

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ESTUDO DE ALGORITMOS
PARA A DETERMINAÇÃO DA
TEMPERATURA DE FUSÃO**

José Vitor Michelin

UFSCar - São Carlos

Agosto de 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ESTUDO DE ALGORITMOS PARA A
DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE
FUSÃO**

José Vitor Michelin

Dissertação submetida ao Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. José Pedro Rino

UFSCar - São Carlos

Agosto de 2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M623ea Michelin, José Vitor.
 Estudo de algoritmos para a determinação da temperatura
de fusão / José Vitor Michelin. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
 79 f.

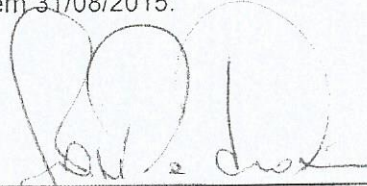
 Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2015.

 1. Dinâmica molecular. 2. Transição de fase. 3.
Temperatura de fusão. I. Título.


CDD: 531 (20^a)

Folha de Aprovação

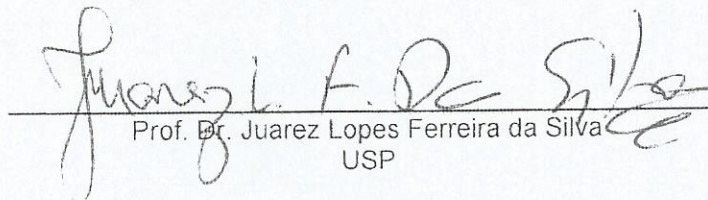
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato José Vitor Michelin, realizada em 31/08/2015:



Prof. Dr. Jose Pedro Rino
UFSCar



Prof. Dr. Luis Gustavo Vieira Gonçalves
UFSCar



Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva
USP

Dedicatória

Dedico esse trabalho
ao meu pai Paulo
e a minha mãe Regina.

Agradecimentos:

- Ao Prof. Dr. José Pedro Rino por ter me aceitado e orientado, por sua compreensão e profissionalismo.
- A toda a minha família que sempre me apoiou durante todos esses anos de estudo.
- Ao meu colega de grupo Luis pelas dicas computacionais e discussões de caráter científico e social.
- A Buda Shakyamuni que sempre foi minha fonte de inspiração, sabedoria e motivação.

“Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil - e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos.”

Albert Einstein (1879-1955)

Resumo

Neste trabalho, fizemos um estudo dos principais métodos utilizados em simulações de Dinâmica Molecular para a obtenção da temperatura de fusão de materiais cristalinos. Os métodos avaliados foram a coexistência sólido-líquido, a fusão mecânica do *bulk*, fusão com superfícies, critério de Lindemann e o método da histerese. Os potenciais que foram usados foram o de Lennard-Jones para o argônio, o *Embedded Atom Method* para o cobre, o potencial de Born-Mayer-Huggins para o cloreto de sódio e testamos os potenciais de Stillinger-Weber, *Modified Embedded Atom Method* e o potencial EDIP para o silício. Realizamos todas as simulações no *ensemble* NPT e obtivemos resultados com boa concordância com a literatura. Alguns métodos apresentaram desempenhos melhores para tipos específicos de materiais, como foi o caso da fusão de superfície para o cobre. O método da histerese apresentou resultados fantásticos, mostrando ser uma boa alternativa aos métodos tradicionais para a obtenção da temperatura de fusão, como a coexistência de fases. Os resultados mostraram que a escolha do potencial de interação adequado é um fator extremamente determinante para a obtenção de bons resultados para o estudo das propriedades de interesse.

Abstract

In this work, we studied the main methods used in molecular dynamics simulations to obtain the melting temperature of crystalline materials. The methods evaluated were the solid-liquid coexistence, mechanical melt of bulk, melt with surfaces, Lindemann criterion and the method of hysteresis. The potential that we used were the Lennard-Jones for argon, the Embedded Atom Method for copper, the potential of Born-Mayer-Huggins for sodium chloride and the potential of Stillinger-Weber, Modified Embedded Atom Method and EDIP for silicon. We perform all simulations in NPT ensemble and obtained results with good agreement with literature. Some method showed better performance for specific types materials, as in the case of surface melt for copper. The method hysteresis showed fantastic results, proving to be a good alternative to traditional methods to obtain the melting temperature, as the phase coexistence. The results showed that the choice of appropriate interaction potential is a highly determining factor for obtaining good results for studying the properties of interest.

Lista de Figuras

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Fluxograma da Dinâmica Molecular | 5 |
| 2.2 | Condições periódicas de contorno | 6 |
| 2.3 | Potencial deslocado para supressão da descontinuidade apresentada no raio de corte. | 7 |
| 3.1 | As propriedades do sistema de estudo são determinadas através do potencial escolhido. | 8 |
| 4.1 | Sistema em equilíbrio mostrando que apesar de existirem flutuações microscópicas, os parâmetros macroscópicos se mantêm constantes. | 16 |
| 4.2 | O ensemble isotérmico-isobárico (NPT). Ele descreve sistemas em contato com um termostato a uma temperatura T e um barostato a pressão p . O sistema não apenas troca calor com o termostato, ele também troca o volume (e trabalho) com o barostato. O número total de partículas N permanece fixa. Mas a energia E e volume total V flutuam no equilíbrio térmico. | 20 |
| 5.1 | Diagrama de fase da energia (entalpia e Gibbs) como função da temperatura de uma substância pura. | 23 |
| 5.2 | Relação entre energia e temperatura em um sistema de <i>bulk</i> durante a transição de fase. Em (a) a temperatura permanece constante durante a transição, em (b) o sistema apresenta superaquecimento e super-resfriamento e em (c) a temperatura varia durante a transição. | 24 |
| 5.3 | Ilustrações esquemáticas de (a) uma superfície sólida em equilíbrio com o seu vapor e uma superfície “molhada” por uma camada quase líquida; (b) δ como uma função da temperatura. ΔF é a diferença das energias livres das duas configurações. | 28 |
| 6.1 | Fusão termodinâmica. São mantidas as condições periódicas de contorno nas direções x e y e na direção z é construída uma estrutura sólido-líquido-vácuo. | 30 |

| | | |
|------|--|----|
| 6.2 | Fusão superfície-vácuo. As condições periódicas de contorno são feitas nas direções x e y . Na direção z temos duas superfícies separadas por vácuo. | 31 |
| 7.1 | Pressão em função do número de passos de tempo. | 32 |
| 7.2 | Perfis de densidades para as coexistência entre as fases. As linhas pretas representam as configurações sólidos-líquidos antes de interagirem e a linha vermelha as coexistências em equilíbrios termodinâmicos. | 37 |
| 7.3 | <i>Snapshots</i> das simulações de coexistência entre as fases. | 38 |
| 7.4 | Histerese da temperatura em relação a entalpia para as fusões dos <i>bulks</i> | 43 |
| 7.5 | Temperatura em relação ao volume para as fusões dos <i>bulks</i> | 45 |
| 7.6 | Funções de distribuições radiais, $g(r)$, os números de coordenações, $C(r)$ e os snapshots para os sólidos nas fusões dos <i>bulks</i> | 46 |
| 7.7 | Funções de distribuições radiais $g(r)$, números de coordenações $C(r)$ e os <i>snapshots</i> para os sólidos nas fusões dos <i>bulks</i> do Si em diferentes potenciais. | 47 |
| 7.8 | As variações dos parâmetros de Lindemann e das entalpias dos <i>bulks</i> dos sistemas durante os processos de fusões. A linha do tracejada vertical marca o ponto T_+ e a seta aponta para o valor crítico de Lindemann. | 49 |
| 7.9 | Entalpia pelo número de partículas como função da temperatura para as fusões com a inclusão de superfícies. | 53 |
| 7.10 | Perfis de densidades para as fusões com a inclusão de superfícies. | 55 |
| 7.11 | Snapshots para as fusões com a inclusão de superfícies. | 56 |
| 8.1 | Temperaturas de derretimento para as técnicas de fusão mecânica do <i>bulk</i> (vermelho), método da histerese (verde), fusão com superfícies (azul), com superfícies de tamanhos constantes na direção \hat{z} (roxo) e coexistência entre as fases (amarelo). A reta preta representa a temperatura de fusão experimental. | 60 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|--|----|
| 3.1 | Unidades reduzidas do potencial de Lennard-Jones para o argônio | 10 |
| 3.2 | Parâmetros do potencial de Sutton-Chen | 11 |
| 3.3 | Parâmetros da função potencial de Stillinger-Weber | 12 |
| 3.4 | Parâmetros do potencial de Fumi-Tosi | 15 |
| 7.1 | Coexistência de fases para diferentes números de partículas. As setas indicam valores abaixo ou acima da temperatura experimental. | 35 |
| 7.2 | Fusão mecânica do <i>bulk</i> para diferentes números de partículas. | 40 |
| 7.3 | Fusão com a inclusão de superfícies para diferentes números de partículas. | 52 |
| 7.4 | Fusão com a inclusão de superfícies com quantidades constantes de células unitárias na direção \hat{z} | 54 |
| 8.1 | Relações entre as temperaturas encontradas nas simulações com as temperaturas experimentais. | 61 |

Sumário

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introdução | 2 |
| 2 | Modelagem Computacional | 5 |
| 2.1 | Condições Periódicas de Contorno | 6 |
| 2.2 | Raio de Corte e Lista de Vizinhos | 6 |
| 3 | Potenciais Intermoleculares | 8 |
| 3.1 | Potencial de Pares (Lennard-Jones) | 9 |
| 3.2 | Potencial do Átomo Embudito (Embedded Atom Method - EAM) | 10 |
| 3.3 | Potencial dos 3-Corpos de Stillinger e Weber - SW | 12 |
| 3.4 | Método do Átomo Embudido Modificado (Modified Embedded Atom Method - MEAM) | 12 |
| 3.5 | Potencial Interatômico Dependente do Ambiente (Environment-Dependent Interatomic Potential -EDIP) | 13 |
| 3.6 | Potencial Iônico de Born-Mayer-Huggins (BMH) ou Fumi-Tosi | 15 |
| 4 | Mecânica Estatística e Medidas de Observáveis | 16 |
| 4.1 | Computando Propriedades Termodinâmicas | 18 |
| 4.2 | Computando Propriedades Estruturais | 18 |
| 4.3 | Computando Propriedades Dinâmicas | 19 |
| 4.4 | Escolha do <i>Ensemble</i> | 19 |
| 5 | Métodos de Fusão via Simulação Computacional | 22 |
| 5.1 | Fusão Termodinâmica - Simulação de duas Fases | 23 |
| 5.2 | Fusão Mecânica Volumétrica (<i>Bulk</i>) | 23 |
| 5.2.1 | Critério de Derretimento | 25 |
| 5.3 | Método da Histerese | 26 |
| 5.4 | Fusão Mecânica com a Inclusão de Superfícies | 28 |
| 6 | Metodologia | 30 |
| 7 | Resultados e Discussões | 32 |
| 7.1 | Coexistência de Fases | 34 |

| | |
|---|-----------|
| <i>SUMÁRIO</i> | 1 |
| 7.2 Fusão Mecânica do <i>Bulk</i> e Método da Histerese | 39 |
| 7.3 Critério de Lindemann | 48 |
| 7.4 Fusão com a Inclusão de Superfícies | 50 |
| 8 Análises dos Métodos | 57 |
| 9 Conclusões | 62 |
| A O Método de Integração de Velocity Verlet | 64 |
| B LAMMPS: Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator. | 66 |
| C Termostato de Nosé-Hoover | 68 |
| D Barostato de Parrinello-Rahman | 70 |
| Referências Bibliográficas | 72 |

Capítulo 1

Introdução

Derretimento, fusão ou liquefação é uma transformação de fase do estado sólido (cristalino ou amorfo) para um estado líquido (fluído), é um fenômeno comum na natureza. A fusão é uma das transformações de fase mais importantes no processamento e aplicações em ciência e engenharia dos materiais. Além disso, a fusão dos sólidos está intimamente relacionada com o ambiente natural, a natureza da fusão é de interesse interdisciplinar, abrangendo desde pequenos aglomerados contendo várias dezenas de átomos até o núcleo interior da Terra.

No âmbito da termodinâmica clássica [1], o derretimento de um sólido é conhecida como uma transformação de fase de primeira ordem, isso requer um calor latente finito. Líquido e sólido podem coexistir em equilíbrio numa única pressão para uma correspondente temperatura. A transição é descontínua e ocorre a uma temperatura crítica onde as energias livres de Gibbs dos estados sólidos e líquidos são iguais. No processo de fusão de um sólido envolve uma mudança abrupta no volume e no calor latente endotérmico.

Experimentalmente, várias formas de dissordem podem causar mudanças nas proximidades do ponto de derretimento [2]. Uma forma de dissordem é a presença de impurezas dissolvidas, o qual produz um deslocamento do ponto de derretimento. Também, cristais policristalinos podem deslocar e ampliar o formato da transição. Outro tipo de desordem intrínseca pode ser criada por excitações térmicas, incluindo modos vibracionais, pontos de defeitos tais como vacâncias, defeitos de orientações e deslocamentos. Esses defeitos podem causar mudanças nas propriedades do sólido que podem acelerar a aproximação com o ponto de derretimento, embora a estrutura cristalina permaneça inalterada até a transição. Por estes motivos, neste trabalho foram usados modelos de cristais perfeitos, sem impurezas ou defeitos a fim de obtermos pontos de derretimentos concisos.

Simulações são baseadas em modelos. A vantagem desta ciência é nos fornecer um laboratório virtual possibilitando estreitar ainda mais a relação entre teoria e experimentação pela observação microscópica dos sistemas de estudo, além de não estarem limitadas a processos que ocorrem na natureza. Um método de simulação computacional

muito utilizado, denominado Dinâmica Molecular (DM), gera uma parte do espaço de fases de um sistema a partir da solução numérica das equações de movimento.

As primeiras simulações foram desenvolvidas por Alder e Wainwright em 1957 [3] para estudar o paradoxo da reversibilidade. Os resultados confirmaram que um sistema simples de 100 esferas rígidas convergiam para o equilíbrio e que podiam formar duas fases distintas. Alder e Wainwright em 1962 [4], simulando a coexistência em duas dimensões usando um sistema de discos rígidos, mostraram claramente as distintas fases de partículas líquidas das partículas sólidas. Na coexistência de fases, a energia livre interfacial produz um *loop* suave (chamado *loop* de van der Waal) no diagrama de fases P-V. Esta curva conecta os ramos líquido e sólido [4, 5]. Vineyard *et al.* em 1960 [6] foram os pioneiros no uso da DM para estudar materiais usando um potencial repulsivo de curto alcance. A investigação de sistemas descritos por potenciais contínuos foi realizada por Rahman em 1967 [7] simulando o líquido de argônio.

Determinar precisamente o ponto de fusão termodinâmico usando métodos numéricos ou teóricos permanece um desafio. Os métodos tradicionalmente usados são a simulação de coexistência sólido-líquido (duas fases) e a integração termodinâmica. Cada um desses métodos possuem vantagens e limitações. Sorescu *et al.* em 2005 [8] inspecionou esses métodos com detalhes. O efeito do superaquecimento é eliminado pela simulação de sistemas de duas fases com uma interface sólido-líquido [9]. Entretanto este método requer muitas moléculas, um longo tempo de simulação para determinar precisamente o ponto de derretimento, encontrar os valores de densidades e temperaturas iniciais corretas para o sólido e o líquido, além do sistema não poder estar sobre pressão hidrostática e nenhuma tensão pode ser induzida na interface sólido-líquido. Portanto esse método se torna difícil para ser aplicado em cristais moleculares com moléculas grandes [10]. Já para a integração termodinâmica [11, 12], as dificuldades estão em calcular precisamente as energias livres de Gibbs.

A importância de se incluir superfícies nos modelos de derretimento foi sugerida por Tammann em 1910 [13]. O derretimento de superfícies foi estudado por Stranski em 1942 [14] sem a presença de superaquecimento. Superaquecimento ou super-resfriamento em uma transição está associada ao nascimento de uma nova fase, devido a energia interfacial entre as novas fases e as fases pais. Mas em contraste a essas transições, derretimento superficial não requer superaquecimento. Segundo Frenkel em 1946 [15], um cristal mantido a uma temperatura homogênea sempre terá sua fusão iniciada pela sua superfície por causa do desaparecimento da barreira de nucleação naquela região, uma vez que esta diminuirá a zero a energia necessária para a formação da nova fase.

Uma técnica em especial chamada de método da histerese [16] promete fornecer resultados tão confiáveis quanto a coexistência de fases, porém muito mais fácil de ser realizada.

As temperaturas de superaquecimento e super-resfriamento, em uma dada pressão, são usadas para calcular o ponto de fusão, baseada na teoria da nucleação homogênea [17, 18].

Computacionalmente existem muitos modos diferentes de se calcular a temperatura em que um sólido derrete. Podemos superaquecer o sólido até que as ligações entre suas partículas se rompam (fusão mecânica), isso tanto para o volume (*bulk*) quanto com a inclusão de superfície. No entanto, um resultado mais realístico é obtido realizando uma simulação onde tanto a fase sólido quanto a líquida coexistam de forma estável (fusão termodinâmica).

O objetivo deste trabalho foi determinar a temperatura de derretimento através de diferentes métodos de fusão em diferentes sistemas, os quais são descritos por diferentes tipos de potenciais de interação: um composto molecular (argônio), um metal (cobre), um semicondutor (silício) e um composto iônico (cloreto de sódio). E então, compará-las com as temperaturas de fusão experimentais e assim estabelecer alguma conexão, proporção e relação entre as diferentes maneiras de calculá-las. Nossa hipótese inicial é que, para qualquer material/potencial:

$$T_{Experimental} \approx T_{Coexist} \approx T_{Histerese} < T_{Superf} < T_{Bulk}$$

Também estamos interessados em saber se o tipo de potencial de interação escolhido influencia diretamente no processo de simulação da fusão.

O capítulo 2 trata do método computacional empregado. No capítulo 3, introduzimos os tipos de potenciais utilizados. Depois, no capítulo 4, discutimos como retirar as informações do sistema usando mecânica estatística. Em seguida, no capítulo 5, detalhamos o *ensemble* utilizado nas simulações. O capítulo 6 descreve os tipos diferentes de métodos de fusão. No capítulo 7, falamos sobre a metodologia utilizada. Nos capítulos 8 e 9 mostramos os resultados obtidos, fazemos uma discussão e analisamos as informações obtidas. Por fim, no último capítulo, concluímos o trabalho.

Capítulo 2

Modelagem Computacional

Nas simulações de Dinâmica Molecular (DM) de equilíbrio, preparamos uma amostra, a qual consiste de um sistema modelo contendo N partículas, e então resolvemos as equações de movimento de Newton para o sistema até que os valores médios das propriedades que queremos estudar não mudem com o tempo (sistema alcança o equilíbrio).

No primeiro passo, a inicialização, consiste em saber como as partículas interagem, ou seja, qual é o tipo de potencial de interação entre elas. Feito isso são escolhidas as posições para as partículas do sistema e um intervalo de tempo δt pequeno para que o método de integração escolhido conserve a energia do sistema. No segundo passo são calculadas as forças de interação e as acelerações de cada partícula. O terceiro passo consiste na resolução das equações de movimento, determinando as novas posições e velocidades. As condições de contorno escolhidas e a termalização devem ser verificadas nesse ponto. O quarto passo é incrementar o tempo: $t = t + \delta t$. O quinto passo é a verificação da condição de parada da simulação. A partir desse passo são repetidas os quatro últimos passos até que a condição de parada seja alcançada. O cálculo das propriedades do sistema é feito antes do quarto passo de simulação (Figura 2.1).

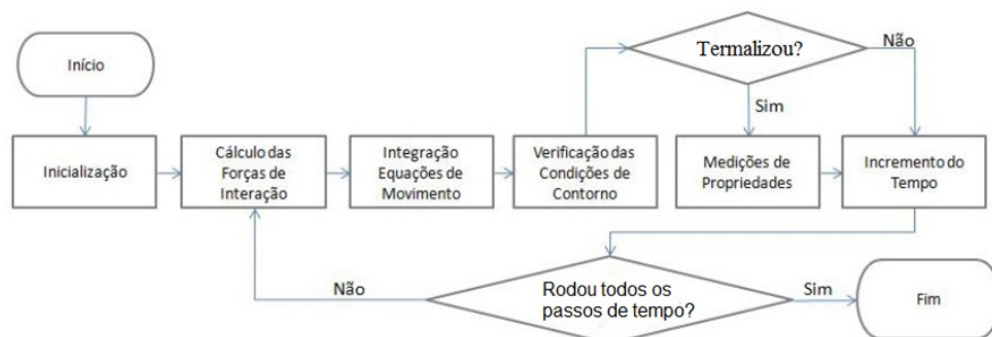


Figura 2.1: Fluxograma da Dinâmica Molecular

2.1 Condições Periódicas de Contorno

As Condições Periódicas de Contorno (CPC) permitem eliminar os efeitos de borda e superfície, de maneira a obtermos as propriedades físicas do *bulk* de um sistema. Condições Periódicas de Contorno podem ser aplicadas pela construção de uma rede de replicas da caixa de simulação em todo o espaço. As moléculas em qualquer caixa dessa rede tem sua imagem espelhada duplicada em todas as outras caixas. Se uma molécula sai da caixa então ela é duplicada em uma caixa vizinha entrando através da face oposta. Na Figura 2.2, o átomo localizado em A quando movido para a posição A' fora da caixa de simulação central, irá ser transladado para B.

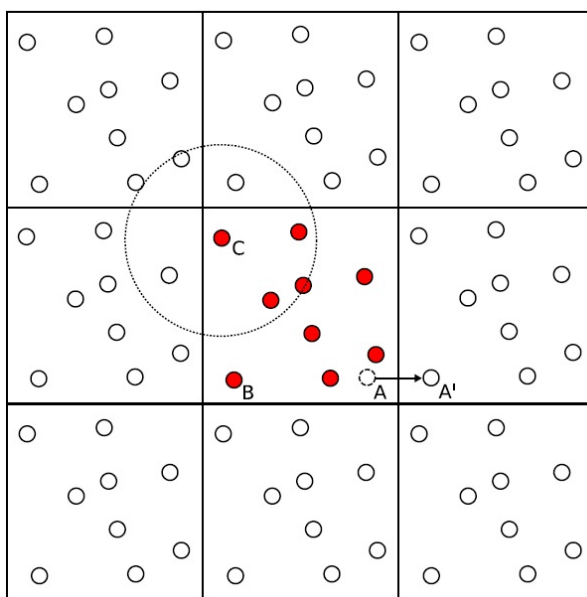


Figura 2.2: Condições periódicas de contorno

2.2 Raio de Corte e Lista de Vizinhos

Para evitar o custo computacional de calcular cada distância a partir de um partícula i com todas as outras partículas na caixa de simulação, duas aproximações são empregadas.

A primeira delas é a inclusão de um raio de corte (r_c) de modo que somente as interações onde $r_{ij} < r_c$ são consideradas. Na Figura 2.2, todos os átomos e imagens periódicas dos átomos interagindo com o átomo C são mostrados dentro do grande círculo tracejado (r_c). Esse raio de corte fará com que o panorama energético seja descontínuo, afetando a precisão da energia potencial e produzindo um “salto” nas forças atômicas para $r_{ij} = r_c$ (Figura 2.3). Esta descontinuidade pode ser eliminada fazendo-se um desloca-

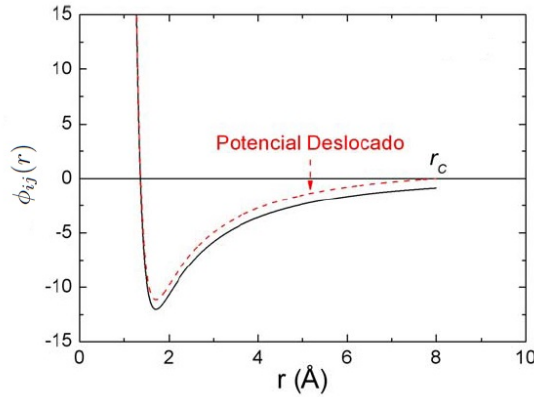


Figura 2.3: Potencial deslocado para supressão da descontinuidade apresentada no raio de corte.

mento do mínimo do potencial de interação [19, 20], reescrevendo-o como

$$\phi_{ij}^{desloc}(r) = \begin{cases} \phi_{ij}(r) - \phi_{ij}(r_c) - (r - r_c) \left(\frac{d\phi_{ij}(r)}{dr} \right)_{r=r_c} & r \leq r_c \\ 0 & r \geq r_c, \end{cases} \quad (2.1)$$

desta forma, tanto a força quanto o potencial de interação são nulos em $r = r_c$.

A segunda aproximação é a construção de listas de vizinhos. Como o passo de tempo é pequeno, as vizinhanças de cada partícula não mudam frequentemente. A cada passo de tempo, ao olhar para a lista de vizinhos de um átomo i , é possível conhecer antecipadamente qual dos átomos j estão dentro de uma distância r_c , sem a necessidade de verificar cada par, todo o tempo. Isto pode diminuir o custo computacional por algumas ordens de grandeza para sistemas suficientemente grandes (milhares de átomos), quando comparado com sistemas simples.

Ao invés de se calcular desnecessárias distâncias entre pares o que se computa são as listas de vizinhos, as quais devem ser atualizadas periodicamente. Isso pode ser feito em intervalos, não necessariamente em todos os passos. Cada átomo na caixa de simulação “leva consigo” a sua própria lista de vizinhos, que é atualizada em intervalos, calculando os vizinhos que saem e entram na esfera de corte do átomo. Esse método é chamado lista de Verlet [19, 21].

O método de integração numérico empregado para computar as trajetórias de cada partícula foi o chamado Velocity-Verlet [22, 23]. Uma explicação mais detalhada desse método numérico é feita no apêndice A.

Todas as simulações foram realizadas no programa de simulação desenvolvido pelo Laboratório SANDIA denominado LAMMPS [24, 25]. No apêndice B explicamos como esse programa funciona.

Capítulo 3

Potenciais Intermoleculares

O mais importante nas simulações computacionais é a escolha do potencial de interação. É ele que descreve o modo como o sistema de estudo interage e fornece todas as propriedades do material.

O modelamento microscópico da matéria realizado pela DM, é baseado adotando pontos de vista clássicos, representando os átomos ou moléculas como pontos de massas interagindo através de forças que dependem das separações entre os objetos.

Uma vez que o potencial é escolhido, são calculadas as forças de interação e as acelerações das partículas, e delas as posições e velocidades. Essas informações, através de um tratamento estatístico, fornecem as propriedades termodinâmicas e estruturas do sistema (Figura 3.1).

