



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

JEFFERSON MAUL DE ANDRADE

**CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E DINÂMICA DOS ÓXIDOS CONSTITUINTES DO
CIMENTO PORTLAND E DO SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO ATRAVÉS DA TEORIA
DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**

JOAO PESSOA – PB
2024

JEFFERSON MAUL DE ANDRADE

**CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E DINÂMICA DOS ÓXIDOS CONSTITUINTES DO
CIMENTO PORTLAND E DO SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO ATRAVÉS DA TEORIA
DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientador: Ricardo Peixoto Suassuna Dutra

JOAO PESSOA – PB
2024

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A553c Andrade, Jefferson Maul de.

Caracterização mecânica e dinâmica dos óxidos
constituintes do cimento portland e do silicato de
cálcio hidratado através da teoria do funcional da
densidade / Jefferson Maul de Andrade. - João Pessoa,
2024.

172 f. : il.

Orientação: Ricardo Peixoto Suassuna Dutra.
Tese (Doutorado) - UFPB/CT.

1. Cimento. 2. Propriedades mecânicas. 3. Teoria do
funcional da densidade. I. Dutra, Ricardo Peixoto
Suassuna. II. Título.

UFPB/BC

CDU 666.9.022.6(043)



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

Ata da defesa de Tese de Doutorado apresentada pelo aluno
JEFFERSON MAUL DE ANDRADE, no dia 09 de setembro de 2024.

Às nove horas do dia 09 de setembro de 2024, na sala multimídia do PPCEM/CT/UFPB (bloco "Bolo de noiva"), reuniram-se os membros da banca examinadora composta pelos Professores: Prof. Dr. RICARDO PEIXOTO SUASSUNA DUTRA - UFPB/PPCEM (Presidente, Orientador), Prof. Dr. DANIEL ARAUJO DE MACEDO - (Examinador Interno do Programa), Prof^a. Dr^a. LISZANDRA FERNANDA ARAUJO CAMPOS - (Examinadora Interna do Programa), Prof. Dr. ANDERSON DOS REIS ALBUQUERQUE - (Examinador Externo à Instituição), Prof. Dr. FELIPE DE ALMEIDA LA PORTA - (Examinador Externo à Instituição), a fim de avaliarem a Tese de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, com título "**CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E DINÂMICA DOS ÓXIDOS CONSTITUINTES DO CIMENTO PORTLAND E DO SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO ATRAVÉS DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**" de autoria do aluno JEFFERSON MAUL DE ANDRADE, matrícula 20201019926. A reunião foi aberta pelo Presidente da banca, que deu início aos trabalhos autorizando o candidato a iniciar sua apresentação. Concluídos os trabalhos de apresentação e de arguição, a Comissão Examinadora emitiu o seguinte parecer:

O aluno foi APROVADO devendo fazer os ajustes e as correções sugeridas pelos professores examinadores em um prazo de 30 dias.

O aluno é obrigado a realizar as sugestões da banca. Para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Comissão Examinadora além do referido discente que apresentou a defesa de seu doutorado.

Documento assinado digitalmente
 **RICARDO PEIXOTO SUASSUNA DUTRA**
Data: 13/09/2024 19:29:05-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. RICARDO PEIXOTO SUASSUNA DUTRA
(Presidente, Orientador)

Documento assinado digitalmente
 **DANIEL ARAUJO DE MACEDO**
Data: 16/09/2024 14:48:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. DANIEL ARAUJO DE MACEDO
(Examinador Interno do Programa)

Documento assinado digitalmente
 **LISZANDRA FERNANDA ARAUJO CAMPOS**
Data: 14/09/2024 18:13:33-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. LISZANDRA FERNANDA ARAUJO CAMPOS
(Examinador Interno do Programa)

Documento assinado digitalmente
 **ANDERSON DOS REIS ALBUQUERQUE**
Data: 13/09/2024 22:39:59-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. ANDERSON DOS REIS ALBUQUERQUE
(Examinador Externo à Instituição)

Documento assinado digitalmente
 **FELIPE DE ALMEIDA LA PORTA**
Data: 13/09/2024 20:38:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. FELIPE DE ALMEIDA LA PORTA
(Examinador Externo à Instituição)

Documento assinado digitalmente
 **JEFFERSON MAUL DE ANDRADE**
Data: 16/09/2024 16:11:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

JEFFERSON MAUL DE ANDRADE
(Discente)

Este trabalho é dedicado aos meus pais

Agradecimentos

Primeiramente agradeço aos meus pais por todo suporte prestado, sempre dando-me liberdade para perseguir os meus objetivos. Agradeço a amizade, confiança e parceria do meu orientador Prof. Dr. R. P. S. Dutra (UFPB-BR) cujo incentivo e compreensão foram indispensáveis para a conclusão desse doutorado. E faço votos que nossa parceria perdure por muitos anos.

Agradeço ao imprescindível auxílio do Prof. Dr. A. Erba (UNITO-IT) que além de todas as instruções científicas e suporte dos recursos computacionais, é um ótimo parceiro pessoal e científico. Ao agradeço aos ilustres amigos de viagem D. Mitoli e G. Ambrogio, ao ilustríssimo Dr. J. K. Desmarais e aos demais colegas da THEOCHEM e equipe CRYSTAL de Turim, C. Ribaldone, F. Bodo, A. Cossard, E. Ascrizzi, L. Bonometti e A. Bocconi, bem como ao amigo Prof. Dr. M. Ruggiero, que me auxiliaram muito nessa caminhada.

Agradeço ao “pareia” Dr. C. C. L. Santos cuja amizade, incentivo e caronas foram fundamentais para um desenrolar suave dessa tese.

Aos professores que prontamente se dispuseram a corrigir essa tese, a Profa. Dra. L. F. A. Campos e o Prof. Dr. D. A. Macedo e foram instrumentais durante a minha graduação em materiais. Bem como ao Prof. Dr. A. R. Albuquerque (UFRN-BR) pela disponibilidade e instrutivos comentários durante a pre-defesa e defesa e ao Prof. Dr. F. A. La Porta (UTFPR-BR) pelas melhorias propostas para a versão final dessa tese.

Para finalizar agradeço as instituições Universidade Federal da Paraíba (UFPB), *Università degli studi di Torino* (UNITO-IT).

“[...] I tried three times [...] ”
(Theresa Mary May, Primeira-ministra britânica 2019)

Resumo

Neste estudo, o foco principal é a caracterização mecânica e dinâmica de componentes cimentícios, utilizando modelos atomísticos para compreender as propriedades deste sistema complexo. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foi empregada como ferramenta de análise em nível atômico, possibilitando uma investigação aprofundada das propriedades estruturais e eletrônicas dos materiais, apesar do elevado custo computacional associado a sistemas tão complexos. A computação paralela foi imprescindível para a realização dos cálculos, permitindo que múltiplas simulações fossem executadas simultaneamente em diferentes processadores. Esta abordagem reduziu significativamente o tempo necessário para obter resultados, mitigando as limitações impostas pelo tempo computacional. Dessa forma, foi possível estudar os aspectos dinâmicos e mecânicos dos principais óxidos constituintes do clínquer, que é o principal componente do cimento Portland: C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF , além de um estudo inicial da hidratação do clínquer, resultando na formação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Os resultados principais incluem a geração de espectros Raman e a análise da evolução do tensor elástico e das propriedades mecânicas associadas, sob diferentes estímulos externos (pressão, deformação e temperatura). No estudo do clínquer, deu-se atenção especial à avaliação da estabilidade dinâmica e mecânica das várias formas polimórficas propostas do óxido mais abundante: o C_3S . Especificamente, cinco modelos cristalinos diferentes de C_3S foram analisados, dos quais apenas dois se mostraram dinamicamente estáveis. A resposta mecânica do C_3S foi adicionalmente examinada em função da temperatura através de uma descrição quase-harmônica. Para o C-S-H, foi adotado um modelo baseado no mineral tobermorita, considerado adequado devido à alta concordância entre os espectros teóricos e experimentais. Diferentes razões Ca/Si foram exploradas para encontrar aquela que melhor concordasse com o espectro experimental do C-S-H. A utilização das espécies Q^n (ligadas à formação de pontes entre oxigênios dos tetraedros de silício) na avaliação das bandas foi essencial para a confirmação dos modelos. Embora os espectros individuais em diferentes proporções de Ca/Si apresentassem apenas uma concordância parcial com o espectro experimental do C-S-H, a combinação dos espectros Raman calculados resultou em um espectro “sintético” com notável concordância com o espectro experimental. Este resultado é significativo, especialmente considerando as complexidades da inclusão de moléculas de água na estrutura, que poderiam desafiar a aproximação harmônica utilizada. Assim, os modelos apresentados demonstram-se capazes de reproduzir com confiabilidade dados experimentais e têm potencial para prever novas propriedades, podendo portanto, apoiar decisões e avanços tecnológicos relacionados ao desenvolvimento sustentável.

Palavras-chave: Cimento. Clínquer. Silicato de Cálcio Hidratado. Propriedades mecânicas. Expansão Térmica. Teoria do Funcional da Densidade.

Abstract

In this study, the main focus is the mechanical and dynamical characterization of cementitious components, using atomistic models to understand the properties of this complex system. Density Functional Theory (DFT) was employed as a tool for atomic-level analysis, allowing an in-depth investigation of the structural and electronic properties of the materials, despite the high computational cost associated with such complex systems. Parallel computing was essential for performing the calculations, as it enabled multiple simulations to be executed simultaneously on different processors. This approach significantly reduced the time required to obtain results, mitigating the limitations imposed by computational time. Thus, it was possible to study the dynamic and mechanical aspects of the main oxides constituting the clinker, which is the primary component of Portland cement: C_3S , C_2S , C_3A , and C_4AF , in addition to an initial study of clinker hydration, resulting in the formation of calcium silicate hydrate (C-S-H). The main results include the generation of Raman spectra and the analysis of the evolution of the elastic tensor and the associated mechanical properties under different external stimuli (pressure, strain, and temperature). In the study of clinker, special attention was given to the evaluation of the dynamic and mechanical stability of the many proposed polymorphic forms of the most abundant oxide: C_3S . Specifically, five different crystalline models of C_3S were analyzed, of which only two were found to be dynamically stable. The mechanical response of C_3S was further examined as a function of temperature through a quasi-harmonic description. For C-S-H, a model based on the mineral tobermorite was adopted and considered appropriate, given the high agreement between the theoretical and experimental spectra. Different Ca/Si ratios were explored to find the one that best matched the experimental spectrum of C-S-H. The use of Q^n species (related to the formation of bridges between oxygen atoms of silicon tetrahedra) in the evaluation of the bands was essential for the confirmation of the models. Although the individual spectra at different Ca/Si ratios showed only partial agreement with the experimental spectrum of C-S-H, the combination of the calculated Raman spectra resulted in a "synthetic" spectrum with remarkable agreement with the experimental spectrum. This result is significant, especially considering the complexities of including water molecules in the structure, which could challenge the harmonic approximation used. Thus, the presented models prove to be capable of reliably reproducing experimental data and have the potential to predict new properties, thereby can be used to support decisions and technological advances related to sustainable development.

Keywords: Cement. Clinker. Calcium Silicates Hydrates. Mechanical properties. Thermal Expansion. Density Functional Theory.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Esquema do processo de produção do cimento Portland.(ABDELGADER et al., 2022)	19
Figura 2 – Visualização da pasta de cimento com partículas com formato de icosaedro.(ZHU et al., 2020)	20
Figura 3 – Comparação da emissão de dióxido de carbono por tonelada de cimento produzido, adaptado de da Silva Rego <i>et al.</i> .(REGO et al., 2023) . . .	22
Figura 4 – Modelo de elementos finitos: a) vista superior; b) vista inferior da laje de apoio sem colunas; c) vista da estrutura de suporte sem silos.(BEDNARSKI; HOWIACKI; SIEŃKO, 2024)	24
Figura 5 – Modelo C-S-H/nano-gota calculado em MD contendo 41.580 átomos. Adaptado de (ZHU; ZAOUI; SEKKAL, 2022)	26
Figura 6 – Representação da aplicação da DFT em mecanismo de dopagem atômica em sistemas complexos de clínquer de cimento.(TAO et al., 2018) . . .	36
Figura 7 – Estruturas atômicas das espécies dissolvidas envolvidas nos sistemas de cimento Portland e materiais ativados por álcalis, juntamente com seu número ótimo de moléculas de água. Os átomos são identificados por: Cálcio (verde), Oxigênio (vermelho), Hidrogênio (branco), Alumínio (cinza), Sódio (roxo) e Silício (marrom).(YANG; WHITE, 2021)	37
Figura 8 – Estrutura atômica de C_2S (grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ com 28 átomos na célula primitiva),(HIRANO, 1994) C_4AF (grupo espacial ortorrômbico $Ima2$ com 18 átomos na célula primitiva),(REDHAMMER et al., 2004) e C_3A (grupo espacial cúbico $Pa\bar{3}$ com 264 átomos na célula primitiva).(MONDAL; JEFFERY, 1975)	39
Figura 9 – Estrutura atômica de quatro modelos de C_3S : um modelo triclinico com grupo espacial $P\bar{1}$ e 162 átomos por célula primitiva (rotulado T_1),(De la Torre et al., 2008) um modelo monoclinico com grupo espacial Pc e 54 átomos por célula primitiva (rotulado M_1),(NOIRFONTAINE et al., 2006) um modelo monoclinico com grupo espacial Pc e 162 átomos por célula primitiva (rotulado $3<M>$) (NOIRFONTAINE et al., 2012), um modelo monoclinico com grupo espacial Cm e 27 átomos por célula primitiva (rotulado M_3),(MUMME, 1995) e um modelo romboédrico com grupo espacial $R\bar{3}m$ e 27 átomos por célula primitiva (rotulado R).(LL'INETS; MALINOVSKII; NEVSKII, 1985)	40

Figura 10 – Distribuição dos cálculos realizados para este estudo entre as principais tarefas computacionais (otimizações de geometria, avaliação do tensor elástico, equação de estado, dinâmica de rede harmônica com espectros Raman, aproximação quase-harmônica). Esquerda: número total de cálculos por tarefa; Direita: tempo total de computação (em quilohoras, kh) por tarefa.	43
Figura 11 – Representação gráfica da configuração antiferromagnética de menor energia do C_4AF . A orientação do spin local nos sítios de Fe é representada por setas azuis.	45
Figura 12 – Volume do óxido C_3A em função da pressão. Dados calculados até 10 GPa são obtidos a partir de uma abordagem de equação de estado. Dados experimentais de Moon <i>et al.</i> na faixa de 0-5 GPa são mostrados como círculos amarelos.(MOON et al., 2012)	48
Figura 13 – Curvas energia-volume dos cinco polimorfos de C_3S considerados aqui. Energia por unidade de fórmula (em eV) relativa à estrutura T_1 mais estável.	49
Figura 14 – Comparação do espectro Raman calculado e experimental(TIMÓN et al., 2023) do C_3S no modelo T_1 . Na comparação com o experimento, as frequências harmônicas calculadas foram escaladas por um fator de 1,03.	51
Figura 15 – Comparação do espectro Raman calculado e experimental(nEZ et al., 2007) do C_2S . Na comparação com o experimento, as frequências harmônicas calculadas foram escaladas por um fator de 1,04. Linhas tracejadas verticais azuis são fornecidas como um guia visual.	52
Figura 16 – Comparação do espectro Raman calculado e experimental(TORRÉNS-MARTÍN et al., 2013) do C_3A . Na comparação com o experimento, as frequências harmônicas calculadas não foram escaladas.Linhas tracejadas verticais azuis são fornecidas como um guia visual.	53
Figura 17 – Comparação do espectro Raman calculado e experimental(BLACK et al., 2006) do C_4AF . Na comparação com o experimento, as frequências harmônicas calculadas foram escaladas por um fator de 1,26.Linhas tracejadas verticais azuis são fornecidas como um guia visual.	54
Figura 18 – Espectros Raman simulados dos cinco modelos estruturais para C_3S	55
Figura 19 – Espectro Raman do clínquer, o espectro calculado é uma combinação proporcional dos espectros individuais dos minerais nas com a composição apresentada pelo experimental.(HASANZADEH; LIU; SUN, 2016)	56

Figura 20 – Bulk modulus K ; os resultados DFT atuais são quadrados pretos cheios, valores experimentais - com barras de erro - são símbolos amarelos cheios (quadrados de nanoindentação por Velez <i>et al.</i> ,(VELEZ et al., 2001) círculos de difração de raios-X de alta pressão por Remy <i>et al.</i> ,(REMY; ANDRAULT; MADON, 1997) triângulos de difração de raios-X de síncrotron de alta pressão por Moon <i>et al.</i> ,(MOON et al., 2012) hexágonos de difração de raios-X de síncrotron de alta pressão por Li <i>et al.</i> (LI et al., 2019)), valores DFT anteriores são símbolos cinzas vazios (quadrados de PBE-D2 por Mai <i>et al.</i> ,(MAI et al., 2021) círculos de LDA por Ramaraj <i>et al.</i> ,(RAMARAJ et al., 2023) triângulos para cima de PBE por Moon <i>et al.</i> ,(MOON et al., 2012) triângulos para baixo de PBE por Manzano <i>et al.</i> ,(MANZANO; DOLADO; AYUELA, 2009) triângulos para a esquerda de PBE por Qi <i>et al.</i> ,(QI; SPAGNOLI; FOURIE, 2020) hexágonos de PBE-D3 por Shuai <i>et al.</i> ,(SHUAI et al., 2023) e pentágonos de PBE por Aretxabaleta <i>et al.</i> (ARETXABALETA; ETXEBARRIA; MANZANO, 2020)	57
Figura 21 – Descrição DFT da dependência espacial de várias propriedades mecânicas dos vários óxidos (ver texto). Os gráficos 3D são produzidos com a interface Python CRYSTALpytools para o CRYSTAL.(CAMINO et al., 2023)	58
Figura 22 – Bulk Modulus K calculado como função da pressão na faixa de 0-10 GPa para cinco fases. O gráfico inserido mostra a evolução com a pressão do quarto autovalor do tensor elástico para o modelo M_1 de C_3S	59
Figura 23 – Bulk modulus isotérmico (linha contínua) e adiabático (linha tracejada) de C_3S como função da temperatura na faixa de 0-1250 K. Quadrados cinzas vazios ($3\langle M \rangle$) e círculos (M_3) são valores previamente calculados a partir de simulações de MD clássica por Claverie <i>et al.</i> (CLAVERIE et al., 2021) Os gráficos 3D inseridos mostram a evolução com a temperatura do módulo de Young direcional conforme calculado neste estudo a partir de uma abordagem quasi-estática.	61

Figura 24 – Painel superior: Dependência do volume com a temperatura do C_3S . Os valores calculados (linha preta) são comparados com experimentos (quadrados e círculos amarelos cheios para estruturas triclinica e monoclinica, respectivamente, por Viani <i>et al.</i> , (VIANI; ARTIOLI; BELLOTTO, 1998) triângulos amarelos cheios para uma estrutura triclinica por Bigaré <i>et al.</i> (BIGARÉ et al., 1967)). Painel inferior: Coeficiente de expansão térmica volumétrica do C_3S . Símbolos de experimentos e simulações em MD clássica (os mesmos apresentados na 23). Os coeficientes de expansão térmica linear calculados também são reportados (α_V é a expansão volumétrica e α_a , α_b e α_c a expansão dos parâmetros de rede).	62
Figura 25 – Modelo da tobermorita (a) modelo $C2/c$ apresentado por Richardson (2014) (b) modelo $P2_1/c$ utilizado nesse trabalho otimizado em PBE-D3.	67
Figura 26 – Modelo com maior proporção Ca/Si (a) modelo $P2_1/c$ para Ca/Si=1.00 (b) modelo $P2_1/c$ para Ca/Si=1.10 e (c) modelo $P2_1/c$ para Ca/Si=1.38. Todos Otimizados em nível PBE-D3.	68
Figura 27 – Comparação do espectro Raman da Tobermorita (Ca/Si=0.83) calculado em nível PBE-D3 com o experimental dados do projeto RRUFF. (LAFUENTE et al., 2015)	72
Figura 28 – Comparação dos espectros Raman experimentais Tobermorita (LAFUENTE et al., 2015) e C-S-H (ORTABOY et al., 2017)	73
Figura 29 – Comparação dos espectros Raman calculados com diversas proporções de Ca/Si de PBE-D3. A linha tracejada azul serve como um guia visual e seguem as posições das bandas principais de C-S-H (ORTABOY et al., 2017).	74
Figura 30 – Comparação dos espectros Raman individuais calculados em nível PBE-D3 com o experimental C-S-H (ORTABOY et al., 2017).	76

Lista de abreviaturas e siglas

C_3S	Silicato Tricálcico (Alita) (Ca_3SiO_5)
C_2S	Silicato Dicálcico (Belita) (Ca_2SiO_4)
C_3A	Aluminato Tricálcico ($Ca_3Al_2O_6$)
C_4AF	Aluminoferrita Tetracálcico (Ferrita) ($Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$)
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
HA	Harmonic approximation
CPHF/KS	Coupled-Perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham
QHA	Quasi-Harmonic approximation
HA	Harmonic approximation
CPHF/KS	Coupled-Perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham
DFT	Density functional theory
GGA	Generalized gradient approximation
QHA	Quasi-Harmonic approximation
HA	Harmonic approximation
CPHF/KS	Coupled-Perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham
H_{BO}	Hamiltoniano na aproximação Born-Oppenheimer
ρ	Densidade eletrônica

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
3	REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1	O Clínquer, o cimento e o concreto	18
3.2	Método dos Elementos Finitos	23
3.3	Mecânica Molecular e Dinâmica Molecular	24
3.4	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	27
3.4.1	Principais rotinas utilizadas pelo programa CRYSTAL para o desenvolvimento desse estudo	31
4	OS ÓXIDOS CONSTITUINTES DO CLÍNQUER	38
4.1	Introdução	38
4.2	Modelo Computacional	40
4.3	Resultados e discussão	42
4.3.1	Tempo de Cálculo	42
4.3.2	Estrutura e Energia	43
4.3.3	Espectro Raman e Estabilidade Dinâmica	50
4.3.4	Tensor Elástico e Estabilidade Mecânica	54
4.3.5	Expansão térmica e termoelasticidade do C_3S	60
4.4	Conclusão	62
5	A FASE HIDRATADA DO CIMENTO C-S-H	64
5.1	Introdução	64
5.2	Modelo Computacional	65
5.3	Resultados Estruturais, Vibracionais e Mecânicos	69
5.4	Conclusão e Perspectivas	76
	REFERÊNCIAS	78
	ANEXOS	92

1 Introdução

A modelagem e simulação computacional são ferramentas essenciais para a pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, permitindo explorar propriedades complexas, como minerais geofísicos, materiais eletrônicos, e estruturas híbridas, sem os altos custos ou riscos associados a experimentos (DRONSKOWSKI; FRENKING, 2008; NEUGEBAUER; HICKEL, 2013; SCHLEDER et al., 2019). A aplicação da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) na ciência dos materiais cresceu com o avanço computacional, especialmente em programas como o CRYSTAL (ERBA et al., 2023), que se beneficiam da computação paralela (ERBA et al., 2017a; ERBA et al., 2023), exploração de simetria (ORLANDO et al., 2014), e técnicas de aceleração (DOVESI et al., 2018; DESMARAIS; FRENZA; ERBA, 2023), tornando cálculos para sistemas grandes mais acessíveis.

A produção de cimento Portland é uma atividade industrial tradicional e fundamental para a construção civil devido às excelentes propriedades mecânicas do cimento, como alta resistência à compressão e durabilidade, e à disponibilidade dos materiais naturais utilizados na sua fabricação. No entanto, sua produção possui um elevado custo ambiental, particularmente na etapa de calcinação do calcário para a produção de clínquer, que gera significativas emissões de CO₂ e impacta negativamente o meio ambiente. A simulação de materiais, como a aplicação de modelos contínuos e DFT, a última surge como uma abordagem promissora para aprimorar esse processo, oferecendo *insights* sobre as propriedades e o desempenho dos materiais em nível atômico. Isso pode levar à inovação na formulação de novos cimentos com propriedades mecânicas melhoradas e maior durabilidade, promovendo avanços tecnológicos e sustentabilidade na construção civil (DUQUE-REDONDO; BONNAUD; MANZANO, 2022; VIGGH, 2023; MASOERO, 2018).

O clínquer - material complexo de composição variável composto principalmente de minerais (fórmula abreviada) como a Alita (C₃S), Belita (C₂S), Aluminato Tricálcico (C₃A) e Ferrita (C₄AF) - considerado o componente central do cimento, é produzido a partir da queima de uma mistura de calcário e argila a altas temperaturas. Este processo não só gera grandes quantidades de (CO₂), mas também consome uma quantidade significativa de energia, geralmente proveniente de combustíveis fósseis, o que agrava ainda mais o impacto ambiental. A análise detalhada da composição do clínquer é essencial para determinar as propriedades mecânicas e a durabilidade do cimento, influenciando diretamente a resistência e a longevidade das estruturas construídas com este material. Diante desses desafios, há um crescente interesse na pesquisa e desenvolvimento de métodos mais sustentáveis para a produção de cimento. Isso inclui a utilização de materiais alternativos e resíduos

industriais como substitutos parciais do clínquer, a implementação de tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS) e a melhoria da eficiência energética dos processos de fabricação (MEHTA; MONTEIRO, 2013; YIN; AHAMED; LISAK, 2018). Essas iniciativas visam reduzir a pegada de carbono da indústria cimenteira e mitigar seus impactos ambientais, ao mesmo tempo em que atendem às demandas crescentes por materiais de construção de alta qualidade e durabilidade (MACK-VERGARA; JOHN, 2017; PAVLU, 2018; YIN; AHAMED; LISAK, 2018; MEHTA; MONTEIRO, 2013).

A temática do presente estudo surge devido a alta relevância da produção do cimento para a economia brasileira, do nordeste e da Paraíba. Em 2023 a produção nacional de cimento foi de mais de 66 milhões de toneladas, sendo 21% dela no Nordeste, região de maior produção atrás apenas do centro-oeste com 48%. A Paraíba, estado em que o presente estudo foi desenvolvido, contribui com 34% da produção total do Nordeste seguido pelo Ceará com 22% e Sergipe 14%, e com os demais estados não atingindo o duplo dígito em produção. Na Paraíba as principais plantas são Intercement (João Pessoa), Cimento Nacional (Pitimbu) e CSN (Caaporã e Alhandra). (SNIC, 2024; REGO et al., 2023) Ainda, no contexto dessa temática o presente trabalho encontra relevância no contexto da *Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável* das Nações Unidas - um plano global adotado por todos os Estados-Membros da ONU em 2015, que estabelece 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) com metas para abordar questões como pobreza, desigualdade, mudanças climáticas e degradação ambiental até 2030 - por contribuir para os ODS ao promover o desenvolvimento de materiais de construção mais eficientes e sustentáveis (ODS 9), fornecendo conhecimento essencial para a criação de infraestruturas mais duráveis e resilientes (ODS 11) e incentivando práticas de produção e consumo mais responsáveis na construção civil (ODS 12). (WALSH; MURPHY; HORAN, 2020)

Nesse estudo, uma visão atomística sobre a estabilidade dinâmica e a estabilidade mecânica dos principais constituintes de óxidos do clínquer de cimento Portland, bem como do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), utilizando a Teoria do Funcional da Densidade. Investiga-se ainda a resposta a diferentes estímulos externos (pressão, deformação, temperatura). Mesmo que de forma indireta, este trabalho oferece informações que podem apoiar decisões e avanços tecnológicos relacionados ao desenvolvimento sustentável.

2 Objetivos

O objetivo geral deste estudo é obter uma compreensão em nível atômico das dinâmicas de rede e da estabilidade mecânica dos principais constituintes de óxidos do clínquer de cimento Portland e do produto da sua hidratação, o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), utilizando a mecânica quântica por meio da teoria do funcional da densidade (DFT).

Para alcançar esse objetivo, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Investigar as propriedades vibracionais dos sistemas de óxidos, especificamente C_3S (incluindo 5 polimorfos), C_2S , C_3A e C_4AF . Isso também inclui a observação da estabilidade dinâmica desses materiais, que possibilita identificar quais polimorfos possuem maior estabilidade.
- Determinar a evolução do tensor elástico a diferentes estímulos externos (inclusão de pressão). Avaliação das propriedades mecânicas através da geração visual em 3D do módulo de Young, módulo de cisalhamento e razão de Poisson.
- Derivar propriedades térmicas dependentes do volume e constantes termoelásticas para o sistema C_3S . Isso será alcançado aplicando técnicas de aproximação quase-harmônica para calcular comportamentos dependentes da temperatura, como coeficientes de expansão térmica e capacidades caloríficas.
- Estudar uma forma realizar cálculos DFT com um modelo simplificado que de preferência inclua simetria para o estudo mecânico e dinâmico desse complexo material.
- Avaliar os modelos aqui estudados, sejam do clínquer ou C-S-H as reivindicações aqui propostas sempre que possível serão acompanhadas do confronto com dados experimentais.

Esses objetivos visam proporcionar novas perspectivas e potenciais melhorias na tecnologia do cimento.

3 Referencial Teórico

Neste capítulo, serão discutidos os principais aspectos de modelagem e formalismo utilizados ao longo desse trabalho. Além disso, será realizada uma revisão concisa dos métodos computacionais mais relevantes e amplamente aplicados na caracterização de materiais cimentícios.

Os materiais cimentícios apresentam uma estrutura complexa que se estende desde a escala macroscópica até a microscópica. Diversas abordagens computacionais têm sido empregadas para esclarecer a rica físico-química desses materiais em várias escalas. (i) O método dos elementos finitos (FEM) há muito tem sido amplamente utilizado para estudar propriedades e processos que ocorrem na mesoescala (BUFFO-LACARRIÈRE et al., 2007; SHAFEI; ALIPOUR; SHINOZUKA, 2012; GRONDIN; MATALLAH, 2014; CHITEZ; JEFFERSON, 2015; GANGNANT et al., 2016; YILMAZ; MOLINARI, 2017; ZHANG et al., 2018; GIORLA; DUNANT, 2018; XUE et al., 2019; LI; SONG, 2022; IMJAI et al., 2023; THAKUR et al., 2023).

Mais recentemente, abordagens teóricas em escala atômica surgiram, investigando a origem microscópica de diversos fenômenos e podem ser classificadas em duas categorias: (ii) métodos clássicos de mecânica molecular (MM) ou dinâmica molecular (MD) baseados em campos de força explicitamente parametrizados (GALMARINI; BOWEN, 2016; MISHRA et al., 2017; HONORIO; GUERRA; BOURDOT, 2020; MISHRA et al., 2021; SARKAR; MITRA, 2021a; TARARUSHKIN; PISAREV; KALINICHEV, 2022; ZHU; ZAOUI; SEKKAL, 2022; VALAVI et al., 2022; ZHANG et al., 2023b), e (iii) métodos quânticos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (SCHOLTZOVÁ; TUNEGA; SPEZIALE, 2015; Kunhi Mohamed et al., 2018; SVENUM et al., 2020; ZHAO et al., 2021; ARETXABALETA et al., 2022; WANG et al., 2023; TIMÓN et al., 2023). Nos últimos anos, tem havido um interesse crescente na aplicação de (iv) inteligência artificial, na forma de algoritmos de aprendizado de máquina (*machine learning*) e aprendizado profundo (*deep learning*) (YOUNG et al., 2019; ASTERIS et al., 2021; LIN et al., 2022; ZHOU et al., 2022; HAO; LU; LI, 2023; ZHANG; WANG; LU, 2023; SHEIATI et al., 2023; HAN et al., 2023; XU et al., 2023).

Cada classe de abordagens computacionais possui suas próprias vantagens e desvantagens. As abordagens de aprendizado de máquina, por exemplo, são ferramentas preditivas poderosas que podem ser treinadas com dados experimentais ou teóricos, mas

seu desempenho depende criticamente do tamanho e da consistência do conjunto de dados de treinamento (YOUNG et al., 2019). Nesse aspecto, as simulações atomísticas são geradoras ideais de conjuntos de dados consistentes. Abordagens quânticas, como os métodos de DFT, garantem alta exatidão para uma visão microscópica, embora o principal fator limitante seja o elevado custo computacional: métodos de DFT dependem fortemente de operações de álgebra linear, com etapas determinantes que escalam com o cubo do tamanho do sistema investigado. (CHOUDHARY et al., 2020; ELBAZ; FURMAN; TOROKER, 2020; SINGH et al., 2022)

A combinação de métodos em diferentes escalas é usualmente chamada de *multiscale*. Este método envolve uma troca de informações entre escalas maiores e menores de forma, em alguns casos de forma iterativa. Certamente, tal iteração entre diferentes escalas possui uma demanda computacional imensa (KUCZMA; WILMANSKI, 2010; WANG; MCDOWELL, 2020; XIA; PESTANA, 2022). A aplicação de métodos *multiscale* já vem sendo utilizada em materiais cimentícios (VASSAUX et al., 2020; YU et al., 2023; WANG; CHOW; LAU, 2024; HOSSEINZADEH; DEHESTANI; SAMADVAND, 2023; ZHANG et al., 2023a). A perspectiva é que os cálculos de DFT forneçam parâmetros de entrada para simulações FEM e MD, como constantes elásticas e potenciais interatômicos, validando e refinando os modelos de materiais usados nestas simulações, o que melhora previsões. Combinando DFT com FEM e MD, é possível prever o comportamento macroscópico de materiais cimentícios sob diversas condições de carga, conectando o comportamento atômico às propriedades em larga escala.

Cada um desses pontos será brevemente apresentado para situar esse estudo dentro da imensa literatura de simulação utilizada dentro da ciência e engenharia de materiais com foco no contexto de materiais cimentícios.

3.1 O Clínquer, o cimento e o concreto

Seria muito redundante divagar sobre a vastíssima história dos materiais cimentícios, cujas aplicações iniciais datam dos primórdios da humanidade. Dessa forma, iniciar-se-á com o objetivo de esclarecer, mesmo que de forma simplificada, o vocabulário relacionado aos materiais cimentícios. Embora os termos clínquer, cimento e concreto não sejam estritamente equivalentes, são frequentemente utilizados de forma generalista. Portanto, é importante compreender as diferenças e semelhanças entre esses termos, que embora interrelacionados, referem-se a materiais distintos que desempenham papéis específicos na construção de estruturas. Para esta seção o livro de Mehta e Monteiro (2013) foi utilizado como base.

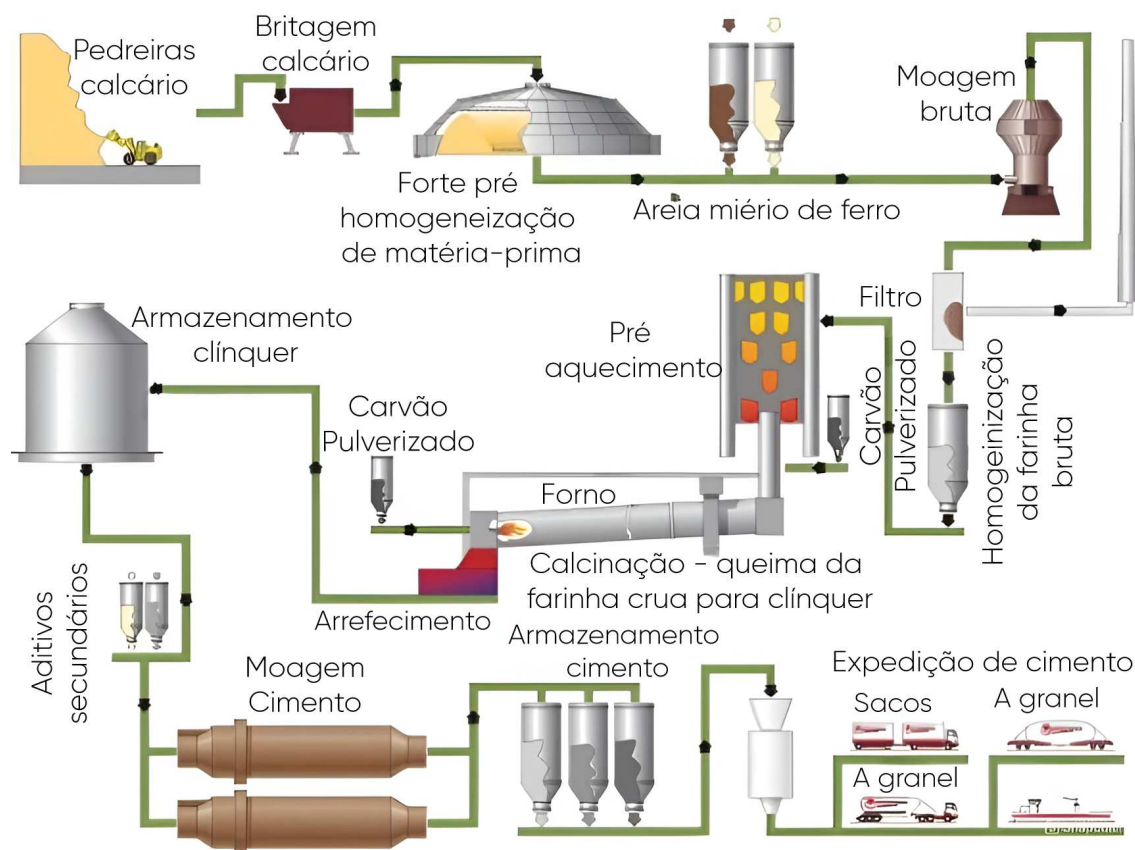


Figura 1 – Esquema do processo de produção do cimento Portland. (ABDELGADER et al., 2022)

O clínquer é um produto intermediário na fabricação do cimento. Ele é obtido a partir da calcinação de uma mistura de calcário (CaCO_3) e argila (Al_2O_3 e SiO_2) em altas temperaturas, tipicamente em torno de 1450°C , em fornos rotativos. O clínquer é composto principalmente por quatro fases minerais: o silicato tricálcico (alita (C_3S) Ca_3SiO_5), silicato dicálcico (belita (C_2S) Ca_2SiO_4), aluminato tricálcico ((C_3A) $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), e a ferrita ou aluminoferrita tetracálcico ((C_4AF) $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$).

Após a produção, o clínquer é resfriado e moído finamente, sendo misturado com uma pequena quantidade de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para controlar o tempo de pega, formando o cimento. Assim o cimento é o material resultante da moagem do clínquer com gesso e, em alguns casos, com outros aditivos¹.

O cimento Portland é o tipo mais comum, amplamente utilizado na construção civil. O cimento é um pó fino que, quando misturado com água, forma uma pasta que endurece e ganha resistência devido às reações de hidratação (exotérmicas). A figura 1 traz o esquema de produção do cimento Portland.

¹ Atualmente, praticamente todos os cimentos possuem aditivos para se enquadrarem nas normas básicas da construção civil, como resistência, trabalhabilidade, tempo de pega, etc

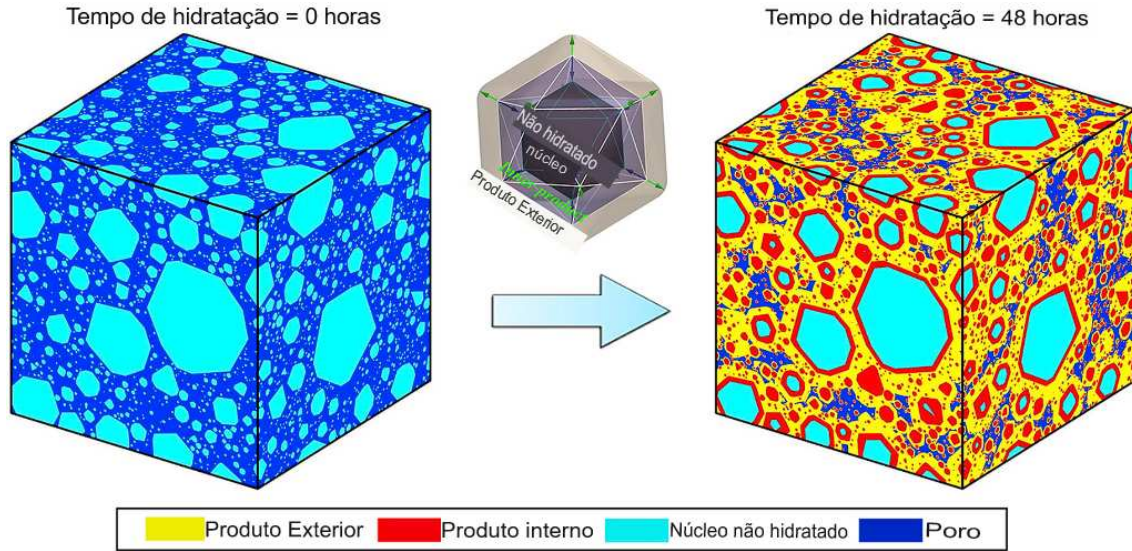
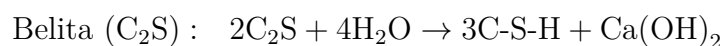
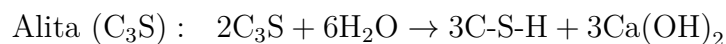


Figura 2 – Visualização da pasta de cimento com partículas com formato de icosaedro. (ZHU et al., 2020)

Já o concreto, é considerado um material compósito formado pela mistura de cimento, agregados (areia, cascalho ou pedra britada), água, podendo ainda incluir mais aditivos químicos, para uma determinada aplicação específica, bem como o uso de vergalhões quando esse passa a se chamar cimento armado. Os grandes trunfos do cimento na construção civil vêm da sua alta durabilidade (resistência ambiental), capacidade de suportar cargas em compressão e moldabilidade.

Resumindo, o clínquer é o principal componente do cimento, que por sua vez é o ingrediente ativo no concreto. No entanto, como mencionado, o cimento Portland é um cimento hidráulico, e a pasta formada é fundamental, pois é a forma ativa do cimento, silicato de cálcio hidratado cuja pseudo-fórmula é C-S-H.

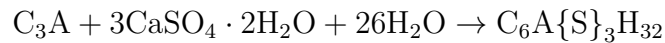
A formação dessa pasta é bastante complexa e envolve diversas reações químicas, já que muitos minerais (principalmente silicatos e aluminatos) estão envolvidos nessas reações de hidratação que resultam na formação de um gel e de produtos cristalinos. Essas reações ocorrem principalmente entre os silicatos e aluminatos presentes no clínquer e a água. O principal produto de hidratação que confere resistência ao concreto é o C-S-H, juntamente com a etringita e outros compostos. Naturalmente, a principal formação de C-S-H vem dos minerais mais abundantes presentes no clínquer, C_3S e C_2S , cujas reações são apresentadas a seguir:



A figura 2 traz a visualização da microestrutura da pasta de cimento com partículas em forma de icosaedro. Nesse estudo um modelo de hidratação baseado em uma abor-

dagem contínua para partículas de cimento não-esféricas (HYD-NSP), que considera as características morfológicas dos grãos de cimento e seu impacto na cinética de hidratação. O modelo foi validado experimentalmente e utilizado para explorar a evolução microestrutural da pasta de cimento. Os resultados revelaram que a forma das partículas influencia significativamente o grau de hidratação e a porosidade, devido às variações na área de superfície específica. Esta pesquisa contribui para a compreensão dos efeitos das formas das partículas de cimento na hidratação e nas propriedades macroscópicas dos compósitos cimentícios. A visualização da microestrutura da pasta de cimento com partículas em forma de icosaedro ilustra esses efeitos de maneira clara e detalhada, oferecendo novas percepções sobre a influência das características geométricas das partículas na performance dos materiais cimentícios. (ZHU et al., 2020)

Já a etringita é formada a partir da reação do aluminato tricálcico (C_3A) com o gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e a água. Essa reação ocorre rapidamente após a adição de água ao cimento e pode ser representada pela seguinte equação:



O produto da reação é a etringita ($C_6A\{S\}_3H_{32}$), um composto que pode ocupar um grande volume e causar expansão. A formação inicial, chamada de etringita primária é benéfica para controlar a pega do cimento, todavia, elevadas temperaturas durante a hidratação do material podem reduzir ou mesmo impedir a formação desse mineral inicial e essa reação ocorrer durante a cura do cimento, chamada de etringita tardia, cuja formação excessiva pode causar problemas de durabilidade devido à expansão interna. Geralmente, o processo de formação da pasta do cimento é dividida em quatro partes: fase inicial (pasta fluida), indução (hidratação diminui permitindo o manuseio), pega (começa a endurecer formação significativa de C-S-H e $Ca(OH)_2$) e endurecimento (ganho de resistência e rigidez).

Devido a elevada complexidade de composição do material cimentício, além do C-S-H e da etringita, outros produtos de hidratação também se formam, como por exemplo, o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), entre outros.

Contudo, essa seção não poderia finalizar sem tratar de um ponto muito importante e que é motivo de debate, e abriu um leque muito grande de pesquisa para a sua mitigação, que é o impacto ambiental provocado durante a produção do cimento. Na introdução, um pouco já foi mencionado sobre o elevado nível de produção de CO_2 que acontece durante a produção do cimento. Essa informação aqui será colocada em números com os dados da literatura mais recente sobre a produção brasileira.

A figura 3 traz os dados atualizados da emissão de CO_2 por tonelada de cimento, como pode ser observado esse número é bastante elevado. A maioria do CO_2 é proveniente

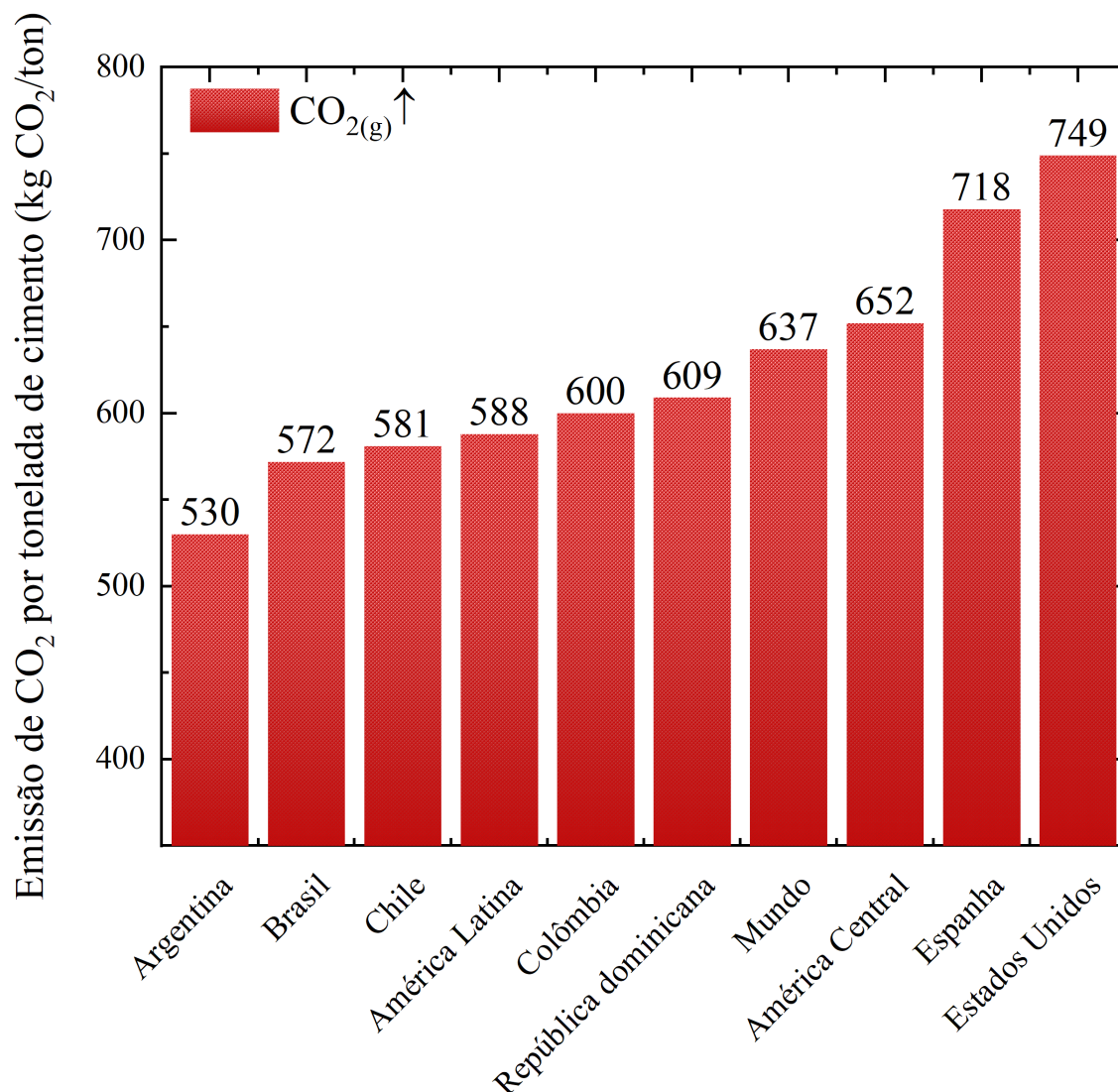


Figura 3 – Comparação da emissão de dióxido de carbono por tonelada de cimento produzido, adaptado de da Silva Rego *et al.* (REGO *et al.*, 2023)

da decomposição do calcário, todavia, o elevado consumo de energia para a produção também influencia, especialmente em países com matriz energética menos limpas que a brasileira, como é o caso dos Estados Unidos. Um dos fatores que além da modernização e procura de alternativas para as plantas cimenteiras é a diminuição da quantidade do clínquer no cimento. (REGO *et al.*, 2023) Embora Ludwig e Zhang concordem com essa premissa, (LUDWIG; ZHANG, 2015) eles também enfatizam que não se pode transcurar o impacto nas propriedades mecânicas. Além disso muitos outros estudos que tratam de resíduos bem como incremento tecnológico para a mitigação dos impactos ambientais foram apresentados. (MACK-VERGARA; JOHN, 2017; PAVLU, 2018; YIN; AHAMED; LISAK, 2018; ABDUL-WAHAB *et al.*, 2021; ANTUNES *et al.*, 2021)

3.2 Método dos Elementos Finitos

Um dos métodos mais clássicos e comumente aplicado na área de engenharia de materiais, no que tange a simulação de materiais cimentícios é sem dúvidas o método dos elementos finitos (FEM), devido aos seus resultados se aproximarem quase que diretamente aqueles observados em campo, já que essa técnica numérica é capaz de analisar o comportamento de estruturas e materiais complexos submetidos a várias condições de carregamento em tamanhos “reais”. Este método discretiza um domínio contínuo em um número finito de elementos menores, permitindo a solução aproximada das equações que descrevem os fenômenos físicos de interesse. Assim, tal método fornece informações valiosas sobre tensão, deformação, deslocamento e outros parâmetros críticos dentro do material ou estrutura, permitindo a otimização de designs, previsão de desempenho e avaliação de segurança. Essa pequena parte formal foi principalmente feita baseada nos livros de Bathe e o de Zienkiewicz. (BATHE, 2006; ZIENKIEWICZ; TAYLOR, 2005)

Ha aplicação do princípio variacional é fundamental na FEM, especialmente para tratar do trabalho virtual. Este princípio afirma que, para um sistema em equilíbrio, o trabalho virtual total realizado pelas forças externas e as tensões internas deve ser zero. Ao discretizar o domínio em elementos e expressar o trabalho virtual em termos de deslocamentos nodais, obtém-se um sistema de equações que relaciona as cargas aplicadas aos deslocamentos desconhecidos nos nós dos elementos. Estas equações são tipicamente expressas na forma:

$$\mathbf{F} = \mathbf{K}\mathbf{u} \quad (3.1)$$

onde $\mathbf{F}$ é o vetor de cargas aplicadas (conhecido), $\mathbf{K}$ é a matriz de rigidez global (também conhecido e envolve geometria, propriedades dos materiais, elementos,...) e $\mathbf{u}$ é o vetor de deslocamentos nodais (desconhecido). Ao encontrar a solução dos deslocamentos nodais, pode-se então calcular tensões, deformações e outras quantidades relevantes dentro de cada elemento usando relações constitutivas apropriadas.

Para que tal método possa ser usado em um contexto como o de elasticidade linear, contando com a apropriada condição de contorno a equação de equilíbrio diferencial transformada em sua forma integral de volume

$$\int_V \mathbf{B}^T \mathbf{D} \mathbf{B} dV \mathbf{u} = \int_V \mathbf{N}^T \mathbf{f} dV + \int_S \mathbf{N}^T \mathbf{t} dS \quad (3.2)$$

onde $\mathbf{B}$ é a matriz de derivadas das funções de forma (deslocamentos nodais-deformações), $\mathbf{D}$ matriz de elasticidade (tensão-deformação), $\mathbf{N}$ é a matriz das funções de forma (interpolação dos deslocamento-elemento), $\mathbf{u}$ é o vetor de deslocamentos nodais, $\mathbf{f}$ é

o vetor de forças volumétricas aplicadas ao elemento e $\mathbf{t}$ é o vetor de tensões superficiais aplicadas nas faces do elemento.

