333333	0.100233	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.000000	0.000000	0.100233	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	-0.666667	-0.666667	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	-0.333333	-0.666667	0.120047	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	-0.666667	-0.333333	0.120047	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.000000	0.000000	0.120047	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	-0.666667	-0.666667	0.031469	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'VI.3-P31'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          21.45000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 31'
_symmetry_Int_Tables_number 144

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+1/3'
  '-x+y, -x, z+2/3'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.203883	-0.870550	0.153846	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	-0.462783	-0.203883	0.153846	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.203883	-0.537217	0.027972	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	-0.129450	-0.203883	0.027972	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.037217	-0.870550	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	-0.462783	-0.370550	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.037217	-0.370550	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.203883	-0.537217	0.102564	Biso	1.000000	O
O5	1.0	-0.129450	-0.203883	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	-0.129450	-0.870550	0.200466	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	-0.462783	-0.537217	0.200466	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.203883	-0.203883	0.200466	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	-0.462783	-0.870550	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	-0.129450	-0.870550	0.240093	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	-0.462783	-0.537217	0.240093	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.203883	-0.203883	0.240093	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	-0.462783	-0.870550	0.062937	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'VI.4-P32'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          21.45000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 32'
_symmetry_Int_Tables_number 145

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+2/3'
  '-x+y, -x, z+1/3'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	-0.203883	-0.462783	0.153846	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	-0.870550	0.203883	0.153846	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	-0.203883	-0.129450	0.027972	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	-0.537217	0.203883	0.027972	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	-0.370550	-0.462783	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	-0.870550	0.037217	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	-0.370550	0.037217	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	-0.203883	-0.129450	0.102564	Biso	1.000000	O
O5	1.0	-0.537217	0.203883	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	-0.537217	-0.462783	0.200466	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	-0.870550	-0.129450	0.200466	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	-0.203883	0.203883	0.200466	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	-0.870550	-0.462783	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	-0.537217	-0.462783	0.240093	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	-0.870550	-0.129450	0.240093	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	-0.203883	0.203883	0.240093	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	-0.870550	-0.462783	0.062937	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'VII.2-P61'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          42.90000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 61'
_symmetry_Int_Tables_number 169

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+1/3'
  '-x+y, -x, z+2/3'
  '-x, -y, z+1/2'
  'y, -x+y, z+5/6'
  'x-y, x, z+1/6'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.333333	0.000000	0.076923	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	-0.333333	0.666667	0.076923	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.333333	0.333333	0.013986	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.000000	0.666667	0.013986	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.166667	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	-0.333333	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.166667	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.333333	0.333333	0.051282	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.000000	0.666667	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	0.000000	0.100233	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	-0.333333	0.333333	0.100233	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.333333	0.666667	0.100233	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	-0.333333	0.000000	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	0.000000	0.120047	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	-0.333333	0.333333	0.120047	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.333333	0.666667	0.120047	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	-0.333333	0.000000	0.031469	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'VII.3-P65'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          42.90000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 65'
_symmetry_Int_Tables_number 170

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+2/3'
  '-x+y, -x, z+1/3'
  '-x, -y, z+1/2'
  'y, -x+y, z+1/6'
  'x-y, x, z+5/6'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.666667	-0.333333	0.076923	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.000000	0.333333	0.076923	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.666667	0.000000	0.013986	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.333333	0.333333	0.013986	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.500000	-0.333333	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.000000	0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.500000	0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.666667	0.000000	0.051282	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.333333	0.333333	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.333333	-0.333333	0.100233	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.000000	0.000000	0.100233	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.666667	0.333333	0.100233	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.000000	-0.333333	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.333333	-0.333333	0.120047	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.000000	0.000000	0.120047	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.666667	0.333333	0.120047	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.000000	-0.333333	0.031469	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'VIII.2-P31'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          21.45000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 31'
_symmetry_Int_Tables_number 144

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+1/3'
  '-x+y, -x, z+2/3'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.666667	0.000000	0.153846	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.000000	0.666667	0.153846	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.666667	0.333333	0.027972	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.333333	0.666667	0.027972	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.500000	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.000000	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.500000	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.666667	0.333333	0.102564	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.333333	0.666667	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.333333	0.000000	0.200466	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.000000	0.333333	0.200466	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.666667	0.666667	0.200466	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.000000	0.000000	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.333333	0.000000	0.240093	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.000000	0.333333	0.240093	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.666667	0.666667	0.240093	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.000000	0.000000	0.062937	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'VIII.3-P32'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          21.45000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 32'
_symmetry_Int_Tables_number 145

