



ARTIGO DE REVISÃO

Equação de Estado Isotérmica q-Deformada para o Estudo de Sólidos sob Altas Pressões

q-Deformed Isothermal Equation of State for the Study of Solids under High Pressures

Alves, A. S¹; Farias, F. A¹ e dos Santos, R. N²

¹Departamento de Física, Universidade Estadual de Feira de Santana, 44036-900 - Feira de Santana, Bahia, Brasil. *E-mail: wssilveira@uefs.br

²Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia-UFBA, Salvador, Brasil.

Resumo: A abordagem da q-deformação aplicada à previsão do comportamento de sólidos submetidos a altas pressões foi objeto de trabalhos publicados em 2024 pelos autores deste artigo (Alves et al., 2024a; Alves et al., 2024b). Um dos principais resultados foi o estabelecimento da Equação de Estado Isotérmica q-Deformada (q-EoS). Neste trabalho, os autores revisitam a q-EoS com o objetivo de aplicá-la ao estudo do argônio sólido (Ar). Também são discutidas as consequências das expressões obtidas para o módulo de elasticidade e suas derivadas, à luz de resultados mais recentes.

Palavras-Chaves: equação de estado isotérmica; q-deformação; sólidos; altas pressões

Abstract: The q-deformation approach applied to predicting the behavior of solids subjected to high pressures was the subject of studies published in 2024 by the authors of this article (Alves et al., 2024a; Alves et al., 2024b). One of the key results was the establishment of the q-Deformed Isothermal Equation of State (q-EoS). In the present work, the authors revisit the q-EoS with the aim of applying it to the study of solid argon (Ar). The implications of the expressions derived for the elastic modulus and its derivatives are also discussed in light of more recent results.

Keywords: Isothermal equation of state; q-deformation; solids; high pressures

Citação: Alves, A. S et. al. (2026). Equação de Estado Isotérmica q-Deformada para o Estudo de Sólidos sob Altas Pressões. Caderno de Física da UEFS, 24(01), 1406.1-10.

Recebido: 02/04/2026

Aceito: 21/04/2026

Publicado: 28/05/2026



Copyright: © 2026 pelos autores. Submetido para possível publicação em acesso aberto sob os termos e condições da licença Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introdução

A TEORIA GERAL DA ELASTICIDADE foi sistematizada no tratado de Augustus Love, publicado em 1927 (Love, 1927). Em especial, a teoria de deformação infinitesimal foi aplicada aos sólidos e está fundamentada em dois postulados:

As deformações são unicamente determinadas pelas compressões (tensões) e são reversíveis,

As deformações são limitadas à elasticidade linear.

A representação generalizada da deformação, após A. Love, continuou a ser reelaborada por Frank Murnaghan (Murnaghan, 1937), e por A. Birch (Birch, 1952) que a aplicou para o estudo do interior da Terra. A relação entre a pressão e o volume, a relação P-V, para um sólido ou líquido pode ser representada a partir da definição do módulo de elasticidade, em particular o módulo de elasticidade isotérmico B_T :

$$B_T = -V \frac{dP}{dV} \text{ ou } B_T = \rho \frac{dP}{d\rho}. \quad (1)$$

com P sendo a pressão, V é o volume e ρ é a densidade de massa, ou simplesmente densidade. Quando a deformação é muito pequena comparada às dimensões do sólido, a descrição da deformação finita reduz-se ao caso especial da teoria de deformação infinitesimal. Admitindo que B_T tenha um valor constante na compressão finita, a integração da Eq. (1) fornece

$$\rho/\rho_0 = \exp(P/B_0). \quad (2)$$

O resultado acima estabelece que a densidade cresce com a pressão, e a relação mais simples que satisfaz a Eq. (2) é a equação de estado de Murnaghan (Stacey et al., 1981) dada por:

$$B_T(P) = B_0 + B'_0 P, \quad (3)$$

com $B'_0 = (dB/dP)|_{P=0}$ sendo o valor inicial da derivada do módulo de elasticidade, B'_T . Contudo, do ponto de vista experimental, a Eq. (3) exibe uma validade limitada para muitos materiais, sendo uma boa aproximação apenas no intervalo de pressões: $0 < P < B_0/2$.

Ao substituir a Eq. (3) na definição em (1) obtém-se a equação de estado de Murnaghan, ou seja,

$$P_M(v) = \frac{B_0}{B'_0} (v^{-B'_0} - 1). \quad (4)$$

A equação de Murnaghan representa a proposição mais simples no contexto da deformação finita. Ela serve como um critério para avaliar a convergência de propostas mais complexas, que consideram uma expansão do módulo de elasticidade em termos de potências superiores da pressão, P , conforme a Eq. (4).

2. A Teoria de Deformação Finita de Birch-Murnaghan

Segundo F.D. Stacey (Stacey et al., 1981), embora a abordagem de A. Love inclua contribuições para além da compressão hidrostática na representação geral da deformação, essas contribuições, decorrentes da invariância de rotação, são muito pequenas. Assim, elas podem ser tratadas pela teoria infinitesimal, permitindo que a deformação hidrostática seja a única componente da deformação finita.

