

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Estudo da Fusão de Superfície da Prata por
Dinâmica Molecular**

Luis Gustavo V. Gonçalves

São Carlos
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Estudo da Fusão de Superfície da Prata por
Dinâmica Molecular**

Luis Gustavo V. Gonçalves

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em 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

São Carlos

2008

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

G635ef

Gonçalves, Luis Gustavo Vieira.

Estudo da fusão de superfície da prata por dinâmica molecular / Luis Gustavo Vieira Gonçalves. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

51 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Física. 2. Dinâmica molecular. 3. Superfícies (Física).
4. Transição de fase. I. Título.

CDD: 530 (20^a)

Luis Gustavo Vieira Gonçalves

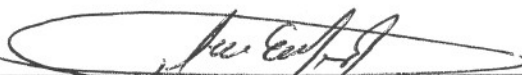
Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em: 23 de Julho de 2008

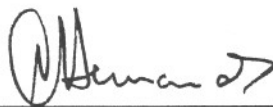
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Pedro Rino (orientador)
Universidade Federal de São Carlos – DF



Prof. Dr. Gilmar Eugênio Marques
Universidade Federal de São Carlos – DF



Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez
Universidade de São Paulo - IFSC

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. José Pedro Rino por ter me aceito e me orientado na condução deste trabalho e pela sua postura com seus orientandos.

Aos meus pais e às minhas irmãs pelo apoio durante todos esses anos de estudo.

À Luciana por ter sido muito companheira e amável durante esses dois anos.

Aos professores da UFSCar: Prof. Dr. Celso, Prof. Dr. Eiras, Prof. Dr. Gilmar, Prof. Dr. Jayme, Prof^a. Dr^a. Odila, Prof. Dr. Pizani, Prof. Dr. César e Prof. Dr. Paulo Daniel.

Aos meus colegas e ex-colegas do grupo GSimCo: Patrícia, Hélio, Picinin, Daniela, Cláudio, James, Pablo e Denilson, pelas grandes contribuições e discussões de importância científica e social.

Aos dias belíssimos de outono de céu azul que encontrei desde quando cheguei a São Carlos.

Às agências de fomento CAPES, CNPq e FAPESP pela bolsa de estudo e pelos recursos computacionais.

Resumo

Um estudo sobre a fusão de superfícies da prata (Ag) utilizando dinâmica molecular de equilíbrio é a proposta deste trabalho. Aplicamos o método *Embedded Atom* como potencial de interação de muitos corpos para descrever as propriedades da prata. As simulações foram feitas nos ensembles microcanônico, para o estudo de propriedades de *bulk*, e canônico, para as simulações do sólido com superfícies. Como resultado de estudo preliminar, obtivemos a temperatura de fusão de equilíbrio T_m igual a 1264(12)K a partir das configurações do sistema com as fases sólida e líquida em coexistência. As superfícies foram simuladas incluindo uma separação com vácuo acima e abaixo do cristal na direção z e utilizando condições periódicas de contorno nas outras direções cartesianas. Os resultados mostraram que a superfície [110] é a única que possui fusão de superfície. A superfície [111] mantém sua estrutura cristalina até mesmo após atingir T_m , podendo esse sistema ser superaquecido em 100K. Outras propriedades como densidade de estados, dilatação térmica e relaxação de superfície tiveram boa concordância com os dados obtidos experimentalmente.

Palavras-chave: fusão de superfície, interfaces, anisotropia, cristais, dinâmica molecular, metais de transição, transições de fase

Abstract

A study about surface melting on silver using equilibrium molecular dynamics simulation is the proposal of this work. We applied the Embedded Atom Method as the many-body interaction potential to describe Ag properties. Simulations were done in the microcanonical ensemble, for the study of bulk properties, and in the canonical ensemble, for simulations of the solid with surfaces. As a preliminary result, we obtained the equilibrium melting point T_m equal 1264(12)K from solid-liquid coexistence configurations. Surfaces were simulated using repeated slabs separated by vacuum in the z direction, while keeping periodic boundary conditions in the remaining directions. Results showed that Ag[110] is the lone orientation that has surface melting. Ag[111] maintains its crystalline structure even after reaching T_m , while it could be overheated by 100K. Other properties like density of states, thermal expansion and surface relaxation were in good agreement with experimental data.

Keywords: surface melting, interfaces, anisotropy, crystals, molecular dynamics, transition metals, phase transitions

Lista de Figuras

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | As funções $\phi(r)$, $U(\rho)$ e $f(r)$ necessárias para o cálculo do potencial <i>Embedded Atom</i> . As energias estão em eV e as distâncias em Å. | 20 |
| 3.1 | A partícula 5 ao atravessar os limites da caixa central reaparece na mesma caixa, na posição indicada pelo círculo pontilhado | 22 |
| 3.2 | Os círculos representam a projeção das partículas no eixo y-z. As condições periódicas de contorno permanecem nos eixos x e y e uma separação com vácuo é incluída na direção z. | 23 |
| 3.3 | Projeção esquemática das partículas no eixo y-z. Os círculos abertos representam as partículas dinâmicas. Os círculos hachurados representam as partículas estáticas, formando um substrato. As condições periódicas de contorno permanecem nos eixos x e y e uma região com vácuo é incluída na direção z. | 24 |
| 5.1 | Energia de coesão <i>versus</i> volume atômico para as estruturas FCC e BCC para a prata. | 33 |
| 5.2 | Função de distribuição de pares e número de coordenação para a prata no <i>bulk</i> a 300K. | 33 |
| 5.3 | Função de correlação de velocidades para a prata no <i>bulk</i> a 300K. | 34 |
| 5.4 | Densidade de estados vibracionais a 300K obtidos a partir da simulação computacional da prata em comparação com os dados obtidos experimentalmente por Lynn <i>et al.</i> | 34 |
| 5.5 | Expansão térmica linear obtido através do ensemble microcanônico em comparação com os resultados obtidos por Williams <i>et al.</i> | 35 |
| 5.6 | (a) Perfil de densidade (linha) e fator de estrutura por camada (círculos); (b) Difusão total por camada; (c) Perfil da energia cinética. Propriedades obtidas no equilíbrio para o sistema com interface sólido-líquido na temperatura T_m | 36 |

| | | |
|------|--|----|
| 5.7 | Curva calórica obtida para as superfícies [100], [110] e [111] da prata. . . . | 37 |
| 5.8 | Perfil de densidade para a superfície [110] para três valores de temperatura durante a fusão de superfície. A linha pontilhada vertical indica a interface sólido-vácuo no início da simulação | 38 |
| 5.9 | Coefficiente de difusão total (a), paralela (b) e normal (c) por camada em função da temperatura para a superfície [100] da prata. A camada $l=0$ foi omitida para maior clareza. A seta indica a temperatura na qual o cristal se funde por completo. A linha tracejada indica o coeficiente de difusão da prata líquida em T_m | 40 |
| 5.10 | Coefficiente de difusão total (a), paralela (b) e normal (c) por camada em função da temperatura para a superfície [110] da prata. A camada $l=0$ foi omitida para maior clareza. A seta indica a temperatura na qual o cristal se funde por completo. A linha tracejada indica o coeficiente de difusão da prata líquida em T_m | 41 |
| 5.11 | Coefficiente de difusão total (a), paralela (b) e normal (c) por camada em função da temperatura para a superfície [111] da prata. A camada $l=0$ foi omitida para maior clareza. A seta indica a temperatura na qual o cristal se funde por completo. A linha tracejada indica o coeficiente de difusão da prata líquida em T_m | 42 |
| 5.12 | Fator de estrutura por camada nas direções paralela e normal à superfície [100]. | 43 |
| 5.13 | Fator de estrutura por camada nas direções paralela e normal à superfície [110]. | 44 |
| 5.14 | Fator de estrutura por camada nas direções paralela e normal à superfície [111]. | 45 |
| 5.15 | Projeção no plano yz das trajetórias atômicas durante 4ps das superfícies [100] (a), [110] (b) e [111] (c) em $T = 1262\text{K}$ | 45 |
| 5.16 | Trajetoárias atômicas da superfície [110] durante 8ps projetadas em duas direções cristalinas a $T = 1272\text{K}$ | 46 |

5.17 Coeficiente de difusão total (a), paralela (b) e normal (c) por camada em função da temperatura para a superfície [110] da prata para os sistemas com 24 (pontos vazios) e 48 (pontos cheios) camadas. As camadas $l=0, 3$ e 4 foram omitidas para maior clareza. A seta indica a temperatura na qual o cristal se funde por completo. A linha tracejada indica o coeficiente de difusão da prata líquida em T_m 47

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|--|----|
| 4.1 | Vetores recíprocos utilizados para o cálculo do fator de estrutura. | 30 |
| 4.2 | Parâmetros utilizados nas simulações de superfícies. N_l é o número de partículas por camada, ρ_l é a densidade da camada e d_{bulk} é a distância entre camadas. | 31 |
| 5.1 | Resumo dos resultados obtidos para a fusão de superfície para as três orientações cristalinas analisadas. | 46 |

Sumário

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Introdução | 11 |
| 2 | Dinâmica Molecular: Aspectos Gerais | 16 |
| 2.1 | O algoritmo de integração <i>Velocity Verlet</i> | 16 |
| 2.2 | Escolha de ensembles | 17 |
| 2.3 | O potencial de interação EAM | 18 |
| 3 | Propriedades termodinâmicas via Dinâmica Molecular | 21 |
| 3.1 | A hipótese ergódica e o equilíbrio termodinâmico | 21 |
| 3.2 | Simulações de <i>bulk</i> e superfícies | 22 |
| 3.3 | Cálculo de propriedades termodinâmicas | 25 |
| 4 | Metodologia | 27 |
| 4.1 | Propriedades de <i>bulk</i> | 27 |
| 4.2 | Fusão de superfície | 30 |
| 5 | Resultados e Discussões | 32 |
| 5.1 | Propriedades de <i>bulk</i> | 32 |
| 5.2 | Propriedades de superfície | 37 |
| 6 | Conclusões | 48 |
| | Referências Bibliográficas | 49 |

1 Introdução

As transições de fase entre estados da matéria têm ajudado e estimulado cientistas no desenvolvimento da física da matéria condensada, sobretudo a mecânica estatística e a teoria quântica. Em especial, as transições entre os estados sólido e líquido (fusão e solidificação), estão entre as mais evidentes transformações de fase que existem na natureza. O estudo da fusão é amplamente difundido em cursos de graduação e é analisado como um fenômeno puramente macroscópico. No entanto, em cursos mais avançados, a fusão de materiais tem pouco destaque.

De acordo com a termodinâmica, a fusão é uma transição de fase de primeira ordem¹: um processo abrupto que envolve um calor latente finito e que, durante o processo, os estados sólido e líquido coexistem no sistema. A fusão de um material é obtida através de fornecimento de calor ao material no estado sólido até que ele se liquefaça. A temperatura na qual ambos os estados coexistem em equilíbrio termodinâmico a uma dada pressão é o que chamamos de ponto de fusão, representado por T_m ao longo do trabalho.