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+2/3'
  '-x+y, -x, z+1/3'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.666667	0.000000	0.153846	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.000000	0.666667	0.153846	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.666667	0.333333	0.027972	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.333333	0.666667	0.027972	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.500000	0.000000	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	0.000000	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.500000	0.500000	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.666667	0.333333	0.102564	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.333333	0.666667	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.333333	0.000000	0.200466	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	0.000000	0.333333	0.200466	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.666667	0.666667	0.200466	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	0.000000	0.000000	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.333333	0.000000	0.240093	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	0.000000	0.333333	0.240093	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.666667	0.666667	0.240093	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	0.000000	0.000000	0.062937	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'IX.2-P31'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          21.45000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 31'
_symmetry_Int_Tables_number 144

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+1/3'
  '-x+y, -x, z+2/3'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.333333	-0.333333	0.153846	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	-0.333333	0.333333	0.153846	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.333333	0.000000	0.027972	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.000000	0.333333	0.027972	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.166667	-0.333333	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	-0.333333	0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.166667	0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.333333	0.000000	0.102564	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.000000	0.333333	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	-0.333333	0.200466	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	-0.333333	0.000000	0.200466	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.333333	0.333333	0.200466	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	-0.333333	-0.333333	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	-0.333333	0.240093	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	-0.333333	0.000000	0.240093	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.333333	0.333333	0.240093	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	-0.333333	-0.333333	0.062937	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'IX.3-P32'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          21.45000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 32'
_symmetry_Int_Tables_number 145

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+2/3'
  '-x+y, -x, z+1/3'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.333333	-0.333333	0.153846	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	-0.333333	0.333333	0.153846	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.333333	0.000000	0.027972	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.000000	0.333333	0.027972	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	0.166667	-0.333333	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	-0.333333	0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	0.166667	0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.333333	0.000000	0.102564	Biso	1.000000	O
O5	1.0	0.000000	0.333333	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	-0.333333	0.200466	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	-0.333333	0.000000	0.200466	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.333333	0.333333	0.200466	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	-0.333333	-0.333333	0.102564	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	0.000000	-0.333333	0.240093	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	-0.333333	0.000000	0.240093	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.333333	0.333333	0.240093	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	-0.333333	-0.333333	0.062937	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'X.2-P61'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          42.90000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 61'
_symmetry_Int_Tables_number 169

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+1/3'
  '-x+y, -x, z+2/3'
  '-x, -y, z+1/2'
  'y, -x+y, z+5/6'
  'x-y, x, z+1/6'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

```

Al1	1.0	0.000000	-0.666667	0.076923	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	-0.666667	0.000000	0.076923	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.000000	-0.333333	0.013986	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	-0.333333	0.000000	0.013986	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	-0.166667	-0.666667	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	-0.666667	-0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	-0.166667	-0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.000000	-0.333333	0.051282	Biso	1.000000	O
O5	1.0	-0.333333	0.000000	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	-0.333333	-0.666667	0.100233	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	-0.666667	-0.333333	0.100233	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.000000	0.000000	0.100233	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	-0.666667	-0.666667	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	-0.333333	-0.666667	0.120047	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	-0.666667	-0.333333	0.120047	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.000000	0.000000	0.120047	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	-0.666667	-0.666667	0.031469	Biso	1.000000	H

```

_pd_phase_name          'X.3-P65'
_cell_length_a          5.15000
_cell_length_b          5.15000
_cell_length_c          42.90000
_cell_angle_alpha       90
_cell_angle_beta        90
_cell_angle_gamma       120
_symmetry_space_group_name_H-M  'P 65'
_symmetry_Int_Tables_number 170

```

```

loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
  'x, y, z'
  '-y, x-y, z+2/3'
  '-x+y, -x, z+1/3'
  '-x, -y, z+1/2'
  'y, -x+y, z+1/6'
  'x-y, x, z+5/6'

```