Esse tipo de modelagem pode ser aplicado a qualquer dimensão, da 1D a 3D, trazendo grandes vantagens para esse método. Além disso, por não ser um método analítico é capaz de tratar geometrias muito complexas e materiais com comportamentos não lineares. Geralmente a limitação estão com a boa determinação do problema, nível de complexidade e discretização do domínio, que impactam o custo computacional. No ramo cimentício o grande volume de trabalho em geral trata da resistência do cimento, seja puramente influenciado por fatores mecânicos, seja influenciado por fatores químicos. (BUFFO-LACARRIÈRE et al., 2007; SHAFEI; ALIPOUR; SHINOZUKA, 2012; GRONDIN; MATAALLAH, 2014; CHITEZ; JEFFERSON, 2015; GANGNANT et al., 2016; YILMAZ; MOLINARI, 2017; ZHANG et al., 2018; GIORLA; DUNANT, 2018; XUE et al., 2019; LI; SONG, 2022; IMJAI et al., 2023; THAKUR et al., 2023)

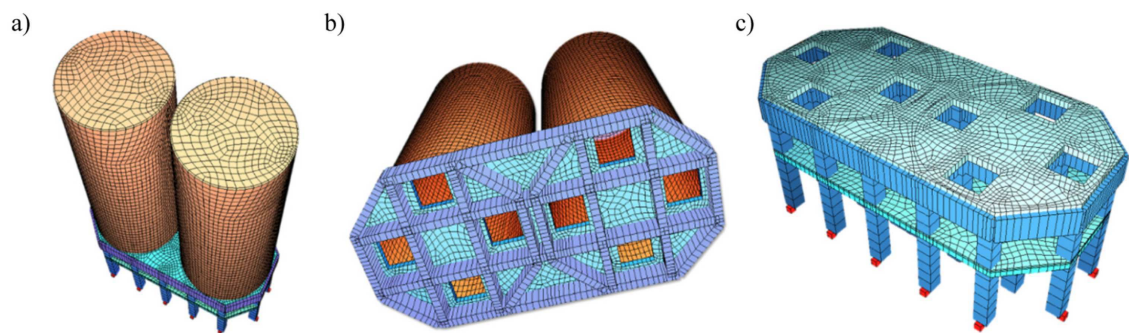


Figura 4 – Modelo de elementos finitos: a) vista superior; b) vista inferior da laje de apoio sem colunas; c) vista da estrutura de suporte sem silos. (BEDNARSKI; HOWIACKI; SIEŃKO, 2024)

A figura 4 traz um caso especial, onde o método elementos finitos é aplicado aos silos feitos de concreto armado que irão armazenar o clínquer. Trata de um sistema de monitoramento estrutural para analisar a resposta dinâmica desses silos durante o período de armazenamento para avaliar a segurança motivada por relatos de fortes vibrações. O estudo enfatiza a importância dos sistemas automáticos de monitoramento e gerenciamento de dados para o auxílio das inspeções de segurança. (BEDNARSKI; HOWIACKI; SIEŃKO, 2024)

3.3 Mecânica Molecular e Dinâmica Molecular

A mecânica molecular (MM) e a dinâmica molecular (MD) são ferramentas computacionais bem estabelecidas na ciência e engenharia de materiais para estudar o comportamento dos materiais em nível fundamental, fornecendo valiosas informações sobre estrutura, propriedades e dinâmica dos materiais, que são fundamentais para a melhoria

no desempenho e inovação. Essa pequena parte formal foi principalmente feita baseada no livro de Jensen.(JENSEN, 2017)

A MM possui as raízes na mecânica clássica, e consegue se esquivar de calcular a energia eletrônica para uma dada configuração atômica através do uso de campos de força, que são funções empíricas descrevendo a energia potencial do sistema como uma função das posições atômicas e suas conectividades. Esses campos de força são expressos como uma soma de termos representando várias interações, incluindo alongamento de ligações, flexão de ângulos e interações torsionais, e são ajustados a dados experimentais e cálculos quânticos de alto nível. Isso permite a MM prever propriedades e comportamentos de materiais complexos (muitos átomos) com eficiência computacional, embora com algumas limitações de precisão devido à natureza empírica dos campos de força. A representação da energia de um campo de força é apresentada na Eq. 3.3.

$$E_{total} = \sum_{\text{ligações}} E_{\text{ligação}} + \sum_{\text{ângulos}} E_{\text{ângulo}} + \sum_{\text{torções}} E_{\text{torção}} + \sum_{\text{não-ligados}} E_{\text{não-ligados}} \quad (3.3)$$

Para a energia de van der Waals, por exemplo, que tratam de atração e repulsão entre átomos que não estão diretamente ligados, em geral e mesmo para casos mais avançados, partem de funções clássicas simples para sua parametrização como o potencial de Lennard-Jones, com equação geral

$$E_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3.4)$$

onde $E_{LJ}(r)$ é a energia potencial, r é a distância interatômica, ϵ a profundidade do poço de potencial e σ é o parâmetro de distância ao qual a energia potencial é zero (forças de atração e repulsão se cancelam mutuamente). O termo $\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12}$ descreve a repulsão a curta distância e o $\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6$ a atração longas distâncias.

A MM basicamente utiliza um modelo estático para calcular a energia potencial de um sistema e de forma extremamente simplificada trata os átomos como esferas e as ligações como molas, sem considerar a evolução temporal do sistema. A simplicidade associada ao custo computacional a torna escolha mais comum para estudos otimização da geometria de moléculas, análise conformacional e estudo de grandes sistemas orgânicos e inorgânicos, bem como de estruturas periódicas, fazendo atenção as condições de contorno.

Por outro lado, a dinâmica molecular (MD) simula a evolução temporal, em outras palavras, acompanha o movimento de cada átomo e a evolução do sistema ao longo do tempo. Nas simulações de MD clássico, assim como no caso MM campos de força são utilizados, todavia existe também MD que não utilizam campos de força e calculam por princípios quânticos as forças e energias, chamado de AIMD (Dinâmica Molecular *ab*

initio), sendo o custo dessa muito mais elevado e geralmente restrita a sistemas menores e menos complexos, bem como a tempos de evolução menores. (JENSEN, 2017) Devido a natureza dinâmica das reações a MD é muito valiosa e oferece maior versatilidade para o estudo em materiais cimentícios, o que inclui estudos de difusão, transições de fase e comportamento mecânico, etc. Diferente dos casos apresentados pela FEM que embora estude os processos em materiais cimentícios, como consegue trabalhar com estruturas grandes e complexas o foco maior é dado ao concreto propriamente dito, a MM/MD opera em uma escala bem menor e a maioria dos trabalhos envolve o cimento, em especial a sua versão hidratada o C-S-H. (GALMARINI; BOWEN, 2016; MISHRA et al., 2017; HONORIO; GUERRA; BOURDOT, 2020; MISHRA et al., 2021; SARKAR; MITRA, 2021a; TARARUSHKIN; PISAREV; KALINICHEV, 2022; ZHU; ZAOUI; SEKKAL, 2022; VALAVI et al., 2022; ZHANG et al., 2023b)

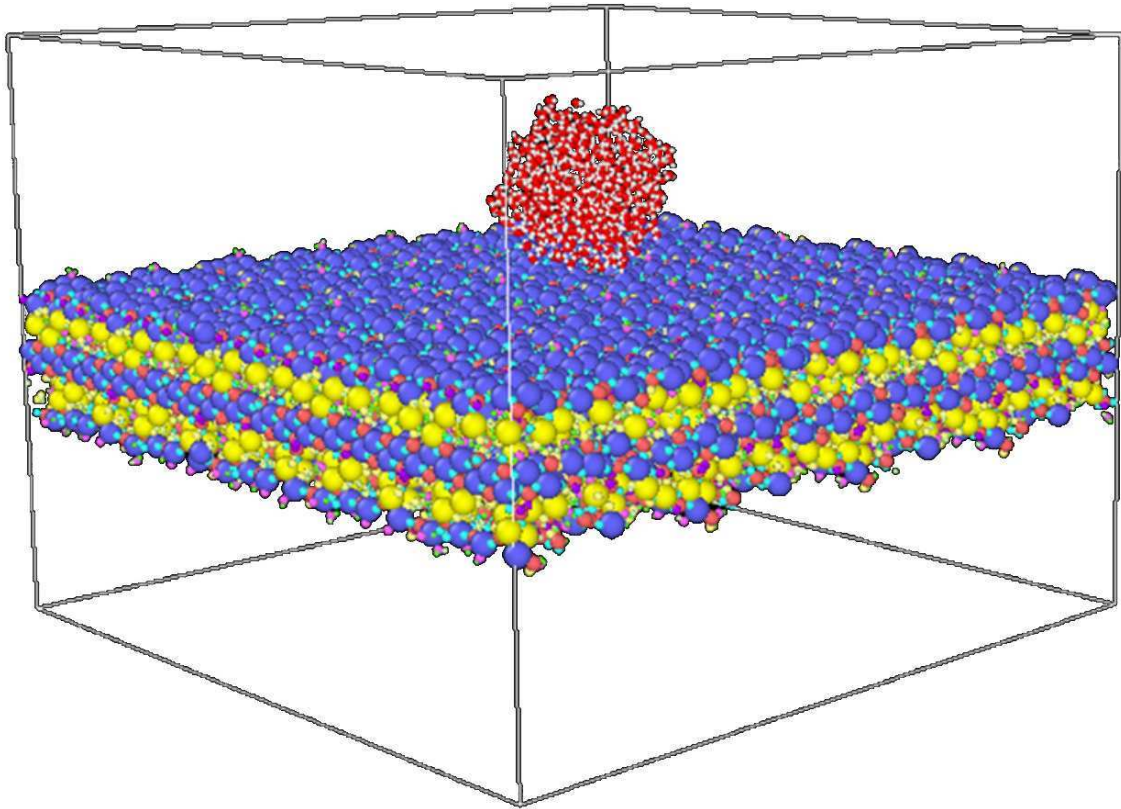


Figura 5 – Modelo C-S-H/nano-gota calculado em MD contendo 41.580 átomos. Adaptado de (ZHU; ZAOUI; SEKKAL, 2022)

A figura 5 traz um modelo de cálculo MD o qual estuda as propriedades de molhabilidade e adesão entre água e a superfície (001) do C-S-H, que como já mencionado na seção 3.1 um componente chave na pasta de cimento. (ZHU; ZAOUI; SEKKAL, 2022) Naquele estudo, campos de força modernos chamado de reativos (REAXFF) foram usados, e mostraram que superfície do exibe comportamento hidrofílico, com forte adesão. E os dados calculados mostraram-se em excelente acordo com os dados experimentais. Esse

tipo de estudo fornece dados valiosos sobre a energia livre de superfície e as propriedades mecânicas, como bulk modulus, do C-S-H, contribuindo para a compreensão da durabilidade e sustentabilidade do hidrato de cimento em escala nanométrica. Vale salientar o número de átomos desse sistema, sistema esse que atualmente mesmo com a grande capacidade computacional de centros contendo supercomputadores são inviáveis para aplicação de cálculos mecânicos quânticos avançados.

3.4 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Na seção 3.3 alguns termos como energia, cálculos quânticos entre outros foram mencionados sem muito cuidado sobre a implicação desses termos. Aqui serão brevemente tratados um pouco do contexto histórico, do formalismo e das utilidades da teoria do funcional da densidade (DFT) em especial sua aplicação na área de materiais. Para a produção dessa seção as referências (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001; CAPELLE, 2002; SHOLL; STECKEL, 2009; MORGON; COUTINHO, 2007; JENSEN, 2017) foram utilizadas para a parte geral de DFT e para a DFT especificamente em sólidos e do programa CRYSTAL utilizado as referências Pisani, Dovesi e Roetti (1988), Pisani (1996), Gatti e Macchi (2012), Kubicki (2016)

A teoria quântica que teve o seu florescimento início do século XX, revolucionou a compreensão da física ao descrever o comportamento das partículas em escala atômica e subatômica. Diferente da física conhecida até aquele momento, que lidava muito bem com fenômenos macroscópicos, a teoria quântica e sua natureza probabilística explicava fenômenos como quantização de energia, dualidade onda-partícula e superposição de estados, situações que a física determinística não conseguia lidar. Uma das ideias mais revolucionárias proposta por Schrödinger era que através do conhecimento da função de onda, se teria a descrição completa de um sistema. Disso, surge, por exemplo, motivação para a realização de cálculos quânticos na ciência de materiais, química, física, etc., a fim de entender as propriedades eletrônicas e estruturais.

Portanto, quanto mais informações se busca sobre um determinado sistema, mais complexas se tornam as equações e a viabilidade dos dados. Além disso, a natureza da mecânica quântica é inerentemente probabilística, como já mencionado. Assim, aqui para apresentação das equações suas formas e restrições mais simplistas serão adotadas, por exemplo, para resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para o estado eletrônico fundamental, considerando o núcleo fixo (aproximação de Born-Oppenheimer) e a ausência de campo externo, eq. .

$$\widehat{H}_{BO} \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (3.5)$$

Na qual H_{BO} representa o Hamiltoniano na aproximação de Born-Oppenheimer, Ψ_0 é a função de onda do estado fundamental e E_0 a energia do estado fundamental.

Levando em consideração a equação de Schrödinger, o Hamiltoniano é o operador que irá descrever a energia total do sistema. A sua forma é dependente do sistema a ser tratado, em sistemas simples e bem definidos como o sistema partícula em uma caixa ou um oscilador harmônico, a resolução pode ser resolvida exatamente. Contudo, a maioria dos sistemas quânticos apresentam complexidades bem maiores (exemplo, interação de vários elétrons), dessa forma levando a resultados aproximados, todavia, são extremamente importantes e podem descrever bem sistemas reais.

Ilustrando a complexidade, nesse trabalho foram estudados sólidos periódicos, que embora aparentemente um caso simples, já que haverá a repetição das células unitárias, a resolução da equação de Schrödinger é complexa, sendo necessário, por exemplo, estratégias como o uso de aproximações de Hartree-Fock (HF) ou Kohn-Sham (KS). O Hamiltoniano não relativístico, $\widehat{H}_{BO}$, para um sistema de N -elétrons em um campo de M núcleos de carga Z_A , fixo na posição $\mathbf{R}_A$, é descrito pela equação 3.6

$$\widehat{H}_{BO} = \sum_{n=1}^N \frac{-\nabla_n^2}{2} + \sum_{n=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{-Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_n|} + \frac{1}{2} \sum_{n,m=1}^N \frac{1}{r_{nm}} + \frac{1}{2} \sum_{A,B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (3.6)$$

Neste Hamiltoniano, os termos representam, respectivamente, os operadores de energia cinética dos elétrons, a atração elétron-núcleo devido às cargas nucleares, a repulsão entre os elétrons, e a repulsão entre os núcleos.

$\widehat{H}_{el}$ depende parametricamente das posições $\{\mathbf{R}\}$ e das cargas $\{Z\}$ dos núcleos M ; o mesmo ocorre com a energia do estado fundamental E_0 e com a função de onda Ψ_0 , que é uma função antissimétrica das coordenadas espaciais e de spin $\mathbf{x}_n \equiv (\mathbf{r}_n, \sigma_n)$ dos N elétrons.

Assim, é necessário se fazer alguns compromissos ao se tentar calcular a energia do estado fundamental de um sistema. Os exemplos citados HF e DFT, tentam chegar ao resultado por dois caminhos diferentes. O método HF é baseado na função de onda, mas próximo assim da visão de Schrödinger, contudo o aumento do número de variáveis com a quantidade de elétrons a apresentada para o sistema é considerável, assim estratégias

que queriam se desviar da necessidade de calcular a função de onda foram idealizadas. Formalmente, elas culminaram na DFT (anos 60), que se baseia em dois teoremas de Hohenberg e Kohn, o primeiro diz que “a energia do estado fundamental da equação de Schrödinger é um funcional único da densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$ ”.(SHOLL; STECKEL, 2009) O segundo teorema trata do problema variacional “havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, de modo que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, a energia total será sempre maior ou igual a energia exata do sistema, ou seja, $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$ ”.(MORGON; COUTINHO, 2007)

$$\rho(r) \xrightarrow[N]{v(r)} \xrightarrow{H_{BO}} E \quad (3.7)$$

A equação 3.7 apresenta uma representação pictórica da interdependência das variáveis fundamentais na teoria do funcional da densidade (DFT), onde: $\rho(\mathbf{r})$ representa a densidade eletrônica, $v(\mathbf{r})$ é o potencial externo, N denota o número de elétrons, H_{BO} indica o hamiltoniano na aproximação Born-Oppenheimer, e E refere-se à energia total do sistema.(MORGON; COUTINHO, 2007)

Contudo, embora os teoremas fundamentais da DFT sejam exatos, a forma do funcional só foi estabelecido posteriormente por Kohn-Sham,(KOHN; SHAM, 1965), uma forma exata do funcional não é conhecida, o que da margem a detratores da DFT não a tratarem como um método *ab initio*, mas sim “semi-empírico”.(JENSEN, 2017) Essa funcional de Kohn e Sham introduziram uma formulação fundamental que permite a simplificação do problema multieletrônico. Para qualquer sistema de N elétrons, a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ pode ser utilizada em conjunto com dois funcionais universais: a energia de troca-correlação $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}; [\rho])$ e sua derivada funcional, o potencial de troca-correlação $V_{xc}(\mathbf{r}; [\rho])$. Quando o potencial de troca-correlação $V_{xc}(\mathbf{r}; [\rho]^{KS})$ é aplicado como um operador multiplicativo na equação de Kohn-Sham, a densidade resultante $\rho^{KS}(\mathbf{r})$ coincide exatamente com a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$. O funcional $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}; [\rho])$ permite que a energia exata do estado fundamental seja calculada, utilizando os orbitais de Kohn-Sham ocupados:

$$\begin{aligned} E_0^{KS} = & - \int \left[\frac{\nabla^2}{2} P^{KS}(\mathbf{r}; \mathbf{r}') \right]_{(\mathbf{r}'=\mathbf{r})} d\mathbf{r} - \sum_A Z_A \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \\ & + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}; [\rho]) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{A,B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \geq E_0 . \end{aligned} \quad (3.8)$$

Essa formulação possibilita a determinação da energia do estado fundamental de um sistema eletrônico de forma mais eficiente, utilizando densidades eletrônicas em vez de funções de onda complexas. Para esses cálculos, no entanto, um conjunto de funções que irão descrever esses elétrons em um determinado átomo precisa ser determinado,

em um contexto funções de onda (por exemplo, Hartree-Fock), se teriam a superposição destas funções em uma combinação linear de orbitais atômico (LCAO). Sem se aprofundar muito no mérito, os dois conjuntos de funções mais utilizados para essa descrição em sistemas periódicos, são as funções de ondas planas (PW) e as Gaussianas (GTOs), e até em casos mais raros alguns programas também utilizem as funções de Slater (STOs) como o programa ADF (VELDE et al., 2001). As ondas planas poderiam ser interpretadas como ondas que se propagam infinitamente, as tornando naturalmente atrativas para o emprego em sistemas periódicos, como contributo negativo geralmente possui maior dificuldade em propriedades locais, já as GTOs capturam melhor as propriedades locais, embora sejam mais difíceis de tratar sistemas periódicos, contudo no limite (infinitas bases PWs ou GTOS), ambas deveriam convergir a resultados iguais para qualquer observável do sistema, o que distinguiria apenas seria a forma de implementação. Nesse estudo, o programa CRYSTAL foi utilizado que é baseado em GTOs.

Esses orbitais, por sua vez, devem ser expandidos em conjuntos de base adequados, no caso periódico, a base de funções de Bloch, $f_\mu(\mathbf{r}; \kappa)$, é a escolha ideal para que os orbitais cristalinos $\phi_n^X(\mathbf{r}; \kappa)$, reduza para o problema secular que envolve apenas funções de bases de um dado κ . A integração no espaço recíproco é um aspecto crucial das cálculos ab initio para estruturas periódicas. Este problema surge em cada etapa do procedimento autoconsistente: na determinação da energia de Fermi f_F , na reconstrução da matriz de densidade de um elétron e, após a convergência autoconsistente, no cálculo da densidade de estados (DOS) e de várias quantidades observáveis. (PISANI, 1996; GATTI; MACCHI, 2012; KUBICKI, 2016). A forma dessas funções de Bloch que incorporam a periodicidade do cristal para conjuntos de bases do tipo GTOs, formadas por orbitais atômicos $\chi_\mu(\mathbf{r})$, é dada por:

$$f_\mu(\mathbf{r}; \kappa) = \frac{1}{\sqrt{N_c}} \sum_{\mathbf{T}} \exp[i\kappa \cdot \mathbf{T}] \chi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{T})$$

onde N_c é o número de células no cristal e $\mathbf{T}$ é o vetor de translação da rede direta. Cada átomo A possui p_A orbitais do tipo Gaussiano, cada um sendo uma contração de M_{iA} Gaussianas primitivas com componentes de momento angular ℓ, m centradas em $\mathbf{R}_A$:

$$\chi_{iA}(\mathbf{r}_A) = \sum_{j=1}^{M_{iA}} c_{iA,j} N^{\ell,m}(\alpha_{iA,j}) X^{\ell,m}(\mathbf{r}_A) \exp[-\alpha_{iA,j} \mathbf{r}_A^2]$$

onde $\mathbf{r}_A = \mathbf{r} - \mathbf{R}_A$, $X^{\ell,m}$ são sólidos harmônicos reais, $N^{\ell,m}$ são coeficientes de normalização, $c_{iA,j}$ são coeficientes de contração, e $\alpha_{iA,j}$ são os expoentes dos orbitais Gaussianos.

Para lidar com a natureza infinitamente periódica dos sistemas cristalinos, várias técnicas avançadas são utilizadas. Por exemplo, já foi discutido a relação entre a invariância

translacional do hamiltoniano e os vetores κ através do teorema de Bloch, que é essencial para entender que os autovalores ($\epsilon_n^X(\mathbf{r}; \kappa)$) e os orbitais cristalinos ($\phi_n^X(\mathbf{r}; \kappa)$) são funções contínuas de κ , enquanto permanecem discretas com respeito ao número de representações irredutíveis, como no caso molecular. A natureza contínua dos autovalores implica no problema de contar o número de estados em um intervalo de energia dado; para isso, geralmente é introduzido o conceito de Densidade de Estados (DOS), que nada mais é que o número de estados eletrônicos disponíveis por unidade de energia em um material, indicando assim quantos estados podem ser ocupados por elétrons em uma determinada faixa de energia. A natureza vetorial de κ requer uma definição cuidadosa da superfície, separando, de acordo com o princípio de Aufbau, estados vazios e ocupados; a energia de Fermi e a superfície de Fermi precisam ser definidas. A ordem infinita do grupo de translação, que implica um número infinito de autovalores e autovetores, não cria problemas insolúveis. Isto se deve às condições de contorno de Born-von Karman, que consideram a periodicidade do cristal ao longo de todas as direções espaciais. Assim, a continuidade mencionada no espaço κ de $\epsilon_n^X(\mathbf{r}; \kappa)$ e $\phi_n^X(\mathbf{r}; \kappa)$ pode ser explorada resolvendo a equação secular para um número finito adequado de pontos κ , e então interpolando as funções dependentes de κ de interesse. (PISANI, 1996) Ainda, outras técnicas incluem a soma de Ewald para tratar interações de longo alcance, o tratamento multipolar para contribuições de regiões não sobrepostas, e expansões bipolares para uma descrição precisa das interações. Essas metodologias permitem uma aproximação mais eficiente e precisa das somas de rede necessárias para descrever a estrutura eletrônica dos sólidos. (PISANI; DOVESI; ROETTI, 1988; PISANI, 1996)

3.4.1 Principais rotinas utilizadas pelo programa CRYSTAL para o desenvolvimento desse estudo

Nessa seção serão apresentadas de forma concisa algumas rotinas utilizadas nesse estudo para a caracterização dos modelos estudados para o clínquer e para o C-S-H.

3.4.1.1 Frequência harmônica e intensidade Raman

Para o cálculo vibracional em sistemas periódicos, dentro da aproximação harmônica, o cálculo da frequência (números de onda ω_p), no ponto Γ (o centro da primeira zona de Brillouin no espaço recíproco), são determinadas pela diagonalização da matriz Hessiana de massa ponderada das segundas derivadas da energia com respeito aos deslocamentos atômicos u :

$$W_{ai,bj}^{\Gamma} = \frac{H_{ai,bj}^0}{\sqrt{M_a M_b}} \quad \text{onde} \quad H_{ai,bj}^0 = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial u_{ai}^0 \partial u_{bj}^0} \right) \quad (3.9)$$

Aqui, os átomos a e b (com massas atômicas M_a e M_b) na célula de referência $\mathbf{0}$ são deslocados nas direções cartesianas i -ésima e j -ésima, respectivamente.

Já para o cálculo da intensidade Raman através do CPHF/KS, das linhas Stokes do modo fonônico Q_p , caracterizado pela frequência ω_p e ativo devido ao componente $\alpha_{ii'}$ (nas direções xx , xy , xz , yy , yz , zz) do tensor de polarizabilidade α , é dada por:

$$I_{ii'}^p \propto \frac{(\omega_L - \omega_p)^4}{30\omega_p \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_p}{K_B T}\right)\right]} \left(\frac{\partial\alpha_{ii'}}{\partial Q_p}\right)^2 \quad (3.10)$$

Neste caso, o pré-fator depende da frequência do laser ω_L e da temperatura T .(VEITHEN; GONZE; GHOSEZ, 2005)

De maneira simplificada, a partir desses dados é possível através de uma simples Lorentziana é possível gerar um espectro com uma amplitude arbitrária das bandas a fim de comparar com os dados experimentais.

3.4.1.2 Equação de Estados

A equação de estado (EOS) serve para traçar uma relação entre pressão e volume em materiais cristalinos. As EOSs denominadas “cold” são relações analíticas entre energia e volume (ou pressão e volume) que descrevem o comportamento de sólidos sob compressão e expansão a $T = 0$ K, que é a condição típica em simulações padrão de DFT, sendo amplamente empregadas na caracterização de materiais.(ALCHAGIROV et al., 2001; COHEN; GÜLSEREN; HEMLEY, 2000) Os dados de energia-volume são ajustados numericamente à forma funcional analítica de $E(V)$ da EOS, e a relação pressão-volume $P(V)$ é derivada a partir de $P = -\partial E/\partial V$. A dependência explícita do módulo de compressibilidade (*bulk modulus*) com o volume (ou pressão) é expressa como $K(V) = V\partial^2 E/\partial V^2$.

Os dados para EOS podem ser avaliados por quatro tipos, como atualmente está implementado no programa CRYSTAL23,(ERBA et al., 2014a) a Murnaghan (M) de terceira ordem,(MURNAGHAN, 1944) a Birch-Murnaghan (BM) de terceira ordem,(BIRCH, 1947; BIRCH, 1978) a Poirier-Tarantola (PT) logarítmica (POIRIER; TARANTOLA, 1998) e a Vinet (Vin) exponencial.(VINET et al., 1986). Nesse trabalho, a EOS BM de terceira ordem será utilizada por ser a mais popular. Vale salientar que o custo computacional da EOS é a otimização da energia em cada volume, e não durante o ajuste de curvas dos diferentes esquemas que é feito instantaneamente.

3.4.1.3 Tensor Elástico

O tensor elástico, traz informações individualizadas sobre o comportamento mecânico do material, diferente do caso na seção 3.4.1.2 que possui uma avaliação média. Na

ausência de qualquer pré-stress finito, as constantes elásticas de segunda ordem são descritas como a segunda derivada da energia em relação aos pares de deformações infinitesimais (Euleriana):

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \right)_{\epsilon=0}. \quad (3.11)$$

Um esquema completo para o cálculo do tensor elástico, $\mathbf{C}$, e sua inversa, o tensor de “compliance” ($\mathbf{S} = \mathbf{C}^{-1}$), foi implementado no programa CRYSTAL (ERBA et al., 2014b) e generalizado para sistemas de dimensionalidades inferiores, 1D e 2D (ERBA et al., 2013a). Uma representação de dois índices para o tensor elástico é obtida ($C_{ijkl} \rightarrow C_{vu}$) através da notação de Voigt, na qual $v, u = 1, \dots, 6$ ($1 = xx$, $2 = yy$, $3 = zz$, $4 = yz$, $5 = xz$, $6 = xy$) (NYE, 1957). Este tensor simétrico geralmente possui 21 elementos independentes (6 elementos diagonais e $(36-6)/2 = 15$ para os elementos fora da diagonal), reduzidos a 13, por exemplo, C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{16} , C_{22} , C_{23} , C_{26} , C_{33} , C_{36} , C_{44} , C_{45} , C_{55} , C_{66} . para um sistema monoclinico, como no caso do $\text{C}_3\text{S-M1}$. Diversas propriedades elásticas, como o *bulk modulus*, K^{elast} , *shear modulus*, G^{elast} , *Young modulus*, coeficiente de Poisson, etc., podem ser deduzidas a partir das constantes elásticas (NYE, 1957).

Entretanto, quando um pré-stress finito é aplicado, $\boldsymbol{\sigma}^{\text{pre}}$, na forma de uma pressão hidrostática, P , dentro do conceito de deformações infinitesimais, as constantes elásticas de dureza (*stiffness*) são representadas pela equação 3.12 (KARKI; ACKLAND; CRAIN, 1997a; WANG et al., 1995a; KARKI; STIXRUDE; WENTZCOVITCH, 2001; WALLACE, 1972; WALLACE, 1965):

$$B_{ijkl} = C_{ijkl} + \frac{P}{2} (2\delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ik}\delta_{jl}), \quad (3.12)$$

onde o volume V_0 na equação (3.11) é substituído pelo volume de equilíbrio $V(P)$ a uma dada pressão P . Uma implementação totalmente automatizada para o cálculo do tensor elástico de dureza $\mathbf{B}$ (e $\mathbf{S} = \mathbf{B}^{-1}$, tensor de *compliance*) sob pressão foi recentemente apresentada (ERBA et al., 2014a; MAHMOUD et al., 2014). Assim como no caso sem pré-stress, aplicando a notação de Voigt, tem-se ($B_{ijkl} \rightarrow B_{vu}$), com $v, u = 1, \dots, 6$ ($1 = xx$, $2 = yy$, $3 = zz$, $4 = yz$, $5 = xz$, $6 = xy$) (NYE, 1957). Internamente é possível fazer uma checagem se os resultados EOS e de tensor elástico são congruentes, através da avaliação do *bulk modulus* em equilíbrio, K^{EOS} , com aquele obtido pelo conhecimento do tensor elástico do sistema, K^{elast} , essa verificação pode ser essencial para validar a acuidade numérica desses cálculos.

3.4.1.4 Propriedades Quase-Harmônicas

Dentro da aproximação harmônica (HA) na qual a seção 3.4.1.1 se baseava, as frequências vibracionais são calculadas apenas no volume de equilíbrio estático. Esse tipo de

descrição implica que, mesmo em diferentes temperaturas, o volume de equilíbrio do sistema é sempre o mesmo (ou seja, o correspondente ao mínimo (0 K), sem considerar a diferença volumétrica do cristal provocada pela variação da temperatura). Nesse contexto, o efeito da temperatura apenas afeta a população dos diferentes estados vibracionais. Portanto, esse tipo de modelo não é capaz de prever a expansão térmica, por exemplo. Outra limitação da HA é sobre o tratamento dos calores específicos. De fato, no nível harmônico, a capacidade térmica a volume constante não pode ser distinguida da capacidade térmica a pressão constante. Para superar essas deficiências uma forma de explicitar a dependência do volume deve ser encontrado.

Assim surge, por exemplo, a aproximação quase-harmônica (QHA) que é baseada na suposição de que a aproximação harmônica é válida para cada volume (ou seja, para cada valor das constantes de rede). Sob essa perspectiva, o volume pode ser visto como um parâmetro ajustável. A ideia chave por trás desse modelo baseia-se em ajustes (utilizando um polinômio de terceira ordem) das frequências vibracionais harmônicas em diferentes volumes, após uma otimização de geometria restrita ao volume (ERBA, 2014; ERBA et al., 2015e; ERBA et al., 2015b; ERBA et al., 2015a; ERBA et al., 2015c). As frequências harmônicas fonônicas são calculadas através da diagonalização da matriz dinâmica, seguindo a abordagem do “espaço direto” (ERBA et al., 2013b; ERBA, 2014; PARLINSKI; LI; KAWAZOE, 1997; TOGO; OBA; TANAKA, 2008). O calor específico a volume constante, $C_V(T)$, e a entropia, $S(T)$, são estimados por meio de operações padrão da termodinâmica estatística, utilizando as frequências harmônicas fonônicas calculadas em equilíbrio a temperatura zero e pressão zero.

O coeficiente de expansão isotérmica, $\alpha_V(T)$, dos três sistemas é obtido minimizando a energia de Helmholtz:

$$F^{\text{QHA}}(T, V) = U_0^{\text{ZP}}(V) + k_B T \sum_{\mathbf{k}p} \left[\ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}p}(V)}{k_B T}} \right) \right], \quad (3.13)$$

em várias temperaturas, onde k_B é a constante de Boltzmann e $U_0^{\text{ZP}}(V)$ é a energia interna do cristal a temperatura zero, que inclui a energia de ponto zero do sistema: $E_0^{\text{ZP}}(V) = \sum_{\mathbf{k}p} \hbar \omega_{\mathbf{k}p}(V)/2$. Similarmente, a expansão térmica anisotrópica também pode ser obtida (ERBA et al., 2015b).

A aproximação quase-harmônica (QHA) permite combinar os efeitos da pressão e temperatura nas propriedades estruturais e elásticas dos materiais. Através da diferenciação da equação (3.13) em relação ao volume e mudando o sinal, a pressão térmica é obtida:

$$P(V; T) = - \frac{\partial F^{\text{QHA}}(V; T)}{\partial V}. \quad (3.14)$$

A descrição do módulo de volume isotérmico do sistema, simultaneamente a altas

temperaturas e pressões, $K_T(P, T)$, pode ser obtida como uma segunda derivada isotérmica da equação (3.13) em relação ao volume, explorando a relação (3.14):

$$K_T(P, T) = V(P, T) \left(\frac{\partial^2 F^{\text{QHA}}(V(P, T); T)}{\partial V(P, T)^2} \right)_T. \quad (3.15)$$

É importante observar que embora esse método seja bastante poderoso, ele ainda não incorpora verdadeiramente efeitos anarmônicos sendo assim, deve-se ter bastante cuidado na zona explorada para que instabilidades e frequências imaginárias (autovalores negativos) não apareçam.

3.4.1.5 Aplicação da DFT em cimentícios

A literatura com relação ao uso de DFT em materiais cimentícios já possui certa robustez, embora muito aquém a outras áreas de materiais. (SCHOLTZOVÁ; TUNEGA; SPEZIALE, 2015; Kunhi Mohamed et al., 2018; SVENUM et al., 2020; ZHAO et al., 2021; ARETXABALETA et al., 2022; WANG et al., 2023; TIMÓN et al., 2023) No entanto, como esse trabalho objetiva o estudo de propriedades mecânicas e dinâmicas desses materiais, e esse é um dos tópicos mais comuns sobre esses sistemas, os casos que serão apresentados a seguir fogem um pouco da premissa do presente trabalho, todavia, auspícia que esses casos possam expandir os horizontes desse campo.

A figura 7 traz uma compilação do estudo sobre o manganês (Mn) como dopante nas fases do clínquer de cimento. Os pesquisadores aplicaram a DFT e validaram seus dados experimentalmente para compreender o mecanismo de dopagem do Mn, particularmente sua preferência por substituir o ferro (Fe) na fase ferrita. Os resultados revelaram que a dopagem de Mn segue um princípio de “compatibilidade da estrutura eletrônica”, que afeta a estabilidade das estruturas dopadas, causando distorções ‘localizadas na coordenação. Com isso, pode-se desenvolver um cimento com propriedades de dopagem ajustadas. (TAO et al., 2018)

Outro caso interessante trata do processo de hidratação. Esse processo embora seja um dos mais estudados, dada sua grande importância, é ainda motivo de debates, já que os mecanismos exatos de formação dos géis ricos em cálcio, que conferem resistência não são totalmente conhecidos. (YANG; WHITE, 2021)

No estudo de Yang e White (2021), a partir de unidades “monoméricas” dissolvidas em um solvente explícito com pH básico, discute os mecanismos de formação de géis ricos em cálcio no cimento, que são cruciais para a resistência do concreto, como mencionado anteriormente. Assim a DFT é utilizada para simular as interações dos blocos fundamentais nos hidratos de cimento, como íons de cálcio e monômeros de silicato e aluminato. Um outro ponto positivo desse estudo é a inclusão de efeitos de solvatação e pH, o que auxilia na

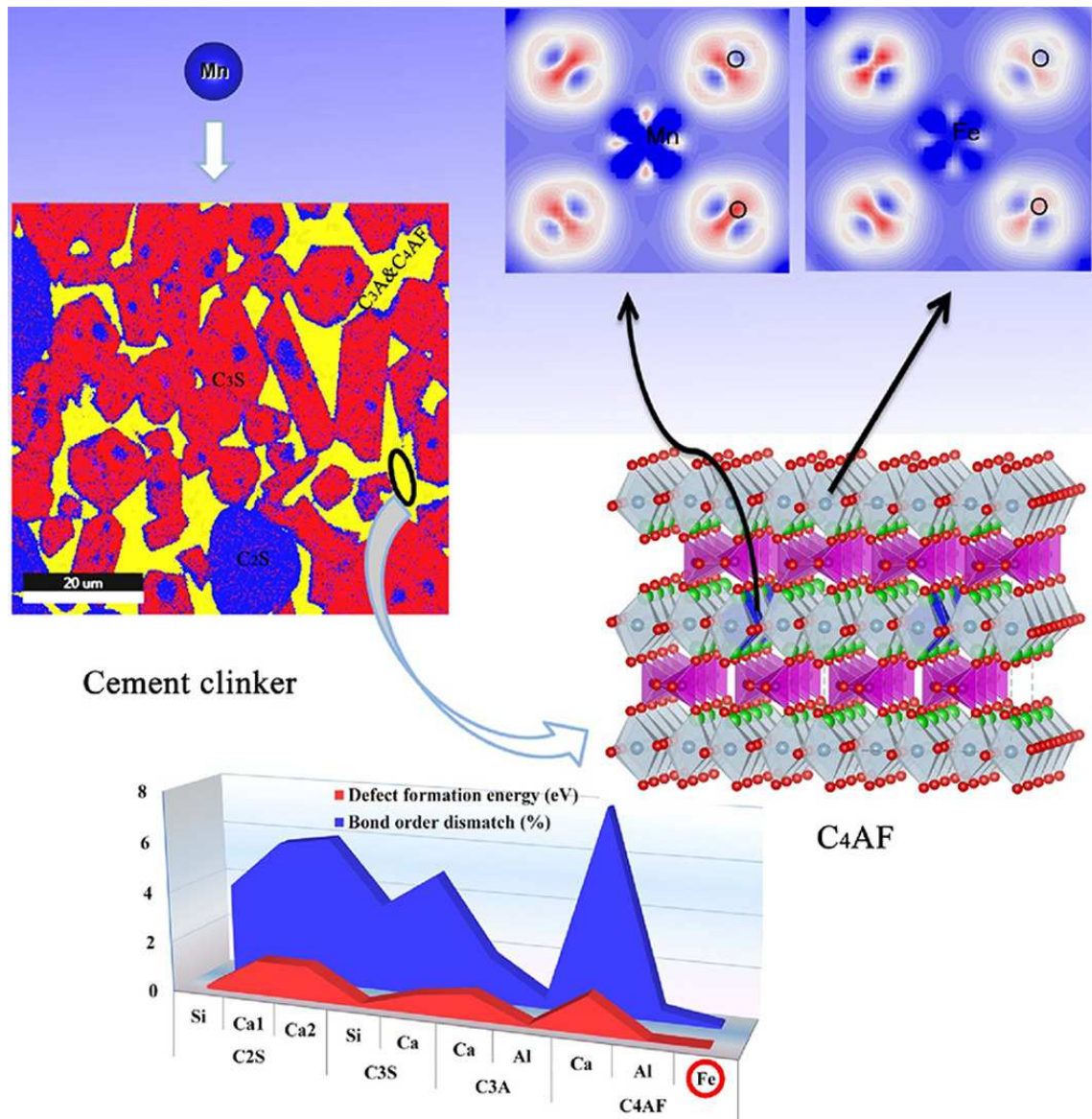


Figura 6 – Representação da aplicação da DFT em mecanismo de dopagem atômica em sistemas complexos de clínquer de cimento. (TAO et al., 2018)

proposta de potenciais rotas de formação inicial dos géis, além da informação que a inclusão de sódio nas reações de emparelhamento iônico fortaleceu a interação cálcio-aluminato. Mesmo apresentando todas essas vantagens o estudo ainda fala da sua incompletude e cita que ainda essa área necessita de mais aprofundamento.

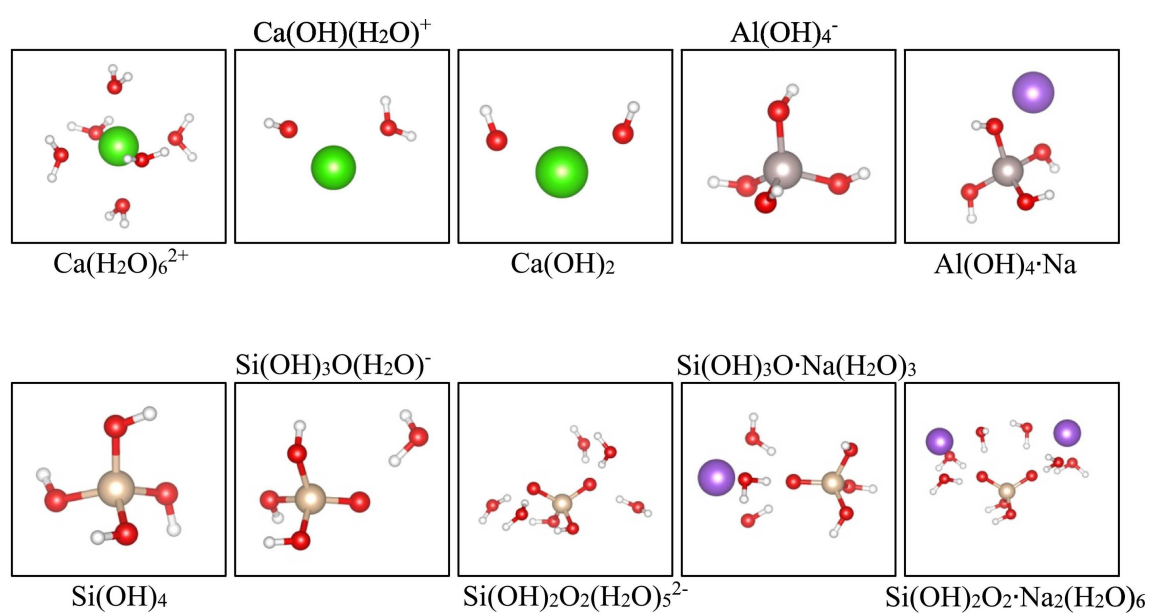


Figura 7 – Estruturas atômicas das espécies dissolvidas envolvidas nos sistemas de cimento Portland e materiais ativados por álcalis, juntamente com seu número ótimo de moléculas de água. Os átomos são identificados por: Cálcio (verde), Oxigênio (vermelho), Hidrogênio (branco), Alumínio (cinza), Sódio (roxo) e Silício (marrom). (YANG; WHITE, 2021)

4 Os óxidos constituintes do Clínquer

4.1 Introdução

Neste estudo, o objetivo é obter uma compreensão atomística da dinâmica reticular e estabilidade mecânica dos principais constituintes de óxidos do clínquer de cimento Portland por meio de cálculos DFT. Investiga-se a resposta a diferentes estímulos externos (pressão, deformação, temperatura) por meio de abordagens de primeiros princípios de complexidade crescente.

Como já mencionado na seção 3.1, a composição mineral do clínquer de cimento Portland é relativamente bem conhecida. Geralmente é obtida pela combustão de calcário e argila em uma proporção de aproximadamente 80-20%, e é constituída por quatro principais compostos de óxido: Alita, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S , em notação abreviada) com uma abundância de aproximadamente 42-60%, Belita, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S) com uma abundância de aproximadamente 14-35%, Aluminato de Cálcio, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) com uma abundância de aproximadamente 6-13%, e Aluminoferrita de Cálcio, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) com uma abundância de aproximadamente 5-10%. Obviamente, isso deve ser considerado uma composição média, pois, dependendo do processo de produção específico, pode variar significativamente.

A estrutura cristalográfica exata dos três óxidos menos abundantes (comparado ao C_3S) é bem conhecida: C_2S cristaliza em uma célula unitária monoclinica com grupo espacial $P2_1/n$ (com 28 átomos na célula primitiva), C_3A cristaliza em uma célula unitária cúbica com grupo espacial $Pa\bar{3}$ (com 264 átomos na célula primitiva), e C_4AF cristaliza em uma célula unitária ortorrômbica com grupo espacial $Ima2$ (com 18 átomos na célula primitiva). A Figura 8 apresenta uma representação gráfica da estrutura atômica dessas fases.

Em contraste, a estrutura cristalográfica exata do óxido mais abundante, C_3S , ainda é motivo de debate, já que formas polimórficas diferentes foram relatadas. A maioria dessas estruturas são termodinamicamente estáveis em altas temperaturas, e podem ser estabilizadas em temperatura ambiente por meio de engenharia de defeitos. Aqui foram investigadas explicitamente cinco dessas formas polimórficas. Na tentativa de evitar confusão na nomenclatura, segue-se o máximo possível a rotulagem proposta por [Noirfontaine et al. \(2006\)](#): um modelo triclinico com grupo espacial $P\bar{1}$ e 162 átomos por célula primitiva (rotulado T_1), um modelo monoclinico com grupo espacial Pc e 54 átomos por célula primitiva (rotulado M_1), um modelo monoclinico com grupo espacial Pc e 162 átomos por célula primitiva (rotulado $3<\text{M}>$), um modelo monoclinico com grupo

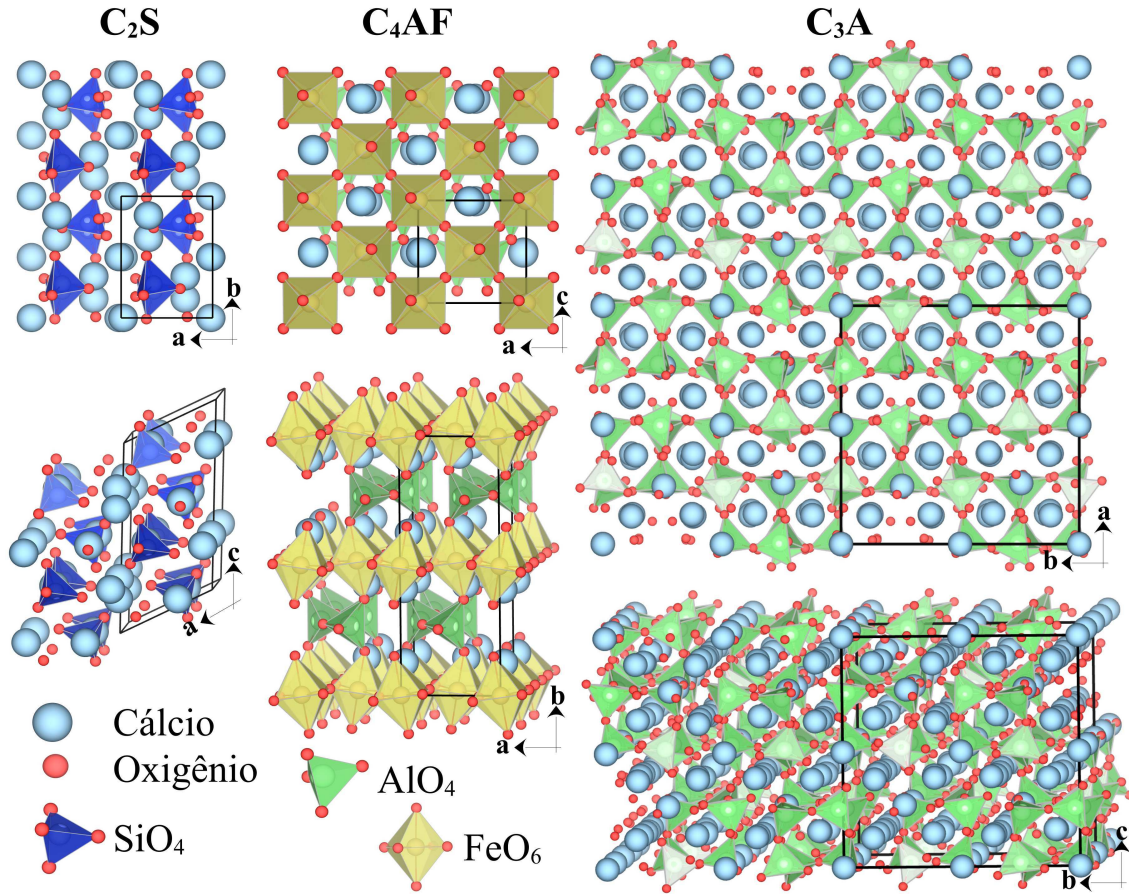


Figura 8 – Estrutura atômica de C_2S (grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ com 28 átomos na célula primitiva), (HIRANO, 1994) C_4AF (grupo espacial ortorrômbico $Ima2$ com 18 átomos na célula primitiva), (REDHAMMER et al., 2004) e C_3A (grupo espacial cúbico $Pa\bar{3}$ com 264 átomos na célula primitiva). (MONDAL; JEFFERY, 1975)

espacial Cm e 27 átomos por célula primitiva (rotulado M_3), e um modelo rômboico com grupo espacial $R3m$ e 27 átomos por célula primitiva (rotulado R). A Figura 9 apresenta uma representação gráfica da estrutura atômica de todas essas fases.

A dificuldade da caracterização estrutural do C_3S é frequentemente atribuída às semelhanças nos padrões de difração de raios X e às mínimas entalpias de transição entre as várias fases. Aqui foi apresentado a espectroscopia vibracional Raman como uma ferramenta que auxiliaria significativamente a capacidade de detectar sutis mudanças estruturais ocorrendo na escala atômica.

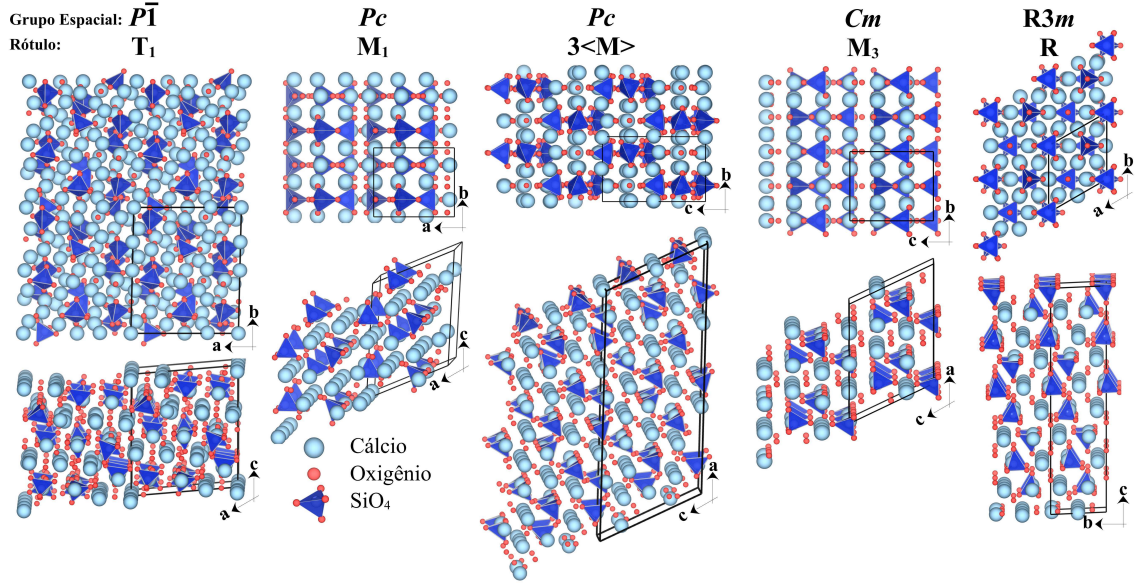


Figura 9 – Estrutura atômica de quatro modelos de C_3S : um modelo triclinico com grupo espacial $P\bar{1}$ e 162 átomos por célula primitiva (rotulado T_1), (De la Torre et al., 2008) um modelo monoclinico com grupo espacial Pc e 54 átomos por célula primitiva (rotulado M_1), (NOIRFONTAINE et al., 2006) um modelo monoclinico com grupo espacial Pc e 162 átomos por célula primitiva (rotulado $3\langle M \rangle$) (NOIRFONTAINE et al., 2012), um modelo monoclinico com grupo espacial Cm e 27 átomos por célula primitiva (rotulado M_3), (MUMME, 1995) e um modelo romboédrico com grupo espacial $R3m$ e 27 átomos por célula primitiva (rotulado R). (LL'INETS; MALINOVSKII; NEVSKII, 1985)

4.2 Modelo Computacional

Todas as cálculos são realizados com o programa CRYSTAL23 (ERBA et al., 2023). É adotado um conjunto de bases de funções tipo-Gaussiana (GTF) centradas no átomo, onde os átomos de Ca, Si, Al, Fe e O são descritos por contrações de GTFs primitivas 8(s)6511(sp)21(d), (VALENZANO et al., 2006) 8(s)6311(sp)1(d), (PASCALE et al., 2005) 8(s)621(sp)1(d), (MONTANARI et al., 2006) 8(s)6411(sp)41(d), (VALERIO et al., 1995) e 8(s)411(sp)1(d), (ERBA et al., 2015d) respectivamente. O funcional de troca-correlação PBE da família GGA foi adotado (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Os limiares para a truncção das séries infinitas de Coulomb e troca são configurados para os valores padrão em todos os cálculos. O espaço recíproco é amostrado em uma malha de Monkhorst-Pack com fator de redução definido como 8 para C_2S , 4 para C_3S e C_4AF , e 2 para C_3A , o que corresponde a uma amostragem sobre 170, 30, 24 e 4 pontos-k independentes dentro da primeira zona de Brillouin, respectivamente. A convergência em energia do procedimento SCF é definida para o valor rigoroso de 10^{-10} hartree para cálculos dinâmicos de rede harmônicos e quase-harmônicos, e 10^{-9} hartree para otimizações de geometria e cálculos de tensor elástico.

A estrutura de cada fase é completamente relaxada (em termos tanto de posições atômicas quanto de parâmetros de rede) por meio de uma otimização de geometria (CIVALLERI et al., 2001; ERBA et al., 2017b). As frequências harmônicas de fônons, ω_p , no ponto Γ (ou seja, no centro da primeira zona de Brillouin no espaço recíproco) são obtidas a partir da diagonalização da matriz Hessiana ponderada pela massa das segundas derivadas de energia em relação aos deslocamentos atômicos a partir da estrutura otimizada de referência (PARLINSKI; LI; KAWAZOE, 1997; PASCALE et al., 2004; ZICOVICH-WILSON et al., 2004; ERBA et al., 2013b; CARTERET et al., 2013). As intensidades Raman relativas dos picos são calculadas analiticamente por meio de uma abordagem Hartree-Fock/Kohn-Sham perturbada acoplada (CPHF/KS) (MASCHIO et al., 2013a; MASCHIO et al., 2013b) e para a representação dos espectros os valores de FWHM foram 8 cm^{-1} para os espectros independentes e 20 cm^{-1} para a combinação de espectros (será explicado na seção 4.3.3).