Nas últimas décadas, muitos cientistas experimentais e teóricos depararam-se com algumas evidências mostrando que a fusão é na realidade um processo contínuo, isto é, ocorre em um intervalo significativo de temperatura. Contudo, fatores como impurezas dissolvidas e defeitos como policristalinidade podem afetar o processo de fusão, podendo até mesmo modificar a faixa de temperatura em que ocorre a fusão. O processo global que rege o mecanismo da fusão seria melhor analisado se houvesse um ponto crítico entre os estados sólido e líquido, assim como acontece na transição líquido-vapor. De fato, alguns cientistas, inspirados no sucesso da teoria de Van der Waals em prever o ponto crítico da transição líquido-vapor, se engajaram em buscar um ponto crítico entre os estados sólido e líquido. Essa busca levou ao desenvolvimento da pesquisa de altas-pressões². Contudo, não foi encontrado até hoje este ponto crítico. Portanto, a fusão ainda permanece como um processo que envolve sempre um calor latente e manifesta-se em uma temperatura bem definida.

Qualitativamente, a fusão ocorre quando os átomos adquirem energia cinética suficiente para superar a energia de ligação entre os átomos da rede. Essa é a idéia na qual se baseia o critério de Lindemann³ para a ocorrência da fusão em sólidos (1910). Esse critério diz que um sólido torna-se líquido quando a amplitude de vibração térmica dos átomos na rede supera uma fração da distância interatômica entre primeiros vizinhos. Lindemann se inspirou no modelo de Einstein para os sólidos⁴, que descreve o sólido como uma rede de osciladores harmônicos quantizados. Para a maioria dos sólidos mais simples, foi observado que esta fração é cerca de 1/8 da distância entre primeiros vizinhos.

Outro critério para a determinação da fusão é o devido a Born⁵. Esse critério se baseia na perda brusca de rigidez do material. Definimos rigidez como sendo a capacidade do material em manter sua estrutura sólida sob a ação de uma tensão de cisalhamento. O sólido torna-se líquido quando seu módulo de cisalhamento efetivo torna-se pequeno o suficiente de modo que o cristal perca sua estrutura como um todo.

Os critérios acima mencionados possuem algumas limitações ao descrever o processo de fusão. Eles não levam em consideração, por exemplo, a existência de superfícies e, principalmente, a formação de uma fase líquida em coexistência com a fase sólida. A importância da superfície no fenômeno da fusão foi apontada durante várias décadas no último século. A fusão de superfície⁶ foi deduzida por Stranski em 1942, a partir de observações de ausência de superaquecimento (isto é, quando o sólido mantém sua rigidez acima de sua temperatura de fusão) de materiais em condições ordinárias. Segundo Frenkel⁷ em 1946, um cristal mantido a uma temperatura homogênea sempre terá sua fusão iniciada pela sua superfície livre, uma vez que esta diminuirá a zero a energia necessária para a formação da fase líquida.

O superaquecimento pode ser obtido ao aquecermos um material pelo seu interior e tentar impedir que a sua superfície atinja T_m . Um experimento com aquecimento de bastões de estanho⁸ (Sn) mostrou que é possível superaquecer uma amostra cristalina de maneira bem simples. Primeiramente, uma amostra policristalina de estanho foi submetida a uma alta corrente elétrica e observou-se que o metal começava a fundir de dentro para fora, isto é, o interior da amostra atingiu T_m antes da sua superfície. Surpreendentemente, o mesmo não aconteceu com a amostra monocristalina, na qual se observou a fusão iniciada pela superfície. Em ambos os experimentos, uma corrente de ar passava pela superfície dos bastões de modo a impedir o aquecimento prematuro da superfície. A conclusão desse experimento foi que a amostra monocristalina atingiu um estado superaquecido em até 2 Kelvin, por permanecer no estado sólido até que a superfície finalmente

atingisse a temperatura de fusão.

Outro trabalho interessante, mais recente, utilizando dinâmica molecular, mostrou que a fusão no limite de superaquecimento (também conhecida como fusão mecânica) atende aos critérios de Lindemann e de Born simultaneamente⁹. Uma amostra monocristalina de um cristal de Argônio sem superfícies foi aquecida até sua completa fusão. A partir do monitoramento das constantes elásticas e do deslocamento quadrático médio das partículas, o estudo concluiu que a fusão no superaquecimento se inicia a partir de instabilidades locais no *bulk* muito similares às encontradas em átomos de superfície na temperatura de fusão de equilíbrio.

A fusão de superfície é um fenômeno microscópico que consiste na fusão das primeiras camadas cristalinas da superfície antes do sistema atingir a temperatura de fusão T_m . 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 superfície¹⁰⁻¹² foram feitas utilizando técnicas de retroespalhamento Rutherford. Um dos principais resultados obtidos a partir desses experimentos foi a anisotropia em relação à face cristalina, isto é, dependendo da orientação cristalográfica na qual está a interface sólido-vácuo, observamos ou não a fusão de superfície. É importante ressaltar que a fusão de superfície tratada aqui é um processo em equilíbrio termodinâmico, não havendo relação com a fusão de superfície induzida por radiação (esta, por sua vez, é um fenômeno de não-equilíbrio).

Uma condição termodinâmica para a ocorrência de fusão de superfície é representada através de uma equação de balanço de energias livres¹³

$$\gamma_{SV}^{(hkl)} > \gamma_{SL}^{(hkl)} + \gamma_{LV}^{(hkl)} \quad (1.1)$$

sendo que $\gamma_{SV}^{(hkl)}$, $\gamma_{SL}^{(hkl)}$, e $\gamma_{LV}^{(hkl)}$ são as energias livres das interfaces sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor, respectivamente. A Eq.1.1 diz que é energeticamente mais favorável a formação de um filme líquido no lugar da camada sólida previamente localizada na interface. Os índices de Miller¹⁴ h , k e l foram explicitados na Eq.1.1 para lembrar que a fusão de superfície possui uma dependência com a face cristalina. Se a condição não for satisfeita, temos então o caso de uma superfície que não sofre a fusão de superfície. Um fato importante é que essa desigualdade só é válida para camadas líquidas de espessuras reduzidas, isto é, da ordem de algumas separações atômicas.

O primeiro estágio de desordem que aparece em uma fusão de superfície é o *roughening*,

que é uma espécie de “enrugamento” da superfície. Durante o *roughening*, os átomos estão localizados em suas posições cristalinas mas possuem propriedades dinâmicas próximas às de um líquido. Essa estrutura também pode ser chamada de *quasi-líquida*. A razão para esse comportamento é a influência que o substrato sólido possui sobre o filme líquido sendo formado. A seguir, a uma temperatura próxima a T_m , ocorre a pré-fusão do material, que acontece quando a superfície passa do estado quasi-líquido para líquido. A fusão do cristal que possui a fusão de superfície inicia-se com a nucleação da fase líquida em sua superfície durante a pré-fusão.

A ausência de fusão de superfície em um dado material está relacionado com outras propriedades mais acessíveis experimentalmente, como a temperatura de superaquecimento e o ângulo de contato de uma gota depositada no próprio cristal¹⁵. As superfícies de materiais sem fusão de superfície são pouco molhadas pelo seu próprio líquido próximo ao seu ponto triplo, daí a formação de um ângulo de contato externo à superfície. Além disso, essas superfícies podem suportar um superaquecimento de até 100K acima do ponto de fusão de equilíbrio, embora isto aconteça em uma configuração de metaestabilidade.

A fusão de superfície foi prevista teoricamente cerca de 30 anos antes de ser observada experimentalmente. Com o desenvolvimento de computadores mais velozes e com maior capacidade de processamento e da elaboração de algoritmos mais eficientes, as simulações computacionais têm abrangido um número crescente de aplicações e problemas cada vez mais complexos. Simulações computacionais têm ganhado a atenção de muitos cientistas em diversas áreas do conhecimento, sobretudo na física da matéria condensada. A dinâmica molecular (DM), em especial, permite ao pesquisador realizar experimentos virtuais em materiais, com total controle de sua estrutura atômica. Uma “boa” DM não apenas reproduz as propriedades físicas dos materiais em condições normais de laboratório, mas também dá a possibilidade de obter as propriedades do material em condições extremas.

O objetivo deste trabalho é analisar a ocorrência da fusão de superfície em prata (Ag) utilizando a DM clássica. Para isso, preparamos três sistemas com estrutura FCC monocristalinos, cada qual com as superfícies orientadas nas direções cristalográficas [100], [110] e [111]. Durante as simulações, foram monitoradas propriedades dinâmicas, como o deslocamento quadrático médio, e estruturais, como o fator de estrutura, para podermos observar o comportamento dos átomos na superfície. Para reproduzir as características físicas da prata, foi utilizado um potencial de interação elaborado por Williams *et al.*¹⁶ do tipo *Embedded Atom*¹⁷. Antes das simulações com superfícies, realizamos algumas simulações preliminares para a obtenção de propriedades de *bulk* (propriedades volumétricas),

com o intuito de verificar a correta implementação do algoritmo de DM e do potencial de interação. A prata foi escolhida como protótipo para este trabalho por não termos encontrado nenhum estudo por DM publicado a respeito da sua fusão de superfície. Além disso, ela tem propriedades muito similares a outros metais nobres como ouro (Au) e cobre (Cu), muito estudados pela comunidade científica¹⁸⁻²¹.

O trabalho está organizado da seguinte maneira: A primeira parte trata do método computacional empregado. Em seguida, discutimos a relação entre a dinâmica molecular e a mecânica estatística. Depois de bem fundamentada a ferramenta de trabalho, detalhamos os procedimentos numéricos necessários para o estudo da fusão de superfície. No capítulo seguinte, mostramos os resultados obtidos e faremos a discussão. Por fim, no último capítulo, concluímos o trabalho.

2 Dinâmica Molecular: Aspectos Gerais

A ferramenta de simulação computacional empregada durante o trabalho foi a Dinâmica Molecular (DM) clássica²² de equilíbrio. O objetivo da DM é obter as trajetórias do espaço de fase de um conjunto de partículas por meio da integração das equações dinâmicas de movimento de Newton. Definindo-se a posição e velocidade iniciais de cada partícula e calculando-se, a cada passo de tempo, a aceleração que age em cada uma, podemos obter por meio de métodos numéricos de integração toda a dinâmica do sistema.

2.1 O algoritmo de integração *Velocity Verlet*

Para resolvermos as equações de segundo grau não-lineares e acopladas que ocorrem na DM clássica, utilizamos no presente trabalho o algoritmo de integração *Velocity Verlet*^{23, 24}, descrito abaixo

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t \cdot v(t) + \frac{\Delta t^2}{2} a(t) \quad (2.1)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{\Delta t}{2} [a(t + \Delta t) + a(t)] \quad (2.2)$$

em que r , v e a são, respectivamente, a posição, velocidade e aceleração da partícula, t é o instante de tempo e Δt é o passo de tempo da integração.