```

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol

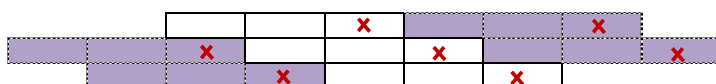
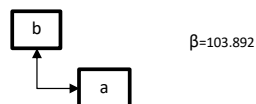
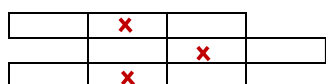
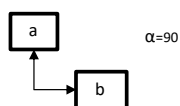
```

Al1	1.0	0.000000	-0.666667	0.076923	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	-0.666667	0.000000	0.076923	Biso	1.000000	Al
Si1	1.0	0.000000	-0.333333	0.013986	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	-0.333333	0.000000	0.013986	Biso	1.000000	Si
O1	1.0	-0.166667	-0.666667	0.000000	Biso	1.000000	O
O2	1.0	-0.666667	-0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O3	1.0	-0.166667	-0.166667	0.000000	Biso	1.000000	O
O4	1.0	0.000000	-0.333333	0.051282	Biso	1.000000	O
O5	1.0	-0.333333	0.000000	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	-0.333333	-0.666667	0.100233	Biso	1.000000	O
OH2	1.0	-0.666667	-0.333333	0.100233	Biso	1.000000	O
OH3	1.0	0.000000	0.000000	0.100233	Biso	1.000000	O
OH4	1.0	-0.666667	-0.666667	0.051282	Biso	1.000000	O
OH1	1.0	-0.333333	-0.666667	0.120047	Biso	1.000000	H
OH2	1.0	-0.666667	-0.333333	0.120047	Biso	1.000000	H
OH3	1.0	0.000000	0.000000	0.120047	Biso	1.000000	H
OH4	1.0	-0.666667	-0.666667	0.031469	Biso	1.000000	H

Apêndice C – Representações bidimensionais dos politipos dioctaédricos

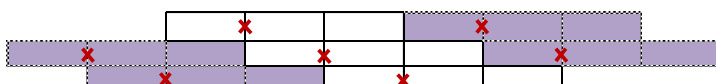
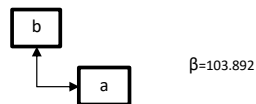
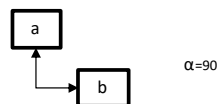
I.3 - Cc
$\sigma_3\tau_+\sigma_3\tau_-\sigma_3$

$\sigma_3\tau_+$	$(1,0) + (0,1) = (1,1)$
$\sigma_3\tau_-$	$(1,0) + (0,-1) = (1,-1)$



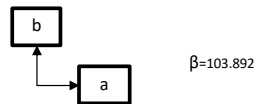
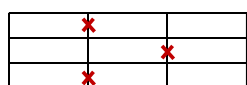
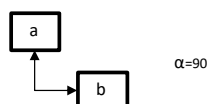
I.4 - Cc
$\sigma_1\tau_+\sigma_5\tau_-\sigma_1$

$\sigma_1\tau_+$	$(1,1) + (0,1) = (1,-1)$
$\sigma_5\tau_-$	$(1,-1) + (0,-1) = (1,1)$



I.5 - Cc
$\sigma_1\tau_-\sigma_5\tau_+\sigma_1$

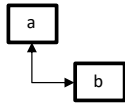
$\sigma_1\tau_-$	$(1,1) + (0,-1) = (1,0)$
$\sigma_5\tau_+$	$(1,-1) + (0,1) = (1,0)$