As estruturas cristalinas em pressões diferentes de zero foram obtidas adotando duas abordagens alternativas:

1. Uma implementação totalmente automatizada de uma abordagem de equação de estado (ERBA et al., 2014a), onde dados energia-volume, $E(V)$, obtidos de múltiplas otimizações com volume restrito são ajustados numericamente a uma forma funcional analítica de terceira ordem de Birch-Murnaghan (BIRCH, 1947; BIRCH, 1978). A relação $p(V)$ é facilmente obtida a partir de $p = -\partial E/\partial V$. A dependência explícita do módulo de volume K no volume (ou pressão) também pode ser derivada de $K = V\partial^2 E/\partial V^2$. Para todos os sistemas considerados exceto C_3A , a energia foi minimizada em sete volumes diferentes em uma faixa de -8% de compressão a +8% de expansão em relação ao volume de equilíbrio. Para C_3A , onze volumes em uma faixa de -10% a +10% foram utilizados. (Debatido na seção susec:ela)

2. Uma abordagem analítica, baseada no tensor de tensão, onde a estrutura cristalina é otimizada sob uma pressão hidrostática externa dada (DOLL, 2010). Sob a restrição de uma pressão hidrostática, o otimizador de geometria minimiza a entalpia $H = E + pV$ do cristal (SOUZA; MARTINS, 1997).

A resposta térmica via QHA foi calculada usando as equações presentes na seção 3.4.1.4, enquanto a resposta elástica com aquelas da seção 3.4.1.3.

A QHA pode ser invocada para calcular constantes termoelásticas isotérmicas (ou seja, a resposta elástica a qualquer temperatura T). Em princípio, isso exigiria a avaliação dessas derivadas de energia livre de Helmholtz:

$$C_{vu}^T(T) = \frac{1}{V(T)} \left[\frac{\partial^2 F(\boldsymbol{\eta}; T)}{\partial \eta_v \partial \eta_u} \right]_{\boldsymbol{\eta}=\mathbf{0}}, \quad (4.1)$$

onde $V(T)$ é o volume da estrutura de equilíbrio na temperatura T como obtido de uma abordagem QHA *isotrópica* discutida acima, ver Eq. (3.13). O cálculo de coeficientes termoelásticos a partir da Eq. (4.1) representa uma tarefa de alta demanda computacional para sistemas com mais do que alguns átomos por célula e/ou pertencentes a sistemas com poucos operadores de simetria. Um procedimento mais acessível (conhecido como aproximação quase-estática, QSA) é dado por:

$$C_{vu}^T(T) \simeq \frac{1}{V(T)} \left[\frac{\partial^2 E(\boldsymbol{\eta}; T_0)}{\partial \eta_v \partial \eta_u} \right]_{\boldsymbol{\eta}=\mathbf{0}}, \quad (4.2)$$

onde T_0 é o zero absoluto. Embora a Eq. (4.2) ainda dependa da determinação quase-harmônica de $V(T)$, agora as segundas derivadas de energia com relação à deformação são avaliadas a partir da energia interna estática E e não da energia livre F , o que simplifica consideravelmente os cálculos correspondentes. Ressaltamos que esse esquema ainda acopla a expansão térmica com a deformação.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Tempo de Cálculo

A quantidade de tempo de máquina utilizada na realização dos cálculos desta tese foi significativa, refletindo a complexidade e o rigor das simulações envolvidas. Utilizou-se extensivamente a computação paralela eficiente para reduzir o tempo real de relógio necessário para completar as tarefas. Os cálculos realizados incluem otimizações de geometria, avaliações do tensor elástico, equações de estado, dinâmica de rede harmônica com espectros Raman e aproximação quase-harmônica.

A Figura 10 resume o número de cálculos realizados para este estudo e quantifica o custo associado em termos de tempo de computação. Destaca-se que o tempo real de relógio é menor devido à exploração da computação paralela eficiente (ERBA et al., 2017a; ERBA et al., 2023). Ainda, os cálculos estão agrupados de acordo com as principais tarefas computacionais envolvidas: otimizações de geometria, avaliação do tensor elástico, equação de estado, dinâmica de rede harmônica com espectros Raman e aproximação quase-harmônica. O peso relativo das várias tarefas muda nos dois gráficos de pizza devido ao seu custo intrínseco diferente. Por exemplo, enquanto 30% dos cálculos foram otimizações de geometria, elas consumiram apenas 4% dos recursos computacionais totais empregados (ou seja, 6800 horas), o que se deve ao fato de que a otimização de geometria é uma tarefa que preserva a simetria, exigindo relativamente poucas avaliações de energia+forças. Por outro lado, enquanto apenas 11% dos cálculos foram frequências harmônicas e espectros Raman, eles consumiram 28% dos recursos computacionais totais empregados (ou seja, 53000 horas), devido ao fato de que a avaliação numérica da Hessiana envolve cálculos

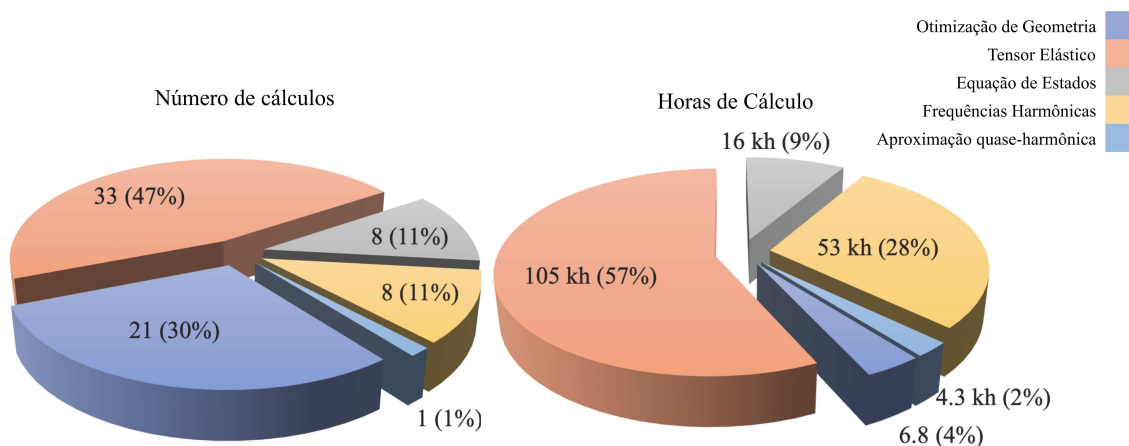


Figura 10 – Distribuição dos cálculos realizados para este estudo entre as principais tarefas computacionais (otimizações de geometria, avaliação do tensor elástico, equação de estado, dinâmica de rede harmônica com espectros Raman, aproximação quase-harmônica). Esquerda: número total de cálculos por tarefa; Direita: tempo total de computação (em quilohoras, kh) por tarefa.

de energia+forças em configurações de deslocamento atômico que quebram a simetria, além do custo intrínseco dos tensores Raman. Apesar de um cálculo QHA envolver a avaliação de frequências harmônicas em quatro volumes (em nossa configuração padrão), seu custo associado é relativamente pequeno em comparação ao das avaliações individuais de frequência. Isso se deve ao fato de que o cálculo QHA foi realizado apenas para o modelo M_1 de C_3S (um dos menores modelos estruturais), enquanto cálculos de frequência foram realizados para todos os modelos (incluindo, os maiores).

4.3.2 Estrutura e Energia

Primeiro, valida-se a configuração computacional contra aspectos estruturais (e energéticos) experimentais dos vários óxidos considerados. Os parâmetros de rede otimizados para todas as fases são relatados na Tabela 1, onde os dados experimentais disponíveis em condições ambientais também são fornecidos para comparação. O acordo é extremamente satisfatório em todos os casos. Para C_2S , os parâmetros estruturais otimizados teoricamente diferem dos experimentais em menos de 1% (superestima o volume em apenas 0,8%).

A modelagem estrutural de C_4AF requer uma atenção especial. A estrutura de monocristal dessa fase corresponde ao mineral Brownmillerita, caracterizado por uma ocupação fracionada dos sítios octaédricos e tetraédricos por Fe e Al: $Ca_2[Fe_{0.76}Al_{0.24}](Al_{0.76}Fe_{0.24})O_5$; aqui, colchetes quadrados e redondos identificam os sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente. (COLVILLE; GELLER, 1971) A modelagem de tal estrutura exigiria o uso de uma grande supercélula (e de múltiplas configurações) com um custo computacional proibitivo para simulações DFT. Portanto, recorre-se a um modelo estrutural simplificado

Tabela 1 – Parâmetros de rede: a , b e c em Å, α , β e γ em graus. Volume, $Vol.$, e densidade, ρ , estão em Å³ e g/cm^3 , respectivamente. Valores experimentais, Exp., são aqueles usados como estimativa inicial, e std. são os valores otimizados estaticamente (mínimo global) em nível PBE.

System	Group		a	b	c	α	β	γ	$Vol.$	ρ
C ₃ S	T ₁ ($P\bar{1}$)	Exp.(De la Torre et al., 2008)	11.6389	14.1716	13.6434	104.9820	94.6220	90.1070	2166.20	-
		std.	11.6192	14.2437	13.6535	104.8759	94.8726	90.0409	2175.45	3.130
		0.01GPa	11.6156	14.2404	13.6499	104.8759	94.8791	90.0403	2173.66	3.133
		0.10GPa	11.5814	14.2121	13.6165	104.8805	94.9422	90.0359	2157.41	3.157
		10.00GPa	11.2331	13.9486	13.3246	104.8478	95.5984	89.5698	2008.11	3.391
	M ₁ (Pc)	Exp.(NOIRFONTAINE et al., 2006)	9.2952	7.0792	12.2214	90.0000	116.0800	90.0000	722.32	-
		std.	9.2057	7.1230	12.1010	90.0000	116.1590	90.0000	712.22	3.187
		0.01GPa	9.2019	7.1215	12.0968	90.0000	116.1578	90.0000	711.54	3.190
		0.10GPa	9.1661	7.1078	12.0533	90.0000	116.0861	90.0000	705.29	3.219
		10.00GPa	8.9125	6.9833	11.7076	90.0000	115.7860	90.0000	656.11	3.460
		0K	9.2354	7.1343	12.1368	90.0000	116.2148	90.0000	717.42	3.164
		300K	9.2521	7.1405	12.1567	90.0000	116.2490	90.0000	720.30	3.151
		600K	9.2825	7.1524	12.1944	90.0000	116.2821	90.0000	725.92	3.127
		900K	9.3186	7.1652	12.2372	90.0000	116.3438	90.0000	732.22	3.100
		1200K	9.3565	7.1783	12.2818	90.0000	116.3926	90.0000	738.91	3.072
	3<M> (Pc)	Exp.(NOIRFONTAINE et al., 2012)	27.8736	7.0590	12.2575	90.0000	116.0300	90.0000	2167.14	-
		std.	27.7674	7.1152	12.3526	90.0000	116.4825	90.0000	2184.41	3.118
	M ₃ (Cm)	Exp.(MUMME, 1995)	12.2350	7.0730	9.2980	90.0000	116.3100	90.0000	721.28	-
		std.	12.2274	7.1090	9.1703	90.0000	115.8591	90.0000	717.31	3.165
	R ($R3m$)	Exp.(LL'NETS; MALINOVSKII; NEVSKII, 1985)	7.0567	7.0567	24.9740	90.0000	90.0000	120.0000	1077.02	-
		std.	7.0525	7.0525	25.4084	90.0000	90.0000	120.0000	1094.46	3.111
	C ₂ S	Exp.(HIRANO, 1994)	5.5041	6.7622	9.3281	90.0000	94.1720	90.0000	346.27	-
		std.	5.5225	6.7909	9.3450	90.0000	94.8947	90.0000	349.18	3.270
		0.01GPa	5.5215	6.7896	9.3428	90.0000	94.8950	90.0000	348.98	3.271
		0.10GPa	5.5054	6.7737	9.3191	90.0000	94.9380	90.0000	346.24	3.297
		10.00GPa	5.3727	6.6487	9.1097	90.0000	95.1026	90.0000	324.12	3.522
	C ₃ A	Exp.(MONDAL; JEFFERY, 1975)	15.2630	15.2630	15.2630	90.0000	90.0000	90.0000	3555.66	-
		std.	15.2624	15.2624	15.2624	90.0000	90.0000	90.0000	3555.21	3.025
		0.01GPa	15.2584	15.2584	15.2584	90.0000	90.0000	90.0000	3552.44	3.027
		0.10GPa	15.2211	15.2211	15.2211	90.0000	90.0000	90.0000	3526.46	3.049
		10.00GPa	14.8484	14.8484	14.8484	90.0000	90.0000	90.0000	3273.71	3.285
	C ₄ AF	Exp.(REDHAMMER et al., 2004)	14.6131	5.5911	5.3808	90.0000	90.0000	90.0000	439.63	-
		std.	14.5140	5.6033	5.3342	90.0000	90.0000	89.9399	433.81	3.718
		0.01GPa	14.5140	5.6033	5.3342	90.0000	90.0000	89.9399	433.81	3.718
		0.10GPa	14.4805	5.5926	5.3214	90.0000	90.0000	89.9324	430.94	3.743
		10.00GPa	14.2394	5.5044	5.2090	90.0000	90.0000	89.8216	408.28	3.950

onde todos os sítios octaédricos são ocupados por Fe e todos os sítios tetraédricos por Al, conforme mostrado na Figura 8. Nota-se que a mesma estratégia já foi aplicada em estudos anteriores.(MAI et al., 2021; ARETXABALETA; ETXEBARRIA; MANZANO, 2020) Para complicar ainda mais o cenário, elétrons desemparelhados nos sítios de Fe tornam essa estrutura magnética, com diferentes possíveis configurações magnéticas. Aretxabaleta *et al.* investigaram explicitamente a estabilidade relativa de diferentes texturas de spin por simulações DFT e concluíram que a configuração ferromagnética (FM) é cerca de 1 eV/célula mais alta em energia do que a configuração antiferromagnética (AFM) de menor energia (tipo G).(ARETXABALETA; ETXEBARRIA; MANZANO, 2020) Tal configuração AFM exhibe polarização de spin alternada tanto intra quanto intercamada, como mostrado graficamente na Figura 11. Energeticamente, é particularmente crucial modelar acoplamentos AFM dentro da camada de sítios octaédricos no plano cristalográfico *ac* mostrado na Figura 8. Para ser modelada, tal configuração AFM tipo G envolve a

redução da simetria pontual (de ortorrômbica $Ima2$ para monoclinica grupo espacial $C2$), com dois operadores de simetria residuais. A estrutura otimizada do modelo de C_4AF está em concordância com os dados experimentais de Brownmillerita como apresentado na Tabela 1, com apenas uma ligeira contração do volume da célula de 1,4%.

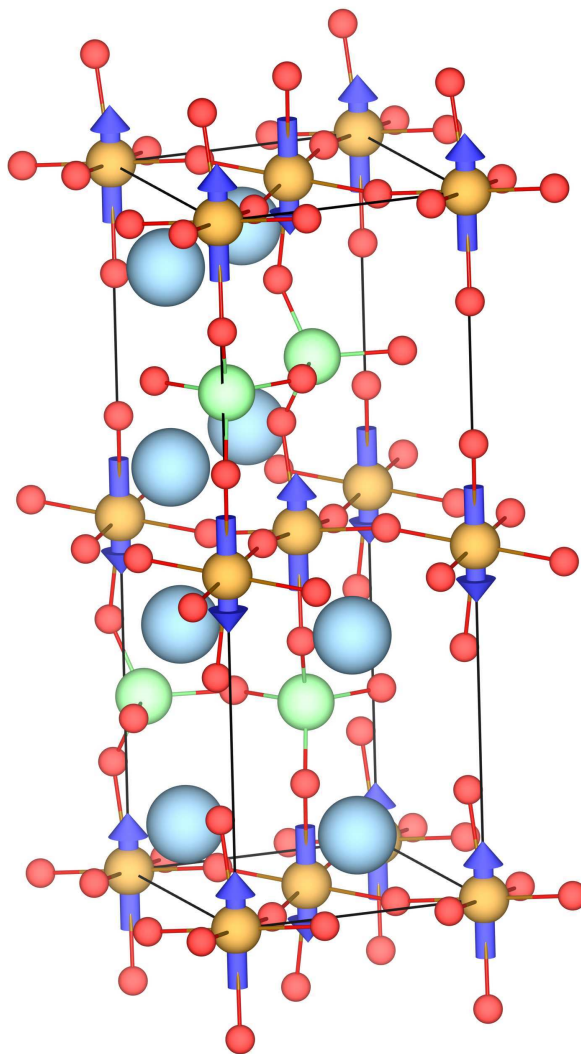


Figura 11 – Representação gráfica da configuração antiferromagnética de menor energia do C_4AF . A orientação do spin local nos sítios de Fe é representada por setas azuis.

As cargas atômicas representam uma das ferramentas mais populares para a análise da densidade eletrônica. A partição da densidade eletrônica total em contribuições atômicas é, inevitavelmente, arbitrária e pode ser realizada seguindo diferentes estratégias. Essas estratégias podem ser divididas em duas classes: aquelas baseadas diretamente na densidade eletrônica e aquelas baseadas na representação dos orbitais moleculares.

A abordagem mais simples pertencente à segunda classe é a partição de Mulliken, onde as cargas atômicas q dependem das representações da matriz de densidade periódica

P e da matriz de sobreposição S na base dos orbitais atômicos (AO) $\{\chi_\mu(\mathbf{r})\}$ da seguinte forma:

$$q_A = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu}^M \sum_g^N P_{\mu\nu}^g S_{\mu\nu}^g \quad (4.3)$$

onde as somas segunda e terceira abrangem os M orbitais atômicos da célula de referência e as N células do sistema, respectivamente. A primeira soma é restrita aos orbitais atômicos centrados no átomo A . (MAUL et al., 2018)

Tabela 2 – Carga atômica da rede (q) em e/bohr^3 como calculados por Mulliken e Hirshfeld-I dos átomos independentes do clínquer e vacância em nível PBE. Os valores máximos e mínimos para cada elemento foram reportados.

		Hirshfeld-I		Mulliken	
		Min	Max	Min	Max
T_1 ($P\bar{1}$)	Ca	1.657	1.706	1.514	1.538
	Si	2.446	2.611	1.403	1.543
	O	-1.565	-1.469	-1.412	-1.130
M_1 (Pc)	Ca	1.659	1.703	1.488	1.546
	Si	2.509	2.588	1.402	1.558
	O	-1.56	-1.462	-1.411	-1.120
C_3S 3<M>(Pc)	Ca	1.639	1.709	1.505	1.546
	Si	2.460	2.595	1.378	1.509
	O	-1.569	-1.454	-1.414	-1.129
M_3 (Cm)	Ca	1.646	1.694	1.498	1.546
	Si	2.470	2.582	1.369	1.530
	O	-1.555	-1.463	-1.416	-1.122
R ($R3m$)	Ca	1.653	1.682	1.509	1.534
	Si	2.397	2.566	1.361	1.452
	O	-1.564	-1.439	-1.417	-1.083
C_2S $P2_1/n$	Ca	1.695	1.751	1.577	1.593
	Si	2.457	2.457	1.512	1.512
	O	-1.479	-1.469	-1.219	-1.098
C_3A $Pa\bar{3}$	Ca	1.680	1.726	1.486	1.548
	Al	2.247	2.251	1.409	1.418
	O	-1.620	-1.567	-1.277	-1.159
C_4AF $C2$	Ca	1.686	1.687	1.545	1.545
	Al	2.301	2.301	1.446	1.446
	Fe	2.055	2.056	1.869	2.870
	O	-1.637	-1.460	-1.349	-1.193

A partição de Hirshfeld divide o sistema em fragmentos atômicos bem definidos, e a integração de $\rho(\mathbf{r})$ é ponderada de acordo com uma escolha geral e natural, que é compartilhar a densidade de carga em cada ponto entre vários átomos, proporcionalmente às suas densidades de átomos livres, na distância correspondente dos núcleos. O método Hirshfeld-I renovou o interesse no esquema original ao eliminar a necessidade de calcular as densidades promoleculares (densidade eletrônica não relaxadas), substituindo-as por uma função-peso esfericamente simétrica $w_A(\mathbf{r})$, otimizada por meio de um procedimento iterativo.(BULTINCK et al., 2007; ZICOVICH-WILSON et al., 2016; MAUL et al., 2018) A população eletrônica atribuída ao centro A é então obtida como:

$$q_A = \int_Q w_A(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.4)$$

A análise de Hirshfeld é menos sensível à base de funções e fornece uma distribuição de carga mais intuitiva e menos arbitrária.(BULTINCK et al., 2007)

A Tabela 2 traz a densidade de carga dos átomos individuais nos diferentes sistemas. As cargas atômicas calculadas em nível de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) são fundamentais para a criação de campos de força precisos utilizados em simulações MD como mencionado no 3.3. Cargas atômicas derivadas de DFT fornecem boa descrição mais realista da distribuição de carga dentro da molécula ou sólido, o que é crucial para modelar interações eletrostáticas corretamente. Essas cargas podem ser incorporadas nos campos de força para calcular as energias de interação entre átomos e moléculas, permitindo simulações mais precisas das propriedades físicas e químicas dos sistemas em estudo, como os campos criados para cimentos como o CEMFF. (MISHRA et al., 2017)

C_3A cristaliza em uma rede de alta simetria, cúbica,(MONDAL; JEFFERY, 1975) com grupo espacial $Pa\bar{3}$. Sua célula primitiva contém 264 átomos, o que seria desafiador do ponto de vista DFT. No entanto, a plena exploração de sua alta simetria, conforme implementada no software CRYSTAL,(ORLANDO et al., 2014) nos permite realizar tais cálculos de forma eficiente. A estrutura DFT otimizada está em impressionante acordo com os experimentos, conforme relatado na Tabela 1, com uma diferença de volume insignificante de apenas 0,01%. O óxido C_3A também permite validar nossa abordagem da equação de estado de Birch-Murnaghan de terceira ordem para a inclusão do efeito da pressão nas propriedades estruturais calculadas. De fato, a evolução de sua estrutura com pressão foi medida experimentalmente por Moon et al. (2012) em uma faixa de pressão de 0-5 GPa. A Figura 12 relata a evolução de seu volume com pressão, conforme determinado por nossos cálculos até 10 GPa, com uma comparação com os dados experimentais. O acordo é novamente notável, e indica alta qualidade da configuração computacional para a modelagem das propriedades mecânicas sob pressão.

Dedica-se atenção à modelagem estrutural e energética de C_3S . Como discutido na

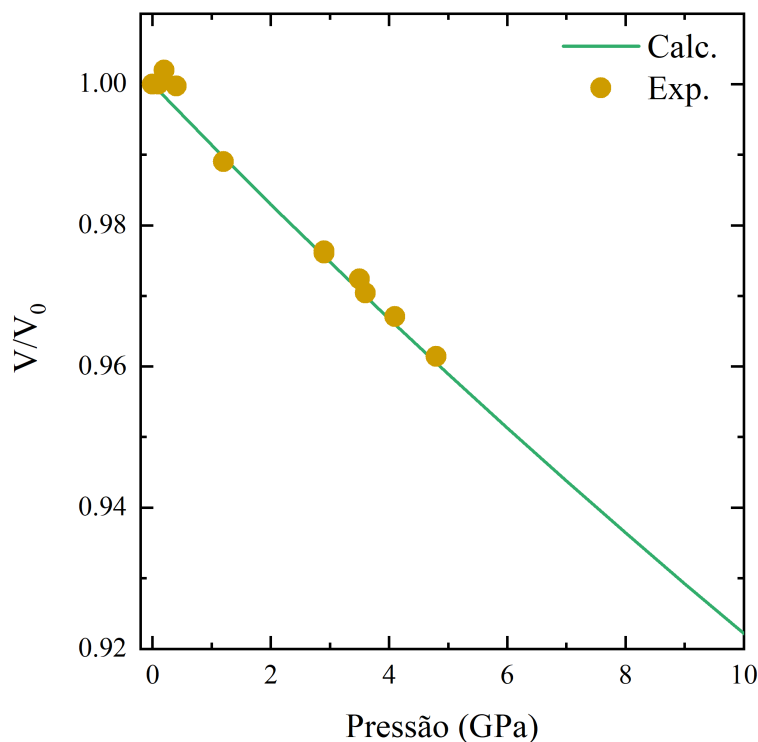


Figura 12 – Volume do óxido C_3A em função da pressão. Dados calculados até 10 GPa são obtidos a partir de uma abordagem de equação de estado. Dados experimentais de Moon *et al.* na faixa de 0-5 GPa são mostrados como círculos amarelos.(MOON *et al.*, 2012)

Introdução, C_3S pode ser encontrado em diferentes fases e/ou estudado com diferentes modelos estruturais. A Tabela 1 apresenta a estrutura cristalina otimizada calculada para os cinco modelos estruturais considerados (T_1 , M_1 , $3\langle M \rangle$, M_3 e R), em comparação com os valores experimentais. O acordo é bastante satisfatório em todos os casos, com desvios de volume de apenas +0,4%, -1,4%, +0,8%, -0,5% e +1,6%, respectivamente.

No caso dos diferentes polimorfos de C_3S , a energia desempenha um papel importante. A estrutura T_1 é conhecida por ser a mais termodinamicamente estável e, portanto, menos reativo do que outros polimorfos, o que muitas vezes leva ao uso de uma estrutura mais reativa para o processo de hidratação.(ZHOU *et al.*, 2018) Estruturas monoclinicas M_1 e M_3 são conhecidas por serem estabilizadas por dopagem com outros íons naturalmente ocorrentes (e.g. Zn, Mg, S).(MAKI; GOTO, 1982; COURTIAL *et al.*, 2003; DUNSTETTER; NOIRFONTAINE; COURTIAL, 2006; FERNANDES *et al.*, 2020; DVOŘÁK *et al.*, 2023) Por exemplo, um estudo recente de DFT por Wang *et al.* investigou a influência da substituição de cátions na fase monoclinica (em ambos os modelos M_1 e M_3) e, ao inspecionar as ligações químicas em tetraedros SiO_4 , concluiu que M_1 representa uma estrutura mais reativa.(WANG *et al.*, 2019) Para uma revisão abrangente sobre o tópico, referimos ao estudo de de Noirfontaine *et al.*, onde a estabilidade relativa dos vários polimorfos foi avaliada.(NOIRFONTAINE *et al.*, 2012) Embora uma análise detalhada do diagrama de fases de C_3S em várias temperaturas e pressões esteja além do escopo da

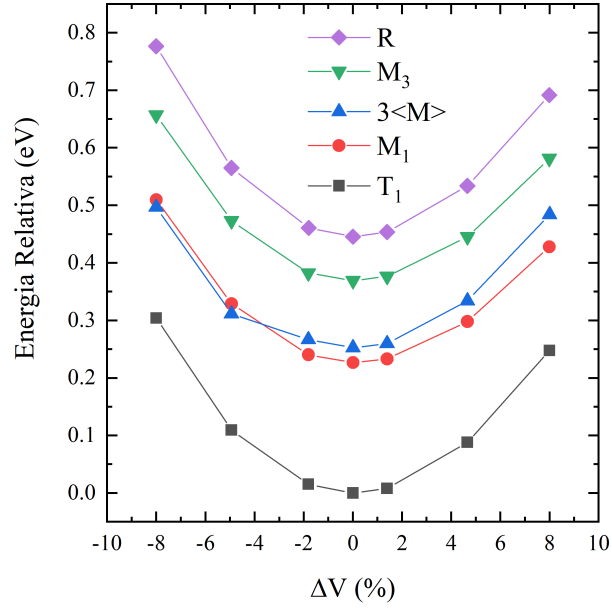


Figura 13 – Curvas energia-volume dos cinco polimorfos de C_3S considerados aqui. Energia por unidade de fórmula (em eV) relativa à estrutura T_1 mais estável.

presente investigação, a estabilidade termodinâmica relativa dos cinco modelos estruturais em condições ambientais foi determinada a partir dos cálculos DFT.

A Figura 13 mostra curvas de energia-volume para as cinco fases, conforme calculado no limite estático, 0 K. A ordem de estabilidade correspondente é $T_1 \rightarrow M_1 \rightarrow 3\langle M \rangle \rightarrow M_3 \rightarrow R$, com o modelo $3\langle M \rangle$ muito próximo em energia ao M_1 . A inspeção da Figura 13, no regime compressivo, sugere a estabilização de $3\langle M \rangle$ em relação a M_1 sob pressão hidrostática. Para incluir o efeito de uma temperatura finita (300 K), adota-se uma abordagem estatístico-termodinâmica baseada na dinâmica de rede harmônica.(BAIMA et al., 2016) A partir das frequências de fônons harmônicos calculadas, constrói-se a função de partição canônica e avalia-se a energia livre de Gibbs das cinco fases, levando ao seguinte ranking (energia relativa por unidade de fórmula dada em kJ/mol):

$$T_1 \xrightarrow{19.9} M_1 \xrightarrow{2.7} 3\langle M \rangle \xrightarrow{13.6} M_3 \xrightarrow{7.6} R$$

As frequências harmônicas são aqui calculadas apenas no ponto Γ sem uma consideração explícita da dispersão de fônons, como às vezes é necessário para sistemas de tamanho pequeno.(GIANNOZZI et al., 1991; GONZE; RIGNANESE; CARACAS, 2005; DING et al., 2023b; DING et al., 2023a) No entanto, nota-se que a ordem de estabilidade prevista corresponde consistentemente à deduzida experimentalmente,(NOIRFONTAINE et al., 2012) o que corrobora a precisão da presente configuração computacional.

4.3.3 Espectro Raman e Estabilidade Dinâmica

No contexto de cálculos mecânico-quânticos, a avaliação das frequências de vibração harmônicas representa uma forma eficaz de avaliar a estabilidade de uma determinada estrutura. De fato, se a estrutura de interesse corresponder a um mínimo da superfície de energia potencial (PES), sua matriz Hessiana deve ser positiva definida (ou seja, com todos os autovalores positivos após a diagonalização). Os autovalores da matriz Hessiana ponderada por massa dos segundos derivados da energia em relação aos deslocamentos atômicos correspondem às frequências de vibração harmônicas. Assim, sua análise pode revelar instabilidades dinâmicas sutis.

A partir das frequências harmônicas calculadas no ponto Γ , os espectros Raman também podem ser simulados e comparados com experimentos. Esta é uma ferramenta poderosa, pois a espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização comumente adotada para essa classe de minerais. (nEZ et al., 2007; TORRÉNS-MARTÍN et al., 2013; BLACK et al., 2006; MARTINEZ-RAMIREZ; FERNANDEZ-CARRASCO, 2010; PEŠKOVÁ; MACHOVIČ; PROCHÁZKA, 2011; MOHAČEK-GROŠEV; ĐUROKOVIĆ; MAKSIMOVIĆ, 2021) Esses cálculos são bastante custosos em termos computacionais, pois a matriz Hessiana é comumente avaliada numericamente a partir de diferenças finitas das forças analíticas em configurações atômicas deslocadas, a convergência desses cálculos em tempos exequíveis, deve-se em parte as recentes melhorias computacionais implementadas para a avaliação das forças analíticas. (DESMARAIS; FRENZA; ERBA, 2023)

As frequências harmônicas calculadas de todas as fases são dispostas em anexo nesse trabalho. As estruturas otimizadas de C_2S , C_3A e C_4AF correspondem a mínimos da PES e são caracterizadas por todas as frequências de vibração harmônicas positivas, confirmando assim a estabilidade das três fases. Os espectros Raman correspondentes são reportados nas Figura 15, 16 e 17, onde são comparados com os experimentais. É importante ressaltar que no anexo desse trabalho encontra-se instruções de como acessar esse espectros e de como observar as animações do modos vibracionais desse trabalho. (nEZ et al., 2007; TORRÉNS-MARTÍN et al., 2013; BLACK et al., 2006)

Na comparação com os experimentos, as frequências harmônicas calculadas, com o fim de ajustar o pico mais intenso, foram escaladas por um fator de 1,04, 1,00 e 1,26 para C_2S , C_3A e C_4AF , respectivamente. O acordo entre os espectros calculados e experimentais para C_2S é impressionante, tanto na região de alongamento ($800-1000\text{ cm}^{-1}$) quanto na região de flexão ($300-600\text{ cm}^{-1}$, ver inserção) dos tetraedros SiO_4 . As frequências calculadas

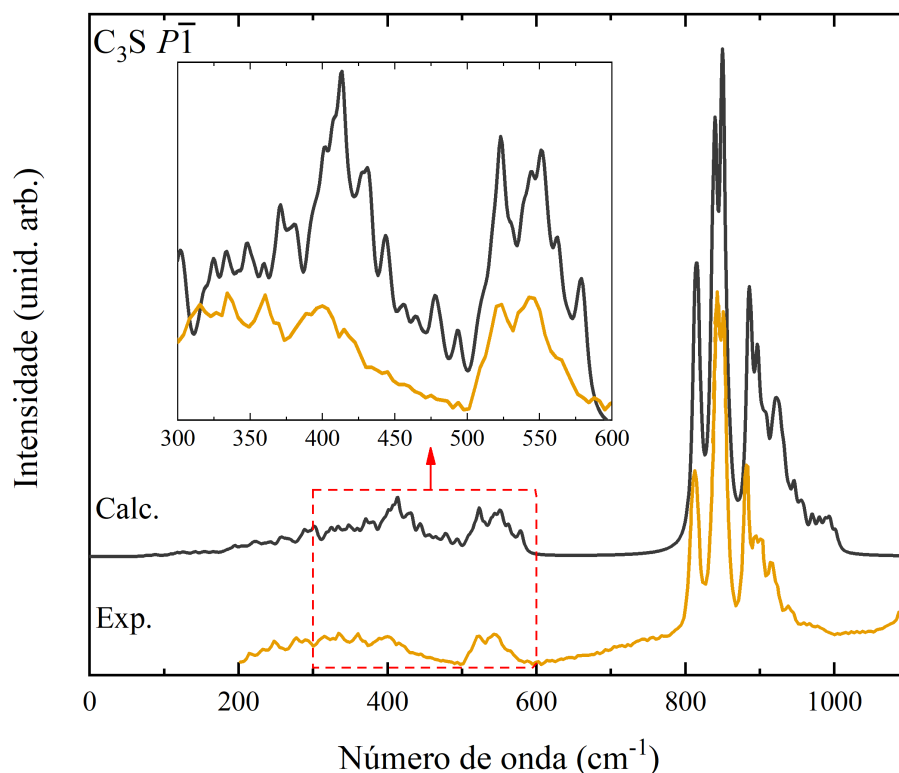


Figura 14 – Comparação do espectro Raman calculado e experimental (TIMÓN et al., 2023) do C_3S no modelo T_1 . Na comparação com o experimento, as frequências harmônicas calculadas foram escaladas por um fator de 1,03.

foram escaladas por um fator de 1,04, o que é consistente com a ligeira superestimação do volume em +0,8% discutida anteriormente.

Um acordo notavelmente bom também é encontrado para C_3A , tanto na região de alongamento (700-900 cm^{-1}) quanto na região de flexão (300-600 cm^{-1}) dos tetraedros AlO_4 . Nota-se que as frequências calculadas não foram escaladas neste caso, o que é consistente com a descrição quase perfeita do volume para esta fase.

O acordo é definitivamente menos satisfatório no caso de C_4AF , onde uma escala muito maior de 1,26 ainda deixa discrepâncias significativas em certas características espectrais, por exemplo o pico em cerca de 735 cm^{-1} no espectro experimental, é geralmente descrito como sendo ligado $[(Fe,Al)O_4^{5-}]$ ou $[(Fe,Al)O_6^{9-}]$, (BLACK et al., 2006) no calculado o pico escalado a 813 cm^{-1} está relacionado praticamente $[FeO_6^{9-}]$. Deve-se lembrar que algumas suposições fortes foram feitas na definição de um modelo estrutural simplificado para C_4AF : em particular, em nosso modelo, todos os sítios octaédricos são ocupados por Fe e todos os sítios tetraédricos por Al, enquanto na realidade apenas 76% dos sítios octaédricos e tetraédricos são ocupados por Fe e Al, respectivamente. Embora os parâmetros da estrutura cristalina otimizada não estivessem longe dos experimentais, os

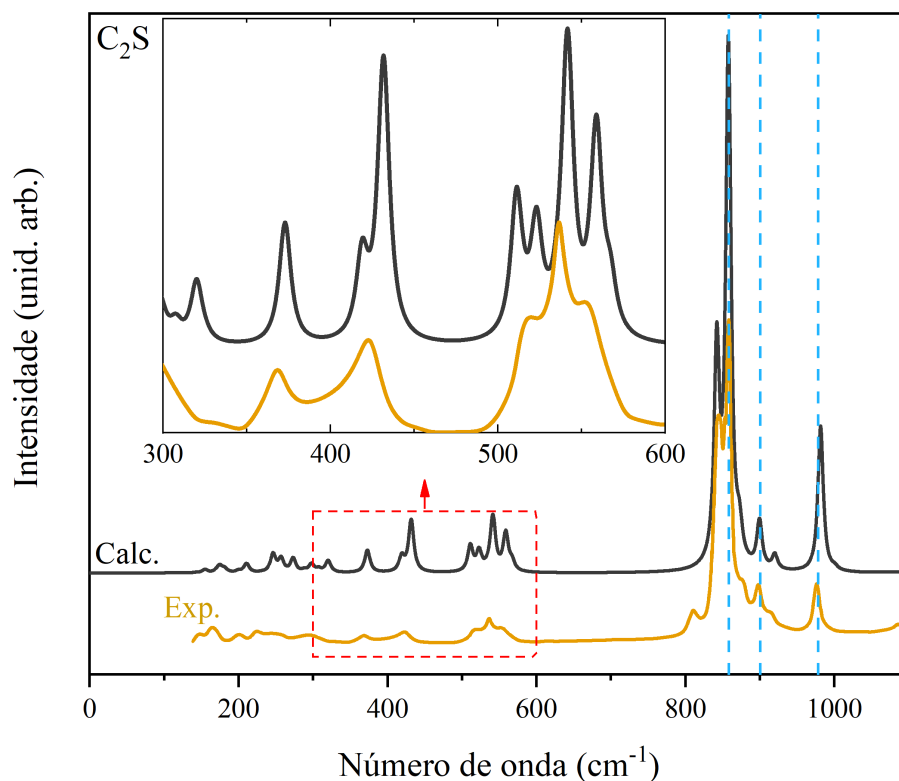


Figura 15 – Comparação do espectro Raman calculado e experimental (nEZ et al., 2007) do C_2S . Na comparação com o experimento, as frequências harmônicas calculadas foram escaladas por um fator de 1,04. Linhas tracejadas verticais azuis são fornecidas como um guia visual.

espectros Raman provam ser uma sonda muito mais sensível da estrutura atômica local.

As frequências harmônicas e os espectros Raman dos cinco modelos estruturais de C_3S foram calculadas e apenas dois polimorfos (T_1 e M_1) exibem todas as frequências positivas e, portanto, correspondem a estruturas dinamicamente estáveis. Os espectros Raman calculados dos cinco modelos são relatados na Figura 18. Pode-se observar o seguinte: i) os espectros dos modelos T_1 , M_1 e $3<M>$ são muito semelhantes na região de flexão do SiO_4 ($300-600\text{ cm}^{-1}$); ii) a região de alongamento do SiO_4 ($800-1000\text{ cm}^{-1}$) permite discriminar entre a estrutura triclínica mais estável T_1 e as duas estruturas monoclinicas mais estáveis M_1 e $3<M>$; iii) os modelos M_1 e $3<M>$, estruturalmente semelhantes, também são caracterizados por espectros Raman semelhantes; iv) as estruturas de maior energia (M_3 e R) são caracterizadas por espectros progressivamente distintos tanto na região de flexão quanto na região de alongamento.

O espectro Raman de alta resolução de C_3S foi recentemente medido em condições ambientais (Figura 14). (TIMÓN et al., 2023) Recentes cálculos DFT sobre vários modelos

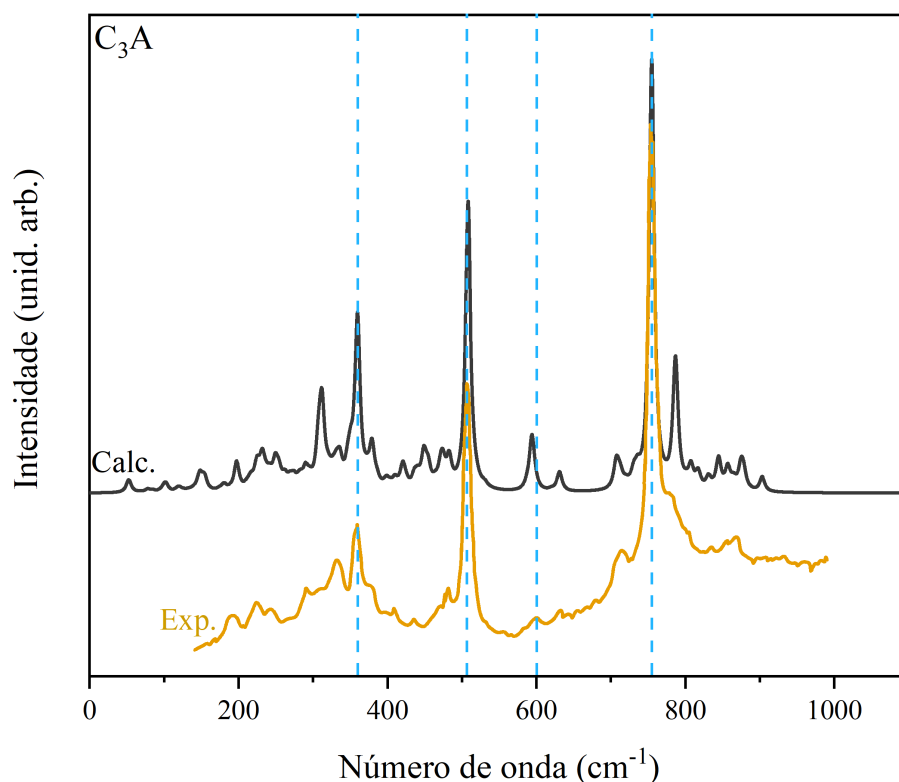


Figura 16 – Comparação do espectro Raman calculado e experimental (TORRENS-MARTÍN et al., 2013) do C_3A . Na comparação com o experimento, as frequências harmônicas calculadas não foram escaladas. Linhas tracejadas verticais azuis são fornecidas como um guia visual.

estruturais (triclínicos e monoclínicos) não conseguiram ir além de um acordo qualitativo com esse espectro Raman. (TIMÓN et al., 2023) Os cálculos atuais produziram um espectro simulado em notável concordância com o experimento. Na comparação com o experimento, as frequências harmônicas calculadas foram escaladas por um fator de 1,03, o que é consistente com a ligeira superestimação do volume em +0,4% obtida a partir da otimização da geometria.

Para obter um espectro Raman representativo do clínquer, foi adotada uma abordagem não convencional, que envolve a combinação de espectros Raman individuais dos principais minerais constituintes do clínquer. Esses minerais, como C_3S (Alita), C_2S (Bélita), C_3A (Aluminato de Cálcio) e C_4AF (Aluminoferrita de Cálcio), como já apresentado anteriormente possuem espectros Raman distintos, cada um contribuindo de forma única para as propriedades vibracionais do clínquer.

Essa metodologia baseia-se na ponderação dos espectros individuais de cada mineral, de acordo com suas proporções presentes no clínquer. Esta técnica de combinação proporcional permite criar um espectro sintético que mimetiza as características vibracionais do clínquer como um todo. A justificativa para essa abordagem reside na complexidade da

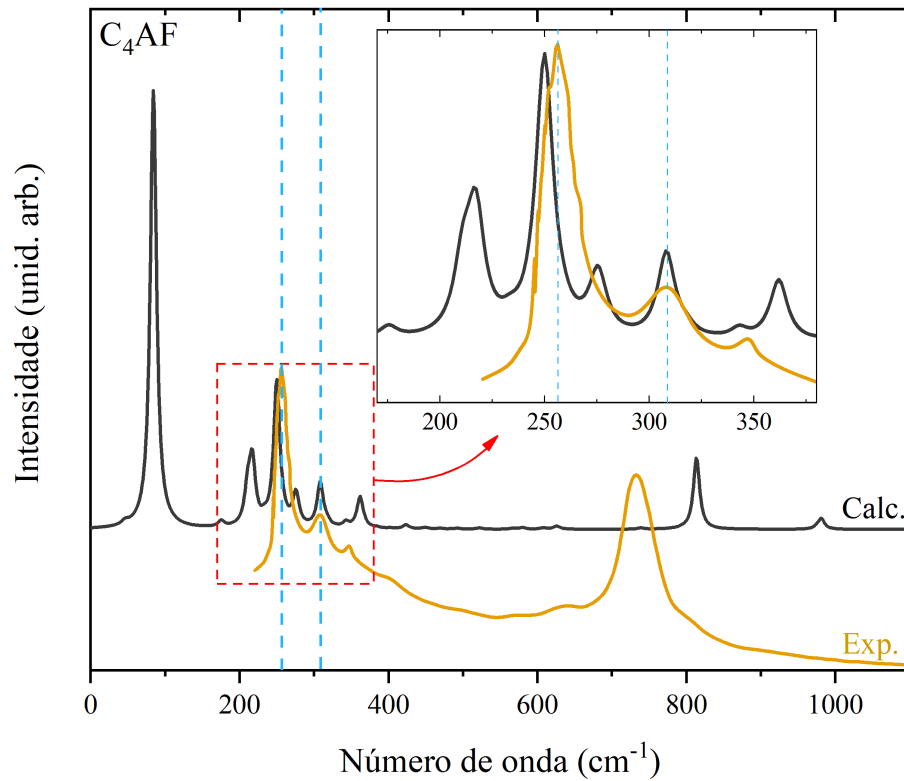


Figura 17 – Comparação do espectro Raman calculado e experimental (BLACK et al., 2006) do C_4AF . Na comparação com o experimento, as frequências harmônicas calculadas foram escaladas por um fator de 1,26. Linhas tracejadas verticais azuis são fornecidas como um guia visual.

estrutura do clínquer, que é composta por várias fases minerais interagindo de maneira complexa e com formação interfaces.

Como pode ser observado na Figura 19 há uma excelente correspondência entre o calculado e o experimental, mesmo com essa simples combinação. Pela descrição dos picos com relação dos modos e as diferentes regiões (o FWHM escolhido para o espectro computacional foi 20 cm^{-1}), com aquelas regiões menor que 400 cm^{-1} algumas ligadas a Ca-O e com o centro de Si-O do meio até o fim do espectro. (HASANZADEH; LIU; SUN, 2016)

4.3.4 Tensor Elástico e Estabilidade Mecânica

O tensor elástico de quarta ordem da Eq. (3.11) permite acessar toda a resposta elástica anisotrópica de um material. A análise dos componentes individuais do tensor (ou seja, as constantes elásticas), bem como suas combinações, permite calcular uma variedade de descritores mecânicos: os módulos de compressibilidade K e cisalhamento G , o módulo de Young E , a razão de Poisson ν , os critérios de Born para estabilidade mecânica, etc. Alguns desses descritores mecânicos dependem de uma ou mais direções no espaço, e seu

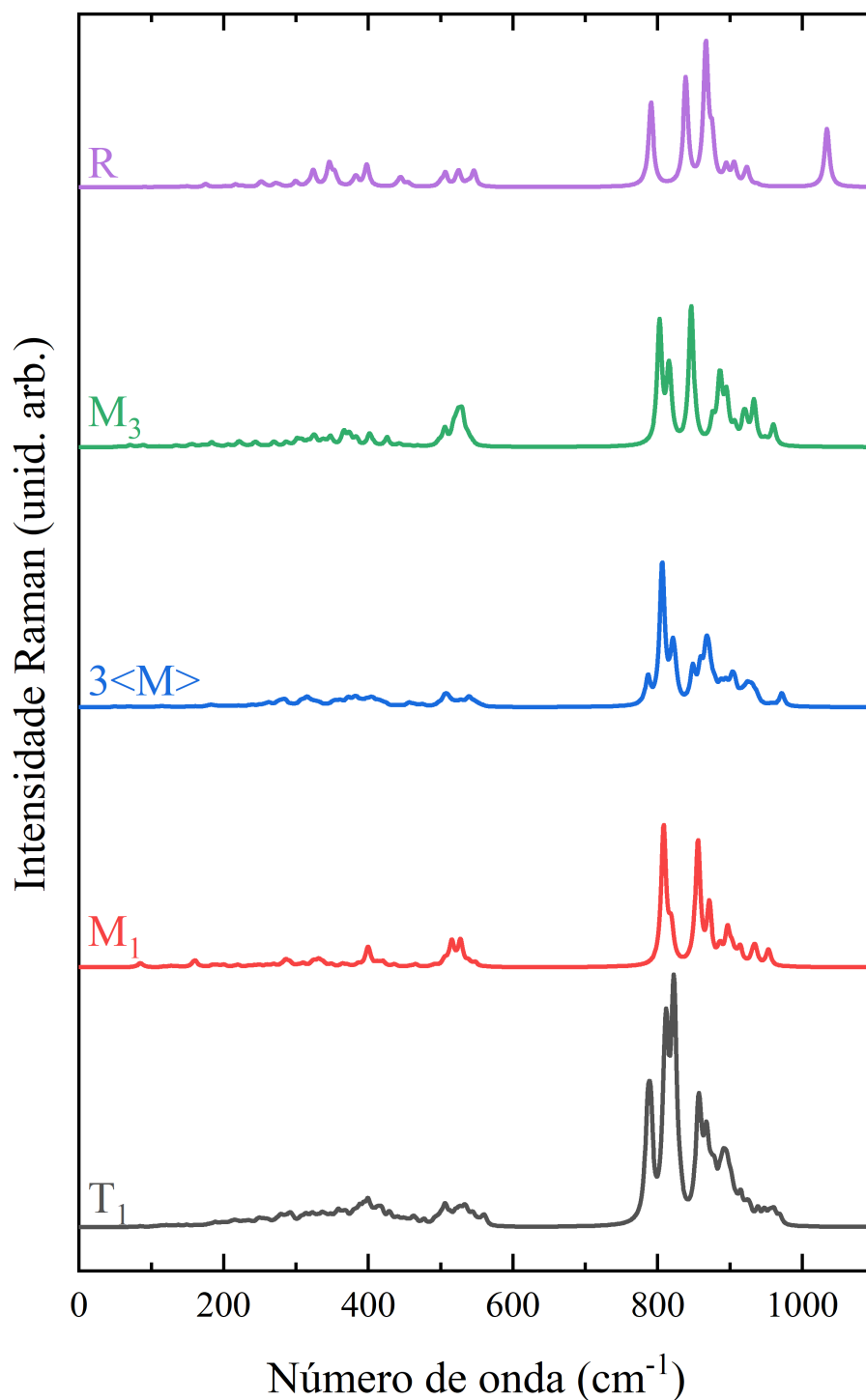


Figura 18 – Espectros Raman simulados dos cinco modelos estruturais para C_3S .

comportamento anisotrópico pode ser efetivamente analisado em termos de gráficos 3D. Foram calculados tensor elástico e as propriedades mecânicas associadas para cada um dos oito modelos estruturais considerados. A lista completa das constantes elásticas calculadas para todos os modelos foi tabelada em anexo. Os resultados são resumidos nas Figuras 20 e 21 de forma mais compacta, onde uma comparação com dados experimentais disponíveis e dados anteriores de DFT é apresentada.

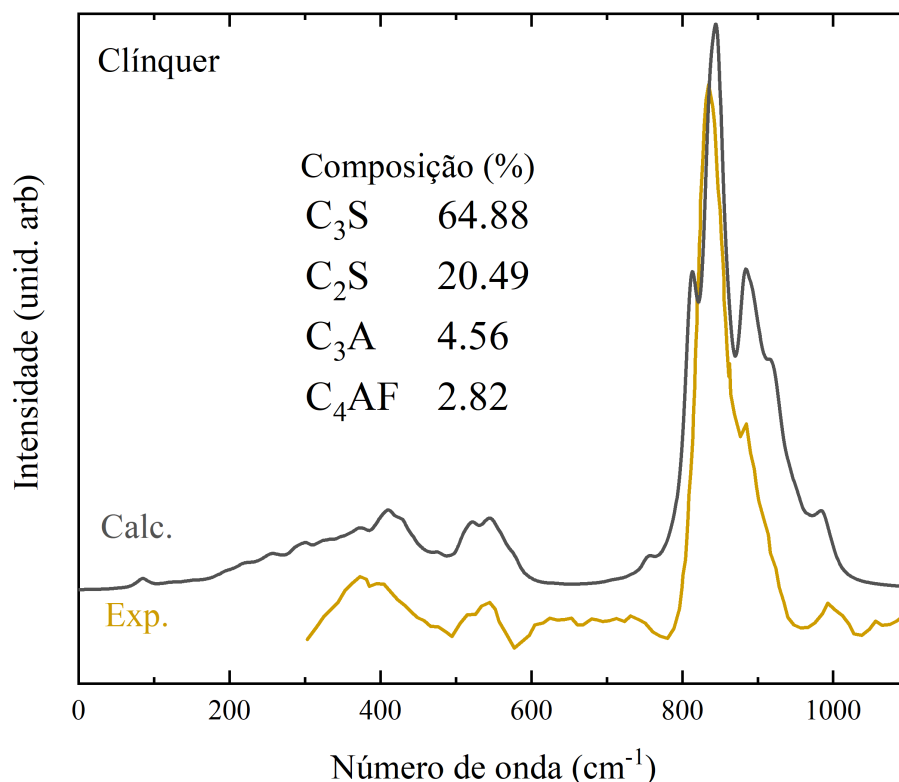


Figura 19 – Espectro Raman do clínquer, o espectro calculado é uma combinação proporcional dos espectros individuais dos minerais nas com a composição apresentada pelo experimental. (HASANZADEH; LIU; SUN, 2016)

Os resultados obtidos nesse trabalho em nível DFT/PBE são representados como quadrados pretos cheios na Figura 20, juntamente com valores experimentais como símbolos amarelos cheios e dados anteriores de DFT como símbolos cinzas vazios. Módulos de Young experimentais medidos via nanoindentação por Velez *et al.* (VELEZ *et al.*, 2001) foram transformados em módulos de compressibilidade por Mai *et al.* (MAI *et al.*, 2021). Observe-se o seguinte: i) com base nos resultados, a rigidez mecânica dos diversos óxidos segue a ordem $C_4AF > C_3A > C_3S > C_2S$; ii) o valor calculado para o módulo de compressibilidade de C_4AF , cerca de 147 GPa, fica entre dois valores experimentais diferentes de cerca de 104 (VELEZ *et al.*, 2001) e 182 GPa. (LI *et al.*, 2019). Em um experimento de difração de raios-X in situ e na comparação com outras brownmilleritas com diferentes conteúdos de Al, Li *et al.* concluíram que o módulo de compressibilidade de C_4AF aumenta com o grau de substituição de Fe por Al; (LI *et al.*, 2019) iii) para C_3S , são obtidos dois valores diferentes de módulo de compressibilidade para os modelos T_1 e M_1 , ambos caindo bem dentro da faixa experimental. Os cálculos sugerem que a fase triclinica tem uma rigidez mecânica maior do que a fase monoclinica em cerca de 15%.