Esse algoritmo é especialmente útil quando queremos resolver as equações de Newton nas quais o potencial depende apenas das posições das partículas (ainda que para potenciais dependentes da velocidade, pode ser feita uma adaptação no algoritmo). Além disso, esse algoritmo foi escolhido porque: 1- é temporalmente reversível; 2- conserva a energia total do sistema com boa precisão e 3- conserva a área do espaço de fase para longos períodos de simulação²⁴.

Podemos notar na Eq.2.2 que a correção da velocidade no tempo $t + \Delta t$ depende da aceleração calculada nas posições já corrigidas. Isso quer dizer que a velocidade é corrigida a partir de uma aceleração média entre dois passos de integração consecutivos. Outro ponto importante é a escolha do passo de integração. Devemos escolhê-lo de modo que o passo não seja muito grande para evitarmos erros na integração numérica, nem muito pequeno para não tornarmos a simulação longa demais computacionalmente.

2.2 Escolha de ensembles

A dinâmica de um sistema de partículas clássicas pode ser analisada sob a escolha de um ensemble, o que ocorre de maneira análoga na mecânica estatística. A escolha do ensemble não irá afetar as propriedades intensivas do sistema no limite termodinâmico²⁵. Temos, portanto, uma liberdade de escolha de ensembles de acordo com a necessidade, conveniência ou mesmo praticidade.

Nas situações em que desejamos isolar o sistema do meio e manter o volume fixo, o ensemble microcanônico (N, V, E) é a opção conveniente. Nesse ensemble, o número de partículas N , o volume V e a energia total do sistema E são mantidos constantes durante a simulação. A hamiltoniana deste sistema é dada por

$$H = K + V_{tot} = \frac{1}{2}m \sum_{i=1}^N v_i^2 + V_{tot} \quad (2.3)$$

em que K é a energia cinética das partículas e V_{tot} é a energia potencial total do sistema. O ensemble microcanônico foi utilizado neste trabalho para a obtenção de propriedades de *bulk*, como o coeficiente de dilatação térmica e a temperatura de fusão.

Obtendo as equações dinâmicas em três dimensões a partir das equações de Hamilton, temos

$$m\ddot{\vec{r}}_i = -\nabla V_i = \vec{F}_i \quad (2.4)$$

V_i é o potencial que age sobre a partícula i .

Em determinadas situações, desejamos ter o controle das variáveis termodinâmicas, como pressão ou temperatura. Nesses casos, devemos escolher o ensemble adequado para realizarmos a simulação. Neste trabalho, utilizamos o ensemble canônico ou (N, V, T) - número de partículas, volume e temperatura constantes - para analisarmos a fusão de

superfície, sendo esta uma escolha comum na literatura para este propósito^{26, 27}. Ao fundirmos o material, sua energia potencial por partícula sofre um acréscimo relacionado ao calor latente absorvido pelo meio. Se utilizarmos um ensemble com energia total constante, observaremos um decréscimo na temperatura, o que nos impede de conhecer com precisão a temperatura do material. O controle da temperatura utilizado neste trabalho foi feito por meio do método das cadeias de termostatos de Nosé-Hoover²⁸.

2.3 O potencial de interação EAM

Em simulações computacionais de DM clássica, o potencial de interação entre partículas possui um papel de suma importância na representação de um sistema físico real. Todos os efeitos de natureza eletromagnética ou de natureza quântica estão embutidos no potencial, permitindo tratarmos as partículas como sendo neutras e puntiformes. A forma mais simples para um potencial caracterizar um sistema físico é o potencial entre pares. O potencial de Lennard-Jones foi utilizado por Rahman²⁹ para descrever propriedades dinâmicas do argônio (Ar) líquido, obtendo resultados compatíveis com a experiência. Contudo, a aplicabilidade do potencial de Lennard-Jones se restringe a sistemas envolvendo gases nobres e sistemas modelos idealizados. Para descrevermos as propriedades de sistemas metálicos ou sistemas de caráter covalente, como os semicondutores, devemos fazer uso de potenciais mais complexos.

O método *Embedded Atom*¹⁷ (EAM) engloba uma classe de potenciais de interação entre muitos corpos e é muito eficaz para descrever propriedades de sistemas metálicos. Os potenciais do tipo EAM incluem em sua formulação um termo chamado energia de embutidura (*embedding*, em inglês), dependente explicitamente da coordenação em um dado sítio. Esse termo permite que as simulações reproduzam a fenomenologia presente em sistemas metálicos reais, fato antes comprovadamente impossível utilizando potenciais entre pares. Os potenciais EAM são construídos de modo a reproduzirem propriedades de equilíbrio dos materiais obtidas experimentalmente como parâmetro de rede, energia de coesão e constantes elásticas. O potencial EAM proposto por Williams *et al.*¹⁶ foi escolhido para descrevermos a prata neste trabalho.

A energia potencial do método *Embedded Atom* é dada por

$$V_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N U_i(\rho_i) \quad (2.5)$$

em que ϕ_{ij} é o potencial de interação entre pares, r_{ij} é a distância interpartículas, U_i é a energia de *embedding* que depende da densidade eletrônica ρ_i em torno da partícula i . A densidade eletrônica ρ_i é dada por

$$\rho_i = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}} f_j(r_{ij}) \quad (2.6)$$

f_j é a densidade eletrônica do átomo j visto da partícula i .

Conhecidas as funções $\phi(r)$, $f(r)$ e $U(\rho)$, podemos calcular a energia potencial de um sistema de partículas no método EAM. A força que age em uma partícula i calculada para o método EAM é dada por

$$\vec{F}_i = - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N (\phi'_{ij}(r_{ij}) + [U'_i(\rho_i) + U'_j(\rho_j)] f'_j(r_{ij})) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

As formas analíticas dessas funções estão descritas no artigo de Williams *et al.*¹⁶. Por serem muito extensas e intrincadas, não as apresentaremos neste trabalho. Por sugestão dos próprios autores do artigo, eles nos enviaram por *e-mail* os dados tabelados das funções $\phi(r)$, $f(r)$ e $U(\rho)$ (Fig.2.1) para serem utilizados nas simulações. As derivadas dessas funções, necessárias para o cálculo da força interatômica, foram calculadas numericamente pelo método da diferença central³⁰.

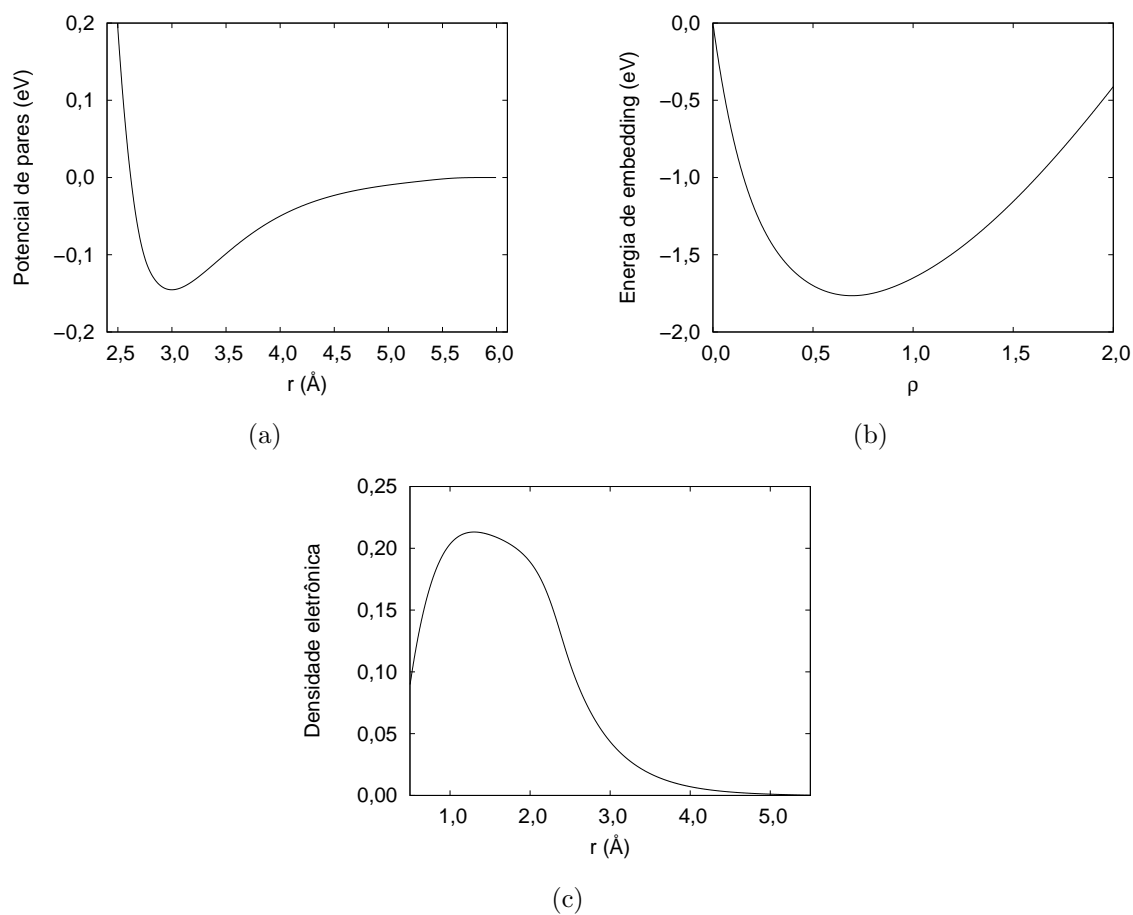


Figura 2.1: As funções $\phi(r)$, $U(\rho)$ e $f(r)$ necessárias para o cálculo do potencial *Embedded Atom*. As energias estão em eV e as distâncias em Å.

3 Propriedades termodinâmicas via Dinâmica Molecular

A técnica de DM possui diversas vantagens para aqueles que desejam obter propriedades físicas de um dado material em escala atômica. Ao realizarmos uma simulação de DM, obtemos as trajetórias do espaço de fase das partículas que compõem o sistema. Porém, há algumas considerações a serem feitas antes de calcularmos tais propriedades.

3.1 A hipótese ergódica e o equilíbrio termodinâmico

Realizar cálculos de grandezas termodinâmicas fazendo-se uma média temporal sob as configurações de equilíbrio é válido se considerarmos a hipótese ergódica como verdadeira³¹. Essa hipótese afirma que a média de ensemble de uma grandeza termodinâmica é igual à média temporal desta mesma grandeza. Em outras palavras, a ergodicidade é uma condição necessária para obtermos propriedades físicas de um determinado conjunto de configurações conhecido. As técnicas de DM e de Monte Carlo³², por exemplo, fazem uso dessa hipótese.

Uma questão importante sobre os sistemas em DM é: quando alcançamos o equilíbrio termodinâmico? Quando podemos realizar as médias temporais? Ao resolvermos as equações de movimento da DM, sempre precisaremos das condições iniciais do sistema. Contudo, nem sempre conhecemos de antemão uma configuração inicial de equilíbrio. Um sistema atinge o equilíbrio após um período de termalização, que pode variar bastante de um sistema para outro. Sabemos se um sistema está termalizado quando a temperatura, por exemplo, oscila em torno de uma média durante um longo período de simulação. Há casos no qual a termalização requer um período maior de simulação, como em transições de fase e em sistemas metaestáveis, entre outros exemplos.