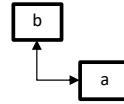
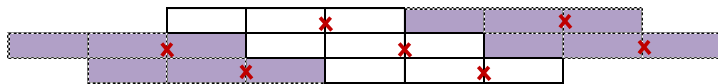
II.1 - Cc

$\sigma_4\tau_1\sigma_5\tau_2\sigma_4$

$\sigma_4\tau_1$	$(-1,-1) + (-1,-1) = (1,1)$
$\sigma_5\tau_2$	$(1,-1) + (1,-1) = (-1,1)$



$\alpha=114.6611$



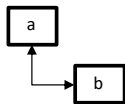
$\beta=90$



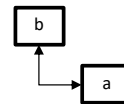
II.2 - Cc

$\sigma_1\tau_6\sigma_2\tau_3\sigma_1$

$\sigma_1\tau_6$	$(1,1) + (1,0) = (-1,1)$
$\sigma_2\tau_3$	$(-1,1) + (-1,0) = (1,1)$



$\alpha=114.6611$



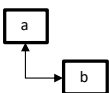
$\beta=90$



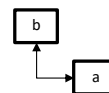
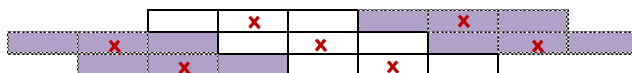
II.3 - Cc

$\sigma_3\tau_4\sigma_6\tau_5\sigma_3$

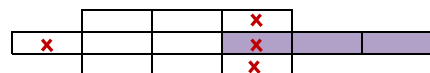
$\sigma_3\tau_4$	$(1,0) + (1,1) = (-1,1)$
$\sigma_6\tau_5$	$(-1,0) + (-1,1) = (1,1)$



$\alpha=114.6611$

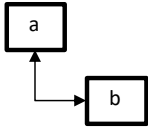


$\beta=90$

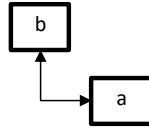


II.4 - P2₁
 $\sigma_1 \tau_2 \sigma_4 \tau_5 \sigma_1$

$\sigma_1 \tau_2$	$(1,1) + (1,-1) = (-1,0)$
$\sigma_4 \tau_5$	$(-1,-1) + (-1,1) = (1,0)$



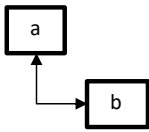
$\alpha=90$



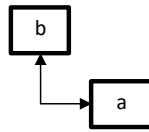
$\beta=90$

II.5 - P2₁
 $\sigma_5 \tau_4 \sigma_2 \tau_1 \sigma_5$

$\sigma_5 \tau_4$	$(1,-1) + (1,1) = (-1,0)$
$\sigma_2 \tau_1$	$(-1,1) + (-1,-1) = (1,0)$



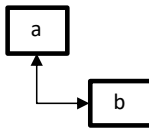
$\alpha=90$



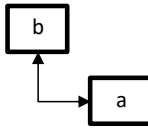
$\beta=90$

III.1 - Cc
 $\sigma_1 \tau_2 \sigma_2 \tau_1 \sigma_1$

$\sigma_1 \tau_2$	$(1,1) + (1,-1) = (-1,0)$
$\sigma_2 \tau_1$	$(-1,1) + (-1,-1) = (1,0)$



$\alpha=90$

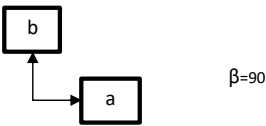
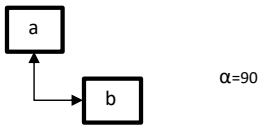


$\beta=90$

III.2 - Ccm2₁

$\sigma_3\tau_6\sigma_6\tau_3\sigma_3$

$\sigma_3\tau_6$	$(1,0) + (1,0) = (-1,0)$
$\sigma_6\tau_3$	$(-1,0) + (-1,0) = (1,0)$



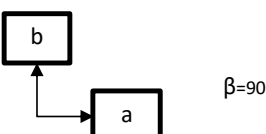
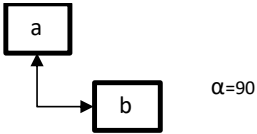
	x	
	x	
	x	

		x		
x			x	
			x	

IV.3 - Cc

$\sigma_3\tau_5\sigma_3\tau_1\sigma_3$