Na Figura 21, são apresentados gráficos 3D da distribuição espacial de propriedades mecânicas direcionais selecionadas para cinco modelos estruturais: o módulo de Young E , a compressibilidade linear β , o módulo de cisalhamento G , e a razão de Poisson ν . As duas primeiras quantidades dependem de uma única direção (e assim de dois ângulos

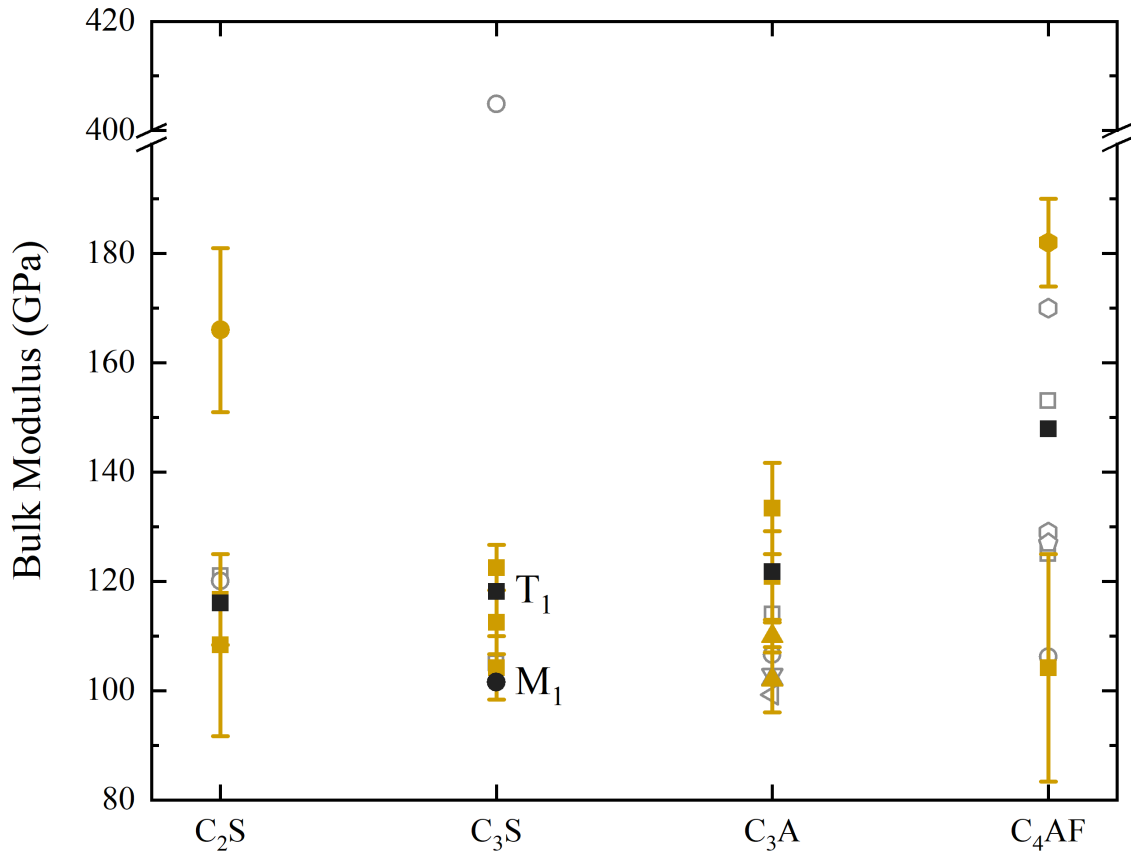


Figura 20 – Bulk modulus K ; os resultados DFT atuais são quadrados pretos cheios, valores experimentais - com barras de erro - são símbolos amarelos cheios (quadrados de nanoindentação por Velez *et al.*, (VELEZ *et al.*, 2001) círculos de difração de raios-X de alta pressão por Remy *et al.*, (REMY; ANDRAULT; MADON, 1997) triângulos de difração de raios-X de síncrotron de alta pressão por Moon *et al.*, (MOON *et al.*, 2012) hexágonos de difração de raios-X de síncrotron de alta pressão por Li *et al.* (LI *et al.*, 2019)), valores DFT anteriores são símbolos cinzas vazios (quadrados de PBE-D2 por Mai *et al.*, (MAI *et al.*, 2021) círculos de LDA por Ramaraj *et al.*, (RAMARAJ *et al.*, 2023) triângulos para cima de PBE por Moon *et al.*, (MOON *et al.*, 2012) triângulos para baixo de PBE por Manzano *et al.*, (MANZANO; DOLADO; AYUELA, 2009) triângulos para a esquerda de PBE por Qi *et al.*, (QI; SPAGNOLI; FOURIE, 2020) hexágonos de PBE-D3 por Shuai *et al.*, (SHUAI *et al.*, 2023) e pentágonos de PBE por Aretxabaleta *et al.* (ARETXABALETA; ETXEBARRIA; MANZANO, 2020)

em coordenadas esféricas), enquanto as duas últimas dependem de duas direções (se ortogonais, as duas direções podem ser definidas em termos de três ângulos em coordenadas esféricas). A dependência de G e ν em três ângulos torna sua representação gráfica difícil. Seguimos a estratégia já adotada por outros autores, onde para cada primeira direção as quantidades são calculadas para todos os valores do terceiro ângulo e os valores máximo e mínimo são armazenados. Assim, são possíveis dois gráficos distintos onde para cada direção ou o valor mínimo ou máximo é reportado. Na Figura 21, para cada propriedade mecânica, uma escala comum para a barra de cores é usada entre as diferentes fases para

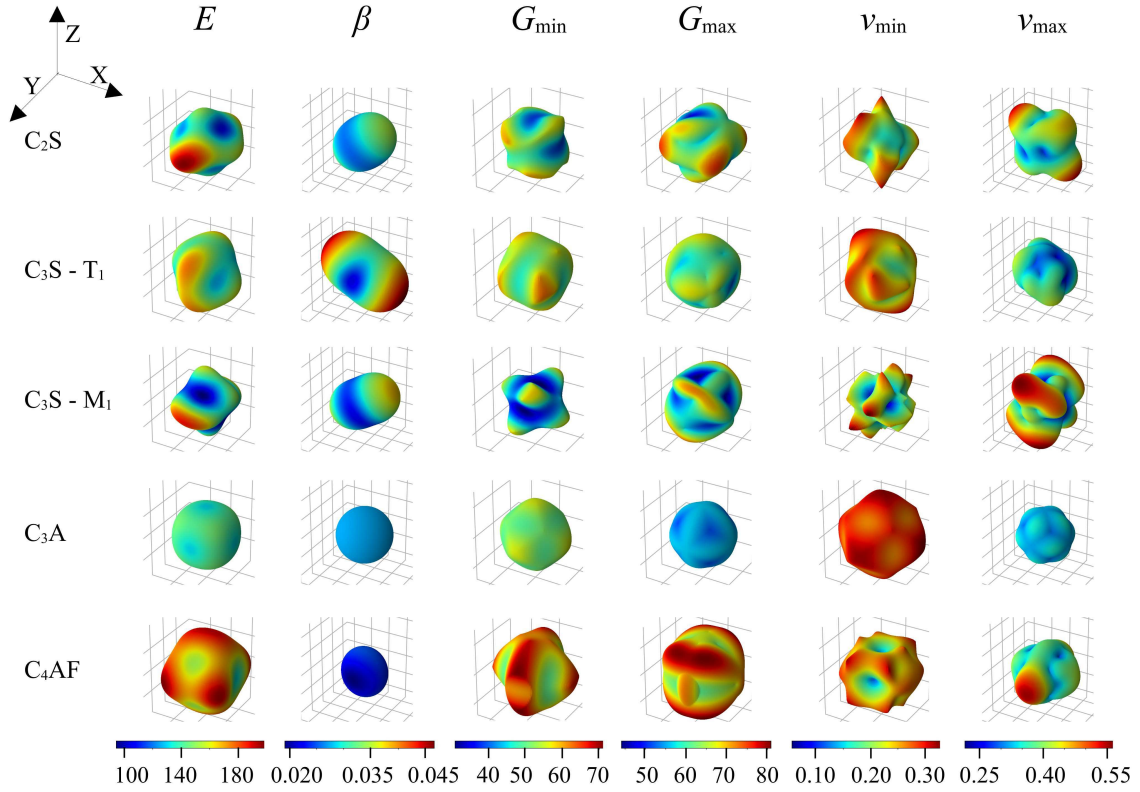


Figura 21 – Descrição DFT da dependência espacial de várias propriedades mecânicas dos vários óxidos (ver texto). Os gráficos 3D são produzidos com a interface Python CRYSTALpytools para o CRYSTAL.(CAMINO et al., 2023)

destacar seu comportamento mecânico relativo. Observa-se o seguinte: i) todas as fases são caracterizadas por uma grande anisotropia de suas propriedades mecânicas, com a única exceção do C_3A cúbico; ii) C_4AF exibe os maiores valores de módulo de Young E , seguido por C_2S monoclinico e C_3S monoclinico, M_1 (ambos ao longo de x); iii) os maiores valores de compressibilidade linear β são obtidos para C_3S triclínico, T_1 , que exibe uma resposta bastante anisotrópica, seguido por M_1 , C_2S , C_3A e C_4AF , estes últimos dois sendo caracterizados por uma resposta isotrópica; iv) o módulo de cisalhamento G é grande em certas direções para C_4AF , C_2S e M_1 ; v) o módulo de cisalhamento da fase triclínica de C_3S , nomeadamente T_1 , é muito mais isotrópico do que é para sua fase monoclinica estável M_1 ; vi) os maiores valores da razão de Poisson ν são observados em certas direções de M_1 , C_2S e C_4AF , onde valores tão altos quanto 0,55 são registrados; vii) com a única exceção de C_3A cúbico, ν tem uma distribuição muito anisotrópica em todas as fases.

O tensor elástico completo também pode ser analisado para avaliar a estabilidade mecânica de um material. O critério de estabilidade de Born exige que o tensor elástico, na forma da matriz 6×6 da Eq. (3.11), seja positiva definida (ou seja, que exiba todos os autovalores positivos após a diagonalização).(BORN; HUANG, 1954; BARRON; KLEIN, 1965; MOUHAT; COUDERT, 2014; KARKI; ACKLAND; CRAIN, 1997b; WANG et al.,

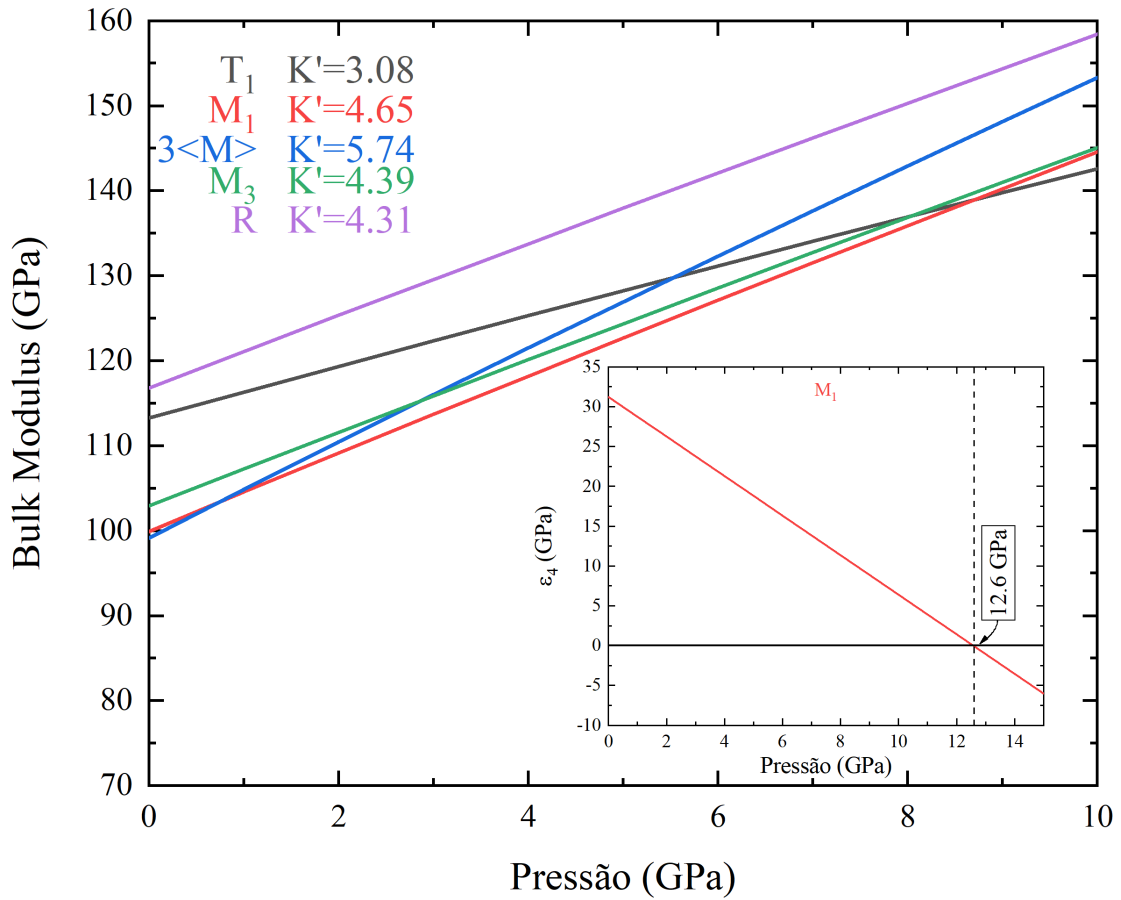


Figura 22 – Bulk Modulus K calculado como função da pressão na faixa de 0-10 GPa para cinco fases. O gráfico inserido mostra a evolução com a pressão do quarto autovalor do tensor elástico para o modelo M_1 de C_3S .

1995b) Nos cálculos apresentados, a pressão zero, essas condições são satisfeitas por todos os modelos estruturais, exceto M_3 , que mostra uma clara instabilidade mecânica a tensões de cisalhamento. Notamos que, apesar de satisfazer formalmente as condições de Born, as fases $3\langle M \rangle$ e R de C_3S também são particularmente sensíveis a tensões de cisalhamento.

O tensor elástico de todas as fases foi calculado como função da pressão p na faixa de 0-10 GPa. As constantes elásticas calculadas em pressões selecionadas são dispostas em anexos. Alguns resultados relevantes são apresentados de forma mais compacta na Figura 22. A Figura mostra o módulo de compressibilidade médio K das várias fases em função da pressão. Observamos uma tendência linear para todos os sistemas, exceto C_3A , que se desvia ligeiramente da linearidade. Introduzimos o parâmetro adimensional $K' = \partial K / \partial p$ para quantificar a dependência da pressão no módulo de compressibilidade. C_4AF e C_2S têm uma dependência de pressão muito semelhante, com $K' = 4.0$ e 4.3 , respectivamente. A rigidez mecânica de C_3A aumenta muito mais lentamente com a pressão, com um K' de 2.0 . Os dois modelos mais estáveis de C_3S (T_1 e M_1) são previstos para ter um comportamento bastante diferente sob pressão, com K' de 3.1 e 4.7 , respectivamente. A inspeção da Figura 22 mostra que nossos cálculos preveem que a pressão altera a rigidez mecânica relativa

das diferentes fases. O cálculo do tensor elástico em diferentes pressões também permite verificar a estabilidade mecânica de Born sob compressão. Interessantemente, detectamos o amolecimento linear de um autovalor de cisalhamento do tensor elástico de M_1 com p , com uma transição prevista para um regime mecanicamente instável para essa fase acima de 12.6 GPa. Todas as outras fases incluídas na Figura 22 são encontradas estáveis na faixa de pressão considerada.

4.3.5 Expansão térmica e termoelasticidade do C_3S

Por fim, o efeito da temperatura na resposta estrutural e mecânica da fase mais abundante, C_3S , foi analisado. Efeitos térmicos demandam abordagens avançadas e, portanto, custosas, para serem modelados no nível quântico-mecânico. Por esta razão, o modelo M_1 , que é estruturalmente mais simples do que T_1 , foi utilizado. A aproximação quasi-harmônica foi empregada para avaliar a expansão térmica e a resposta termoelástica do sistema. A expansão térmica é um fenômeno físico fundamental a ser considerado ao lidar com materiais de construção, e vários estudos abordaram este aspecto para concretos e pastas de cimento. Atualmente, poucos dados estão disponíveis para os constituintes óxidos individuais do clínquer. Para C_3S , dados de difração de raios-X foram relatados por Bigaré *et al.* e por Viani *et al.* para diferentes fases. A expansão térmica de C_3S foi recentemente calculada via simulações de MD clássica por Claverie *et al.* Os resultados dos cálculos quântico-mecânicos são relatados nas Figuras 23 e 24, onde são comparados com dados experimentais disponíveis e simulações anteriores de MD. A dependência do volume na temperatura de C_3S é apresentada na faixa de 0-1250 K. Os valores quase-harmônicos calculados são relatados como uma linha preta e comparados com dados experimentais. Destaca-se que os dados experimentais se referem a ambas as fases triclinica e monoclinica, mostrando claramente o comportamento muito semelhante das duas estruturas em termos de expansão térmica. O coeficiente de expansão térmica volumétrica α_V de C_3S na mesma faixa de temperatura também é apresentado, mostrando um excelente acordo com os experimentos. Este painel também permite uma comparação direta com os dados recentemente obtidos a partir de simulações clássicas de MD, que parecem superestimar amplamente a expansão térmica tanto dos experimentos quanto de nossas simulações QM. Os coeficientes de expansão térmica linear para os parâmetros de rede individuais também são relatados, mostrando que a expansão é mais pronunciada ao longo dos eixos cristalográficos **a** e **b** do que ao longo do **c**.

Assim, com base na expansão térmica obtida a partir da aproximação quase-harmônica, foi possível calcular o tensor elástico de C_3S a diferentes temperaturas de acordo com a Eq. (4.2). As constantes elásticas explícitas são dispostas em anexo. A Figura 23 relata alguns descritores termoelásticos. Os figuras inseridas mostram a evolução com a temperatura do módulo de Young direcional, conforme calculado neste estudo a partir

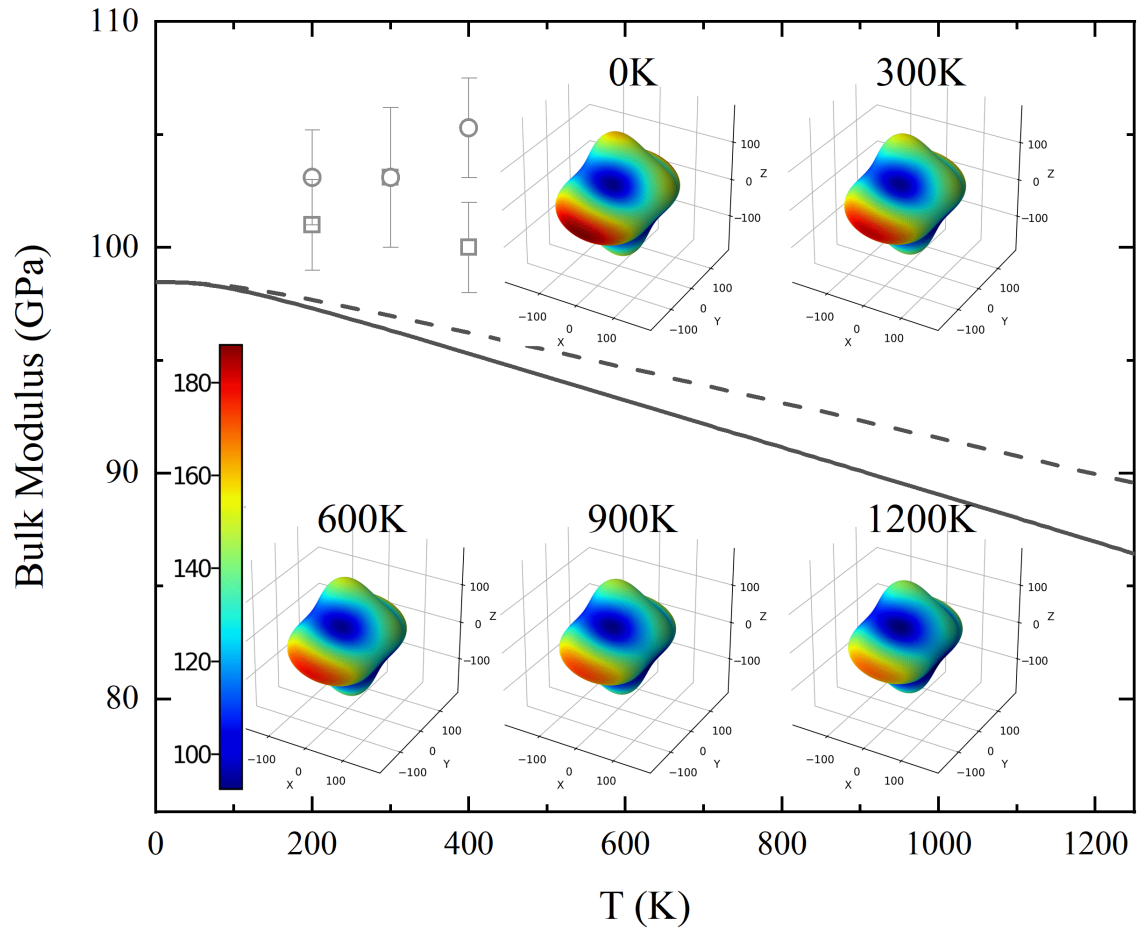


Figura 23 – Bulk modulus isotérmico (linha contínua) e adiabático (linha tracejada) de C_3S como função da temperatura na faixa de 0-1250 K. Quadrados cinzas vazios ($3\langle M \rangle$) e círculos (M_3) são valores previamente calculados a partir de simulações de MD clássica por Claverie *et al.* (CLAVERIE *et al.*, 2021). Os gráficos 3D inseridos mostram a evolução com a temperatura do módulo de Young direcional conforme calculado neste estudo a partir de uma abordagem quasi-estática.

de uma abordagem quase-estática. Os valores calculados do módulo de compressibilidade isotérmico K^T (linha contínua) e adiabático K^S (linha tracejada) na faixa de temperatura de 0-1250 K. Já a expansão térmica e a variação do volume é apresentada na Figura 24 com valores previamente calculados a partir de simulações de MD clássica novamente reportados, esses diferem significativamente dos presentes. Com base na discussão acima, esperamos que os resultados presentes constituam uma previsão mais confiável dos efeitos térmicos nessa estrutura.

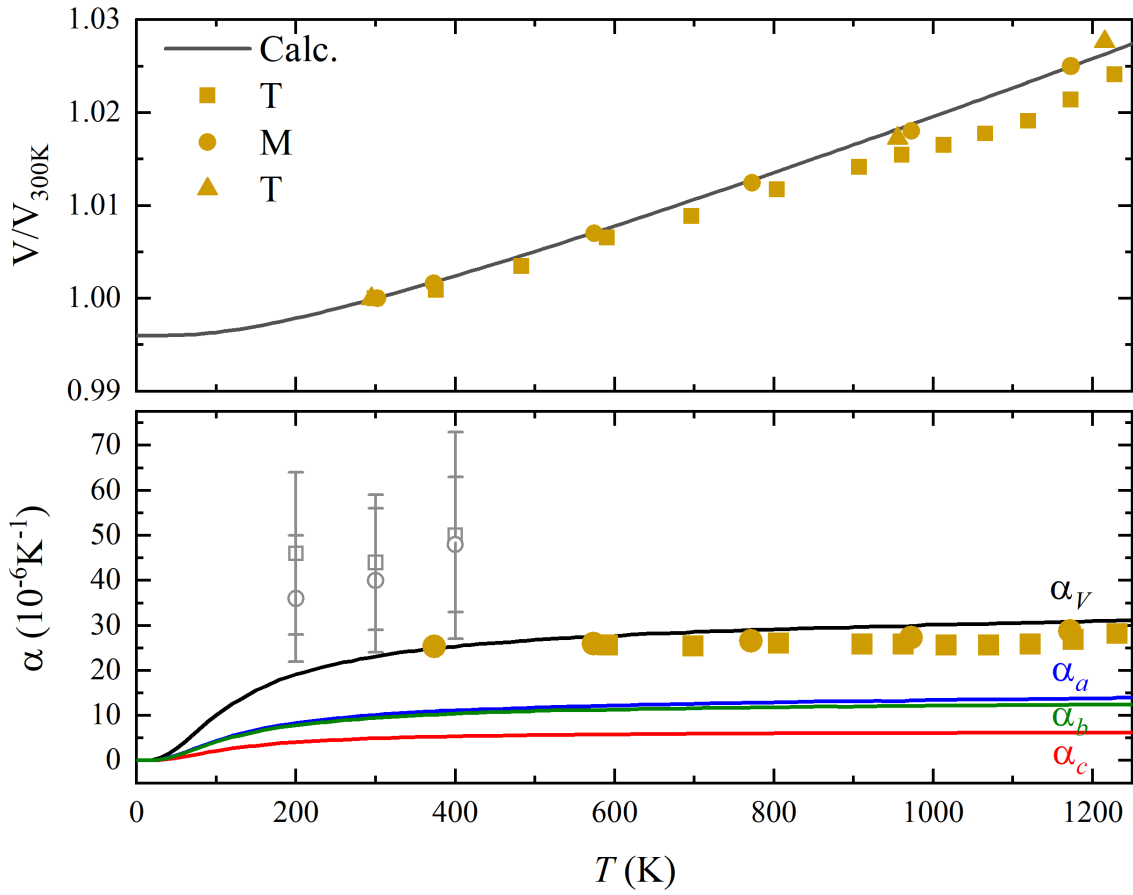


Figura 24 – Paineil superior: Dependência do volume com a temperatura do C_3S . Os valores calculados (linha preta) são comparados com experimentos (quadrados e círculos amarelos cheios para estruturas triclínica e monoclínica, respectivamente, por Viani *et al.*, (VIANI; ARTIOLI; BELLOTTO, 1998) triângulos amarelos cheios para uma estrutura triclínica por Bigaré *et al.* (BIGARÉ *et al.*, 1967)). Paineil inferior: Coeficiente de expansão térmica volumétrica do C_3S . Símbolos de experimentos e simulações em MD clássica (os mesmos apresentados na 23). Os coeficientes de expansão térmica linear calculados também são reportados (α_V é a expansão volumétrica e α_a , α_b e α_c a expansão dos parâmetros de rede).

4.4 Conclusão

Foi conduzido um estudo com base na teoria do funcional da densidade (DFT) das propriedades estruturais, energéticas, dinâmicas de rede e mecânicas dos principais constituintes de óxidos do clínquer de cimento Portland: C_3S (Alita, $3CaO \cdot SiO_2$), C_2S (Belita, $2CaO \cdot SiO_2$), C_3A (Aluminato de Cálcio, $3CaO \cdot Al_2O_3$) e C_4AF (Aluminoferrita de Cálcio, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$). A precisão do conjunto computacional adotado foi avaliada com base em muitos dados experimentais, incluindo parâmetros estruturais, estabilidade de fase, espectros Raman e módulo de compressibilidade.

Foi dedicada atenção especial à avaliação da estabilidade dinâmica e mecânica de cinco formas polimórficas do constituinte mais abundante do cimento, o C_3S . Demonstrou-

se como os espectros Raman são sensíveis às sutis diferenças estruturais entre as cinco fases. Apenas os dois polimorfos energeticamente mais estáveis (T_1 e M_1) são ambos dinamicamente e mecanicamente estáveis em escala atômica.

A resposta mecânica dos constituintes foi avaliada por meio do cálculo do tensor elástico de quarta ordem completo, permitindo uma caracterização anisotrópica completa em termos de diferentes indicadores mecânicos (módulos de compressibilidade, de Young e de cisalhamento, razão de Poisson, compressibilidade linear). Além disso, a estabilidade mecânica foi avaliada por meio dos critérios de Born: a pressão zero, essas condições são satisfeitas por todos os modelos estruturais, exceto o M_3 , que mostra uma clara instabilidade mecânica a tensões de cisalhamento. O efeito da pressão sobre a estabilidade mecânica também foi investigado, revelando um amolecimento linear de um autovalor de cisalhamento do tensor elástico da fase M_1 , com uma transição prevista para um regime mecanicamente instável acima de 12,6 GPa.

Por fim, a análise da resposta mecânica do C_3S foi estendida para temperaturas finitas usando uma aproximação quase-harmônica e quase-estática. O coeficiente de expansão térmica, os módulos de compressibilidade isotérmica (K^T) e adiabática (K^S), bem como a dependência da temperatura do tensor elástico e das propriedades relacionadas, foram previstos até 1200 K.

5 A fase hidratada do cimento C-S-H

5.1 Introdução

A fase C-S-H (silicato de cálcio hidratado) é a principal responsável pelas propriedades mecânicas e de durabilidade do cimento Portland. Senso assim, as propriedades químicas e estruturais dessa fase são fundamentais para a compreensão do comportamento desses materiais em situações reais, por influenciarem diretamente a resistência e a durabilidade do concreto. Algumas informações básicas e algumas equações de hidratação já foram apresentadas na seção 3.1.(MEHTA; MONTEIRO, 2013) Este capítulo aborda a investigação detalhada da fase C-S-H, utilizando métodos teóricos para elucidar suas características fundamentais.

Uma série de propriedades macroscópicas afetam as propriedades do cimento, advindas do C-S-H, como porosidade, que influencia na permeabilidade do concreto, bem como sua distribuição e o tamanho dos poros são parâmetros críticos para resistência do material ao ataque de substâncias agressivas, como sulfatos e cloretos. A capacidade de absorver e reter água afeta significativamente as propriedades de endurecimento e a durabilidade do concreto. Além das características mecânicas é também importante lembrar da estabilidade dimensional do C-S-H é crucial para a manutenção da integridade estrutural já que mudanças de volume devido à secagem, hidratação, fases secundárias e variações de temperatura podem causar fissuras e falhas estruturais. A fase C-S-H é formada durante a hidratação do cimento Portland, quando os silicatos de cálcio presentes no clínquer reagem com a água. Este processo resulta em uma estrutura complexa, e esta é responsável pela resistência das estruturas criadas com cimento/concreto. A compreensão detalhada dos mecanismos de formação, a estrutura atômica e molecular, bem como as interações químicas dentro da fase C-S-H, são cruciais para o desenvolvimento de cimentos com propriedades otimizadas.(MEHTA; MONTEIRO, 2013)

Assim notamos que o C-S-H possui inúmeras questões que podem ser abordadas, dada a complexidade que ocorre quando há a hidratação do cimento. Contudo, pensando em cálculos computacionais em sólidos, especialmente quando lidamos com DFT, é imediato pensar em cálculos periódicos, todavia a estrutura do C-S-H é uma estrutura amorfa. Devido a isso muitos cálculos apresentados utilizados para caracterizar são realizados utilizando a dinâmica molecular, onde milhares de átomos podem ser simulados.(PELLENQ et al., 2009; CYGAN; GREATHOUSE; KALINICHEV, 2021; SARKAR; MITRA, 2021b) Esse tipo de estratégia, porém, não é viável para a aplicação da DFT, que em geral está restrita a centenas de átomos.(VIDMER; SCLAUZERO; PASQUARELLO, 2014; DHARMAWARDHANA; MISRA; CHING, 2018) Assim, trabalhos envolvendo DFT usam

minerais que compartilham semelhantes ligações com o C-S-H como é o caso da Tobermorita e Jennita, sendo a primeira (tobermorita) uma das mais estudadas.([VIDMER; SCLAUZERO; PASQUARELLO, 2014](#))

Uma estratégia similar buscando calcular propriedades semelhantes ao capítulo 4 foi utilizada, todavia a natureza mais complexa do C-S-H trouxeram inúmeros desafios, que serão descritos ao decorrer desse capítulo.

5.2 Modelo Computacional

O programa CRYSTAL23 ([ERBA et al., 2023](#)) também foi adotado nesse caso. As mesmas funções gaussianas utilizadas para os cálculos anteriores foram utilizadas aqui com o acréscimo do átomo de hidrogênio. Os átomos de Ca, Si, Al, Fe, O e H são descritos por contrações de GTFs primitivas 8(s)6511(sp)21(d), ([VALENZANO et al., 2006](#)) 8(s)6311(sp)1(d), ([PASCALE et al., 2005](#)) 8(s)621(sp)1(d), ([MONTANARI et al., 2006](#)) 8(s)6411(sp)41(d), ([VALERIO et al., 1995](#)), 8(s)411(sp)1(d), ([ERBA et al., 2015d](#)) e 2(s)1(p) respectivamente. Aqui também o funcional de troca-correlação PBE da família GGA foi adotado ([PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996](#)), contudo também utilizada a dispersão de Grimme (D3), assim serão nomeado PBE-D3.([ERBA et al., 2023](#)) Os limiares para a truncação das séries infinitas de Coulomb e troca são configurados para os valores padrão em todos os cálculos. O espaço recíproco é amostrado em uma malha de Monkhorst-Pack com fator de redução definido como 2 para C-S-H, o que corresponde a uma amostragem sobre 8 pontos-k independentes dentro da primeira zona de Brillouin. A convergência em energia do procedimento SCF é definida para o valor rigoroso de 10^{-10} hartree para cálculos dinâmicos de rede harmônicos. As intensidades Raman relativas dos picos são calculadas analiticamente por meio de uma abordagem Hartree-Fock/Kohn-Sham perturbada acoplada (CPHF/KS) ([MASCHIO et al., 2013a](#); [MASCHIO et al., 2013b](#)) e assim como no caso anterior e para a representação dos espectros os valores de FWHM foram 8 cm^{-1} para os espectros independentes e 20 cm^{-1} para a combinação de espectros.

Como mencionado anteriormente a estrutura C-S-H é muito complexa, dessa forma alguns compromissos devem ser feitos. O primeiro escolher um mineral que se pudesse oferecer uma descrição suficiente para ser comparado ao C-S-H real. Para tal, aqui foi decidido usar a tobermorita. Como mencionado na seção 3.4, em DFT os dois conjuntos de funções mais usados são PW e GTOs, as PW têm inúmeras vantagens para o estado sólido e geralmente a literatura está repleta de cálculos feitos em PW para estudar esses materiais cimentícios. Aqui usamos GTOs (programa CRYSTAL), que embora não tão eficientes, trazem maior informações sobre a localidade do sistema (ligações químicas), sendo assim mais indicada para os estudos vibracionais e de intensidade. Entretanto,

insistir no uso de GTOs torna o desafio de encontrar um modelo apropriado bastante complexo, especialmente porque após a avaliação inicial (otimização de geometria), as caracterizações sejam elas mecânicas ou dinâmicas exigem maior tempo computacional.

Na tentativa de mitigar esse problema uma aposta foi feita na utilização do menor modelo encontrado (modelo idealizado) e de maior simetria, esse modelo foi encontrado graças ao trabalho de [Richardson \(2014\)](#) que consiste em tobermorita com grupo espacial $C2/c$, com 18 átomos independentes. Todavia, é importante lembrar que muitos dados cristalográficos de minerais não trazem as informações das posições de átomos muito leves como o hidrogênio, assim, esse modelo padece desse problema, ele apenas indica quais oxigênios estão relacionados as águas. Ainda existe um segundo problema, que também é muito comum em minerais complexos que é a disposição de ocupação atômica fracionária. A regra canônica para a resolução desse problema seria a criação de uma supercélula e se necessário executar uma busca de configurações possíveis, contudo, isso iria se opor a busca por um modelo eficiente para a simulação desse material, assim aqui foi utilizada uma versão modificada daquela empregada para o caso da ferrita no capítulo 4.

A figura 25 traz o modelo “original” com grupo espacial $C2/c$ e 18 átomos que possui um cálcio com ocupação fracionária de $1/2$, e o que foi realmente utilizado nesse trabalho o $P2_1/c$ contendo os hidrogênios e com um total de 45 átomos independentes (que geram 160 por simetria).

A mudança de simetria nesse caso não diminui o número de operadores de simetria (4 operadores), porém como o programa CRYSTAL realiza os cálculos na primitiva, e inúmeras modificações da estrutura podiam ser necessárias, manter o mesmo número de átomos e coordenadas facilita esse trabalho.

Os modelos utilizados apresentam diferentes razões Ca/Si (Figuras 25 e 26). A razão Ca/Si pode ser reduzida substituindo-se Si por Al. No entanto, embora essa substituição afete a razão, ela não altera fundamentalmente o tipo de sítio, uma vez que envolve apenas a troca de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ por $[\text{AlO}_4]^{4-}$. Os modelos testados neste estudo e suas fórmulas químicas pré-otimização, todos com grupo espacial $P2_1/c$, incluem: tobermorita com Ca/Si=0,83 e 160 átomos, fórmula química $\text{Ca}_{20}\text{Si}_{24}\text{O}_{68} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$; Ca/Si=1,00 com 154 átomos, fórmula química $\text{Ca}_{22}\text{Si}_{20}\text{O}_{62} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$; Ca/Si=1,10 com 152 átomos, fórmula química $\text{Ca}_{22}\text{Si}_{20}\text{O}_{62} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$; Ca/Si=1,38 com 156 átomos, fórmula química $\text{Ca}_{22}\text{Si}_{16}\text{O}_{54} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. A mudança na estequiometria foi cuidadosamente observada para evitar a criação de estruturas carregadas que poderiam dificultar a convergência, e a quantidade de água “inicial” na estrutura foi mantida.

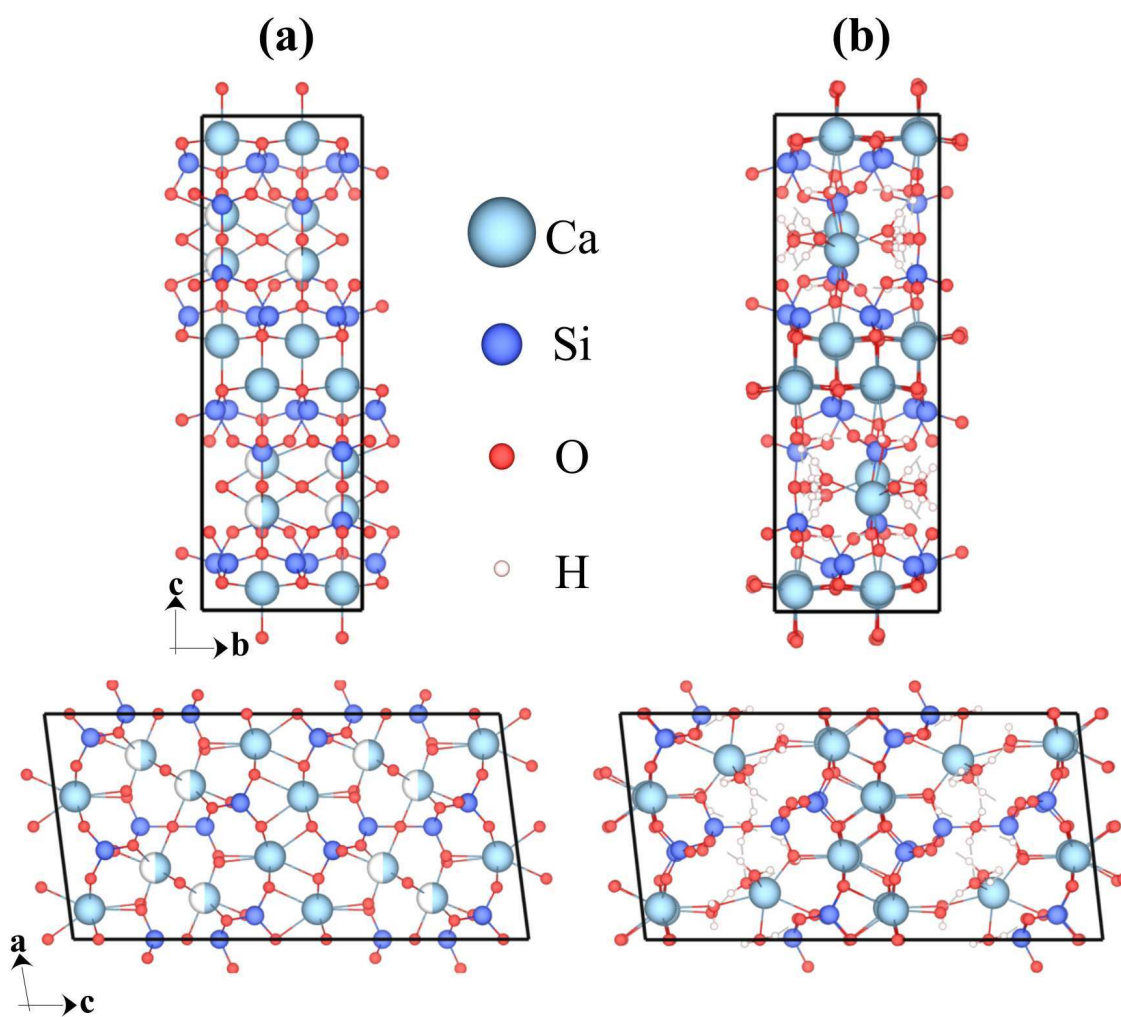


Figura 25 – Modelo da tobermorita (a) modelo $C2/c$ apresentado por Richardson (2014) (b) modelo $P2_1/c$ utilizado nesse trabalho otimizado em PBE-D3.

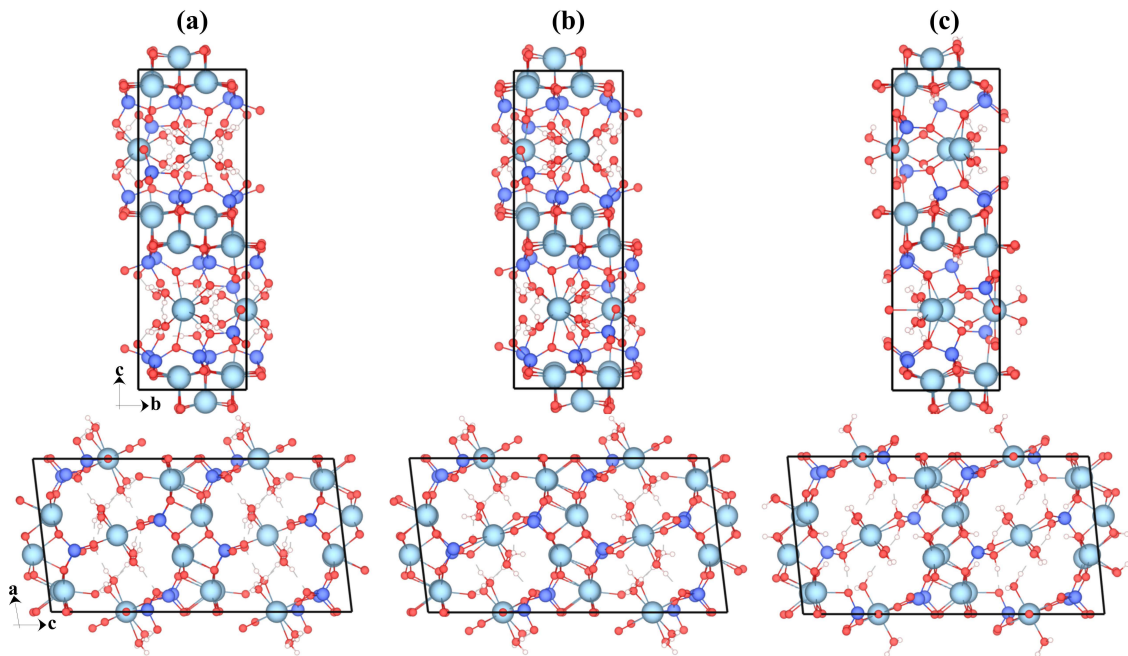


Figura 26 – Modelo com maior proporção Ca/Si (a) modelo $P2_1/c$ para Ca/Si=1.00 (b) modelo $P2_1/c$ para Ca/Si=1.10 e (c) modelo $P2_1/c$ para Ca/Si=1.38. Todos Otimizados em nível PBE-D3.

5.3 Resultados Estruturais, Vibracionais e Mecânicos

A otimização das estruturas apresentou desafios significativos, principalmente devido às posições dos átomos de hidrogênio, exigindo múltiplos cálculos a partir de diferentes pontos de partida para alcançar o mínimo global. Além disso, tentativas de aumentar a razão Ca/Si para melhor simular o C-S-H experimental introduziram várias dificuldades. Por exemplo, para a razão 1,38, durante o processo de otimização, observou-se a dissociação espontânea da maioria das moléculas de água, levando à formação de ligações hidroxilas na estrutura. Apenas quatro das dezesseis moléculas de água da fórmula química inicial foram preservadas.

Analisando os parâmetros de rede, foi possível observar variações nas dimensões das células unitárias dos compostos com diferentes razões Ca/Si. Para a estrutura com Ca/Si = 0,83, os parâmetros de rede são $a = 11.1368 \text{ \AA}$, $b = 7.3403 \text{ \AA}$, $c = 22.1204 \text{ \AA}$ e $\beta = 94.9940^\circ$. Esses valores indicam uma estrutura relativamente alongada ao longo do eixo c e um ângulo β ligeiramente maior que 90° , sugerindo uma leve distorção da célula unitária. Com o aumento da razão Ca/Si para 1,00, os parâmetros de rede sofrem pequenas alterações: $a = 11.0637 \text{ \AA}$, $b = 7.2847 \text{ \AA}$, $c = 21.5903 \text{ \AA}$ e $\beta = 96.8008^\circ$. A ligeira diminuição ($<0,8\%$) nos parâmetros a e b e a diminuição de $2,4\%$ no valor de c , juntamente com o aumento de $1,9\%$ no ângulo β , indicam uma compactação da estrutura ao longo do eixo c e uma maior distorção angular. Na estrutura com Ca/Si = 1,10, o parâmetro a diminuiu quase na mesma proporção que para Ca/Si = 1,00, atingindo $11.0600 \text{ \AA}$, com quase nenhuma modificação do parâmetro b , que se manteve em $7.3281 \text{ \AA}$, e com $c = 21.3198 \text{ \AA}$ e $\beta = 96.9509^\circ$, apresentando variações de $-3,4\%$ e $2,1\%$, respectivamente. Finalmente, para a estrutura com Ca/Si = 1,38, observa-se um ligeiro aumento no parâmetro a para $11.1853 \text{ \AA}$ e uma diminuição nos parâmetros b e c para $7.1187 \text{ \AA}$ e $21.2900 \text{ \AA}$, respectivamente. O ângulo β é 95.6921° , mostrando uma distorção semelhante à observada em Ca/Si = 1,10 para o parâmetro c , mas com um arranjo mais compacto. Esses valores indicam uma maior compactação da estrutura em todas as direções, especialmente ao longo do eixo c , e um ângulo β que sugere uma distorção angular significativa, possivelmente relacionada a uma grande mudança na distribuição iônica dentro da estrutura.

Essas variações nos parâmetros de rede refletem como a razão Ca/Si afeta a estrutura cristalina, influenciando diretamente as propriedades físicas e químicas do material. Este impacto pode ser prontamente observado com uma simples análise da densidade de carga. Cargas atômicas são uma das ferramentas mais populares para analisar a densidade eletrônica. A partição da densidade eletrônica total em contribuições atômicas é inerentemente arbitrária e pode ser realizada através de várias estratégias. Essas estratégias geralmente são categorizadas em duas classes: aquelas baseadas diretamente na densidade

eletrônica e aquelas baseadas na representação dos orbitais moleculares. Essa influência nas cargas são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Carga atômica da rede (q) em e/bohr^3 como calculados por Mulliken e Hirshfeld-I dos átomos independentes do C-S-H em nível PBE. Os valores máximos e mínimos para cada elemento foram reportados.

		Hirshfeld-I		Mulliken	
Ca/Si		Min	Max	Min	Max
0.83	Ca	1.783	1.797	1.611	1.665
	Si	2.584	2.671	1.675	1.768
	O	-1.505	-1.298	-1.161	-0.930
	O _w	-0.971	-0.902	-0.694	-0.717
	H _w	0.401	0.430	0.312	0.354
1.00	Ca	1.745	1.806	1.604	1.665
	Si	2.557	2.672	1.668	1.771
	O	-1.521	-1.306	-1.190	-0.929
	O _w	-0.987	-0.867	-0.728	-0.656
	H _w	0.384	0.437	0.293	0.339
	O _{OH}	-1.263	-1.114	-1.048	-0.876
	H _{OH}	0.476	0.476	0.389	0.389
1.10	Ca	1.741	1.782	1.593	1.659
	Si	2.445	2.532	1.653	1.766
	O	-1.489	-1.253	-1.200	-0.926
	O _w	-0.984	-0.878	-0.745	-0.690
	H _w	0.352	0.422	0.259	0.345
1.38	Ca	1.714	1.783	1.587	1.647
	Si	2.396	2.463	1.656	1.751
	O	-1.456	-1.060	-1.177	-1.040
	O _w	-0.956	-0.956	-0.728	-0.728
	H _w	0.386	0.404	0.297	0.310
	O _{OH}	-1.195	-1.038	-0.997	-0.866
	H _{OH}	0.393	0.454	0.246	0.309

Como pode-se observar na Tabela 3, com o aumento da razão Ca/Si, na maioria dos casos, ocorre uma diminuição na localização das cargas. No geral, o método Hirshfeld-I mostrou uma estrutura mais iônica, enquanto o método de Mulliken apresentou cargas mais deslocalizadas, embora suas tendências sejam praticamente as mesmas. A única discrepância significativa foi observada para o átomo de oxigênio, onde no método de Mulliken houve uma variação de aproximadamente 6% na localização das cargas, indo

de $\text{Ca/Si} = 0,83$ para $\text{Ca/Si} = 1,38$. É importante notar que diferenciamos dois tipos de átomos de oxigênio e hidrogênio com os subscritos OH e w , correspondendo a hidroxilas e moléculas de água, respectivamente. No geral, a análise das cargas atômicas fornece *insights* valiosos sobre as características eletrônicas do C-S-H. As tendências observadas destacam a relação entre a razão Ca/Si e as espécies de oxigênio na determinação da distribuição de carga e, conseqüentemente, das propriedades desse material importante.

Foram realizadas cálculos de frequência para todas as estruturas, e dentre elas, apenas a estrutura com $\text{Ca/Si} = 1,38$ apresentou uma frequência imaginária com autovalor de $-20,3 \text{ cm}^{-1}$. Portanto, apenas essa estrutura foi considerada dinamicamente instável (não representando um mínimo global). No entanto, devido ao pequeno valor do autovalor, decidiu-se incluí-la na avaliação, dada sua relevância na análise dos espectros Raman.

A Figura 27 mostra os espectros calculados e experimentais para a tobermorita (modelo da Figura 25b com $\text{Ca/Si} = 0,83$). É evidente que há uma excelente correspondência entre as características dos picos. O leve deslocamento para o azul observado pode ser atribuído a uma subestimação do volume calculado em comparação com a estrutura inicial, em cerca de 3,4%, ao utilizar o método PBE-D3.

Antes de trazer uma descrição geral é importante introduzir algumas nomenclaturas adotadas na análise de espectros desses materiais. Elas são as espécies Q , que nada mais são que espécies tetraédricas de silício, tal nomenclatura é também bastante utilizada em vidros, e usualmente são utilizadas em técnicas como Raman, Ressonância Magnética Nuclear (NMR) de ^{29}Si , NMR de ^{17}O e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) de $1s$ de oxigênio. Essas espécies são interessantes para quantificar o grau de “polimerização” desse silício já que cada espécie possui um número diferente de átomos de oxigênio ponte (OPs, *moieties* Si-O-Si), assim será Q^n , onde n representa o número de OPs do tetraedro. A abundância das espécies Q^n afetam fortemente as propriedades químicas e físicas, fornecessem assinaturas confiáveis dentro dos espectros Raman. (NESBITT et al., 2021)

Conforme ilustrado na Figura 27, o pico em torno de 628 cm^{-1} é atribuído às espécies Q^3 , enquanto o pico em 674 cm^{-1} corresponde às espécies Q^2 , ambos associados às vibrações de flexão simétrica das ligações Si-O-Si. A largura da banda referente ao Q^2 é frequentemente relacionada ao grau de “polimerização” da estrutura. (ORTABOY et al., 2017) Embora o modelo de Tobermorita seja amplamente reconhecido como um dos pontos de partida mais confiáveis para a simulação do C-S-H, (DUQUE-REDONDO; BONNAUD; MANZANO, 2022) ele permanece um sistema altamente “polimerizado”, sem a presença das espécies Q^0 e Q^1 encontradas no C-S-H, conforme discutido por Ortabay et al. (ORTABOY et al., 2017) na comparação de diferentes razões Ca/Si em amostras de C-S-H. Essa distinção torna-se particularmente evidente ao examinar os espectros superior e inferior na

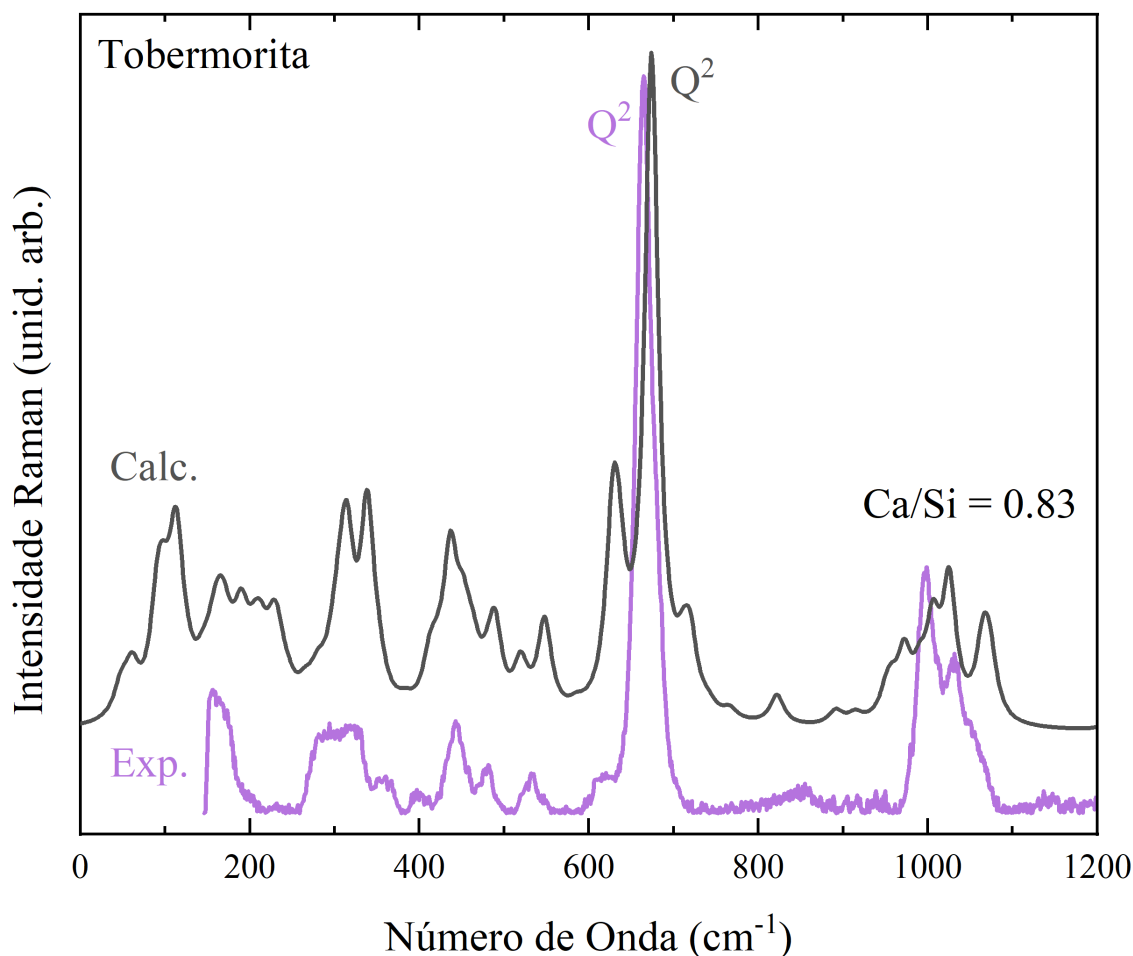


Figura 27 – Comparação do espectro Raman da Tobermorita ($\text{Ca/Si}=0.83$) calculado em nível PBE-D3 com o experimental dados do projeto RRUFF.(LAFUENTE et al., 2015)

Figura 29, que apresentam dados experimentais para a Tobermorita(LAFUENTE et al., 2015) e o C-S-H,(ORTABOY et al., 2017) respectivamente. As diferenças, especialmente em relação ao pico associado às espécies Q^1 , são claramente perceptíveis. Adicionalmente, é importante destacar que as vibrações da água permeiam todo o espectro, tornando difícil a dissociação dessas vibrações dos picos principais relacionados à estrutura do silicato de cálcio. Portanto, para uma descrição precisa do movimento complexo nesses materiais, conforme mencionado anteriormente, todas as ferramentas necessárias para produzir uma animação dessas vibrações foram fornecidas no material suplementar. Para comprovar essa diferença, os dois espectros experimentais utilizados nessa seção para tobermorita e C-S-H, são colocados na Figura 28.