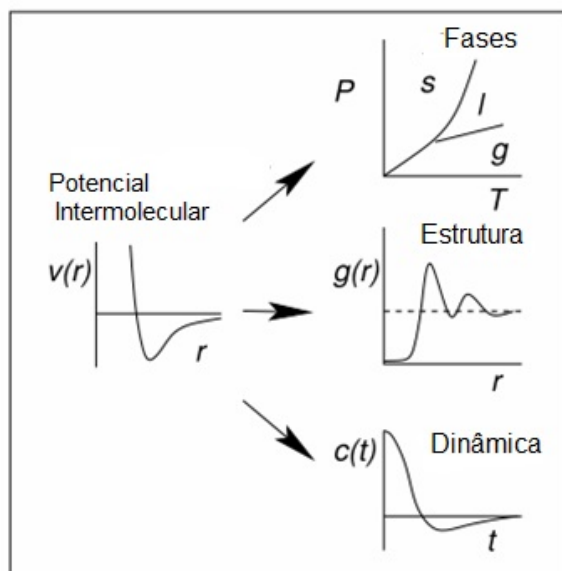


Figura 3.1: As propriedades do sistema de estudo são determinadas através do potencial escolhido.

Com base na terceira lei de Newton, podemos dizer que a interação entre duas moléculas quaisquer de uma amostra dá origem a duas forças. Estas forças tem mesmo módulo,

mesma direção, mas sentidos contrários e podem ser atrativas ou repulsivas. As moléculas exercem forças atrativas umas sobre as outras quando separadas por distâncias da ordem de alguns angstroms e a intensidade destas forças diminui rapidamente à medida que as distâncias intermoleculares aumentam.

Quando as moléculas estão muito próximas umas das outras, elas exercem forças repulsivas e a intensidade das forças de repulsão aumenta muito rapidamente à medida que diminui a separação intermolecular.

Qualquer função da energia potencial que descreve interações entre N partículas idênticas pode ser descrita geralmente por contribuições de um corpo, dois corpos, três corpos, etc [26]. Potenciais de um corpo normalmente descrevem paredes ou forças externas as quais o sistema pode estar sujeito. Como não temos esses casos, os termos de um corpo são desprezados. O termo de dois corpos é usado para descrever potenciais onde temos algum tipo de interação entre pares, como por exemplo, em cristais iônicos. O potencial de três corpos é geralmente requerido em sistemas cujas forças de interação são direcionais, como no caso de ligações covalentes.

3.1 Potencial de Pares (Lennard-Jones)

Uma representação de forças intermoleculares entre moléculas não polares pode ser obtida pela combinação de termos repulsivos e atrativos para gerar um potencial de pares.

Estas características das forças intermoleculares podem ser representadas pela curva da energia potencial de um par de moléculas em função da distância entre seus centros de massa.

O potencial de Lennard-Jones descreve essa interação em razoável aproximação para diversos sistemas reais, como os gases nobres. Suas forças intermoleculares são de curto alcance. Em uma energia potencial de pares de átomo de i é dada simplesmente da soma sobre todos os pares de uma função radial ϕ

$$U_i = \sum_{i \neq j} \phi(r_{ij}) \quad (3.1)$$

Existem muitas variações desse tipo de potencial e a mais usual é:

$$\phi(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.2)$$

onde r representa as distâncias entre os centros das moléculas, σ e ε definem escalas de comprimento característico e de energia respectivamente. A energia potencial ϕ é 0 em $r_{ij} = \sigma$ e seu mínimo é $-\varepsilon$ em $r_{ij} = 2^{1/6}\sigma$. O parâmetro ε (com sinal negativo) representa a energia potencial mínima de um par de moléculas.

A energia potencial de um par de moléculas muito distantes uma da outra é zero. Além disso, se são nulas as suas energias cinéticas, a energia total do par também é zero.

Os valores de ε e σ dependem da natureza das moléculas que interagem e, em geral, aumentam a medida que aumenta o seu número atômico.

Em simulações é conveniente expressar quantidades tais como temperatura e pressão em unidades reduzidas. Isto significa que escolhemos uma unidade de energia, comprimento e massa e então expressamos todas as outras quantidades em termos dessas unidades básicas.

A Tabela 3.1 apresenta os valores para o argônio. A principal razão de se introduzir unidades reduzidas é que em uma mesma simulação de um modelo de Lennard-Jones pode ser usada para estudar diferentes sistemas moleculares, bastando apenas mudar os valores das constantes. O valor do raio de corte escolhido foi de $r_c = 3.3\sigma$ por ser a forma padrão do potencial.

Tabela 3.1: Unidades reduzidas do potencial de Lennard-Jones para o argônio

| Quantidade | Unidade | Valor para o Argônio |
|-------------|------------------------------|----------------------------|
| Comprimento | σ | $3.4 \times 10^{-10}m$ |
| Energia | ε | $1.65 \times 10^{-21}J$ |
| Massa | m | $6.69 \times 10^{-26}Kg$ |
| Tempo | $\sigma\sqrt{m/\varepsilon}$ | $2.17 \times 10^{-12}s$ |
| Velocidade | $\sqrt{\varepsilon/m}$ | $1.57 \times 10^2m/s$ |
| Força | ε/σ | $4.85 \times 10^{-2}N$ |
| Pressão | ε/σ^3 | $1.43 \times 10^{-2}N/m^2$ |
| Temperatura | ε/k | $119.8K$ |

3.2 Potencial do Átomo Embudito (Embedded Atom Method - EAM)

O método *Embedded Atom* (EAM) [27, 28, 29] é usado para descrever sistemas metálicos. É um potencial de muitos corpos pois a força que atua em um corpo não é a soma da interação entre pares, mas depende da densidade eletrônica de todos os átomos do sistema. O método portanto captura uma porção significativa da realidade física das ligações metálicas como, por exemplo, a liberação parcial dos elétrons mais externos das células unitárias.

A energia total U é dada pela soma de dois termos, uma interação de pares entre os átomos e um termo representando a densidade de cada sítio atômico:

$$U = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N V(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F(\rho_i) \quad (3.3)$$

$$F(\phi) = -\epsilon C \sqrt{\phi} \quad (3.4)$$

$$\rho_i = \sum_{j=1}^N \phi_j(r_{ij}) \quad (3.5)$$

onde $F(\rho_i)$ é a função embudidora para o átomo i a qual depende da densidade eletrônica ρ_i sentida por aquele átomo, $V(r_{ij})$ é o potencial de interação entre pares, r_{ij} é a distância interpartículas. Ambos os somatórios na fórmula são sobre todos os vizinhos j do átomo i dentro da distância de corte.

A função embudidora $F(\rho_i)$, proporciona um grau de liberdade essencial na descrição da ligação metálica. Se esse termo fosse linear em relação a variação da densidade, a descrição geral energética seria equivalente a um representação de dois corpos padrão. No entanto, a curvatura do termo embutido com a variação da densidade eletrônica fornece uma estimativa dos efeitos da interação de muitos corpos.

Um aumento da densidade eletrônica produz progressivamente mais energias embudidoras negativas, até atingir um valor mínimo. Um maior aumento na densidade eletrônica acarretaria em um aumento na energia total do sistema. Note que a função embudidora $F(\rho_i)$ é universal, na medida em que não depende da fonte de conhecimento da densidade eletrônica. Assim, a mesma função embudidora que é usada para calcular a energia de um átomo numa liga é também usada em um material puro. Esta universalidade faz com que o EAM seja particularmente atraente para estudos de ligas metálicas.

O termo de interação de pares $V(r_{ij})$ é puramente repulsivo. Esta análise mostra também que o par de interação entre duas espécies diferentes podem ser aproximadas pela média geométrica da interação de pares das espécies individuais. Esta observação, juntamente com a origem Coulômbica do termo de interação de pares, fizeram com que Sutton e Chen [30], para o caso de uma rede FCC, definissem mais precisamente as funções V e ϕ como sendo

$$V(r) = \epsilon \left(\frac{a}{r}\right)^n \quad (3.6)$$

$$\phi(r) = \epsilon \left(\frac{a}{r}\right)^m \quad (3.7)$$

A Tabela 3.2 mostra os valores dos parâmetros usados para o cobre.

Tabela 3.2: Parâmetros do potencial de Sutton-Chen

| a (Å) | ϵ (eV) | C | m | n |
|---------|-----------------|--------|---|---|
| 3,61 | 1.23820 | 39.432 | 6 | 9 |

3.3 Potencial dos 3-Corpos de Stillinger e Weber - SW

A forma cristalina mais estável para semicondutores, tal como o silício e o germânio, possuem uma estrutura de diamante (duas redes FCC interpenetradas) com cada átomo ligado com quatro outros formando unidades tetraédricas.

Cristais semicondutores são formados por átomos presos em suas posições por ligações fortes e direcionadas, ou seja, apresenta ligações químicas com um grande caráter covalente. Desta forma o uso de somente potenciais de dois corpos torna-se insuficiente, temos então que considerar termos de interação de maior grau, ou seja potencial de três corpos. O potencial proposto por Stillinger e Weber [26] originalmente para descrever o silício é dado por:

$$U = \sum_i \sum_{j>i} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k>j} \phi_3(r_{ij}r_{ik}\theta_{ijk}) \quad (3.8)$$

$$\phi_2(r_{ij}) = A_{ij}\varepsilon_{ij} \left[B_{ij} \frac{\sigma_{ij}^p}{r_{ij}^{ij}} - \frac{\sigma_{ij}^q}{r_{ij}^{ij}} \right] \exp \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij}\sigma_{ij}} \right) \quad (3.9)$$

$$\phi_3(r_{ij}) = \lambda_{ij}\varepsilon_{ij} [\cos\theta_{ijk} - \cos\theta_{0ijk}]^2 \exp \left(\frac{\gamma_{ij}\sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij}\sigma_{ij}} \right) \exp \left(\frac{\gamma_{ik}\sigma_{ik}}{r_{ik} - a_{ik}\sigma_{ik}} \right) \quad (3.10)$$

onde ε , σ são unidades de energia e comprimento, ϕ_2 é um termo de dois-corpos e ϕ_3 é um termo de três-corpos, o qual descreve os efeitos de entortamento e estiramento das ligações. Os somatórios na fórmula são sobre todas vizinhos j e k do átomo i dentro de uma distância de corte igual $a\sigma$. Os parâmetros A, B, p são positivos.

Os valores dos parâmetros estão na Tabela 3.3

Tabela 3.3: Parâmetros da função potencial de Stillinger-Weber

| | | | | |
|--------------------------------------|-------------------------------|--------------------|------------------|-----------------|
| $\varepsilon = 2,1683 \text{ eV}$ | $\sigma = 2,0951 \text{ \AA}$ | $a = 1,80$ | $\lambda = 21,0$ | $\gamma = 1,20$ |
| $\cos\theta_0 = -0,3333333333333333$ | $A = 7,049556277$ | $B = 0,6022245584$ | $p = 4$ | $q = 0$ |

3.4 Método do Átomo Embutido Modificado (Modified Embedded Atom Method - MEAM)

Os potenciais de pares geralmente usados carecem de propriedades fundamentais requeridas para uma descrição precisa das ligações químicas e metálicas. Uma tentativa bem sucedida de incluir o efeito de muitos corpos na descrição das ligações metálicas foi introduzida na função embutidora, a qual depende de uma não linearidade sobre o número

de coordenadas de cada átomo. Esta constatação levou a criação do potencial do átomo embutido (EAM), a qual utiliza uma função embudidora de pares.

O principal progresso realizado no campo da física dos semicondutores foi a construção do potencial de Stillinger e Weber. Esse modelo descreve as ligações covalentes no silício indo além do potencial de pares e incluindo um termo angular de três corpos.

Dado o sucesso do EAM e SW, era esperado que a mistura das duas ideias resultasse em um formalismo genérico. Então a incorporação de termos angulares na função de pares do EAM levaria ao desenvolvimento de um método do átomo embutido modificado (MEAM).

A escolha da função potencial para esse potencial é a seguinte [31]:

$$U = \sum_{ij} \phi(r_{ij}) + \sum_i E(\rho_i) \quad (3.11)$$

$$\rho_i = \sum_j \rho(r_{ij}) + \sum_{jk} f(r_{ij})f(r_{ik})g[\cos(\theta_{jik})] \quad (3.12)$$

onde ϕ é o potencial de pares, $\rho(r)$ a contribuição embudidora, $E(\rho)$ é o potencial embutido, $f(r)$ a função radial de corte, $g(\cos(\theta))$ o termo angular dos três corpos, θ_{jik} é o ângulo centrado no átomo i . O potencial de pares $\phi(r)$ é somado sobre cada par independente de átomos, isto é, cada par somente é contabilizado uma vez. Do mesmo modo, para a soma sobre j e k .

A forma deste modelo contém o caso especial da forma SW ($E(x) \propto x$ e $\rho = 0$) e a forma do EAM ($f = 0$ ou $g = 0$). Aqui g, ϕ, ρ, E e f são parâmetros, cada uma com 10 graus de liberdade. ϕ tem um raio de corte de segundos vizinhos (4,5 Å), enquanto ρ e f tem raios de cortes em primeiros vizinhos (3,5 Å).

3.5 Potencial Interatômico Dependente do Ambiente (Environment-Dependent Interatomic Potential -EDIP)

A natureza das ligações covalentes frequentemente possuem uma descrição complicada, pois elas podem ser somente descritas apropriadamente pela teoria quântica. Porém muitos fenômenos interessantes envolvem grande número de átomos, a qual as abordagens de mecânica quântica não podem ser manuseadas.

A energia de configuração pode ser expressa como uma soma sobre as energias de um único átomo, $U = \sum_i E_i$, cada um contendo termos de dois e três corpos [32],

$$E_i = \sum_{j \neq i} V_2(R_{ij}, Z_i) + \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, k > j} V_3(R_{ij}, R_{ik}, Z_i) \quad (3.13)$$

onde $V_2(R_{ij}, Z_i)$ é uma interação entre os átomos i e j representando as ligações entre pares, e $V_3(R_{ij}, R_{ik}Z_i)$ é a interação entre os átomos i , j e k centrados no átomo i representando forças angulares. Ambos as interações dependem do ambiente local do átomo i através de seu número de coordenação efetivo, definido por

$$Z_i = \sum_{m \neq i} f(R_{im}) \quad (3.14)$$

onde $f(R_{im})$ é uma função de corte que mede a contribuição do vizinho m para a coordenação do átomo i em termos de separação R_{im} .

A função vizinhança é:

$$f(r) = \begin{cases} 1 & \text{se } r < c, \\ \exp\left(\frac{\alpha}{1-x-3}\right) & \text{se } c < r < a, \\ 0 & \text{se } r > a, \end{cases}$$

onde $x = (r - c)/(a - c)$.

O termo de dois corpos inclui interações atrativas e repulsivas,

$$V_2(r, Z) = A \left[\left(\frac{B}{r}\right)^\rho - e^{-\beta Z^2} \right] \exp\left(\frac{\sigma}{r - a}\right) \quad (3.15)$$

O termo de três corpos contém termos radiais e angulares,

$$V_3(R_{ij}, R_{ik}Z_i) = g(R_{ij})g(R_{ik})h(l_{ijk}, Z_i), \quad (3.16)$$

onde $l_{ijk} = \cos\theta_{ijk}$.

A função angular $h(l, Z)$ é fortemente dependente das coordenadas locais através das funções $\tau(Z)$ e $Q(Z)$ que controlam o ângulo de equilíbrio e a força da interação, respectivamente. Temos então

$$h(l, Z) = \lambda[(1 - e^{Q(Z)(l+\tau(Z))^2}) + \eta Q(Z)(l + \tau(Z))^2] \quad (3.17)$$

$$Q(Z) = Q_0 e^{-\mu Z} \quad (3.18)$$

$$\tau(Z) = u_1 + u_2(u_3 e^{-u_4 Z} - e^{-2u_4 Z}). \quad (3.19)$$

3.6 Potencial Iônico de Born-Mayer-Huggins (BMH) ou Fumi-Tosi

A importância relativa de termos inter e intramoleculares depende da natureza das moléculas.

O potencial de Born-Mayer-Huggins [33, 34, 35] considera duas diferentes formas de energias repulsivas, a forma de Huggins-Mayer e a forma de Pauling. Essas assumem respectivamente uma exponencial e uma dependência de potência inversa nas distâncias entre os íons, e considera explicitamente as contribuições dos primeiros e segundos vizinhos.

O mais realístico potencial intermolecular para íons é o Fumi-Tosi [36, 37], para $r < r_c$, é dado por

$$U_{ij} = A_{ij} \exp\left(\frac{\sigma_{ij} - r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{D_{ij}}{r_{ij}^8} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon r_{ij}}. \quad (3.20)$$

O primeiro termo é uma repulsão exponencial, seguido por termos de dispersão do dipolo-dipolo e dipolo-quadrupolo, o último é um termo Coulombico e σ é a unidade de distância das moléculas. Os parâmetros precisam ser definidos para cada tipo de pares de átomos, para o caso do NaCl os valores usados são apresentados na Tabela 3.4

Tabela 3.4: Parâmetros do potencial de Fumi-Tosi

| Pares | A (eV) | ρ (Å) | σ (Å) | C (eV Å ⁶) | D (eV Å ⁸) |
|-------|--------------|--------------|--------------|------------------------|------------------------|
| Na-Na | 0.2637055573 | 0.3169974006 | 2.34 | 1.048581488 | -0.4993247392 |
| Na-Cl | 0.2109644458 | 0.3169974006 | 2.755 | 6.9905453129 | -8.6757661783 |
| Cl-Cl | 0.1582233344 | 0.3169974006 | 3.17 | 72.4020778615 | -145.42831086 |

As interações entre moléculas dipolares ou entre íons são de longo alcance. Uma força de longo alcance é definida como uma a qual cai não tão rápido quanto r^{-d} , onde r é a separação intermolecular e d dimensionalidade do sistema. Essas interações só se anulam no infinito.

No estudo de cristais iônicos, onde as interações interatômicas são de longo alcance, o método de Ewald [38, 39] é capaz de tirar vantagem da estrutura de rede periódica para rearranjar a expressão para a energia total em uma forma que pode ser avaliada. O método de Ewald elimina a descontinuidade que aparece do truncamento de forças de longo alcance.

Capítulo 4

Mecânica Estatística e Medidas de Observáveis

A mecânica estatística é um formalismo que visa explicar as propriedades físicas da matéria em função do comportamento dinâmico dos seus constituintes microscópicos. Iremos tratar de sistemas em equilíbrio, ou seja, seus parâmetros macroscópicos como a temperatura e pressão não variam com o tempo, embora ocorram flutuações microscópicas (Figura 4.1).

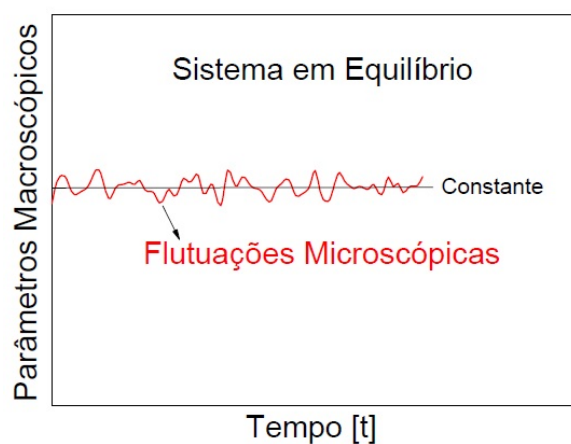


Figura 4.1: Sistema em equilíbrio mostrando que apesar de existirem flutuações microscópicas, os parâmetros macroscópicos se mantêm constantes.

Em física e termodinâmica, a hipótese de ergodicidade estabelece que, sobre um período prolongado de tempo, o tempo de permanência em uma dada região do espaço de fase de microestados com a mesma energia é proporcional ao volume da região, ou seja todos os microestados acessíveis são igualmente prováveis ao longo de um período de tempo prolongado.

Para estudar o comportamento médio de um sistema devemos observá-lo durante um longo período de tempo e calcular as médias no tempo dos valores que as quantidade físicas de interesse tomam nos diversos microestados acessíveis.

Quase sempre a execução de um modelo realista de átomos corresponde a uma formulação matemática intratável pelos métodos de análise disponíveis. A introdução de aproximações, às vezes arbitrárias, levanta dúvidas sobre a legitimidade dos resultados finais. Fica claro a importância que os métodos computacionais trouxeram à mecânica estatística, permitindo simular experiências controladas e reproduzíveis.

Dois conceitos são de fundamental importância na Mecânica Estatística: a noção de espaço de fases e o conceito de *ensemble* estatístico. Classicamente, a Mecânica Estatística se desenvolve em um espaço de fases contínuo representado por variáveis de coordenada e de momento. É neste espaço que se define a função hamiltoniana [40].

Josiah Willard Gibbs foi o grande responsável pela formulação da Mecânica Estatística tal como a conhecemos hoje, apresentada no seu livro publicado em 1902 [41]. O método de Gibbs é baseado no conceito de *ensembles*, ou seja, coleções. Estas coleções contêm todos os microestados distintos para o mesmo macroestado. Este conceito torna possível a definição da ocupação de macroestados em função do número de microestados a ele correspondente.

Podemos usar distribuições de probabilidades para descrever sistemas físicos do ponto de vista estatístico. Uma das principais grandezas nesse contexto é o valor esperado, ou valor médio. O valor esperado, como indica o nome, é o que se espera obter como resultado de uma experiência, quando a mesma for repetida um número infinito de vezes. Sendo assim, realizando a experiência uma vez, ou um número finito de vezes, certamente obteremos valores diferentes do esperado. Por definição de valor esperado, temos que:

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n P_N(n) \quad (4.1)$$

onde n representa o número de eventos e $P(n)$ a probabilidade de ocorrência do evento n .

Outra grandeza importante é a variância, que nos permite quantificar essa dispersão de valores obtidos, com relação ao valor esperado. Quanto maior o número de repetições da experiência, menor será a dispersão relativa, fazendo com que o valor esperado seja uma grandeza bem definida para a quantidade que está sendo medida, ela é definida como:

$$\sigma^2 = \langle (n - \langle n \rangle)^2 \rangle \quad (4.2)$$

A base de toda a mecânica estatística é a hipótese fundamental, segundo a qual, num sistema que está isolado do resto do universo, mantendo energia e número de partículas constante, todos os $g(E,N)$ microestados são igualmente prováveis.

Numa visão temporal, na qual o sistema está constantemente visitando todos os microestados compatíveis com os valores de E e N impostos, essa hipótese significa que o sistema passa a mesma quantidade de tempo em cada um dos microestados. Os microestados compatíveis com E e N são chamados estados acessíveis.

4.1 Computando Propriedades Termodinâmicas

Vale ressaltar que todas as propriedades físicas são observadas quando o sistema encontra-se no equilíbrio. Desejamos controlar a temperatura inicial do sistema. Sabemos, do teorema da Equipartição da Energia, que para cada grau de liberdade existente no sistema temos $k_B T/2$ de energia associada, onde k_B é a constante de Boltzmann. Assim, a temperatura é dada por [19]

$$\frac{3}{2} N k_B T = \left\langle \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i^2 \right\rangle. \quad (4.3)$$

A pressão total é calculada usando o teorema virial [19], dada pela relação

$$PV = N k_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle. \quad (4.4)$$

4.2 Computando Propriedades Estruturais

Propriedades estruturais são, em qualquer instante do tempo, definidas como funções dependentes somente das coordenada atômicas. O valor de equilíbrio dessas propriedades são computados como médias sobre muitos *snapshots* de tempos.

A função de distribuição radial, $g(r)$, é a que mais foi utilizada nesse trabalho. Ela representa a densidade de probabilidade de encontrar uma partícula j vizinha a uma partícula i a uma distância r em relação a uma distribuição aleatória uniforme, definida por

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle. \quad (4.5)$$

Em um sólido cristalido as partículas estão restritas às posições de sua rede cristalina, dessa forma seu $g(r)$ apresenta picos para distâncias características de uma rede cristalina. Em um líquido as partículas estão livres para se mover e assim seu $g(r)$ apresenta perda de ordem para distâncias maiores do que alguns diâmetros atômicos.

Em um cristal ideal, monoatômico, o ambiente de cada átomo é o mesmo devido à invariância translacional, o que significa que cada átomo tem um número fixo de vizinhos dentro de uma determinada distância R . Uma das propriedades estruturais mais simples de se calcular, dadas as coordenadas dos átomos, é a estatística do número de coordenação $C(r)$. O número de coordenação pode ser calculado à partir do $g(r)$ definido por:

$$C(r) = 4\pi \frac{N}{V} \int_0^R g(r) r^2 dr. \quad (4.6)$$

Sabendo a estrutura ideal e os números de coordenação, é possível identificar defeitos pontuais com excesso ou falta de átomos.

Um histograma é uma representação gráfica em colunas de um conjunto de dados previamente tabulado e dividido em classes uniformes. Podemos representar densidade de distribuição espacial (perfil de densidades) dos átomos em uma direção espacial específica usando um histograma.

Desta forma, a base de cada coluna representa uma classe, no caso a coordenada \hat{z} , e a altura representa a quantidade ou frequência com que o valor dessa classe ocorreu no conjunto de dados. Assim, colunas mais altas representam a estrutura sólida cristalina ordenada e, uma diminuição em sua altura é sinônimo de perda de ordem (no caso um sólido aquecido). Quando temos uma total perda de ordem, correspondente a uma fase líquida, não temos a distribuição em colunas mas uma flutuação de valores em torno de um valor constante.

4.3 Computando Propriedades Dinâmicas

As propriedades dinâmicas são funções do tempo. Entre as muitas propriedades dinâmicas existentes será utilizado principalmente o deslocamento quadrático médio (DQM). O deslocamento quadrático médio das partículas está diretamente relacionado com a sua difusão. Ele pode ser calculado por

$$\langle r^2(t) \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \right\rangle. \quad (4.7)$$

Em um sólido, as partículas somente podem vibrar em torno de suas posições de equilíbrio, o DQM rapidamente passa a oscilar em torno de um deslocamento finito. Em um líquido não há posições de equilíbrio e os átomos simplesmente afastam-se entre as colisões, o DQM é linear para longos tempos.

4.4 Escolha do *Ensemble*

O método de simulação de Dinâmica Molecular (DM) pode ser diretamente aplicado à análise de um sistema isolado ou um sistema descrito por um conjunto microcanônico em que a energia, o volume e do número de partículas são mantidos fixos. As equações de movimento que descrevem a evolução temporal das posições e momentos das partículas, isto é, as trajetórias do espaço de fase do ensemble microcanônico resultante, segue diretamente da mecânica newtoniana. A energia, no entanto, não é uma variável de escolha para experiências. Muitas observações experimentais são realizadas sob condições de pressão e temperatura constantes, de tal modo que o sistema não é isolada do seu ambiente.

A fusão é um processo que acompanha, na maioria dos casos, variações no volume do sistema [15]. Desta forma precisamos de um *ensemble* onde podemos ter um controle da temperatura, enquanto o volume do sistema possa variar livremente. Além disso, queremos também ter um controle da pressão do sistema, mantendo-a constante.

No limite termodinâmico, a escolha do *ensemble* não afeta as propriedades intensivas do sistema [20, 43], portanto, por uma questão de conveniência, nesse trabalho foi usado o *ensemble* isotérmico-isobárico (NPT). Ele descreve sistemas em contato com um termostato o qual reescala a velocidade de todas as partículas, e um barostato que reescala as distâncias, de tal forma que a pressão é mantida constante quando mudamos o volume da célula de simulação (Figura 4.2).