Admitindo uma compressão hidrostática uniforme sobre um sólido elástico, a deformação na direção x pode ser estabelecida a partir da modificação da separação interpartícula entre os estados deformado D' e não-deformado D

$$(D'/D)^2 = 1 + 2\epsilon, \quad (5)$$

com a deformação, ϵ , dada por

$$\epsilon = (d \Delta x/dx) + (1/2)(d \Delta x/dx)^2. \quad (6)$$

A relação para os volumes é obtida diretamente da Eq. (5). Desse modo

$$v = (V/V_0) = (1 + 2\epsilon)^{3/2}. \quad (7)$$

É conveniente considerar as deformações como quantidades positivas para as compressões (pressões), e sendo assim

$$v = (V/V_0) = (1 - 2f)^{3/2}. \quad (8)$$

Assim, pode-se reescrever (8) como

$$f = -\epsilon = \frac{1}{2} [1 - (\rho/\rho_0)^{-2/3}] = \frac{1}{2} [1 - v^{2/3}]. \quad (9)$$

A deformação lagrangiana, que se baseia nas formulações de A. Love (Love, 1927) e F. Murnaghan (Murnaghan, 1937), é referenciada ao estado não-deformado, conforme expressa em (9). A deformação euleriana, definida por A. Birch (Birch, 1952), utiliza como referencial o estado deformado. Neste caso

$$\bar{\epsilon} = (d \Delta x/dx) - \left(\frac{1}{2}\right) \left(d \Delta \frac{x}{dx}\right)^2, \quad (10)$$

que, por conseguinte, conduz a

$$\bar{f} = -\bar{\epsilon} = -\frac{1}{2} [1 - (\rho/\rho_0)^{2/3}] = -\frac{1}{2} [1 - v^{-2/3}]. \quad (11)$$

No limite de deformações muito pequenas, as abordagens lagrangiana e euleriana da Teoria de Deformação Finita (TDF) convergem para a Teoria de Deformação Infinitesimal (TDI). Birch, por sua vez, observou que a expansão da energia livre de Helmholtz em série polinomial da deformação euleriana converge mais rapidamente que a expansão pela deformação lagrangiana:

$$\mathcal{H}_{el} = \mathcal{H}_0 + c_1 \bar{f} + c_2 \bar{f}^2 + c_3 \bar{f}^3 + c_4 \bar{f}^4 + \dots \quad (12)$$

Além disso, a equação de estado isotérmica é obtida da relação

$$P = -\left(\frac{\partial \mathcal{H}_{el}}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial \mathcal{H}_{el}}{\partial \bar{f}}\right)_T \left(\frac{\partial \bar{f}}{\partial V}\right), \quad (13)$$

enquanto que o módulo de elasticidade e sua primeira derivada decorrem da relação (1). Dessa forma, obtém-se no caso da deformação euleriana a seguinte expressão para a pressão em função do volume relativo

$$P_{BM}(v) = \frac{3}{2}B_0(v^{-7/3} - v^{-5/3}) \left[1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4)(v^{-2/3} - 1) + \frac{3}{8}(B_0B''_0 + (B'_0 - 4)(B'_0 - 3) + \frac{35}{9})(v^{-2/3} - 1)^2 \right] + \dots, \quad (14)$$

e para o módulo de elasticidade e sua primeira derivada

$$B_T(P) = B_0v^{-5/3} \left[1 + \left(\frac{3}{2}B'_0 - \frac{5}{2} \right)(v^{-2/3} - 1) + \frac{9}{8}(B_0B''_0 + B'_0(B'_0 - 4) + \frac{35}{9})(v^{-2/3} - 1)^2 + \dots \right], \quad (15)$$

$$B'_T(P) = B'_0 + \frac{3}{2}B_0B''_0(v^{-2/3} - 1) + \dots. \quad (16)$$

As equações (14)-(16) correspondem às equações de Birch-Murnaghan, conhecidas na literatura (Stacey et al., 1981; Anderson, 1995).

Outras Equações de Estado Isotérmicas Empíricas

Diversas equações de estado isotérmicas para sólidos sob altas pressões têm sido propostas desde a década de 1930. Levantamentos detalhados destas contribuições são encontrados nas referências (Stacey et al., 1981; Anderson, 1995; Poirier, 2000; Roy & Roy, 2005). Destacam-se, particularmente, as equações de estado compiladas por Hodgkinson *et al.* (Stacey & Hodgkinson, 2019).

A proposta mais antiga de uma equação de estado isotérmica (EoS) originou-se do potencial interatômico proposto por G. Mie (1903) (Mie, 1903)

$$P_{Mie}(v) = [B_0/(2B'_\infty - B'_0)](v^{B'_\infty} - v^{B'_0 - B'_\infty}), \quad (17)$$

sendo B'_∞ o limite assintótico da primeira derivada do módulo de elasticidade. Em 1929, Morse (Morse, 1929) propôs um potencial de interação para a molécula H_2 , e Rydberg (Rydberg, 1932), em 1932, determinou uma fórmula para calcular os comprimentos de onda da luz emitida por transições eletrônicas em átomos. Uma equação de estado associada à Rydberg tem como expressão

$$P_{MR}(v) = 3B_0(v^{-2/3} - v^{-1/3})\exp[(3/2)(B'_0 - 1)(1 - v^{1/3})]. \quad (18)$$

Observa-se em (18) a limitação para o valor de $B'_0 \neq 1$. Ainda na década de 1930, J. Bardeen propôs a seguinte EoS (1938) (Bardeen, 1938)

$$P_B(v) = 3B_0(v^{-5/3} - v^{-4/3})[1 + (3/2)(B'_0 - 3)(v^{1/3} - 1)], \quad (19)$$

que é válida apenas para valores de $B'_0 \neq 3$. A equação de Keane representa um importante avanço ao reconhecer a relevância física do parâmetro B'_∞ , estabelecendo para ele a seguinte desigualdade:

$$(1/2)B'_0 < B'_\infty < (B'_0 - 1). \quad (20)$$

A equação de estado de Keane (Keane, 1954) tem a forma

$$P_K(v) = B_0 \left[\frac{B'_0}{B'^2_\infty} (v^{B'_\infty} - 1) - \left(\frac{B'_0}{B'_\infty} - 1 \right) \ln v \right]. \quad (21)$$