$\sigma_3\tau_5$	$(1,0) + (-1,1) = (0,1)$
$\sigma_3\tau_1$	$(1,0) + (-1,-1) = (0,-1)$



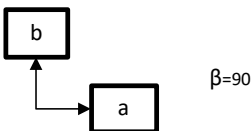
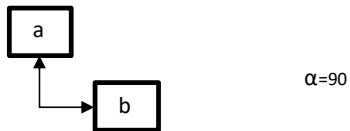
	x	
		x
	x	

		x
		x
		x

IV.4 - Cc

$\sigma_1\tau_3\sigma_5\tau_3\sigma_1$

$\sigma_1\tau_3$	$(1,1) + (-1,0) = (0,1)$
$\sigma_5\tau_3$	$(1,-1) + (-1,0) = (0,-1)$

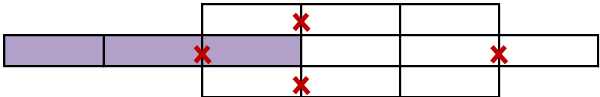
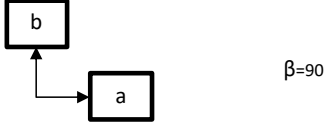
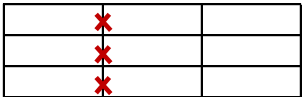
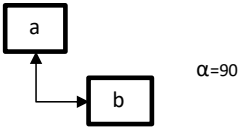


		x		
				x
		x		

	x	
	x	
	x	

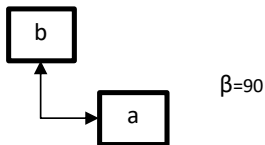
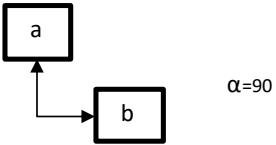
V.1 - Cc
$\sigma_1\tau.\sigma_2\tau.\sigma_1$

$\sigma_1\tau.$	$(1,1) + (0,-1) = (1,0)$
$\sigma_2\tau.$	$(-1,1) + (0,-1) = (-1,0)$



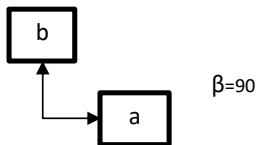
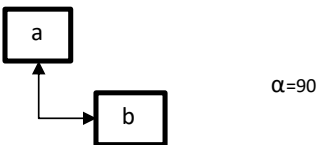
V.2 - P2 ₁
$\sigma_3\tau_+.\sigma_6\tau.\sigma_3$

$\sigma_3\tau_+.$	$(1,0) + (0,1) = (1,1)$
$\sigma_6\tau.$	$(-1,0) + (0,-1) = (-1,-1)$



V.3 - P2 ₁
$\sigma_3\tau.\sigma_6\tau_+.\sigma_3$

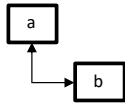
$\sigma_3\tau.$	$(1,0) + (0,-1) = (1,-1)$
$\sigma_6\tau_+.$	$(-1,0) + (0,1) = (-1,1)$



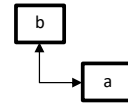
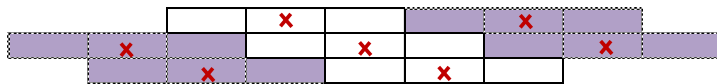
V.4 - Cc

$\sigma_3\tau_+\sigma_6\tau_+\sigma_3$

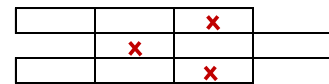
$\sigma_3\tau_+$	$(1,0) + (0,1) = (1,1)$
$\sigma_6\tau_+$	$(-1,0) + (0,1) = (-1,1)$



$\alpha=114.6611$



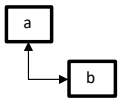
$\beta=90$



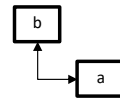
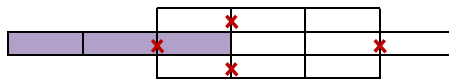
VI.2 - Cc

$\sigma_1\tau_0\sigma_5\tau_0\sigma_1$

$\sigma_1\tau_0$	$(1,1) + (0,0) = (1,1)$
$\sigma_5\tau_0$	$(1,-1) + (0,0) = (1,-1)$



$\alpha=90$



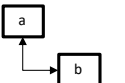
$\beta=103.892$



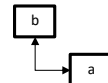
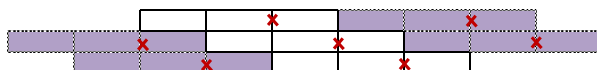
VII.1 - Cc

$\sigma_5\tau_-\sigma_4\tau_-\sigma_5$

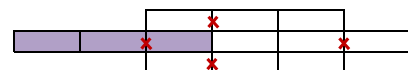
$\sigma_5\tau_-$	$(1,-1) + (0,-1) = (1,1)$