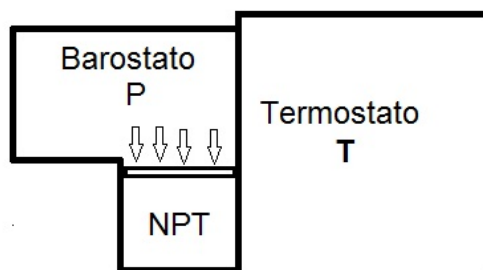


Figura 4.2: O ensemble isotérmico-isobárico (NPT). Ele descreve sistemas em contato com um termostato a uma temperatura T e um barostato a pressão p . O sistema não apenas troca calor com o termostato, ele também troca o volume (e trabalho) com o barostato. O número total de partículas N permanece fixa. Mas a energia E e volume total V flutuam no equilíbrio térmico.

É conveniente usar o *ensemble* NPT para simular sistemas na vizinhança de transições de fase de primeira ordem porque em pressão constante o sistema é livre (dado tempo suficiente) para mudar completamente para o estado de menor energia livre (Gibbs).

Uma extensão do método de MD para sistemas não descritos pelo ensemble microcanônico foi apresentado por Andersen em 1980 [44]. Andersen mostrou que pela modificação da Lagrangiana do sistema, uma pressão externa constante pode ser aplicada dentro da MD. Especificamente, variáveis de controle adicionais foram introduzidas na Lagrangiana, além de coordenadas padrões e vetores de movimento necessários para descrever o sistema de N partículas clássicas. As novas variáveis serviram para impulsionar as flutuações dessas variáveis já não mantidas fixas dentro do ensemble de interesse. Para um sistema em que uma pressão externa constante é aplicada, o volume do sistema é agora introduzido como uma variável dinâmica que serve para manter, em média, o equilíbrio mecânico entre o sistema e a pressão externa. Conseqüentemente, o sistema é exposto a

um barostato, tendo um “pistão” de “massa” arbitrária controlando a dinâmica do volume. Enquanto as médias do ensemble são independentes da massa do pistão, a massa fictícia afeta o tempo de resposta para as flutuações do volume.

A Lagrangian estendido de Andersen foi mais tarde adaptada por Nosé [45, 46] para simular sistemas em contato com um termostato usando DM. Hoover [47, 48] propôs outro algoritmo de DM isotérmico-isobarico (NPT) utilizando uma modificação do método do pistão de Andersen para manter a pressão constante e o método de termostatização do Nosé. Como Hoover estava ciente, e uma discussão detalhada é dada por Tuckerman et al. [49], este algoritmo não rende médias de ensemble consistentes com a então aceita forma da função de partição do ensemble NPT. Consequentemente, vários novos algoritmos de NPT em DM foram introduzidas na literatura.

No apêndice C descrevemos com detalhes as equações do termostato de Nosé-Hoover. O barostato usado foi o de Parrinello-Rahman [50] e uma explicação de seu funcionamento é feita no apêndice D.

Capítulo 5

Métodos de Fusão via Simulação Computacional

As simulações computacionais nos permitem construir sistemas cristalinos que podem ou não existir na natureza, onde os átomos ou moléculas podem ser dispostos de forma homogênea ou não. Chamamos de fases as partes homogêneas de um dado sistema, as quais são caracterizadas termodinamicamente por propriedades como volume, pressão, temperatura e energia.

Num processo físico, a energia total de um sistema fechado se conserva enquanto que a temperatura oscila em torno de seu valor médio. Alterações na energia de um sistema podem ser causadas por alterações em sua temperatura, pressão ou durante a aplicação de um campo elétrico ou magnético. Ao estudarmos os processos de transição de fase vemos que para que isso ocorra é necessário fornecer ou retirar energia térmica da substância em questão. Podemos então definir a transição de fase como sendo a reorganização interna das moléculas de uma substância, causando modificações em suas propriedades [51].

Ehrenfest [52] classificou as transições de fase baseado no comportamento da energia livre termodinâmica como uma função de outras variáveis termodinâmicas. Transições de fase de primeira ordem apresentam uma descontinuidade na primeira derivada da energia livre no que diz respeito a alguma variável termodinâmica .

A entalpia fornece uma vantajosa função de estado termodinâmica [53] quando lidamos com mudanças energéticas encontradas em muitos tipos de processos de solidificação e derretimento, especialmente quando eles são efetuados sobre condições de pressão constante. A entalpia fornece uma medida direta do incremento da energia de um sistema quando calor é adicionado em pressão constante.

O “salto” da entalpia localiza uma única combinação de pressão e temperatura na qual a substância pode existir em uma, ou em ambas as fases, ou seja, a função de Gibbs do sólido e do líquido são iguais (Figura 5.1).

Esse salto da entalpia representa uma diferença entre os calores contidos por unidade de massa do líquido e do sólido em seus pontos de equilíbrio de derretimento-congelamento.

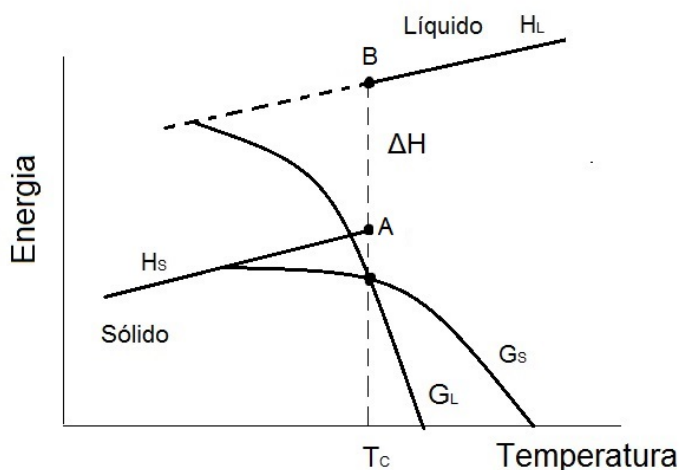


Figura 5.1: Diagrama de fase da energia (entalpia e Gibbs) como função da temperatura de uma substância pura.

Essa diferença entre os conteúdos de calor é proporcional à diferença entre o estado sólido cristalino bem ordenado tendo baixa entropia, e o estado líquido menos ordenado tendo alta entropia.

5.1 Fusão Termodinâmica - Simulação de duas Fases

O ponto de fusão termodinâmica é a temperatura em que os potenciais químicos das fases líquida e sólida são idênticos e a coexistência entre elas é estável [54]. Devido à energia interfacial, o ponto de fusão calculado por aquecimento direto de grandes sistemas de simulação geralmente é maior do que o ponto de fusão termodinâmica [55].

Uma abordagem comum e simples para determinar o ponto de fusão de uma substância utilizando Dinâmica Molecular é a técnica de simulação de duas fases [56]. Sua ideia principal é a simulação direta da coexistência entre duas fases, líquido e sólido, a uma dada temperatura e pressão no *ensemble* NPT.

A fusão termodinâmica requer um sistema de tamanho grande para estabilizar a coexistência sólido-líquido, esse método tem um grande custo, tanto em termos de tempo computacional quanto de esforço humano em criar as duas fases e encontrar a temperatura de coexistência entre ambas.

5.2 Fusão Mecânica Volumétrica (*Bulk*)

Um sistema homogêneo constitui uma fase termodinâmica. Do ponto de vista microscópico, as partículas que compõem uma fase termodinâmica encontram-se num mesmo estado de agregação. A fusão é considerada um processo de perda de ordem em longo

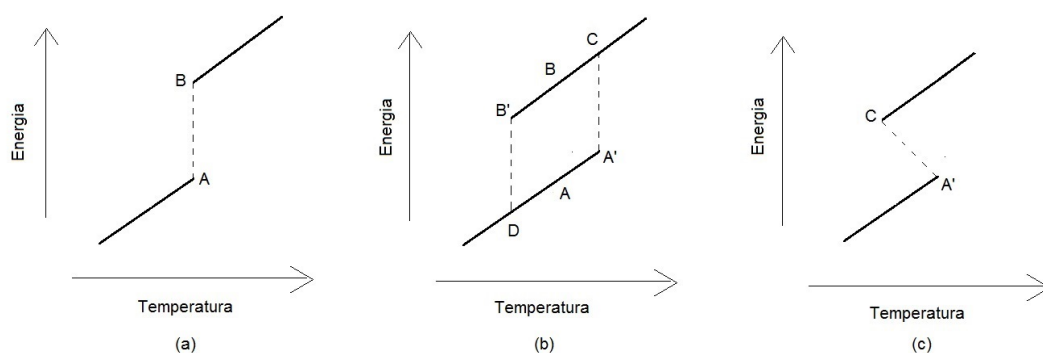


Figura 5.2: Relação entre energia e temperatura em um sistema de *bulk* durante a transição de fase. Em (a) a temperatura permanece constante durante a transição, em (b) o sistema apresenta superaquecimento e super-resfriamento e em (c) a temperatura varia durante a transição.

alcance devido a elevação da temperatura.

Em uma transição sólido-líquido, o ponto A (nas sub-figuras (a) e (c), da Figura 5.2) representa os máximos valores de energia e temperatura para o qual o sistema permanece sólido durante o aquecimento e, simultaneamente, a temperatura e energia do sistema após retornarem para o estado sólido. Similarmente, B representa a temperatura e energia do sistema imediatamente após tornar-se completamente líquido e, simultaneamente, a mínima temperatura e energia, para o qual o sistema permanece completamente líquido durante o resfriamento.

A linha tracejada vertical na Figura 5.2(a) enfatiza que, apesar de $E(T)$ não ser contínua de um ponto de vista estritamente matemático, a transformação de fase de um sistema real segue esse caminho com uma velocidade finita determinada pelas condutividades térmicas e capacidades de calor dos sistemas intervenientes [57], onde a temperatura permanece constante durante a transição, em pressão constante.

Uma amostra cristalina de um material sem superfícies é aquecida até sua completa fusão. Considerando agora a Figura 5.2(b) onde o superaquecimento e o super-resfriamento estão presentes. O superaquecimento ocorre quando o sistema supera a temperatura de transição T_A , no ponto A sem liquefazer, e continua aquecendo até uma temperatura $T_{A'}$ onde a transição é efetuada uma vez que o sistema tenha alcançado o ponto de absoluta instabilidade. Similarmente, o super-resfriamento ocorre quando o sistema passa a temperatura de transição de equilíbrio $T_B = T_A$, no ponto B, e mantém o resfriamento até a solidificação ocorrer no ponto $T_{B'}$.

Na Figura 5.2(c) temos o comportamento de um sistema onde as temperaturas de derretimento e resfriamento $T_{A'}$ e T_C , respectivamente, são significativamente diferentes, em contraste com a situação da Figura 5.2(a) e (b). No começo do derretimento o tamanho da nucleação crítica é muito pequena e a transição entre as fases não pode ser sustentada,

a menos que o sistema decaia sua temperatura livremente até que uma nucleação crítica seja atingida. Então, a natureza do controle da energia, para pequenos fluxos de calor, permite o sistema ajustar as energias cinéticas e potenciais, mantendo a energia total constante, assim o derretimento decresce a temperatura e, contrariamente, o resfriamento aumenta a temperatura.

A fusão no superaquecimento se inicia a partir de instabilidades locais no *bulk*. Ela é acompanhada, não em todos os casos, por um aumento relativo do montante do volume em cerca de 10% [15]. Esse fato se deve ao aumento da energia cinética das partículas que desorganiza a rede cristalina, tornando-a instável em altas temperaturas.

Observações experimentais mostraram que o superaquecimento pode ser conseguido em vários sistemas, incluindo metais e sólidos inorgânicos e que o grau de superaquecimento é dependente de fatores cinéticos (tais como a taxa de aquecimento) e das estruturas tais como as dimensões das partículas [58].

5.2.1 Critério de Derretimento

Frederick Lindemann [63] propoz um simples modelo de derretimento: sólidos liquefazem quando a amplitude das vibrações térmicas atômicas excedem uma fração do espaçamento interatômico. Em algum ponto a amplitude das vibrações tornam-se tão grandes que as partículas começam a invadir o espaço dos seus vizinhos mais próximos perturbando-os, e assim, inicia-se o processo de fusão.

A energia térmica vibracional média é relacionada com a temperatura pela relação de equipartição, dada por

$$m(2\pi\nu_E)^2(\delta x)^2 = k_B T \quad (5.1)$$

onde m é a massa atômica, ν_E é a frequência de Einstein, δx é a raiz média quadrada da amplitude térmica vibracional, k_B é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta.

Portanto, a hipótese básica de Lindemann é que o derretimento ocorre quando δx alcança uma fração do espaçamento entre os próximos vizinhos (cerca de 1/8 do espaçamento atômico [64]). Podemos calcular a razão de Lindemann usando a expressão:

$$\delta_L = \sqrt{\langle r^2(t) \rangle} / \bar{r} \quad (5.2)$$

onde $\langle r^2(t) \rangle$ é o deslocamento quadrático médio dos átomos e \bar{r} é a distância dos primeiros vizinhos do estado cristalino, isto é, a posição do primeiro pico na função de distribuição radial.

Em outras palavras, a fusão ocorre quando o cristal superaquecido espontaneamente gera um grande número de espaçamentos entre as partículas desestabilizadas que simultaneamente satisfazem o critério de Lindemann [65].

Outro critério para a ocorrência da fusão é devido a Born [66]. Rigidez é a capacidade de um material em manter sua estrutura sólida sob uma ação de tensão de cisalhamento. Esse critério afirma que um sólido se torna líquido quando seu módulo de cisalhamento torna-se pequeno o suficiente de modo que o cristal perca a sua estrutura como um todo. Embora o critério de Born também seja um fator determinante sobre o mecanismo da fusão nós não iremos estudar ele neste trabalho.

Esses critérios possuem uma limitação ao descrever o processo de fusão. Eles não levam em consideração a existência de superfícies nem a formação de uma fase líquida em coexistência com a fase sólida [67].

5.3 Método da Histerese

Para uma transição sólido-líquido de um sistema formado por um único composto, as quantidades termodinâmicas básicas são a energia livre de Gibb (G), pressão (P) e temperatura (T). Seja (P_m, T_m) o ponto de derretimento, ou seja, $G_s(P_m, T_m) = G_l(P_m, T_m)$, onde os subscritos s e l denotam sólido e líquido. Então para um estado (P, T) ,

$$G_i = G_i(P_m, T_m) + \left. \frac{\partial G_i}{\partial P} \right|_{(P_m, T_m)} (P - P_m) + \left. \frac{\partial G_i}{\partial T} \right|_{(P_m, T_m)} (T - T_m) + \dots, \quad (5.3)$$

onde o subscrito i indica s ou l . Desprezando termos segunda e ordens maiores,

$$\Delta G_{sl} = G_l - G_s \approx \Delta V_m (P - P_m) - \Delta S_m (T - T_m), \quad (5.4)$$

onde ΔV_m e ΔS_m são o aumento do volume e da entropia devido a fusão.

A transição sólido-líquido começa com a nucleação, superando a barreira da energia livre de Gibbs, através de flutuações térmicas, para a formação de um núcleo de uma nova fase. A transição de fase ocorre somente quando os núcleos da nova fase alcançam um tamanho crítico, além da energia de Gibbs de todo o sistema decrescer durante a transição. Abaixo de um tamanho crítico, os núcleos não crescem.

Em um caso simples onde os um núcleo esférico alcança um tamanho crítico, a correspondente barreira energia de Gibbs crítica para a nucleação homogênea [18, 59] para uma taxa Q de aquecimento/resfriamento [60] é

$$\Delta G_c(P_c, T_c; Q) = \frac{16\pi\gamma_{sl}^3}{3[\Delta V_m(P_c - P_m) - \Delta S_m(T_c - T_m)]^2}. \quad (5.5)$$

onde γ_{sl} é a energia interfacial do sólido-líquido.

Em (P_c, T_c) , a taxa de nucleação aumenta catastroficamente, e a mudança de fase ocorre. Definimos o máximo grau de superaquecimento/super-resfriamento como sendo $\theta_c = T_c/T_m$, onde T_c é a temperatura crítica de superaquecimento ou super-resfriamento,

T_m é a temperatura de fusão e θ_c depende das taxas de aquecimento e resfriamento. Considerando processos isobáricos de derretimento (pelo aquecimento de um sólido) e solidificação (pelo resfriamento de um líquido) temos

$$\Delta G_c(T_c; Q)|_P = \frac{16\pi\gamma_{sl}^3}{3[\Delta H_m(\theta_c - 1)]^2} \Big|_P. \quad (5.6)$$

T_c é a maior (T_+) ou menor (T_-) temperatura obtida em um sólido superaquecido ou um líquido subresfriado. O calor de fusão é $\Delta H_m = T_m \Delta S_m$. O processo de nucleação é limitado e dominado nas proximidades de T_c , o qual depende do parâmetro adimensional da barreira de energia β definido por

$$\beta \equiv \frac{16\pi\gamma_{sl}^3}{3k_B T_m \Delta H_m^2}. \quad (5.7)$$

A sistemática do máximo superaquecimento e subresfriamento está relacionado com as propriedades do material e as taxas de aquecimento/resfriamento Q [61] por

$$\beta = (A_0 - b \log_{10} Q) \theta_c (1 - \theta_c)^2, \quad (5.8)$$

onde $A_0 = 59,4$, $b = 2,33$, e Q é normalizado para ser $1K/s$. O termo $(A_0 - b \log_{10} Q)$ pode ser considerado uma escala de tempo adimensional para a nucleação [61].

Simulações de DM e experimentos dinâmicos confirmaram as teorias de nucleação [62], permitindo deduzir a temperatura de derretimento T_{mh} [16], dada a temperatura de superaquecimento (T_+) e de super-resfriamento (T_-), sendo

$$T_{mh} = T_+ - \sqrt{T_+ T_-} + T_-. \quad (5.9)$$

A equação 5.9 é chamada método da histerese. O processo de nucleação determina o tamanho da histerese e depende das taxas de aquecimento e resfriamento [61]. As nucleações são consequências das flutuações térmicas, ou seja, com escalas de tempo de alguns ps. Para observarmos as transições de fases nessas condições, a duração total das simulações de DM devem ser longas o suficientes tais quais as escalas de tempos característicos para a nucleação.

Os efeitos da histerese de temperatura são equivalentes em comparação a barreira de energia de Gibbs para a nucleação. As simulações de derretimento para sistemas de um ou dois componentes são consistentes com a sistemática $\theta_c - \beta - Q$ para os máximos superaquecimento e super-resfriamento de cristais de *bulk* com condições periódicas de contorno nas três direções.

5.4 Fusão Mecânica com a Inclusão de Superfícies

A fusão de um cristal, mantida a uma temperatura homogênea, sempre começa na sua superfície livre [15]. Os átomos nas superfícies dos sólidos estão menos coordenados que aqueles no *bulk* do material. Dessa forma temos uma redução da energia de ativação necessária para a formação da fase líquida.

A fusão das camadas da superfície, chamadas de camadas quase-líquidas, ocorrem em um estágio de *pré-derretimento* diferente do líquido em equilíbrio e a temperaturas mais baixas do que a da transição do *bulk* [68].

A energia de superfície de um sistema é claculada por

$$\gamma = (PE_{sist} - PE_{bulk})/2A \quad (5.10)$$

onde PE_{sist} e PE_{bulk} são as energias potenciais do sistema e do *bulk*, respectivamente, em uma dada temperatura e A é a área da superfície.

Fusão de superfície é uma consequência do “molhamento” de um sólido por seu líquido de fusão, o qual ocorre quando a energia de superfície da interface sólido-líquido-vapor combinada é mais baixa do que a do sólido “seco”. Mesmo quando o sólido é aquecido bruscamente, a fusão ainda tende a ser iniciada na superfície [69].

A fusão de superfície pode ser compreendido a partir de um ponto de vista termodinâmico [70, 71]. A Figura mostra duas configurações: superfície sólida a direita e uma superfície com uma camada de líquida com uma espessura δ .

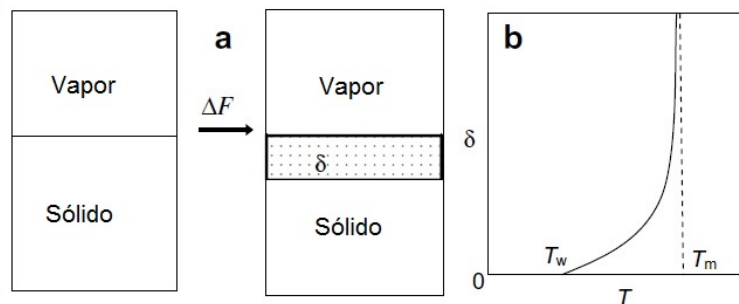


Figura 5.3: Ilustrações esquemáticas de (a) uma superfície sólida em equilíbrio com o seu vapor e uma superfície “molhada” por uma camada quase líquida; (b) δ como uma função da temperatura. ΔF é a diferença das energias livres das duas configurações.

Podemos deduzir que os critérios para a fusão de superfície são [72]:

1. o derretimento da superfície ocorre quando $\Delta\gamma_\infty = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} - \gamma_{sv} < 0$;
2. seja T_w a temperatura de “mollhamento”, a superfície sólida é estável abaixo de T_w , sem uma camada líquida superficial;

3. seja T_m a temperatura de fusão do sistema todo, quando $T_w < T < T_m$ forma-se uma camada de superfície líquida sobre a superfície do sólido;
4. a espessura da camada de líquida diverge logaritmicamente quando T aproxima de T_m para sistemas de forças de curto alcance;
5. o sólido derrete acima de T_m quando $\delta = \infty$.

Por outras palavras, a temperatura de fusão com superfície é mais baixa do que a do *bulk*. A Fusão é iniciada por uma camada líquida nucleada nas superfícies que cresce a partir do exterior para o interior do *bulk*.

Graças ao desenvolvimento de novas técnicas de crescimento e caracterização, foram possíveis observações diretas deste fenômeno nas últimas três décadas. As primeiras observações experimentais da fusão de superfície [73, 74] foram feitas utilizando técnicas de retoespalhamento de Rutherford. Evidências experimentais obtidas sobre o derretimento da superfície de monocristais de *bulk* incluem:

1. antes de fundir, uma região de superfície desordenada é formada na superfície do cristal, que pode ser visto como uma estrutura *quase-líquida*, exibindo propriedades dinâmicas de transporte, que são intermediários entre aqueles do sólido e do líquido [75];
2. a espessura da camada *quase-líquida* na superfície cresce à medida que a temperatura se aproxima T_m [76];
3. o derretimento da superfície é dependente da orientação cristalográfica na qual está a interface sólido-vácuo [67, 77]

Embora a fusão de superfície seja anisotrópica em relação a face cristalina, nós não iremos especificar nenhuma direção em especial. O motivo é que estamos interessados em estudar o momento em que o material fundi como um todo, não apenas a superfície.

Capítulo 6

Metodologia

O controle da temperatura de todas as simulações foi feita utilizando o termostato de Nosé-Hoover e a pressão foi controlada usando o barostato de Parrinello-Rahman.

Para a fusão termodinâmica foi criado um sistema de duas fases. Primeiramente foi construído uma estrutura “substrato fixo/sólido/líquido/vácuo” (Figura 6.1), com as direções x e y tendo as mesmas quantidade de células unitárias e pressão acoplada uma vez que são equivalentes, tanto na estrutura da rede do sólido como no líquido.

A função do substrato é de simplesmente eliminar uma outra superfície no sistema. A ideia fundamental foi a de colocar um sólido (inicialmente em uma temperatura T_s menor que a da temperatura de fusão) e um líquido (inicialmente em uma temperatura T_l maior do que a temperatura de fusão) em uma mesma temperatura uniforme. Em seguida, observar a evolução da estrutura metaestável durante um período de tempo até o sistema alcançar o equilíbrio.

Através do perfil de densidade do sistema monitoramos o movimento da interface sólido-líquido. Se a estrutura desenvolvia-se completamente para o estado líquido, então a temperatura do sistema era maior do que o ponto de fusão e o sistema como um todo se liquefazia. Pelo contrário, se o sistema desenvolvia-se para uma estrutura cristalina, então o sistema como um todo se cristalizava significando que a temperatura era menor do que

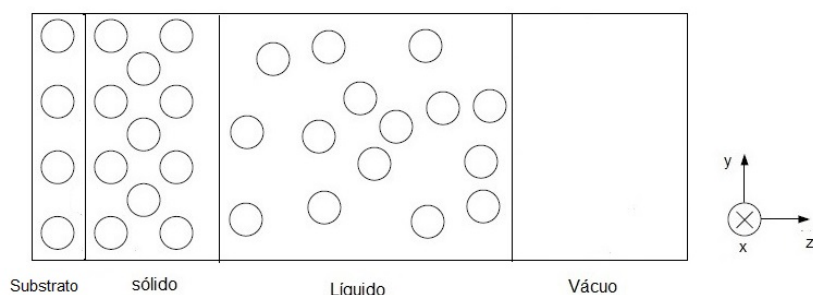


Figura 6.1: Fusão termodinâmica. São mantidas as condições periódicas de contorno nas direções x e y e na direção z é construída uma estrutura sólido-líquido-vácuo.

o ponto de fusão. Se a interface sólido-líquido existisse de forma estável sem se deslocar em torno da sua posição inicial a uma temperatura de coexistência T_m (após decorrido um grande número de passos de tempo), uma vez que a redistribuição dos átomos na região interfacial tenha ocorrido, então esta seria a temperatura do ponto de fusão.

A fusão volumétrica (*bulk*) consiste em usar as condições periódicas de contorno nas três direções da amostra e, então superaquecer o material e observar a temperatura na qual o volume específico e/ou a energia de configuração do sistema, apresentam um “salto” descontínuo.

Todo o processo de aquecimento poderá então ser analisado através do critério de Lindemann. Iremos então monitorar como se comporta estruturalmente o sistema quando se inicia a fusão comparando os valores das temperaturas de derretimento obtidas pela fusão do *bulk* com a razão de Lindemann.

O procedimento da fusão com superfícies é semelhante ao da fusão do *bulk* com apenas uma diferença, em uma direção é retirado a condição periódica e acrescentado um vácuo com tamanho maior que duas vezes o raio de corte, criando assim duas superfícies para a amostra. O esquema da montagem da simulação é apresentado na Figura 6.2.

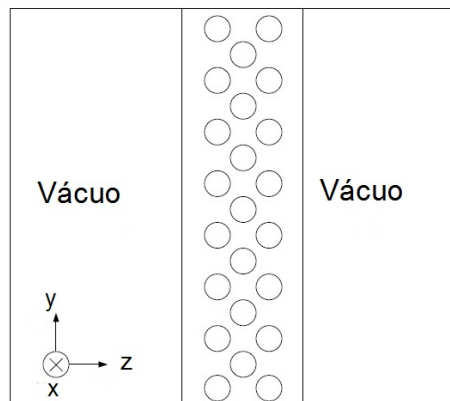


Figura 6.2: Fusão superfície-vácuo. As condições periódicas de contorno são feitas nas direções x e y. Na direção z temos duas superfícies separadas por vácuo.