Em 1967, F. Murnaghan (Murnaghan, 1967) propôs uma equação a três parâmetros (B_0 , B'_0 , B''_0) ao reconhecer a inadequação da sua proposta anterior de 1937, que descreve sólidos sob altas pressões com apenas dois parâmetros. Esta nova formulação é expressa por:

$$P_{M3}(v) = 2B_0 \frac{(v^\gamma - 1)}{[B'_0(1 - v^\gamma) - \gamma(1 + v^\gamma)]}, \quad (22)$$

com $\gamma = B'_0 - 2B_0B''_0 > 0$. Ainda em 1967, Davis e Gordon (Davis & Gordon, 1967) desenvolveram uma equação de estado, notavelmente simples e precisa, que, apesar de seu bom desempenho, recebeu pouca atenção. Sua formulação é a seguinte:

$$P_{DG}(v) = B_0[(v^{-1} - 1) + (1/2)(v^{-1} - 1)^2]. \quad (23)$$

Mao (Mao et al., 1990) derivou uma EoS empírica a partir da relação $B(dP/dB) = a + bP$, obtendo

$$P_{Mao}(v) = (a/b)\{[1 - (B_0(b - 1)/a)\ln v]^{b/(b-1)} - 1\}, \quad (24)$$

com $a = B/B'_0$ e $b = 1 - (aB''_0)^2 \neq 1$. Novas propostas de equações de estado isotérmicas surgiram motivadas pela aplicação em líquidos. Em 1974, Huang e Chow propuseram

uma EoS a três parâmetros baseada em uma modificação da equação de Tait (Huang & Chow, 1974), como dada a seguir

$$P_{HC}(v) = (1/b)\{[1 - (1/a)(1 - v)]^{-1/c} - 1\}, \quad (25)$$

sendo os parâmetros a , b e c dados por:

$$\begin{aligned} a &= (1 + B'_0)/(1 + B'_0 + B_0 B''_0), \\ b &= (B'_0/B_0) + [B''_0/(B'_0 + 1)], \\ c &= (1 + B'_0 + B_0 B''_0)/(B_0'^2 + B'_0 - B_0 B''_0). \end{aligned}$$

Em 1986, partindo da conhecida função potencial de Morse-Rydberg, Vinet *et al.* propuseram uma EoS modificada de Morse-Rydberg que designaram por EoS Universal (Vinet et al., 1989), demonstrando boa aplicabilidade para sólidos metálicos. Esta equação tem a forma

$$P_V(v) = 3B_0(1 - v)(v^{-2})\exp[M(v)]. \quad (26)$$

A função $M(v)$ é dada por:

$$M(v) = \frac{3}{2}(B'_0 - 1)(1 - v) + \frac{3}{2}(1 - v)^2 \left[\frac{1}{4}B_0'^2 + \frac{1}{2}B'_0 + B_0 B''_0 - \frac{19}{36} \right].$$

Freund e Ingalls (Freund & Ingalls, 1989) modificaram a equação de Tait, estabelecendo a seguinte versão

$$P_{FI}(v) = (1/b)[\exp[(1/a)(1 - v^{1/c})] - 1], \quad (27)$$

com os parâmetros a , b , e c estando relacionados como segue

$$a = c/b, b = \frac{1}{2B_0}(\Delta^{1/2} + B'_0) \text{ e } c = 2(\Delta^{1/2} - B'_0), \quad (28)$$

sendo $\Delta = B_0'^2 - 4B_0 B''_0$. Ao incorporar termos de ordem superior na expansão de Taylor da energia livre de Helmholtz, Kumari e Dass desenvolveram uma versão aprimorada da equação de Murnaghan, expressa por:

$$P_{KD}(v) = -(B'_0/B_0)[\ln((m + v^{-n})/(1 + m))], \quad (29)$$

com $m = -(B_0'^2/B_0 B''_0)$ e $n = B'_0 - (B_0 B''_0/B'_0)$.

Em 1991, Holzapfel (Holzapfel, 1991) propôs uma EoS generalizando a conhecida equação de estado universal a dois parâmetros para sólidos, na forma

$$P_H(v) = 3B_0 v^{-n/3} (1 - v^{1/3}) \exp[(3/2)B'_0 + 1/2 - n](1 - v^{1/3}), \quad (30)$$

com $n = 5$. Quando $n = 2$, a EoS Universal a dois parâmetros é retomada.

Por sua vez, Hama e Suito (Hama & Suito, 1996) implementaram a versão linearizada do esquema de Vinet *et al.* no modelo quanto-estatístico de Kalitkin e Kuzmina (veja (Roy & Roy, 2005) e as referências lá contidas), obtendo

$$\begin{aligned} P_{HS}(v) &= 3B_0 v^{-5/3} (1 - v^{1/3}) \exp[(3/2)(B'_0 - 3)(1 - v^{1/3}) \\ &\quad + (\xi - (3/2)(1 - v^{1/3})^2)], \end{aligned} \quad (31)$$

com o parâmetro ξ dado por:

$$\xi = (3/8)(B'_0 - 1)(B'_0 + 3) + (3/2)B_0 B''_0 + (1/3). \quad (32)$$

Poirier e Tarantola (Poirier & Tarantola, 1998) estabeleceram uma EoS a dois parâmetros considerando o formalismo de deformação de Hencky e admitindo contribuições de terceira ordem na deformação. A EoS assume a forma:

$$P_{PT}(v) = B_0 v^{-1} \left[-\ln v + \left(\frac{B'_0 - 2}{2} \right) (\ln v)^2 \right]. \quad (33)$$

Uma extensão desta EoS à quarta ordem na deformação conduz a uma formulação envolvendo três parâmetros (B_0, B'_0, B''_0), conforme apresentado por Roy & Roy (Roy & Roy, 2005)).