3.2 Simulações de *bulk* e superfícies

Os sistemas estudados computacionalmente possuem uma limitação de tamanho. Sistemas físicos reais contém normalmente da ordem de 10^{20} partículas, sendo impossível atualmente realizar DM em sistemas de tal tamanho. Uma maneira para obtermos as propriedades físicas de *bulk* de um sistema é utilizar condições periódicas de contorno, de acordo com a Figura 3.1. Com isso, podemos extrair propriedades físicas como se estivéssemos analisando o interior do sistema através de uma “janela” (caixa de simulação), na qual podemos realizar as medidas.

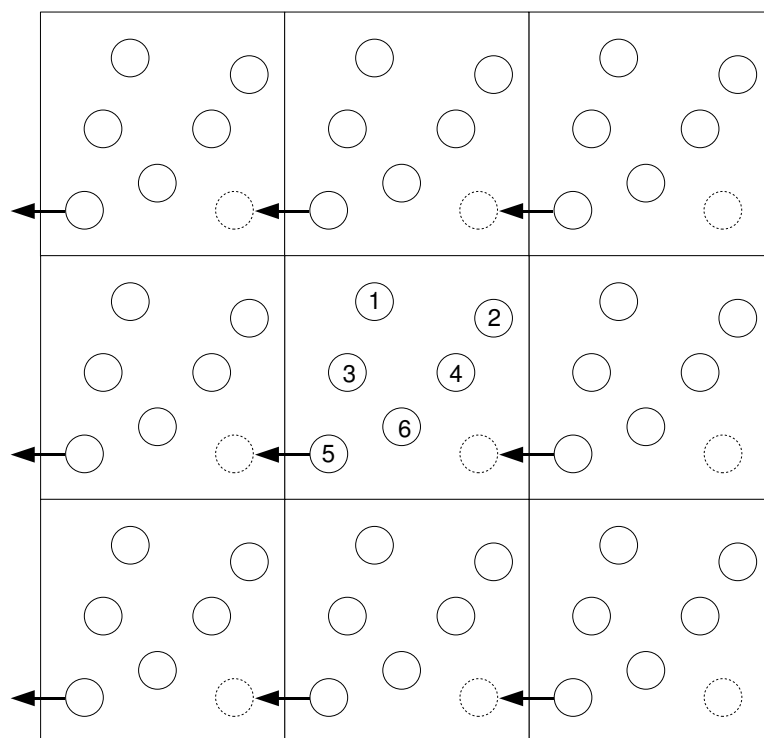


Figura 3.1: A partícula 5 ao atravessar os limites da caixa central reaparece na mesma caixa, na posição indicada pelo círculo pontilhado

As condições de contorno periódicas permitem realizarmos simulações em sistemas com um número pequeno de partículas e, ao mesmo tempo, eliminarmos quaisquer efeitos de borda ou superfícies. Quando desejamos obter maior precisão em determinada propriedade física, deve ser utilizado um número maior de partículas.

Quando desejamos incluir efeitos de superfície no sistema, inserimos em uma das dire-

ções uma separação com vácuo e mantemos as condições periódicas nas direções restantes (Fig.3.2). Dessa maneira, os átomos na interface sólido-vácuo interagem com um menor número de partículas em comparação com os átomos no interior do material. Muitos dos pesquisadores que estudam a fusão de superfície^{20, 21, 33} optam por incluir um substrato estático no lugar de uma das superfícies (Fig.3.3). Essa escolha é feita pois acredita-se que o efeito de um substrato estático na superfície livre será menor que o efeito de outra superfície localizada à mesma distância³⁴. Em nosso trabalho, não utilizamos tal substrato. Em vez disso, garantimos que a distância entre as duas superfícies livres fosse grande o suficiente para minimizarmos as influências entre elas.

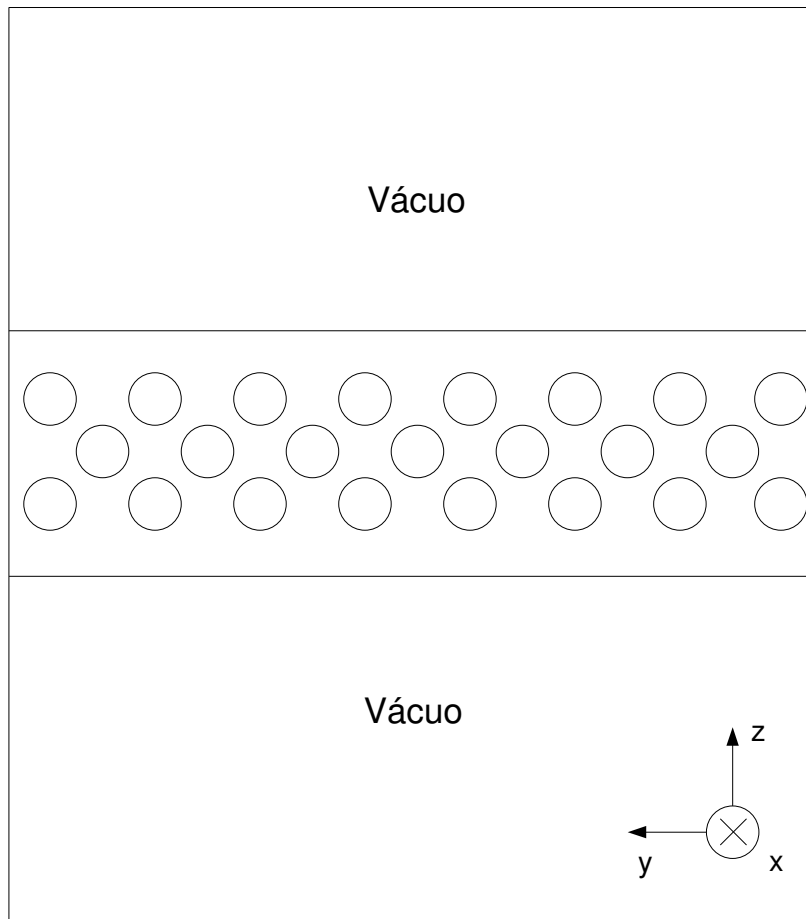


Figura 3.2: Os círculos representam a projeção das partículas no eixo y-z. As condições periódicas de contorno permanecem nos eixos x e y e uma separação com vácuo é incluída na direção z.

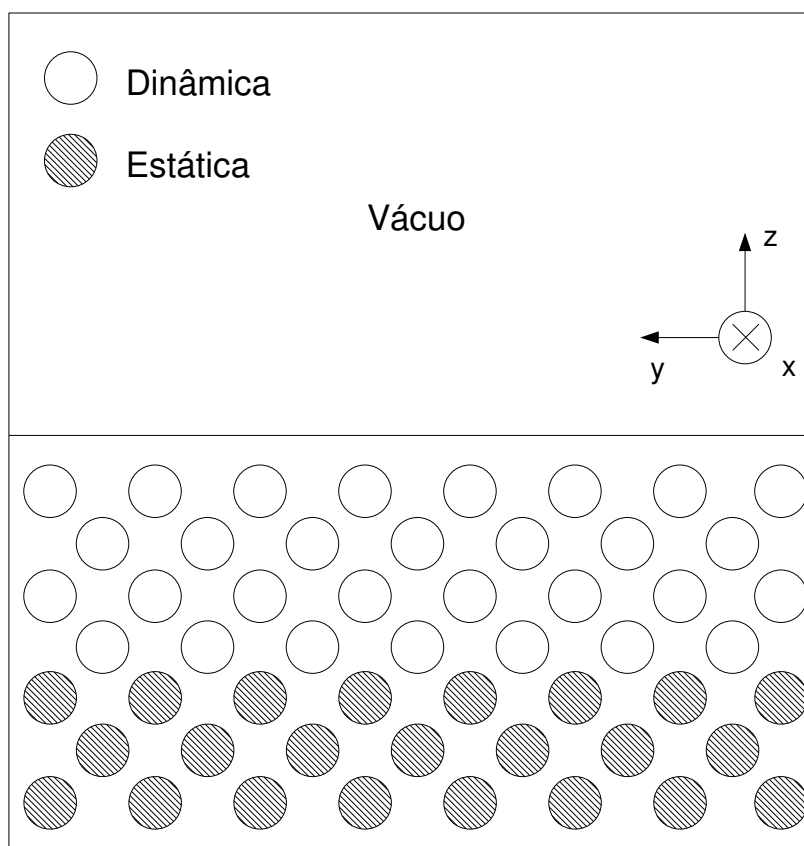


Figura 3.3: Projeção esquemática das partículas no eixo y - z . Os círculos abertos representam as partículas dinâmicas. Os círculos hachurados representam as partículas estáticas, formando um substrato. As condições periódicas de contorno permanecem nos eixos x e y e uma região com vácuo é incluída na direção z .

O procedimento descrito acima é análogo quando queremos construir um nanofio. Desta vez, incluímos uma separação com vácuo em duas direções e mantemos as condições periódicas na terceira. Se excluirmos todas as condições periódicas de contorno, teremos então a simulação de um *cluster*.

As técnicas descritas acima para a inclusão de interfaces sólido-vácuo devem ser utilizadas de maneira adequada de modo a obtermos os efeitos físicos desejados. Ao simularmos superfícies, por exemplo, o tamanho da amostra na direção z deve ser suficiente para que tenhamos a parte externa se comportando como superfície e a parte interna

com comportamento de *bulk*. Caso a espessura da amostra seja muito pequena, estaremos simulando um filme em vez de uma superfície.

3.3 Cálculo de propriedades termodinâmicas

Além da energia total de um sistema, dado pela Eq.2.3, podemos obter através de médias temporais as principais grandezas termodinâmicas como temperatura, pressão, calor específico etc. A temperatura é definida usando-se o teorema da equipartição de energia, que diz que a cada grau de liberdade existente no sistema está associada uma energia térmica igual a $k_B T/2$. Assim, a temperatura T é calculada a partir da expressão

$$\frac{3}{2} N k_B T = \left\langle \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^N v_i^2 \right\rangle \quad (3.1)$$

com $\langle \dots \rangle$ indicando uma média temporal e k_B é a constante de Boltzmann.