A simulação de coexistência de fases é aquela que reproduz as condições termodinâmicas da definição de transição de fases. Então comparamos as temperaturas desse tipo de simulação com as temperaturas experimentais para assim avaliarmos se os potenciais de interação estudados são bons para descrever a propriedade da fusão. Em seguida, analisamos as temperaturas dos outros métodos de fusão com o método da coexistência para assim podermos saber suas relações. Por último comparamos todos os métodos entre si a fim de verificar se existe algum comportamento padrão entre os métodos.

Capítulo 7

Resultados e Discussões

Neste capítulo, apresentamos os resultados das simulações usando o Ar, Cu, Si e o NaCl. Para cada material foram realizadas os métodos de coexistência entre fases, fusão mecânica do *bulk*, método da histerese, critério de Lindemann e fusão com superfícies. A pressão atmosférica é de 1,01325 bar, porém devido as flutuações térmicas serem da ordem de 100 bar (Figura 7.1), é mais conveniente, para todos os casos estudados, manter a pressão constante em torno de zero.

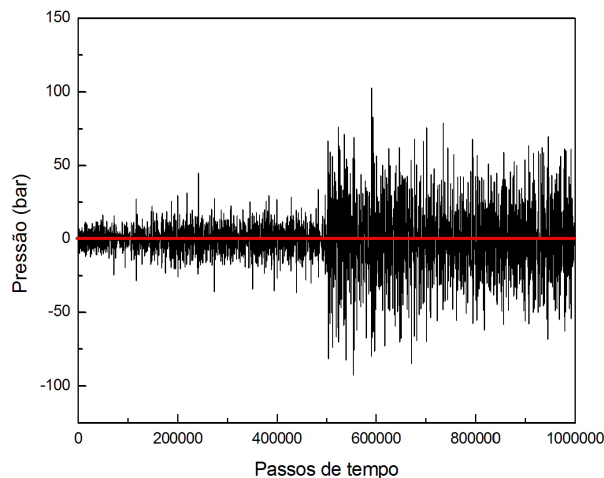


Figura 7.1: Pressão em função do número de passos de tempo.

Os gases nobres, por realizarem poucas interações, são sistemas mais simples de se estudar. O argônio é um gás nobre e seu ponto de fusão experimental é de $T^* = 0,699$ em unidades reduzidas ($T = 83,80K$). Para todas as simulações realizadas com o Ar foram usadas redes cúbicas de face centradas (FCC), raio de corte de $r_c = 3,3\sigma$ (por ser uma forma padrão do potencial de Lennard-Jones), passos de tempo de $dt = 0,002t^* = 4,34\text{fs}$. Todos os valores são dados em unidades reduzidas conforme a Tabela 3.1.

O cobre é um material com grande condutividade elétrica, por isso é usado em grandes quantidades pela indústria elétrica na forma de fio. Por esse motivo, vale a pena usá-lo como objeto de estudo. Por ser um metal, o comportamento do cobre é descrito pelo método do átomo embutido (EAM). A rede cristalina usada foi uma FCC com constante de rede igual a $3,6150\text{\AA}$, passos de tempo de $dt = 0,002\text{ps}$. A temperatura de fusão experimental para o cobre é de $T = 1357,77\text{K}$.

O silício é um semicondutor muito usado na fabricação de componentes eletrônicos. Diferentemente de outros muitos elementos, o Si encolhe quando é derretido [78], possui uma estrutura cúbica de uma rede de diamante, e o valor da sua temperatura de fusão experimental é de $T = 1683\text{K}$. Existem vários potenciais propostos que descrevem o comportamento deste material, neste trabalho analisamos três potenciais diferentes para o Si. O primeiro deles é o potencial de três corpos de Stillinger e Weber (SW). O raio de corte para esse potencial foi de $r_c = 3,7718\text{\AA}$, a constante de rede $5,43\text{\AA}$.

O segundo potencial usado para o Si foi do método do átomo embutido modificado (MEAM). O método do átomo embutido (EAM) é um modelo semiempírico amplamente utilizado a nível atômico para metais, materiais covalente e impurezas. O MEAM incorpora dependências angulares da densidade eletrônica dentro do EAM, ou seja, esse tipo de potencial é uma mistura do EAM com o modelo de Stillinger-Weber. O raio de corte para o MEAM foi de $r_c = 4,5\text{\AA}$, o valor da constante de rede igual a $5,431\text{\AA}$.

O terceiro e último potencial para o Si foi o EDIP. Ele é um modelo eficiente e realista para as forças interatômicas em sólidos e líquidos covalentes, que incorpora avanços teóricos recentes na compreensão do ambiente em dependência das ligações químicas. Os raios de cortes são $r_A = 3,12\text{\AA}$ e $r_C = 2,56\text{\AA}$ a constante de rede igual a $5,43\text{\AA}$. Para todos os casos foi usado passos de tempo de $dt = 0,002\text{ps}$.

Como veremos, esses potenciais para o Si tem sido utilizados para estudar a transições de líquidos para amorfos, por esta razão é de se esperar que o líquido resfriado não recristalize recuperando sua estrutura original, mas forme um sólido amorfo.

O último material estudado foi um cristal iônico de cloreto de sódio (NaCl). A estrutura da rede do NaCl também é cúbica similar ao do silício. Porém, diferentemente de todos os casos anteriores, não temos mais um único elemento mas sim um composto iônico.

O potencial usado foi o de Born-Mayer-Huggins (BMH), o qual descreve muito bem as ligações químicas entre os íons. Os raios de cortes usados para primeiros vizinhos é $r_{c1} = 9\text{\AA}$, e para segundos vizinhos $r_{c2} = 15\text{\AA}$. A temperatura de fusão experimental do NaCl é de $T = 1054\text{K}$ e também foi usado passos de tempo de $dt = 0,002\text{ps}$.

7.1 Coexistência de Fases

O primeiro método de fusão estudado foi a coexistência sólido-líquido. No âmbito da termodinâmica, a definição de ponto de transição de fase está relacionada com a temperatura na qual ambas as fases coexistem de forma estável. Desta forma, a simulação usando duas fases deve ser sempre a que fornece valores mais realísticos.

Para garantir uma confiabilidade no valor encontrado para a coexistência, também aumentamos o tamanho do sistema variando os números de partículas de sólido e líquido, porém sempre mantendo a mesma quantidade de partículas para ambos. Os resultados são apresentados na Tabela 7.1. Ressaltamos o fato que a coexistência não foi realizada para sistemas pequenos (< 1000 partículas) pelo motivo de não apresentar resultados confiáveis nem para sistemas muito grandes (> 50000 partículas), pois gastaria muito tempo computacional. Primeiramente criamos um sistema e separamos em duas partes, sendo que uma delas é aquecida até derreter, esse processo foi realizado em 200.000 passos de tempo. Em seguida o sistema todo é colocado numa mesma temperatura fixa até atingir o equilíbrio, esse processo foi realizado 500.000 passos de tempo.

Começamos primeiro estudando o argônio. De modo geral, a temperatura se mantém praticamente no mesmo valor de $T_m^* = 0,662 \pm 0,005^1$, esse valor está 5,3% abaixo do valor experimental (0,699*). Esse resultado também está muito próximo do valor encontrado por Chung [79] e Tepper e Briels [80] (0,668*). O potencial de Lennard-Jones é um modelo simples que descreve as partículas como esferas que interagem umas com as outras entre pares, reproduzindo as duas principais características de uma força interatômica: uma força atrativa a grandes distâncias e uma força repulsiva em menores distâncias. A boa concordância entre a simulação e a experiência da fusão termodinâmica é consequência direta do fato do modelo de Lennard-Jones representar uma substância em qualquer um dos três mais familiares estados da matéria - sólido, líquido e gás.

Em seguida estudamos o cobre. As temperaturas encontradas apresentaram pouca discrepância e bem próximas da temperatura experimental, em torno de $T_m = 1320 \pm 10K$, esse valor corresponde a 2,7% abaixo do valor experimental (1357 K) e muito perto do encontrado por Belashchenko e Zhuravlev [81] (1384 K). O potencial EAM é geralmente usado para simular propriedades do cristal, mas também pode ser aplicado aos metais líquidos e suas ligas. Por este motivo, este modelo descreve muito bem o comportamento na transição sólido-líquido.

Para o silício (SW) conseguimos obter uma temperatura de coexistência sólido-líquido de $1678 \pm 10K$, apenas 0,3% acima do valor experimental. Isto está altamente em conformidade não só com o resultado experimental (1683 K) mas também com outro resultado

¹O símbolo * representa que os valores são dados em unidades reduzidas de acordo com a Tabela 3.1.

Tabela 7.1: Coexistência de fases para diferentes números de partículas. As setas indicam valores abaixo ou acima da temperatura experimental.

| Material | Partículas | T_m | Relação T_m/T_{exp} |
|-----------------|------------|---------------------|-----------------------|
| <i>Ar</i> | 1372 | $0,661 \pm 0,005^*$ | 5,4% ↓ |
| | 4000 | $0,662 \pm 0,005^*$ | 5,3% ↓ |
| | 10976 | $0,662 \pm 0,005^*$ | 5,3% ↓ |
| | 42592 | $0,662 \pm 0,005^*$ | 5,3% ↓ |
| <i>Cu</i> | 1372 | $1316 \pm 10K$ | 3% ↓ |
| | 4000 | $1320 \pm 10K$ | 2,7% ↓ |
| | 10976 | $1325 \pm 10K$ | 2,3% ↓ |
| | 42592 | $1325 \pm 10K$ | 2,3% ↓ |
| <i>Si(SW)</i> | 1728 | $1676 \pm 10K$ | 0,4% ↑ |
| | 8000 | $1678 \pm 10K$ | 0,3% ↑ |
| | 27000 | $1678 \pm 10K$ | 0,3% ↑ |
| | 46656 | $1679 \pm 10K$ | 0,2% ↑ |
| <i>Si(MEAM)</i> | 1728 | $1290 \pm 10K$ | 23,3% ↓ |
| | 8000 | $1291 \pm 10K$ | 23,3% ↓ |
| | 27000 | $1291 \pm 10K$ | 23,3% ↓ |
| | 46656 | $1292 \pm 10K$ | 23,2% ↓ |
| <i>Si(EDIP)</i> | 1728 | $1534 \pm 10K$ | 8,8% ↓ |
| | 8000 | $1536 \pm 10K$ | 8,7% ↓ |
| | 27000 | $1536 \pm 10K$ | 8,7% ↓ |
| | 46656 | $1539 \pm 10K$ | 8,6% ↓ |
| <i>NaCl</i> | 1728 | $1030 \pm 10K$ | 2,3% ↓ |
| | 8000 | $1040 \pm 10K$ | 1,3% ↓ |
| | 27000 | $1045 \pm 10K$ | 0,8% ↓ |
| | 46656 | $1045 \pm 10K$ | 0,8% ↓ |

de simulação usando o potencial de SW realizado por e Yoo, Zeng e Morris [82] (1678 K). O modelo de SW cria um líquido que se assemelha estruturalmente com o verdadeiro Si derretido.

Usando o potencial MEAM para o silício, os resultados para a coexistência de fases do silício forneceram valores de $T_m = 1291K \pm 10K$, 23,3% abaixo do ponto de derretimento experimental. Esse resultado embora distante do valor experimental, está na mesma faixa do valor encontrado pelos criadores desse potencial [31] (1250 K). O modelo MEAM prevê com precisão energias de formação e geometrias intersticiais complexas, porém falla em uma variedade de casos como a criação de um líquido muito denso e na descrição de várias fases cristalinas, prejudicando assim sua precisão em determinar a temperatura de fusão.

Ainda estudando o silício porém aplicando o potencial EDIP, notamos que não houve grandes variações dos valores das temperaturas encontradas, em torno de $T_m = 1536 \pm 10K$, 8,7% abaixo da temperatura experimental. O modelo EDIP é capaz de simular várias fases de *bulk* e defeitos de estruturas, além de representar as fases líquida e amorfa, sendo a estrutura amorfa resultante muito realista. Por esta razão, este modelo é capaz de representar o processo de transição sólido-líquido com boa qualidade.

Para concluir as simulações de coexistência de duas fases estudamos o NaCl. Encontramos valores em torno de $T_m = 1040K \pm 10K$, 1,3% abaixo da temperatura experimental (1054 K). Além de estarem bem próximos do valor experimental eles também são relativamente confiáveis e em congruência com o encontrado por Qi *et. al* [83] (1064 K). O sucesso na reprodução dos resultados é devido ao modelo de BMH representar muito bem as ligações químicas entre os íons devido as forças de dipolo-dipolo e dipolo-quadrupolo existentes tanto na fase sólida quanto na líquida dos alcalinos halogênios.

Na Figura 7.2 temos os perfis de densidades. A linha preta representa a configuração antes do sólido trocar energia com o líquido, e a linha vermelha representa a configuração quando a interface sólido-líquido para de se mover, atingindo assim o equilíbrio estável após todo o sistema ser colocado numa mesma temperatura de coexistência.

Para uma visão geral das simulações, na Figura 7.3 mostramos, para cada material, os *snapshots* de dois momentos das simulações: antes do sistema interagir e após alcançar o equilíbrio estável na temperatura de coexistência. Comparando as imagens vemos que a interface sólido-líquido estão praticamente no mesmo ponto, ou seja, embora durante o processo a interface tenha se deslocado devido troca de energia entre as fases, ao alcançar o equilíbrio o sistema se manteve na sua proporção original, coexistindo de forma estável.

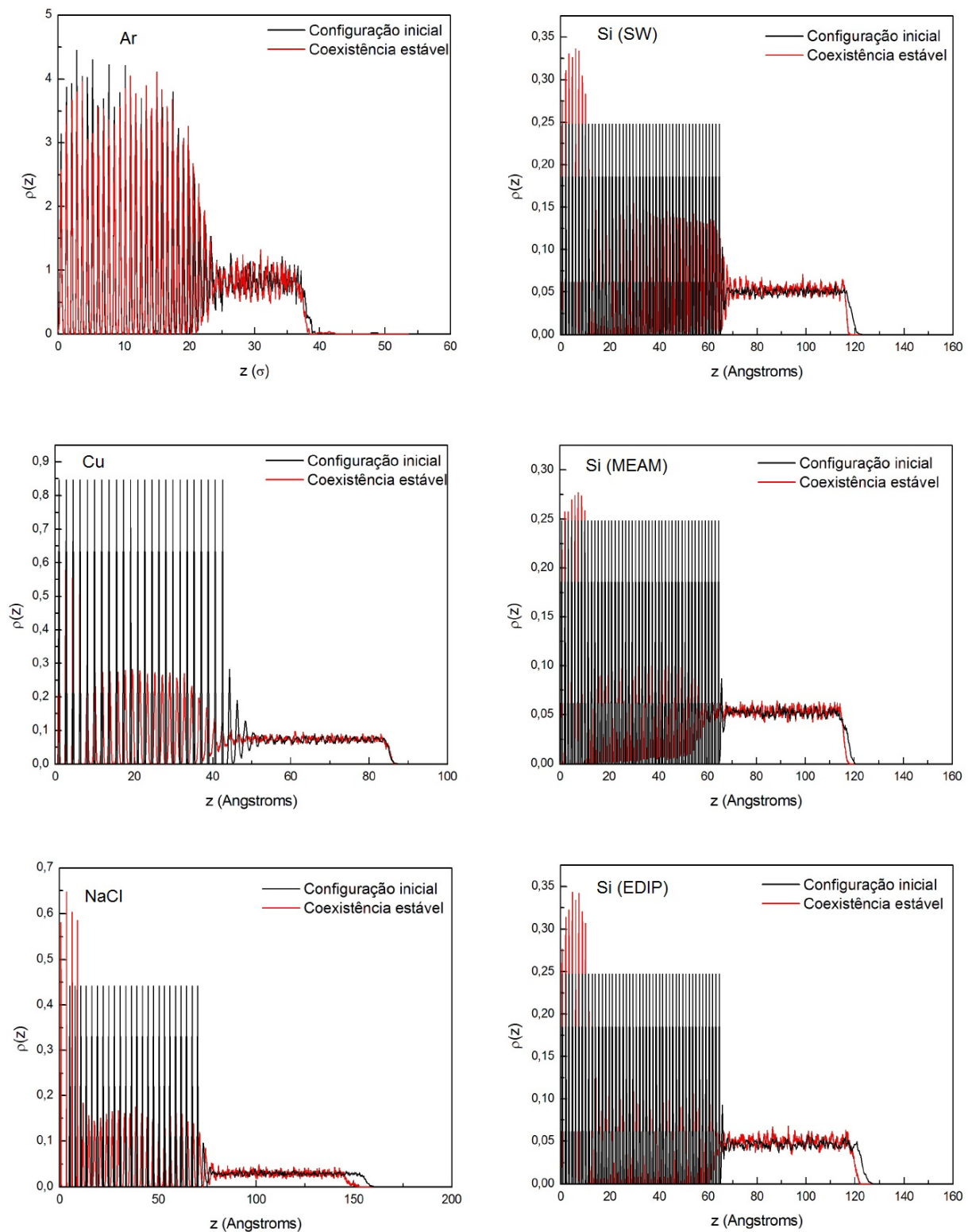


Figura 7.2: Perfis de densidades para as coexistências entre as fases. As linhas pretas representam as configurações sólidos-líquidos antes de interagirem e a linha vermelha as coexistências em equilíbrios termodinâmicos.

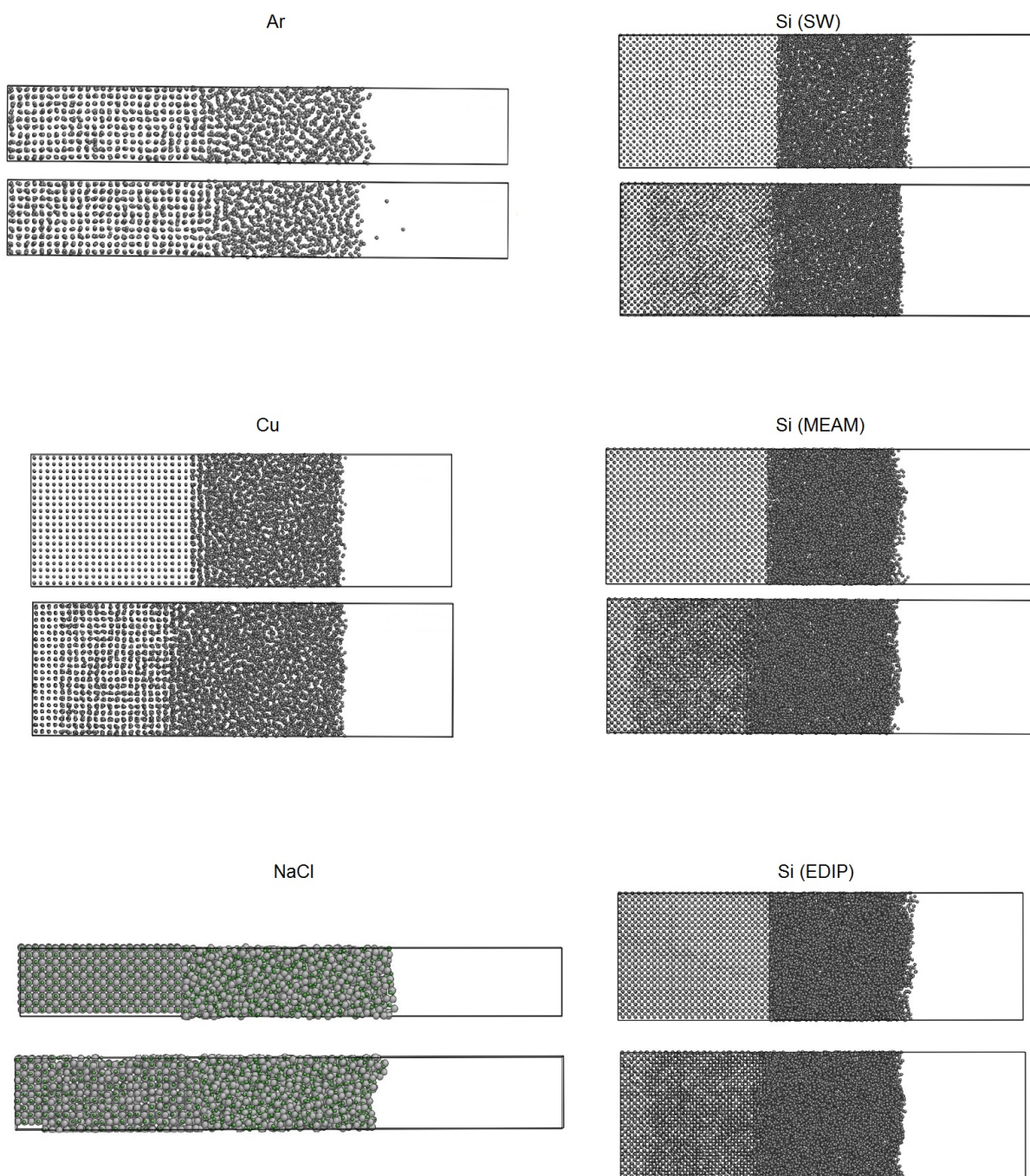


Figura 7.3: *Snapshots* das simulações de coexistência entre as fases.

7.2 Fusão Mecânica do *Bulk* e Método da Histerese

Foram realizadas várias simulações com diferentes números de partículas (diferentes quantidades de células unitárias), o tempo total das simulações foram de 10^6 passos de tempo, sendo 5×10^5 no processo de aquecimento e 5×10^5 passos no processo reverso de resfriamento. Esse valor foi escolhido porque se o aquecimento for muito rápido, o termostato não tem tempo suficiente para deixar o sistema em equilíbrio e assim acaba alterando os resultados. Por outro lado, se for muito lento o sistema não evolui como esperado, assim por tentavia, esse foi o valor que apresentou melhores resultados. Os resultados são apresentado na Tabela 7.2. Os valores de T_+ são as temperaturas de fusão mecânica (superaquecimento), T_- são os valores das temperaturas de solidificação dos líquidos resfriados (super-resfriamento) e T_{mh} são as temperaturas de derretimento calculados pelo método da histerese.

Para o argônio, as temperaturas encontradas de T_+ apresentam valores constantes. Esse fato é resultado direto da influência do tipo de potencial utilizado, no caso, o potencial de Lennard-Jones. Esse potencial descreve muito bem o comportamento do material em ambos os estados, sólido e líquido. Por essa razão, as temperaturas de derretimentos apresentam comportamentos bem definidos. Por essa mesma razão, os valores de T_- também apresentam poucos flutuações. A nossa temperatura encontrada de $T_+^* = 0,818 \pm 0,005$ está em perfeita concordância com a citada na literatura [65, 79, 80].

Para o cobre, as temperaturas de T_+ e T_- também apresentam poucas variações com o aumento do número de partículas, pois o potencial escolhido (EAM) representa muito bem o comportamento dos metais. Nossa faixa de temperaturas são de T_+ de $1588 - 1603K \pm 20K$.

O silício descrito pelos potenciais de SW, MEAM e EDIP obtiveram valores de temperaturas de T_+ bem altas em relação ao seu valor experimental. Esse fato é completamente compreensível e era esperado, devido a complexidade da estrutura molecular do silício. No caso do SW, encontramos temperaturas de T_+ entre $2311 - 2420K \pm 20K$, para o MEAM, as temperaturas variam entre $2067 - 2191K \pm 20K$ e para o EDIP elas estão na faixa de $1935 - 2185K \pm 20K$. Esses resultados estão em boa concordância com o encontrado na literatura realizando fusão do *bulk* [26, 32].

Para sistemas simples tais como sistemas Lennard-Jones e metais FCC a temperatura de super-resfriamento (T_-) é igual a temperatura de recristalização [16]. Entretanto, a recristalização de materiais moleculares complexos pelo resfriamento de líquidos é muito difícil de ser obtido através de simulações de DM. Existem vários motivos e um deles é a flexibilidade e tamanho das moléculas, resultando em muitos locais de energia mínima no qual o sistema pode ser preso quando o sistema é resfriado. Tem sido observado para alguns materiais, assim como o silício, que a solidificação do sistema leva a uma transição

Tabela 7.2: Fusão mecânica do *bulk* para diferentes números de partículas.

| Material | Part. | Cél. Unit. | T_+ | T_- | T_{mh} |
|-----------------|-------|--------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| <i>Ar</i> | 500 | $5 \times 5 \times 5$ | $0,818^* \pm 0,005$ | $0,384^* \pm 0,005$ | $0,641^* \pm 0,005$ |
| | 1372 | $7 \times 7 \times 7$ | $0,818^* \pm 0,005$ | $0,384^* \pm 0,005$ | $0,641^* \pm 0,005$ |
| | 4000 | $10 \times 10 \times 10$ | $0,818^* \pm 0,005$ | $0,391^* \pm 0,005$ | $0,643^* \pm 0,005$ |
| | 10976 | $14 \times 14 \times 14$ | $0,818^* \pm 0,005$ | $0,391^* \pm 0,005$ | $0,643^* \pm 0,005$ |
| | 42592 | $22 \times 22 \times 22$ | $0,818^* \pm 0,005$ | $0,393^* \pm 0,005$ | $0,644^* \pm 0,005$ |
| | 70304 | $26 \times 26 \times 26$ | $0,818^* \pm 0,005$ | $0,395^* \pm 0,005$ | $0,645^* \pm 0,005$ |
| <i>Cu</i> | 500 | $5 \times 5 \times 5$ | $1588 \pm 20K$ | $809 \pm 20K$ | $1263 \pm 30K$ |
| | 1372 | $7 \times 7 \times 7$ | $1601 \pm 20K$ | $815 \pm 20K$ | $1273 \pm 30K$ |
| | 4000 | $10 \times 10 \times 10$ | $1601 \pm 20K$ | $823 \pm 20K$ | $1276 \pm 30K$ |
| | 10976 | $14 \times 14 \times 14$ | $1603 \pm 20K$ | $821 \pm 20K$ | $1276 \pm 30K$ |
| | 42592 | $22 \times 22 \times 22$ | $1604 \pm 20K$ | $823 \pm 20K$ | $1278 \pm 30K$ |
| | 70304 | $26 \times 26 \times 26$ | $1604 \pm 20K$ | $962 \pm 20K$ | $1323 \pm 30K$ |
| <i>Si(SW)</i> | 512 | $5 \times 5 \times 5$ | $2311 \pm 20K$ | $827 \pm 20K$ | $1755 \pm 30K$ |
| | 1728 | $7 \times 7 \times 7$ | $2330 \pm 20K$ | $835 \pm 20K$ | $1770 \pm 30K$ |
| | 8000 | $10 \times 10 \times 10$ | $2419 \pm 20K$ | $842 \pm 20K$ | $1833 \pm 30K$ |
| | 27000 | $14 \times 14 \times 14$ | $2419 \pm 20K$ | $856 \pm 20K$ | $1836 \pm 30K$ |
| | 46656 | $22 \times 22 \times 22$ | $2420 \pm 20K$ | $867 \pm 20K$ | $1838 \pm 30K$ |
| | 85184 | $26 \times 26 \times 26$ | $2420 \pm 20K$ | $873 \pm 20K$ | $1839 \pm 30K$ |
| <i>Si(MEAM)</i> | 512 | $5 \times 5 \times 5$ | $2067 \pm 20K$ | $654 \pm 20K$ | $1558 \pm 30K$ |
| | 1728 | $7 \times 7 \times 7$ | $2129 \pm 20K$ | $690 \pm 20K$ | $1606 \pm 30K$ |
| | 8000 | $10 \times 10 \times 10$ | $2169 \pm 20K$ | $758 \pm 20K$ | $1644 \pm 30K$ |
| | 27000 | $14 \times 14 \times 14$ | $2174 \pm 20K$ | $763 \pm 20K$ | $1649 \pm 30K$ |
| | 46656 | $22 \times 22 \times 22$ | $2180 \pm 20K$ | $769 \pm 20K$ | $1654 \pm 30K$ |
| | 85184 | $26 \times 26 \times 26$ | $2191 \pm 20K$ | $780 \pm 20K$ | $1663 \pm 30K$ |
| <i>Si(EDIP)</i> | 512 | $5 \times 5 \times 5$ | $1928 \pm 20K$ | $1015 \pm 20K$ | $1544 \pm 30K$ |
| | 1728 | $7 \times 7 \times 7$ | $2038 \pm 20K$ | $1032 \pm 20K$ | $1619 \pm 30K$ |
| | 8000 | $10 \times 10 \times 10$ | $2100 \pm 20K$ | $1036 \pm 20K$ | $1661 \pm 30K$ |
| | 27000 | $14 \times 14 \times 14$ | $2153 \pm 20K$ | $1054 \pm 20K$ | $1700 \pm 30K$ |
| | 46656 | $22 \times 22 \times 22$ | $2173 \pm 20K$ | $1071 \pm 20K$ | $1718 \pm 30K$ |
| | 85184 | $26 \times 26 \times 26$ | $2185 \pm 20K$ | $1082 \pm 20K$ | $1729 \pm 30K$ |
| <i>NaCl</i> | 512 | $5 \times 5 \times 5$ | $1253 \pm 20K$ | $621 \pm 20K$ | $991 \pm 30K$ |
| | 1728 | $7 \times 7 \times 7$ | $1274 \pm 20K$ | $634 \pm 20K$ | $1009 \pm 30K$ |
| | 8000 | $10 \times 10 \times 10$ | $1320 \pm 20K$ | $639 \pm 20K$ | $1040 \pm 30K$ |
| | 27000 | $14 \times 14 \times 14$ | $1308 \pm 20K$ | $647 \pm 20K$ | $1035 \pm 30K$ |
| | 46656 | $22 \times 22 \times 22$ | $1318 \pm 20K$ | $653 \pm 20K$ | $1043 \pm 30K$ |
| | 85184 | $26 \times 26 \times 26$ | $1330 \pm 20K$ | $715 \pm 20K$ | $1069 \pm 30K$ |

vítrea (T_g) do líquido para um sólido amorfo. Embora a relação entre T_- e T_g permaneça incerta [84, 85, 86], a validade teórica de se usar T_g no método da histerese, como um modo empírico, para calcular T_{mh} foi concretizada com uma certa precisão.