Sushil *et al.* propuseram, mais recentemente, uma EoS a partir da modificação da deformação de Euler e seguindo o método proposto por Stacey em (Stacey, 2001) estabeleceram que

$$P_{SASS}(v) = (9/2)B_0[-A_1 v^{-4/3} + A_2 v^{-5/3} - A_3 v^{-2} + A_4 v^{-7/3}], \quad (34)$$

com os coeficientes A_i , ($i = 1, 2, 3, 4$) dados por:

$$\begin{aligned} A_1 &= B_0 B''_0 + (B'_0 - 3)^2 + (26/9), \\ A_2 &= 3B_0 B''_0 + (B'_0 - 3)(3B'_0 - 8) + (66/9), \\ A_3 &= 3B_0 B''_0 + (B'_0 - 3)(3B'_0 - 7) + (60/9), \\ A_4 &= B_0 B''_0 + (B'_0 - 3)(B'_0 - 2) + (20/9). \end{aligned}$$

Em 1999, Sushil Roy e Papiya Roy propuseram uma equação de estado a três parâmetros (Roy & Roy, 1999) na forma direta $v(P)$, expressa como segue

$$v_{RR}(P) = 1 - [\ln(1 + aP)/(b + cP)], \quad (35)$$

com os coeficientes a , b e c relacionados como a seguir

$$b = \frac{1}{8} [3(B'_0 + 1) + (25B_0'^2 + 18B'_0 - 32B'_0B_0 - 7)^{1/2}],$$

$$a = b/B_0, c = (b/2)[(B'_0 + 1) - b].$$

Por fim, considera-se a equação proposta por F. Stacey em 2000 (Stacey, 2000) com o fito de relacionar a derivada do módulo de elasticidade, precisamente $(1/B')$ como uma função de (P/B) , a chamada equação derivada recíproca (RKP):

$$1/B' = (1/B'_0) + [1 - (B'_\infty/B'_0)](P/B). \quad (36)$$

O módulo de elasticidade associado à RKP de Stacey é

$$(B/B_0) = (1 - B'_\infty P/B)^{-B'_0/B'_\infty}. \quad (37)$$

É interessante notar que o módulo de elasticidade associado à equação RKP de Stacey pode ser expressa na forma q -Exponencial, por uma identificação imediata com esta função.

A Abordagem da Q -Deformação na TDF

Considerando as expressões analíticas (9) e (11), que relacionam o volume relativo com a deformação, observa-se que, no regime de altas pressões, a deformação de sólidos assume caráter não-linear. Consequentemente, diferentes categorias de sólidos podem apresentar comportamentos distintos. Propomos, portanto, generalizar a expressão para a deformação por meio de um parâmetro que varia continuamente no intervalo $-1 \leq \eta \leq m$, em que m é um número inteiro maior ou igual a 1, inicialmente com valor arbitrário. Assim,

$$f_{gen} = -\epsilon_{gen} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right) + \frac{1}{2}\eta \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2. \quad (38)$$

Neste contexto de um parâmetro contínuo η , a deformação lagrangeana é obtida quando $\eta = -1$, enquanto que a deformação euleriana, quando $\eta = +1$. Dessa forma, alcança-se

$$v = (1 + 2\eta f_{gen})^{-3/2\eta}, \quad (39)$$

e, consequentemente,

$$f_{gen} = -\frac{1}{3} \left(\frac{v^{1-(1+2\eta/3)} - 1}{1 - (1 + 2\eta/3)} \right) = -\frac{1}{3} \ln_q v, \quad (40)$$

com $q = 1 + 2\eta/3$ sendo o parâmetro de deformação algébrica e tendo em conta os valores para η acima considerados, tem-se que $1/3 \leq q \leq 5/3$. Nos trabalhos em (Alves et al., 2024a) e (Alves et al., 2024b), os autores admitiram a condição $q > 1$. Contudo, recentes desenvolvimentos estabelecidos nos *Fiscampus Brief Reports* n° 02/2024 (Alves et al., 2024c) e n° 03/2024 (Alves et al., 2024d) mostraram que o parâmetro de deformação algébrica¹, q , deve satisfazer uma condição mais ampla: $q > 0$ em relação à Eq. (40). A função $\ln_q v$ é a função logarítmica q -deformada, ou simplesmente, o q -Logaritmo (Tsallis, 1988; Borges, 2004; Naudts, 2002; Tsallis, 2009).

A Equação de Estado Isotérmica Q -Deformada

A introdução do parâmetro de deformação algébrica q é justificada pelo comportamento não-linear dos sólidos sob altas pressões hidrostáticas. Neste regime, ocorre a ruptura com o segundo postulado da teoria da elasticidade, e uma abordagem capaz de descrever o comportamento do material é a teoria de deformação finita. Uma vez que não haja transição de fase de segunda ordem, a rede cristalina do sólido mantém sua estrutura sob compressão. Contudo, a compressão altera as interações entre os primeiros vizinhos de

1 Cabe destacar que o parâmetro de deformação algébrica q utilizado na abordagem da q -deformação não deve ser confundido com o parâmetro isentrópico q da formulação estatística não-extensiva devida a C. Tsallis *et al.*.

um átomo devido à aproximação de átomos originalmente mais distantes. Consequentemente, o comportamento da rede sob compressão não é universal para diferentes sólidos. Neste contexto, o parâmetro q surge como uma *assinatura característica da deformação* de um sólido sob pressão.