A análise utilizando esses marcadores Q para observar o impacto do aumento de Ca/Si , ainda chamado de diminuição do grau de “polimerização”, pode também ser observado via infravermelho (IR), na região $800\text{--}825\text{ cm}^{-1}$, contudo as bandas em IR são menos definidas, sendo assim nesse trabalho foi priorizado o uso do Raman.(YU et al., 1999; BERNARD; YAN; LOTHENBACH, 2021)

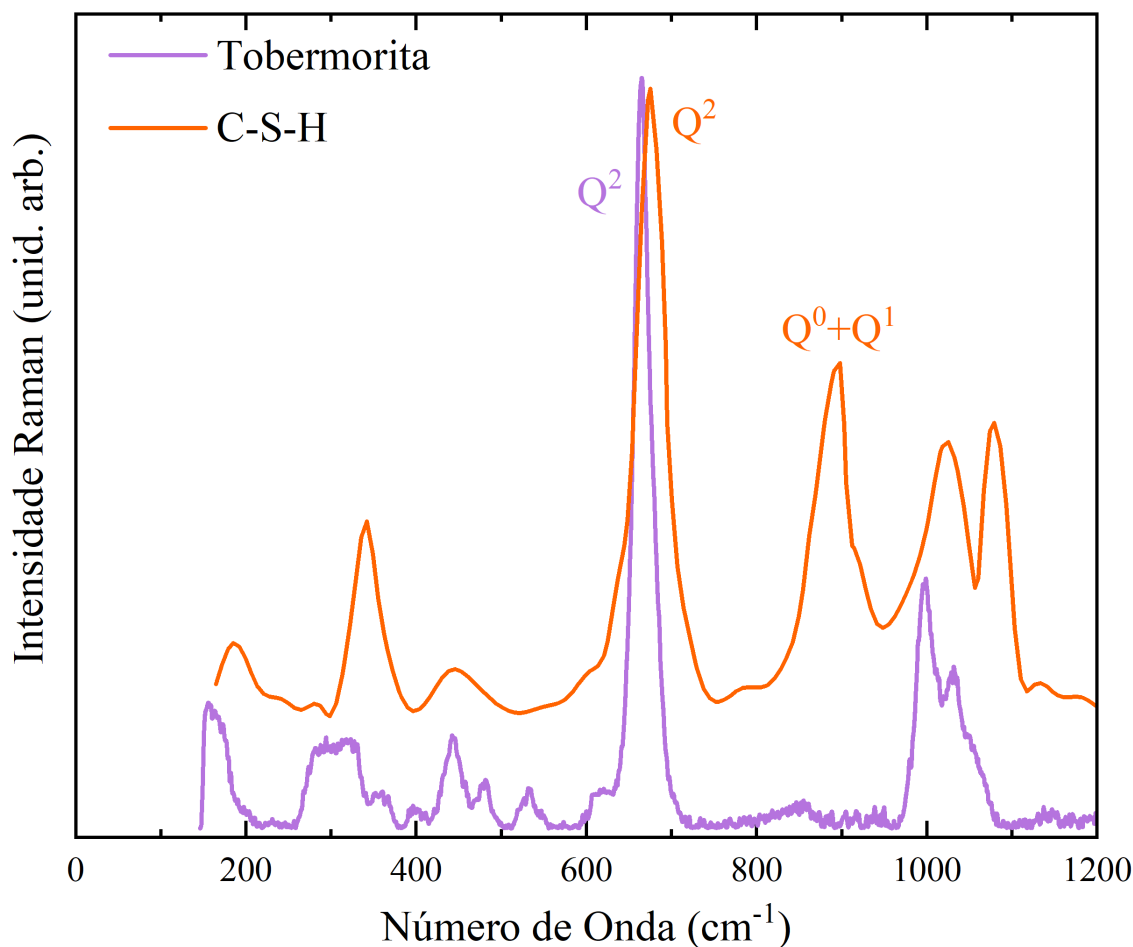


Figura 28 – Comparação dos espectros Raman experimentais Tobermorita (LAFUENTE et al., 2015) e C-S-H (ORTABOY et al., 2017)

De modo geral, da parte inferior à superior, os espectros na Figura 29 mostram um deslocamento gradual nas posições e intensidades dos picos à medida que a razão Ca/Si aumenta. Não é necessário dizer que os modos vibracionais do C-S-H são sensíveis à composição de Ca/Si, e as alterações nas características espectrais provavelmente refletem variações no ambiente local dos átomos dentro da estrutura do C-S-H. O espectro que mais se assemelha ao experimental é o da Tobermorita com Ca/Si=0.83, conforme discutido na Figura 27. No entanto, ao aumentar a proporção para Ca/Si=1.00, com a adição de dois átomos de hidrogênio para compensar as cargas e manter a neutralidade da célula, uma característica importante surge: o pico em torno de 880 cm^{-1} relacionado ao estiramento simétrico das espécies Q^1 , que apresenta uma notável concordância com o valor experimental (observar linhas guias). Contudo, observa-se que o pico principal na região das espécies Q^2 se divide em dois. Isso ocorre porque a intensidade e a posição da flexão das espécies Q^1 se elevam ao mesmo nível das espécies Q^2 para este sistema. Essa flexão, quase na mesma posição observada para Ca/Si=1.00, também aparece nos outros casos (1.10 e 1.38), porém apenas como uma “deformação” no perfil. No caso de Ca/Si=1.10, o estiramento simétrico das espécies Q^1 aparece menos intenso do que em

Ca/Si=1.00, desviando-se notavelmente do perfil apresentado pelo C-S-H experimental. Finalmente, o espectro de Ca/Si=1.38 apresenta um pico em torno de 764 cm^{-1} , atribuído a uma espécie Q^0 formada devido à remoção massiva de átomos simétricos para aumentar as proporções de Ca/Si.

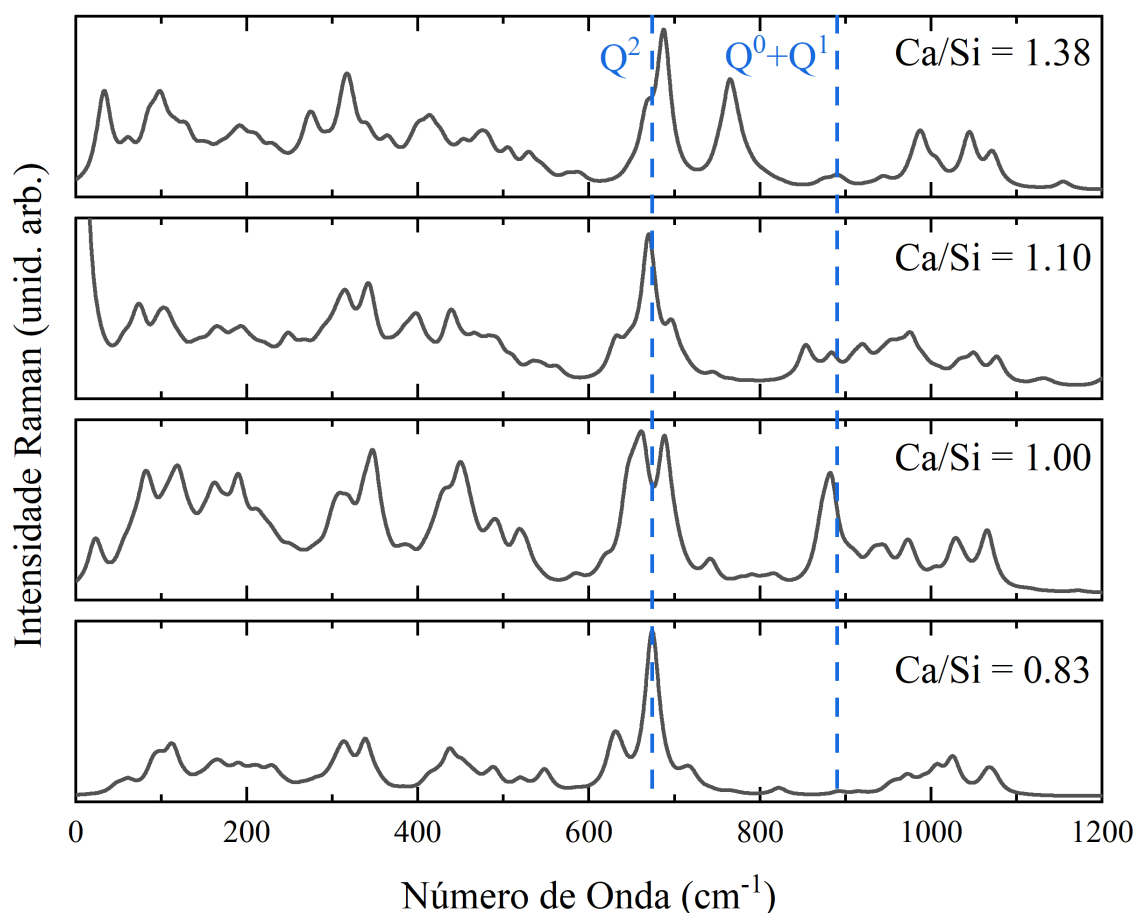


Figura 29 – Comparação dos espectros Raman calculados com diversas proporções de Ca/Si de PBE-D3. A linha tracejada azul serve como um guia visual e seguem as posições das bandas principais de C-S-H (ORTABOY et al., 2017).

Seguindo a linha da combinação de espectros como já visto na Figura 19 na seção 4.3.3, aqui uma combinação foi feita de uma forma diferente, já que diferente do caso precedente onde se tinha a composição experimental exata de cada componente, aqui não se tem essa proporção. Assim, aqui foi usada uma técnica conhecida como Regressão de Espectro Composto (CSR) é uma técnica estatística utilizada para decompor um espectro complexo em uma combinação linear de espectros componentes mais simples e conhecidos. (BREITMAN; RUIZ-MORENO; PÉREZ-PUEYO, 2003; GUNARATHNE et al., 2022; KIRSCHBAUM et al., 2023; NYTKA et al., 2024) Esta técnica envolve o ajuste de um modelo linear ao espectro complexo (nesse caso o experimental), onde os parâmetros do modelo representam as contribuições de cada espectro componente (nesse caso espectros calculados em nível DFT com diferentes proporções de Ca/Si). E Nesse

caso pode ser representado pela equação 5.1:

$$S_{\text{complexo}} = \sum_{i=1}^n c_i S_i \quad (5.1)$$

Onde S_{complexo} é o espectro complexo reconstruído (composto), S_i são os espectros componentes (calculados) e c_i são os coeficientes que representam as contribuições de cada componente. O objetivo da CSR é encontrar os valores ótimos de c_i que minimizem a diferença entre o espectro experimental e o espectro reconstruído com base na combinação linear dos espectros componentes. Essas combinações geram um espectro “sintético” (composto) que se aproxima das características vibracionais do sistema complexo, nesse caso o espectro experimental do C-S-H. A necessidade dessa abordagem surge da dificuldade inerente em replicar as propriedades únicas de um material amorfo usando modelos restritos pela simetria.

A faixa escolhida para avaliação do perfil espectral foi confinado a 500-1000 cm^{-1} , considerada zona mais importante para as características Tobermorita/C-S-H. Todos os quatro espectros proporções Ca/Si 0.83 a 1.38 foram utilizados, todavia os coeficientes calculados considerados ótimos foram, Ca/Si=0.83 21%, Ca/Si=1.00 42%, Ca/Si=1.10 37% e Ca/Si=1.38 0%, logo as proporções Ca/Si=1.00 e Ca/Si=1.10 contribuem com quase 80% do espectro sintético, enquanto o componente Ca/Si=0.83 moderada e a proporção Ca/Si=1.38 possui uma contribuição negligenciável. O valor de R^2 de 0,7359 mostra que o modelo explica uma parte substancial do espectro experimental, indicando um ajuste razoável. Além disso, o Erro Quadrático Médio (RMSE) e o Erro Médio Absoluto (MAE) são relativamente baixos, 0.122 e 0.094 respectivamente, sugerindo que as previsões do modelo são, boas. O alto coeficiente de correlação de Pearson, de 0,8683, confirma a relação positiva entre o espectro “sintético” e experimental.

Na Figura 30, em uma simples análise visual observa-se que o espectro "sintético" captura mais características do espectro experimental do C-S-H que qualquer um dos espectros individuais apresentados na Figura 29. No entanto, há uma discrepância na região das vibrações de estiramento do Si–O–Si em torno de 960 cm^{-1} . Essa abordagem não convencional é interessante para associar um pico específico ou uma característica espectral às características estruturais únicas do sistema amorfo C-S-H.

Para a parte elástica para o caso Ca/Si=0.83 *bulk modulus* de 70.99 GPa, módulo de cisalhamento de 35.80 GPa, modulo de Young de 91.95 GPa e coeficiente de Poisson de 0.284, valores congruentes com aqueles encontrados na literatura.(MANZANO et al., 2007; SHAHSAVARI; PELLENQ; ULM, 2011) Avaliando a estabilidade de Born esse material

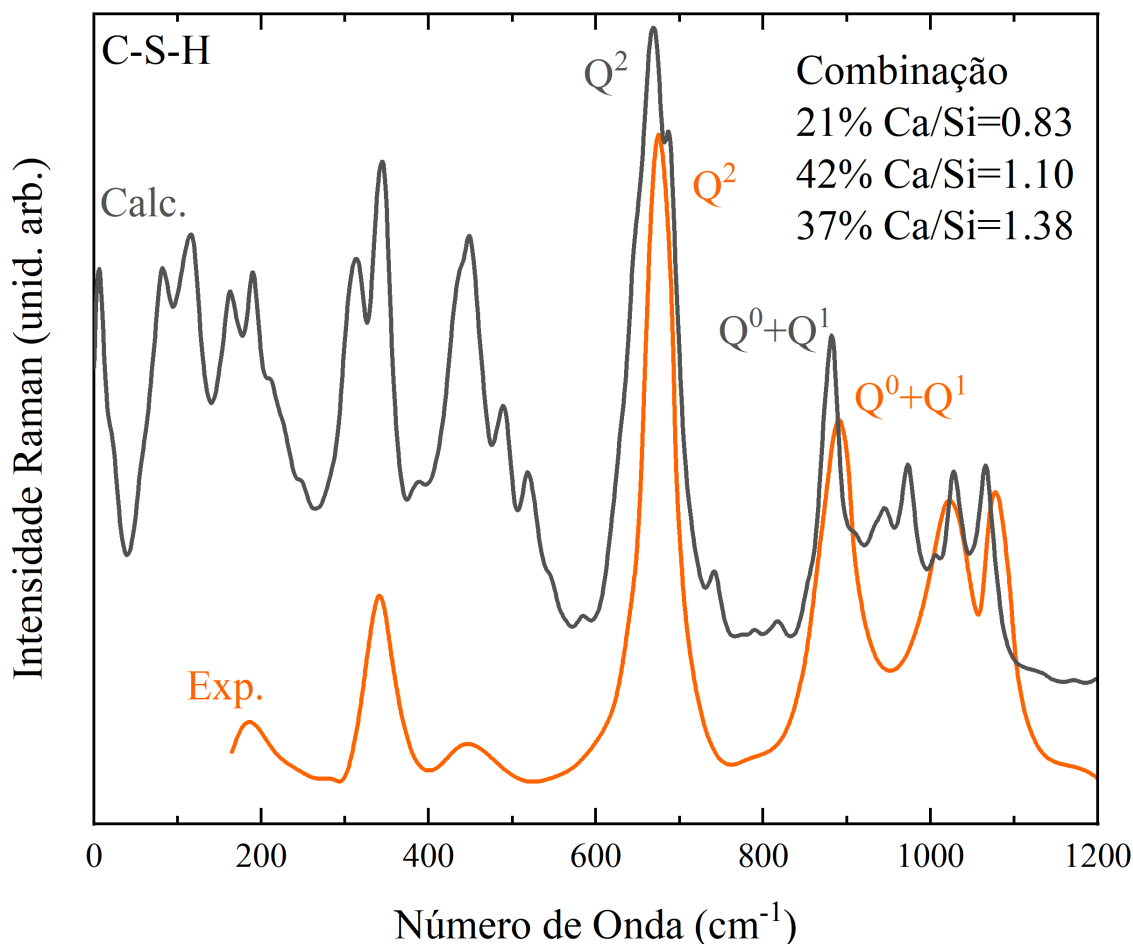


Figura 30 – Comparação dos espectros Raman individuais calculados em nível PBE-D3 com o experimental C-S-H (ORTABOY et al., 2017).

também mostrou-se estável, assim os modelos escolhidos podem ser considerados podem ser considerados estáveis mecanicamente e dinamicamente.

As maiores disparidades, certamente são consequência da imposição simetria, sem a qual, tais cálculos necessitariam de tempo de máquina muito maior, pois seria necessário tratar o sistema como $P1$. O que limitaria a análise de muitas propriedades mecânicas e dinâmicas.

5.4 Conclusão e Perspectivas

A otimização das estruturas de C-S-H apresentou desafios significativos, especialmente na determinação das posições dos átomos de hidrogênio, o que exigiu múltiplos cálculos a partir de diferentes pontos iniciais para alcançar o mínimo global. As tentativas de aumentar a razão Ca/Si para melhor reproduzir o C-S-H experimental encontraram dificuldades, como a dissociação espontânea de moléculas de água e a formação de ligações

hidroxila dentro da estrutura ($\text{Ca/Si}=1.38$).

Os resultados indicaram que três das quatro razões avaliadas ($\text{Ca/Si}=0.83$, $\text{Ca/Si}=1.00$ e $\text{Ca/Si}=1.10$) estavam livres de frequências imaginárias, sugerindo estabilidade dinâmica. Embora a estrutura com $\text{Ca/Si}=1.38$ não represente um mínimo de energia, ela foi comparada com os valores experimentais devido à sua relevância para a análise do espectro Raman. A comparação entre os espectros Raman calculados e experimentais para a tobermorita ($\text{Ca/Si}=0.83$) revelou uma excelente correspondência, com um leve desvio para o azul atribuído à subestimação de 3,4% do volume calculado pelo método PBE-D3.

O uso das espécies Q , que estão ligadas ao grau de “polimerização” do silício, juntamente com a análise dos espectros Raman, proporcionou uma compreensão mais profunda das características espectrais dos materiais C-S-H. Apesar das limitações impostas pela simetria, que afetaram a intensidade relativa e as posições dos picos, os modelos utilizados foram capazes de replicar muitos dos dados experimentais, demonstrando seu potencial para uso preditivo em outras propriedades. Técnicas vibracionais, como o Raman, mostraram-se ferramentas valiosas na análise de materiais cimentícios.

Com o avanço computacional e o emprego crescente de placas gráficas (GPUs) em cálculos de materiais, bem como a melhoria contínua dos algoritmos de cálculo para otimização nessas arquiteturas, espera-se que este tópico possa ser revisitado sem a necessidade de imposição de simetria. Modelos mais realistas, contendo centenas de átomos e abordando estudos de porosidade e molhabilidade, poderão ser calculados, aproximando ainda mais os dados teóricos dos dados experimentais. Além disso, a integração de técnicas de inteligência artificial (IA) com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) promete revolucionar essa área, permitindo a predição eficiente de propriedades materiais complexos e a análise de sistemas em escalas de tempo e espaço anteriormente inacessíveis.

Referências

- ABDELGADER, H. S. et al. *10 - Cement kiln dust*. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2022. 451-479 p. (Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering). ISBN 978-0-12-824050-2. Citado 2 vezes nas páginas [8](#) e [19](#).
- ABDUL-WAHAB, S. A. et al. An overview of alternative raw materials used in cement and clinker manufacturing. *International Journal of Sustainable Engineering*, v. 14, n. 4, p. 743–760, 2021. Citado na página [22](#).
- ALCHAGIROV, A. B. et al. Energy and pressure versus volume: Equations of state motivated by the stabilized jellium model. *Phys. Rev. B*, v. 63, p. 224115, 2001. Citado na página [32](#).
- ANTUNES, M. et al. Alternative clinker technologies for reducing carbon emissions in cement industry: A critical review. *Materials*, MDPI, v. 15, n. 1, p. 209, 2021. Citado na página [22](#).
- ARETXABALETA, X. M.; ETXEBARRIA, I.; MANZANO, H. Electronic and elastic properties of brownmillerite. *Mater. Res. Express*, IOP Publishing, v. 7, n. 1, p. 015516, 2020. Citado 3 vezes nas páginas [10](#), [44](#) e [57](#).
- ARETXABALETA, X. M. et al. A potential c-s-h nucleation mechanism: atomistic simulations of the portlandite to c-s-h transformation. *Cem. Concr. Res.*, v. 162, p. 106965, 2022. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas [17](#) e [35](#).
- ASTERIS, P. G. et al. Predicting concrete compressive strength using hybrid ensembling of surrogate machine learning models. *Cem. Concr. Res.*, v. 145, p. 106449, 2021. ISSN 0008-8846. Citado na página [17](#).
- BAIMA, J. et al. Thermodynamics and phonon dispersion of pyrope and grossular silicate garnets from ab initio simulations. *Phys. Chem. Minerals*, v. 43, p. 137–149, 2016. Citado na página [49](#).
- BARRON, T. H. K.; KLEIN, M. L. Second-order elastic constants of a solid under stress. *Proc. Phys. Soc.*, IOP Publishing, v. 85, n. 3, p. 523, 1965. Citado 2 vezes nas páginas [58](#) e [59](#).
- BATHE, K.-J. *Finite element procedures*. [S.l.]: Prentice Hall, 2006. Citado na página [23](#).
- BEDNARSKI, L.; HOWIACKI, T.; SIEŃKO, R. Clinker storage silos: Validation of dynamic performance through measurements and finite element simulation. *Structures*, v. 62, p. 106161, 2024. ISSN 2352-0124. Citado 2 vezes nas páginas [8](#) e [24](#).
- BERNARD, E.; YAN, Y.; LOTHENBACH, B. Effective cation exchange capacity of calcium silicate hydrates (c-s-h). *Cement and Concrete Research*, v. 143, p. 106393, 2021. ISSN 0008-8846. Citado na página [72](#).
- BIGARÉ, M. et al. Polymorphism of tricalcium silicate and its solid solutions. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 50, n. 11, p. 609–619, 1967. Citado 2 vezes nas páginas [11](#) e [62](#).

- BIRCH, F. Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. Rev.*, v. 71, p. 809–824, 1947. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 41.
- BIRCH, F. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline nacl at high pressures and 300°k. *J. Geophys. Res.*, v. 83, n. B3, p. 1257–1268, 1978. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 41.
- BLACK, L. et al. In situ raman analysis of hydrating c3a and c4af pastes in presence and absence of sulphate. *Adv. Appl. Ceram.*, v. 105, n. 4, p. 209–216, 2006. Citado 4 vezes nas páginas 9, 50, 51 e 54.
- BORN, M.; HUANG, K. *Dynamical Theory Of Crystal Lattices*. [S.l.]: Clarendon press, 1954. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 59.
- BREITMAN, M.; RUIZ-MORENO, S.; PÉREZ-PUEYO, R. Study of raman spectra of pigment mixtures. *J. Cult. Herit.*, v. 4, p. 314–316, 2003. ISSN 1296-2074. Lases in the Conservation of Artworks - LACONA IV. Citado na página 74.
- BUFFO-LACARRIÈRE, L. et al. Multiphasic finite element modeling of concrete hydration. *Cem. Concr. Res.*, v. 37, n. 2, p. 131–138, 2007. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 24.
- BULTINCK, P. et al. Critical analysis and extension of the Hirshfeld atoms in molecules. *J. Chem. Phys.*, v. 126, n. 14, p. 144111, 2007. Citado na página 47.
- CAMINO, B. et al. Crystalpytools: a python infrastructure for the crystal code. *Comput. Phys. Commun.*, v. 292, p. 108853, 2023. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 58.
- CAPELLE, K. A bird’s-eye view of density-functional theory. *eprint arXiv:cond-mat/0211443*, 2002. Citado na página 27.
- CARTERET, C. et al. *J. Chem. Phys.*, v. 138, p. 014201, 2013. Citado na página 41.
- CHITEZ, A. S.; JEFFERSON, A. D. Porosity development in a thermo-hygral finite element model for cementitious materials. *Cem. Concr. Res.*, v. 78, p. 216–233, 2015. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 24.
- CHOUDHARY, K. et al. The joint automated repository for various integrated simulations (jarvis) for data-driven materials design. *npj computational materials*, Nature Publishing Group UK London, v. 6, n. 1, p. 173, 2020. Citado na página 18.
- CIVALLERI, B. et al. Hartree-fock geometry optimisation of periodic systems with the crystal code. *Chem. Phys. Lett.*, v. 348, p. 131–138, 2001. Citado na página 41.
- CLAVERIE, J. et al. Assessment of mechanical, thermal properties and crystal shapes of monoclinic tricalcium silicate from atomistic simulations. *Cem. Concr. Res.*, v. 140, p. 106269, 2021. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 61.
- COHEN, R. E.; GÜLSEREN, O.; HEMLEY, R. J. Accuracy of equation-of-state formulations. *Am. Mineral.*, v. 85, p. 338–344, 2000. Citado na página 32.
- COLVILLE, A. A.; GELLER, S. The crystal structure of brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$. *Acta Cryst. B*, v. 27, n. 12, p. 2311–2315, 1971. Citado na página 43.

COURTIAL, M. et al. Polymorphism of tricalcium silicate in portland cement: A fast visual identification of structure and superstructure. *Powder Diffraction*, Cambridge University Press, v. 18, n. 1, p. 7–15, 2003. Citado na página 48.

CYGAN, R. T.; GREATHOUSE, J. A.; KALINICHEV, A. G. Advances in Clayff Molecular Simulation of Layered and Nanoporous Materials and Their Aqueous Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 125, n. 32, p. 17573–17589, 2021. ISSN 1932-7447. Citado na página 64.

De la Torre, A. G. et al. Crystal structure of low magnesium-content alite: Application to rietveld quantitative phase analysis. *Cem. Concr. Res.*, v. 38, n. 11, p. 1261–1269, 2008. ISSN 0008-8846. Citado 3 vezes nas páginas 8, 40 e 44.

DESMARAIS, J. K.; FRENZA, A. D.; ERBA, A. Efficient calculation of derivatives of integrals in a basis of non-separable gaussians. *J. Chem. Phys.*, v. 158, n. 15, 2023. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 50.

DHARMAWARDHANA, C. C.; MISRA, A.; CHING, W.-Y. Theoretical investigation of C-(A)-S-H(I) cement hydrates. *Construction and Building Materials*, v. 184, p. 536–548, 2018. ISSN 0950-0618. Citado na página 64.

DING, G. et al. Recipe for single-pair-weyl-points phonons carrying the same chiral charges. *Phys. Rev. B*, v. 108, p. L020302, 2023. Citado na página 49.

DING, G. et al. Exotic topological phonon modes in semiconductors: Symmetry analysis and first-principles calculations for representative examples. *Phys. Rev. B*, v. 108, n. 7, p. 075201, 2023. Citado na página 49.

DOLL, K. Analytical stress tensor and pressure calculations with the crystal code. *Mol. Phys.*, v. 108, n. 3-4, p. 223–227, 2010. Citado na página 41.

DOVESI, R. et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with crystal. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, v. 8, p. e1360, 2018. Citado na página 14.

DRONSKOWSKI, R.; FRENKING, G. Foreword. *Journal of Computational Chemistry*, v. 29, n. 13, p. 2039–2043, 2008. Citado na página 14.

DUNSTETTER, F.; NOIRFONTAINE, M.-N. de; COURTIAL, M. Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of portland cement clinker: 1. structural data: Review and unified analysis. *Cem. Concr. Res.*, v. 36, n. 1, p. 39–53, 2006. ISSN 0008-8846. Citado na página 48.

DUQUE-REDONDO, E.; BONNAUD, P. A.; MANZANO, H. A comprehensive review of c-s-h empirical and computational models, their applications, and practical aspects. *Cement and Concrete Research*, v. 156, p. 106784, 2022. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 71.

DVOŘÁK, K. et al. Synthesis of m1 and m3 alite polymorphs and accuracy of their quantification. *Cem. Concr. Res.*, v. 163, p. 107016, 2023. ISSN 0008-8846. Citado na página 48.

ELBAZ, Y.; FURMAN, D.; TOROKER, M. C. Modeling diffusion in functional materials: From density functional theory to artificial intelligence. *Advanced Functional Materials*, v. 30, n. 18, p. 1900778, 2020. Citado na página 18.

ERBA, A. On combining temperature and pressure effects on structural properties of crystals with standard ab initio techniques. *J. Chem. Phys.*, v. 141, p. 124115, 2014. Citado na página 34.

ERBA, A. et al. Large scale condensed matter dft simulations: Performance and capabilities of the CRYSTAL code. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 13, p. 5019–5027, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 42.

ERBA, A. et al. Nuclear-relaxed elastic and piezoelectric constants of materials: Computational aspects of two quantum-mechanical approaches. *J. Comput. Chem.*, v. 38, p. 257–264, 2017. Citado na página 41.

ERBA, A. et al. Crystal23: A program for computational solid state physics and chemistry. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 19, n. 20, p. 6891–6932, 2023. Citado 4 vezes nas páginas 14, 40, 42 e 65.

ERBA, A. et al. The vibration properties of the (n,0) boron nitride nanotubes from ab initio quantum chemical simulations. *J. Chem. Phys.*, v. 138, p. 054906, 2013. Citado na página 33.

ERBA, A. et al. Accurate dynamical structure factors from ab initio lattice dynamics: The case of crystalline silicon. *J. Comput. Chem.*, v. 34, p. 346, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 41.

ERBA, A. et al. High pressure elastic properties of minerals from ab initio simulations: The case of pyrope, grossular and andradite silicate garnets. *J. Chem. Phys.*, v. 140, p. 124703, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 32, 33 e 41.

ERBA, A. et al. Elastic properties of six silicate garnet end-members from accurate ab initio simulations. *Phys. Chem. Miner.*, v. 41, p. 151–160, 2014. Citado na página 33.

ERBA, A. et al. Structural and elastic anisotropy of crystals at high pressure and temperature from quantum-mechanical methods: The case of Mg_2SiO_4 forsterite. *J. Chem. Phys.*, v. 142, p. 204502, 2015. Citado na página 34.

ERBA, A. et al. Assessing thermochemical properties of materials through ab initio quantum-mechanical methods: The case of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 17, p. 11670–11677, 2015. Citado na página 34.

ERBA, A. et al. Anharmonic thermal oscillations of the electron momentum distribution in lithium fluoride. *Phys. Rev. Lett.*, v. 115, p. 117402, 2015. Citado na página 34.

ERBA, A. et al. Structural and Elastic Anisotropy of Crystals at High Pressures and Temperatures from Quantum Mechanical Methods: The Case of Mg_2SiO_4 Forsterite. *J. Chem. Phys.*, v. 142, n. 20, p. 204502, 2015. ISSN 0021-9606. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 65.

ERBA, A. et al. On how differently the quasi-harmonic approximation works for two isostructural crystals: Thermal properties of mgo and cao. *J. Chem. Phys.*, v. 142, p. 044114, 2015. Citado na página 34.

FERNANDES, W. V. et al. Incorporation of minor constituents into portland cement tricalcium silicate: Bond valence assessment of the alite m1 polymorph crystal structure using synchrotron xrp data. *Cem. Concr. Res.*, v. 136, p. 106125, 2020. ISSN 0008-8846. Citado na página 48.

GALMARINI, S.; BOWEN, P. Atomistic simulation of the adsorption of calcium and hydroxyl ions onto portlandite surfaces — towards crystal growth mechanisms. *Cem. Concr. Res.*, v. 81, p. 16–23, 2016. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 26.

GANGNANT, A. et al. Modeling of the quasibrittle fracture of concrete at meso-scale: Effect of classes of aggregates on global and local behavior. *Cem. Concr. Res.*, v. 89, p. 35–44, 2016. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 24.

GATTI, C.; MACCHI, P. *Modern Charge-Density Analysis*. first. Dordrecht ; New York: [s.n.], 2012. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 30.

GIANNOZZI, P. et al. Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Phys. Rev. B*, v. 43, n. 9, p. 7231, 1991. Citado na página 49.

GIORLA, A. B.; DUNANT, C. F. Microstructural effects in the simulation of creep of concrete. *Cem. Concr. Res.*, v. 105, p. 44–53, 2018. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 24.

GONZE, X.; RIGNANESE, G.-M.; CARACAS, R. First-principle studies of the lattice dynamics of crystals, and related properties. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*, v. 220, n. 5-6, p. 458–472, 2005. Citado na página 49.

GRONDIN, F.; MATAALLAH, M. How to consider the interfacial transition zones in the finite element modelling of concrete? *Cem. Concr. Res.*, v. 58, p. 67–75, 2014. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 24.

GUNARATHNE, R. et al. Ftir spectral analysis combined with chemometrics in evaluation of composite mixtures of coconut testa flour and wheat flour. *J. Food Meas. Charact.*, v. 16, n. 3, p. 1796–1806, 2022. Citado na página 74.

HAN, T. et al. Deep learning to predict the hydration and performance of fly ash-containing cementitious binders. *Cem. Concr. Res.*, v. 165, p. 107093, 2023. ISSN 0008-8846. Citado na página 17.

HAO, Z.; LU, C.; LI, Z. Highly accurate and automatic semantic segmentation of multiple cracks in engineered cementitious composites (ecc) under dual pre-modification deep-learning strategy. *Cem. Concr. Res.*, v. 165, p. 107066, 2023. ISSN 0008-8846. Citado na página 17.

HASANZADEH, B.; LIU, F.; SUN, F. Monitoring hydration of uhpc and conventional paste by quantitative analysis on raman patterns. *Construction and Building Materials*, v. 114, p. 208–214, 2016. ISSN 0950-0618. Citado 3 vezes nas páginas 9, 54 e 56.

HIRANO, Y. Crystal structure and hydration of belite. *Ceram. Trans.*, v. 40, p. 19–25, 1994. Citado 3 vezes nas páginas 8, 39 e 44.

HONORIO, T.; GUERRA, P.; BOURDOT, A. Molecular simulation of the structure and elastic properties of ettringite and monosulfoaluminate. *Cem. Concr. Res.*, v. 135, p. 106126, 2020. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 26.

HOSSEINZADEH, M.; DEHESTANI, M.; SAMADVAND, H. A comprehensive quantitative bottom-up analysis of fiber-reinforced recycled-aggregate concrete behavior. *Scientific Reports*, v. 13, n. 1, p. 4502, 2023. Citado na página 18.

IMJAI, T. et al. A new equation to predict the shear strength of recycled aggregate concrete z push-off specimens. *Cem. Concr. Res.*, v. 169, p. 107181, 2023. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 24.

JENSEN, F. *Introduction to computational chemistry*. [S.l.]: John wiley & sons, 2017. Citado 4 vezes nas páginas 25, 26, 27 e 29.

KARKI, B. B.; ACKLAND, G. J.; CRAIN, J. Elastic instabilities in crystals from ab initio stress - strain relations. *J. Phys.: Cond. Matter*, v. 9, n. 41, p. 8579, 1997. Citado na página 33.

KARKI, B. B.; ACKLAND, G. J.; CRAIN, J. Elastic instabilities in crystals from ab initio stress-strain relations. *J. Condens. Matter Phys.*, IOP Publishing, v. 9, n. 41, p. 8579, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 59.

KARKI, B. B.; STIXRUDE, L.; WENTZCOVITCH, R. M. High-pressure elastic properties of major materials of earth's mantle from first principles. *Rev. Geophys.*, v. 39, p. 507–534, 2001. Citado na página 33.

KIRSCHBAUM, C. et al. Establishing carbon-carbon double bond position and configuration in unsaturated fatty acids by gas-phase infrared spectroscopy. *Chem. Sci.*, v. 14, p. 2518–2527, 2023. Citado na página 74.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. 2nd.. ed. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. ISBN 978-3-527-30372-4. Citado na página 27.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, v. 140, p. A1133–A1138, 1965. Citado na página 29.

KUBICKI, J. D. (Ed.). *Molecular Modeling of Geochemical Reactions: An Introduction*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2016. ISBN 978-1-118-84520-2. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 30.

KUCZMA, M.; WILMANSKI, K. *Computer Methods in Mechanics: Lectures of the CMM 2009 00*. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. v. 1. ISBN 978-3-642-05240-8. Citado na página 18.

Kunhi Mohamed, A. et al. An atomistic building block description of c-s-h - towards a realistic c-s-h model. *Cem. Concr. Res.*, v. 107, p. 221–235, 2018. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 35.

LAFUENTE, B. et al. The power of databases: the rruff project. *Highlights in mineralogical crystallography*, De Gruyter, Berlin, v. 1, p. 25, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 11, 72 e 73.

LI, C. zhi; SONG, X. bin. Mesoscale modeling of chloride transport in unsaturated concrete based on voronoi tessellation. *Cem. Concr. Res.*, v. 161, p. 106932, 2022. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 24.

- LI, Z. et al. High-pressure in-situ x-ray diffraction and raman spectroscopy of $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ brownmillerite. *High Press. Res.*, v. 39, n. 1, p. 92–105, 2019. Citado 3 vezes nas páginas 10, 56 e 57.
- LIN, J. et al. Microstructure of graphene oxide–silica-reinforced opc composites: Image-based characterization and nano-identification through deep learning. *Cem. Concr. Res.*, v. 154, p. 106737, 2022. ISSN 0008-8846. Citado na página 17.
- LL'INETS, A. M.; MALINOVSKII, Y. A.; NEVSKII, N. N. Crystal structure of the rhombohedral modification of tricalcium silicate Ca_3SiO_5 . In: . [S.l.: s.n.], 1985. v. 20, p. 191. Citado 3 vezes nas páginas 8, 40 e 44.
- LUDWIG, H.-M.; ZHANG, W. Research review of cement clinker chemistry. *Cement and Concrete Research*, v. 78, p. 24–37, 2015. ISSN 0008-8846. Citado na página 22.
- MACK-VERGARA, Y. L.; JOHN, V. M. Life Cycle Water Inventory in Concrete Production - A Review. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 122, p. 227–250, jul. 2017. ISSN 0921-3449. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 22.
- MAHMOUD, A. et al. Pressure effect on elastic anisotropy of crystals from ab initio simulations: The case of silicate garnets. *J. Chem. Phys.*, v. 140, p. 234703, 2014. Citado na página 33.
- MAI, N. L. et al. Elastic and thermodynamic properties of the major clinker phases of portland cement: Insights from first principles calculations. *Constr. Build. Mater.*, v. 287, p. 122873, 2021. ISSN 0950-0618. Citado 4 vezes nas páginas 10, 44, 56 e 57.
- MAKI, I.; GOTO, K. Factors influencing the phase constitution of alite in portland cement clinker. *Cem. Concr. Res.*, v. 12, n. 3, p. 301–308, 1982. ISSN 0008-8846. Citado na página 48.
- MANZANO, H.; DOLADO, J.; AYUELA, A. Elastic properties of the main species present in portland cement pastes. *Acta Mater.*, v. 57, n. 5, p. 1666–1674, 2009. ISSN 1359-6454. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 57.
- MANZANO, H. et al. Mechanical properties of crystalline calcium-silicate-hydrates: comparison with cementitious c-s-h gels. *physica status solidi (a)*, v. 204, n. 6, p. 1775–1780, 2007. Citado na página 75.
- MARTINEZ-RAMIREZ, S.; FERNANDEZ-CARRASCO, L. Raman spectroscopy: Applycation to cementitious systems. Nova Science Publishers, 2010. Citado na página 50.
- MASCHIO, L. et al. Ab initio analytical Raman intensities for periodic systems through a coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method in an atomic orbital basis. II. Validation and comparison with experiments. *J. Chem. Phys.*, v. 139, p. 164102, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 65.
- MASCHIO, L. et al. Comment on “ab initio analytical infrared intensities for periodic systems through a coupled perturbed hartree-fock/kohn-sham method” [j. chem. phys. 137, 204113 (2012)]. *J. Chem. Phys.*, v. 139, p. 167101, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 65.

- MASOERO, E. Mesoscale Mechanisms of Cement Hydration: BNG Model and Particle Simulations. In: ANDREONI, W.; YIP, S. (Ed.). *Handbook of Materials Modeling: Applications: Current and Emerging Materials*. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 1–21. ISBN 978-3-319-50257-1. Citado na página 14.
- MAUL, J. et al. A quantum-mechanical investigation of oxygen vacancies and copper doping in the orthorhombic CaSnO_3 perovskite. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 20, p. 20970–20980, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 47.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*. 4th ed. edição. ed. New York: McGraw-Hill Professional Publishing, 2013. ISBN 978-0-07-179787-0. Citado 3 vezes nas páginas 15, 18 e 64.
- MISHRA, R. K. et al. Force field for calcium sulfate minerals to predict structural, hydration, and interfacial properties. *Cem. Concr. Res.*, v. 139, p. 106262, 2021. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 26.
- MISHRA, R. K. et al. cemff: A force field database for cementitious materials including validations, applications and opportunities. *Cem. Concr. Res.*, v. 102, p. 68–89, 2017. ISSN 0008-8846. Citado 3 vezes nas páginas 17, 26 e 47.
- MOHAČEK-GROŠEV, V.; ĐUROKOVIĆ, M.; MAKSIMOVIĆ, A. Combining raman spectroscopy, dft calculations, and atomic force microscopy in the study of clinker materials. *Materials*, v. 14, n. 13, 2021. ISSN 1996-1944. Citado na página 50.
- MONDAL, P.; JEFFERY, J. W. The crystal structure of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. *Acta Cryst. B*, v. 31, n. 3, p. 689–697, 1975. Citado 4 vezes nas páginas 8, 39, 44 e 47.
- MONTANARI, B. et al. Influence of the exchange-correlation functional in all-electron calculations of the vibrational frequencies of corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). *Int. J. Quantum Chem.*, v. 106, n. 7, p. 1703–1714, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 65.
- MOON, J. et al. Elastic properties of tricalcium aluminate from high-pressure experiments and first-principles calculations. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 95, n. 9, p. 2972–2978, 2012. Citado 5 vezes nas páginas 9, 10, 47, 48 e 57.
- MORGON, N. H.; COUTINHO, K. (Ed.). *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. 2nd.. ed. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2007. ISBN 9788588325876. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 29.
- MOUHAT, F.; COUDERT, F.-X. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Physical review B*, APS, v. 90, n. 22, p. 224104, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 59.
- MUMME, W. Crystal structure of tricalcium silicate from a portland cement clinker and its application to quantitative xrd analysis. *Neues Jahrb. Mineral.*, v. 4, p. 145–160, 1995. Citado 3 vezes nas páginas 8, 40 e 44.
- MURNAGHAN, F. D. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, v. 30, p. 244, 1944. Citado na página 32.
- NESBITT, H. W. et al. Spectral resolution and raman q_3 and q_2 cross sections in 40 mol *Chemical Geology*, v. 562, p. 120040, 2021. ISSN 0009-2541. Citado na página 71.

- NEUGEBAUER, J.; HICKEL, T. Density functional theory in materials science. *WIREs Computational Molecular Science*, v. 3, n. 5, p. 438–448, 2013. ISSN 1759-0884. Citado na página 14.
- nEZ, J. I. et al. Hydration and carbonation of monoclinic c2s and c3s studied by raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.*, v. 38, n. 1, p. 61–67, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 9, 50 e 52.
- NOIRFONTAINE, M. N. de et al. Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of portland cement clinker: 2. modelling alite for rietveld analysis, an industrial challenge. *Cem. Concr. Res.*, v. 36, n. 1, p. 54–64, 2006. ISSN 0008-8846. Citado 4 vezes nas páginas 8, 38, 40 e 44.
- NOIRFONTAINE, M. N. de et al. Tricalcium silicate ca_3siO_5 superstructure analysis: A route towards the structure of the m1 polymorph. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*, v. 227, n. 2, p. 102–112, 2012. Citado 5 vezes nas páginas 8, 40, 44, 48 e 49.
- NYE, J. F. *Physical properties of crystals*. Oxford: Oxford University Press, 1957. Citado na página 33.
- NYTKA, M. et al. Cyclic ion mobility of isomeric new psychoactive substances employing characteristic arrival time distribution profiles and adduct separation. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, v. 35, n. 8, p. 1733–1742, 2024. Citado na página 74.
- ORLANDO, R. et al. On the full exploitation of symmetry in periodic (as well as molecular) self-consistent-field ab initio calculations. *J. Chem. Phys.*, v. 141, p. 104108, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 47.
- ORTABOY, S. et al. Effects of CO_2 and temperature on the structure and chemistry of c-(a)-s-h investigated by raman spectroscopy. *RSC Adv.*, v. 7, p. 48925–48933, 2017. Citado 6 vezes nas páginas 11, 71, 72, 73, 74 e 76.
- PARLINSKI, K.; LI, Z. Q.; KAWAZOE, Y. First-principles determination of the soft mode in cubic ZrO_2 . *Phys. Rev. Lett.*, v. 78, p. 4063–4066, May 1997. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 41.
- PASCALE, F. et al. The calculation of the vibrational frequencies of the crystalline compounds and its implementation in the crystal code. *J. Comp. Chem.*, v. 25, p. 888–897, 2004. Citado na página 41.
- PASCALE, F. et al. Vibration frequencies of $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ pyrope. an ab initio study with the crystal code. *J. Phys. Chem. B*, v. 109, n. 13, p. 6146–6152, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 65.
- PAVLU, T. The Utilization of Recycled Materials for Concrete and Cement Production- A Review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 442, p. 012014, 2018. ISSN 1757-899X. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 22.
- PELLENQ, R. J.-M. et al. A realistic molecular model of cement hydrates. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 106, n. 38, p. 16102–16107, 2009. Citado na página 64.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 3865, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 65.

- PEŠKOVÁ, Š.; MACHOVIČ, V.; PROCHÁZKA, P. Raman spectroscopy structural study of fired concrete. *Ceram. - Silik.*, v. 55, n. 4, p. 410–417, 2011. Citado na página 50.
- PISANI, C. *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*. first. Berlin ; New York: [s.n.], 1996. Citado 3 vezes nas páginas 27, 30 e 31.
- PISANI, C.; DOVESI, R.; ROETTI, C. *Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems*. first. Berlin ; New York: [s.n.], 1988. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 31.
- POIRIER, J.-P.; TARANTOLA, A. A logarithmic equation of state. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v. 109, p. 1 – 8, 1998. Citado na página 32.
- QI, C.; SPAGNOLI, D.; FOURIE, A. Structural, electronic, and mechanical properties of calcium aluminate cements: Insight from first-principles theory. *Constr. Build. Mater.*, v. 264, p. 120259, 2020. ISSN 0950-0618. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 57.
- RAMARAJ, S. G. et al. Electronic, elastic properties and thermal conductivity of the major clinker phases of portland cement: Insights from first-principles calculations. *Vacuum*, v. 215, p. 112340, 2023. ISSN 0042-207X. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 57.
- REDHAMMER, G. J. et al. Structural variations in the brownmillerite series $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_5$: Single-crystal x-ray diffraction at 25 °C and high-temperature x-ray powder diffraction ($25\text{ °C} \leq t \leq 1000\text{ °C}$). *Am. Min.*, v. 89, n. 2-3, p. 405–420, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 8, 39 e 44.
- REGO, J. H. da S. et al. Carbon dioxide uptake by brazilian cement-based materials. *Applied Sciences*, v. 13, n. 18, 2023. ISSN 2076-3417. Citado 3 vezes nas páginas 8, 15 e 22.
- REMY, C.; ANDRAULT, D.; MADON, M. High-temperature, high-pressure x-ray investigation of dicalcium silicate. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 80, n. 4, p. 851 – 860, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 57.
- RICHARDSON, I. G. Model structures for C-(A)-S-H(I). *Acta Crystallographica Section B*, v. 70, n. 6, p. 903–923, 2014. Citado 3 vezes nas páginas 11, 66 e 67.
- SARKAR, P. K.; MITRA, N. Molecular level study of uni/multi-axial deformation response of tobermorite 11 Å: A force field comparison study. *Cem. Concr. Res.*, v. 145, p. 106451, 2021. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 26.
- SARKAR, P. K.; MITRA, N. Molecular level study of uni/multi-axial deformation response of tobermorite 11 Å: A force field comparison study. *Cement and Concrete Research*, v. 145, p. 106451, 2021. ISSN 0008-8846. Citado na página 64.
- SCHLEDER, G. R. et al. From DFT to machine learning: recent approaches to materials science—a review. *Journal of Physics: Materials*, v. 2, n. 3, p. 032001, 2019. ISSN 2515-7639. Citado na página 14.
- SCHOLTZOVÁ, E.; TUNEGA, D.; SPEZIALE, S. Mechanical properties of ettringite and thaumasite—dft and experimental study. *Cem. Concr. Res.*, v. 77, p. 9–15, 2015. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 35.

- SHAFEI, B.; ALIPOUR, A.; SHINOZUKA, M. Prediction of corrosion initiation in reinforced concrete members subjected to environmental stressors: A finite-element framework. *Cem. Concr. Res.*, v. 42, n. 2, p. 365–376, 2012. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 24.
- SHAHSAVARI, R.; PELLENQ, R. J.-M.; ULM, F.-J. Empirical force fields for complex hydrated calcio-silicate layered materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 13, p. 1002–1011, 2011. Citado na página 75.
- SHEIATI, S. et al. Cementitious phase quantification using deep learning. *Cem. Concr. Res.*, v. 172, p. 107231, 2023. ISSN 0008-8846. Citado na página 17.
- SHOLL, D.; STECKEL, J. A. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. 1st.. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons Inc., 2009. ISBN 978-0-470-37317-0. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 29.
- SHUAI, J. et al. Unveiling the strong coulomb interaction effect on electronic structures and mechanical properties of c_{4af} . *J. Am. Ceram. Soc.*, n/a, n. n/a, p. 1–13, 2023. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 57.
- SINGH, V. et al. Recent trends in computational tools and data-driven modeling for advanced materials. *Mater. Adv.*, v. 3, p. 4069–4087, 2022. Citado na página 18.
- SNIC. *SNIC - Sindicato Nacional da Indústria do Cimento*. 2024. Disponível em: <<http://snic.org.br/numeros-industria.php>>. Citado na página 15.
- SOUZA, I.; MARTINS, J. L. Metric tensor as the dynamical variable for variable-cell-shape molecular dynamics. *Phys. Rev. B*, v. 55, p. 8733–8742, 1997. Citado na página 41.
- SVENUM, I.-H. et al. Structure, hydration, and chloride ingress in c-s-h: Insight from dft calculations. *Cem. Concr. Res.*, v. 129, p. 105965, 2020. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 35.
- TAO, Y. et al. Comprehending the occupying preference of manganese substitution in crystalline cement clinker phases: A theoretical study. *Cement and Concrete Research*, v. 109, p. 19–29, 2018. ISSN 0008-8846. Citado 3 vezes nas páginas 8, 35 e 36.
- TARARUSHKIN, E. V.; PISAREV, V. V.; KALINICHEV, A. G. Atomistic simulations of ettringite and its aqueous interfaces: Structure and properties revisited with the modified clayff force field. *Cem. Concr. Res.*, v. 156, p. 106759, 2022. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 26.
- THAKUR, M. M. et al. On mesoscale modeling of concrete: Role of heterogeneities on local stresses, strains, and representative volume element. *Cem. Concr. Res.*, v. 163, p. 107031, 2023. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 24.
- TIMÓN, V. et al. Infrared and raman vibrational modelling of β - c_2s and c_3s compounds. *Cem. Concr. Res.*, v. 169, p. 107162, 2023. ISSN 0008-8846. Citado 6 vezes nas páginas 9, 17, 35, 51, 52 e 53.
- TOGO, A.; OBA, F.; TANAKA, I. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and $cacl_2$ -type sio_2 at high pressures. *Phys. Rev. B*, v. 78, p. 134106, Oct 2008. Citado na página 34.

TORRÉNS-MARTÍN, D. et al. Raman spectroscopy of anhydrous and hydrated calcium aluminates and sulfoaluminates. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 96, n. 11, p. 3589–3595, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 9, 50 e 53.