No cloreto de sódio suas temperaturas se mantiveram em torno de um faixa com pequena flutuações e T_+ estão entre $1253 - 1330K \pm 20K$ e em boa concordância com os resultados da literatura [83]. Os resultados mostram que o potencial de BMH usado para o NaCl apresenta uma excelente precisão na descrição de materiais iônicos.

Os valores de T_+ encontrados para todos os materiais estudados estão bem acima das temperaturas de coexistência sólido-líquido. As razões do superaquecimento na simulação são: (i) o cristal é ideal, sem defeitos, superfícies nem interfaces; (ii) a influência do potencial. Desta forma, jamais podemos tomar os valores de T_+ como valores reais de fusões independentemente do tipo de materia estudado.

Existem vários fatores que influenciam diretamente nos valores de T_- tais como: (i) a taxa de crescimento da nucleação; (ii) taxa de resfriamento; (iii) fatores termodinâmicos e cinéticos, tal como a difusão.

O método da histerese forneceu resultados fantásticos e extremamente próximos das temperaturas experimentais. Isso reafirma o fato de que o potencial interfere diretamente no comportamento do material durante as transições de fase. Da equação 5.9, podemos calcular o erro de $T_{mh}(\Delta T_{mh})$, sendo

$$\Delta T_{mh} = \left\{ \left[\left(1 - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T_-}{T_+}} \right) \Delta T_+ \right]^2 + \left[\left(1 - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T_+}{T_-}} \right) \Delta T_- \right]^2 \right\}^{1/2}. \quad (7.1)$$

Verificamos que, em geral, $T_+ \approx 1,25T_{mh}$ e $T_- \approx 0,35T_{mh}$, então $\Delta T_{mh} \cong 30K$.

As curvas das entalpias como função das temperaturas dão um “salto” no ponto de transição de fase. Os valores de T_+ e T_- da Tabela 7.2 foram obtidas nesses pontos. Na Figura 7.4 mostramos os gráficos das entalpias pelo número de partículas como função da temperatura. As setas apontam para os pontos de superaquecimento T_+ e de super-resfriamento T_- .

No Ar, Cu e no NaCl, observamos que a entalpia da curva do sólido formado pelo líquido resfriado volta na proximidade do curva do sólido cristalino inicial. Temos assim uma indicação de que a estrutura inicial do cristal foi obtida novamente no processo de recristalização. Já para o Si, nos três potenciais estudados tivemos uma transição vítrea ao resfriarmos o líquido, formando assim um sólido amorfo.

Devido a restrições impostas pelas condições periódicas de contorno e das taxas de resfriamento, as estruturas resultantes dos líquidos resfriados de Ar, Cu e NaCl contém falhas de empilhamento (partículas fora da estrutura idealizada) e outros defeitos como vacâncias formadas durante o subsequente crescimento. Então, o sólido formado do líquido

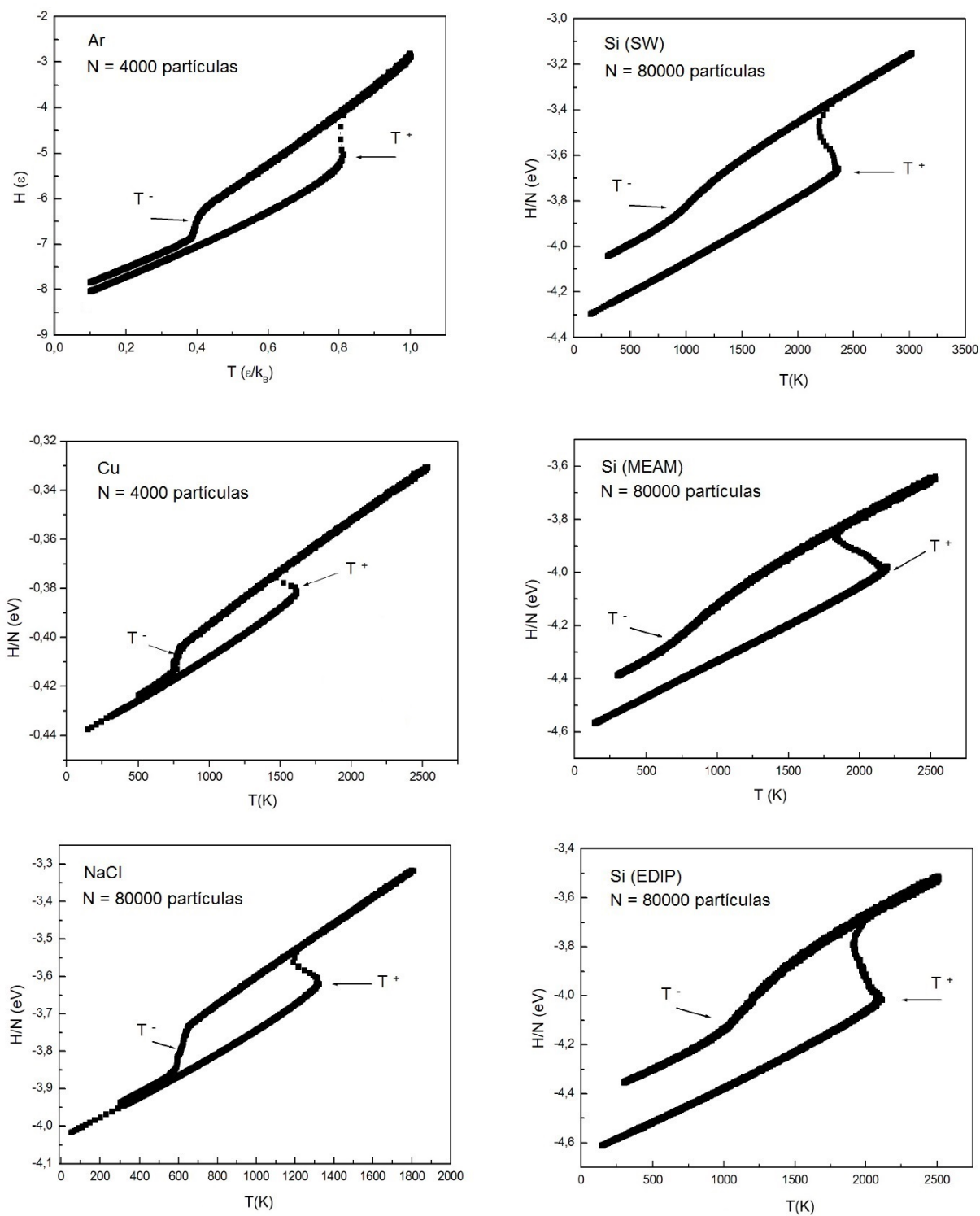
super-resfriado possui uma entalpia maior do que o seu sólido cristalino antes de ser derretido (Figura 7.4). Pela mesma razão, era de se supor que a entalpia de formação para a recristalização (ΔH_c^-) próxima de T_- fosse menor que aquela para o derretimento (ΔH_c^+) próxima de T_+ .

Porém, o modelo de superaquecimento/super-resfriamento é baseado na consideração de que a nucleação de fases filhas domina o crescimento para os sistemas estudados. Desde que o sólido nucleado recupera em grande parte sua estrutura inicial, no caso do Ar, Cu e do NaCl, tornou-se difícil a formação de defeitos dentro deles. Então é razoável supor que a entalpia de formação é a mesma para ambas as nucleações sólido e líquido (isto é, ΔH_m). Como consequência, a energia adimensional de barreira β é a mesma para o derretimento e a cristalização (equação 5.7). Esta suposição é também suportada pela precisão do método da histerese que usa a mesma entalpia de formação (ΔH_m) para o sistema fundido e o sólido. Temos assim valores de T_{mh} derivados da equação 5.9 concordando com os encontrados pela coexistência de fases. Para o argônio, as temperaturas de histerese estão, em média 2,8% abaixo das temperaturas de coexistência, para o cobre em média 3,4% abaixo e no caso do cloreto de sódio, em média 0,8% abaixo.

No caso do silício, as entalpias (ΔH_c^-) são notavelmente menores que as entalpias (ΔH_c^+), o motivo é justamente o fato de que esse material não solidifica em uma estrutura cristalina, mas realiza uma transição vítrea. Comparando as temperaturas de histerese com as temperaturas de coexistência temos, para o potencial de SW 8,4% acima em média, para o potencial MEAM em média 26,8% acima e no caso do potencial EDIP, em média 8,9% acima. Vemos que para os potenciais de SW e EDIP conseguimos ainda uma boa resposta entre esses métodos, uma vez que esses potenciais representam muito bem o silício amorfo e líquido. Em contrapartida, o potencial MEAM por não descrever o silício líquido com exatidão, apresenta grande discrepância entre as temperaturas de fusão calculadas pelo método da histerese e da coexistência entre fases.

Na Figura 7.5 temos a variação do volume pelo volume inicial em relação a temperatura. Vemos que o Ar, o Cu e o NaCl possuem um comportamento de expansão do volume nesse processo de transição sólido-líquido acompanhado de uma compressão no processo inverso. Em contraste aos materiais estudados anteriormente, o Si usando os potenciais de SW e MEAM encolheram quando foram derretidos e expandiram quando foram resfriados, como era esperado. Mas ao usarmos o potencial EDIP o volume expandiu ao ser derretido. O que determina o comportamento dos resultados de uma simulação é como o potencial para o sistema estudado foi criado, ou seja, o modelo EDIP não é capaz de reproduzir o comportamento do Si em se contrair ao ser derretido.

Para todas as demais fusões de *bulk* com diferentes números de partículas apresentadas na Tabela 7.2, suas curvas de entalpia e volume são semelhantes, por esse motivo foram

Figura 7.4: Histerese da temperatura em relação a entalpia para as fusões dos *bulks*.

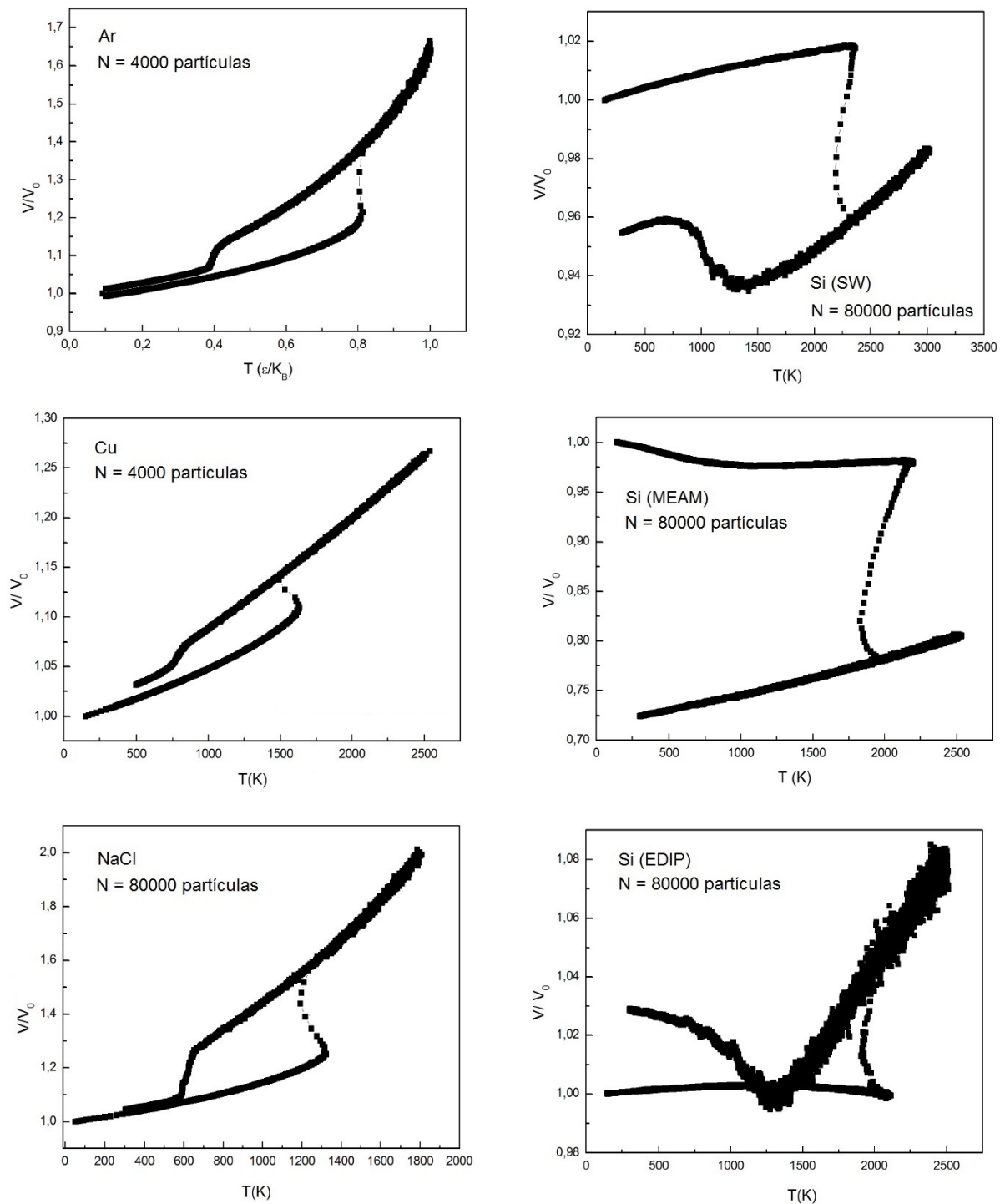
omitidas.

Em seguida, queremos saber como se encontra a estrutura desses materiais nas regiões de transição. Para esse fim, analisamos as funções de distribuição radial, $g(r)$ e o número de coordenação, $C(r)$.

Na Figura 7.6 temos a comparação entre os $g(r)$ e do $C(r)$ do cristal inicial antes de ser derretido (linha preta) e o cristal obtido do líquido resfriado (linha vermelha) para o Ar, o Cu e o NaCl. Observamos uma estrutura semelhante ao que tínhamos antes das fusões, onde os picos dos cristais recristalizados correspondem aos picos dos cristais iniciais. Porém, observamos diferenças nas formas das curvas. A explicação para isso é consequência das nucleações dos líquidos resfriados, os quais recristalizavam em orientações diferentes das configurações iniciais. Na mesma figura comparamos os *snapshots* dos sólidos iniciais com os sólidos recristalizados e vemos alterações nas orientações das redes recristalizadas em relação às redes cristalinas originais, isso explica a diferença entre os picos dos $g(r)$ e a pequena deformação entre o $C(r)$.

Experimentalmente, o Si amorfo é conhecido por formar estruturas tetraédrica aleatoriamente distribuídas, com desordem em longo alcance e uma ordem de curto alcance semelhante ao do cristal [87]. Modelos empíricos de líquidos normalmente transformam-se em fases vítreas após resfriamento, caracterizado por uma estrutura líquido congelada. Os potenciais de SW e EDIP foram originalmente criados para representarem o Si na sua forma líquida. Por este motivo, quando resfriamos os líquidos até suas solidificações estes não recristalizam nem recuperam as configurações de suas redes iniciais, mas reproduzem um sólido vítreo como esperado.

Podemos demonstrar mais claramente esse comportamento do Si analisando os $g(r)$ e os $C(r)$ dos sólidos cristalinos iniciais e dos sólidos formados após os resfriamentos dos líquidos (Figura 7.7). Vemos uma discrepância entre os picos dos $g(r)$ e uma total perda de ordem dos $C(r)$ dos sólidos resfriados em relação ao dos sólidos iniciais. Para uma maior confirmação podemos também comparar os *snapshots* dos sólidos mostrado na mesma figura, e fica óbvio que os sólidos resfriados não reproduz nenhum tipo de ordenamento a distâncias maiores do que a dos primeiros vizinhos.

Figura 7.5: Temperatura em relação ao volume para as fusões dos *bulks*.

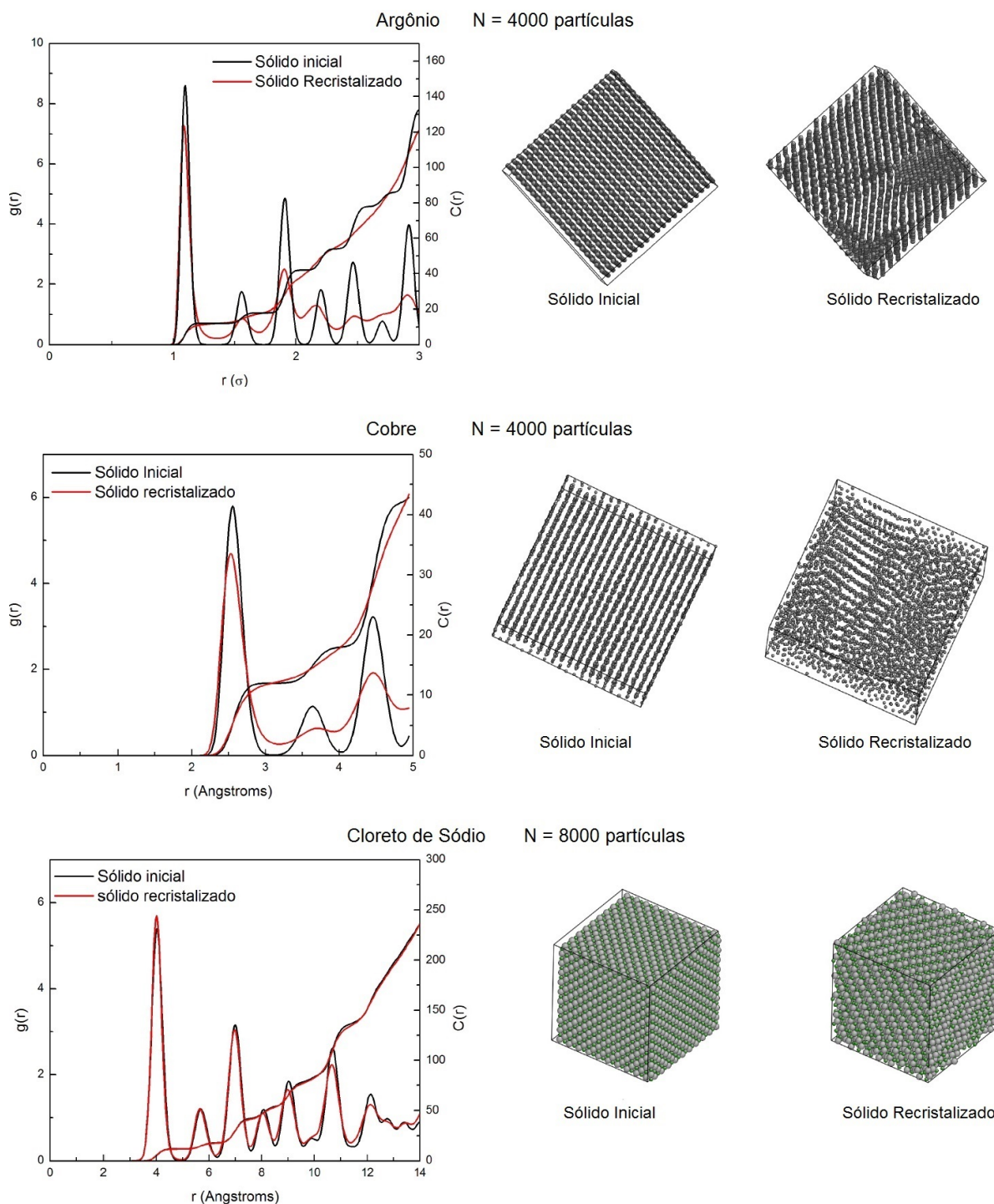


Figura 7.6: Funções de distribuições radiais, $g(r)$, os números de coordenações, $C(r)$ e os snapshots para os sólidos nas fusões dos *bulks*.

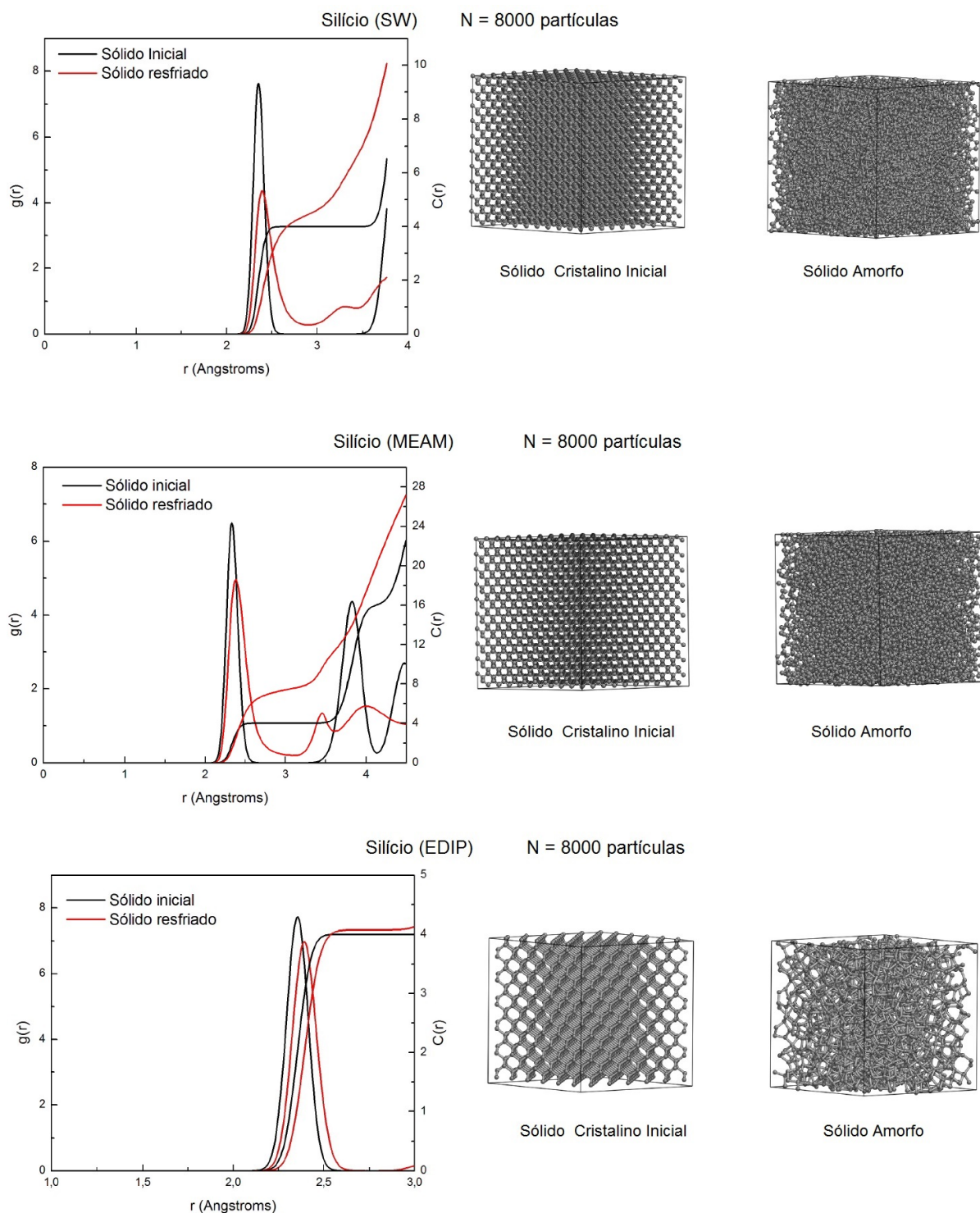


Figura 7.7: Funções de distribuições radiais $g(r)$, números de coordenações $C(r)$ e os *snapshots* para os sólidos nas fusões dos *bulks* do Si em diferentes potenciais.

7.3 Critério de Lindemann

Os gráficos da Figura 7.8 foram feitos usando a equação 5.2. O critério de Lindemann especifica que o derretimento ocorre quando δ_L alcança uma fração crítica do espaçamento da rede, tipicamente aproximadamente $1/8$ [63].