Partindo da equação em (40), a energia livre de Helmholtz é expandida em série de Taylor em termos da deformação, f_{gen} , considerada como uma função do parâmetro q . Admitindo, inicialmente, a série até o termo de segunda ordem em f_{gen} , de forma análoga à equação (12), obtém-se a expressão final

$$P(v) = B_0 v^{-q} (-\ln_q v). \quad (41)$$

Portanto, a pressão cresce de forma q -logarítmica com a compressão ($1 \geq v \rightarrow 0$). Da equação de estado acima determina-se o módulo de elasticidade e suas derivadas primeira e segunda (Alves et al., 2024a):

$$B_T(v) = B_0 v^{-q} + (2q - 1)P(v), \quad (42)$$

$$B'_T(P) = B'_0 - qB'_\infty \frac{P}{B_T(P)}, \quad (43)$$

$$B''_T(P) = -q \frac{B'_\infty}{B_T(P)} \left[1 - \frac{B'_T(P)}{B_T(P)} P \right]. \quad (44)$$

Nas equações (43) e (44), o parâmetro B'_∞ define o valor assintótico da derivada primeira do módulo de elasticidade. Observa-se também da Eq. (44) que a derivada segunda do módulo de elasticidade, $B''_T(P)$, é sempre um número negativo. Além disso, o formalismo apresentado estabelece as seguintes relações entre o parâmetro q e os parâmetros B'_0 , B'_∞ e B''_0 :

$$B'_0 = (3q - 1), B'_\infty = (2q - 1), B''_0 = -q(B'_\infty/B_0). \quad (45)$$

O passo seguinte da investigação foi considerar a expansão da energia livre de Helmholtz em (12), como função de (38), com termos até grau n . Este desenvolvimento estabeleceu a formulação da equação de estado q -deformada em ordem n , a n - q -EoS (Alves et al., 2024b). É o que veremos a seguir.

A q -EoS Isotérmica de Ordem n

Alves et al. (Alves et al., 2024b) mostraram que a inclusão sequencial de termos de ordem superior na expansão da energia livre de Helmholtz, associada ao estabelecimento de uma relação entre o parâmetro q e cada novo coeficiente da expansão, permitiu a obtenção de uma expressão geral para a equação de estado isotérmica q -deformada em ordem n

$$P(v) = B_0 v^{-q} (-\ln_{q^*} v), \quad (46)$$

com $q^* = nq - (n - 1)$. A n - q -EoS é uma EoS a três parâmetros (B_0, B'_0, n), constituindo uma generalização da Eq. (41), que é descrita por apenas dois parâmetros (B_0, B'_0). Além disso, no contexto da n - q -EoS, o módulo de elasticidade e suas derivadas de primeira e segunda ordem são expressas pelas seguintes relações:

$$B_T^{(n)}(v) = B_0 v^{-q} + [(n + 1)q - n]P(v), \quad (47)$$

$$B'_T^{(n)}(P) = B'^{(n)}_0 - qB'^{(n)}_\infty \frac{P}{B_T^{(n)}(P)}, \quad (48)$$

$$B''_T^{(n)}(P) = -q \frac{B'^{(n)}_\infty}{B_T^{(n)}(P)} \left[1 - \frac{B'_T^{(n)}(P)}{B_T^{(n)}(P)} P \right]. \quad (49)$$

A partir das expressões anteriores, obtém-se imediatamente as relações entre q e os parâmetros $B'^{(n)}_0$, $B'^{(n)}_\infty$ e $B''^{(n)}_0$, como segue:

$$B'^{(n)}_0 = (n + 2)q - n, B'^{(n)}_\infty = (n + 1)q - n, B''^{(n)}_0 = -q(B'^{(n)}_\infty/B_0). \quad (50)$$

Todas as expressões estabelecidas para o módulo de elasticidade nas equações (42) e (47) apresentam uma dependência explícita com o volume relativo, v . Surge, então, uma questão natural: é possível expressar o módulo de elasticidade como uma função explícita da pressão P ? A resposta é negativa. No entanto, conforme estabelecido no *Fiscampus Brief Report* n° 02/2024, existe uma relação implícita entre o módulo de elasticidade (demonstrada para a ordem $n = 1$) e a pressão que tem a forma a seguir

$$(\kappa_+P - B_t)(\kappa_-P - B_t) [(\kappa_+P - B_t)/(\kappa_-P - B_t)]^{(\Delta D^{-1}/2)} = B_0^2 \quad (51)$$

em que os parâmetros κ_+ e κ_- são:

$$\kappa_+ = \frac{1}{2} B_0' (1 + \Delta D^{-1}/2), \quad \kappa_- = \frac{1}{2} B_0' (1 - \Delta D^{-1}/2) \quad (52)$$

e

$$\Delta D^{-1/2} = 1 - 4qB_\infty'/(B_0')^2. \quad (53)$$

As expressões (51), (52) e (53) foram demonstradas para a ordem $n = 1$. Ainda se encontra em curso a validação das supracitadas equações para uma ordem arbitrária n . A Figura 1 apresenta o comportamento do módulo de elasticidade em função da pressão para o argônio sólido (Ar). Percebe-se que o comportamento é não-linear, sobretudo próximo à origem e no limite assintótico.