VALAVI, M. et al. Molecular dynamic simulations of cementitious systems using a newly developed force field suite erica ff. *Cem. Concr. Res.*, v. 154, p. 106712, 2022. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 26.

VALENZANO, L. et al. Ab initio study of the vibrational spectrum and related properties of crystalline compounds; the case of CaCO_3 calcite. *Z. Phys. Chem.*, v. 220, n. 7, p. 893–912, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 65.

VALERIO, G. et al. Ab initio study of antiferromagnetic rutile-type FeF_2 . *Phys. Rev. B*, v. 52, p. 2422–2427, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 65.

VASSAUX, M. et al. Toward high fidelity materials property prediction from multiscale modeling and simulation. *Advanced Theory and Simulations*, v. 3, n. 1, p. 1900122, 2020. Citado na página 18.

VEITHEN, M.; GONZE, X.; GHOSEZ, P. Nonlinear Optical Susceptibilities, Raman Efficiencies, and Electro-Optic Tensors from First-Principles Density Functional Perturbation Theory. *Phys. Rev. B*, v. 71, p. 125107, 2005. Citado na página 32.

VELDE, G. et al. Chemistry with adf. *J. Comput. Chem.*, v. 22, n. 9, p. 931–967, 2001. ISSN 1096-987X. Citado na página 30.

VELEZ, K. et al. Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of portland cement clinker. *Cem. Concr. Res.*, v. 31, n. 4, p. 555–561, 2001. ISSN 0008-8846. Citado 3 vezes nas páginas 10, 56 e 57.

VIANI, A.; ARTIOLI, G.; BELLOTTO, M. Thermal expansion of C_3S and Mg -doped alite. In: *European Powder Diffraction 5*. [S.l.: s.n.], 1998. (Materials Science Forum, v. 278), p. 384–389. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 62.

VIDMER, A.; SCLAUZERO, G.; PASQUARELLO, A. Infrared spectra of jennite and tobermorite from first-principles. *Cement and Concrete Research*, v. 60, p. 11–23, 2014. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 64 e 65.

VIGGH, E. *Modeling the influence of magnesium from alternative raw materials on the chemistry of Portland cement clinker*. 94 p. Tese (Doutorado) — Umeå University, Department of Applied Physics and Electronics, 2023. Citado na página 14.

VINET, P. et al. A universal equation of state for solids. *J. Phys. C*, v. 19, n. 20, p. 467, 1986. Citado na página 32.

WALLACE, D. C. Lattice dynamics and elasticity of stressed crystals. *Rev. Mod. Phys.*, v. 37, p. 57–67, 1965. Citado na página 33.

WALLACE, D. C. *Thermodynamics of Crystals*. New York, USA: Wiley, 1972. Citado na página 33.

WALSH, P. P.; MURPHY, E.; HORAN, D. The role of science, technology and innovation in the UN 2030 agenda. *Technol. Forecast. Soc. Change*, v. 154, p. 119957, 2020. ISSN 0040-1625. Citado na página 15.

- WANG, J. et al. Mechanical instabilities of homogeneous crystals. *Phys. Rev. B*, v. 52, p. 12627–12635, 1995. Citado na página 33.
- WANG, J. et al. Mechanical instabilities of homogeneous crystals. *Phys. Rev. B*, APS, v. 52, n. 17, p. 12627, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 59.
- WANG, J. et al. Water sorption isotherms and hysteresis of cement paste at moderately high temperature, up to 80 °c. *Cem. Concr. Res.*, v. 165, p. 107076, 2023. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 35.
- WANG, Q. et al. Cation substitution induced reactivity variation on the tricalcium silicate polymorphs determined from first-principles calculations. *Constr. Build. Mater.*, v. 216, p. 239–248, 2019. ISSN 0950-0618. Citado na página 48.
- WANG, X. Q.; CHOW, C. L.; LAU, D. Multiscale perspectives for advancing sustainability in fiber reinforced ultra-high performance concrete. *npj Materials Sustainability*, v. 2, n. 1, p. 1–16, 2024. ISSN 2948-1775. Publisher: Nature Publishing Group. Citado na página 18.
- WANG, Y.; MCDOWELL, D. L. *Uncertainty quantification in multiscale materials modeling*. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2020. v. 1. ISBN 978-0-08-102941-1. Citado na página 18.
- XIA, W.; PESTANA, L. A. R. *Fundamentals of Multiscale Modeling of Structural Materials*. [S.l.]: Elsevier, 2022. v. 1. ISBN 978-0-12-823053-4. Citado na página 18.
- XU, K. et al. In-situ microtomography image segmentation for characterizing strain-hardening cementitious composites under tension using machine learning. *Cem. Concr. Res.*, v. 169, p. 107164, 2023. ISSN 0008-8846. Citado na página 17.
- XUE, C. et al. Numerical investigation on interface crack initiation and propagation behaviour of self-healing cementitious materials. *Cem. Concr. Res.*, v. 122, p. 1–16, 2019. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 24.
- YANG, K.; WHITE, C. E. Modeling of aqueous species interaction energies prior to nucleation in cement-based gel systems. *Cement and Concrete Research*, v. 139, p. 106266, 2021. ISSN 0008-8846. Citado 3 vezes nas páginas 8, 35 e 37.
- YILMAZ, O.; MOLINARI, J.-F. A mesoscale fracture model for concrete. *Cem. Concr. Res.*, v. 97, p. 84–94, 2017. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 24.
- YIN, K.; AHAMED, A.; LISAK, G. Environmental Perspectives of Recycling Various Combustion Ashes in Cement Production - A Review. *Waste Management*, v. 78, p. 401–416, 2018. ISSN 0956-053X. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 22.
- YOUNG, B. A. et al. Can the compressive strength of concrete be estimated from knowledge of the mixture proportions?: New insights from statistical analysis and machine learning methods. *Cem. Concr. Res.*, v. 115, p. 379–388, 2019. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- YU, J.-C. et al. A dynamic fem-dem multiscale modeling approach for concrete structures. *Engineering Fracture Mechanics*, v. 278, p. 109031, 2023. ISSN 0013-7944. Citado na página 18.

- YU, P. et al. Structure of calcium silicate hydrate (c-s-h): Near-, mid-, and far-infrared spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, n. 3, p. 742–748, 1999. Citado na página 72.
- ZHANG, H. et al. A discrete-continuum coupled finite element modelling approach for fibre reinforced concrete. *Cem. Concr. Res.*, v. 106, p. 130–143, 2018. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 24.
- ZHANG, T.; WANG, D.; LU, Y. Rheologynet: A physics-informed neural network solution to evaluate the thixotropic properties of cementitious materials. *Cem. Concr. Res.*, v. 168, p. 107157, 2023. ISSN 0008-8846. Citado na página 17.
- ZHANG, W. et al. A multiscale model for mechanical and fracture behavior of calcium-silicate-hydrate: From molecular dynamics to peridynamics. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, v. 124, p. 103816, 2023. ISSN 0167-8442. Citado na página 18.
- ZHANG, Z. et al. Clarifying and quantifying the driving force for the evolution of static yield stress of cement pastes. *Cem. Concr. Res.*, v. 167, p. 107129, 2023. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 26.
- ZHAO, R. et al. Probing the exact form and doping preference of magnesium in ordinary portland cement clinker phases: A study from experiments and dft simulations. *Cem. Concr. Res.*, v. 144, p. 106420, 2021. ISSN 0008-8846. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 35.
- ZHOU, H. et al. Research on the formation of m1-type alite doped with mgo and so₃—a route to improve the quality of cement clinker with a high content of mgo. *Constr. Build. Mater.*, v. 182, p. 156–166, 2018. ISSN 0950-0618. Citado na página 48.
- ZHOU, Y. et al. A deep learning potential applied in tobermorite phases and extended to calcium silicate hydrates. *Cem. Concr. Res.*, v. 152, p. 106685, 2022. ISSN 0008-8846. Citado na página 17.
- ZHU, X.; ZAOUI, A.; SEKKAL, W. Wettability and work of adhesion of water nanodroplet on (001) surface of cement paste. *Cem. Concr. Res.*, v. 159, p. 106896, 2022. ISSN 0008-8846. Citado 3 vezes nas páginas 8, 17 e 26.
- ZHU, Z. et al. Evolution of microstructures of cement paste via continuous-based hydration model of non-spherical cement particles. *Composites Part B: Engineering*, v. 185, p. 107795, 2020. ISSN 1359-8368. Citado 3 vezes nas páginas 8, 20 e 21.
- ZICOVICH-WILSON, C. M. et al. Hirshfeld-i charges in linear combination of atomic orbitals periodic calculations. *Theor. Chem. Acc.*, v. 135, n. 8, p. 188, 2016. Citado na página 47.
- ZICOVICH-WILSON, C. M. et al. The calculation of the vibration frequencies of α -quartz: the effect of hamiltonian and basis set. *J. Comp. Chem.*, v. 25, p. 1873–1881, 2004. Citado na página 41.
- ZIENKIEWICZ, O. C.; TAYLOR, R. L. *The finite element method for solid and structural mechanics*. [S.l.]: Elsevier, 2005. Citado na página 23.

Anexos

RESEARCH ARTICLE

Mechanical and dynamical stability of major oxide constituents of Portland cement clinker: a density functional theory study

Jefferson Maul^{1,2}  | Davide Mitoli²  | Alessandro Erba²  | Ricardo P. S. Dutra¹ 

¹Materials Science and Engineering Graduate Program, UFPB, João Pessoa, Brazil

²Dipartimento di Chimica, Università di Torino, Torino, Piemonte, Italy

Correspondence

Jefferson Maul, Materials Science and Engineering Graduate Program, UFPB, UFPB, João Pessoa, 58051-900, Brazil.
Email: jmaul@quimica.ufpb.br and jefferson.mauldeandrade@unito.it

Funding information

Dipartimenti di Eccellenza 2023-2027, Grant/Award Number: CUP: D13C22003520001

Abstract

Quantum-mechanical calculations based on the density functional theory (DFT) enable an effective characterization of a variety of properties of materials at the atomistic level, although at a high computational cost. Here, we fully exploit parallel computing to apply such methods to the study of lattice dynamics and mechanical response of the major oxide constituents of Portland cement clinker: C_3S , C_2S , C_3A , and C_4AF . Raman spectra and the evolution of the elastic tensor (and associated mechanical properties) with pressure are predicted for all oxide systems. We devote much attention to the assessment of dynamical and mechanical stability of the many previously proposed polymorphic forms of the most abundant oxide: C_3S . Specifically, five different crystalline models of C_3S are analyzed: only two turn out to be dynamically stable. The mechanical response of C_3S is further analyzed as a function of temperature through a quasi-harmonic description of its lattice dynamics.

KEYWORDS

cements, density functional theory, elastic constants, Raman spectroscopy, thermal expansion

1 | INTRODUCTION

Concrete exhibits a complex structure from the macro- to the micro-scale. Many computational approaches have been and are being used to shed light on the rich physics of concrete at various scales: (i) the finite element method has been applied for a long time to study properties and processes occurring at the meso-scale.^{1–12} More recently, atomic-scale theoretical approaches have emerged, which investigate the microscopic origin of multiple phenomena and can be classified into two categories; (ii) classical molecular mechanics (MM) or molecular dynamics (MD) methods based on explicitly parameterized force fields,^{13–21} and (iii) quantum-mechanical methods based on the density functional theory (DFT).^{22–28} Finally, in the last couple of years, we are witnessing a fast-growing

interest in the application of (iv) artificial intelligence, in the form of machine and deep learning algorithms.^{29–37} Each of these classes of computational approaches has its own advantages and drawbacks. Machine learning approaches are powerful predictive tools that can be trained on experimental or theoretical data. Their performance critically depends on the size and consistency of the training dataset.²⁹ In this respect, atomistic simulations (ii) and (iii) are ideal generators of such consistent datasets. The highest accuracy for a microscopic insight is ensured by quantum-mechanical approaches as in (iii), whose main limiting factor is a typical high associated cost: DFT methods heavily rely on linear algebra operations, with rate-determining steps scaling with the cube of the size of the investigated system. Recent advancements in terms of parallel computing,^{38,39} symmetry

0.1 Aspectos Estruturais

0.1.1 Dados da parte vibracional

Animações dos modos normais de todos os sistemas dinamicamente estáveis podem ser produzidas baixando os arquivos *.xyz* compatíveis com jsmol, que podem ser encontrados em https://github.com/davidemitoli/Cement_JACerS.git e fazendo o upload no seguinte link http://crysplot.crystalsolutions.eu/web_pages_yves3/vibration.html. Aviso: Os arquivos grandes podem levar muito tempo para ser gerado.

Table 1: Números de onda ($\tilde{\nu}$ em cm^{-1}) e intensidades (I.) de Infravermelho (IR) e Raman da estrutura da Belita, C_2S . A intensidade do IR é expressa em km/mol e a intensidade de Raman é normalizada para o modo mais intenso. A simetria do modo também é exibida (irrep).

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
0.0000	A_u	0.00	103.4132	B_g	0.91
0.0000	B_u	0.00	117.1044	A_g	0.49
0.0000	B_u	0.00	138.3207	A_g	0.86
103.7255	A_u	7.21	149.4395	A_g	6.09
112.4046	B_u	30.16	154.6066	B_g	0.08
127.3195	A_u	33.87	165.7888	B_g	3.74
141.9582	A_u	223.05	168.6890	A_g	11.30
158.8518	B_u	268.06	174.8225	B_g	2.04
175.7950	B_u	1099.69	174.9043	A_g	5.33
179.3022	A_u	1.16	193.0699	A_g	3.53
186.5270	A_u	77.19	203.2490	A_g	12.26
190.4944	B_u	542.51	203.6558	B_g	5.14
208.5292	B_u	80.95	223.3554	B_g	0.51
216.4305	A_u	290.60	237.7402	A_g	35.35
227.3555	B_u	690.57	247.9108	A_g	15.66
228.6792	A_u	6.10	248.3188	B_g	9.65
250.5887	B_u	688.63	259.5916	B_g	0.26
261.5130	A_u	1536.00	263.7318	A_g	26.67
264.1536	B_u	745.40	277.8488	B_g	3.93
271.4039	A_u	360.53	286.7432	B_g	3.87
279.1208	A_u	170.86	287.8099	A_g	11.88
283.1292	B_u	806.90	296.9848	B_g	6.33
298.4851	A_u	3.35	308.9354	A_g	22.18
313.3323	B_u	207.64	314.0806	B_g	0.96
365.0268	B_u	59.44	359.9518	A_g	43.68
372.3127	A_u	164.23	404.3537	B_g	28.48
387.0094	A_u	30.74	416.5116	A_g	40.07
434.9761	B_u	15.18	416.8513	B_g	61.15

Continua na próxima página

Table 1 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
478.4243	B_u	510.07	493.4990	A_g	50.31
481.2385	A_u	3.17	504.9498	B_g	37.85
500.8898	B_u	500.61	517.8088	B_g	4.80
501.8714	A_u	276.46	522.8219	A_g	104.57
522.8297	A_u	96.55	539.4782	A_g	73.04
528.3746	B_u	36.17	547.6227	B_g	16.23
815.3037	B_u	351.18	813.1159	A_g	419.15
818.0414	A_u	327.88	826.3092	B_g	10.72
831.7695	B_u	2327.72	828.0864	A_g	1000.00
847.9734	A_u	45.89	842.5117	B_g	58.90
869.8920	B_u	2826.15	868.2254	A_g	90.95
923.3728	A_u	323.11	888.1132	B_g	28.52
946.5793	A_u	2616.74	947.6363	A_g	284.09
964.3516	B_u	282.02	965.9840	B_g	5.54

Table 2: Números de onda ($\tilde{\nu}$ em cm^{-1}) e intensidades (I.) de Infravermelho (IR) e Raman da estrutura Alita, C_3S , $P\bar{1} T_1$. A intensidade do IR é expressa em km/mol e a intensidade de Raman é normalizada para o modo mais intenso. A simetria do modo também é exibida (irrep).

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
0.0000	A_u	0.00	74.5720	A_g	2.94
0.0000	A_u	0.00	84.7066	A_g	3.86
0.0000	A_u	0.00	85.3453	A_g	1.44
57.8299	A_u	3.01	89.4624	A_g	0.50
63.9595	A_u	34.84	90.1275	A_g	0.43
76.0416	A_u	2.28	94.7122	A_g	0.90
80.7520	A_u	32.07	98.3267	A_g	0.96
84.4080	A_u	0.87	101.9366	A_g	0.46
87.1945	A_u	47.10	105.0469	A_g	2.01

Continua na próxima página

Table 2 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
93.3185	A_u	20.40	105.4936	A_g	1.22
96.3898	A_u	14.29	106.9370	A_g	2.16
98.0293	A_u	50.92	111.2640	A_g	1.02
103.3473	A_u	19.38	112.7305	A_g	1.13
104.2343	A_u	72.02	114.2372	A_g	7.20
108.3202	A_u	28.17	120.3862	A_g	3.12
112.2659	A_u	9.01	121.4559	A_g	6.27
115.6018	A_u	39.47	124.8109	A_g	2.41
116.2214	A_u	72.83	126.8886	A_g	3.01
117.0156	A_u	2.98	129.1911	A_g	0.50
120.2287	A_u	41.70	130.6086	A_g	1.19
123.6488	A_u	17.48	134.0340	A_g	2.79
128.2442	A_u	19.89	137.3783	A_g	8.29
130.6998	A_u	142.88	138.0032	A_g	2.22
133.6186	A_u	88.29	144.6703	A_g	1.89
136.1173	A_u	86.38	147.3366	A_g	4.01
138.4275	A_u	112.86	148.8462	A_g	3.62
139.8529	A_u	121.40	150.3571	A_g	2.74
142.1093	A_u	12.40	152.1595	A_g	3.26
146.6161	A_u	51.06	154.8479	A_g	1.15
147.1224	A_u	181.13	159.0861	A_g	4.18
149.0782	A_u	4.07	159.5797	A_g	1.97
151.1878	A_u	15.51	161.8870	A_g	2.27
153.9441	A_u	179.33	162.8259	A_g	1.55
156.8033	A_u	303.15	164.6922	A_g	2.84
157.6834	A_u	71.55	167.2503	A_g	1.49
159.7983	A_u	48.09	169.9277	A_g	2.65
161.1043	A_u	26.14	172.9321	A_g	3.46
162.9718	A_u	21.81	175.4263	A_g	0.86
165.8449	A_u	135.34	176.3181	A_g	3.06
168.2831	A_u	36.90	177.8212	A_g	1.27
170.6386	A_u	103.51	178.3693	A_g	4.00
171.2102	A_u	323.19	180.9069	A_g	4.94
173.3856	A_u	69.28	182.7481	A_g	3.96

Continua na próxima página

Table 2 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
175.5158	A_u	267.41	185.3954	A_g	5.00
177.7195	A_u	235.39	186.1278	A_g	1.18
178.8333	A_u	86.20	188.7400	A_g	18.92
180.8352	A_u	58.84	189.4720	A_g	2.12
182.0165	A_u	374.80	190.3809	A_g	1.72
183.9482	A_u	531.29	193.0477	A_g	2.17
184.3758	A_u	66.33	194.7761	A_g	3.57
186.2122	A_u	408.73	196.1314	A_g	2.28
186.8555	A_u	193.00	197.1017	A_g	6.89
188.6395	A_u	117.22	197.4996	A_g	3.35
189.7647	A_u	370.16	199.2004	A_g	2.47
192.4676	A_u	169.01	201.3218	A_g	8.97
194.8973	A_u	87.88	202.6449	A_g	4.42
197.8977	A_u	167.94	205.6487	A_g	3.49
198.4328	A_u	22.49	207.0668	A_g	7.35
200.2520	A_u	133.61	209.4379	A_g	2.45
201.4442	A_u	57.28	209.8337	A_g	5.18
202.4771	A_u	170.25	212.2224	A_g	13.61
203.3171	A_u	433.00	213.9906	A_g	8.41
204.8802	A_u	187.83	216.1213	A_g	6.70
206.2631	A_u	186.47	216.8390	A_g	11.41
208.6617	A_u	932.32	218.4543	A_g	3.01
211.2681	A_u	23.10	220.0866	A_g	7.33
212.6628	A_u	111.60	221.3013	A_g	3.34
214.7571	A_u	96.77	222.0792	A_g	4.61
215.9296	A_u	135.29	225.3975	A_g	7.54
216.5341	A_u	106.81	226.6015	A_g	5.37
218.2685	A_u	322.67	227.3223	A_g	6.86
219.0623	A_u	732.27	229.9058	A_g	3.73
221.9605	A_u	485.47	230.8032	A_g	3.98
225.0376	A_u	46.22	231.3058	A_g	3.29
226.7260	A_u	339.15	233.1077	A_g	10.02
227.3499	A_u	515.98	234.7744	A_g	2.00
229.1531	A_u	334.33	235.6354	A_g	8.81

Continua na próxima página

Table 2 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
230.1630	A_u	220.14	236.7484	A_g	10.45
230.5236	A_u	137.05	240.4185	A_g	7.10
232.5704	A_u	585.07	241.3600	A_g	0.62
234.9372	A_u	315.48	244.8324	A_g	5.76
237.3715	A_u	102.85	246.2357	A_g	10.64
238.4714	A_u	666.74	246.9242	A_g	4.67
238.9047	A_u	377.32	248.8272	A_g	21.48
239.4559	A_u	91.07	250.3704	A_g	8.57
241.4130	A_u	85.46	251.6472	A_g	5.89
241.7724	A_u	640.60	253.6181	A_g	6.07
244.5852	A_u	1196.99	254.5945	A_g	9.68
245.8043	A_u	151.93	256.4882	A_g	8.81
247.8376	A_u	684.02	257.7577	A_g	7.50
248.2781	A_u	1047.84	259.5505	A_g	9.43
249.0637	A_u	148.61	261.6358	A_g	11.13
250.2944	A_u	142.99	261.7478	A_g	4.04
252.4054	A_u	278.22	263.7582	A_g	7.08
255.2450	A_u	495.45	265.9142	A_g	4.82
256.2276	A_u	134.74	268.9254	A_g	7.29
257.0488	A_u	230.06	270.4619	A_g	2.20
258.6059	A_u	227.18	272.0279	A_g	7.11
260.2502	A_u	736.09	274.0731	A_g	16.59
261.8917	A_u	529.86	274.6871	A_g	4.19
262.3445	A_u	450.17	278.4628	A_g	29.38
263.5034	A_u	151.76	279.4593	A_g	11.96
265.5508	A_u	823.83	280.5136	A_g	17.64
269.1172	A_u	210.22	283.4537	A_g	8.31
270.1396	A_u	125.45	285.4745	A_g	19.31
271.7138	A_u	251.68	285.8864	A_g	8.34
272.1818	A_u	391.53	288.3102	A_g	5.87
272.6654	A_u	144.81	290.3570	A_g	18.05
275.2545	A_u	244.22	291.3571	A_g	19.06
276.6300	A_u	161.81	293.2748	A_g	33.52
279.5183	A_u	456.21	294.3311	A_g	5.70

Continua na próxima página

Table 2 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
281.0088	A_u	534.61	295.6216	A_g	14.45
281.4259	A_u	687.14	298.7527	A_g	4.72
282.8093	A_u	909.70	303.3907	A_g	9.60
284.9081	A_u	657.51	306.2692	A_g	11.17
288.2901	A_u	695.74	306.9135	A_g	7.36
288.7657	A_u	138.92	307.7746	A_g	13.96
289.7758	A_u	508.12	309.2175	A_g	12.49
291.7243	A_u	142.62	312.4614	A_g	3.53
293.2972	A_u	804.76	313.8501	A_g	37.48
295.0255	A_u	151.80	314.6510	A_g	17.40
296.7344	A_u	256.16	318.2482	A_g	11.61
300.9483	A_u	250.24	321.8665	A_g	24.22
302.4318	A_u	622.87	322.7135	A_g	30.11
303.8589	A_u	171.68	326.0846	A_g	23.23
306.0230	A_u	118.76	329.8078	A_g	9.84
308.5593	A_u	1034.45	330.6807	A_g	25.05
311.0802	A_u	205.69	336.0338	A_g	51.74
311.9193	A_u	303.94	338.3233	A_g	11.88
314.9475	A_u	817.06	340.6267	A_g	19.95
315.4866	A_u	27.65	342.2564	A_g	17.39
317.5738	A_u	1126.43	345.5859	A_g	3.59
319.1712	A_u	1017.07	347.7723	A_g	32.42
322.5453	A_u	76.51	348.0801	A_g	14.76
323.7249	A_u	42.69	353.8352	A_g	25.77
324.7841	A_u	433.68	358.3752	A_g	66.71
326.9285	A_u	1058.47	359.7788	A_g	13.85
328.4961	A_u	2452.27	363.5049	A_g	23.30
333.3131	A_u	97.12	365.5690	A_g	24.70
334.5132	A_u	710.67	368.7514	A_g	35.20
336.2132	A_u	284.31	370.4781	A_g	29.41
339.7913	A_u	1166.19	377.1638	A_g	10.69
341.1926	A_u	971.40	378.1587	A_g	27.69
342.8894	A_u	245.50	380.9050	A_g	32.43
348.2478	A_u	624.53	383.5168	A_g	29.83

Continua na próxima página

Table 2 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
349.8329	A_u	929.81	387.3654	A_g	41.96
354.9219	A_u	1334.10	388.6115	A_g	44.82
356.4479	A_u	1262.19	393.5733	A_g	54.09
361.8351	A_u	412.78	394.5236	A_g	30.00
362.5133	A_u	633.63	398.2446	A_g	17.03
364.7601	A_u	570.46	399.4490	A_g	18.27
366.3449	A_u	475.23	400.1477	A_g	106.24
370.0313	A_u	647.79	405.0476	A_g	32.73
375.2790	A_u	318.41	408.7511	A_g	32.62
376.5504	A_u	83.91	412.6215	A_g	50.03
378.5716	A_u	368.71	413.9329	A_g	15.61
382.3424	A_u	1081.09	417.4678	A_g	59.67
383.3194	A_u	643.72	419.1347	A_g	36.12
387.0408	A_u	656.11	426.7069	A_g	9.75
389.4971	A_u	228.46	427.6676	A_g	23.42
393.4623	A_u	541.49	429.9399	A_g	50.10
396.4357	A_u	193.90	432.5762	A_g	13.29
397.9749	A_u	59.44	438.3095	A_g	20.18
399.7578	A_u	301.14	442.0801	A_g	32.21
402.0855	A_u	135.71	447.5973	A_g	14.67
405.6080	A_u	273.94	449.6746	A_g	13.23
412.3554	A_u	707.18	450.9996	A_g	13.27
415.7981	A_u	592.13	454.9849	A_g	14.99
417.9196	A_u	96.94	460.7125	A_g	24.79
421.2003	A_u	311.34	462.8351	A_g	30.78
421.6130	A_u	284.62	466.2676	A_g	20.27
424.5509	A_u	403.96	472.6786	A_g	5.35
429.2757	A_u	50.35	477.5189	A_g	39.77
434.2444	A_u	210.49	490.1308	A_g	17.53
435.5626	A_u	398.46	493.0038	A_g	20.46
439.0926	A_u	588.39	495.7741	A_g	19.29
442.4501	A_u	225.56	500.5243	A_g	44.65
445.4160	A_u	329.56	503.5141	A_g	11.04
450.7680	A_u	1033.29	505.6897	A_g	11.66

Continua na próxima página

Table 2 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
458.9373	A_u	695.51	506.1970	A_g	97.08
459.8574	A_u	43.77	508.7004	A_g	15.50
462.4632	A_u	250.35	513.2457	A_g	42.45
469.2427	A_u	395.98	514.6896	A_g	8.99
475.6985	A_u	632.26	515.6611	A_g	3.07
483.3686	A_u	432.96	520.5137	A_g	47.58
490.2991	A_u	114.68	522.4343	A_g	19.40
492.1977	A_u	450.68	526.0749	A_g	64.90
495.5721	A_u	417.67	528.6376	A_g	19.51
497.4202	A_u	466.86	531.9873	A_g	24.23
500.4147	A_u	712.71	532.7327	A_g	35.17
501.5715	A_u	275.74	534.7282	A_g	54.05
503.3452	A_u	391.24	537.1314	A_g	18.22
504.8789	A_u	406.72	539.1152	A_g	11.76
505.4363	A_u	500.89	543.6766	A_g	29.53
507.7581	A_u	184.53	543.8613	A_g	17.12
509.9391	A_u	616.45	545.2165	A_g	25.01
514.2657	A_u	344.79	549.5043	A_g	10.41
519.2103	A_u	305.52	551.8710	A_g	16.30
520.0016	A_u	124.98	556.7996	A_g	13.89
521.4698	A_u	251.42	559.2515	A_g	24.17
522.6664	A_u	564.52	560.9837	A_g	46.28
528.9155	A_u	76.43	786.0669	A_g	626.37
530.9435	A_u	15.67	790.2408	A_g	629.06
533.8205	A_u	62.98	809.2123	A_g	457.27
535.8254	A_u	9.85	812.4174	A_g	1000.00
538.9915	A_u	27.49	820.1156	A_g	250.58
540.5626	A_u	13.08	821.6351	A_g	668.53
543.2602	A_u	124.61	823.3865	A_g	804.34
544.9819	A_u	34.28	830.8399	A_g	104.20
546.7475	A_u	20.91	855.5819	A_g	507.60
554.1937	A_u	116.07	857.9584	A_g	330.03
557.9460	A_u	80.72	859.4290	A_g	76.86
569.0457	A_u	155.05	863.7943	A_g	89.37

Continua na próxima página

Table 2 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
790.4480	A_u	988.87	866.7188	A_g	113.03
794.4165	A_u	520.14	867.8517	A_g	366.56
810.0111	A_u	293.35	873.5799	A_g	149.19
812.6219	A_u	8.77	877.0037	A_g	104.93
820.9667	A_u	123.71	879.1249	A_g	119.02
821.8714	A_u	227.46	880.4847	A_g	67.42
823.8748	A_u	28.77	886.4319	A_g	153.39
830.9780	A_u	690.63	890.2256	A_g	212.80
853.1003	A_u	3891.29	893.2700	A_g	145.79
857.1221	A_u	2439.27	895.3052	A_g	38.94
858.9068	A_u	1331.75	896.5804	A_g	179.55
862.1514	A_u	674.82	901.3263	A_g	167.96
863.8517	A_u	20.92	904.5075	A_g	44.81
867.3592	A_u	149.77	908.5913	A_g	63.75
872.5921	A_u	726.50	914.6516	A_g	130.67
874.5014	A_u	328.94	915.9497	A_g	35.63
877.5749	A_u	970.94	921.1142	A_g	29.79
880.2148	A_u	835.97	924.1490	A_g	70.75
883.4730	A_u	233.66	927.6787	A_g	69.83
885.4516	A_u	2130.38	938.5302	A_g	94.92
892.2601	A_u	3802.17	947.6379	A_g	83.71
894.7084	A_u	1980.07	955.3107	A_g	66.33
898.2882	A_u	2870.41	960.9313	A_g	88.01
900.9222	A_u	1582.57	968.8685	A_g	59.43
905.8667	A_u	1450.00			
907.1179	A_u	1775.02			
909.5282	A_u	5144.61			
914.7899	A_u	724.71			
916.0314	A_u	628.86			
920.9576	A_u	1575.59			
930.9582	A_u	1734.76			
937.0394	A_u	113.32			
944.0048	A_u	146.49			
953.3625	A_u	11.96			

Continua na próxima página

Table 2 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
962.3592	A_u	276.87			
979.6586	A_u	281.14			

Table 3: Números de onda ($\tilde{\nu}$ em cm^{-1}) e intensidades (I.) de Infravermelho (IR) e Raman da estrutura Alita, C_3S , $Pc M_1$. A intensidade do IR é expressa em km/mol e a intensidade de Raman é normalizada para o modo mais intenso. A simetria do modo também é exibida (irrep).

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
0.0000	A'	0.00	69.3641	B''	0.38
0.0000	B''	0.00	75.4757	B''	0.00
0.0000	A'	0.00	77.7805	B''	1.35
69.3641	B''	0.57	79.8898	A'	0.00
75.4757	B''	0.00	85.3372	A'	30.07
77.7805	B''	24.49	97.0833	A'	0.00
79.8898	A'	0.00	102.5459	B''	0.00
85.3372	A'	132.74	110.7735	A'	0.00
97.0833	A'	0.00	113.7200	A'	0.00
102.5459	B''	0.00	116.9214	B''	0.98
110.7735	A'	0.00	116.9840	B''	2.94
113.7200	A'	0.00	119.2957	B''	0.00
116.9214	B''	0.35	127.2934	A'	8.57
116.9840	B''	0.19	127.8094	A'	0.00
119.2957	B''	0.00	134.6767	A'	4.45
127.2934	A'	169.16	136.7095	B''	0.86
127.8094	A'	0.07	138.4720	A'	0.00
134.6767	A'	107.22	142.3194	B''	0.00
136.7095	B''	24.53	145.5875	B''	0.00
138.4720	A'	0.00	149.6859	B''	0.36
142.3194	B''	0.00	151.1067	A'	0.00

Continua na próxima página

Table 3 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
145.5875	B''	0.00	158.3090	A'	6.65
149.6859	B''	94.52	160.0469	A'	0.04
151.1067	A'	0.00	160.2964	A'	42.13
158.3090	A'	890.58	161.6854	B''	0.85
160.0469	A'	0.02	162.8148	B''	0.00
160.2964	A'	29.63	164.5610	A'	2.46
161.6854	B''	6.79	168.2925	B''	0.00
162.8148	B''	0.00	174.1685	B''	1.48
164.5610	A'	138.47	176.6564	B''	0.00
168.2925	B''	0.00	181.6485	A'	0.00
174.1685	B''	241.24	184.6923	A'	13.29
176.6564	B''	0.00	186.3789	B''	0.00
181.6485	A'	0.01	189.0267	A'	0.00
184.6923	A'	338.37	189.2094	B''	2.81
186.3789	B''	0.00	190.9436	B''	4.13
189.0267	A'	0.02	191.7257	A'	4.50
189.2094	B''	12.02	195.3157	B''	0.00
190.9436	B''	32.79	195.7573	A'	0.00
191.7257	A'	1175.17	196.8214	B''	1.15
195.3157	B''	0.16	198.5905	A'	0.00
195.7573	A'	0.09	200.3754	A'	15.81
196.8214	B''	672.00	203.5259	B''	0.00
198.5905	A'	0.04	209.1227	B''	0.86
200.3754	A'	660.51	213.0876	A'	0.00
203.5259	B''	0.00	214.8841	A'	3.16
209.1227	B''	27.37	216.7418	B''	0.00
213.0876	A'	0.01	217.7736	B''	3.45
214.8841	A'	123.24	219.9365	A'	6.01
216.7418	B''	0.25	220.5456	A'	5.35
217.7736	B''	1443.90	222.5370	B''	0.00
219.9365	A'	157.13	222.6700	A'	0.00
220.5456	A'	509.74	229.6566	B''	0.16
222.5370	B''	0.01	231.5514	A'	0.00
222.6700	A'	0.01	231.6392	B''	0.00

Continua na próxima página

Table 3 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
229.6566	B''	11.13	233.9124	A'	0.00
231.5514	A'	0.01	234.0571	A'	6.98
231.6392	B''	0.00	241.6279	B''	0.00
233.9124	A'	0.14	241.8979	A'	9.01
234.0571	A'	311.50	246.9624	B''	0.00
241.6279	B''	0.00	248.7835	A'	10.99
241.8979	A'	503.57	250.4231	B''	3.36
246.9624	B''	0.00	254.0565	B''	0.00
248.7835	A'	646.26	257.5959	A'	0.00
250.4231	B''	243.86	259.6514	A'	12.12
254.0565	B''	0.00	262.1503	B''	0.00
257.5959	A'	0.00	264.0858	B''	1.75
259.6514	A'	55.85	269.2699	A'	17.12
262.1503	B''	0.00	271.7886	A'	0.00
264.0858	B''	22.68	273.3231	B''	0.00
269.2699	A'	1008.05	279.9330	B''	7.46
271.7886	A'	0.00	282.4297	A'	0.00
273.3231	B''	0.00	282.7634	B''	0.00
279.9330	B''	140.66	284.0193	A'	8.19
282.4297	A'	0.00	285.9903	B''	38.52
282.7634	B''	0.01	286.7807	B''	0.00
284.0193	A'	271.50	291.4339	B''	0.00
285.9903	B''	654.05	291.6363	A'	29.35
286.7807	B''	0.00	303.5228	A'	9.88
291.4339	B''	0.01	309.3171	A'	0.00
291.6363	A'	950.04	309.8103	B''	8.43
303.5228	A'	410.63	310.5806	A'	14.60
309.3171	A'	0.01	310.6602	B''	0.00
309.8103	B''	13.97	323.3682	B''	29.34
310.5806	A'	1407.15	326.5430	A'	12.70
310.6602	B''	0.00	328.4447	B''	0.00
323.3682	B''	1490.10	331.6076	A'	45.39
326.5430	A'	285.84	334.6955	A'	0.00
328.4447	B''	0.00	337.6534	B''	27.12

Continua na próxima página

Table 3 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
331.6076	A'	471.10	341.7250	A'	0.00
334.6955	A'	0.00	348.0333	B''	0.00
337.6534	B''	21.68	348.4331	B''	4.61
341.7250	A'	0.00	349.2956	A'	12.84
348.0333	B''	0.04	353.6528	A'	0.00
348.4331	B''	149.91	359.7877	B''	0.00
349.2956	A'	463.50	364.4557	A'	19.09
353.6528	A'	0.00	370.4409	B''	0.00
359.7877	B''	0.00	371.1675	A'	12.12
364.4557	A'	231.81	377.5853	B''	0.00
370.4409	B''	0.00	380.9753	A'	0.00
371.1675	A'	665.26	386.1213	B''	19.86
377.5853	B''	0.00	392.0551	A'	0.00
380.9753	A'	0.00	394.6388	B''	0.00
386.1213	B''	561.97	398.7533	B''	65.80
392.0551	A'	0.00	400.6545	A'	84.37
394.6388	B''	0.00	409.6505	B''	0.00
398.7533	B''	338.52	412.1695	A'	19.48
400.6545	A'	272.88	413.0914	A'	0.00
409.6505	B''	0.00	415.9751	B''	9.23
412.1695	A'	696.10	420.4574	A'	32.02
413.0914	A'	0.00	436.2467	A'	17.87
415.9751	B''	79.39	441.9099	B''	0.00
420.4574	A'	90.45	445.5230	B''	0.00
436.2467	A'	505.07	448.9376	A'	0.00
441.9099	B''	0.00	457.9162	B''	6.30
445.5230	B''	0.00	465.2752	A'	18.43
448.9376	A'	0.00	488.4630	B''	0.00
457.9162	B''	869.13	490.9709	A'	11.73
465.2752	A'	23.88	495.5390	B''	0.00
488.4630	B''	0.00	505.2681	A'	42.27
490.9709	A'	734.15	506.0882	B''	0.00
495.5390	B''	0.00	508.4185	B''	12.04
505.2681	A'	403.54	513.1189	A'	0.00

Continua na próxima página

Table 3 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
506.0882	B''	0.00	515.4991	A'	129.95
508.4185	B''	526.74	516.5103	B''	43.69
513.1189	A'	0.00	517.0078	A'	0.00
515.4991	A'	113.90	521.0498	B''	0.00
516.5103	B''	8.03	527.0233	B''	0.00
517.0078	A'	0.00	527.3006	A'	182.76
521.0498	B''	0.00	536.7987	A'	0.00
527.0233	B''	0.00	538.1085	A'	21.45
527.3006	A'	244.61	539.7503	B''	11.71
536.7987	A'	0.00	542.0074	B''	0.00
538.1085	A'	76.86	546.1388	B''	0.00
539.7503	B''	13.43	547.9301	A'	26.12
542.0074	B''	0.00	808.5624	A'	1,000.00
546.1388	B''	0.00	813.9790	B''	0.00
547.9301	A'	99.80	818.7191	A'	232.11
808.5624	A'	424.26	826.9275	B''	0.00
813.9790	B''	0.00	855.6074	A'	888.98
818.7191	A'	708.75	856.6264	B''	0.00
826.9275	B''	0.00	871.3640	A'	415.13
855.6074	A'	50.09	884.3867	B''	0.00
856.6264	B''	0.00	886.3521	A'	103.94
871.3640	A'	845.25	893.3125	B''	0.00
884.3867	B''	0.00	896.5383	A'	234.74
886.3521	A'	1347.72	899.8301	A'	0.00
893.3125	B''	0.00	900.6730	B''	0.00
896.5383	A'	1724.47	902.6585	B''	89.65
899.8301	A'	0.00	908.1894	A'	28.93
900.6730	B''	0.00	914.2639	B''	116.51
902.6585	B''	1976.76	914.5251	A'	0.00
908.1894	A'	2097.07	917.9425	B''	0.00
914.2639	B''	1052.91	931.5492	A'	59.56
914.5251	A'	0.00	934.8718	B''	113.87
917.9425	B''	0.00	940.3402	A'	0.00
931.5492	A'	1245.92	953.1283	B''	0.00

Continua na próxima página

Table 3 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
934.8718	B''	1697.86	953.2127	A'	117.85
940.3402	A'	0.01	961.9246	B''	0.00
953.1283	B''	0.00			
953.2127	A'	208.99			
961.9246	B''	0.00			

Table 4: Números de onda ($\tilde{\nu}$ em cm^{-1}) e intensidades (I.) de Infravermelho (IR) e Raman da estrutura Alita, C_3S , $Pc\ 3< M >$. A intensidade do IR é expressa em km/mol e a intensidade de Raman é normalizada para o modo mais intenso. A simetria do modo também é exibida (irrep).

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
-46.2116	B''	0.04	41.9385	B''	0.13
0.0000	B''	0.00	47.4798	A'	0.80
0.0000	A'	0.00	49.2454	A'	3.91
0.0000	A'	0.00	51.3592	B''	0.09
41.9385	B''	43.68	54.6931	A'	0.75
47.4798	A'	60.60	55.6944	B''	0.21
49.2454	A'	78.56	56.7473	B''	0.11
51.3592	B''	4.99	60.4399	A'	1.27
54.6931	A'	12.97	61.9978	B''	0.04
55.6944	B''	0.15	67.3500	A'	3.35
56.7473	B''	20.33	73.0800	A'	0.84
60.4399	A'	34.76	74.0338	A'	0.83
61.9978	B''	1.08	74.0404	B''	0.53
67.3500	A'	127.62	78.4042	B''	0.05
73.0800	A'	18.18	85.0440	A'	0.58
74.0338	A'	3.05	85.1919	B''	0.11
74.0404	B''	4.46	88.0201	A'	0.86

Continua na próxima página

Table 4 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
78.4042	B''	49.17	88.1423	B''	0.36
85.0440	A'	40.37	91.6200	B''	0.03
85.1919	B''	27.37	91.7118	A'	0.08
88.0201	A'	102.55	93.9512	A'	1.47
88.1423	B''	0.02	96.2837	B''	0.09
91.6200	B''	2.73	97.1946	A'	0.85
91.7118	A'	43.18	97.9653	A'	0.11
93.9512	A'	64.54	98.4602	B''	0.01
96.2837	B''	17.89	99.1657	B''	0.06
97.1946	A'	152.60	99.9914	A'	0.03
97.9653	A'	7.06	100.8346	A'	0.08
98.4602	B''	1.74	104.5534	B''	0.08
99.1657	B''	7.94	105.5438	A'	0.21
99.9914	A'	13.49	105.5873	B''	0.00
100.8346	A'	7.35	107.6365	A'	0.43
104.5534	B''	1.19	108.4046	B''	0.66
105.5438	A'	37.50	109.0576	A'	1.93
105.5873	B''	51.42	110.9256	B''	0.01
107.6365	A'	13.61	112.3701	A'	0.90
108.4046	B''	50.63	113.9165	B''	0.00
109.0576	A'	105.43	115.2472	A'	3.96
110.9256	B''	4.13	115.4612	B''	1.42
112.3701	A'	13.05	115.8934	A'	0.32
113.9165	B''	0.40	118.8178	A'	1.88
115.2472	A'	245.96	120.5645	A'	0.09
115.4612	B''	3.80	125.3069	B''	0.19
115.8934	A'	22.29	125.4653	A'	0.45
118.8178	A'	1.36	126.5449	B''	0.17
120.5645	A'	9.29	128.3491	A'	0.95
125.3069	B''	24.35	129.0964	B''	0.06
125.4653	A'	4.86	130.3125	B''	0.05
126.5449	B''	47.32	132.8405	B''	0.05
128.3491	A'	45.47	134.7522	B''	0.05
129.0964	B''	74.11	135.2994	A'	0.39

Continua na próxima página

Table 4 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
130.3125	B''	0.87	136.0709	A'	0.40
132.8405	B''	40.35	136.9481	B''	0.04
134.7522	B''	1.72	137.2684	B''	0.14
135.2994	A'	1.47	138.7525	A'	0.28
136.0709	A'	70.23	141.0067	A'	0.90
136.9481	B''	0.02	141.8889	A'	0.35
137.2684	B''	8.23	143.6395	B''	0.01
138.7525	A'	2.36	145.8243	B''	0.05
141.0067	A'	2.17	148.3282	A'	0.17
141.8889	A'	30.91	150.2922	B''	0.07
143.6395	B''	14.47	151.2999	B''	0.03
145.8243	B''	10.98	151.3643	A'	1.26
148.3282	A'	9.66	151.5968	A'	1.67
150.2922	B''	14.54	153.3849	A'	0.18
151.2999	B''	46.33	155.1910	B''	0.07
151.3643	A'	115.59	155.8669	B''	0.01
151.5968	A'	54.20	155.9738	A'	0.80
153.3849	A'	43.74	157.5663	A'	0.58
155.1910	B''	0.34	157.8765	B''	0.09
155.8669	B''	2.01	158.8119	A'	0.52
155.9738	A'	61.25	160.4401	A'	0.34
157.5663	A'	131.18	160.5095	B''	0.75
157.8765	B''	19.79	160.6982	B''	0.45
158.8119	A'	3.54	161.2898	A'	0.63
160.4401	A'	351.20	161.4497	B''	0.93
160.5095	B''	30.34	163.0714	A'	0.25
160.6982	B''	114.23	163.0955	B''	0.54
161.2898	A'	131.16	164.5058	B''	0.01
161.4497	B''	246.22	166.3394	A'	0.47
163.0714	A'	15.75	167.9743	B''	0.06
163.0955	B''	130.53	168.9219	A'	0.42
164.5058	B''	3.56	170.4706	B''	1.05
166.3394	A'	121.94	171.6987	B''	0.01
167.9743	B''	72.22	171.9831	A'	0.37

Continua na próxima página

Table 4 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
168.9219	A'	51.34	173.0710	B''	0.14
170.4706	B''	37.09	174.4344	A'	0.80
171.6987	B''	16.36	174.5903	B''	0.10
171.9831	A'	418.59	176.9534	A'	0.83
173.0710	B''	11.49	178.9227	B''	0.28
174.4344	A'	3.44	179.4904	A'	6.50
174.5903	B''	56.82	180.1719	A'	1.87
176.9534	A'	625.49	180.3295	A'	1.63
178.9227	B''	98.87	181.8567	B''	0.07
179.4904	A'	887.24	182.6255	B''	0.01
180.1719	A'	130.20	183.5302	A'	0.99
180.3295	A'	234.47	184.7704	B''	0.38
181.8567	B''	24.19	185.2990	A'	9.31
182.6255	B''	26.39	185.7518	A'	0.19
183.5302	A'	197.87	188.3084	B''	0.14
184.7704	B''	0.99	189.6085	B''	0.53
185.2990	A'	760.48	190.2081	A'	0.64
185.7518	A'	53.32	190.5903	B''	0.68
188.3084	B''	40.39	191.1368	B''	0.18
189.6085	B''	0.02	192.0492	A'	2.20
190.2081	A'	222.72	192.9041	B''	0.04
190.5903	B''	1.60	194.0645	B''	0.37
191.1368	B''	59.68	194.7596	A'	0.60
192.0492	A'	276.10	194.7621	B''	0.14
192.9041	B''	78.27	195.2643	B''	1.11
194.0645	B''	0.41	196.1695	A'	1.02
194.7596	A'	102.81	197.4533	A'	0.61
194.7621	B''	57.34	198.5086	B''	0.65
195.2643	B''	127.60	199.4507	B''	0.01
196.1695	A'	231.30	199.4567	A'	0.78
197.4533	A'	206.27	200.2876	A'	0.91
198.5086	B''	70.31	200.4898	B''	0.03
199.4507	B''	1.88	201.1457	B''	0.08
199.4567	A'	154.20	201.1728	A'	1.21

Continua na próxima página

Table 4 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
200.2876	A'	36.77	201.7918	B''	0.42
200.4898	B''	4.58	203.0477	A'	1.36
201.1457	B''	15.50	204.3868	B''	1.00
201.1728	A'	163.76	206.2042	A'	1.51
201.7918	B''	2.04	206.5111	B''	0.10
203.0477	A'	451.10	207.3641	A'	1.33
204.3868	B''	201.77	208.7664	B''	0.29
206.2042	A'	45.23	210.5724	A'	0.64
206.5111	B''	90.31	210.7121	B''	0.08
207.3641	A'	173.40	211.2830	B''	0.54
208.7664	B''	31.37	211.3979	A'	0.94
210.5724	A'	28.91	213.1740	A'	0.57
210.7121	B''	202.86	213.4229	B''	0.49
211.2830	B''	211.35	213.9245	A'	2.26
211.3979	A'	466.64	214.8069	B''	0.22
213.1740	A'	500.28	216.2651	B''	0.11
213.4229	B''	0.46	216.2834	A'	0.82
213.9245	A'	395.74	218.4342	B''	0.03
214.8069	B''	53.67	219.2789	A'	2.75
216.2651	B''	7.49	219.3937	B''	0.12
216.2834	A'	424.91	219.9217	A'	1.39
218.4342	B''	0.00	220.7218	A'	0.64
219.2789	A'	13.85	222.4416	A'	0.93
219.3937	B''	44.10	222.6838	B''	0.01
219.9217	A'	1.39	223.0693	B''	0.13
220.7218	A'	52.61	223.3549	A'	1.29
222.4416	A'	175.64	223.8462	A'	1.15
222.6838	B''	154.08	224.5682	B''	0.15
223.0693	B''	135.08	225.7265	A'	0.42
223.3549	A'	436.18	225.8338	A'	0.40
223.8462	A'	41.06	226.7767	B''	0.23
224.5682	B''	55.27	229.3946	A'	0.50
225.7265	A'	209.36	230.0492	B''	0.13
225.8338	A'	449.97	230.5428	B''	0.21

Continua na próxima página

Table 4 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
226.7767	B''	40.40	231.1928	A'	1.05
229.3946	A'	287.89	232.1643	B''	0.15
230.0492	B''	43.31	232.5844	A'	0.94
230.5428	B''	9.59	233.0648	B''	0.06
231.1928	A'	157.14	234.9088	A'	1.66
232.1643	B''	167.34	235.1244	A'	1.60
232.5844	A'	214.07	235.7273	B''	2.55
233.0648	B''	11.60	237.3909	B''	1.09
234.9088	A'	13.64	237.9601	A'	0.65
235.1244	A'	158.49	238.1367	B''	0.95
235.7273	B''	252.35	239.3306	A'	1.75
237.3909	B''	63.80	240.1959	A'	1.70
237.9601	A'	176.09	241.2792	B''	2.09
238.1367	B''	3.72	241.6192	A'	0.81
239.3306	A'	123.51	242.3237	A'	0.73
240.1959	A'	204.48	242.7538	B''	0.32
241.2792	B''	205.93	243.2437	B''	0.92
241.6192	A'	273.73	243.7480	A'	0.32
242.3237	A'	165.28	245.7387	B''	0.23
242.7538	B''	1.08	247.0918	A'	2.36
243.2437	B''	20.03	248.1501	B''	1.13
243.7480	A'	166.17	248.4887	A'	1.02
245.7387	B''	62.10	249.8291	B''	0.72
247.0918	A'	115.81	250.0164	B''	3.34
248.1501	B''	0.89	250.3510	A'	0.55
248.4887	A'	33.83	251.0992	A'	0.82
249.8291	B''	16.86	251.3311	B''	0.53
250.0164	B''	1026.77	252.2482	B''	0.54
250.3510	A'	53.00	252.3677	A'	0.88
251.0992	A'	118.52	253.2221	B''	0.06
251.3311	B''	52.24	254.2709	A'	1.08
252.2482	B''	332.80	255.4569	A'	3.12
252.3677	A'	221.24	256.3077	B''	3.15
253.2221	B''	6.48	256.8846	A'	1.00

Continua na próxima página

Table 4 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
254.2709	A'	332.20	256.9580	B''	1.24
255.4569	A'	127.65	258.7833	B''	0.63
256.3077	B''	19.29	260.1930	B''	0.93
256.8846	A'	27.24	260.2125	A'	5.29
256.9580	B''	241.44	260.9291	A'	4.89
258.7833	B''	2.54	262.2651	B''	0.17
260.1930	B''	149.49	262.7032	B''	4.33
260.2125	A'	94.71	263.3393	A'	3.92
260.9291	A'	50.04	263.9812	A'	5.36
262.2651	B''	36.92	265.2829	A'	3.47
262.7032	B''	38.45	265.3924	B''	0.25
263.3393	A'	341.41	266.6500	A'	0.81
263.9812	A'	474.83	267.9546	A'	0.38
265.2829	A'	406.35	270.4778	B''	1.58
265.3924	B''	2.83	271.5919	B''	0.88
266.6500	A'	257.57	272.6892	A'	4.60
267.9546	A'	11.92	272.9869	B''	0.57
270.4778	B''	24.19	273.9616	B''	0.66
271.5919	B''	22.00	274.7687	A'	7.80
272.6892	A'	393.61	274.9454	B''	0.10
272.9869	B''	4.14	275.9507	A'	6.05
273.9616	B''	10.71	276.0897	B''	0.45
274.7687	A'	456.62	276.3901	A'	2.98
274.9454	B''	24.56	278.2519	B''	1.86
275.9507	A'	63.71	278.6118	A'	10.12
276.0897	B''	293.60	279.9512	B''	5.29
276.3901	A'	888.37	280.1257	A'	6.32
278.2519	B''	89.89	281.4250	A'	0.80
278.6118	A'	730.04	282.0055	B''	1.56
279.9512	B''	48.00	283.5557	A'	8.55
280.1257	A'	287.61	283.7638	B''	0.02
281.4250	A'	10.28	284.9817	A'	10.58
282.0055	B''	224.82	285.4781	B''	22.55
283.5557	A'	483.58	286.6800	B''	1.27