Para simulações do *bulk*, abaixo do ponto T_+ , δ_L aumenta suavemente, uma vez que está relacionada com as vibrações dos átomos ao redor das suas posições de equilíbrio no estado sólido. Nas vizinhanças do ponto T_+ , devido à destruição da estrutura cristalina, a difusão dos átomos leva a mudanças repentinas em δ_L . A fusão homogênea é basicamente induzida pelos átomos defeituosos no *bulk* [88]. Por esta razão, os átomos devem ter DQM suficientemente grande para escapar de suas posições de equilíbrio e invadir os espaços entre seus vizinhos para iniciar a fundição. Para $T > T_+$, δ_L cresce linearmente. Desta forma, em T_+ , ocorre a transformação do material do estado sólido cristalino para líquido.

Os resultados de simulações mostram que o valor crítico de δ_L para sólidos simples FCC ou BCC estão na faixa de 0,1-0,15, relativamente independente dos tipos de substâncias, natureza do potencial de interação, e da estrutura cristalina [89, 90, 91]. Para um sistema FCC Lennard-Jones δ_L é igual a 0,22 [65]. Já para o silício alguns resultados de simulações mostram valores de δ_L iguais a 0,24 [92] e 0,32 [93]. De acordo com a teoria de Lindemann, o parâmetro δ_L tem um valor constante para cada família de cristais. Os resultados experimentais e teóricos para haletos alcalinos estão nas faixas de 0,11-0,18 [94].

O nosso valor crítico para o argônio foi de exatamente $\delta_L = 0,22$. Para o cobre encontramos $\delta_L = 0,18$. Encontramos que o valor crítico para o Si (SW) foi de $\delta_L = 0,29$, para o Si (MEAM) de $\delta_L = 0,23$ e o Si (EDIP) obtemos $\delta_L = 0,21$. Temos então valores congruentes com o esperado para esse material. Por fim, para o cloreto de sódio foi encontrado $\delta_L = 0,16$ usando as ligações Na-Na, resultado este em boa coerência com o citado na literatura.

O derretimento no superaquecimento é uma transição de primeira ordem que resulta de partículas desestabilizadas, o qual são criadas termicamente dentro do cristal de *bulk* devido a simultâneas vibrações locais δ_L . Assim, como mostra a Figura 7.8, em T_+ o critério de Lindemann se mostrou estar fortemente correlacionado com a fusão mecânica do *bulk*.

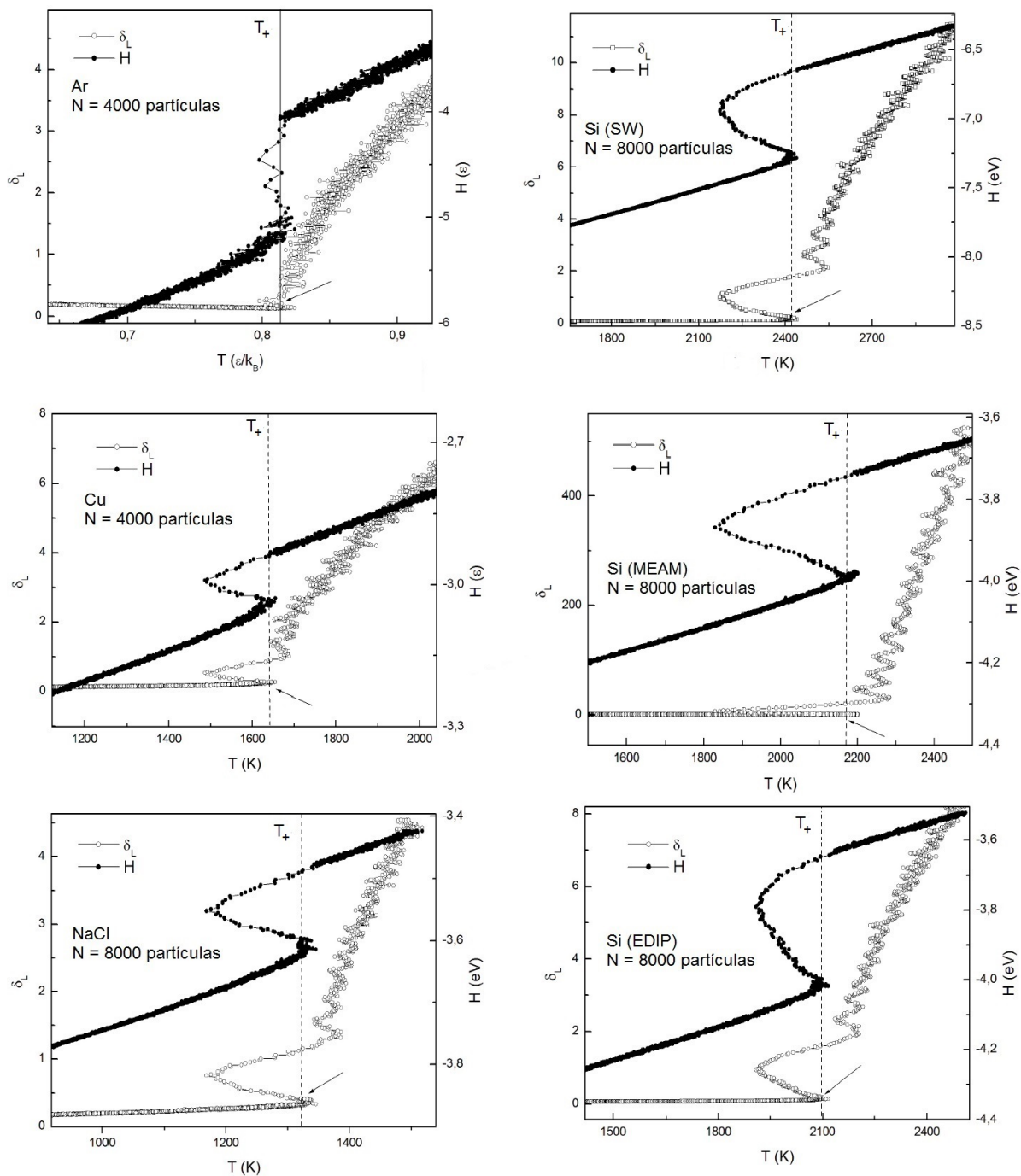


Figura 7.8: As variações dos parâmetros de Lindemann e das entalpias dos *bulks* dos sistemas durante os processos de fusões. A linha do tracejada vertical marca o ponto T_+ e a seta aponta para o valor crítico de Lindemann.

7.4 Fusão com a Inclusão de Superfícies

O próximo procedimento foi realizar a fusão mecânica com a inclusão de superfícies na direção \hat{z} . Os resultados encontrados são apresentados na Tabela 7.3.

Por causa das superfícies, as quais desempenham o papel de regiões defeituosas para o processo de fusão ser heterogêneo, temos assim uma diminuição dos valores das temperaturas de derretimento, apresentando resultados mais próximos das temperaturas de coexistência do que a fusão do *bulk*. As ligações não saturadas, devido a menor necessidade de energia para quebrar as ligações, fizeram com que os átomos na superfície escapassem mais facilmente das posições de equilíbrio.

A fusão heterogêneo começa primeiro nas localidades da camada superficial, enquanto uma fusão homogênea começa um pouco mais tarde em todo o interior, uma vez que requer um grau relativamente maior de aquecimento que aumente a instabilidade local da estrutura cristalina para formação de nucleação homogênea de partículas liquefeitas. Incluir superfícies na simulação aparenta ser uma boa opção para a obtenção de temperaturas de fusão com valores mais realísticos.

Ao analisarmos um pouco melhor a Tabela 7.3 notamos que, ao contrário da fusão do *bulk*, a fusão com superfície não estabiliza seu valores quando o sistema aumenta de tamanho. Para tentar corrigir isso tentamos manter constante a quantidade de células unitárias na direção onde se encontram as superfícies, ou seja, na direção \hat{z} . O resultado é apresentado na Tabela 7.4. Fica claro que as temperaturas de derretimento total do sistema com superfícies são completamente influenciadas pelo número de partículas nessa direção.

Conforme discutido na seção 5.4, a fusão inicia-se na superfície, esse fato é consequência da contribuição dos movimentos anarmônicos dos átomos na superfície que se tornam significantes devido ao aquecimento adicional. A partir de uma certa temperatura a superfície começa a derreter antes do núcleo do material, esse efeito causa uma “avalanche” de derretimento do material, diminuindo a temperatura de fusão.

Afirmamos assim que, o tamanho do material na direção da superfície é um fator de extrema importância nas simulações para a obtenção de bons resultados. O motivo para essa afirmação é devido ao fato da fusão ocorrer primeiro na superfície e esta desencadear uma “avalanche” em direção ao núcleo do material, diminuindo assim a energia necessária para a nucleação de partículas líquidas.

Na Figura 7.9 estão representadas as entalpias dos sistemas como função das temperaturas nos processos de aquecimentos. As setas apontam para os pontos de transições de fase. Para esse método somente foram realizadas as etapas do aquecimentos. Seriamos tentados a aplicar o método da histerese em simulações com superfícies para a obtenção de resultados melhores, porém essa atitude estaria fadada ao fracasso. O motivo para isso

é que o método da histerese trabalha com a teoria da nucleação homogênea, situação essa que não existe ao acrescentarmos superfícies na simulação.

Na Figura 7.10 são representados os perfis de densidades para diferentes temperaturas. Primeiramente temos a configuração inicial vácuo-sólido-vácuo (linha preta), em seguida observamos que todas as superfícies derreteram primeiro enquanto o interior do material permanecia sólido (linha vermelha). E, por fim, ao aquecermos mais o material ocorreu o derretimento de todo o sistema (linha verde).

A teoria do derretimento da superfície sugere a formação de uma camada de partículas *quase-líquidas* em uma temperatura abaixo do ponto de derretimento do *bulk*. Com o aumento da temperatura, essa camada gradualmente engrossa e leva eventualmente ao derretimento de todo o material. A temperatura do *bulk* pode ser então definida como uma temperatura na qual o engrossamento da camada diverge para o infinito. O tamanho da camada da superfície influencia na avalanche de derretimento. Se a quantidade de células unitárias (consequentemente também o número de partículas) nessa direção for muito grande, a distância entre a camada superficial e o núcleo do material também aumenta, fazendo com que a simulação como um todo se comporte como se fosse um *bulk* de condições periódicas também nessa direção. Isso explica o fato das temperaturas de derretimentos aumentarem com o aumento do número de partículas.

As afirmações da formação de uma camada líquida na superfície do material e a avalanche de derretimento em direção ao núcleo do material podem ser melhores comprovadas observando os *snapshots* da simulação para as correspondentes temperaturas dos momentos descritos anteriormente (Figura 7.11).

Tabela 7.3: Fusão com a inclusão de superfícies para diferentes números de partículas.

| Material | Partículas | Células Unitárias | $T_{sup}(K)$ |
|-----------------|------------|--------------------------|--------------------|
| <i>Ar</i> | 500 | $5 \times 5 \times 5$ | $0,656 \pm 0,05^*$ |
| | 1372 | $7 \times 7 \times 7$ | $0,679 \pm 0,05^*$ |
| | 4000 | $10 \times 10 \times 10$ | $0,718 \pm 0,05^*$ |
| | 10976 | $14 \times 14 \times 14$ | $0,748 \pm 0,05^*$ |
| | 42592 | $22 \times 22 \times 22$ | $0,772 \pm 0,05^*$ |
| | 70304 | $26 \times 26 \times 26$ | $0,781 \pm 0,05^*$ |
| <i>Cu</i> | 500 | $5 \times 5 \times 5$ | $1314 \pm 20K$ |
| | 1372 | $7 \times 7 \times 7$ | $1316 \pm 20K$ |
| | 4000 | $10 \times 10 \times 10$ | $1367 \pm 20K$ |
| | 10976 | $14 \times 14 \times 14$ | $1381 \pm 20K$ |
| | 42592 | $22 \times 22 \times 22$ | $1449 \pm 20K$ |
| | 70304 | $26 \times 26 \times 26$ | $1456 \pm 20K$ |
| <i>Si(SW)</i> | 512 | $5 \times 5 \times 5$ | $1792 \pm 20K$ |
| | 1728 | $7 \times 7 \times 7$ | $1849 \pm 20K$ |
| | 8000 | $10 \times 10 \times 10$ | $1917 \pm 20K$ |
| | 27000 | $14 \times 14 \times 14$ | $1998 \pm 20K$ |
| | 46656 | $22 \times 22 \times 22$ | $2027 \pm 20K$ |
| | 85184 | $26 \times 26 \times 26$ | $2062 \pm 20K$ |
| <i>Si(MEAM)</i> | 512 | $5 \times 5 \times 5$ | $1528 \pm 20K$ |
| | 1728 | $7 \times 7 \times 7$ | $1596 \pm 20K$ |
| | 8000 | $10 \times 10 \times 10$ | $1611 \pm 20K$ |
| | 27000 | $14 \times 14 \times 14$ | $1659 \pm 20K$ |
| | 46656 | $22 \times 22 \times 22$ | $1682 \pm 20K$ |
| | 85184 | $26 \times 26 \times 26$ | $1715 \pm 20K$ |
| <i>Si(EDIP)</i> | 512 | $5 \times 5 \times 5$ | $1538 \pm 20K$ |
| | 1728 | $7 \times 7 \times 7$ | $1601 \pm 20K$ |
| | 8000 | $10 \times 10 \times 10$ | $1716 \pm 20K$ |
| | 27000 | $14 \times 14 \times 14$ | $1816 \pm 20K$ |
| | 46656 | $22 \times 22 \times 22$ | $1853 \pm 20K$ |
| | 85184 | $26 \times 26 \times 26$ | $1897 \pm 20K$ |
| <i>NaCl</i> | 512 | $5 \times 5 \times 5$ | $1185 \pm 20K$ |
| | 1728 | $7 \times 7 \times 7$ | $1193 \pm 20K$ |
| | 8000 | $10 \times 10 \times 10$ | $1215 \pm 20K$ |
| | 27000 | $14 \times 14 \times 14$ | $1248 \pm 20K$ |
| | 46656 | $22 \times 22 \times 22$ | $1266 \pm 20K$ |
| | 85184 | $26 \times 26 \times 26$ | $1267 \pm 20K$ |

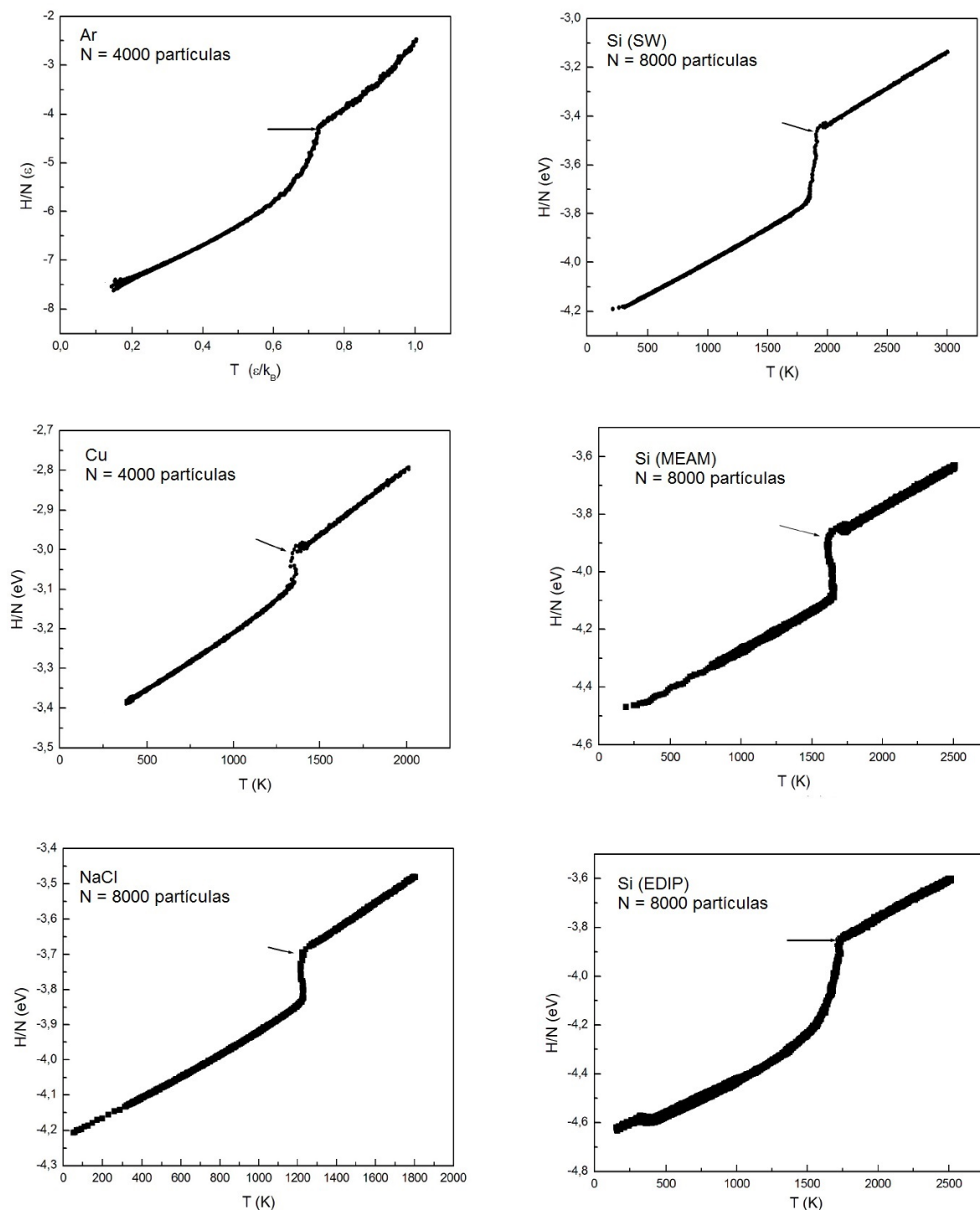


Figura 7.9: Entalpia pelo número de partículas como função da temperatura para as fusões com a inclusão de superfícies.

Tabela 7.4: Fusão com a inclusão de superfícies com quantidades constantes de células unitárias na direção \hat{z} .

| Material | Partículas | Células unitárias | $T_{sup}(K)$ |
|-----------------|------------|--------------------------|--------------------|
| <i>Ar</i> | 4000 | $10 \times 10 \times 10$ | $0,718 \pm 0,05^*$ |
| | 19360 | $22 \times 22 \times 10$ | $0,726 \pm 0,05^*$ |
| | 36000 | $30 \times 30 \times 10$ | $0,726 \pm 0,05^*$ |
| | 64000 | $40 \times 40 \times 10$ | $0,728 \pm 0,05^*$ |
| <i>Cu</i> | 4000 | $10 \times 10 \times 10$ | $1367 \pm 20K$ |
| | 19360 | $22 \times 22 \times 10$ | $1358 \pm 20K$ |
| | 36000 | $30 \times 30 \times 10$ | $1366 \pm 20K$ |
| | 64000 | $40 \times 40 \times 10$ | $1367 \pm 20K$ |
| <i>Si(SW)</i> | 8000 | $10 \times 10 \times 10$ | $1917 \pm 20K$ |
| | 18000 | $22 \times 22 \times 10$ | $1919 \pm 20K$ |
| | 32800 | $30 \times 30 \times 10$ | $1920 \pm 20K$ |
| | 73800 | $40 \times 40 \times 10$ | $1922 \pm 20K$ |
| <i>Si(MEAM)</i> | 8000 | $10 \times 10 \times 10$ | $1611 \pm 20K$ |
| | 18000 | $22 \times 22 \times 10$ | $1614 \pm 20K$ |
| | 32800 | $30 \times 30 \times 10$ | $1616 \pm 20K$ |
| | 73800 | $40 \times 40 \times 10$ | $1617 \pm 20K$ |
| <i>Si(EDIP)</i> | 8000 | $10 \times 10 \times 10$ | $1716 \pm 20K$ |
| | 18000 | $22 \times 22 \times 10$ | $1733 \pm 20K$ |
| | 32800 | $30 \times 30 \times 10$ | $1733 \pm 20K$ |
| | 73800 | $40 \times 40 \times 10$ | $1733 \pm 20K$ |
| <i>NaCl</i> | 8000 | $10 \times 10 \times 10$ | $1215 \pm 20K$ |
| | 18000 | $22 \times 22 \times 10$ | $1218 \pm 20K$ |
| | 32800 | $30 \times 30 \times 10$ | $1220 \pm 20K$ |
| | 73800 | $40 \times 40 \times 10$ | $1222 \pm 20K$ |

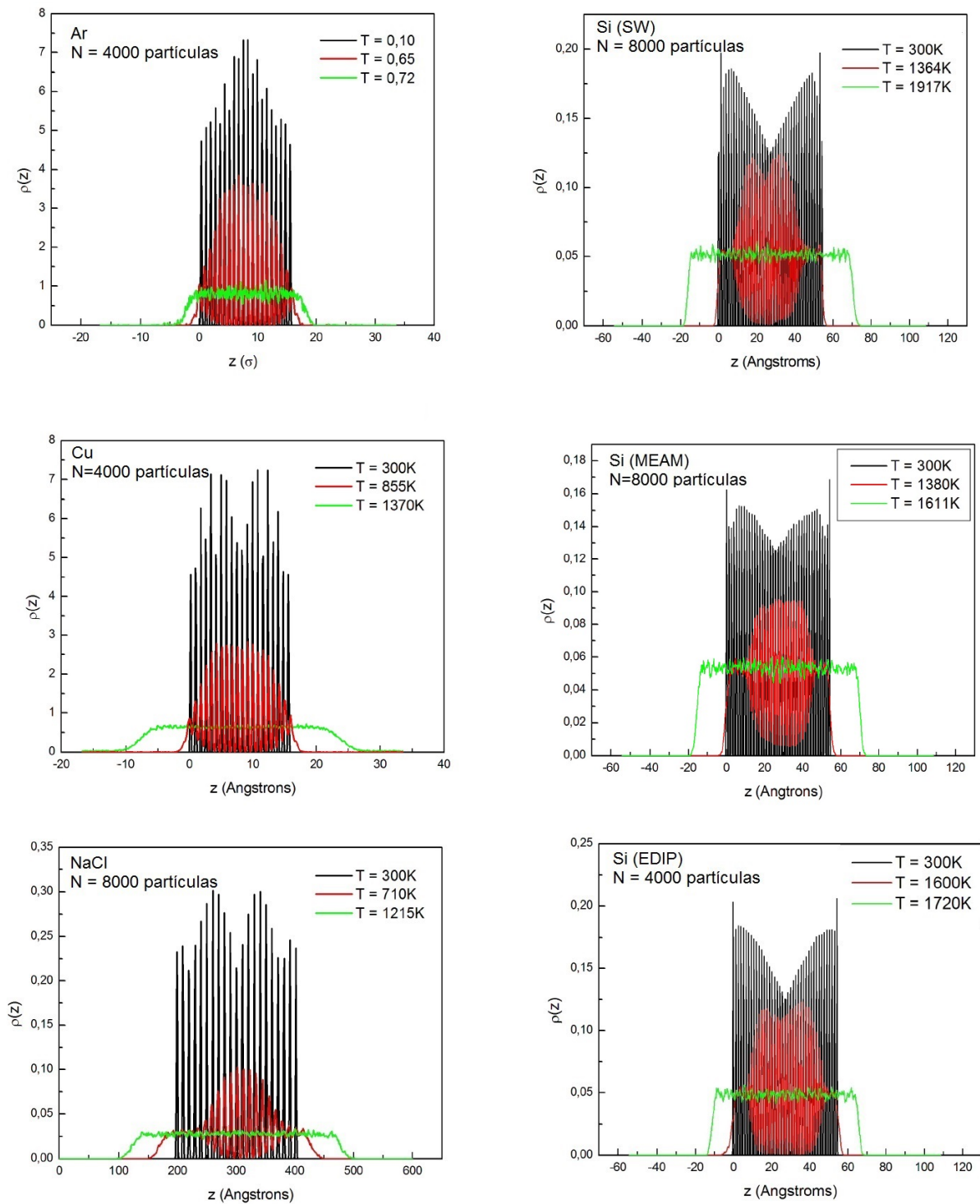


Figura 7.10: Perfis de densidades para as fusões com a inclusão de superfícies.

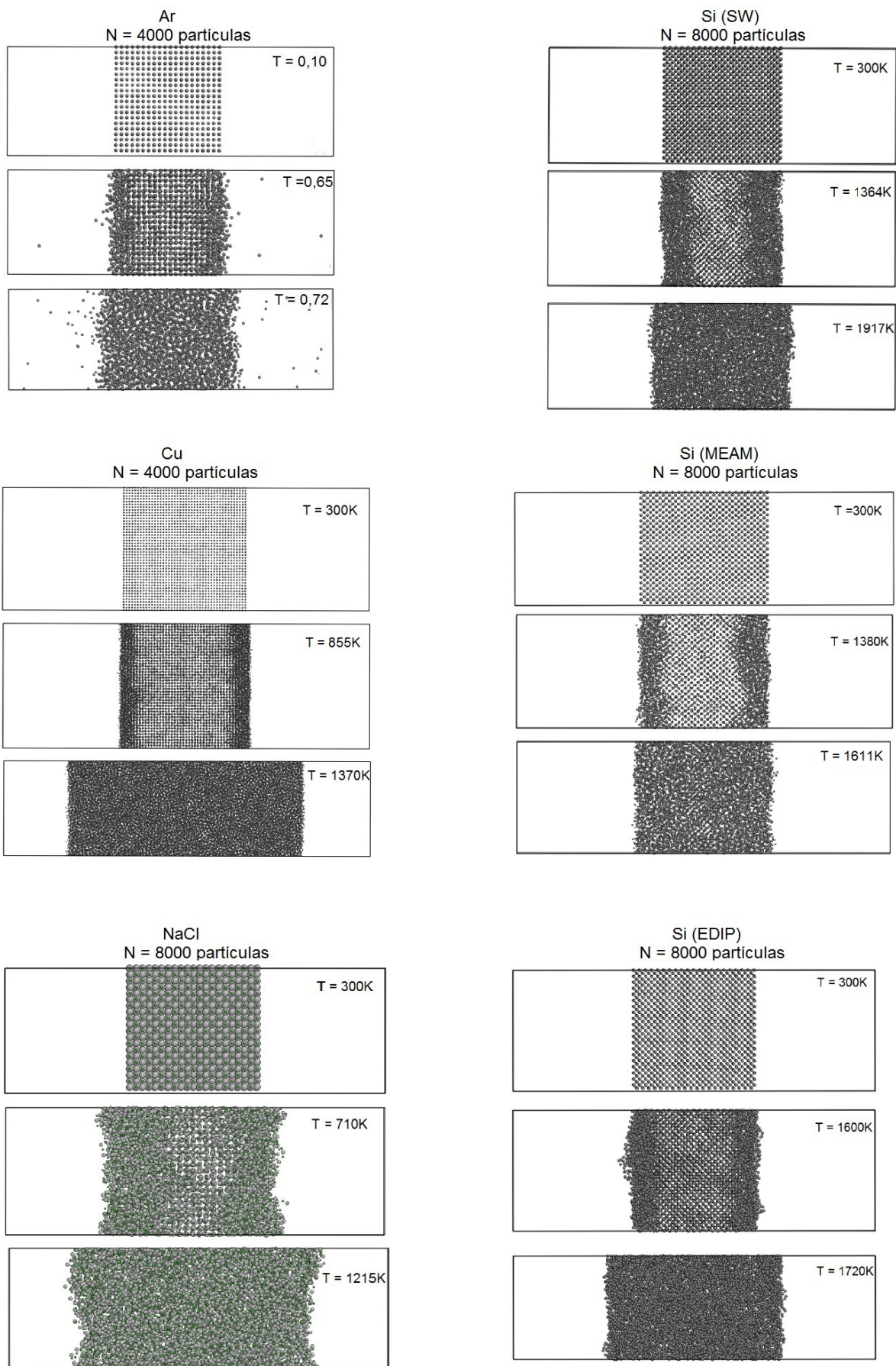


Figura 7.11: Snapshots para as fusões com a inclusão de superfícies.