$\sigma_4\tau_-$	$(-1,-1) + (0,-1) = (-1,1)$



$\alpha=114.6611$

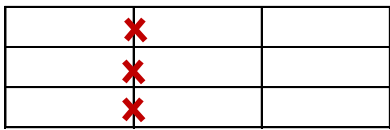
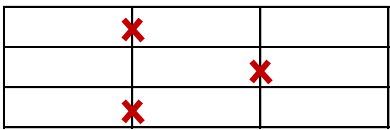
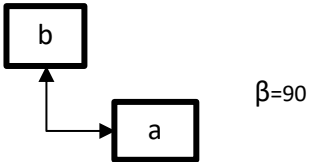
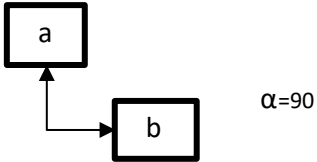


$\beta=90$



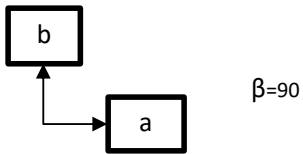
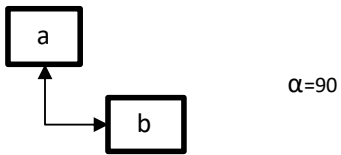
VIII.1 - Cc
$\sigma_1\tau_1\sigma_5\tau_5\sigma_1$

$\sigma_1\tau_1$	$(1,1) + (-1,-1) = (0,0)$
$\sigma_5\tau_5$	$(1,-1) + (-1,1) = (0,0)$



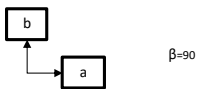
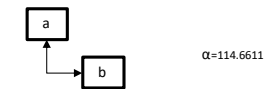
IX.1 - Cc
$\sigma_1\tau_5\sigma_5\tau_1\sigma_1$

$\sigma_1\tau_5$	$(1,1) + (-1,1) = (0,-1)$
$\sigma_5\tau_1$	$(1,-1) + (-1,-1) = (0,1)$



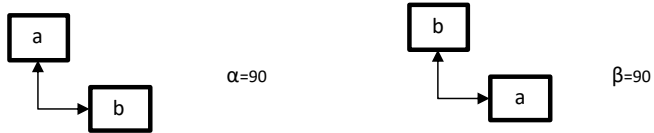
X.1 - Cc
$\sigma_1\tau_0\sigma_2\tau_0\sigma_1$

$\sigma_1\tau_0$	$(1,1) + (0,0) = (1,1)$
$\sigma_2\tau_0$	$(-1,1) + (0,0) = (-1,1)$



XII.1 - Cc
$\sigma_3\tau_0\sigma_6\tau_0\sigma_3$

$\sigma_3\tau_0$	$(1,0) + (0,0) = (1,0)$
$\sigma_6\tau_0$	$(-1,0) + (0,0) = (-1,0)$



	X	
	X	
	X	

		X	
	X		
		X	

I.6 - P3 ₁
$\sigma_3\tau_+\sigma_5\tau_+\sigma_1\tau_+\sigma_3$

$\sigma_3\tau_+$	$(1,0) + (0,1) = (1,1)$
$\sigma_5\tau_+$	$(1,-1) + (0,1) = (1,0)$
$\sigma_1\tau_+$	$(1,1) + (0,1) = (1,-1)$



		X	
	X		X
		X	
		X	

		X		
		X		
			X	
		X		
		X		X

I.7 - P3 ₁
$\sigma_3\tau_-\sigma_5\tau_-\sigma_1\tau_-\sigma_3$

$\sigma_3\tau_-$	$(1,0) + (0,-1) = (1,-1)$
$\sigma_5\tau_-$	$(1,-1) + (0,-1) = (1,1)$
$\sigma_1\tau_-$	$(1,1) + (0,-1) = (1,0)$



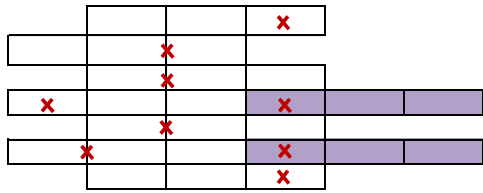
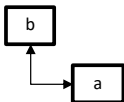
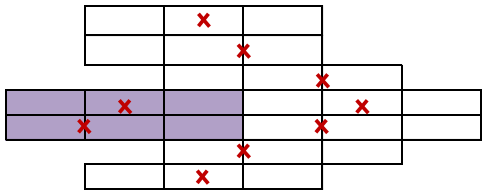
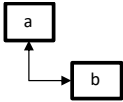
		X	
	X		
	X		
		X	

		X		
		X		
			X	
		X		
		X		X

II.6 - P61

$\sigma_3\tau_6\sigma_4\tau_1\sigma_5\tau_2\sigma_6\tau_3\sigma_1\tau_4\sigma_2\tau_5\sigma_3$

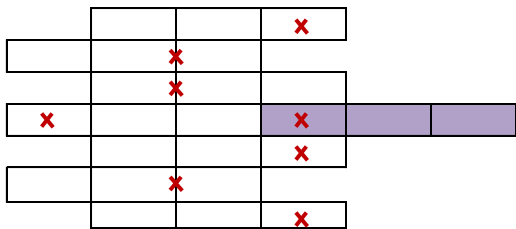
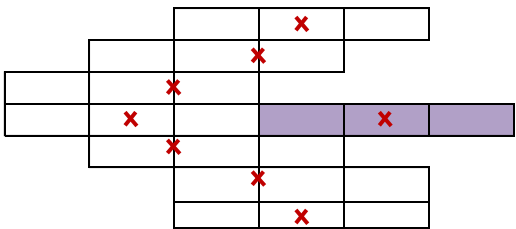
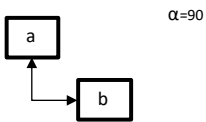
$\sigma_3\tau_6$	$(1,0) + (1,0) = (-1,0)$
$\sigma_4\tau_1$	$(-1,-1) + (-1,-1) = (1,1)$