Continua na próxima página

Table 4 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
283.7638	B''	0.30	289.4707	A'	1.19
284.9817	A'	138.49	290.8888	A'	0.77
285.4781	B''	428.55	291.8356	B''	0.08
286.6800	B''	2.05	293.6422	A'	3.32
289.4707	A'	35.38	293.6730	B''	0.94
290.8888	A'	216.77	295.8581	B''	1.47
291.8356	B''	2.74	296.3655	A'	3.39
293.6422	A'	973.73	298.2169	A'	0.77
293.6730	B''	22.36	299.1439	A'	1.20
295.8581	B''	0.24	300.4194	B''	1.18
296.3655	A'	389.94	301.6403	B''	0.36
298.2169	A'	369.39	301.9958	A'	1.45
299.1439	A'	705.96	305.6015	B''	5.55
300.4194	B''	2.29	305.6316	A'	4.46
301.6403	B''	96.42	306.5378	B''	1.41
301.9958	A'	217.64	307.4407	A'	4.60
305.6015	B''	208.71	307.5516	A'	13.45
305.6316	A'	256.17	308.1200	B''	0.91
306.5378	B''	15.55	310.3211	B''	11.16
307.4407	A'	563.67	310.9219	B''	1.24
307.5516	A'	1283.35	311.8651	A'	1.26
308.1200	B''	1416.53	313.0473	B''	0.94
310.3211	B''	631.39	313.5915	A'	9.03
310.9219	B''	9.70	314.0081	B''	1.75
311.8651	A'	209.03	315.5873	B''	7.75
313.0473	B''	58.07	315.7071	A'	17.12
313.5915	A'	213.28	316.0720	A'	4.47
314.0081	B''	71.06	316.8473	B''	14.70
315.5873	B''	25.06	317.1957	B''	1.55
315.7071	A'	103.54	319.7124	B''	2.19
316.0720	A'	481.04	320.3862	A'	9.23
316.8473	B''	569.51	321.2573	B''	0.06
317.1957	B''	29.72	321.7248	B''	2.82
319.7124	B''	364.90	323.5845	A'	11.80

Continua na próxima página

Table 4 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
320.3862	A'	885.46	326.2118	A'	4.76
321.2573	B''	21.41	326.4200	B''	1.43
321.7248	B''	0.76	327.9382	A'	8.83
323.5845	A'	159.86	328.8133	A'	2.25
326.2118	A'	392.98	329.3938	B''	1.64
326.4200	B''	4.67	330.8125	A'	3.23
327.9382	A'	386.12	331.3938	A'	3.04
328.8133	A'	114.21	332.0608	A'	2.74
329.3938	B''	0.95	333.4572	B''	3.23
330.8125	A'	11.40	333.7607	B''	5.92
331.3938	A'	34.76	334.8306	A'	2.99
332.0608	A'	39.39	339.5457	B''	1.80
333.4572	B''	5.83	340.6326	B''	0.88
333.7607	B''	6.45	342.1038	A'	4.62
334.8306	A'	748.62	342.9165	B''	0.14
339.5457	B''	2036.87	343.7040	B''	0.40
340.6326	B''	4.10	345.7082	A'	3.95
342.1038	A'	189.52	347.9980	B''	0.22
342.9165	B''	480.25	349.1732	A'	3.47
343.7040	B''	443.42	351.7794	B''	4.14
345.7082	A'	210.53	351.8085	A'	15.65
347.9980	B''	599.79	353.2987	B''	0.41
349.1732	A'	1284.11	353.8118	A'	4.89
351.7794	B''	672.08	355.8830	A'	1.25
351.8085	A'	162.68	355.9234	A'	11.97
353.2987	B''	73.13	358.1918	B''	5.18
353.8118	A'	12.72	361.0538	A'	5.87
355.8830	A'	157.77	361.2204	B''	7.38
355.9234	A'	1478.97	361.7264	B''	13.87
358.1918	B''	2.66	364.0459	B''	0.74
361.0538	A'	604.42	364.0482	A'	1.93
361.2204	B''	359.79	365.1585	A'	2.06
361.7264	B''	301.90	366.8349	A'	0.86
364.0459	B''	82.56	369.9091	B''	1.43

Continua na próxima página

Table 4 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
364.0482	A'	8.10	370.1047	A'	11.53
365.1585	A'	162.47	370.6950	A'	4.11
366.8349	A'	181.92	371.9121	A'	13.10
369.9091	B''	135.00	372.4311	B''	3.09
370.1047	A'	764.42	373.7246	A'	23.90
370.6950	A'	501.57	374.5292	B''	1.74
371.9121	A'	293.05	376.7128	B''	1.72
372.4311	B''	347.38	376.7343	A'	0.13
373.7246	A'	317.87	379.6471	B''	14.38
374.5292	B''	258.80	380.8528	A'	8.13
376.7128	B''	364.42	382.0455	A'	13.41
376.7343	A'	12.29	382.4875	B''	14.86
379.6471	B''	1.94	384.7116	A'	18.95
380.8528	A'	581.30	386.5148	B''	1.18
382.0455	A'	255.45	386.7894	A'	1.91
382.4875	B''	0.13	387.8303	B''	0.38
384.7116	A'	23.90	389.9288	A'	9.67
386.5148	B''	25.58	390.4487	B''	1.30
386.7894	A'	58.66	390.7257	A'	13.18
387.8303	B''	69.16	392.5104	B''	0.62
389.9288	A'	207.83	394.3547	A'	2.37
390.4487	B''	0.00	396.0267	B''	3.71
390.7257	A'	390.69	397.0559	B''	13.42
392.5104	B''	0.99	397.4643	A'	10.29
394.3547	A'	31.02	399.1804	B''	7.39
396.0267	B''	6.77	402.6894	A'	15.97
397.0559	B''	234.94	403.9255	B''	22.63
397.4643	A'	164.33	407.0635	A'	10.09
399.1804	B''	10.80	407.4889	B''	4.50
402.6894	A'	251.33	408.0325	B''	11.31
403.9255	B''	383.93	408.4893	A'	6.02
407.0635	A'	113.40	413.5554	B''	3.03
407.4889	B''	4.38	413.9089	A'	17.96
408.0325	B''	15.08	415.0225	B''	0.93

Continua na próxima página

Table 4 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
408.4893	A'	102.89	415.3602	A'	3.41
413.5554	B''	15.01	417.3278	A'	8.82
413.9089	A'	14.54	418.9383	A'	2.97
415.0225	B''	122.88	419.8402	B''	2.30
415.3602	A'	49.13	419.9318	A'	7.01
417.3278	A'	4.79	423.5340	B''	6.62
418.9383	A'	92.61	425.0115	A'	11.14
419.8402	B''	45.97	432.2318	B''	0.27
419.9318	A'	80.92	433.6313	B''	0.43
423.5340	B''	8.50	434.1646	A'	3.77
425.0115	A'	65.36	439.3650	B''	2.37
432.2318	B''	206.79	440.4545	A'	0.89
433.6313	B''	42.72	440.7666	B''	0.24
434.1646	A'	23.43	442.6796	A'	1.04
439.3650	B''	287.93	443.8002	B''	0.88
440.4545	A'	486.34	445.9117	A'	3.40
440.7666	B''	6.90	453.4838	A'	0.15
442.6796	A'	119.59	454.4752	A'	4.28
443.8002	B''	444.23	454.6841	B''	0.66
445.9117	A'	689.12	455.8913	B''	13.51
453.4838	A'	1.97	457.1664	A'	9.92
454.4752	A'	1.70	461.4989	B''	4.17
454.6841	B''	9.97	463.7491	A'	7.84
455.8913	B''	0.22	463.9826	B''	3.48
457.1664	A'	30.51	466.9628	B''	1.14
461.4989	B''	654.66	469.9675	A'	1.60
463.7491	A'	654.02	470.7988	B''	0.89
463.9826	B''	899.19	471.7731	A'	4.06
466.9628	B''	137.96	475.7092	A'	13.38
469.9675	A'	65.53	477.5302	A'	0.23
470.7988	B''	41.12	477.7092	B''	0.82
471.7731	A'	217.37	483.1292	B''	0.03
475.7092	A'	229.09	487.6824	B''	0.29
477.5302	A'	177.53	490.3888	A'	2.03

Continua na próxima página

Table 4 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
477.7092	B''	0.13	495.4491	B''	0.95
483.1292	B''	5.92	496.8647	A'	12.49
487.6824	B''	7.67	497.1583	B''	1.70
490.3888	A'	479.48	499.3881	B''	0.60
495.4491	B''	54.61	501.6843	B''	1.98
496.8647	A'	1338.53	503.4792	A'	10.74
497.1583	B''	39.61	503.9140	B''	1.32
499.3881	B''	3.37	504.7599	A'	28.92
501.6843	B''	339.06	506.0189	B''	5.06
503.4792	A'	545.70	506.7341	A'	23.11
503.9140	B''	105.02	509.2786	B''	23.92
504.7599	A'	395.19	509.5343	A'	2.04
506.0189	B''	73.16	511.0097	A'	24.43
506.7341	A'	1036.54	512.5503	B''	0.27
509.2786	B''	921.96	512.9011	A'	1.91
509.5343	A'	47.75	513.4574	B''	1.31
511.0097	A'	826.23	514.9563	A'	14.20
512.5503	B''	108.36	517.2053	B''	0.26
512.9011	A'	246.54	518.0274	A'	2.97
513.4574	B''	179.28	518.6620	B''	1.21
514.9563	A'	172.18	519.3845	A'	6.79
517.2053	B''	165.41	519.9864	B''	3.18
518.0274	A'	112.03	520.8766	B''	0.57
518.6620	B''	547.77	522.2854	A'	3.61
519.3845	A'	28.83	523.6845	B''	0.07
519.9864	B''	0.06	524.8066	A'	6.89
520.8766	B''	3.87	526.5847	A'	7.87
522.2854	A'	1.56	526.9483	B''	5.07
523.6845	B''	22.88	528.9952	B''	8.07
524.8066	A'	41.69	529.1192	A'	7.15
526.5847	A'	76.90	529.9458	A'	4.01
526.9483	B''	85.20	533.0309	B''	4.77
528.9952	B''	1.04	536.2572	A'	1.37
529.1192	A'	110.89	537.0930	A'	11.82

Continua na próxima página

Table 4 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
529.9458	A'	79.51	537.4621	B''	11.65
533.0309	B''	2.09	539.1393	B''	1.04
536.2572	A'	2.81	539.3072	A'	12.03
537.0930	A'	54.38	540.0635	A'	20.44
537.4621	B''	17.30	540.7409	A'	6.45
539.1393	B''	2.61	541.2817	B''	4.68
539.3072	A'	9.35	544.0476	A'	0.26
540.0635	A'	0.32	544.4246	B''	1.38
540.7409	A'	45.03	545.8036	B''	10.45
541.2817	B''	0.36	546.1451	A'	8.30
544.0476	A'	1.35	546.9853	B''	1.71
544.4246	B''	20.34	548.9668	A'	5.12
545.8036	B''	15.86	550.7538	A'	3.05
546.1451	A'	12.80	552.2946	B''	4.37
546.9853	B''	3.69	552.7857	A'	5.05
548.9668	A'	79.24	553.8730	B''	3.00
550.7538	A'	47.78	558.0113	A'	5.34
552.2946	B''	0.46	558.6369	B''	0.13
552.7857	A'	86.42	569.3265	B''	0.24
553.8730	B''	0.18	786.3987	A'	189.72
558.0113	A'	23.65	795.7284	B''	0.24
558.6369	B''	0.52	805.6236	B''	0.00
569.3265	B''	0.00	806.4996	A'	1000.00
786.3987	A'	541.84	808.6329	B''	0.01
795.7284	B''	1.31	810.2569	A'	28.35
805.6236	B''	9.23	817.3415	B''	0.04
806.4996	A'	2013.39	818.1684	A'	9.80
808.6329	B''	0.32	820.2804	A'	228.99
810.2569	A'	13.53	821.4110	A'	93.49
817.3415	B''	13.92	821.8616	B''	0.01
818.1684	A'	344.89	822.3687	B''	0.95
820.2804	A'	8.89	823.7810	A'	138.39
821.4110	A'	100.30	825.9615	B''	0.09
821.8616	B''	0.25	848.8766	A'	237.00

Continua na próxima página

Table 4 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
822.3687	B''	17.73	851.8301	B''	0.01
823.7810	A'	29.47	859.1083	A'	228.21
825.9615	B''	6.55	861.3750	B''	0.02
848.8766	A'	186.10	864.9735	B''	3.55
851.8301	B''	1.22	866.9166	A'	297.02
859.1083	A'	25.61	870.7057	A'	221.79
861.3750	B''	0.86	871.6317	B''	0.12
864.9735	B''	87.69	874.6875	B''	5.71
866.9166	A'	1009.04	876.2087	A'	67.27
870.7057	A'	3789.82	879.5661	A'	59.10
871.6317	B''	50.35	879.9455	B''	0.51
874.6875	B''	11.89	881.2800	B''	10.50
876.2087	A'	2181.29	881.3800	A'	3.04
879.5661	A'	1019.76	886.1704	B''	6.65
879.9455	B''	320.31	886.2858	A'	1.24
881.2800	B''	35.30	887.2762	B''	33.99
881.3800	A'	1680.04	888.1449	A'	55.28
886.1704	B''	7.28	888.3368	B''	7.01
886.2858	A'	93.76	893.1053	B''	13.47
887.2762	B''	381.70	893.1479	A'	20.76
888.1449	A'	2330.24	894.2431	A'	24.63
888.3368	B''	3220.45	894.6899	A'	31.02
893.1053	B''	341.74	895.2894	A'	16.22
893.1479	A'	1137.44	895.7550	B''	5.79
894.2431	A'	848.78	898.9861	B''	20.65
894.6899	A'	175.68	899.8857	A'	0.77
895.2894	A'	784.47	901.8802	A'	1.01
895.7550	B''	21.34	902.3460	B''	32.07
898.9861	B''	330.25	902.8783	A'	77.11
899.8857	A'	7.77	903.9962	B''	27.20
901.8802	A'	14.50	906.3787	B''	36.63
902.3460	B''	1530.71	906.9044	A'	64.33
902.8783	A'	87.26	911.5120	B''	0.48
903.9962	B''	514.45	913.2051	B''	5.58

Continua na próxima página

Table 4 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
906.3787	B''	1410.06	913.9632	A'	11.45
906.9044	A'	60.10	914.8189	A'	18.17
911.5120	B''	317.27	916.3441	B''	0.97
913.2051	B''	176.35	917.4716	A'	27.32
913.9632	A'	1510.14	921.1887	A'	34.17
914.8189	A'	11.47	923.2946	B''	45.55
916.3441	B''	8.40	924.1358	A'	3.53
917.4716	A'	2058.58	925.4011	B''	45.24
921.1887	A'	14.99	927.9768	B''	31.63
923.2946	B''	69.02	930.6001	A'	28.58
924.1358	A'	25.07	930.9324	A'	47.81
925.4011	B''	3.09	933.4506	B''	6.43
927.9768	B''	2605.51	936.2725	A'	59.05
930.6001	A'	465.00	936.4959	B''	0.90
930.9324	A'	533.09	940.0677	A'	7.69
933.4506	B''	21.85	941.6290	B''	0.19
936.2725	A'	291.90	945.4870	A'	1.98
936.4959	B''	36.19	950.5768	B''	2.30
940.0677	A'	1838.93	957.5226	A'	13.26
941.6290	B''	2368.82	958.8080	B''	0.06
945.4870	A'	17.28	967.5718	B''	0.27
950.5768	B''	20.12	971.7385	A'	96.12
957.5226	A'	590.67	995.0863	B''	0.77
958.8080	B''	0.23			
967.5718	B''	0.75			
971.7385	A'	211.35			
995.0863	B''	10.33			

Table 5: Números de onda ($\tilde{\nu}$ em cm^{-1}) e intensidades (I.) de Infravermelho (IR) e Raman da estrutura Alita, C_3S , $Cm\ M_3$. A intensidade do IR é expressa em km/mol e a intensidade de Raman é normalizada para o modo mais intenso. A simetria do modo também é exibida (irrep).

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
-23.6566	B''	8.2700	55.6083	B''	2.97
0.0000	A'	0.0000	71.1455	A'	16.17
0.0000	A'	0.0000	82.2049	B''	2.79
0.0000	B''	0.0000	89.2117	A'	14.89
55.6083	B''	0.9500	111.1895	B''	5.14
71.1455	A'	212.9200	123.2365	B''	0.39
82.2049	B''	21.4600	133.0862	A'	8.37
89.2117	A'	152.8100	136.6667	A'	4.39
111.1895	B''	5.0600	139.2098	B''	1.63
123.2365	B''	37.0100	152.3839	B''	1.62
133.0862	A'	39.4900	152.9448	A'	8.23
136.6667	A'	62.5500	157.3545	A'	15.69
139.2098	B''	41.9800	169.3030	B''	9.70
152.3839	B''	120.8700	174.6062	B''	5.86
152.9448	A'	196.8300	181.3284	B''	1.69
157.3545	A'	423.4600	183.9480	A'	32.31
169.3030	B''	33.4000	190.5234	A'	2.50
174.6062	B''	68.6900	192.0662	B''	3.88
181.3284	B''	1.0300	197.8984	A'	1.34
183.9480	A'	454.0800	205.4235	B''	3.65
190.5234	A'	1.1800	206.5774	A'	11.62
192.0662	B''	432.4200	213.8364	B''	0.49
197.8984	A'	112.1200	220.4054	A'	14.98
205.4235	B''	159.4600	221.6836	A'	20.76
206.5774	A'	9.0700	225.9230	A'	11.24
213.8364	B''	150.0500	234.6415	B''	3.69
220.4054	A'	433.4900	243.1169	B''	17.33
221.6836	A'	148.8400	244.0616	A'	12.73

Continua na próxima página

Table 5 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
225.9230	A'	432.6200	246.6721	A'	8.26
234.6415	B''	149.5700	257.5169	A'	6.37
243.1169	B''	11.8700	265.2566	B''	0.01
244.0616	A'	279.1100	269.0839	A'	23.40
246.6721	A'	186.7700	271.1430	A'	13.58
257.5169	A'	194.5600	286.5548	A'	29.04
265.2566	B''	122.0900	290.9645	B''	5.14
269.0839	A'	159.3100	301.6519	A'	49.77
271.1430	A'	175.0000	308.2285	B''	7.03
286.5548	A'	551.7300	308.3314	B''	29.25
290.9645	B''	85.8600	316.3271	A'	24.64
301.6519	A'	391.3400	322.7381	A'	23.75
308.2285	B''	614.4000	325.9860	B''	61.46
308.3314	B''	52.0300	336.6293	B''	29.03
316.3271	A'	44.3200	339.9361	A'	15.64
322.7381	A'	269.9300	347.6215	A'	62.61
325.9860	B''	118.2600	350.6112	B''	5.22
336.6293	B''	299.8400	365.9792	B''	56.21
339.9361	A'	63.0100	366.5389	A'	43.51
347.6215	A'	463.6000	374.1157	A'	77.71
350.6112	B''	179.4200	383.2866	A'	53.68
365.9792	B''	346.5000	401.9044	B''	88.40
366.5389	A'	586.5800	407.6673	A'	14.36
374.1157	A'	0.4900	425.8627	A'	66.41
383.2866	A'	111.2000	442.1752	B''	15.19
401.9044	B''	3.5400	444.7712	A'	7.50
407.6673	A'	133.5800	456.5935	B''	8.66
425.8627	A'	316.8900	468.8114	A'	6.99
442.1752	B''	205.2400	497.4241	A'	26.54
444.7712	A'	69.3600	505.5926	A'	115.91
456.5935	B''	334.3800	509.2693	B''	3.79
468.8114	A'	40.7200	518.4945	A'	113.54
497.4241	A'	436.5700	523.7467	A'	111.37
505.5926	A'	74.7800	525.0307	B''	58.74

Continua na próxima página

Table 5 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
509.2693	B''	205.6900	529.5920	A'	200.84
518.4945	A'	303.7400	537.3793	B''	50.97
523.7467	A'	46.9900	543.0706	A'	20.31
525.0307	B''	15.2300	802.8850	A'	873.38
529.5920	A'	90.9800	815.9081	A'	533.76
537.3793	B''	33.8000	846.7194	A'	1000.00
543.0706	A'	6.9600	876.0158	A'	157.87
802.8850	A'	283.6300	886.2734	A'	462.74
815.9081	A'	295.3300	895.1304	A'	320.99
846.7194	A'	197.6800	906.4667	B''	107.55
876.0158	A'	654.3600	918.7415	A'	107.87
886.2734	A'	509.8700	921.4973	B''	138.33
895.1304	A'	542.8300	933.1160	A'	309.66
906.4667	B''	1476.4300	948.5750	B''	32.05
918.7415	A'	807.8900	960.0269	A'	149.19
921.4973	B''	501.2100			
933.1160	A'	779.4600			
948.5750	B''	429.9900			
960.0269	A'	190.3800			

Table 6: Números de onda ($\tilde{\nu}$ em cm^{-1}) e intensidades (I.) de Infravermelho (IR) e Raman da estrutura Alita, C_3S , $R3m R$. A intensidade do IR é expressa em km/mol e a intensidade de Raman é normalizada para o modo mais intenso. A simetria do modo também é exibida (irrep).

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
-39.4632	E	24.81	90.4269	E	0.51
0.0000	E	0.00	111.8414	E	0.30
0.0000	A_1	0.00	118.2073	E	2.62
90.4269	E	23.51	140.2649	E	3.54

Continua na próxima página

Table 6 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
111.8414	E	91.07	150.3273	A_1	6.20
118.2073	E	13.79	170.3065	E	0.23
140.2649	E	101.73	175.2224	A_1	22.29
150.3273	A_1	1576.28	183.8620	E	0.57
170.3065	E	129.86	193.9510	E	1.67
175.2224	A_1	231.32	202.5123	E	6.16
183.8620	E	25.56	216.4783	E	19.44
193.9510	E	288.22	226.4600	A_1	7.99
202.5123	E	89.23	245.6045	A_1	1.59
216.4783	E	0.20	251.8416	A_1	36.24
226.4600	A_1	179.41	256.2736	E	7.74
245.6045	A_1	2.70	260.6826	A_1	1.19
251.8416	A_1	166.15	271.6403	E	23.63
256.2736	E	1134.13	277.3163	A_1	12.27
260.6826	A_1	122.57	299.8340	A_1	39.64
271.6403	E	1026.53	317.2966	E	11.71
277.3163	A_1	652.63	324.0143	E	116.06
299.8340	A_1	0.82	346.1083	E	160.70
317.2966	E	226.53	350.6640	A_1	5.30
324.0143	E	1024.89	353.8030	E	78.57
346.1083	E	99.68	380.8324	E	22.36
350.6640	A_1	146.63	383.1788	A_1	56.17
353.8030	E	267.37	398.0566	E	159.00
380.8324	E	1628.10	441.3916	E	15.42
383.1788	A_1	27.31	445.2347	E	61.50
398.0566	E	66.58	455.2919	A_1	25.17
441.3916	E	104.24	500.1260	A_1	27.11
445.2347	E	519.61	506.4319	E	94.90
455.2919	A_1	9.30	523.8148	E	51.25
500.1260	A_1	371.48	525.2585	A_1	65.48
506.4319	E	525.92	537.8002	A_1	23.27
523.8148	E	308.98	546.0051	E	111.59
525.2585	A_1	64.88	790.6680	A_1	609.10
537.8002	A_1	9.85	839.0246	A_1	770.34

Continua na próxima página

Table 6 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
546.0051	E	102.30	866.5278	A_1	1000.00
790.6680	A_1	301.19	875.5917	A_1	305.39
839.0246	A_1	4.77	894.8298	E	121.31
866.5278	A_1	9.68	905.6725	E	148.50
875.5917	A_1	423.30	923.3015	E	129.77
894.8298	E	1508.20	937.7473	A_1	10.49
905.6725	E	2594.38	1034.1534	A_1	422.83
923.3015	E	445.93			
937.7473	A_1	1324.90			
1034.1534	A_1	25.20			

Table 7: Números de onda ($\tilde{\nu}$ em cm^{-1}) e intensidades (I.) de Infravermelho (IR) e Raman do aluminato tricálcico, C_3A . A intensidade do IR é expressa em km/mol e a intensidade de Raman é normalizada para o modo mais intenso. A simetria do modo também é exibida (irrep).

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
0.0000	T_u	0.00	52.6765	A_g	29.99
58.6812	T_u	646.62	66.9293	T_g	1.23
79.0852	T_u	767.89	77.8798	E_g	6.50
90.6841	T_u	98.09	81.8472	A_g	0.02
97.2943	T_u	30.72	83.7074	T_g	2.03
101.8997	T_u	1852.31	85.5641	T_g	2.21
109.1575	T_u	323.57	94.8919	T_g	1.37
113.1557	T_u	1055.65	99.4150	E_g	7.29
114.4523	T_u	11.55	102.1870	T_g	17.53
121.0735	T_u	521.99	115.2915	T_g	1.66
126.9237	T_u	53.55	117.4442	A_g	0.04
128.9736	T_u	965.03	118.6755	T_g	6.20
136.8324	T_u	190.24	121.2555	E_g	5.38

Continua na próxima página

Table 7 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
142.9414	T_u	1364.13	125.9494	T_g	2.05
147.9740	T_u	755.12	130.1237	T_g	1.00
156.1964	T_u	6.37	132.8862	E_g	2.27
163.4076	T_u	562.24	134.7288	T_g	0.54
168.8715	T_u	659.49	138.8382	A_g	4.15
172.2649	T_u	27.38	145.0105	T_g	2.78
174.8986	T_u	133.71	147.9081	A_g	37.34
181.6157	T_u	33.16	152.2592	T_g	1.47
188.0526	T_u	789.43	153.9212	E_g	4.25
188.7330	T_u	561.27	154.1760	A_g	20.73
198.7245	T_u	1.83	154.5694	T_g	6.34
204.5067	T_u	356.91	163.2839	T_g	0.25
215.0556	T_u	4838.98	166.2729	T_g	0.69
219.1136	T_u	106.45	172.3967	T_g	0.12
221.1156	T_u	249.81	173.8254	E_g	3.84
225.7477	T_u	1294.84	178.2910	T_g	1.59
229.3254	T_u	5186.22	180.4614	T_g	13.05
232.8570	T_u	724.57	187.4998	T_g	2.13
235.8299	T_u	3149.01	191.2613	T_g	0.63
236.8106	T_u	922.18	197.1265	A_g	51.79
245.3939	T_u	166.78	198.1494	T_g	10.61
249.6444	T_u	182.13	198.5808	E_g	5.25
252.2095	T_u	123.29	211.0117	T_g	7.93
255.8713	T_u	3364.17	213.2885	E_g	1.08
257.3604	T_u	0.28	213.3306	T_g	0.72
265.8045	T_u	3177.27	215.9532	A_g	13.76
268.5936	T_u	509.91	217.5717	T_g	8.32
273.0154	T_u	162.07	223.8030	T_g	29.36
275.5675	T_u	133.94	225.6839	E_g	24.48
280.1499	T_u	1452.48	225.7156	T_g	2.08
286.5234	T_u	0.01	226.5591	T_g	0.82
288.1629	T_u	1178.55	231.3249	A_g	47.73
293.9485	T_u	3.63	233.5036	T_g	28.05
300.9056	T_u	39.35	238.2199	T_g	15.62

Continua na próxima página

Table 7 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
302.7576	T_u	7266.98	242.1851	E_g	22.80
303.6674	T_u	54.57	245.5455	A_g	1.57
308.7248	T_u	586.19	246.8390	T_g	1.63
311.9979	T_u	1685.76	249.3563	E_g	55.25
319.3143	T_u	1.45	253.5086	T_g	4.88
323.3349	T_u	65.93	254.2525	A_g	28.84
329.7580	T_u	789.75	254.9481	T_g	2.32
332.2350	T_u	2.39	261.7403	T_g	16.11
336.3541	T_u	43.68	262.2507	T_g	7.65
343.6432	T_u	715.92	264.6092	A_g	1.32
347.0464	T_u	4818.09	267.4968	E_g	6.55
355.5826	T_u	23.68	268.8895	T_g	4.11
356.7901	T_u	51.56	269.9829	T_g	10.33
365.1045	T_u	1634.96	273.6877	T_g	11.91
368.1636	T_u	4055.13	274.8398	E_g	9.64
374.9417	T_u	13690.83	280.2362	T_g	9.79
377.9711	T_u	9376.98	283.1411	T_g	18.29
388.5794	T_u	4138.99	287.4976	T_g	0.55
396.4534	T_u	209.19	289.9293	T_g	38.12
405.6156	T_u	923.48	294.6629	T_g	9.92
414.7321	T_u	2531.57	295.8070	A_g	1.68
420.7444	T_u	458.90	296.2056	T_g	7.26
431.9963	T_u	146.70	300.4133	E_g	0.60
435.5077	T_u	48.46	307.0684	A_g	43.81
455.3862	T_u	638.17	307.5833	T_g	39.23
465.1971	T_u	12.14	308.9521	T_g	9.01
471.9171	T_u	106.67	310.0940	A_g	2.99
474.4240	T_u	26.65	310.9847	E_g	2.75
486.3570	T_u	45.06	312.0106	T_g	175.73
487.9034	T_u	8.49	318.6655	A_g	4.62
503.1003	T_u	21.99	319.6347	T_g	0.57
508.2010	T_u	5593.51	319.6370	E_g	13.75
523.6062	T_u	1301.46	322.5672	T_g	14.30
537.6692	T_u	144.81	326.9075	T_g	22.01

Continua na próxima página

Table 7 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
585.7370	T_u	624.40	331.1708	E_g	36.11
602.1383	T_u	19.92	335.7801	T_g	54.21
620.6317	T_u	546.93	346.1556	A_g	0.12
703.8277	T_u	5286.99	346.3967	T_g	32.96
710.4943	T_u	2393.06	347.0325	T_g	3.22
720.6111	T_u	669.66	350.4538	E_g	58.30
732.0479	T_u	469.24	354.6329	T_g	0.98
736.7397	T_u	23548.66	356.0604	T_g	11.42
763.4217	T_u	1064.32	357.0965	A_g	0.09
785.1344	T_u	4661.06	359.8339	E_g	387.74
796.5270	T_u	3945.66	366.8359	T_g	0.26
803.4210	T_u	305.23	371.2877	A_g	9.47
810.4490	T_u	7040.46	372.8137	T_g	9.96
817.6510	T_u	143.83	375.1773	A_g	1.32
827.6256	T_u	142.64	376.7641	T_g	2.84
832.2138	T_u	16.97	379.1526	E_g	91.42
854.9128	T_u	17903.54	385.8220	T_g	14.37
861.9312	T_u	2204.53	393.3571	E_g	1.37
865.8128	T_u	1362.43	398.4627	T_g	18.45
876.6148	T_u	149.32	403.4748	T_g	7.57
890.9609	T_u	326.11	409.8262	T_g	20.11
			416.4628	E_g	2.56
			420.3202	A_g	44.67
			421.3588	T_g	9.62
			424.9049	T_g	8.96
			436.0799	T_g	26.16
			440.5810	T_g	23.64
			448.7938	A_g	76.52
			454.4418	T_g	45.03
			457.8895	T_g	0.51
			458.6551	E_g	0.07
			464.0136	T_g	12.78
			471.0899	T_g	21.57
			471.8746	T_g	21.30

Continua na próxima página

Table 7 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
			474.5894	E_g	43.32
			482.6223	A_g	63.39
			486.0189	T_g	0.15
			506.8155	T_g	33.26
			507.5707	A_g	228.26
			508.3439	A_g	417.16
			515.7906	T_g	8.62
			520.5251	T_g	3.14
			530.6526	E_g	6.34
			531.8963	T_g	1.53
			587.9463	T_g	11.91
			594.1897	E_g	124.34
			598.0147	T_g	8.87
			619.9082	T_g	3.66
			631.0076	A_g	44.88
			707.1115	T_g	52.87
			709.4388	T_g	17.27
			712.9033	E_g	25.46
			720.1322	T_g	10.03
			730.5863	A_g	28.38
			735.6006	T_g	26.89
			735.6387	E_g	2.51
			739.3722	T_g	2.55
			754.9656	A_g	1000.00
			772.7716	T_g	3.56
			786.3437	T_g	0.06
			786.3735	A_g	218.21
			787.6392	E_g	62.83
			788.2365	T_g	24.26
			800.9194	T_g	8.19
			807.4623	E_g	47.32
			817.0081	T_g	36.32
			831.1990	T_g	24.81
			831.3156	A_g	1.61

Continua na próxima página

Table 7 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
			835.3137	T_g	1.22
			844.6006	T_g	71.59
			855.8805	E_g	3.85
			856.9855	A_g	40.93
			857.1718	T_g	4.24
			863.2220	E_g	7.25
			865.5780	T_g	14.46
			874.6798	A_g	53.41
			878.2415	T_g	35.56
			887.2561	T_g	0.73
			903.1362	T_g	34.04

Table 8: Números de onda ($\tilde{\nu}$ em cm^{-1}) e intensidades (I.) de Infravermelho (IR) e Raman da estrutura ferrita, C_4AF . A intensidade do IR é expressa em km/mol e a intensidade de Raman é normalizada para o modo mais intenso. A simetria do modo também é exibida (irrep).

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
0.0000	B	0.00	37.0884	B	8.51
0.0000	B	0.00	67.0627	A	1000.00
0.0000	A	0.00	88.9482	B	0.99
37.0884	B	797.79	139.4450	A	0.19
67.0627	A	263.91	139.6859	B	13.24
88.9482	B	65.19	164.4417	B	0.01
139.4450	A	475.57	167.8441	A	77.56
139.6859	B	447.52	170.6928	B	0.32
164.4417	B	101.42	172.8229	A	141.33
167.8441	A	403.73	185.4362	B	1.97
170.6928	B	101.96	185.8087	A	9.80
172.8229	A	1102.03	194.4576	B	0.39

Continua na próxima página

Table 8 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
185.4362	<i>B</i>	997.77	196.2527	<i>B</i>	3.16
185.8087	<i>A</i>	69.81	198.9247	<i>A</i>	327.54
194.4576	<i>B</i>	207.30	205.9213	<i>B</i>	7.10
196.2527	<i>B</i>	847.81	216.5316	<i>A</i>	4.13
198.9247	<i>A</i>	1984.94	219.3287	<i>A</i>	71.09
205.9213	<i>B</i>	177.14	226.5109	<i>B</i>	0.01
216.5316	<i>A</i>	139.30	245.2314	<i>A</i>	100.78
219.3287	<i>A</i>	6.35	252.6204	<i>B</i>	9.38
226.5109	<i>B</i>	347.24	264.1098	<i>B</i>	0.55
245.2314	<i>A</i>	41.84	272.9018	<i>A</i>	11.87
252.6204	<i>B</i>	3926.81	283.7056	<i>B</i>	2.18
264.1098	<i>B</i>	1253.83	288.0116	<i>A</i>	70.73
272.9018	<i>A</i>	43.95	305.4192	<i>A</i>	2.47
283.7056	<i>B</i>	99.00	319.9771	<i>A</i>	1.30
288.0116	<i>A</i>	0.06	322.6571	<i>B</i>	0.01
305.4192	<i>A</i>	103.32	336.9980	<i>B</i>	9.24
319.9771	<i>A</i>	20.12	353.5727	<i>A</i>	0.53
322.6571	<i>B</i>	5.11	358.0439	<i>B</i>	3.21
336.9980	<i>B</i>	0.84	372.9552	<i>A</i>	1.69
353.5727	<i>A</i>	217.92	387.2482	<i>B</i>	0.80
358.0439	<i>B</i>	34.12	392.2359	<i>A</i>	1.56
372.9552	<i>A</i>	2.09	400.4532	<i>B</i>	0.06
387.2482	<i>B</i>	609.37	415.4789	<i>A</i>	2.96
392.2359	<i>A</i>	0.07	451.6757	<i>A</i>	2.35
400.4532	<i>B</i>	184.44	461.5430	<i>B</i>	3.38
415.4789	<i>A</i>	2.27	462.6169	<i>B</i>	0.23
451.6757	<i>A</i>	435.73	483.5824	<i>A</i>	3.19
461.5430	<i>B</i>	19.89	498.1435	<i>A</i>	7.28
462.6169	<i>B</i>	41.36	510.0902	<i>B</i>	0.39
483.5824	<i>A</i>	87.42	557.3837	<i>B</i>	0.00
498.1435	<i>A</i>	10.02	587.9105	<i>A</i>	2.93
510.0902	<i>B</i>	63.10	630.7562	<i>B</i>	1.04
557.3837	<i>B</i>	211.54	647.2371	<i>A</i>	163.18
587.9105	<i>A</i>	2179.11	690.9822	<i>A</i>	0.00

Continua na próxima página

Table 8 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
630.7562	<i>B</i>	2523.76	706.8096	<i>B</i>	0.49
647.2371	<i>A</i>	171.21	737.3302	<i>B</i>	0.18
690.9822	<i>A</i>	636.47	775.8957	<i>A</i>	3.74
706.8096	<i>B</i>	419.13	780.7607	<i>A</i>	23.94
737.3302	<i>B</i>	121.25	786.8761	<i>B</i>	0.07
775.8957	<i>A</i>	60.84			
780.7607	<i>A</i>	29.84			
786.8761	<i>B</i>	1896.28			

0.1.2 Constantes elásticas e influência da pressão

Table 9: Constantes elásticas de C_2S , K_{EOS} é o *bulk modulus* proveniente da EOS B.M.tercei ordem . Exp. S.D. is são os valores experimentais e seus desvios padrão.

C_2S							
	0.0 GPa	0.1 GPa	1.0 GPa	10.0 GPa	Exp. Value[1]	Exp. S.D.[1]	
C_{11}	196.1	196.6	201.2	241.1	-	-	
C_{12}	61.1	61.4	63.7	84.8	-	-	
C_{13}	80.2	80.5	83.1	110.4	-	-	
C_{14}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-	
C_{15}	-3.4	-3.4	-2.3	5.5	-	-	
C_{16}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-	
C_{22}	231.3	232.0	240.1	310.2	-	-	
C_{23}	72.9	73.2	75.8	102.6	-	-	
C_{24}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-	
C_{25}	1.7	1.5	2.0	4.7	-	-	
C_{26}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-	
C_{33}	191.1	191.4	197.2	244.2	-	-	
C_{34}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-	
C_{35}	-9.0	-9.1	-9.3	-11.6	-	-	
C_{36}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-	
C_{44}	52.5	52.7	53.8	64.4	-	-	
C_{45}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-	
C_{46}	6.5	6.6	6.9	10.7	-	-	
C_{55}	39.9	39.9	41.7	52.6	-	-	
C_{56}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-	
C_{66}	60.4	60.5	61.8	70.4	-	-	
K	116.0	116.3	120.1	154.0	108	17	
G	55.8	55.9	57.5	68.4	50	8	
E	144.4	144.6	148.7	178.6	130	20	
ν	0.293	0.293	0.294	0.307	0.300	-	
K_{EOS}	114.5	114.9	118.7	155.8	-	-	

Table 10: Constantes elásticas de C_3S-T_1 , K_{EOS} é o *bulk modulus* proveniente da EOS B.M.tercei ordem . Exp. S.D. is são os valores experimentais e seus desvios padrão.

C_3S-T_1							
	0.0 GPa	0.1 GPa	1.0 GPa	10.0 GPa	Exp.	Value[1]	Exp. S.D.[1]
C_{11}	187.7	188.2	192.0	228.4	-	-	-
C_{12}	73.7	74.1	76.7	97.5	-	-	-
C_{13}	71.5	71.7	74.0	95.7	-	-	-
C_{14}	1.6	1.6	1.6	1.9	-	-	-
C_{15}	-10.6	-10.7	-11.0	-8.0	-	-	-
C_{16}	-0.8	-0.8	-0.6	7.6	-	-	-
C_{22}	220.8	221.2	225.8	235.9	-	-	-
C_{23}	91.2	91.5	94.4	102.5	-	-	-
C_{24}	0.4	0.4	0.6	14.5	-	-	-
C_{25}	-9.2	-9.2	-9.3	-0.3	-	-	-
C_{26}	1.4	1.4	1.6	10.9	-	-	-
C_{33}	192.5	192.9	197.0	221.8	-	-	-
C_{34}	1.3	1.3	1.3	12.1	-	-	-
C_{35}	-4.6	-4.6	-5.0	-1.0	-	-	-
C_{36}	-0.7	-0.7	-0.7	0.3	-	-	-
C_{44}	67.3	67.4	68.5	73.8	-	-	-
C_{45}	-2.9	-2.9	-2.9	-2.8	-	-	-
C_{46}	0.0	0.0	0.0	-0.7	-	-	-
C_{55}	55.3	55.3	55.5	51.3	-	-	-
C_{56}	0.9	0.9	0.8	-3.8	-	-	-
C_{66}	47.1	47.2	47.6	50.1	-	-	-
K	118.10	118.43	121.50	140.85	113	6	
G	57.6	57.6	58.2	59.9	52	3	
E	148.6	148.8	150.7	157.4	135	7	
ν	0.290	0.291	0.293	0.314	0.300	-	
K_{EOS}	113.3	113.6	116.3	142.6	-	-	

Table 11: Constantes elásticas de C_3S-M_1 , K_{EOS} é o *bulk modulus* proveniente da EOS B.M.tercei ordem . Exp. S.D. is são os valores experimentais e seus desvios padrão.

	C_3S-M_1				Exp.	Value[1]	Exp. S.D.[1]
	0.0 GPa	0.1 GPa	1.0 GPa	10.0 GPa			
C_{11}	157.4	157.7	163.9	234.1	-	-	-
C_{12}	66.4	66.8	69.7	105.5	-	-	-
C_{13}	52.9	53.3	57.1	88.9	-	-	-
C_{14}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-	-
C_{15}	14.4	14.4	14.8	10.8	-	-	-
C_{16}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-	-
C_{22}	227.1	227.7	232.6	281.3	-	-	-
C_{23}	60.7	60.9	63.5	87.9	-	-	-
C_{24}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-	-
C_{25}	-4.8	-4.9	-4.6	-6.2	-	-	-
C_{26}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-	-
C_{33}	184.2	184.8	190.4	235.8	-	-	-
C_{34}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-	-
C_{35}	1.2	1.2	1.1	3.8	-	-	-
C_{36}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-	-
C_{44}	32.3	32.1	30.9	14.0	-	-	-
C_{45}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-	-
C_{46}	-5.7	-5.8	-6.2	-10.2	-	-	-
C_{55}	49.0	49.1	49.6	58.7	-	-	-
C_{56}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-	-
C_{66}	56.3	56.3	56.9	63.2	-	-	-
K	101.5	101.9	105.9	145.4	104	6	
G	50.9	50.9	51.1	46.8	48	3	
E	130.9	130.9	132.0	126.7	125	7	
ν	0.285	0.286	0.292	0.355	0.300	-	
K_{EOS}	100.0	100.4	104.6	144.6	-	-	

Table 13: Constantes elásticas das estruturas $3\langle M \rangle$, M_3 and R , K_{EOS} é o *bulk modulus* proveniente da EOS B.M.tercei ordem . Exp. S.D. is são os valores experimentais e seus desvios padrão.

	$3\langle M \rangle$	M_3	R	Exp. Value[1]	Exp. S.D.[1]
C_{11}	157.9	163.8	203.8	-	-
C_{12}	77.3	75.9	115.8	-	-
C_{13}	55.0	59.7	63.7	-	-
C_{14}	0.0	0.0	0.0	-	-
C_{15}	5.7	11.3	-5.5	-	-
C_{16}	0.0	0.0	0.0	-	-
C_{22}	210.0	235.4	203.8	-	-
C_{23}	80.0	65.0	63.7	-	-
C_{24}	0.0	0.0	0.0	-	-
C_{25}	-10.8	-6.2	5.5	-	-
C_{26}	0.0	0.0	0.0	-	-
C_{33}	185.9	166.9	186.3	-	-
C_{34}	0.0	0.0	0.0	-	-
C_{35}	-2.4	3.7	0.0	-	-
C_{36}	0.0	0.0	0.0	-	-
C_{44}	49.2	58.2	29.5	-	-
C_{45}	0.0	0.0	0.0	-	-
C_{46}	-3.3	-30.3	5.5	-	-
C_{55}	50.2	51.1	29.5	-	-
C_{56}	0.0	0.0	0.0	-	-
C_{66}	59.4	9.5	44.0	-	-
K	107.2	105.5	118.8	104	6
G	53.8	5.2	41.2	48	3
E	138.3	15.3	110.8	125	7
ν	0.285	0.476	0.344	0.300	-
K_{EOS}	99.2	102.9	116.8	-	-

Table 14: Constantes elásticas das estruturas C_3A , K_{EOS} é o *bulk modulus* proveniente da EOS B.M.tercei ordem . Exp. S.D. is são os valores experimentais e seus desvios padrão.

	C_3A				Exp.	Value[1]	Exp. S.D.[1]
	0.0 GPa	0.1 GPa	1.0 GPa	10.0 GPa			
C_{11}	187.9	188.0	189.5	221.2	-		-
C_{12}	88.7	89.0	90.6	125.8	-		-
C_{13}	88.7	89.0	90.6	125.8	-		-
C_{14}	0.0	0.0	0.0	0.0	-		-
C_{15}	0.0	0.0	0.0	0.0	-		-
C_{16}	0.0	0.0	0.0	0.0	-		-
C_{22}	187.9	188.0	189.5	221.2	-		-
C_{23}	88.7	89.0	90.6	125.8	-		-
C_{24}	0.0	0.0	0.0	0.0	-		-
C_{25}	0.0	0.0	0.0	0.0	-		-
C_{26}	0.0	0.0	0.0	0.0	-		-
C_{33}	187.9	188.0	189.5	221.2	-		-
C_{34}	0.0	0.0	0.0	0.0	-		-
C_{35}	0.0	0.0	0.0	0.0	-		-
C_{36}	0.0	0.0	0.0	0.0	-		-
C_{44}	56.3	56.4	56.5	62.7	-		-
C_{45}	0.0	0.0	0.0	0.0	-		-
C_{46}	0.0	0.0	0.0	0.0	-		-
C_{55}	56.3	56.4	56.5	62.7	-		-
C_{56}	0.0	0.0	0.0	0.0	-		-
C_{66}	56.3	56.4	56.5	62.7	-		-
K	121.8	122.0	123.6	157.6	121		8
G	53.5	53.5	53.6	56.2	56		4
E	140.1	140.1	140.4	150.7	145		10
ν	0.308	0.309	0.311	0.341	0.300		-
K_{EOS}	114.6	114.8	116.6	131.8	-		-

Table 15: Constantes elásticas das estruturas C_4AF , K_{EOS} é o *bulk modulus* proveniente da EOS B.M.tercei ordem . Exp. S.D. is são os valores experimentais e seus desvios padrão.

C_4AF						
	0.0 GPa	0.1 GPa	1.0 GPa	10.0 GPa	Exp. Value[1]	Exp. S.D.[1]
C_{11}	213.8	214.0	217.0	253.6	-	-
C_{12}	128.9	129.3	133.9	171.7	-	-
C_{13}	99.8	100.0	103.6	136.4	-	-
C_{14}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-
C_{15}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-
C_{16}	-2.9	-2.8	-3.3	-0.6	-	-
C_{22}	252.8	252.7	256.8	292.0	-	-
C_{23}	84.4	84.4	87.1	110.6	-	-
C_{24}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-
C_{25}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-
C_{26}	3.5	3.5	4.0	4.7	-	-
C_{33}	241.1	241.2	243.6	269.9	-	-
C_{34}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-
C_{35}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-
C_{36}	3.1	3.1	3.1	2.1	-	-
C_{44}	60.9	61.0	62.1	65.5	-	-
C_{45}	0.8	0.8	0.6	2.8	-	-
C_{46}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-
C_{55}	66.6	66.7	66.6	67.3	-	-
C_{56}	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-
C_{66}	72.0	72.0	71.5	79.3	-	-
K	147.9	148.1	151.5	183.0	104	21
G	65.1	65.1	65.1	67.2	48	10
E	170.4	170.4	170.7	179.6	125	25
ν	0.308	0.308	0.312	0.336	0.300	-
K_{EOS}	147.4	147.8	151.4	186.0	-	-

0.2 Dados Vibracionais para as proporções da estrutura C-S-H.

Table 16: Números de onda ($\tilde{\nu}$ em cm^{-1}) e intensidades (I.) de Infravermelho (IR) e Raman da estrutura Tobermorita Ca/Si=0.83. A intensidade do IR é expressa em km/mol e a intensidade de Raman é normalizada para o modo mais intenso. A simetria do modo também é exibida (irrep).