Capítulo 8

Análises dos Métodos

Nesse momento vamos comparar os nossos resultados encontrados com cada método. A Figura 8.1 mostra os valores dos métodos de fusões estudadas para todos os materiais.

Em um primeiro momento ao compararmos os gráficos dos diferentes materiais (potenciais) notamos um comportamento semelhante. As curvas das fusões dos *bulk* (vermelho) estão sempre distantes e acima das reta das temperaturas experimentais (preta). Logo abaixo temos as curvas das fusões com superfícies (azul). Quando se realiza as fusões com a inclusão de superfícies de tamanhos constantes na direção \hat{z} (roxo), temos valores estáveis e mais próximos da reta experimental.

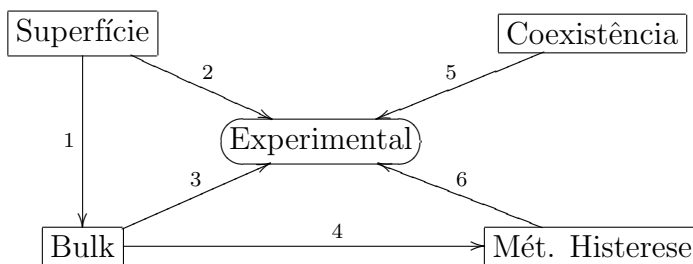
O modo como essas curvas se relacionam confirmaram uma parte da nossa hipótese inicial, ou seja, $T_{Bulk} > T_{Superf} > T_{Coex}$. A explicação para os comportamentos dessas curvas é que as condições periódicas de contorno usadas na fusão mecânica de *bulk* criam um material sem bordas, o qual não corresponde com a realidade. Por esta razão, o método de fusão com superfície apresenta valores melhores. O motivo de termos definido tamanhos constantes das superfícies foi simplesmente para deixar bem evidente a afirmação de que a fusão inicia na superfície e que o tamanho desta influencia no comportamento da fusão.

As curvas das fusões termodinâmicas, ou coexistências de fases (amarelo), e as dos métodos das histereses (verde) não apresentaram posições fixas, ou seja, para algumas situações estavam abaixo e em outras acima da reta experimental. Porém, em quase todos os casos, sempre próximas uma da outra e com valores um pouco mais realísticos. De modo geral conseguimos os resultados esperados para esses métodos, ou seja, $T_{Hist} \approx T_{Coex} \approx T_{Exp}$.

O elo entre T_{Superf} com T_{Coex} e T_{Hist} variou muito entre os casos estudados. Quando fixamos a quantidade de células unitárias na direção da superfície, nossos resultados apresentaram valores bem mais próximos da coexistência e da histere. Em casos especiais como foi o caso do cobre (EAM) e do silício (MEAM), encontramos temperaturas de fusão com superfície mais congruentes com as temperaturas de fusão experimental do que

com a coexistência. A explicação está nos potenciais usados onde ambos descrevem a situação da existência de uma densidade de elétrons livres, o qual permitia uma fluxo melhor de energia (condutividade térmica) deixando que a avalanche de derretimento se propagasse melhor. De um modo geral, as fusões de superfície para $N < 10000$ partículas deram valores em média de 10% do valor de T_{Exp} . A fusão com a inclusão de superfícies demonstrou, em algumas situações, ser também um método muito bom para simular temperaturas de derretimento.

Iremos agora relacionar os métodos entre si e entre a fusão real usando suas definições teóricas. O diagrama abaixo mostra as conexões que existem entre os métodos.



1. A fusão de superfície se relaciona com a do *bulk* pelo fato de que, conforme verificamos através de nossas simulações, ao aumentarmos muito o tamanho do material na direção da superfície, este tende a se comporta como se fosse um *bulk* de condições periódicas.
2. Observações experimentais mostram que a fusão inicia nas superfícies [73, 74].
3. O critério de Lindemann oferece uma modelo teórico para o derretimento. Nossos resultados mostraram que o este critério está ligado diretamente com a fusão do *bulk*. Deste modo, temos um elo entre a simulação da fusão do *bulk* com a fusão experimental.
4. O método da histerese utiliza as temperaturas de superaquecimento e super-resfriamento encontradas na simulações de transição do *bulk*.
5. A simulação de coexistência entre fases reproduz a definição de transição de fase termodinâmica.
6. A transição sólido-líquido é acompanhada por uma relação entre a barreira de energia de Gibbs para a nucleação (β) e as temperatura crítica (θ_c) definida na seção 5.3.

Por outro lado, também temos métodos que não se relacionam teoricamente:

- Superfície e histerese não se relacionam pois a primeira envolve um processo heterogêneo enquanto a outra somente atual em um processo homogêneo.
- Fusão do *bulk* é um processo mecânico de adição de energia e quebra das estruturas cristalinas, já a coexistência entre fases é uma condição termodinâmica de equilíbrio entre heterofases.
- Embora os métodos de fusão com superfícies e coexistência termodinâmica sejam processos heterogêneos, o primeiro realiza nucleação de uma fase filha, o qual não permite a coexistência entre o sólido e o líquido em condições de equilíbrio.
- No método da histerese temos um processo de nucleação criando somente fases homogêneas, enquanto que na coexistência temos heterofases interagindo através do crescimento/decrescimento da interface.

A questão que surge é, o quanto próximo as nossas simulações conseguiram estar das temperaturas de fusões reais. Para isso calculamos as relações entre os nossos resultados com os valores reais das temperaturas de derretimento e montamos a Tabela 8.1. As setas para cima e para baixo significam, respectivamente, valores acima e abaixo das temperaturas reais.

Ao aumentarmos o número de partículas nos aproximamos mais de um material real, porém o tempo computacional aumenta drasticamente. Por outro lado, se o sistema for muito pequeno os resultados tornam-se pouco confiáveis. Assim, chegamos a conclusão que uma quantidade de 10 células unitárias (4000 partículas para uma estrutura FCC e 8000 partículas para uma estrutura de diamante) é uma quantidade a qual proporcionou resultados confiáveis e exigiu menos esforço computacional.

A temperatura T_+ nunca pode ser tomada como valor de transição, porém é mais fácil e rápido realizar uma simulação de transições do *bulk* e, em seguida aplicar o método da histerese do que simular a coexistência entre fases. T_+ sempre apresenta valores, em média, de 28% acima de T_{Exp} .

O método da histerese, em geral, ofereceu resultados em média 10% do valor experimental. Como ponto negativo observamos que esse método é dependente do tamanho do sistema. De um parâmetro geral, os resultados obtidos usando o método da histerese podem ser considerados uma fonte confiável para determinar a temperatura de fusão. A eficiência deste método está diretamente ligado com o potencial escolhido, quanto melhor for a capacidade do potencial em descrever o sistema de estudo, melhor será o desempenho deste.

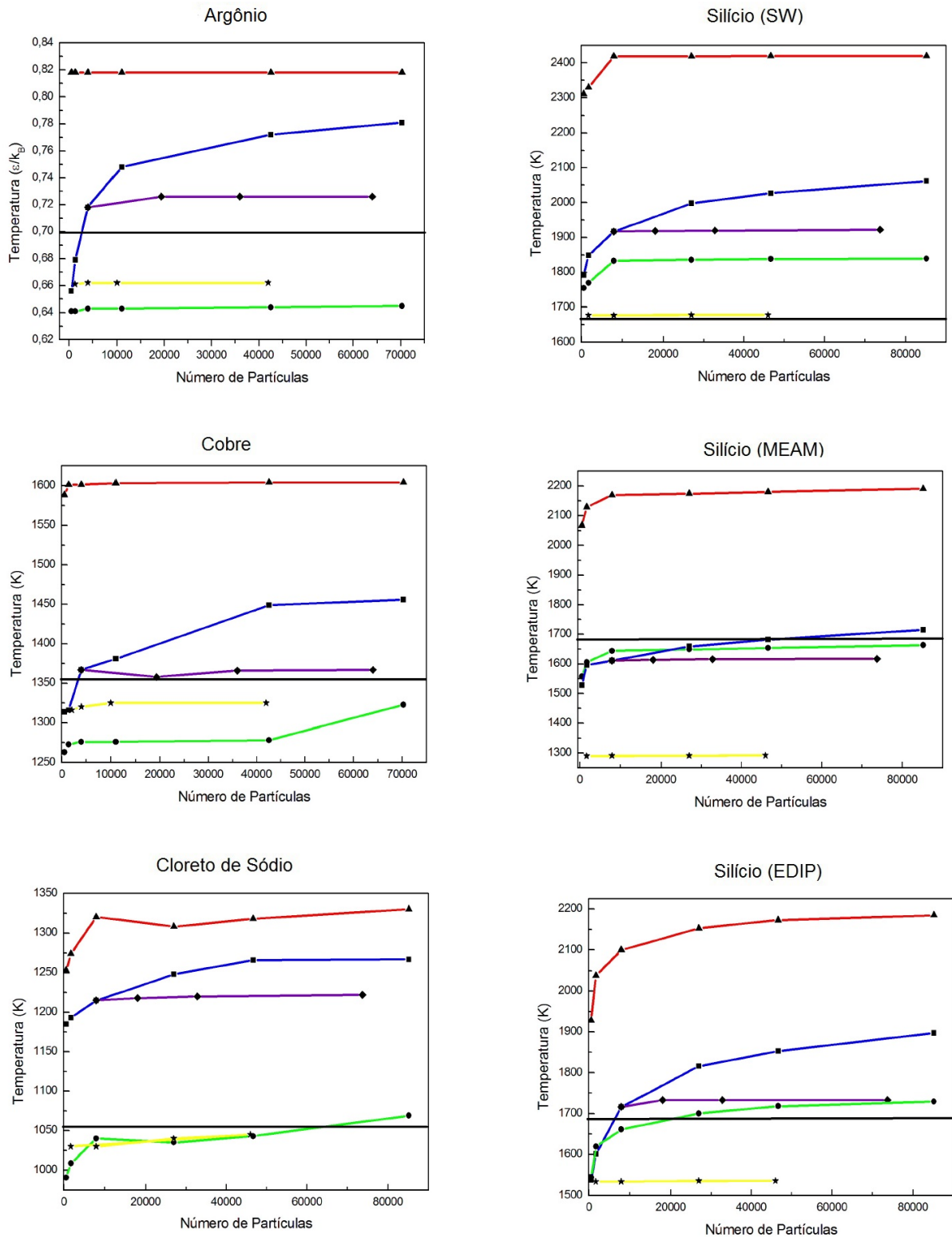


Figura 8.1: Temperaturas de derretimento para as técnicas de fusão mecânica do *bulk* (vermelho), método da histerese (verde), fusão com superfícies (azul), com superfícies de tamanhos constantes na direção \hat{z} (roxo) e coexistência entre as fases (amarelo). A reta preta representa a temperatura de fusão experimental.

Tabela 8.1: Relações entre as temperaturas encontradas nas simulações com as temperaturas experimentais.

| Material | Partículas | Bulk | Superfície | Histerese | Coexistência |
|-----------------|------------|---------|------------|-----------|--------------|
| <i>Ar</i> | 500 | 18,5% ↑ | 5,8% ↓ | 7% ↓ | - |
| | 1372 | 18,5% ↑ | 2,9% ↓ | 7% ↓ | 5,4% ↓ |
| | 4000 | 18,5% ↑ | 2,8% ↓ | 6,8% ↓ | 5,3% ↓ |
| | 10976 | 18,5% ↑ | 7,2% ↑ | 6,8% ↓ | 5,3% ↓ |
| | 42592 | 18,5% ↑ | 11,6% ↑ | 6,7% ↓ | 5,3% ↓ |
| | 70304 | 18,5% ↑ | 13% ↑ | 6,5% ↓ | - |
| <i>Cu</i> | 500 | 17% ↑ | 3,2% ↓ | 6,9% ↓ | - |
| | 1372 | 17,9% ↑ | 3% ↓ | 6% ↓ | 3% ↓ |
| | 4000 | 17,9% ↑ | 0,7% ↑ | 5,9% ↓ | 2,7% ↓ |
| | 10976 | 18,1% ↑ | 1,8% ↑ | 5,9% ↓ | 2,3% ↓ |
| | 42592 | 18,2% ↑ | 6,8% ↑ | 5,8% ↓ | 2,3% ↓ |
| | 70304 | 18,2% ↑ | 7,3% ↑ | 2,5% ↓ | - |
| <i>Si(SW)</i> | 512 | 37,3% ↑ | 6,5% ↑ | 4,3% ↑ | - |
| | 1728 | 38,4% ↑ | 9,8% ↑ | 5,2% ↑ | 0,4% ↑ |
| | 8000 | 43,7% ↑ | 13,9% ↑ | 8,9% ↑ | 0,3% ↑ |
| | 27000 | 43,7% ↑ | 18,7% ↑ | 9,1% ↑ | 0,3% ↑ |
| | 46656 | 43,8% ↑ | 20,4% ↑ | 9,2% ↑ | 0,2% ↑ |
| | 85184 | 43,8% ↑ | 22,5% ↑ | 9,3% ↑ | - |
| <i>Si(MEAM)</i> | 512 | 22,8% ↑ | 9,2% ↓ | 7,4% ↓ | - |
| | 1728 | 26,5% ↑ | 5,2% ↓ | 4,6% ↓ | 23,3% ↓ |
| | 8000 | 28,8% ↑ | 4,3% ↓ | 2,3% ↓ | 23,3% ↓ |
| | 27000 | 29,2% ↑ | 1,4% ↓ | 2% ↓ | 23,3% ↓ |
| | 46656 | 29,5% ↑ | 0,06% ↓ | 1,7% ↓ | 23,2% ↓ |
| | 85184 | 30,2% ↑ | 1,9% ↑ | 1,2% ↓ | - |
| <i>Si(EDIP)</i> | 512 | 14,5% ↑ | 8,6% ↓ | 8,2% ↓ | - |
| | 1728 | 21,1% ↑ | 4,9% ↓ | 3,8% ↓ | 8,8% ↓ |
| | 8000 | 24,8% ↑ | 1,9% ↑ | 1,3% ↓ | 8,7% ↓ |
| | 27000 | 27,9% ↑ | 7,9% ↑ | 1% ↑ | 8,7% ↓ |
| | 46656 | 29,1% ↑ | 10,1% ↑ | 2,1% ↑ | 8,6% ↓ |
| | 85184 | 29,8% ↑ | 12,7% ↑ | 2,7% ↑ | - |
| <i>NaCl</i> | 512 | 18,9% ↑ | 12,4% ↑ | 6% ↓ | - |
| | 1728 | 20,9% ↑ | 13,5% ↑ | 4,3% ↓ | 2,3% ↓ |
| | 8000 | 25,2% ↑ | 15,3% ↑ | 1,3% ↓ | 1,3% ↓ |
| | 27000 | 24,1% ↑ | 18,4% ↑ | 1,8% ↓ | 0,8% ↓ |
| | 46656 | 25% ↑ | 20,1% ↑ | 1% ↓ | 0,8% ↓ |
| | 85184 | 26,2% ↑ | 20,2% ↑ | 1,4% ↑ | - |

Capítulo 9

Conclusões

Neste trabalho, realizamos simulações computacionais de dinâmica molecular visando estudar diferentes modos de se definir a fusão para diferentes materiais/potenciais:

- Equilíbrio (coexistência) de fase \Rightarrow Ponto de fusão termodinâmico;
- Aquecer sem superfícies (*bulk*) \Rightarrow Limite de superaquecimento;
- Aquecer com superfícies \Rightarrow Pré-fusão seguida de uma avalanche;
- Método Derretimento e cristalização de não equilíbrio (histerese) \Rightarrow Nucleação homogênea.

Os resultados obtidos confirmaram as hipóteses que tínhamos inicialmente, onde a principal delas foi que o método da histerese se mostrou confiável para todos os casos estudados, além de ser um método muito mais fácil e rápido de ser realizado.

Embora a relação entre a temperatura de recristalização T_- com a temperatura de transição vítrea T_g não esteja bem estabelecida, esta última pode ser utilizado no método da histerese e forneceu bons resultados. Ao compararmos o método da coexistência com o método da histerese encontramos boas aproximações entre seus resultados. O derretimento no superaquecimento é uma transição de primeira ordem que resulta de partículas desestabilizadas, o qual são criadas termicamente dentro do cristal de *bulk* devido a simultâneas vibrações locais δ_L . Assim, em T_+ , o critério de Lindemann se mostrou estar fortemente correlacionado com a fusão mecânica do *bulk*.

O método da histerese demonstrou ser um método confiável para se determinar a temperatura de fusão. Do ponto de vista termodinâmico a simulação de coexistência de fases é o método correto. Porém em alguns casos a temperatura de coexistência difere da temperatura experimental. A resposta está na qualidade do potencial, onde alguns tipos de potenciais não foram desenvolvidos para descrever essa propriedade.

O estudo da fusão de superfície mostrou ser também, em alguns casos, um método o qual forneceu resultados com boa concordância com os dados experimentais. Antes da

fusão completa do material, uma região de desordem é formada na superfície do cristal, de uma camada de partículas *quasi-líquidas* em uma temperatura abaixo do ponto de derretimento do *bulk*. Observamos que a temperatura do *bulk* pode ser então definida como uma temperatura na qual o engrossamento da camada diverge para o infinito.

Uma análise da dependência do tamanho do sistema empregado nas simulações mostrou que um sistema contendo 10 células unitárias em cada direção, seja elas contendo condições periódicas de contorno ou não, é suficiente para observarmos os efeitos esperados para qualquer método utilizado.

Nosso estudo concluiu que a escolha de um potencial de interação adequado deve ser a principal preocupação para a obtenção de bons resultados, pois para um mesmo material usando o mesmo método de fusão, mas descrito por diferentes potenciais encontramos resultados com precisões diferentes. Para se descrever um sistema físico com fidelidade, o potencial de interação escolhido deve reproduzir o maior número de propriedades reais. Dentre as grandezas físicas que contribuem para a validação da escolha do potencial a temperatura de fusão do sistema de interesse é de grande importância.

O método da Dinâmica Molecular torna palpável a conciliação entre a complexa divagação teórica com nossa intuição empírica, relacionando os aspectos da mecânica estatística com as propriedades observáveis da matéria sem se preocupar com efeitos puramente quânticos.

Significativos progressos foram feitos na compreensão do processo de derretimento de sólidos desde o *bulk* a nano cristais durante as últimas décadas. Está claro que, embora as simulações ajudem a estabelecer a ordem e características termodinâmicas da transição de fusão, ainda há muito trabalho a ser feito no entendimento dos detalhes microscópicos do mecanismo de derretimento. O campo de transições de fase, superaquecimento e superresfriamento de sólidos ainda é um território fértil para se explorar.

Apêndice A

O Método de Integração de Velocity Verlet

Discretização resume-se em transformar um problema contínuo em um problema somente contido em um número finito de pontos. As equações diferenciais do problema são transformadas em um sistema de equações com uma solução que se aproxima da solução da equação diferencial. Isso quer dizer que se computa as novas posições e velocidades a partir das velhas posições, das velhas velocidades e as correspondentes forças.

Fazendo uma expansão de Taylor de uma função r em um ponto t_{n+1} temos

$$r(t_n + \delta t) = r(t_n) + \delta t \frac{dr(t_n)}{dt} + \mathcal{O}(\delta t^2). \quad (\text{A.1})$$

Pela expansão em Taylor ao redor de ambos os pontos $t_n + \delta t$ e $t_n - \delta t$ em terceira ordem, temos

$$r(t_n + \delta t) = r(t_n) + \delta t \frac{dr}{dt}(t_n) + \frac{1}{2} \delta t^2 \frac{d^2 r(t_n)}{dt^2} + \frac{1}{6} \delta t^3 \frac{d^3 r(t_n)}{dt^3} + \mathcal{O}(\delta t^4) \quad (\text{A.2})$$

e

$$r(t_n - \delta t) = r(t_n) - \delta t \frac{dr}{dt}(t_n) + \frac{1}{2} \delta t^2 \frac{d^2 r(t_n)}{dt^2} - \frac{1}{6} \delta t^3 \frac{d^3 r(t_n)}{dt^3} + \mathcal{O}(\delta t^4). \quad (\text{A.3})$$

Seja $t_{n+1} = t_n + \delta t$ e $\mathbf{r}_i^n = \mathbf{r}_i(t_n)$ e somando essas duas expressões obtemos

$$\mathbf{r}_i^{n+1} = 2\mathbf{r}_i^n - \mathbf{r}_i^{n-1} + \delta t^2 \mathbf{F}_i^n / m_i. \quad (\text{A.4})$$

Esta é a forma padrão do método de Verlet para a integração das equações de Newton [96]. Como o termo de força é muito pequeno por causa do termo δt^2 , ao ser somado com os outros dois termos $2\mathbf{r}_i^{n+1}$ e \mathbf{r}_i^{n-1} , os quais não dependem de δt , temos assim uma desvantagem deste método nesta forma que é a possibilidade de erros de arredondamento na adição de valores de diferentes tamanhos. Além disso, as velocidades que são necessárias

para computar a energia cinética não são incluídas ao mesmo instante. Para contornar isso pegamos as equações (A.2) e (A.3) e subtraímos uma da outra e obtemos

$$\mathbf{v}_i^n = \frac{\mathbf{r}_i^{(n+1)} - \mathbf{r}_i^{(n-1)}}{2\Delta t}. \quad (\text{A.5})$$

Uma variação deste algoritmo é o chamado método Velocity-Verlet [22, 23]. Isolando \mathbf{r}_i^{n-1} da eq.(A.5) e substituindo na eq.(A.4), obtemos

$$\mathbf{r}_i^{n+1} = \mathbf{r}_i^{n-1} + \delta t \mathbf{v}_i^n + \delta t^2 \mathbf{F}_i^n / 2m_i. \quad (\text{A.6})$$

Agora, substituindo a equação (A.4) em (A.5) temos

$$\mathbf{v}_i^n = \frac{2\mathbf{r}_i^n - \mathbf{r}_i^{n-1} + \delta t^2 \mathbf{F}_i^n / m_i - \mathbf{r}_i^{n-1}}{2\delta t} \quad (\text{A.7})$$

$$\mathbf{v}_i^n = \frac{\mathbf{r}_i^n}{\delta t} - \frac{\mathbf{r}_i^{n-1}}{\delta t} + \frac{\delta t \mathbf{F}_i^n}{2m_i}. \quad (\text{A.8})$$

Incrementando o tempo da equação acima para $(n+1)$

$$\mathbf{v}_i^{n+1} = \frac{\mathbf{r}_i^{n+1}}{\delta t} - \frac{\mathbf{r}_i^{n-1}}{\delta t} + \frac{\delta t \cdot \mathbf{F}_i^{n+1}}{2m_i}. \quad (\text{A.9})$$

Somando \mathbf{v}_i^n e \mathbf{v}_i^{n+1} obtemos

$$\mathbf{v}_i^n + \mathbf{v}_i^{n+1} = \frac{\mathbf{r}_i^{n+1} - \mathbf{r}_i^{(n-1)}}{\delta t} + \left[\frac{\mathbf{F}_i^n + \mathbf{F}_i^{n+1}}{2m_i} \right]. \quad (\text{A.10})$$

Chegamos finalmente que

$$\mathbf{v}_i^{n+1} = \mathbf{v}_i^n + \left[\frac{\mathbf{F}_i^n + \mathbf{F}_i^{n+1}}{2m_i} \right]. \quad (\text{A.11})$$

A equação (A.6) juntamente com a equação (A.11) formam o chamado método Velocity-Verlet. Esse será o integrador usado para computar as simulações realizadas neste trabalho. Esse algoritmo é reversível no tempo, conserva a energia total do sistema e conserva a área do espaço de fase para longos períodos de simulação. Sua precisão é de $\mathcal{O}(\delta t^4)$. Ela é estável em relação ao arredondamento de erros e as posições e as velocidades são avaliadas no mesmo instante sem cálculos adicionais.

As quantidades termodinâmicas, tais como as energia cinética e potencial, podem ser computadas no mesmo ponto do programa porque as posições tais como as velocidades são avaliadas para o mesmo instante de tempo.

Apêndice B

LAMMPS: Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator.

O programa utilizado para executar as simulações de dinâmica molecular foi o LAMMPS [24, 25]. Ele é o software de DM mais poderoso projetado pelo Sandia National Laboratories, EUA. O LAMMPS tem potencialidades para materiais macios como (biomoléculas e polímeros) e materiais de estado sólido (metais e semicondutores). Este programa nos permite realizar simulações em computadores com múltiplos processadores de maneiras que diminui significativamente o tempo de simulação quando o número de processadores aumenta.

Um arquivo de código (*script*) é necessário para definir os parâmetros do material e o ambiente de simulação, e, em seguida, dar instruções sobre o tipo de experimento simulado que será executado. Um fator importante em simulações de dinâmica molecular é o passo de tempo (Δt). O intervalo de tempo é a quantidade de tempo entre cada intervalo de cálculo na qual a força aplicada a cada átomo e as velocidades são calculadas. Os passos de tempo são repetidos $t_{i+1} - t_i = \Delta t$ até que o número escolhido de iterações seja concluída. A fim de capturar o movimento rápido dos átomos, passos de tempos em femtosegundos (10^{-15}) são necessários. O procedimento para escrever um *script* de entrada no LAMMPS é dada através dos seguintes passos.

Inicialização: As posições atômicas iniciais e seus respectivos parâmetros de rede são definidos ou usando o programa FORTRAN ou usando uma estrutura já definida. O LAMMPS contém várias estruturas de rede, tais como FCC, HCP, quadrada, diamante e parâmetros de rede personalizadas também podem ser definidas para estruturas complicadas como a blenda de zinco.

Potencial: O potencial define o tipo de forças que atuam sobre cada átomo. O arquivo do potencial deve ser definido corretamente para que os tipos de átomos sejam atribuídos corretamente. Potenciais diferentes requerem diferentes tipos de arquivos para definir a

interação entre os átomos. O LAMMPS contém vários potenciais para vários elementos e eles podem ser acessados em seu site.