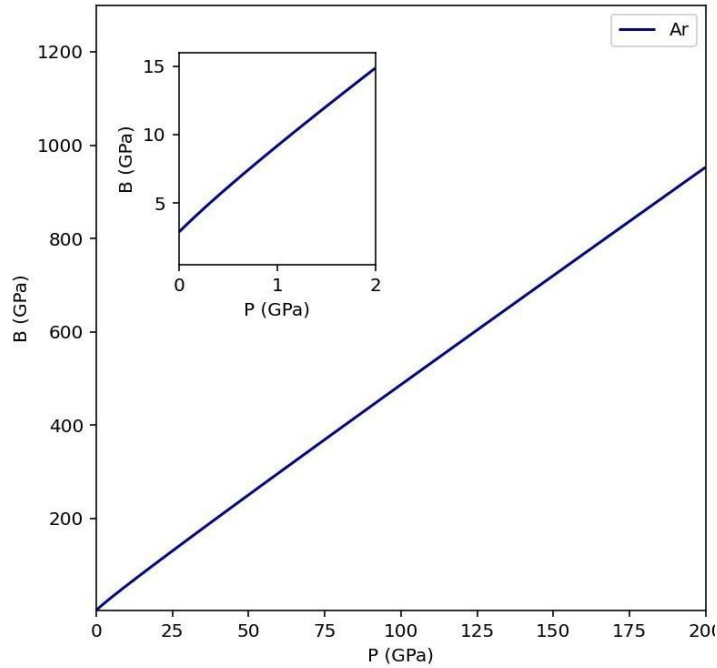


Figura 1 — O comportamento do módulo de elasticidade, $B_T(P)$, com destaque para o comportamento próximo da origem, no caso do argônio sólido, um sólido de gás raro (Ar).

Comportamentos Normal e Anômalo de um Sólido sob Alta Pressão

Das equações para $B_T^{(n)}(P)$ e suas derivadas de primeira e segunda ordem em n , conduziu-se uma investigação mais ampla acerca do intervalo fisicamente admissível para o parâmetro de deformação algébrica q .

Partindo da Eq. (47), calcula-se a derivada do módulo de elasticidade, $B_T^{(n)}(v)$, com relação ao volume relativo, v , logo

$$B_T^{(n)}(v) = B_\infty^{(n)} + q \frac{B_0 v^{-q}}{B_T^{(n)}(v)}. \quad (54)$$

Assim, da Eq. (54) segue o *Comportamento Normal* do módulo de elasticidade, a saber: uma função monotonicamente crescente com a compressão, que implica na seguinte desigualdade:

$$\ln_q v < B_0^{(n)} / (B_\infty^{(n)})^2. \quad (55)$$

Para $v = 1$, o *Comportamento Normal* ocorre para

$$B_0^{(n)} = (n+2)q - n > 0 \Rightarrow q > n/(n+2). \quad (56)$$

A análise da desigualdade em (55) requer o cálculo da segunda derivada do módulo de elasticidade, $B_T^{(n)}(v)$ com relação ao volume relativo, v . Com isso obtém-se:

$$B_\infty^{(n)} = \alpha \lim_{v \rightarrow 0} \frac{v^{2B_\infty^{(n)}-q}}{[B_\infty^{(n)} - qv^{(B_\infty^{(n)}-q)}]^2}, \quad (57)$$

$$B_{\infty}^{''(n)} = \alpha \lim_{v \rightarrow 0} \frac{v^q}{\left[B_{\infty}'^{(n)} v^{(B_{\infty}^{''(n)} - q)} - q \right]^2}, \quad (58)$$

onde o parâmetro α é dado pela expressão

$$\alpha = (q/B_0)(q - B_{\infty}^{''(n)})^3. \quad (59)$$

A análise da segunda derivada, $B_T^{''(n)}$, esclarece um ponto importante: o parâmetro q só pode ser número estritamente positivo! Quando $q \leq 0$, a segunda derivada tem um comportamento assintótico divergente, ou seja, o limite: $B_T^{''(n)} \rightarrow -\infty$, um resultado fisicamente não admissível.

Como demonstram os resultados, alguns valores do parâmetro q resultam em *Comportamento Anômalo* do módulo de elasticidade, caracterizado por sua diminuição com o aumento da compressão, conforme registrado na penúltima linha da Tabela 1. A condição $q \leq 0$, quando analisada através da relação fundamental

$$q = \frac{1}{3}\eta + 1, \quad (60)$$

implica que $\eta \leq 3$. Este valor crítico corresponde exatamente ao limite inferior do intervalo admissível determinado para η , demarcando o limiar onde o sólido passa a exibir um comportamento elástico anômalo e possíveis instabilidades estruturais.

É importante destacar que o caso convencional da deformação de Lagrange corresponde a $\eta = 2$, o que implica em $q = 1/3$, usando a relação em (60). A análise aqui desenvolvida, considerando o intervalo $\eta \in (-3, \infty)$ - que equivale a $q \in (-\infty, 2)$ - estende-se, portanto, para além do formalismo de Lagrange, abrangendo um espectro mais amplo de comportamentos elásticos.

A Tabela 1 apresenta uma síntese para o comportamento característico do módulo de elasticidade, determinado a partir da n-q-EoS, para diferentes partições do intervalo do parâmetro $q \in (0, \infty)$. Um comportamento não físico do sólido sob pressão surge quando se considera que $q \leq 0$.

Tabela 1 — O comportamento característico do módulo de elasticidade para diferentes valores de q e da ordem n da equação de estado. A primeira derivada na origem é: $B_0^{'(n)} = B_{\infty}^{'(n)} + q$, enquanto que a derivada assintótica é: $B_{\infty}^{''(n)} = (n+1)q - n$.

Intervalo de q	$B_0^{'(n)}$	$B_{\infty}^{'(n)}$	$B_0^{''(n)}$	$B_{\infty}^{''(n)}$	Comportamento
$q > 1$	> 0	> 0	< 0	$\rightarrow 0$	Normal
$q = 1$	> 0	> 0	< 0	$\rightarrow 0$	Normal
$n/(n+1) < q < 1$	> 0	> 0	< 0	$\rightarrow 0$	Normal
$q = n/(n+1)$	> 0	$= 0$	$= 0$	$\rightarrow 0$	Normal
$n/(n+2) < q < n/(n+1)$	> 0	< 0	> 0	$\rightarrow 0$	Normal
$q = n/(n+2)$	$= 0$	< 0	> 0	$\rightarrow 0$	Constante
$0 < q < n/(n+2)$	< 0	< 0	> 0	$\rightarrow 0$	Anômalo
$q \leq 0$	< 0	< 0	> 0	$\rightarrow -\infty$	Não físico

A análise realizada mostra que o intervalo admissível para o parâmetro η deve ser alterado de $[-1, +1]$ para $\eta \in (-3, \infty)$. Embora este resultado estabeleça que o valor -3 seja um limite inferior para η , não impõe um limite superior teórico. Tal restrição superior somente poderá ser definida com base em dados experimentais do sólido sob pressão, particularmente através da observação das transições de fase de primeira e segunda ordens.