A pressão P é calculada utilizando o teorema do virial, de acordo com a seguinte relação

$$PV = N k_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle \quad (3.2)$$

A função de autocorrelação de velocidades normalizada é definida por

$$Z(t) = \frac{\sum_{i=1}^N \langle \vec{v}_i(0) \cdot \vec{v}_i(t) \rangle}{\sum_{i=1}^N \langle \vec{v}_i^2(0) \rangle} \quad (3.3)$$

Com a função $Z(t)$, podemos calcular a densidade de estados vibracionais, que está relacionada com a relação de dispersão de fônons medida experimentalmente. $G(\omega)$ é a definida como a transformada de Fourier da função de autocorrelação de velocidades, ou seja

$$G(\omega) = \int_0^{\infty} Z(t) e^{i\omega t} dt \quad (3.4)$$

A partir da densidade de estados, podemos obter a capacidade térmica a volume constante $C_v(T)$ em função da temperatura dada por¹⁴

$$C_v(T) = 3Nk_B \int_0^\infty \frac{(\hbar\omega/k_B T)^2 e^{\hbar\omega/k_B T} G(\omega) d\omega}{[e^{\hbar\omega/k_B T} - 1]^2} \quad (3.5)$$

Neste trabalho, estamos interessados em estudar as condições e os mecanismos da fusão de superfície. As propriedades que caracterizam a estrutura do material, bem como as grandezas que quantificam a mobilidade das partículas são especialmente úteis para este propósito. Uma grandeza estrutural importante de um sistema de partículas é a função de distribuição de pares, $g(r)$, definida por

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle \quad (3.6)$$

$g(r)$ é a probabilidade esperada de encontrarmos um par de átomos separados por uma distância r em relação a uma distribuição aleatória uniforme. Podemos calcular o número de coordenação por átomo, $C(r)$, definido por

$$C(r) = \frac{N}{V} \int_0^r g(r') 4\pi r'^2 dr' \quad (3.7)$$

Em relação à mobilidade dos átomos, uma grandeza útil que podemos obter via DM é a difusão D das partículas. Ela é convenientemente calculada através do deslocamento quadrático médio, $\langle R^2(t) \rangle$, definido por

$$\langle R^2(t) \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \right\rangle \quad (3.8)$$

A difusão é calculada a partir da relação de Einstein^{35, 36}

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2dt} \langle R^2(t) \rangle \quad (3.9)$$

sendo d a dimensão do sistema.

Em suma, qualquer propriedade física do material estudado que seja dependente das variáveis do espaço de fase pode ser calculada via DM. Para isso, é importante que as médias sejam tomadas sob configurações de equilíbrio e em um intervalo de tempo suficientemente longo para obtermos uma boa estatística.

4 Metodologia

Neste capítulo faremos uma descrição detalhada dos procedimentos computacionais, da definição dos sistemas e das grandezas auxiliares necessárias para atingir os objetivos propostos.

Na primeira parte, calculamos uma série de propriedades físicas de *bulk* com o intuito de checar a correta implementação da DM e demonstrar a aplicabilidade, assim como a transferibilidade do potencial EAM utilizado no trabalho. Na segunda parte, utilizamos o mesmo potencial para estudar a fusão do sólido com superfícies. Todas as simulações foram realizadas utilizando um passo de tempo $\Delta t = 0,53\text{fs}$ e à pressão zero (condição de pressão atmosférica). Maiores detalhes sobre a simulação serão expostos no próximo capítulo

4.1 Propriedades de *bulk*

Em um sistema contendo 6912 partículas posicionadas na caixa de simulação em uma rede FCC, foram realizadas simulações no ensemble microcanônico a fim de obtermos as propriedades volumétricas da prata. Inicialmente, realizamos simulações a baixas temperaturas para determinarmos a energia de coesão e parâmetro de rede que leva a configuração mais estável.

Em outro sistema, contendo 864 partículas distribuídas em uma rede FCC, realizamos um procedimento para determinarmos o coeficiente de expansão térmica linear da prata. Como estamos utilizando o ensemble (N, V, E) , a caixa de simulação é fixa, o que nos impede de observar diretamente os efeitos de dilatação linear térmica no material. A saída para esse problema foi ajustar as dimensões da caixa de simulação e o parâmetro de rede e obter a temperatura na qual a pressão aplicada ao sistema seja igual à zero. Com isso, podemos traçar uma curva do parâmetro de rede a em função da temperatura T . Assim, é possível enfim estimarmos o coeficiente de expansão linear α e compararmos

com a literatura.

Utilizando esse coeficiente de dilatação, foi possível ajustar o parâmetro de rede de acordo com a temperatura do sistema. O efeito da dilatação térmica pode ser confirmado verificando o valor médio da pressão no sistema. A pressão deve ficar em torno de zero, o que em simulação computacional de sólidos significa condição de pressão atmosférica.

Retornando ao sistema com 6912 partículas, realizamos simulações com o sistema à temperatura ambiente $T \approx 300\text{K}$, utilizando um parâmetro de rede ajustado para a mesma. A temperatura foi ajustada reescalando as velocidades das partículas no sistema. Nessa simulação, obtivemos via correlação de velocidades a densidade de estados vibracionais para a prata, sendo possível a comparação com os dados experimentais.

Podemos estimar o ponto de fusão de equilíbrio T_m de um material no ensemble microcanônico simplesmente aquecendo o material inicialmente sólido até que ele se funda. No entanto, esta abordagem traz alguns problemas que merecem ser discutidos.

Em primeiro lugar, o material se expande ao aquecê-lo, fato que não se pode observar em um ensemble com volume fixo. A expansão do material no ensemble microcanônico acarreta em um aumento da pressão no sistema. Isso significa que o material irá se fundir sob uma pressão mais alta, obtendo um ponto de fusão superestimado. Entretanto, mesmo se trabalharmos com um ensemble no qual podemos controlar a pressão no sistema, é comum obtermos um estado superaquecido antes que ele sofra a fusão. O ponto de fusão de equilíbrio é a temperatura na qual os estados sólido e líquido coexistem em equilíbrio termodinâmico. Quando não há um germe líquido em um sistema puramente sólido, não conseguimos obter o crescimento da fase líquida até que haja uma instabilidade mecânica no sistema. O ponto de fusão obtido da maneira descrita acima é cerca de 30% maior que T_m , o que configura uma região significativa de superaquecimento⁹.

A técnica utilizada neste trabalho para a obtenção mais precisa do valor de T_m foi o método da coexistência de estados²⁷. Colocamos em uma caixa de simulação 2048 partículas no estado cristalino junto com outras 2048 partículas no estado líquido e deixamos evoluir o sistema no ensemble microcanônico (a interface coincide com a superfície [100] da estrutura FCC). Determinamos o ponto de fusão como sendo a temperatura na qual o sistema mantenha o estado de coexistência após o mesmo atingir o equilíbrio termodinâmico. O tamanho da caixa de simulação foi ajustado de modo a obtermos a condição de pressão zero.

Ao trabalharmos com interfaces, é conveniente introduzirmos algumas grandezas para

determinarmos propriedades estruturais e dinâmicas localmente. Estabelecendo z como a direção normal à interface a ser considerada, podemos calcular o perfil²⁰ de uma grandeza física b_i em z definida por

$$\hat{\rho}_b(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sum_{i=1}^N b_i \exp \left[\frac{-(z-z_i)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (4.1)$$

Nos nossos cálculos, a largura σ possui um valor de 10% do espaçamento entre os planos cristalinos paralelos à interface. Esse perfil permite apresentarmos grandezas físicas ao longo da direção z de maneira contínua. Para determinarmos o perfil de densidade $\rho(z)$, por exemplo, atribuímos $b_i = 1$ na Eq.4.1. As outras grandezas estão apresentadas em relação ao perfil de densidade, de acordo com a expressão abaixo

$$b(z) = \hat{\rho}_b(z)/\rho(z) \quad (4.2)$$

Podemos ainda definir grandezas em função das l camadas cristalinas paralelas à interface. A cada partícula, foi atribuída uma camada l definida espacialmente, levando em consideração o espaçamento intercamadas de acordo com a superfície sendo estudada. Dessa maneira, podemos redefinir o deslocamento quadrático médio $\langle R_l^2(t) \rangle$ na camada l como sendo

$$\langle R_l^2(t) \rangle = \left\langle \frac{1}{N_l} \sum_{i \in l} |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \right\rangle \quad (4.3)$$

com a soma incluindo partículas pertencentes à camada l em $t = 0$. Calculamos a difusão total por camada D_l bem como nas direções paralela $D_{\parallel,l}$ e normal $D_{\perp,l}$ à interface a partir das componentes de $\langle R_l^2(t) \rangle$ como segue

$$D_l = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2dt} \langle R_l^2(t) \rangle \quad (4.4)$$

$$D_{\parallel,l} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{4t} \langle R_{\parallel,l}^2(t) \rangle \quad (4.5)$$

$$D_{\perp,l} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle R_{\perp,l}^2(t) \rangle \quad (4.6)$$

Para caracterizarmos a ordem cristalina de um sistema contendo interface, calculamos

o fator de estrutura por camada, definido por

$$S_l(\vec{k}) = \frac{1}{N_l} \sum_{i \in l} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \quad (4.7)$$

O fator de estrutura apresentado aqui é uma forma de quantificar a ordem cristalina de um sistema de acordo com o vetor \vec{k} da rede recíproca da estrutura esperada (FCC, no presente caso). O vetor \vec{k} paralelo à direção normal da interface vai nos fornecer a ordem cristalina ao longo da direção normal à mesma. Por outro lado, um vetor recíproco paralelo à própria interface vai nos fornecer um fator de estrutura paralelo aos planos cristalinos. Um fator de estrutura igual a 1 significa que temos um cristal perfeito a 0K. Caso o fator de estrutura seja igual a 0, temos um sistema totalmente desordenado. Em um sistema cristalino com temperatura finita, o fator de estrutura diminui a medida em que a amplitude de vibração das partículas aumenta, podendo chegar a valores próximos a 0,2. Na tabela 4.1 há a relação dos vetores recíprocos normal e paralelo às interfaces utilizados neste trabalho, de acordo com a superfície cristalina considerada.

Tabela 4.1: Vetores recíprocos utilizados para o cálculo do fator de estrutura.

| Superfície | \vec{k}_{\parallel} paralelo à interface | \vec{k}_{\perp} normal à interface |
|------------|---|--------------------------------------|
| [100] | $\frac{2\pi}{a}(1, 1, -1)$ | $\frac{2\pi}{a}(0, 0, 2)$ |
| [110] | $\frac{2\pi}{a}(-1, 0, \sqrt{2})$ | $\frac{2\pi}{a}(0, 0, -2\sqrt{2})$ |
| [111] | $\frac{2\pi}{a}(\sqrt{2}, \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}, \frac{1}{2\sqrt{3}} - \frac{\sqrt{3}}{2})$ | $\frac{2\pi}{a}(0, 0, \sqrt{3})$ |

4.2 Fusão de superfície

Foram criados três sistemas cristalinos com estrutura FCC cada qual mostrando um determinado plano cristalino na interface. A tabela 4.2 relaciona o número de partículas, número de partículas por camada, densidade de cada camada e distância entre camadas para cada um dos sistemas estudados. Todas as simulações de superfícies foram feitas no ensemble canônico, com 24 camadas na direção z e parâmetro de rede $a = 1,0295a_0$ para incluir o efeito de dilatação térmica em torno de 1250K.