Run e TimeStep: O comando *timestep* define o tamanho do passo de tempo para posteriores simulações de dinâmica molecular. O comando *run* continua a dinâmica para um determinado número de passos de tempo.

Condições de Contorno: Define a vizinhança para os átomos. A condição de contorno periódica define a mesma vizinhança para os átomos interiores bem como átomos periféricos em todas as dimensões. Uma não-periodicidade faz variar a vizinhança na dimensão em particular.

Compute: O comando *compute* calcula várias grandezas físicas como temperatura, pressão, deslocamento quadrado médio e outros parâmetros para um grupo definido de átomos. Quantidades calculadas por este comando são valores instantâneos ou seja, as informações atuais sobre uma determinada quantidade é baseada em dados armazenados anteriormente. O cálculo pode ser obtido tanto para o grupo global ou local de átomos, tais como definidos no programa.

Output e Pós-Processamento: Os dados de saída obtidos a partir do LAMMPS são usados para calcular vários outros parâmetros, tal como o critério de Lindemann. O programa de análise gráfica ORIGIN foi usado para traçar gráficos e obter parâmetros que mudam com a temperatura. Além disso, a configuração atômica foi visualizada através do programa ATOMEYE [97, 98]

Apêndice C

Termostato de Nosé-Hoover

A Dinâmica Molecular foi criada para funcionar em um *ensemble* NVE. Queremos trabalhar em um *ensemble* NPT, porém, historicamente, o NPT foi criado a partir de uma alteração do NVT. Nosé [45] mostrou que o ensemble canônico NVT pode ser obtido através de uma única estratégia. Na aproximação de Nosé, o reservatório térmico é uma parte integral do sistema e ele se manifesta como um grau de liberdade adicional (s). A Hamiltoniana do sistema estendido é:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i s^2} + E_{pot}(q) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT_D \ln s. \quad (\text{C.1})$$

Os primeiros dois termos na equação C.1 são a energia cinética do sistema real e a energia potencial respectivamente. O terceiro termo é a energia cinética do reservatório, onde Q é um parâmetro o qual acopla o reservatório com o sistema real. Ele tem dimensão de energia \times tempo², mas pode ser considerado como uma massa imaginária de grau de liberdade extra. Tipicamente Q é proporcional a gkT_D , se Q é muito grande, não ocorre fluxo de energia entre o sistema e o reservatório, enquanto que se Q é muito pequeno, ocorrem oscilações de energia inibindo o equilíbrio. O último termo da equação é a energia potencial do reservatório, onde g é o número de graus de liberdade do sistema físico.

As equações de movimento obtidas da equação C.1 são:

$$\dot{q} = \frac{p}{m s^2} \quad (\text{C.2})$$

$$\dot{p} = F(q) \quad (\text{C.3})$$

$$\dot{s} = \frac{p_s}{Q} \quad (\text{C.4})$$

$$\dot{p}_s = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i s^3} - \frac{gkT}{s} \quad (\text{C.5})$$

As equações de Nosé possuem um inconveniente que é a variável s . Hoover [47] reformulou as equações de Nosé e retirou a variável s . As equações de Nosé-Hoover são:

$$\dot{q} = \frac{p}{m} \quad (\text{C.6})$$

$$\dot{p} = F(q) - \varsigma(p) \quad (\text{C.7})$$

$$\dot{\varsigma} = \frac{\sum_i \frac{p_i^2}{m_i} - gkT}{Q} \quad (\text{C.8})$$

onde ς é um coeficiente de “atrito” o qual evolue com o tempo, o qual precisa ser recalculado para cada passo de tempo.

O ensemble NPT pode ser obtido modificando as equações de Nosé-Hoover do ensemble NVT. Em termos de coordenadas reduzidas ($x \equiv q/V^{1/d}$, onde d é a dimensão), Hoover [47] definiu:

$$\dot{x} = \frac{p}{mV^{1/d}} \quad (\text{C.9})$$

$$\dot{p} = F - (\dot{\epsilon} + \varsigma)(p) \quad (\text{C.10})$$

$$\dot{\varsigma} = \frac{\sum_i \frac{p_i^2}{m_i} - gkT}{Q} \quad (\text{C.11})$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{V}}{Vd} \quad (\text{C.12})$$

$$\ddot{\epsilon} = \frac{P_A - P_D}{\tau^2 kT} \quad (\text{C.13})$$

onde P_A e P_D são as pressões reais e desejada, respectivamente, τ é o tempo de relaxação e $\dot{\epsilon}$ é um coeficiente de atrito adicional o qual é determinado usando $\ddot{\epsilon}$ como uma equação de *feedback*.

Apêndice D

Barostato de Parrinello-Rahman

Parrinello e Rahman [50] introduziram uma nova técnica de DM bem adequada para o estudo de transformações estruturais em sólidos sob estresse externo e à temperatura finita. A idéia é introduzir graus de liberdade adicionais para todas as coordenadas do sistema no espaço e no tempo as quais podem ser usadas para controlar o volume tanto quanto a pressão e a temperatura do sistema [99]. Transformamos o tempo t para \bar{t} e as coordenadas espaciais de \mathbf{x}_i para $\bar{\mathbf{x}}_i$ por

$$d(\bar{t}) = \gamma(\bar{t})dt \quad (\text{D.1})$$

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \gamma(\bar{t})A(\bar{t})\dot{\bar{\mathbf{x}}}(\bar{t}). \quad (\text{D.2})$$

Aqui, $A = [\mathbf{a}_0, \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2]$ é uma matriz 3×3 que depende do tempo. A matriz A e a variável γ controlam a pressão e a temperatura do sistema. A hamiltoniana pode ser escrita como

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{p_{\bar{\mathbf{x}}_i}^T G^{-1} p_{\bar{\mathbf{x}}_i}}{m_i \gamma^2} + \frac{1}{2} \frac{\text{tr}(p_A^T p_A)}{\gamma^2 W} + \frac{p_\gamma^2}{2M} + U(A\bar{\mathbf{x}}, A) + P_{ext} \det A + N_f k_B T_D \ln \gamma. \quad (\text{D.3})$$

O primeiro termo é a energia cinética das partículas, o segundo e terceiro termos são energias cinéticas fictícias do barostato e do termostato de Nosé-Hoover, onde m_i é a massa das partículas, W denota a massa (fictícia) do barostato e M a massa (fictícia) do termostato. O quarto termo é o potencial das partículas, e os termos seguintes são os potenciais fictícios para as variáveis termodinâmicas P e T, onde P_{ext} denota a pressão externa do sistema, T_D é a temperatura desejada, N_f o número de graus de liberdade, e $\det A$ o volume da caixa de simulação medida por $\mathbf{a}_0, \mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$. Os momentos conjugados foram obtidos usando a notação $G = A^T A$.

O uso do tempo reescalado pode complicar a implementação de um método de integração. Por isso transformamos o tempo de volta no tempo original, usando as transformações:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{x}}_i(t) &= \bar{\mathbf{x}}_i(\bar{t}), \quad \hat{A}(t) = A(\bar{t}), \quad \hat{G}(t) = G(\bar{t}), \\ \eta(t) &= \ln \gamma(\bar{t}), \quad p_{\hat{\mathbf{x}}_i} = G^{-1} p_{\bar{\mathbf{x}}_i} / \gamma, \quad p_{\hat{A}} = p_A / \gamma.\end{aligned}$$

Com essas transformações, a Hamiltoniana D.3 torna-se

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{p_{\hat{\mathbf{x}}_i}^T G p_{\hat{\mathbf{x}}_i}}{m_i} + \frac{1}{2} \frac{\text{tr}(p_{\hat{A}}^T p_{\hat{A}})}{W} + \frac{p_\gamma^2}{2M} + U(A\bar{\mathbf{x}}, A) + P_{ext} \det \hat{A} + N_f k_B T_D \eta \quad (\text{D.4})$$

e as equações de movimento associadas são

$$\dot{\hat{\mathbf{x}}}_i = \frac{p_{\hat{\mathbf{x}}_i}}{m_i}, \quad \dot{\hat{A}} = \frac{p_{\hat{A}}}{W}, \quad \dot{\eta} = \frac{p_\gamma}{M}, \quad (\text{D.5})$$

$$\dot{p}_{\hat{\mathbf{x}}_i} = -\hat{A}^{-1} \nabla_{\mathbf{x}_i} U - \hat{G}^{-1} \dot{\hat{G}} p_{\hat{\mathbf{x}}_i} - \frac{p_\gamma}{M} p_{\hat{\mathbf{x}}_i}, \quad (\text{D.6})$$

$$\dot{p}_{\hat{A}} = -\sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{x}_i} U \hat{\mathbf{x}}_i^T - \nabla_A U + \sum_{i=1}^N m_i \hat{A} \dot{\hat{\mathbf{x}}}_i \hat{\mathbf{x}}_i^T - \hat{A}^T P_{ext} \det \hat{A} - \frac{p_\gamma}{M} p_{\hat{A}}, \quad (\text{D.7})$$

$$\dot{p}_\gamma = \sum_{i=1}^N \frac{p_{\hat{\mathbf{x}}_i}^T \hat{A}^T \hat{A} p_{\hat{\mathbf{x}}_i}}{m_i} + \frac{\text{tr}(p_{\hat{A}}^T p_{\hat{A}})}{W} - N_f k_B T_D. \quad (\text{D.8})$$

Podemos agora obter o tensor de estresse e a pressão

$$\Pi_{int} = \frac{1}{\det \hat{A}} \sum_{i=1}^N \left(m_i \hat{A} \dot{\hat{\mathbf{x}}}_i \hat{\mathbf{x}}_i^T \hat{A}^T - \nabla_{\mathbf{x}_i} U \hat{\mathbf{x}}_i^T \hat{A}^T \right), \quad P_{int} = \frac{1}{3} \text{tr}(\Pi_{int}). \quad (\text{D.9})$$

Formulações alternativas do *ensemble* NPT é uma área de pesquisa ativa, existindo muitas variações de sistemas. As equações de movimento utilizadas neste trabalho são as de Shinoda et al. [100], que combinam a equação hidrostática de Martyna, Tobias e Klein [101] com a energia de deformação proposta por Parrinello e Rahman [50]. Os esquemas de integração temporal acompanham de perto os integradores de preservação do tempo reversível de Verlet e rRESPA derivados por Tuckerman et al. [102].

Referências Bibliográficas

- [1] Callen, H. B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. New York: Ed. Wiley, 1985.
- [2] Mei, Q.S; Lu, K. Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals. *Progress in Materials Science*, v. 52, p. 1175-1262, 2007.
- [3] Alder, B. J.; Wainwright, T. E. Phase Transition for a Hard Sphere System. *J. Chem. Phys.*, v. 21(5), p. 1208-1209, 1957.
- [4] Alder, B. J.; Wainwright, T. E. Phase Transition in elastic disk. *Phys. Rev.*, v. 127, p. 359-361, 1962.
- [5] Mayer, J. E.; Wood, W. W. Interfacial tension effects in finite periodic two-dimensional systems. *J. Chem. Phys.*, v 42, p. 4268-4274, 1965.
- [6] Vineyard, G. H. et al. Dynamics of Radiation Damage. *Phy. Rev.*, v. 120(4), p. 1229-1253, 1960.
- [7] Rahman, A. Correlations in the motion of atom in liquid argon. *Phy. Rev.*, v. 136(2A), p. A405-A411, 1964.
- [8] Sorescu, D. C.; Alavi, S. Thompson, D. L. **Chemistry at Extreme Conditions**, edited by M. R. Manaa, Amsterdam: Elsevier, 2005.
- [9] Morris, J. R.; Wang, C. Z.; Ho, K. M.; Chan, C. T. Melting line of aluminum from simulations of coexisting phases. *Phys. Rev. B* v. 49, p. 3109 (1994).
- [10] Alavi, S.; Thompson, D. L. Molecular dynamics studies of melting and some liquid-state properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *J. Chem. Phys.*, v. 122, p. 154704-12, 2005.
- [11] Frenkel, D.; Smit, B. **Understanding molecular Simulation**. San Diego: Academic Press, 1996.

- [12] Eike, D. M.; Brennecke, J. F.; Maginn, E. J. Toward a robust and general molecular simulation method for computing solid-liquid coexistence. *J. Chem. Phys.* v. 122, p. 014115-12, 2005.
- [13] Tammann, G. Uber Anlauffarben von Metallen *Z. Phys. Chem.*, v. 68, p. 205, 1910.
- [14] Stranski, I. N. Uber den schmelzvorgang bei nichtpolaren kristallen. *Naturwissenschaften*, v. 30, n. 28, p. 425-433, 1942.
- [15] Frenkel, J. **Kinetic Theory of Liquids**, Oxford: Clarendon Press, 1946.
- [16] Luo, S.N.; Strachan, A.; Swift, D.C. Nonequilibrium melting and crystallization of a model Lennard-Jones system. *J. Chem. Phys.*, v. 120, p. 11640-11649 (2004).
- [17] Turnbull, D. Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals. *J. Appl. Phys.*, v. 21, p. 1022-1028, 1950.
- [18] Kelton, K. F. Crystal Nucleation in Liquids and Glasses. *Solid State Phys.*, v. 45, p. 75-177, 1991.
- [19] Allen, M. P. and Tildesley, D. J. **Computer Simulation of Liquids**. Oxford: Clarendon Press, 1989.
- [20] Rino, J. P. e Vaz da Costa, B. **ABC da Simulação Computacional**. So Paulo: Editora Livraria da Física, 2013.
- [21] Verlet, L. Computer 'experiments' on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.*, v. 159, p. 98103, 1967.
- [22] H. Gould, **An Introduction to Computer Simulation Methods: Applications to Physical Systems**. Boston: Addison-Wesley Longman Publishing Co., 2006.
- [23] Swope, W.; Andersen, H.; Berens, P.; Wilson, K. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *J. Chem. Phys.*, v. 76, p. 637-649, 1982.
- [24] Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, v. 117, p.1-19, 1995.
- [25] <http://lammmps.sandia.gov>.

- [26] Stillinger, F. H.; Weber, T. A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys Rev B*, v. 31, p. 5262-5271, 1985.
- [27] Daw, M. S. and Baskes, M. I. Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals. *Phys. Rev. Lett.*, v. 50, n. 17, p. 1285-1288, 1983.
- [28] Daw, M. S. and Baskes, M. I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Phys. Rev. B*, v. 29, n. 12, p. 6443-6453, 1984.
- [29] Belashchenko, D. K. Embedded Atom Method Potentials for Liquid Copper and Silver. **Inorganic Materials**, v. 48, n. 9, p. 940947, 2012.
- [30] Sutton, A. P.; Chen, J. Long-range Finnis-Sinclair potential. *Philos. Mag. Lett.*, v. 61, n. 3, p. 139-146, 1990.
- [31] Lenosky, T.L.; Sadigh, B.; Alonso, E.; Bulatov, V. V.; de la Rubia, T. D.; Kim, J.; Voter, A. F.; Kress, J.D. Highly optimized empirical potential model of silicon. *Modelling Simul. Mater. Sci Eng.*, v. 8, p. 825-841, 2000.
- [32] Justo, J. F. et al., Interatomic potential for silicon defects and disordered phases. *Phys. Rev. B*, v. 58, p. 2539-2550, 1998.
- [33] Born, M. and Mayer, J. E. Zur Gittertheorie der Ionenkristalle. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, v. 75 p. 1-18, 1932.
- [34] Huggins, M. L.; Mayer, J. E. Interatomic Distances in Crystals of the Alkali Halides. *J. Chem. Phys.*, v. 1, p. 643-646, 1933.
- [35] Mayer, J. E. Dispersion and Polarizability and the van der Waals Potential in the Alkali Halides. *J. Chem. Phys.*, v. 1 p. 270-279, 1933.
- [36] Fumi, F. G.; Tosi, M. P. Ionic sizes and Born Repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides - I. The Huggins-Mayer and Pauling forms. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 25, p. 31-43, 1964.
- [37] Fumi, F. G. and Tosi, M. P. Ionic sizes and Born Repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides - II. The generalized Huggins-Mayer form. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 25, p. 45-52, 1964.
- [38] Ewald. P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale., *Ann. phys.*, v. 64, p. 253-287, 192).

- [39] Heyes, D. M. Electrostatic potential and fields in infinite point charge lattices. *J. Chem. Phys.*, v. 74, p. 1924-1929, 1981.
- [40] Salinas, S., **Introdução à Física Estatística**. So Paulo: Edusp, 1997.
- [41] Gibbs, J.W., **Elementary Principles of Statistical Mechanics**. New York: Yale University Press, 1902.
- [42] Haile, J. M. **Molecular Dynamics Simulation**. New York: Wiley (1997).
- [43] Lebowitz, J. L.; Percus, J. K. and Verlet, L. Ensemble Dependence of Fluctuations with Application to Machine Computations. *Phys. Rev.*, v. 153, n. 1, p. 250-254, 1967.
- [44] Andersen, H.C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, v. 72, p. 2384-2393, 1980.
- [45] Nose, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. **J. Chem. Phys.**, v. 81, p. 5115-18, 1984.
- [46] Nose, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.*, v. 52, p. 255-268, 1984.
- [47] Hoover, W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, v. 31, p. 1695-1697, 1985.
- [48] Hoover, W.G. Constant-pressure equations of motion. *Phys. Rev. A*, v. 34, p. 2499-2500, 1986.
- [49] Tuckerman, M.E.; Liu, Y.; Ciccotti, G.; Martyna, G.J. Non-Hamiltonian molecular dynamics: Generalizing Hamiltonian phase space principles to non-Hamiltonian systems. *J. Chem. Phys.*, v. 115, p. 1678-1702, 2001.
- [50] Parrinello, M.; Rahman, A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.*, v. 52, p. 7182-7190, 1981.
- [51] Rao, C. N. R. and Rao, K. J. **Phase Transitions in Solids - An Approach to the Study of the Chemistry and Physics of Solids**. New York: McGraw-Hill Inc., 1978.
- [52] Blundell, S. J. and Blundell, K. M. **Concepts in Thermal Physics**. Oxford: University Press, 2008.
- [53] Moore, W.J. **Physical Chemistry**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1995.

- [54] Zemansky, M. W. **Heat and Thermodynamics**. New York: McGraw-Hill Book Company Inc., 1968.
- [55] Irarrázabal, S. M. D. Atomistic Computer Simulations of Melting, Diffusion and Thermal Defects in High Pressure Solids. Doctoral Thesis, School of Industrial Engineering and Management, Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2009.
- [56] Morris, J. R.; Wang, C. Z.; Ho, K. M.; Chan, C. T. Melting line of aluminum from simulations of coexisting phases. *Phys. Rev. B*, v. 49, p. 3109-3115, 1994.
- [57] Rodrigues, P. C. R.; Silva Fernandes, F. M. S. Phase Behavior of Ionic Clusters Down to Nanoscale. A Review of Recent Work. *Int. J. Quant. Chem.*, v. 110, p. 284-292, 2010.
- [58] Lu K. and Jin Z.H. Melting and superheating of low-dimensional materials. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, v.5, p. 39-44, 2001.
- [59] Turnbull, D. Kinetics of Solidification of Supercooled Liquid Mercury Droplets. *J. Chem. Phys.*, v. 20, p. 411-424, 1952.
- [60] Tang, Z. P. **Fundamental of Shock-Induced Phase Transitions**. Hefei: University of Science and Technology China Press, 1992.
- [61] Luo, S.N.; Ahrens, T.J.; Çağın, T.; Strachan, A.; Goddard III, W. A. and Swift, D.C. Maximum superheating and undercooling: Systematics, molecular dynamics simulations, and dynamic experiments. *Phys. Rev. B* v. 68, p. 134206-11, 2003.
- [62] Luo, S.N. and Ahrens, T.J. Shock-Induced Superheating and Melting Curves of Geophysically Important Minerals. *Phys. Earth Planet. Int.*, v. 143-144C, 369386, 2004.
- [63] Lindemann, F.A. The calculation of molecular vibration frequencies. *Z. Phys.*, v. 11, 609-612, 1910.
- [64] Dash, J.G., History of the search for continuous melting. *Rev. Mod. Phys.*, v. 71, n. 5, p. 1737-1743, 1999.
- [65] Jin, Z. H.; Gumbsch, P.; Lu, K. and Ma, E. Melting Mechanisms at the Limit of Superheating. *Phys. Rev. Lett.*, v. 5, n. 87, p. 055703-4 2011.
- [66] Born, M. Thermodynamics of crystals and melting. *J. Chem. Phys.*, v. 7, p. 591601, 1939.

- [67] Gonçalves, L. G. V. Estudo da Fusão de Superfície da Prata por Dinâmica Molecular. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, UFSCar, São Carlos, Brasil, 2008.
- [68] Le Van Sang, Vo Van Hoang; Nguyen Thi Thuy Hang. Molecular dynamics simulation of melting of fcc Lennard-Jones nanoparticles. *Eur. Phys. J. D*, v. 67, n. 3, p. 64-72, 2013.
- [69] Häkkinen, H., and U. Landman, Superheating, melting, and annealing of copper surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, v. 71, n. 7, p. 1023-1026, 1993.
- [70] Di Tolla F.D., Erio T. and Ercolessi F. **Monte Carlo and molecular dynamics of condensed matter systems. Conference proceedings**, vol 49. Bologna: SIF, 1996.
- [71] van der Veen J.F. Melting and freezing at surfaces. *Surf. Sci.*, v. 433435, p. 1-11, 1999.
- [72] Mei, Q.S. and Lu, K. Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals. *Progress in Mater. Sci.*, v. 52, p. 11751262, 2007.
- [73] Frenken, J. W.; van der Veen, J. F. Observation of surface melting. *Phys. Rev. Lett.*, v. 54, n. 2, p. 134-137, 1985.
- [74] Frenken, J. W.; Maree, P. M. L.; van der Veen, J. F. Observation of surface-initiated melting. *Phys. Rev. B.*, v. 34, n. 11, p. 7506-7516, 1986.
- [75] Polcik, M.; Wilde, L. and Haase, J. Partial Order of the Quasi liquid During Surface Melting of Al(110). *Phys. Rev. Lett.*, v. 78, p.491-498, 1997.
- [76] van der Veen, J.F.; Pluis B.; Denier van der Gon, A.W. **Kinetics of Ordering and Growth on Surfaces**. New York: Plenum, 1990.
- [77] Pluis, B. et al. Crystal-face dependence of surface melting. *Phys. Rev. Lett.*, v. 59, n. 23, p. 2678-2681, 1987.
- [78] Glazov, V. M.; Chizhevskaya, S. N.; Glagoleva, N. N. **Liquid Semiconductors**. New York: Plenum, 1969.
- [79] Chung, D. J. Molecular dynamic simulation of the melting and solidification process of argon. *J. of Mec. Sci and Tech.*, v. 23, p. 1563-1570, 2009.

- [80] Tepper, H. L.; Briels, W. J. Crystallization and melting in the Lennard-Jones system: Equilibration, relaxation, and long-time dynamics of the moving interface. *J. Chem. Phys.*, v. 115, p. 9434-9443, 2001.
- [81] Belashchenko, D. K.; Zhuravlev, Yu. V. Application of the Embedded-Atom Method to Liquid Copper. *Inorganic Materials*, v. 44, Issue 9, p. 939-945, 2008.
- [82] Yoo, S.; Zeng, X.C.; Morris, J.R. The melting lines of model silicon calculated from coexisting solidliquid phases. *J. Chem. Phys.*, v. 120, p. 1654-1656, 2004.
- [83] Qi, A.; Zheng, L.; Fu, R.; Ni, S.; Luo, S.N. Solid-liquid transitions of sodium chloride ant high pressures. *J. Chem. Phys.*, v. 125, p. 154510-10 (2006).
- [84] Angell, C. A.; Sare, E. J.; Donnelly, J. and MacFarlane, D. R. Homogeneous nucleation and glass transition temperatures in solutions of lithium salts in water-d2 and water. Doubly unstable glass regions. *J. Phys. Chem.*, v. 85, p. 14611464, 1981.
- [85] Weinberg, M. C. On the location of the maximum homogeneous crystal nucleation temperature. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 83, p. 98-113, 1986.
- [86] Zheng, L.; Luo, S. N. and Thompson, D. L. Molecular dynamics simulation of melting and glass transition of nitromethane. *J. Chem. Phys.*, v. 124, p. 154504-8, 2004.
- [87] Fortner, J.; Lannin, J. S. Radial distribution functions of amorphous silicon. *Phys. Rev. B*, v. 39, p. 5527-5530, 1989.
- [88] Delogu, F. Molecular dynamics simulations of homogeneous and heterogeneous melting scenarios in metals: Volume scaling and concentration of defects. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 184108-12, 2006.
- [89] Bilgram, J. H. Dynamics at solid liquid transition - experiments at the freezing-point. *Phys. Rep.*, v. 153, p. 1-89, 1987.
- [90] Löwen, H. Melting, freezing and colloidal suspensions. *Phys. Rep.*, v. 237, p. 249-324, 1994.
- [91] Stillinger, F. H. A topographic view of supercooled liquids and glass formation. *Science*, v. 267, p. 1935-1939, 1995.
- [92] Zhang, S.L; Zhang, X.Y.; Qi, L.; Wang, L.M.; Zhang, S.H.; Zhu, Y.; Liu, R.P. The study of melting stage of bulk silicon using molecular dynamics simulation. *Physica B*, v. 406, p. 26372641, 2011.

- [93] Zhang, S. L.; Gao, W. Molecular Dynamics Simulation on Liquid Nucleation in Ideal Silicon Crystal upon Melting. *Advanced Materials Research*, v. 1081, p. 327-331, 2014.
- [94] Sirdeshmukh, D.B.; Sirdeshmukh, L. and Subhadra, K.G. **Alkali Halides: A Handbook of Physical Properties**. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
- [95] Han X J. Molecular dynamics study of thermophysical properties and structure of undercooled metallic melts. Research Report for Post-doctor. Beijing: Tsinghua University, 2004.
- [96] Verlet, L.; Computer experiment on classical fluids. I. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phy. Rev.*, v. 159, p. 98-103, 1967.
- [97] Li, J. AtomEye: an efficient atomistic configuration viewer. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, v. 11, p. 173177, 2003.
- [98] <http://li.mit.edu/Archive/Graphics/A/>
- [99] Nose, S. and Klein, M. Constant pressure molecular dynamics for molecular systems. *Mol. Phys.*, v. 50, p. 1055-1076, 1983.
- [100] Shinoda, W.; Shiga, M.; Mikami, M. Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress. *Phys. Rev. B*, v. 69, p. 134-103, 2004.
- [101] Martyna, G.J.; Tobias, D.J.; Klein, M.L. Constant pressure molecular dynamics algorithms. *J. Chem. Phys.*, v. 101, p. 4177-4189, 1994.
- [102] Tuckerman, M.E.; Alejandre, J.; Lopez-Rendon, R.; Jochim, A.L.; Martyna, G.J. A Liouville-operator derived measure-preserving integrator for molecular dynamics simulations in the isothermalisobaric ensemble. *J Phys A: Math. Gen.*, v. 39, p. 5629-5651, 2006.