$\sigma_5\tau_2$	$(1,-1) + (1,-1) = (-1,1)$
$\sigma_6\tau_3$	$(-1,0) + (-1,0) = (1,0)$
$\sigma_1\tau_4$	$(1,1) + (1,1) = (-1,-1)$
$\sigma_2\tau_5$	$(-1,1) + (-1,1) = (1,-1)$



II.7 - P61

$\sigma_3\tau_2\sigma_4\tau_3\sigma_5\tau_4\sigma_6\tau_5\sigma_1\tau_6\sigma_2\tau_1\sigma_3$

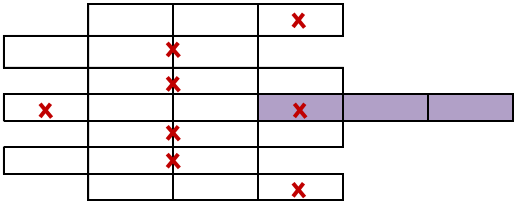
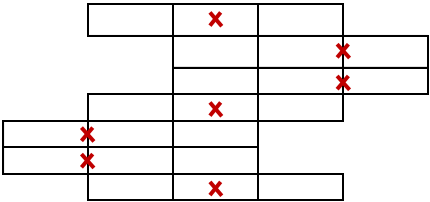
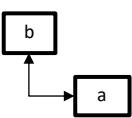
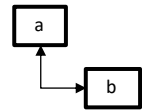
$\sigma_3\tau_2$	$(1,0) + (1,-1) = (-1,-1)$
$\sigma_4\tau_3$	$(-1,-1) + (-1,0) = (1,-1)$
$\sigma_5\tau_4$	$(1,-1) + (1,1) = (-1,0)$
$\sigma_6\tau_5$	$(-1,0) + (-1,1) = (1,1)$
$\sigma_1\tau_6$	$(1,1) + (1,0) = (-1,1)$
$\sigma_2\tau_1$	$(-1,1) + (-1,-1) = (1,0)$



III.3 - P61

$\sigma_3\tau_4\sigma_4\tau_5\sigma_5\tau_6\sigma_6\tau_1\sigma_1\tau_2\sigma_2\tau_3\sigma_3$

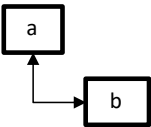
$\sigma_3\tau_4$	$(1,0) + (1,1) = (-1,1)$
$\sigma_4\tau_5$	$(-1,-1) + (-1,1) = (1,0)$
$\sigma_5\tau_6$	$(1,-1) + (1,0) = (-1,-1)$
$\sigma_6\tau_1$	$(-1,0) + (-1,-1) = (1,-1)$
$\sigma_1\tau_2$	$(1,1) + (1,-1) = (-1,0)$
$\sigma_2\tau_3$	$(-1,1) + (-1,0) = (1,1)$



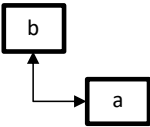
IV.5 - P31

$\sigma_3\tau_1\sigma_5\tau_3\sigma_1\tau_5\sigma_3$

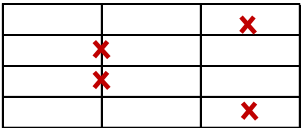
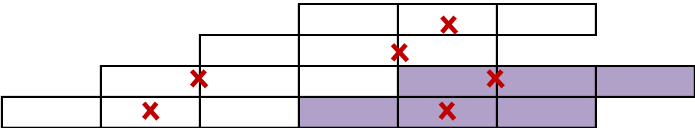
$\sigma_3\tau_1$	$(1,0) + (-1,-1) = (0,-1)$
$\sigma_5\tau_3$	$(1,-1) + (-1,0) = (0,-1)$
$\sigma_1\tau_5$	$(1,1) + (-1,1) = (0,-1)$



$\alpha=90$

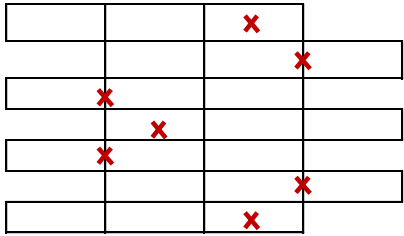
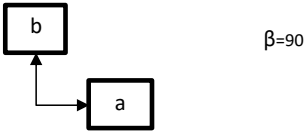
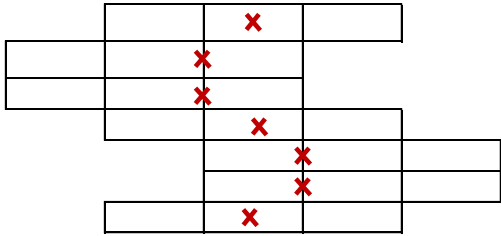
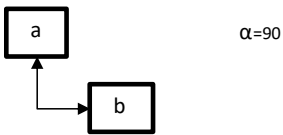


$\beta=90$



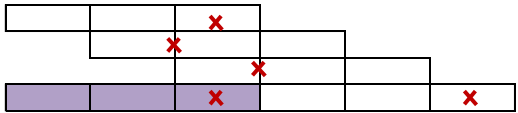
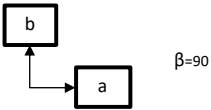
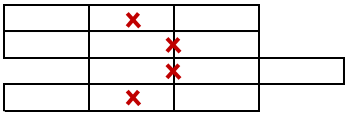
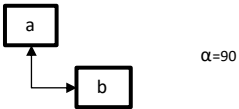
V.5 - P61
$\sigma_3\tau_-\sigma_4\tau_+\sigma_5\tau_-\sigma_6\tau_+\sigma_1\tau_-\sigma_2\tau_+\sigma_3$

$\sigma_3\tau_-$	$(1,0) + (0,-1) = (1,-1)$
$\sigma_4\tau_+$	$(-1,-1) + (0,-1) = (-1,1)$