As dimensões da caixa de simulação nas direções x e y foram determinadas de acordo com o parâmetro de rede e do valor de N_l . A dimensão na direção z (separação com vácuo) foi igual a 6 vezes o tamanho do cristal na direção z . O tamanho dessa separação foi escolhido de modo a eliminar qualquer tipo de interação entre as superfícies, mesmo a

Tabela 4.2: Parâmetros utilizados nas simulações de superfícies. N_l é o número de partículas por camada, ρ_l é a densidade da camada e d_{bulk} é a distância entre camadas.

| Superfície | N | N_l | ρ_l | d_{bulk} |
|------------|------|-------|-------------------------|-----------------------|
| [100] | 3072 | 128 | $\frac{2}{a^2}$ | $\frac{a}{2}$ |
| [110] | 1536 | 64 | $\frac{\sqrt{2}}{a^2}$ | $\frac{a}{2\sqrt{2}}$ |
| [111] | 2304 | 96 | $\frac{4}{\sqrt{3}a^2}$ | $\frac{a}{\sqrt{3}}$ |

temperaturas muito elevadas.

O procedimento principal realizado foi aquecer o sistema em uma faixa de temperatura próxima a T_m e observar a ocorrência da fusão de superfície. Como estamos trabalhando com o ensemble canônico, a temperatura do sistema foi ajustada diretamente pelo parâmetro T , o qual temos total controle. As propriedades dinâmicas e estruturais calculadas por camada (Eqs.4.4, 4.5, 4.6 e 4.7) foram utilizadas para caracterizar os fenômenos de fusão peculiares de cada superfície (hkl).

5 Resultados e Discussões

Neste capítulo, apresentamos os principais resultados das simulações realizadas para os sistemas de *bulk* e superfícies. Na primeira parte, mostraremos os resultados referentes às propriedades de *bulk* com o objetivo de confirmar a correta aplicação do algoritmo computacional, bem como testar a transferabilidade do potencial utilizado. Em seguida, faremos a aplicação diretamente aos sistemas com superfícies.

5.1 Propriedades de *bulk*

Dado um conjunto de átomos interagindo sob o potencial de interação EAM para a prata, calculamos a energia de coesão para as estruturas FCC e BCC a 0K para diversos volumes atômicos. A Figura 5.1 mostra as curvas obtidas para as duas estruturas. A curva da rede FCC é energeticamente mais favorável, possuindo um mínimo de energia em $-2,85\text{eV}$ com um volume atômico igual a $17,1\text{\AA}^3$, equivalente a um parâmetro de rede igual a $4,09\text{\AA}$. Isso mostra que o potencial foi corretamente ajustado para reproduzir os valores experimentais para a energia de coesão $E_c = -2,85\text{eV}$ e o parâmetro de rede $a_0 = 4,09\text{\AA}$ a 0K.

Em seguida, propriedades estruturais e dinâmicas desse sistema foram também simuladas a temperatura de 300K. Para tanto, o parâmetro de rede foi ajustado para $a = 1,006a_0$ para mantermos a condição de pressão zero a 300K. Calculamos então a função de distribuição de pares e o número de coordenação (Fig.5.2) e a função correlação de velocidades (Fig.5.3). Determinamos também a densidade de estados vibracionais (Fig.5.4), que mostra boa concordância com os valores obtidos experimentalmente¹⁸ via espalhamento coerente inelástico de nêutrons.

A expansão térmica linear pôde ser calculada no ensemble microcanônico realizando o ajuste do parâmetro de rede a uma dada temperatura, conforme descrito na seção 4.1. Na Figura 5.5, mostramos o resultado para a expansão térmica linear em função da temperatura obtido neste trabalho, em comparação com o resultado obtido por Williams

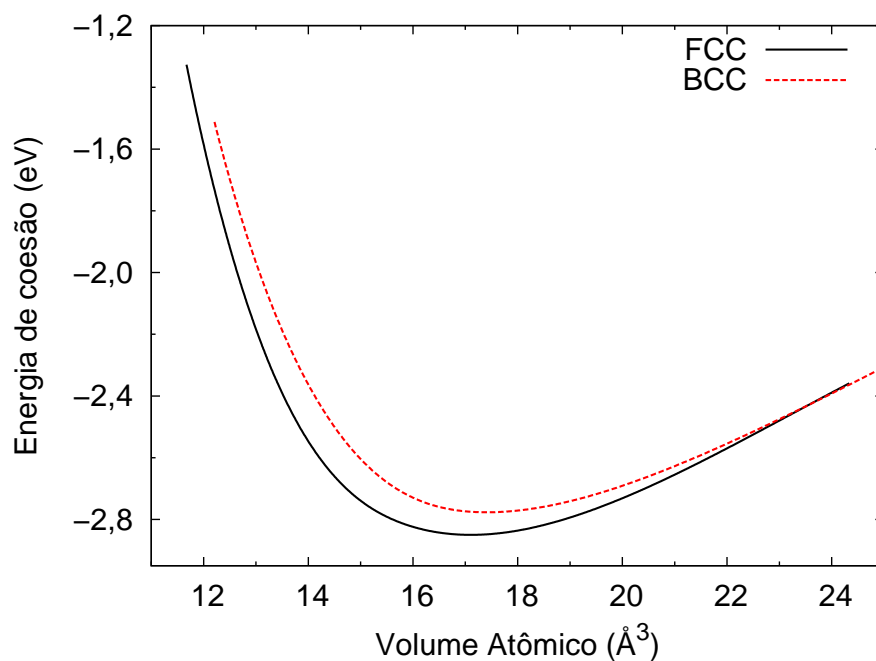


Figura 5.1: Energia de coesão *versus* volume atômico para as estruturas FCC e BCC para a prata.

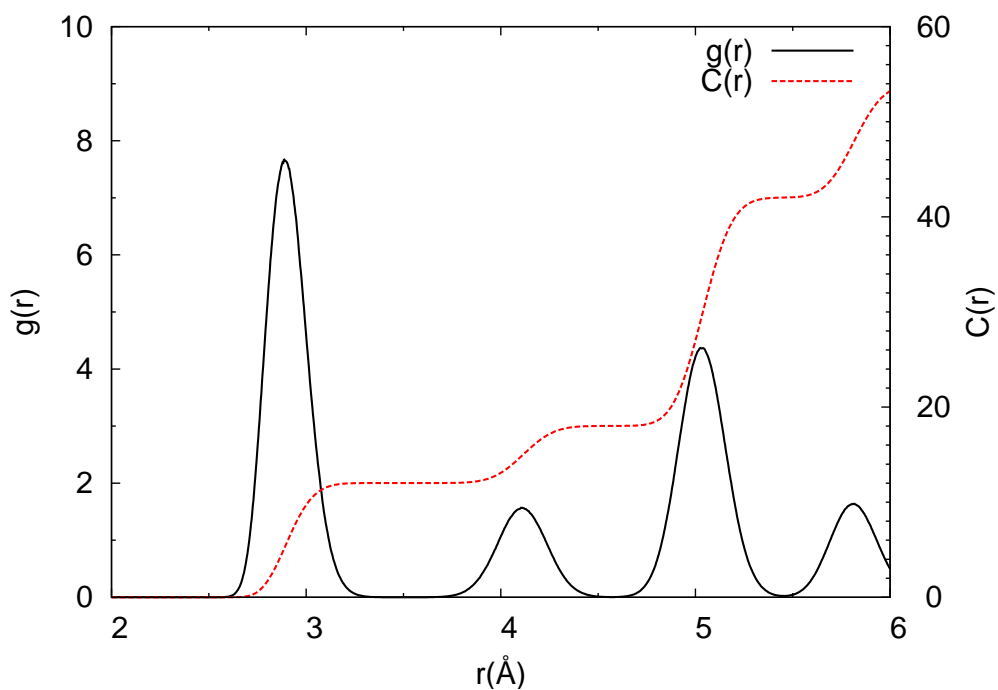


Figura 5.2: Função de distribuição de pares e número de coordenação para a prata no *bulk* a 300K.

et al. utilizando o ensemble (N,P,T) via simulação Monte Carlo¹⁶. Estes resultados confirmam o fato que as propriedades físicas obtidas via simulação computacional não

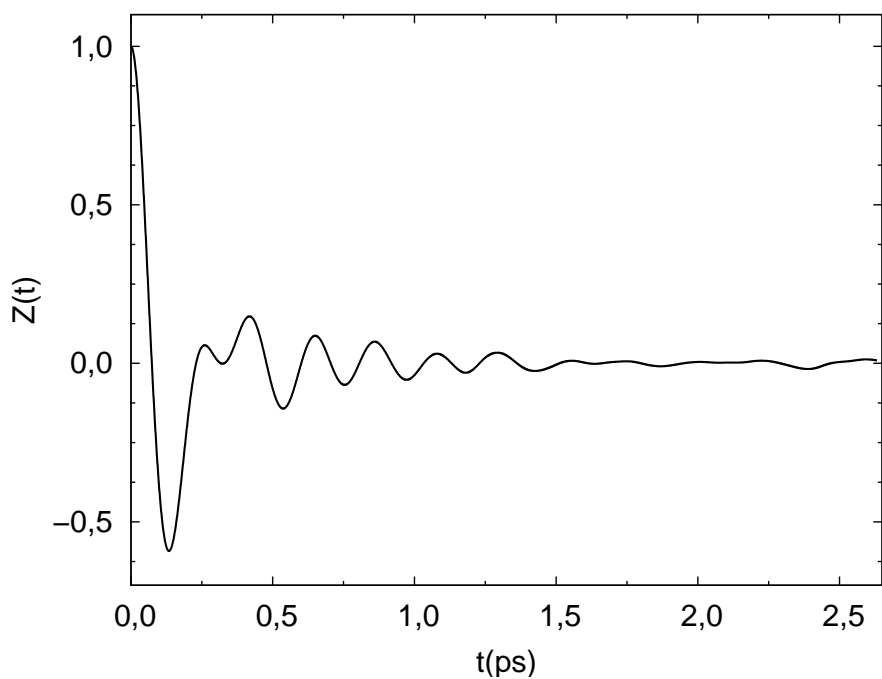


Figura 5.3: Função de correlação de velocidades para a prata no *bulk* a 300K.

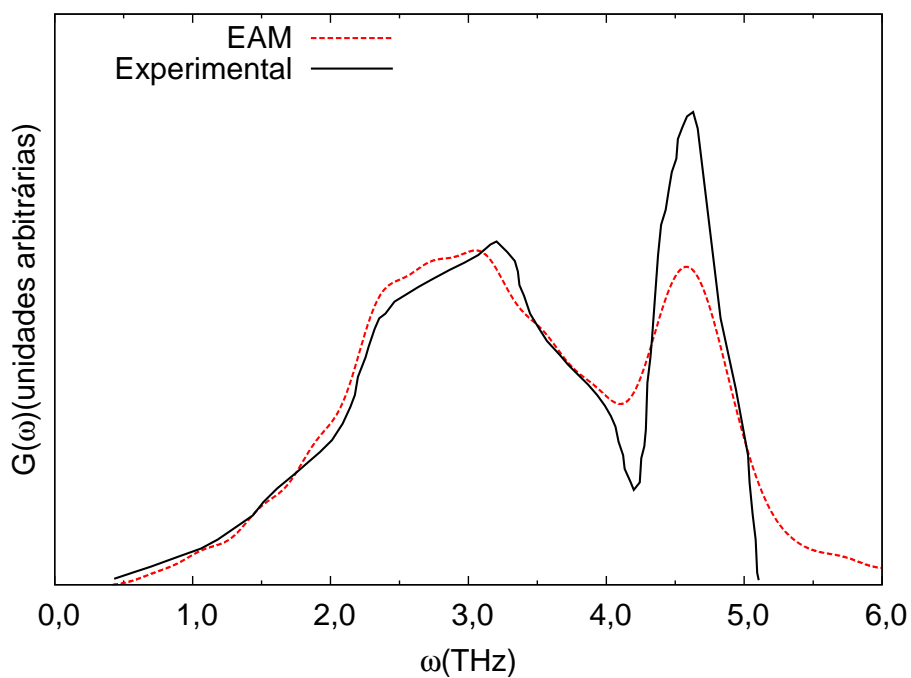


Figura 5.4: Densidade de estados vibracionais a 300K obtidos a partir da simulação computacional da prata em comparação com os dados obtidos experimentalmente por Lynn *et al.*¹⁸.

devem depender da escolha do ensemble ou mesmo do método computacional utilizado.