Um Estudo Comparativo da n-q-EoS com EoSs conhecidas na Literatura

Um estudo comparativo de desempenho entre a n-q-EoS e as equações de estado propostas por A. Birch, 2ª e 3ª ordens, a equação de estado de Vinet, Ferrante et al. e a EoS de Murnaghan, foi realizado no segundo artigo destes autores (Alves et al., 2024b).

O estudo comparativo envolveu sólido molecular (argônio, Ar), sólidos iônicos (cloreto de sódio NaCl, óxido de magnésio MgO, cálcio (CaO) e alumínio (Al₂O₃)) e também um sólido metálico, o ouro Au. As ordens $n = 2$ e $n = 10$ foram testadas na n-q-EoS. A ordem $n = 2$ mostrou um desempenho completamente equivalente à EoS de Birch-Murnaghan 3ª ordem. A EoS de Murnaghan exibiu um comportamento mais fortemente divergente em altíssimas pressões (3.500 GPa). Por outro lado, a ordem $n = 10$ mostrou uma clara separação de desempenho em relação à Birch-Murnaghan 3ª ordem em altíssimas pressões. A EoS de Vinet, Ferrante et al. foi a que exibiu a menor variação da deformação com a pressão, no limite de altíssimas pressões, dentre todas as equações de estado consideradas no estudo comparativo.

Quanto às perspectivas, pretende-se ampliar os tipos de sólidos considerados no estudo comparativo, a exemplo da importante lista contida na página da Internet do Materials Project. Além disso, utilizando a Teoria do Funcional Densidade (TFD) pretende-se realizar cálculos *ab initio* para construir tabelas de valores entre pressão e volume e, a partir deles, determinar as quantidades elásticas importantes a exemplo do módulo de elasticidade e suas primeira e segunda derivadas.

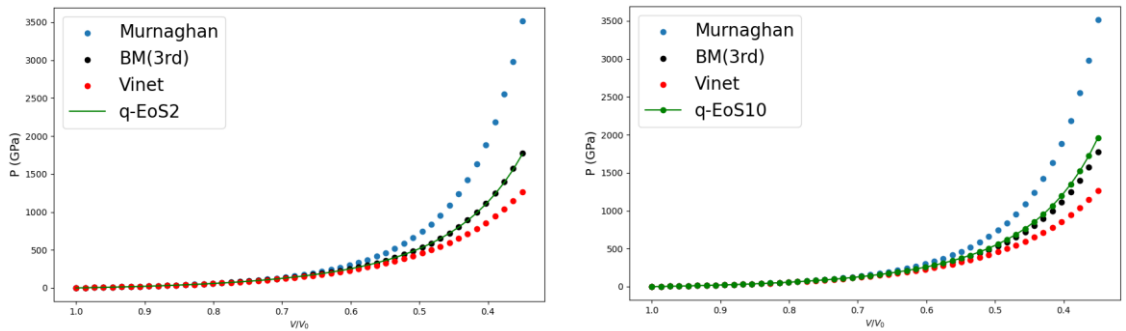


Figura 2 — Uma comparação de desempenho entre as equações de estado de Murnaghan, Birch-Murnaghan 3ª, Vinet e a n-q-EoS nas ordens $n = 2$ e $n = 10$ para a deformação em altas pressões do óxido metálico MgO. Gráficos extraídos da referência (Alves et al., 2024b).

3. Considerações Finais

Neste trabalho, a formulação da equação de estado n-q-EoS é revisitada com a apresentação de dois novos resultados: (i) a expressão do módulo de elasticidade B_T como função implícita da pressão P ; e (ii) a análise dos comportamentos normal e anômalo desse módulo em relação ao parâmetro de deformação q . Do ponto de vista teórico, esse último estudo indica que teorias de deformação finita devem contemplar a possibilidade de o parâmetro η assumir valores maiores que -3 .

A partir da Tabela 1, evidencia-se que o intervalo mais amplo que o parâmetro q pode assumir é $q > 0$. Verifica-se também que, até o limite inferior $q = n/(n + 2)$, para uma dada ordem da equação de estado isotérmica, o sólido apresenta comportamento normal, isto é, o módulo de elasticidade aumenta com a elevação da pressão. Por outro lado, no intervalo $0 < q < n/(n + 2)$, obtém-se uma previsão teoricamente relevante: o sólido exibe comportamento anômalo sob compressão, significando que o módulo de elasticidade decresce à medida que a pressão aumenta. Esse resultado teórico deverá ser testado no âmbito da formulação n-q-EoS por meio da identificação, na literatura especializada, de materiais que apresentem tal comportamento anômalo. Tal verificação constitui um dos objetivos de pesquisas futuras.

Referências

- ALVES, Á.S., FARIAS, F.A., dos Santos, R.N. (2024a). A Proposal of an Isothermal q-EoS for Solids at High Pressures. *Sitientibus Série Cien. Fis.* 20, 1-14.