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
0.0000	A_u	0.00	32.4310	B_g	0.00
0.0000	B_u	0.00	47.2407	B_g	41.98
0.0000	B_u	0.00	56.2296	B_g	17.32
9.9113	B_u	116.01	61.8231	A_g	55.59
36.0871	A_u	29.43	73.4623	A_g	0.00
51.0878	A_u	32.36	82.7554	B_g	0.00
69.0998	B_u	0.00	88.2388	B_g	0.00
75.2469	A_u	0.00	88.5196	A_g	0.00
77.5325	B_u	30.94	90.1422	A_g	122.25
78.4263	B_u	0.00	94.8064	B_g	20.44
83.4925	B_u	0.00	98.0337	A_g	90.30
84.0780	A_u	0.63	105.5953	A_g	0.00
89.4224	B_u	97.18	106.7797	B_g	0.00
103.3888	A_u	0.00	109.4870	B_g	73.58
105.8524	B_u	41.39	114.1830	A_g	196.43
110.2451	A_u	0.00	120.2384	B_g	0.00
111.9297	B_u	0.00	126.2954	B_g	12.82
115.0841	B_u	0.00	129.7028	A_g	14.04
116.3585	A_u	15.85	129.9033	B_g	0.00
123.0001	B_u	180.22	131.4659	A_g	0.00
123.3036	A_u	0.00	138.3616	B_g	0.05
125.6394	A_u	9.37	138.4263	B_g	0.81
129.5724	B_u	551.16	140.9093	A_g	0.00
130.3594	B_u	0.31	143.1494	A_g	25.21
133.3564	A_u	0.00	146.0108	B_g	16.66

Continua na próxima página

Table 16 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
137.8539	B_u	0.00	146.5610	B_g	0.01
140.2733	B_u	0.00	148.5162	A_g	0.00
142.9538	A_u	0.00	153.6078	B_g	31.70
144.1187	A_u	157.24	156.8271	A_g	0.00
144.7109	B_u	267.56	158.1146	A_g	23.90
144.9919	A_u	0.00	159.1592	B_g	0.00
149.7028	A_u	299.63	161.3723	B_g	56.67
152.0596	B_u	0.00	162.8863	B_g	10.10
157.7749	B_u	0.00	163.2366	A_g	0.00
160.2277	B_u	199.64	166.8300	B_g	0.00
161.1222	A_u	2.66	168.2937	A_g	63.77
166.0233	B_u	376.22	170.2386	B_g	26.84
166.9728	A_u	0.00	171.1674	A_g	0.00
168.1584	A_u	0.00	172.5301	B_g	0.00
172.9606	B_u	0.00	176.6470	A_g	24.68
174.6417	B_u	121.31	180.0603	A_g	0.00
179.0911	A_u	163.20	182.7931	B_g	0.00
182.5347	B_u	158.28	184.1920	B_g	24.63
183.3591	B_u	0.03	188.8115	B_g	0.00
184.2670	A_u	0.00	190.1938	A_g	95.37
187.5078	A_u	452.25	192.5440	B_g	2.41
188.8180	B_u	0.00	196.9417	A_g	13.40
195.6193	A_u	0.00	198.7180	A_g	0.00
197.9148	A_u	287.79	202.6854	B_g	9.58
198.3897	B_u	0.00	203.3480	A_g	0.01
200.2122	A_u	0.00	203.8320	A_g	29.42
204.0090	A_u	20.23	206.4319	A_g	0.00
209.3776	B_u	250.70	206.9996	B_g	0.00
211.5901	A_u	0.00	210.0227	A_g	54.55
213.2744	A_u	10.51	214.0366	A_g	33.21
215.0742	A_u	0.00	217.3431	B_g	9.53
215.6922	B_u	94.40	219.0444	A_g	0.00
219.2145	B_u	0.00	222.1027	B_g	0.00
226.5115	A_u	0.00	222.5556	B_g	0.00

Continua na próxima página

Table 16 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
229.1079	B_u	0.00	226.2909	A_g	56.02
230.5801	B_u	492.84	231.6028	A_g	43.48
232.3151	A_u	2.61	231.9193	B_g	33.19
233.5811	B_u	0.00	234.4107	B_g	0.00
237.1474	B_u	1048.65	236.8173	A_g	0.00
241.3221	A_u	2.84	237.1103	B_g	11.31
243.9096	B_u	0.00	243.5002	B_g	16.01
245.3568	A_u	0.00	246.2437	A_g	0.00
246.2551	A_u	103.99	247.9682	A_g	10.83
254.8320	B_u	69.13	256.6693	B_g	0.00
256.3918	A_u	0.00	257.1323	B_g	0.49
257.6196	A_u	46.07	257.4038	A_g	0.00
259.7764	B_u	0.08	260.3809	B_g	0.00
260.3000	B_u	1641.63	264.7937	A_g	25.89
261.6894	B_u	157.78	265.3877	A_g	0.02
265.4584	A_u	0.00	271.2038	B_g	1.04
267.8329	A_u	0.00	271.6132	B_g	0.00
269.0310	B_u	0.00	272.2523	A_g	0.00
271.3198	A_u	91.35	273.0056	B_g	0.00
273.4248	B_u	0.00	274.1532	A_g	0.00
276.6440	A_u	0.00	275.9935	A_g	17.55
277.0323	B_u	1163.97	279.2539	B_g	4.16
281.5071	B_u	421.86	282.2042	A_g	25.15
287.2082	A_u	103.27	283.9574	B_g	5.01
288.0774	B_u	0.00	284.1620	A_g	0.00
289.6827	A_u	0.00	285.3932	B_g	0.00
290.2080	B_u	458.55	288.6140	B_g	0.00
291.7293	B_u	0.01	295.2266	A_g	15.76
293.9713	A_u	0.00	298.6738	B_g	30.62
294.8497	A_u	161.50	300.6724	A_g	0.00
300.2757	A_u	95.83	305.5586	B_g	45.18
302.0743	B_u	775.52	306.0248	A_g	30.13
305.4878	B_u	0.01	306.1836	B_g	0.00
307.1043	A_u	0.00	308.2306	A_g	0.00

Continua na próxima página

Table 16 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
307.6398	A_u	83.69	310.9852	A_g	33.22
310.1668	B_u	62.77	313.7525	B_g	140.79
313.2468	B_u	0.00	317.1761	A_g	69.60
317.3248	A_u	0.00	317.4579	B_g	0.00
318.3898	A_u	118.83	319.2926	A_g	0.00
327.5468	B_u	1450.53	337.9361	A_g	0.00
338.0970	B_u	0.23	338.4292	B_g	277.85
338.4846	B_u	831.86	340.0034	B_g	0.00
338.6084	A_u	0.03	340.9041	A_g	19.01
341.9809	A_u	588.88	343.6535	A_g	0.00
345.7465	A_u	0.00	350.4747	B_g	0.01
347.8837	A_u	731.83	350.6196	B_g	18.27
351.4560	B_u	84.81	353.6458	A_g	20.83
352.7961	B_u	0.01	355.5268	B_g	0.00
359.2251	B_u	0.00	358.3506	A_g	0.00
368.3025	B_u	325.00	359.8758	B_g	1.87
374.6089	A_u	5.68	366.7466	B_g	0.00
378.7055	A_u	0.00	376.6057	B_g	2.12
382.5877	B_u	0.00	384.0891	A_g	11.90
388.5945	A_u	0.00	397.6983	A_g	0.00
391.2144	B_u	0.00	398.3239	B_g	0.00
394.9643	B_u	13.23	403.1807	A_g	0.00
402.8291	A_u	2022.37	405.4382	B_g	0.00
410.5793	A_u	0.01	411.2998	B_g	29.59
416.9563	B_u	0.15	411.6287	A_g	18.11
417.4536	B_u	1403.97	415.6057	A_g	28.58
421.9852	A_u	1270.86	423.5880	B_g	37.54
427.7066	A_u	0.00	431.5941	A_g	0.00
431.8293	B_u	2319.15	432.9163	B_g	0.00
432.2517	B_u	0.31	436.7581	A_g	218.53
435.9645	A_u	5148.41	439.2462	A_g	0.00
447.3994	A_u	0.01	443.7777	B_g	0.13
458.1274	B_u	474.66	451.0529	A_g	103.51
458.1954	A_u	12.64	456.3986	B_g	0.00

Continua na próxima página

Table 16 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
458.3123	B_u	0.05	460.7083	B_g	47.79
466.7715	B_u	122.54	464.0617	A_g	15.35
468.2161	A_u	0.01	465.9031	A_g	0.00
468.7169	A_u	22.45	467.7805	B_g	17.53
475.1089	B_u	0.00	471.3807	B_g	0.00
475.4713	A_u	0.00	480.5038	A_g	26.50
480.1964	B_u	0.03	480.9223	A_g	0.00
480.9575	B_u	466.33	484.4515	B_g	0.00
481.6453	A_u	187.49	485.0050	B_g	0.78
486.0220	A_u	502.49	486.2706	A_g	0.00
488.2727	B_u	6.35	488.1531	A_g	36.13
489.6880	B_u	0.00	489.4138	B_g	89.17
490.8236	A_u	0.00	491.9432	B_g	0.00
522.7035	A_u	102.25	519.4426	A_g	70.26
529.8228	B_u	623.35	528.8678	B_g	5.64
531.4389	A_u	0.00	530.2365	A_g	0.00
542.1694	B_u	0.00	539.2886	B_g	0.00
548.2654	A_u	447.89	547.9511	A_g	142.70
556.6874	B_u	0.00	557.2854	B_g	0.00
582.7877	B_u	462.73	583.0135	A_g	0.00
582.7994	A_u	0.00	585.3076	B_g	11.34
616.0442	A_u	0.00	615.5848	A_g	0.00
624.4559	A_u	0.01	625.9420	A_g	0.00
628.0628	A_u	131.87	628.4403	A_g	230.07
630.5002	B_u	1304.78	631.1647	B_g	48.96
634.7002	B_u	0.01	634.8915	B_g	0.00
636.4710	A_u	733.31	636.5652	A_g	113.34
671.0731	B_u	1741.73	673.9652	A_g	1,000.00
676.3426	B_u	0.01	675.3783	B_g	2.36
679.8057	A_u	7.36	675.8871	B_g	0.00
683.2816	A_u	0.00	682.8656	A_g	0.00
685.3087	B_u	333.47	687.3276	B_g	10.67
691.4208	B_u	0.00	691.8671	B_g	0.00
711.4024	A_u	320.10	711.0370	A_g	50.27

Continua na próxima página

Table 16 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
714.8231	B_u	0.00	715.0954	B_g	0.00
720.0283	A_u	221.85	719.3434	A_g	96.20
723.4354	A_u	0.01	723.2377	A_g	0.03
725.8448	B_u	329.95	726.9149	B_g	1.96
732.9326	A_u	0.00	732.9928	A_g	0.00
736.7410	B_u	516.22	737.4359	B_g	0.00
737.0158	B_u	0.66	741.3290	B_g	11.91
766.8352	A_u	178.08	766.7808	A_g	14.38
777.3648	A_u	0.00	778.5103	A_g	0.00
820.5812	B_u	417.85	822.1283	B_g	20.62
822.0868	A_u	575.69	822.2086	A_g	24.49
822.7723	A_u	0.99	822.9680	A_g	0.05
828.4070	B_u	0.01	829.0292	B_g	0.00
883.1288	B_u	0.68	884.2951	B_g	0.00
884.1022	B_u	1190.83	888.6213	B_g	5.63
891.2499	A_u	6.13	892.1778	A_g	0.02
892.3378	A_u	11754.39	892.7747	A_g	15.95
910.1416	A_u	381.06	911.3535	A_g	3.97
913.9756	B_u	1179.80	915.7955	B_g	11.08
925.4471	B_u	0.00	924.2828	B_g	0.00
926.0308	A_u	0.00	925.2783	A_g	0.00
933.0785	B_u	0.07	933.8163	B_g	0.00
933.7912	A_u	116.44	941.8172	A_g	0.00
934.5872	B_u	10922.40	949.7448	A_g	9.58
941.1131	A_u	0.00	950.5275	A_g	0.01
946.0982	A_u	0.00	950.9159	B_g	18.59
947.8873	B_u	0.68	951.2310	B_g	0.00
948.5221	B_u	1331.67	955.7661	B_g	0.01
954.8351	B_u	0.01	955.8507	B_g	1.53
954.9891	A_u	164.61	957.0121	A_g	36.51
958.4208	A_u	0.00	957.4194	A_g	0.04
962.2235	B_u	6084.04	963.8190	B_g	0.00
964.5231	A_u	7.68	972.1449	A_g	89.84
968.1810	B_u	0.02	974.9237	B_g	1.50

Continua na próxima página

Table 16 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
981.2894	B_u	5048.28	986.9914	B_g	6.60
983.8691	B_u	1793.09	990.9915	A_g	47.45
989.4314	A_u	62.51	1005.5549	B_g	3.97
1004.7333	B_u	0.00	1006.1874	A_g	123.40
1005.1867	A_u	0.35	1010.0007	B_g	0.00
1005.9961	A_u	652.39	1010.8384	A_g	0.00
1009.5613	B_u	869.32	1015.6369	B_g	0.08
1022.7473	A_u	0.00	1018.3959	A_g	0.00
1026.2419	B_u	3831.88	1025.4861	A_g	204.20
1026.5827	A_u	0.92	1039.0321	B_g	0.00
1027.0833	B_u	1.72	1041.4493	A_g	0.00
1031.3649	A_u	0.00	1049.9146	A_g	0.00
1057.7007	A_u	0.00	1051.6434	B_g	0.00
1061.8284	B_u	84.13	1057.1793	B_g	2.25
1065.1165	B_u	0.00	1061.6124	B_g	3.86
1065.5647	A_u	286.13	1065.4089	A_g	99.11
1073.3135	A_u	295.12	1073.2154	A_g	86.56
1074.5346	B_u	0.00	1073.7907	B_g	0.00
1094.4255	A_u	0.00	1092.8665	A_g	0.00
1185.1217	B_u	0.18	1186.4924	B_g	0.00
1192.3004	B_u	2381.02	1209.6846	B_g	7.79
1649.2518	B_u	1267.40	1651.4427	B_g	17.72
1652.0279	A_u	0.00	1651.8991	A_g	0.00
1653.3645	B_u	0.03	1653.3265	B_g	0.00
1657.1452	A_u	8.21	1657.0189	A_g	53.61
1687.8489	B_u	0.00	1687.7815	B_g	0.00
1688.2131	A_u	968.82	1688.1634	A_g	2.86
1698.9188	B_u	399.66	1698.9861	B_g	19.62
1701.0426	A_u	0.00	1701.1429	A_g	0.00
2718.6555	A_u	11374.02	2718.7475	A_g	360.61
2719.7130	B_u	1.01	2720.5907	B_g	0.00
2729.2494	B_u	10758.22	2738.3724	A_g	0.01
2736.4726	A_u	0.09	2742.6832	B_g	223.50
3077.5077	A_u	2032.31	3077.6254	A_g	382.83

Continua na próxima página

Table 16 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
3078.8200	B_u	0.02	3079.0617	B_g	0.00
3101.2904	B_u	11417.82	3111.3887	A_g	0.00
3110.7171	A_u	0.00	3113.1107	B_g	88.35
3248.2361	B_u	2280.87	3249.5576	B_g	0.14
3249.0976	B_u	11.97	3252.5169	B_g	157.44
3254.0851	A_u	6107.59	3254.3153	A_g	591.81
3254.8114	A_u	169.23	3254.9802	A_g	4.10
3519.5365	B_u	3808.00	3520.0758	A_g	432.64
3520.0994	A_u	909.03	3520.8526	B_g	42.60
3521.4444	B_u	0.50	3521.6712	B_g	0.03
3524.8090	A_u	0.00	3525.1950	A_g	0.01

Table 17: Números de onda ($\tilde{\nu}$ em cm^{-1}) e intensidades (I.) de Infravermelho (IR) e Raman da estrutura C-S-H Ca/Si=1.00. A intensidade do IR é expressa em km/mol e a intensidade de Raman é normalizada para o modo mais intenso. A simetria do modo também é exibida (irrep).

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
0.0000	A_u	0.00	22.9495	B_g	224.43
0.0000	B_u	0.00	53.7909	A_g	22.94
0.0000	B_u	0.00	56.3060	B_g	66.45
12.1829	B_u	83.98	58.9260	B_g	15.99
41.9771	A_u	0.06	67.6032	A_g	21.49
44.9325	A_u	23.17	67.7724	B_g	100.52
49.6016	B_u	33.62	77.5374	B_g	4.22
59.9146	B_u	9.96	80.1629	A_g	319.94
63.8766	A_u	0.68	87.0745	A_g	93.73
65.3891	B_u	23.93	87.5187	B_g	67.76
68.1935	A_u	0.00	95.3757	B_g	18.63
77.9162	B_u	109.25	100.4688	A_g	54.33

Continua na próxima página

Table 17 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
89.2928	B_u	40.28	102.4564	B_g	58.23
90.9201	A_u	0.20	107.6805	A_g	106.74
91.5494	B_u	69.21	113.2703	A_g	105.82
95.5654	B_u	22.01	119.5142	B_g	5.27
96.9955	A_u	5.75	119.9455	A_g	286.65
107.4250	B_u	99.89	124.3499	B_g	29.17
110.2434	A_u	2.75	127.3494	A_g	34.97
114.4945	A_u	10.57	129.1184	B_g	24.38
121.2363	A_u	3.21	133.2245	B_g	21.02
128.5067	A_u	8.28	135.1334	A_g	60.56
128.8033	B_u	171.88	138.2012	B_g	6.39
131.6711	B_u	31.19	141.8176	A_g	12.40
134.0977	A_u	0.59	144.5138	B_g	2.29
135.4303	B_u	2.37	147.2747	A_g	31.90
139.1784	B_u	146.94	148.4772	B_g	21.30
140.8233	A_u	8.66	150.5776	A_g	73.42
144.8982	A_u	103.77	156.3140	B_g	1.48
146.8422	B_u	47.37	158.1003	B_g	32.43
149.0219	A_u	19.24	158.4477	A_g	27.55
150.0488	B_u	371.99	160.6041	A_g	102.29
153.4014	B_u	45.48	163.0767	A_g	116.87
157.7947	A_u	2.56	166.5766	B_g	41.43
160.9122	B_u	27.54	168.4664	B_g	6.16
163.0618	A_u	39.06	173.2377	B_g	16.68
164.4350	B_u	24.87	173.4386	A_g	48.27
171.1506	A_u	119.47	175.1620	A_g	61.92
174.1473	A_u	9.09	179.6489	A_g	11.35
174.9290	B_u	94.45	180.0191	B_g	8.50
177.0684	B_u	405.04	181.6766	B_g	3.41
181.7296	A_u	0.83	184.9084	B_g	0.37
183.4192	A_u	27.23	187.4100	A_g	56.61
183.7724	B_u	121.06	188.7255	B_g	18.30
188.6517	B_u	10.81	188.7792	A_g	152.94
189.5646	B_u	25.57	192.1263	A_g	159.56

Continua na próxima página

Table 17 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
190.7380	A_u	79.90	197.1668	B_g	8.62
198.5887	B_u	28.63	199.1224	B_g	17.46
201.5683	A_u	79.81	199.6161	A_g	11.45
207.7228	B_u	174.60	203.8408	A_g	28.43
208.3996	A_u	322.17	208.3148	B_g	13.12
212.2530	B_u	240.70	209.9862	B_g	7.00
212.7437	A_u	298.09	211.2871	A_g	121.15
216.7832	B_u	39.73	214.5598	B_g	2.93
216.8828	A_u	1.03	216.8863	A_g	40.15
219.1052	A_u	48.21	218.3331	A_g	34.26
222.2221	B_u	5.13	221.9886	B_g	11.06
223.0858	A_u	48.46	224.2091	A_g	22.23
223.2661	B_u	40.52	226.5535	A_g	62.73
227.1497	A_u	8.65	228.8926	B_g	23.73
228.2239	B_u	618.37	234.6835	B_g	19.77
233.8349	A_u	2.77	234.7391	A_g	20.33
238.9606	A_u	17.80	237.0161	A_g	32.14
243.8872	B_u	165.46	244.3164	B_g	1.39
247.4547	A_u	68.74	245.6216	B_g	5.67
247.7939	B_u	467.95	248.1024	A_g	58.85
251.7930	B_u	408.15	250.7682	B_g	3.14
259.9495	B_u	651.61	254.7706	A_g	37.31
261.8414	A_u	13.06	258.9318	A_g	20.36
266.2271	B_u	753.57	260.3600	B_g	3.80
268.5661	A_u	0.16	265.9975	B_g	11.26
269.9328	B_u	83.06	266.1366	A_g	19.79
270.0896	A_u	33.28	272.5275	B_g	2.15
270.7972	A_u	8.80	276.0220	A_g	46.03
273.4018	B_u	735.44	277.1632	B_g	4.39
273.9448	A_u	63.84	281.6704	B_g	1.03
275.6405	B_u	10.32	281.9084	A_g	4.26
277.3155	A_u	43.58	283.0834	A_g	27.76
281.3629	A_u	129.90	283.6351	B_g	4.21
281.5994	B_u	996.87	285.7235	B_g	15.53

Continua na próxima página

Table 17 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
287.6794	B_u	414.36	286.7689	A_g	3.24
291.6201	A_u	22.80	296.9374	A_g	71.88
295.0551	B_u	677.33	300.0068	B_g	1.56
297.9278	B_u	173.63	301.2066	A_g	73.38
301.7077	A_u	204.76	301.5158	A_g	16.13
304.9023	B_u	157.95	305.2103	B_g	30.16
304.9866	A_u	25.02	306.6859	B_g	102.01
307.0048	A_u	100.67	310.1416	B_g	23.80
307.6276	B_u	123.84	310.3252	A_g	51.31
318.3413	A_u	44.21	316.6894	A_g	32.72
321.0041	B_u	1293.20	319.0298	B_g	156.60
325.2215	A_u	83.73	322.6542	A_g	16.53
330.7092	B_u	515.97	334.1850	A_g	12.50
332.0954	A_u	4.45	336.7723	B_g	209.58
338.0535	B_u	43.88	347.0546	B_g	278.36
341.1363	A_u	12.01	348.8990	A_g	44.68
345.7485	B_u	38.88	349.2462	B_g	163.92
351.0173	A_u	864.26	354.1573	A_g	24.71
351.7858	B_u	336.78	360.8860	A_g	10.22
361.8008	A_u	58.90	361.2660	B_g	5.78
363.5744	B_u	108.97	362.2536	B_g	32.22
364.4333	A_u	644.89	363.0715	A_g	8.58
369.1806	B_u	34.91	368.9280	B_g	1.02
377.2480	B_u	30.72	379.0395	A_g	10.74
377.2675	A_u	37.82	380.7726	B_g	50.60
386.4443	A_u	435.18	386.9086	B_g	15.76
386.7300	B_u	134.96	390.4675	A_g	62.45
396.4791	B_u	240.64	407.6657	A_g	43.00
398.2438	A_u	289.57	408.0695	B_g	17.67
416.5962	B_u	204.71	416.5575	A_g	45.31
419.9155	A_u	1521.01	418.3004	B_g	41.76
420.7394	B_u	102.16	422.3310	B_g	5.68
426.4009	A_u	1205.95	427.4585	A_g	194.55
433.4992	A_u	9.74	433.8856	A_g	109.58

Continua na próxima página

Table 17 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
435.1151	B_u	0.54	434.1685	B_g	11.16
441.7038	B_u	7.40	440.3601	A_g	35.65
442.6245	A_u	1918.41	441.2024	B_g	21.46
449.8840	B_u	1552.26	448.5736	A_g	318.25
451.2219	A_u	675.55	449.7114	B_g	4.98
456.6568	B_u	246.17	455.3890	A_g	86.27
462.4289	A_u	497.40	456.6781	B_g	91.24
462.8331	A_u	893.53	460.9797	A_g	29.66
466.1200	B_u	364.56	464.7114	A_g	69.31
471.2532	B_u	418.07	467.0006	B_g	12.40
476.4752	A_u	151.82	470.3368	B_g	6.86
477.5206	A_u	0.01	479.7497	A_g	42.44
481.2336	B_u	10.33	484.6613	A_g	32.91
482.1568	A_u	541.16	485.5124	B_g	32.16
484.3872	B_u	426.05	489.3789	B_g	5.30
490.5838	A_u	590.37	491.0524	A_g	108.29
495.9338	B_u	129.09	493.8845	B_g	39.84
503.2103	B_u	76.36	494.4733	A_g	17.41
503.6018	A_u	504.15	495.9886	B_g	32.19
519.8135	A_u	476.94	517.6595	A_g	176.34
520.8145	B_u	523.65	525.8412	B_g	7.07
526.4499	B_u	445.47	526.6557	A_g	100.44
531.0763	A_u	80.27	530.6178	B_g	0.02
536.9176	A_u	13.23	541.8577	B_g	9.16
540.8071	B_u	92.33	542.2548	A_g	11.91
582.5177	A_u	414.81	583.1300	A_g	37.16
588.2929	B_u	143.13	588.9938	B_g	8.61
617.6990	A_u	1.51	617.7685	A_g	19.20
618.6857	B_u	652.86	618.5117	B_g	60.40
643.5904	A_u	55.96	644.7998	A_g	325.93
650.9014	B_u	928.63	653.4708	B_g	3.27
655.1262	A_u	476.84	653.9293	A_g	213.76
665.3019	B_u	318.14	662.9914	A_g	476.88
665.3138	A_u	3.81	668.1993	B_g	5.85

Continua na próxima página

Table 17 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
680.8048	B_u	319.24	680.5959	B_g	0.21
690.9872	A_u	15.07	688.3699	A_g	615.74
695.1205	B_u	212.14	695.5988	B_g	3.05
700.5426	A_u	5.37	700.2909	A_g	87.47
709.7166	B_u	222.36	710.0003	B_g	20.51
733.9094	B_u	569.34	735.4828	B_g	2.92
740.4570	B_u	286.34	742.2026	A_g	111.15
742.4903	A_u	134.60	742.3871	B_g	2.31
775.9975	A_u	158.49	775.8755	A_g	25.19
788.7683	B_u	1838.87	790.0922	A_g	39.87
789.3448	A_u	8.55	799.0025	B_g	1.36
801.7857	B_u	49.50	802.4117	B_g	7.33
803.0924	A_u	1801.85	803.0812	A_g	5.75
808.4885	A_u	57.13	808.5267	A_g	12.80
815.7803	B_u	507.86	817.2956	B_g	7.69
817.2802	A_u	704.84	817.3271	A_g	38.25
862.5651	B_u	856.30	864.9123	B_g	7.67
864.9406	B_u	701.86	869.5187	A_g	13.31
868.6696	A_u	5564.72	872.8225	B_g	13.50
870.9765	A_u	1215.42	873.1291	A_g	190.10
883.5640	A_u	496.16	883.0987	A_g	428.55
884.2383	B_u	47.21	884.0583	B_g	4.51
888.4963	B_u	509.88	892.1281	B_g	4.56
899.0464	A_u	145.16	901.6062	A_g	48.37
906.4333	A_u	62.02	910.0240	A_g	56.80
907.5787	B_u	10590.13	913.5156	B_g	16.60
917.5009	B_u	130.35	927.1643	A_g	21.76
919.4352	A_u	49.42	928.6618	B_g	0.79
927.0366	A_u	26.03	930.9875	B_g	21.55
929.7216	B_u	273.46	933.4560	A_g	74.48
934.8597	B_u	1400.75	940.3290	B_g	0.24
940.8658	A_u	225.86	942.6064	B_g	1.86
943.2466	B_u	674.46	943.1672	A_g	60.51
947.0174	A_u	517.82	946.8528	A_g	71.66

Continua na próxima página

Table 17 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
954.9278	B_u	333.41	958.7106	B_g	5.64
962.6587	B_u	193.67	962.7012	B_g	3.46
964.7022	A_u	1476.45	966.7023	A_g	14.25
968.6045	B_u	1673.49	969.8287	B_g	3.80
972.0721	A_u	577.23	972.5648	A_g	165.55
972.2247	B_u	3647.69	978.2216	B_g	11.84
976.3142	A_u	4.27	979.5761	A_g	29.44
979.2094	B_u	710.04	988.5733	A_g	0.71
986.6690	A_u	1.79	990.0494	B_g	3.85
997.0727	B_u	1948.79	1004.2271	A_g	51.39
1005.9344	A_u	66.68	1026.9327	B_g	0.30
1019.2393	A_u	9.39	1027.3250	A_g	188.83
1021.9510	B_u	607.74	1036.0745	A_g	59.83
1040.5092	B_u	1632.68	1038.9129	B_g	3.26
1045.3431	A_u	37.76	1041.9743	B_g	4.39
1051.9216	B_u	1285.50	1051.8618	B_g	4.31
1054.0292	A_u	9.69	1054.9428	A_g	16.71
1064.8353	A_u	286.43	1065.8723	A_g	272.25
1112.3846	A_u	21.00	1112.2434	A_g	6.48
1123.3341	B_u	366.41	1122.6748	B_g	2.15
1163.1454	B_u	1012.08	1172.0731	B_g	8.50
1286.0528	B_u	533.27	1289.5472	B_g	1.99
1305.2340	A_u	1.83	1305.1962	A_g	12.99
1577.6215	B_u	228.25	1578.8902	B_g	0.57
1581.9600	A_u	82.35	1582.0677	A_g	28.14
1668.9662	B_u	209.63	1669.0645	A_g	26.74
1669.0945	A_u	66.12	1669.6793	B_g	13.65
1674.2580	A_u	110.91	1674.2592	A_g	16.49
1676.8888	B_u	319.33	1678.1324	B_g	5.01
1693.0502	B_u	683.09	1693.1001	B_g	3.59
1694.8893	A_u	54.13	1694.8008	A_g	19.66
2087.0403	B_u	413.64	2087.0884	B_g	3.21
2108.6987	A_u	22168.66	2108.6393	A_g	936.21
2926.1658	B_u	5169.63	2930.8033	B_g	164.44

Continua na próxima página

Table 17 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
2931.8877	A_u	4379.94	2932.7190	A_g	397.76
3058.0719	A_u	295.70	3058.5158	A_g	551.55
3062.7291	B_u	11673.18	3070.9024	B_g	7.49
3078.9099	A_u	5259.89	3079.2035	A_g	1000.00
3079.9651	B_u	657.33	3082.6319	B_g	199.53
3115.9134	B_u	591.55	3116.6083	B_g	31.57
3118.1087	A_u	151.30	3118.2173	A_g	230.18
3306.6322	A_u	807.23	3306.5627	A_g	282.35
3317.1620	B_u	4206.70	3318.1210	B_g	162.17
3368.3446	B_u	2957.90	3371.2186	A_g	309.56
3370.9908	A_u	47.94	3371.8814	B_g	18.89
3404.7930	B_u	2807.01	3406.5200	B_g	24.28
3413.8431	A_u	191.02	3414.3344	A_g	580.03
3584.1251	B_u	1920.81	3584.5038	B_g	46.15
3586.2719	A_u	259.43	3586.3844	A_g	354.50

Table 18: Números de onda ($\tilde{\nu}$ em cm^{-1}) e intensidades (I.) de Infravermelho (IR) e Raman da estrutura C-S-H Ca/Si=1.10. A intensidade do IR é expressa em km/mol e a intensidade de Raman é normalizada para o modo mais intenso. A simetria do modo também é exibida (irrep).

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
0.0000	B_u	0.00	5.4493	B_g	1000.00
0.0000	B_u	0.00	53.4702	A_g	15.15
0.0000	A_u	0.00	53.6019	B_g	0.14
27.1753	B_u	82.21	57.2253	B_g	41.25
33.3484	A_u	0.76	65.9347	B_g	13.78
44.2236	B_u	1.99	71.6679	A_g	78.78
49.8577	A_u	0.00	74.3599	B_g	3.99
53.8743	B_u	24.10	76.4431	A_g	79.72

Continua na próxima página

Table 18 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
59.8717	A_u	13.62	89.6637	B_g	5.98
71.1141	B_u	46.60	93.8499	A_g	31.38
79.4214	A_u	0.00	98.4744	A_g	59.62
79.4828	B_u	17.00	103.5021	B_g	20.90
86.4132	B_u	3.77	105.7839	A_g	37.73
95.6095	A_u	0.00	109.0069	A_g	34.76
97.3120	B_u	217.90	109.2554	B_g	15.54
104.0169	B_u	113.49	114.6180	B_g	3.66
104.4962	A_u	5.34	118.1370	A_g	23.49
110.7684	A_u	12.73	122.0156	A_g	20.45
115.8483	B_u	81.90	122.5343	B_g	4.06
118.2514	A_u	9.31	123.3945	B_g	4.94
120.0124	B_u	1.80	128.7740	B_g	3.91
124.5583	B_u	83.23	135.6079	B_g	2.26
129.3404	A_u	23.98	136.0737	A_g	20.91
129.5616	B_u	169.73	139.1026	B_g	2.44
132.6071	A_u	120.84	141.7972	A_g	8.69
133.3775	A_u	104.16	143.1481	B_g	2.18
135.4604	B_u	232.03	143.4621	A_g	22.04
138.3135	A_u	2.12	150.5703	A_g	15.05
139.1508	B_u	240.36	150.8303	B_g	3.56
139.5301	A_u	72.04	151.0063	B_g	10.32
143.2942	B_u	32.81	159.4171	A_g	22.44
146.6958	B_u	144.85	161.0851	B_g	5.85
149.4629	A_u	8.60	163.0015	A_g	39.79
154.8122	B_u	9.70	166.2589	B_g	8.70
155.9255	A_u	13.66	166.6898	B_g	1.47
161.0216	B_u	130.37	170.6283	A_g	35.77
162.6807	A_u	0.17	170.9700	B_g	0.47
170.6076	A_u	79.41	171.6704	A_g	11.69
170.7862	B_u	15.17	180.7652	B_g	3.62
176.3656	B_u	298.51	183.3186	A_g	43.83
178.9660	A_u	136.11	185.5663	B_g	1.85
179.9358	B_u	120.46	187.5247	B_g	0.66

Continua na próxima página

Table 18 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
182.7757	B_u	101.17	190.4821	A_g	13.72
183.7129	B_u	85.98	192.1221	A_g	10.74
188.7121	A_u	168.28	195.0051	A_g	56.64
191.6656	A_u	132.21	195.3283	B_g	1.06
196.9852	A_u	398.22	201.6899	A_g	1.70
202.0853	B_u	52.92	201.9555	B_g	1.74
203.6743	B_u	453.84	204.2206	A_g	30.63
207.4873	A_u	1.67	205.1033	B_g	2.48
210.0767	B_u	123.43	210.1058	A_g	6.00
210.6428	A_u	10.07	211.3480	B_g	8.87
213.3031	B_u	338.93	213.7000	A_g	2.03
216.5920	A_u	101.81	214.8015	B_g	9.93
218.5163	B_u	99.28	217.8124	B_g	0.75
219.6585	A_u	17.33	218.3162	A_g	10.88
221.8119	A_u	13.44	221.3633	B_g	1.35
224.1442	B_u	255.33	222.0611	A_g	28.76
226.7349	A_u	160.95	229.1376	B_g	2.66
226.9285	B_u	48.42	230.0661	A_g	8.38
231.7951	A_u	9.88	231.9676	A_g	5.67
232.3214	B_u	18.43	234.3779	B_g	4.28
236.0955	A_u	194.13	240.0745	A_g	3.88
238.9661	B_u	166.62	242.8634	A_g	15.60
240.2703	A_u	1.45	246.4504	B_g	7.57
244.3380	A_u	168.33	247.2889	A_g	32.41
244.9729	B_u	304.61	249.4095	B_g	32.51
246.8846	B_u	463.24	253.6954	B_g	2.81
257.4648	A_u	67.83	254.4288	A_g	5.92
257.7392	B_u	1286.01	255.4918	B_g	5.17
261.2157	B_u	108.05	262.8091	A_g	18.48
264.1570	A_u	0.01	268.1630	A_g	35.97
266.4317	B_u	556.24	268.3407	B_g	0.57
268.1323	A_u	16.16	270.1192	B_g	0.96
271.5497	A_u	43.11	274.1750	B_g	2.29
272.2227	B_u	1326.14	278.9386	A_g	14.16

Continua na próxima página

Table 18 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
275.1763	B_u	165.31	283.0538	B_g	0.88
276.9084	A_u	93.08	284.1766	A_g	1.91
281.5354	A_u	1.98	284.5419	A_g	22.79
285.7063	A_u	85.94	285.2943	B_g	2.48
285.9401	B_u	392.27	289.0871	A_g	20.74
288.1403	B_u	77.13	291.1222	B_g	9.65
292.1723	A_u	209.66	293.7769	B_g	22.62
295.5556	B_u	232.46	294.2585	A_g	2.85
297.7380	B_u	603.55	299.3178	B_g	2.69
299.2508	A_u	285.90	300.6225	A_g	33.51
302.6782	B_u	215.16	305.8820	A_g	18.87
306.4601	B_u	242.15	307.1545	B_g	30.91
306.9227	A_u	375.77	307.8745	A_g	13.49
315.2672	A_u	107.05	312.6499	A_g	21.12
317.6979	A_u	247.83	314.3740	B_g	58.29
321.9649	A_u	22.30	317.6262	B_g	73.03
324.5380	B_u	22.24	320.3126	A_g	4.41
328.8222	B_u	1839.17	321.6423	A_g	4.22
331.4595	A_u	40.98	329.6868	B_g	29.36
333.0326	B_u	546.97	337.3781	A_g	21.79
333.2301	A_u	2.53	339.3700	B_g	57.24
340.2907	B_u	295.45	343.3225	B_g	89.06
345.6359	A_u	359.37	344.0098	A_g	41.58
349.0521	A_u	69.51	346.8448	B_g	24.78
349.9542	B_u	355.71	353.8995	A_g	8.97
355.7622	B_u	699.17	364.2860	B_g	0.50
367.1886	A_u	6.51	366.3421	A_g	29.70
370.8034	A_u	192.43	374.4197	A_g	14.38
372.3629	B_u	40.95	376.5971	B_g	17.27
375.9909	B_u	141.70	384.6770	B_g	35.99
379.5337	B_u	139.91	385.0172	B_g	22.25
385.0467	A_u	57.63	392.3278	A_g	28.25
395.0227	A_u	5.82	396.5559	B_g	9.29
399.5309	B_u	43.43	398.5898	A_g	82.47

Continua na próxima página

Table 18 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
404.1228	B_u	57.79	403.8396	A_g	32.51
404.9506	A_u	131.76	414.4507	A_g	22.88
409.7417	A_u	93.91	415.4591	B_g	7.91
418.1255	B_u	703.50	421.5912	B_g	2.49
430.4025	B_u	206.71	429.7961	A_g	3.74
434.0449	A_u	2698.30	431.7725	B_g	13.81
436.6300	A_u	0.12	437.1964	B_g	3.02
436.9867	B_u	114.48	437.3694	A_g	102.96
449.7466	B_u	626.39	442.6562	A_g	50.13
452.2949	A_u	930.02	443.1531	B_g	6.34
456.3823	A_u	73.56	453.4803	A_g	32.67
458.8897	B_u	407.52	456.1105	B_g	1.43
463.3156	A_u	2680.66	462.0805	A_g	9.62
464.4709	B_u	319.93	464.9007	B_g	33.64
466.8737	A_u	87.68	467.8000	A_g	15.83
468.7870	B_u	176.25	470.7703	A_g	14.60
471.9549	B_u	825.12	471.4374	B_g	3.29
479.6022	A_u	24.66	473.5412	B_g	8.31
480.7411	A_u	12.13	481.6976	A_g	48.34
481.8734	B_u	443.97	487.4123	A_g	4.27
483.2000	A_u	472.53	488.7933	B_g	3.02
493.8715	A_u	297.24	491.5242	A_g	37.75
494.1093	B_u	365.38	495.2183	B_g	32.49
497.9430	B_u	113.07	505.4550	B_g	0.19
516.9214	A_u	13.63	510.0475	B_g	16.48
518.5182	B_u	543.05	510.0821	A_g	23.95
532.1172	A_u	23.02	532.5380	A_g	26.72
533.2660	B_u	479.05	538.1397	B_g	10.22
546.0119	B_u	159.16	544.4281	B_g	3.09
549.1786	A_u	138.01	545.6464	A_g	21.38
562.4271	A_u	421.00	562.1985	A_g	31.35
567.7340	B_u	184.86	568.1854	B_g	2.16
629.3830	B_u	232.41	628.7117	B_g	2.31
632.8589	A_u	450.35	630.9236	A_g	90.15

Continua na próxima página

Table 18 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
644.9802	A_u	0.82	646.4668	A_g	49.98
653.1816	B_u	1207.46	654.7252	A_g	16.42
654.9923	A_u	163.82	656.5785	B_g	2.03
670.9599	B_u	493.83	670.0937	A_g	386.78
672.8546	A_u	53.96	671.8896	B_g	1.07
694.0691	B_u	19.79	694.6913	B_g	2.05
698.6634	A_u	8.28	696.9276	A_g	119.20
703.4761	B_u	500.11	703.5133	B_g	3.28
712.0738	A_u	183.62	711.9451	A_g	23.13
716.3798	B_u	2096.24	722.5136	B_g	5.52
728.7054	B_u	183.91	730.7769	B_g	0.34
732.5724	A_u	47.28	733.1286	A_g	0.22
736.5997	B_u	23.82	737.2156	B_g	0.23
745.8358	A_u	48.20	745.6905	A_g	21.28
767.6497	A_u	179.80	767.7162	A_g	6.26
777.1895	B_u	42.12	777.6097	B_g	0.11
789.9537	A_u	6.50	790.1086	A_g	4.25
803.2521	B_u	429.50	806.1528	B_g	0.39
808.7238	A_u	2026.72	811.0221	A_g	3.52
831.1563	A_u	210.06	831.3496	A_g	5.17
835.9991	B_u	567.37	837.8888	B_g	0.18
846.7939	B_u	46.98	850.7204	B_g	3.18
849.8931	A_u	130.20	853.2238	A_g	93.77
861.1494	B_u	308.58	862.6798	B_g	4.04
866.0382	A_u	3506.11	869.7370	A_g	9.76
868.1730	B_u	7164.70	883.6272	A_g	62.92
873.5681	A_u	2564.93	884.1362	B_g	1.14
900.8238	B_u	392.76	903.0384	B_g	9.17
907.5108	A_u	274.42	909.8261	A_g	34.67
917.2466	A_u	1664.61	920.1689	A_g	59.86
917.2566	B_u	5886.78	921.5350	B_g	8.43
926.3106	B_u	714.52	927.1341	A_g	1.60
926.8645	A_u	248.53	929.7907	B_g	4.68
936.7847	B_u	317.44	936.8295	B_g	13.58

Continua na próxima página

Table 18 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
942.7792	A_u	672.39	942.6575	A_g	26.53
948.0252	B_u	206.52	948.0538	B_g	0.45
952.8067	A_u	14.16	951.5434	A_g	55.35
957.0423	B_u	920.78	956.8347	B_g	1.86
963.2324	A_u	50.93	962.4214	A_g	43.15
964.3954	B_u	1931.65	967.2193	B_g	8.17
970.2794	B_u	1359.49	974.4504	B_g	6.15
975.2041	A_u	0.01	976.0403	A_g	92.04
984.0668	B_u	3040.09	989.0073	B_g	1.57
989.9365	A_u	6.98	990.0077	A_g	32.91
991.4843	B_u	689.00	999.4340	A_g	4.43
995.6081	A_u	0.33	1002.1675	B_g	5.11
1004.6791	B_u	1333.01	1009.2428	A_g	17.04
1012.0284	A_u	34.99	1029.4608	B_g	7.91
1023.4162	A_u	21.97	1031.9348	A_g	25.84
1027.3707	B_u	1883.66	1038.0643	B_g	0.74
1031.5248	B_u	406.03	1038.0780	A_g	16.60
1032.1438	A_u	0.59	1050.0714	A_g	64.56
1056.3667	A_u	62.97	1057.1906	B_g	1.48
1067.6067	B_u	2039.58	1060.5259	B_g	0.91
1076.0744	A_u	487.53	1076.9097	A_g	69.30
1123.3427	B_u	787.78	1125.4626	B_g	10.04
1136.1790	A_u	11.73	1135.8872	A_g	12.63
1196.0831	B_u	580.57	1199.2397	B_g	1.73
1201.8091	A_u	195.51	1201.8280	A_g	20.38
1205.7046	B_u	706.79	1212.1469	B_g	0.57
1579.4999	B_u	498.18	1579.6439	B_g	0.40
1584.2255	A_u	0.32	1583.9983	A_g	17.80
1593.2507	B_u	1804.05	1596.2156	A_g	24.66
1596.8074	A_u	0.62	1598.0422	B_g	4.24
1685.5401	B_u	318.43	1685.9820	A_g	6.66
1685.8767	A_u	557.36	1686.5553	B_g	5.42
1707.6537	B_u	585.51	1707.8841	B_g	4.51
1708.9058	A_u	32.40	1708.8323	A_g	13.69

Continua na próxima página

Table 18 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
2290.4690	A_u	948.14	2290.1039	A_g	306.35
2313.1718	B_u	8093.76	2328.2041	B_g	23.02
2568.1029	B_u	15340.26	2573.3608	B_g	4.20
2608.9294	A_u	328.72	2611.7518	A_g	245.90
2791.9101	A_u	280.64	2792.5033	A_g	227.47
2803.3040	B_u	9204.63	2807.0426	B_g	2.55
3001.8946	B_u	36.50	3001.9622	B_g	128.75
3003.4603	A_u	9112.19	3003.4858	A_g	13.35
3094.3818	B_u	2743.99	3098.3797	A_g	263.10
3097.9368	A_u	328.25	3099.5194	B_g	4.29
3325.8700	B_u	2591.03	3327.8751	A_g	236.33
3327.7052	A_u	667.89	3329.2878	B_g	16.97
3458.6733	B_u	4298.87	3459.9718	B_g	13.12
3464.0118	A_u	104.06	3464.4794	A_g	216.10
3575.8404	B_u	1476.22	3578.3484	A_g	265.73
3578.0793	A_u	12.44	3578.6711	B_g	0.66

Table 19: Números de onda ($\tilde{\nu}$ em cm^{-1}) e intensidades (I.) de Infravermelho (IR) e Raman da estrutura C-S-H Ca/Si=1.38. A intensidade do IR é expressa em km/mol e a intensidade de Raman é normalizada para o modo mais intenso. A simetria do modo também é exibida (irrep).

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
-20.2879	B_u	242.44	29.2567	B_g	50.08
0.0000	B_u	0.00	33.3604	A_g	414.38
0.0000	B_u	0.00	46.8644	B_g	10.54
0.0000	A_u	0.00	56.7121	B_g	33.81
25.0249	A_u	1.35	61.1375	A_g	27.17
38.4210	B_u	2.53	62.0677	B_g	85.73
44.7524	A_u	0.48	75.5736	A_g	4.57

Continua na próxima página

Table 19 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
61.6884	A_u	7.01	76.6450	B_g	2.47
62.3068	B_u	7.83	84.7395	A_g	172.29
72.1168	B_u	40.66	87.4416	B_g	51.54
75.2285	A_u	6.73	97.8681	A_g	183.22
78.8906	B_u	92.83	98.7266	B_g	92.46
83.1890	B_u	157.64	100.8212	B_g	14.21
86.5570	B_u	18.75	105.2842	A_g	53.57
86.8403	A_u	9.12	106.4746	B_g	3.08
99.9359	A_u	39.12	111.8156	B_g	9.83
102.4427	B_u	197.82	113.9594	A_g	48.84
103.4191	A_u	0.18	116.6002	A_g	76.44
106.5569	B_u	16.15	122.5475	B_g	0.21
107.4763	A_u	3.31	123.7048	A_g	17.94
111.3053	B_u	98.83	128.0389	B_g	20.61
115.7510	A_u	4.90	128.9370	A_g	134.66
121.3592	B_u	66.53	135.0343	A_g	21.24
123.3934	A_u	117.61	137.3354	B_g	6.43
124.8524	B_u	55.73	139.9860	B_g	2.13
129.5658	B_u	125.65	144.4371	A_g	5.75
131.2466	A_u	35.92	145.3755	B_g	38.59
138.6157	B_u	1.30	148.8965	B_g	7.99
143.9328	B_u	188.98	150.1922	B_g	21.10
145.9402	A_u	102.51	152.2043	A_g	8.52
147.5415	A_u	4.41	155.7086	B_g	58.09
153.6848	B_u	70.16	157.0023	A_g	4.14
157.5612	A_u	282.95	166.9834	B_g	1.17
159.5313	B_u	89.23	168.1132	A_g	67.42
159.7933	A_u	60.68	168.6694	B_g	3.23
164.3316	B_u	246.99	172.7011	A_g	7.45
164.8399	A_u	49.60	175.9891	A_g	14.17
169.4855	B_u	94.10	176.2327	B_g	28.01
173.3767	A_u	81.28	182.2986	A_g	42.72
174.0615	B_u	134.36	183.5323	B_g	26.39
175.1342	A_u	106.52	185.2431	B_g	4.97

Continua na próxima página

Table 19 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
183.4680	B_u	403.42	190.8040	A_g	96.65
189.7404	B_u	33.83	192.2160	B_g	23.34
190.2207	A_u	11.34	195.2069	A_g	41.70
193.5213	B_u	164.63	200.9336	A_g	38.04
194.2261	A_u	7.45	206.2319	A_g	44.29
201.2283	A_u	0.19	208.1119	B_g	7.64
201.9613	B_u	181.66	208.4731	B_g	8.42
204.3735	B_u	239.87	208.9060	A_g	7.30
211.6755	A_u	32.33	212.8313	A_g	72.06
212.8903	A_u	71.48	214.5848	B_g	18.61
213.4863	B_u	187.87	217.4091	B_g	3.66
220.6666	A_u	0.28	224.7826	B_g	8.26
224.1468	B_u	238.59	225.4363	A_g	25.48
226.7299	A_u	6.85	228.3361	B_g	16.27
226.8020	B_u	322.96	229.4098	A_g	34.57
230.6101	B_u	307.79	233.8030	A_g	43.65
236.6656	A_u	225.20	239.1647	B_g	4.21
238.4952	B_u	811.77	240.9651	A_g	25.35
246.2898	B_u	185.07	246.2063	B_g	15.34
247.2055	A_u	0.01	252.2295	B_g	0.19
249.4885	A_u	40.68	254.2951	A_g	26.48
253.9069	A_u	111.51	258.3752	A_g	11.04
255.4802	B_u	273.68	261.9708	B_g	14.23
260.3135	B_u	218.86	269.8720	B_g	41.20
266.3473	A_u	2.41	271.2361	A_g	41.72
267.2513	A_u	106.47	271.8015	B_g	62.59
269.6431	B_u	608.49	275.0989	A_g	56.34
270.0970	A_u	162.62	276.4190	A_g	16.72
273.9467	B_u	486.11	276.7560	B_g	7.53
276.2199	A_u	134.94	277.1806	A_g	72.97
282.7844	B_u	92.59	282.1603	B_g	30.97
288.3901	B_u	185.73	289.9312	B_g	10.51
294.4398	B_u	542.69	292.7760	A_g	64.97
294.6751	A_u	0.26	299.2198	B_g	13.70

Continua na próxima página

Table 19 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
296.0495	A_u	9.90	301.3144	A_g	6.90
299.6298	A_u	120.19	307.3804	B_g	41.54
303.5690	B_u	724.54	311.4040	A_g	27.51
308.7152	B_u	45.59	314.2286	B_g	140.50
311.0505	B_u	612.98	315.2341	A_g	59.48
316.0493	A_u	4.67	316.8631	B_g	76.71
318.0341	A_u	379.96	319.6778	B_g	10.74
319.3081	B_u	567.31	320.7185	A_g	161.51
320.4407	A_u	29.69	321.3809	A_g	16.82
322.0902	B_u	275.63	322.5979	B_g	32.28
329.0934	B_u	1123.14	329.9409	A_g	5.39
330.4043	A_u	188.03	337.9108	A_g	58.12
337.6276	A_u	99.42	339.9106	B_g	1.76
338.3501	B_u	84.62	340.9569	A_g	90.99
342.4256	A_u	153.66	344.5148	B_g	22.02
345.8631	B_u	732.91	350.6389	A_g	32.65
349.9755	A_u	3.35	352.6972	B_g	3.39
354.4475	B_u	636.36	355.7154	A_g	9.24
355.1160	A_u	87.07	362.4640	B_g	34.22
362.4548	A_u	1091.71	362.8528	A_g	19.09
370.6807	A_u	168.86	365.1193	B_g	22.06
375.2926	B_u	445.86	365.2879	A_g	49.09
380.5232	B_u	845.81	369.5959	A_g	34.65
381.5145	A_u	316.87	378.6291	B_g	28.83
384.5025	B_u	483.22	387.2723	B_g	7.30
385.9433	A_u	59.81	388.9760	A_g	25.78
387.0155	B_u	303.11	390.8404	B_g	17.77
393.8826	B_u	132.73	396.6484	B_g	32.25
394.2724	A_u	867.81	398.0760	A_g	60.48
401.6159	B_u	1124.58	400.8862	A_g	57.68
404.2650	A_u	159.01	404.2858	B_g	17.30
405.1270	A_u	28.86	404.3382	A_g	19.32
405.6792	B_u	69.08	409.3958	A_g	28.01
408.5355	A_u	250.05	410.5751	B_g	10.80

Continua na próxima página

Table 19 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
409.0726	B_u	58.06	414.5652	A_g	102.12
417.3999	B_u	52.61	414.7078	B_g	64.26
420.6919	A_u	1552.03	421.3582	B_g	23.84
432.9131	A_u	361.78	425.7567	A_g	30.00
434.5307	B_u	15.33	427.5252	B_g	84.88
440.0815	B_u	453.48	438.6337	A_g	39.51
442.0504	A_u	29.98	438.7755	B_g	7.23
450.3674	B_u	144.18	450.5429	B_g	1.61
451.5938	A_u	1027.99	450.6727	A_g	83.37
452.7762	A_u	100.00	455.9094	A_g	52.69
466.0416	B_u	114.45	464.6127	B_g	11.26
472.1148	B_u	83.88	467.9644	A_g	54.91
475.8821	A_u	1147.54	468.9626	B_g	7.93
479.3314	A_u	196.42	472.4649	A_g	55.44
480.3506	B_u	558.03	473.2011	B_g	10.15
484.7441	B_u	144.63	478.5937	A_g	60.77
485.4404	B_u	155.98	478.9943	B_g	21.34
487.2590	A_u	554.45	483.4438	A_g	76.41
489.5340	A_u	1.68	491.7352	B_g	4.23
497.9765	A_u	141.73	492.5897	A_g	16.38
498.6671	B_u	0.18	500.9917	B_g	6.63
501.6168	A_u	408.94	504.7429	A_g	49.57
504.0087	B_u	10.88	506.6902	B_g	77.41
523.7992	B_u	504.13	528.0632	B_g	60.11
525.9896	A_u	7.28	530.4836	A_g	64.93
540.0601	B_u	193.12	542.5831	B_g	34.53
542.4771	A_u	3.25	545.1251	A_g	11.13
548.1977	A_u	76.23	549.0657	A_g	18.92
555.3894	B_u	537.64	555.1900	B_g	7.06
573.4560	A_u	2.19	574.4381	A_g	18.93
574.7744	B_u	36.05	575.0338	B_g	17.94
582.2894	B_u	176.04	586.3501	B_g	20.04
587.0258	A_u	243.47	590.2337	A_g	29.56
647.9083	A_u	53.64	649.0042	A_g	37.79

Continua na próxima página

Table 19 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
656.2867	B_u	667.19	661.7403	B_g	5.06
666.3565	A_u	210.54	667.4349	A_g	274.33
681.2879	B_u	62.81	680.8997	B_g	0.84
682.4776	B_u	46.10	687.4005	A_g	673.43
683.2384	A_u	2592.54	687.5789	B_g	31.55
690.1322	A_u	63.71	689.2810	A_g	33.23
691.1124	B_u	581.74	696.6547	B_g	1.15
741.2057	B_u	1066.80	746.1141	B_g	2.13
752.0322	A_u	255.88	752.3047	A_g	86.39
755.4377	B_u	624.25	762.8735	B_g	0.53
764.1110	A_u	2.23	764.4472	A_g	421.67
768.5124	B_u	161.45	773.1480	B_g	13.59
768.8060	A_u	9.03	773.6612	A_g	120.98
784.4446	B_u	414.94	785.5384	A_g	20.13
785.8657	A_u	12.94	787.2383	B_g	34.09
797.1622	A_u	464.96	797.8904	A_g	11.39
799.9834	B_u	167.34	800.8082	B_g	4.41
803.3967	A_u	528.84	802.9564	A_g	16.19
807.3839	B_u	392.38	811.6529	B_g	17.37
823.4508	A_u	5537.84	823.9753	A_g	12.19
872.9955	A_u	549.86	873.9104	A_g	30.06
881.7664	B_u	1104.99	884.9758	B_g	1.41
884.5339	B_u	427.78	888.5091	B_g	34.76
894.3543	A_u	2.71	895.0502	A_g	25.06
924.6789	B_u	495.88	926.3298	B_g	8.11
933.0352	B_u	1313.44	934.8611	B_g	0.66
935.3861	B_u	86.13	939.2009	B_g	1.32
937.7967	A_u	91.96	939.5080	A_g	3.61
942.4707	A_u	42.34	943.1975	A_g	27.96
946.2193	A_u	0.08	946.4202	A_g	11.12
957.9465	B_u	2670.15	974.6737	B_g	5.49
965.8146	B_u	7806.61	979.0785	B_g	8.47
966.5123	A_u	8.05	979.3929	A_g	38.59
983.8589	A_u	22.21	984.8982	A_g	77.20

Continua na próxima página

Table 19 – *Continuação da página anterior*

IR			Raman		
$\tilde{\nu}$	irrep	I.	$\tilde{\nu}$	irrep	I.
984.7727	B_u	69.73	985.1383	B_g	4.83
987.6061	A_u	40.03	988.5301	A_g	164.03
1000.3790	B_u	2461.15	1002.8186	B_g	7.78
1003.2414	B_u	1400.89	1006.1476	A_g	73.95
1006.4226	A_u	8.65	1034.3718	B_g	1.57
1033.8061	B_u	321.43	1041.7971	B_g	11.93
1034.4028	A_u	5.77	1042.2005	A_g	49.42
1047.8900	B_u	1495.09	1045.1712	A_g	203.16
1050.7110	A_u	46.71	1051.6386	B_g	0.01
1073.3144	A_u	619.41	1071.5261	A_g	156.11
1079.0734	B_u	1334.96	1076.7116	B_g	6.95
1152.5949	B_u	564.58	1154.2214	A_g	27.85
1154.9158	A_u	158.59	1155.7223	B_g	10.69
1453.0100	B_u	381.08	1456.1046	B_g	3.42
1457.1768	A_u	160.25	1458.1415	A_g	22.78
1663.7051	B_u	374.89	1663.8279	B_g	1.92
1665.3615	A_u	107.54	1665.5241	A_g	5.87
2755.1526	A_u	189.23	2755.2832	A_g	278.98
2771.0146	B_u	12513.81	2781.1819	B_g	33.58
2995.9523	B_u	4785.57	2999.4798	B_g	2.59
3011.7401	A_u	36.50	3012.2336	A_g	1000.00
3138.2625	B_u	6422.86	3139.9928	B_g	50.03
3147.2308	A_u	3.31	3148.7058	A_g	348.05
3245.5502	B_u	2466.78	3247.5615	B_g	104.53
3249.9144	A_u	3582.54	3250.7823	A_g	317.30
3604.5572	B_u	1041.91	3606.4521	B_g	5.04
3607.2571	A_u	3.37	3607.2260	A_g	317.35
3701.4827	B_u	215.16	3701.5582	A_g	314.13
3701.5293	A_u	7.92	3701.6273	B_g	16.04
3725.6927	B_u	414.47	3725.9103	B_g	22.21
3726.0568	A_u	51.65	3726.1199	A_g	244.88
3741.5693	A_u	0.23	3741.7506	A_g	295.00
3741.9434	B_u	192.24	3742.0200	B_g	2.37

Bibliography

- [1] K. Velez, S. Maximilien, D. Damidot, G. Fantozzi, and F. Sorrentino. Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of portland cement clinker. *Cem. Concr. Res.*, 31(4):555–561, 2001.