A 300K, o coeficiente de dilatação térmica linear calculado a partir da derivada da curva da Figura 5.5 é igual a $19,7(3) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, em boa concordância com o valor experimental encontrado na literatura³⁷ de $18,9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

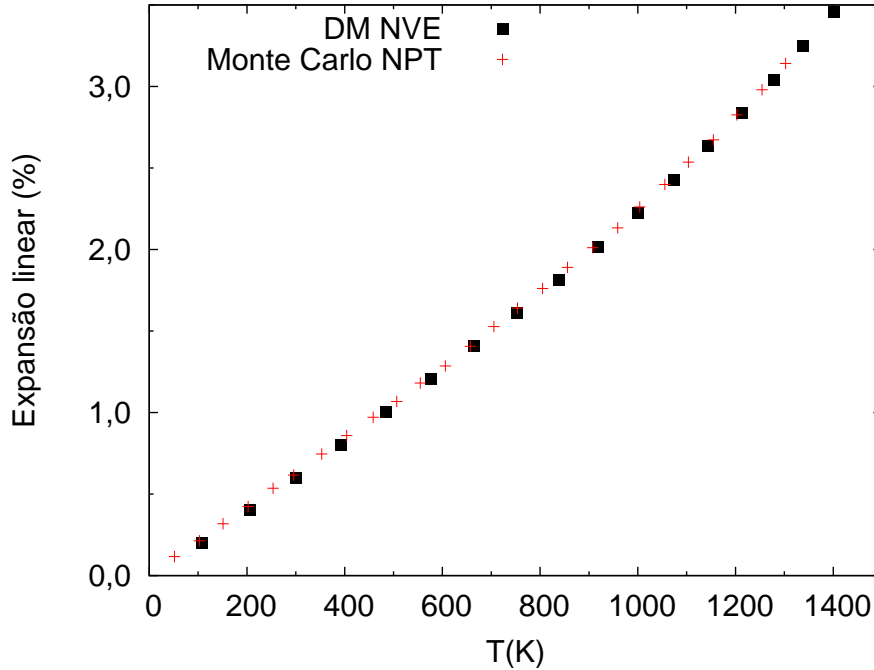


Figura 5.5: Expansão térmica linear obtido através do ensemble microcanônico em comparação com os resultados obtidos por Williams *et al.*¹⁶.

Em seguida, realizamos a simulação da prata sólida interfaceando o seu próprio líquido, conforme descrito na seção 4.1. O ponto de fusão de equilíbrio obtido para a prata em nossa simulação foi de $T_m = 1264(12) \text{K}$, em excelente concordância com o valor 1235K obtido experimentalmente³⁸. A pequena discrepância entre os valores experimental e via simulação deve-se a alguns fatores, como, por exemplo, a ausência de defeitos, impurezas e superfícies no material simulado. Na Figura 5.6 mostramos algumas propriedades físicas em perfil da configuração de equilíbrio do estado de coexistência sólido-líquido. A correlação entre as propriedades estruturais e dinâmicas é evidente, de modo a podermos distinguir com relativa facilidade a parte sólida da parte líquida. A parte sólida é caracterizada por uma baixa mobilidade e alta ordem cristalina, bem como a formação de camadas atômicas bem definidas (camadas 3 a 18, sendo a camada 1 estando próxima a $z=0$). O restante das camadas possuem um fator de estrutura baixo e alta mobilidade atômica, características do estado líquido. Nota-se também pelo mesmo gráfico a condição periódica de contorno na direção z . Apesar de haver a coexistência de estados em um sistema, a energia cinética em perfil (Fig.5.6(c)) é uniforme vista ao longo da dire-

ção z (normal à interface), sendo impossível fazer qualquer distinção entre qual estado da matéria estão as partículas. De fato, a uniformidade da temperatura entre os estados coexistentes é uma condição necessária para afirmarmos que o sistema atingiu o equilíbrio termodinâmico.

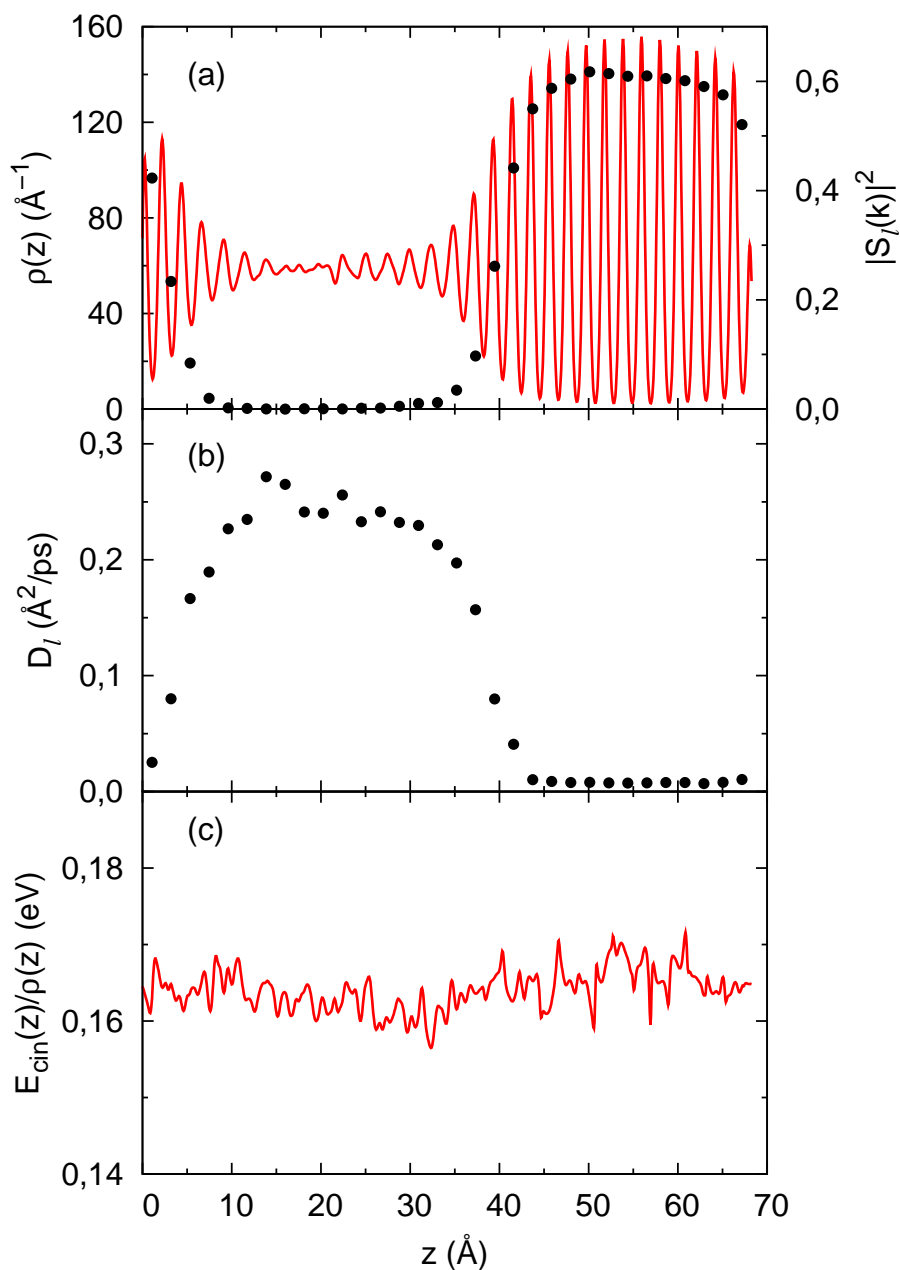


Figura 5.6: (a) Perfil de densidade (linha) e fator de estrutura por camada (círculos); (b) Difusão total por camada; (c) Perfil da energia cinética. Propriedades obtidas no equilíbrio para o sistema com interface sólido-líquido na temperatura T_m .

Os resultados para as propriedades físicas de *bulk* mostram que o potencial utilizado neste trabalho é adequado para reproduzir as características estruturais e mecânicas da

prata.

5.2 Propriedades de superfície

Conforme descrito na seção 4.2, realizamos o aquecimento dos sistemas com as superfícies [100], [110] e [111] a uma taxa máxima de aquecimento de 1,2K/ps, obtendo assim as respectivas curvas calóricas (Fig.5.7), mostrando a energia total por partícula em função da temperatura do sistema. Nela podemos observar que durante a fusão de cada um dos três sistemas há um salto positivo na energia total. Este salto é devido ao aumento da energia potencial ocasionado pela perda da ordem cristalina. Vale lembrar ainda que a fusão é um processo endotérmico. O sistema absorve o calor necessário para quebrar as ligações cristalinas para tornar-se um fluido.

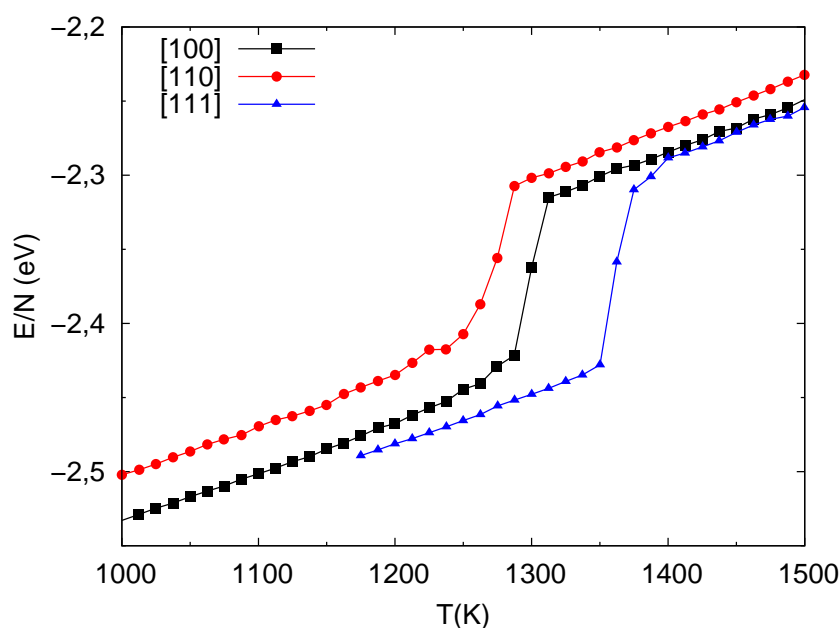


Figura 5.7: Curva calórica obtida para as superfícies [100], [110] e [111] da prata.