- ALVES, Á.S., FARIAS, F.A., dos Santos, R.N. (2024b). A Three Parameter q-EoS for Solids under High Pressures. *Sitientibus Série Cien. Fis.* 20, 15-27.
- LOVE, A.E.H. (1927). *A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity*. vol. 1. 4th Edition. Cambridge: Cambridge University Press.
- MURNAGHAN, F.D. (1937). Finite Deformations of an Elastic Solid. *Amer. J. Phys.* 59, (20) 235-260.
- BIRCH, F. (1952). Elasticity and Constitution of the Earth's Interior. *J. Geophys. Res.* 57, (2) 227-286.
- STACEY, F.D., BRENNAN, B.J., IRVINE, R.D. (1981). Finite strain theories and comparison with seismological data. *Geophys. Surv.* 4, 189-232.
- ANDERSON, O.L. (1995). *Equations of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science*. New York: Oxford University Press.
- POIRIER, J-P. (2000). *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*. 2nd Edition. Cambridge: Cambridge University Press.
- ROY, P.B., ROY, S.B. (2005). Applicability of isothermal three-parameter equations of state of solids – a reappraisal. *J. Phys. Condens. Matter* 17, 6193-6214.
- STACEY, F.D., HODGKINSON, J.H. (2019). Thermodynamics with the Grüneisen parameter: Fundamentals and applications to high pressure physics and geophysics. *Phys. Earth Planet. Inter.* 286, 42-68.
- MIE, G. (1903). Zür Kinetischen Theorie of Einatomigen Körper. *Annalen der Physik* 11, (4) 657-697.
- MORSE, P.M. (1929). Diatomic molecules according to the wave mechanics. II Vibrational Levels. *Phys. Rev.* 34, 57-64.
- RYDBERG, R. (1932). Graphische Darstellung einiger bandspektroskopischer Ergebnisse. *Z. Phys.* 73, 376-385.
- BARDEEN, J. (1938). Compressibilities of the alkali metals. *J. Chem. Phys.* 6, 372-378.
- KEANE, A. (1954). An investigation of finite strain in an isotropic material subjected to hydrostatic pressure and its seismological applications. *Australian J. Phys.* 7, 322-333.
- MURNAGHAN, F.D. (1967). *Finite Deformation of an Elastic Solid*. Dover Edition. New York: Dover Publications.
- DAVIS, L.A., GORDON, R.B. (1967). Compression of mercury at high pressure. *J. Chem. Phys.* 46, 2650-2660.
- MAO, H.K., WU, Y., CHEN, L.C., SHU, J.F., JEPHCOAT A.P. (1990). Static compression of iron to 300 GPa and Fe_{0.8}Ni_{0.2} alloy to 260 GPa: Implications for composition of the core. *J. Geophys. Res.* 95, (B13) 21737-21742.
- HUANG, Y.K., CHOW, C.Y. (1974). The generalized compressibility Tait equation for dense matter. *J. Phys. D.: Applied Physics* 7, 2021-2023.
- VINET, P., ROSE, J.H., FERRANTE, J., SMITH, J.R. (1989). Universal features of the equation of state of solids. *J. Phys.: Condens. Matter* 1, 1941-19.
- FREUND, J., INGALLS, R. (1989). Inverted Isothermal Equations of State and Determination of B_0 , B'_0 and B''_0 . *J. Phys. Chem. Solids* 50, (3) 263-268.
- HOLZAPFEL, W.B. (1991). Equations of State for Ideal and Real Solids under Strong Compression. *Europhys. Lett.* 16, (1) 67-72.
- HAMA, J., SUITO, K. (1996). The search for a universal equation of state correct up to very high pressures. *J. Phys: Condens. Matter* 8, (1) 67-81.
- POIRIER, J-P., TARANTOLA, A. (1998). A logarithmic equation of state. *Phys. Earth Planet. Inter.* 109, (1-2) 1-8.
- STACEY, F.D. (2001). Finite Strain, thermodynamics and the earth's core. *Phys. Earth Planet. Inter.* 128, 179-193.
- ROY, S.B., ROY, P.B. (1999). An equation of state applied to solid up to 1 TPa. *J. Phys.: Condens. Matter* 11, 10375-10391.
- STACEY, F.D. (2000). The K-primed approach to high-pressure equations of state. *Geophys. J. Int.* 143, 621-628.
- ALVES, Á.S., FARIAS, F.A., dos Santos, R.N. (2024c). A Definitive Implicit Function for the Isothermal Bulk Modulus. In *FisCampus Brief Report n° 02/2024* (Private Communication).
- ALVES, Á.S., FARIAS, F.A., dos Santos, R.N. (2024d). The Normal and Anomalous Behaviors for the Isothermal Bulk Modulus in High Pressures. In *FisCampus Brief Report n° 03/2024* (Private Communication).
- TSALLIS, C. (1988). Possible Generalization of Boltzmann-Gibbs Statistics. *J. Stat. Phys.* 52, (1-2) 479-487.
- BORGES, E.P. (2004) *Manifestações Dinâmicas e Termodinâmicas de Sistemas Não-Extensivos*. In *Tese (Doutorado em Física)*. Rio de Janeiro: CBPF.
- NAUDTS, J. (2002). Deformed exponential and logarithms in generalized thermostatics. *Physica A* 316, 323.
- TSALLIS, C. (2009). *Introduction to Nonextensive Statistical Mechanics*. New York: Springer-Verlag.

Isenção de responsabilidade/Nota do editor: As declarações, opiniões e dados contidos em todas as publicações são exclusivamente de responsabilidade do(s) autor(es) e colaborador(es) individual(is) e não do Caderno de Física da UEFS e/ou do(s) editor(es). O Caderno de Física da UEFS e os seus editores (as) isentam-se de responsabilidade por qualquer dano a pessoas ou propriedades resultante de quaisquer ideias, métodos, instruções ou produtos mencionados no conteúdo.