$\sigma_5\tau_-$	$(1,-1) + (0,-1) = (1,1)$
$\sigma_6\tau_+$	$(-1,0) + (0,-1) = (-1,-1)$
$\sigma_1\tau_-$	$(1,1) + (0,-1) = (1,0)$
$\sigma_2\tau_+$	$(-1,1) + (0,-1) = (-1,0)$



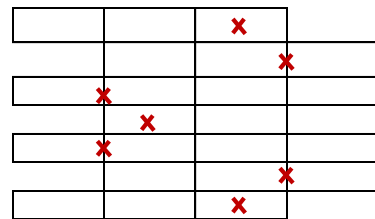
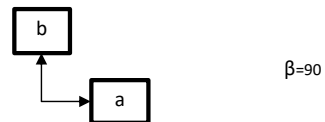
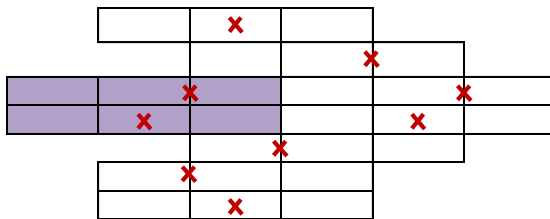
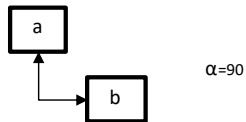
VI.3 - P31
$\sigma_3\tau_0\sigma_5\tau_-\sigma_1\tau_+\sigma_3$

$\sigma_3\tau_0$	$(1,0) + (0,0) = (1,0)$
$\sigma_5\tau_-$	$(1,-1) + (0,-1) = (1,1)$
$\sigma_1\tau_+$	$(1,1) + (0,1) = (1,-1)$



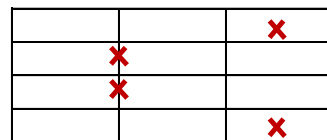
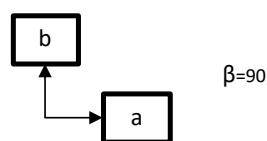
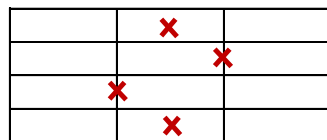
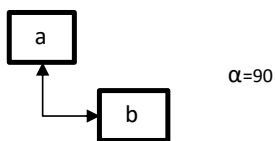
VII.2 - P61
$\sigma_3\tau_+\sigma_4\tau_-\sigma_5\tau_+\sigma_6\tau_-\sigma_1\tau_+\sigma_2\tau_-\sigma_3$

$\sigma_3\tau_+$	$(1,0) + (0,1) = (1,1)$
$\sigma_4\tau_-$	$(-1,-1) + (0,-1) = (-1,-1)$
$\sigma_5\tau_+$	$(1,-1) + (0,1) = (1,0)$
$\sigma_6\tau_-$	$(-1,0) + (0,-1) = (-1,-1)$
$\sigma_1\tau_+$	$(1,1) + (0,1) = (1,-1)$
$\sigma_2\tau_-$	$(-1,1) + (0,-1) = (-1,0)$



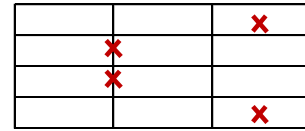
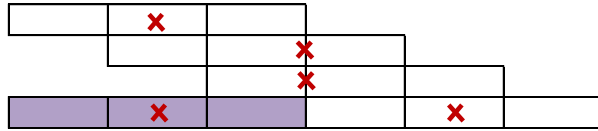
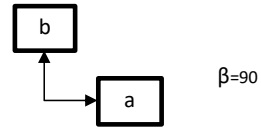
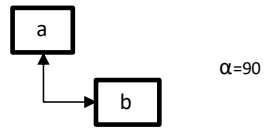
VIII.2 - P31
$\sigma_3\tau_3\sigma_5\tau_5\sigma_1\tau_1\sigma_3$

$\sigma_3\tau_3$	$(1,0) + (-1,0) = (0,0)$
$\sigma_5\tau_5$	$(1,-1) + (-1,1) = (0,0)$
$\sigma_1\tau_1$	$(1,1) + (-1,-1) = (0,0)$



IX.2 - P31
$\sigma_3\tau_5\sigma_5\tau_1\sigma_1\tau_3\sigma_3$

$\sigma_3\tau_5$	$(1,0) + (-1,1) = (0,1)$
$\sigma_5\tau_1$	$(1,-1) + (-1,-1) = (0,-1)$
$\sigma_1\tau_3$	$(1,1) + (-1,0) = (0,1)$



X.2 - P61
 $\sigma_3\tau_0\sigma_4\tau_+\sigma_5\tau_+\sigma_6\tau_0\sigma_1\tau_-\sigma_2\tau_-\sigma_3$

$\sigma_3\tau_0$	$(1,0) + (0,0) = (1,0)$
$\sigma_4\tau_+$	$(-1,-1) + (0,1) = (-1,0)$
$\sigma_5\tau_+$	$(1,-1) + (0,1) = (1,0)$
$\sigma_6\tau_0$	$(-1,0) + (0,0) = (-1,0)$
$\sigma_1\tau_-$	$(1,1) + (0,-1) = (1,0)$
$\sigma_2\tau_-$	$(-1,1) + (0,-1) = (-1,0)$