Analisando o comportamento das curvas calóricas na Figura 5.7, notamos o primeiro indício da anisotropia de face cristalina no fenômeno da fusão. A superfície [110] requer a menor temperatura para fundir completamente, enquanto que a superfície [111] requer a maior temperatura de fusão entre as três superfícies consideradas. Nota-se também que a curva para a superfície [110] possui um salto de energia mais gradual em comparação com as outras superfícies. Isso está relacionado ao fato de as primeiras camadas da superfície [110] terem fundido gradativamente. Esse fato será comprovado mais adiante de maneira quantitativa.

Uma característica comum às superfícies aqui estudadas é a formação de uma sobrecamada (tradução livre do termo em inglês *adlayer*) acima da camada mais externa à medida em que o sistema se aproxima do ponto de fusão T_m . Para facilitar a apresentação dos resultados, definimos $l=1$ para a camada mais externa, $l=0$ para a sobrecamada e $l=2,3,4\dots$ para as camadas mais internas. As sobrecamadas são formadas por átomos que migram da camada 1 para a região de vácuo, ocasionando vacâncias na mesma. A Figura 5.8 mostra o perfil de densidade para a superfície [110] (lado de z negativo) para alguns valores de temperatura. A sobrecamada é identificada como uma densidade bem localizada em $z \approx -18\text{\AA}$ a $T = 1075\text{K}$. Acima desta temperatura, a interface torna-se difusa, com a sobrecamada se mesclando com a camada 1.

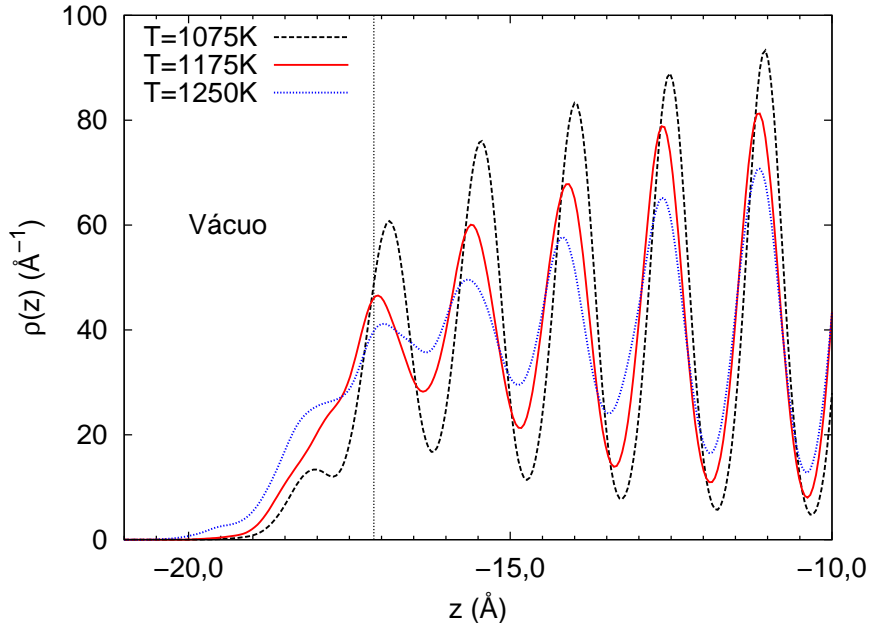


Figura 5.8: Perfil de densidade para a superfície [110] para três valores de temperatura durante a fusão de superfície. A linha pontilhada vertical indica a interface sólido-vácuo no início da simulação

Com o perfil de densidade, podemos ainda obter a razão de relaxação de superfície a partir dos picos de densidade. Definindo a relaxação de superfície $\Delta d_{12} = \frac{(d_{12} - d_{bulk})}{d_{bulk}}$ com d_{12} igual a distância entre as camadas 1 e 2 e d_{bulk} igual a distância entre as camadas no *bulk* para a superfície [110] (veja a tabela 4.2), obtemos $\Delta d_{12} = -6,2\%$, ou seja, uma contração da primeira camada para $T = 0\text{K}$. Definindo Δd_{23} como sendo a relaxação entre as camadas 2 e 3 de maneira análoga, encontramos $\Delta d_{23} = 0,5\%$, uma pequena dilatação, para $T = 0\text{K}$. Os dados experimentais³⁹ obtidos a partir de experimentos de retroespalhamento Rutherford de prótons para $T = 0\text{K}$ da prata [110] foram de $-9,5(2)\%$ (contração) e $6,0(2,5)\%$ (dilatação) para Δd_{12} e Δd_{23} , respectivamente. Os resultados

obtidos pela simulação mostram boa concordância qualitativa com a experiência. Esse fato mostra novamente o sucesso do potencial EAM em reproduzir as propriedades mecânicas de metais de transição. Segundo apontado por Gupta⁴⁰, se utilizássemos um potencial de pares para descrever um metal, obteríamos sempre uma dilatação ao invés de uma contração nas camadas mais externas da superfície, contrariando todas as observações experimentais feitas até agora.

O comportamento anisotrópico da fusão de superfície pode ser constatado analisando os coeficientes de difusão por camada em função da temperatura para as superfícies [100] (Fig.5.9), [110] (Fig.5.10) e [111] (Fig.5.11). O coeficiente de difusão para a prata líquida igual a $0,24\text{\AA}^2/\text{ps}$ foi determinado a partir da simulação do sistema com interface sólido-líquido em T_m .

De acordo com a Fig.5.10, notamos que existe uma alta mobilidade dos átomos das camadas 1 e 2 na direção paralela a superfície a uma temperatura cerca de 100K abaixo de T_m . Ao se aproximar da temperatura de fusão T_m , as camadas de 1 a 5 adquirem mobilidade em todas as direções, um indício que a pré-fusão esteja ocorrendo para esta superfície. Os resultados dos coeficientes de difusão não são suficientes para determinarmos com certeza a ocorrência da pré-fusão. Devemos ainda realizar a análise cruzada com as propriedades estruturais do material através dos resultados obtidos do fator de estrutura.

A superfície [111] (Fig.5.11) permanece com as suas camadas mais externas bem estáveis ao se aproximar de T_m , salvo alguma contribuição na direção paralela da camada 1 devida à mobilidade dos átomos que migram para a sobrecamada (veja a Fig.5.15(c) mais adiante). Devido a estrutura compacta dos átomos na superfície [111] e a utilização de um modelo realista para a reprodução das propriedades da prata, não foi detectado qualquer sinal de pré-fusão para esta superfície.

A superfície [100] é um caso intermediário entre as superfícies [110] e [111] (sem fusão de superfície), como mostrado pelos valores da difusão na Figura 5.9. Esta superfície sofre efeitos similares a respeito da mobilidade dos átomos em relação a superfície [110], porém com menos intensidade e a uma temperatura ligeiramente maior. Por outro lado, a formação da camada quasi-líquida em [100] ocorre em uma faixa muito pequena de temperatura, sendo difícil de afirmar com certeza se existe de fato a formação de camada líquida antes da fusão completa do material.

O fator de estrutura nos fornece o aspecto estrutural a respeito da formação da camada líquida durante a fusão de superfície. As Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 mostram os fatores de estrutura por camada para as superfícies [100], [110] e [111], respectivamente, para 4

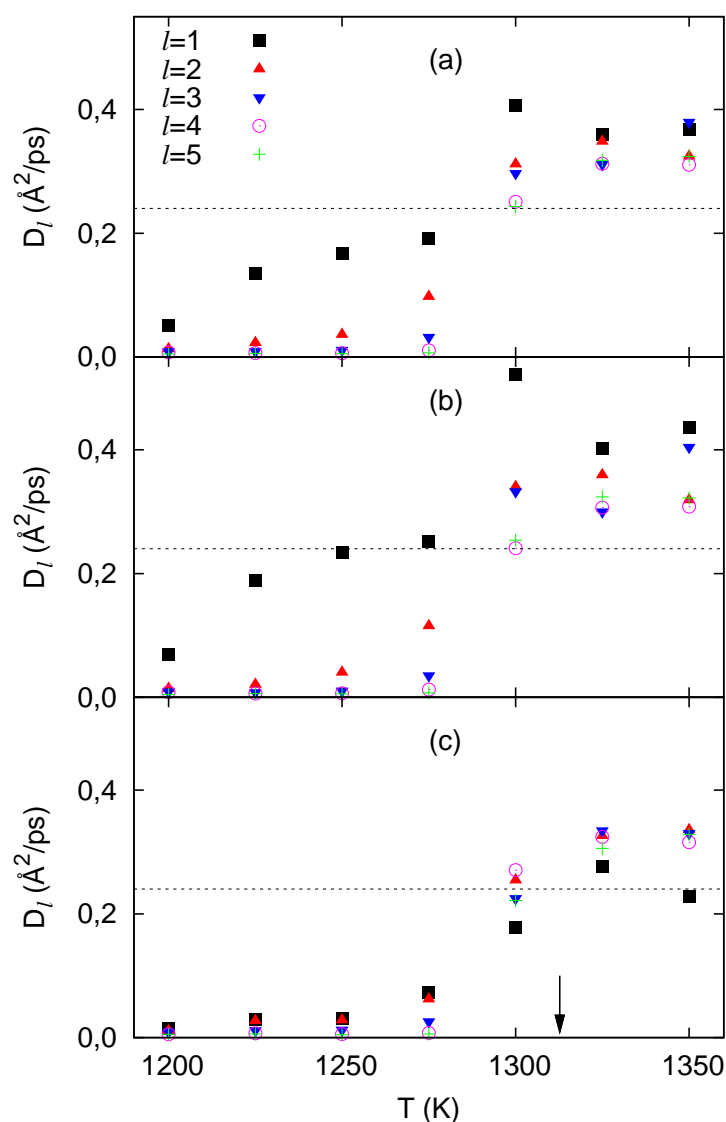


Figura 5.9: Coeficiente de difusão total (a), paralela (b) e normal (c) por camada em função da temperatura para a superfície [100] da prata. A camada $l=0$ foi omitida para maior clareza. A seta indica a temperatura na qual o cristal se funde por completo. A linha tracejada indica o coeficiente de difusão da prata líquida em T_m

temperaturas distintas. A posição $z = 0$ indica o meio do cristal, sendo o local do cristal mais distante das duas superfícies (lados negativo e positivo). As temperaturas mais altas correspondem às temperaturas limites nas quais ainda havia uma parte sólida no sistema.

Analisando o fator de estrutura por camada para as três superfícies, notamos o mesmo efeito de perda de ordem cristalina a partir da superfície em direção ao centro à medida em que aumentamos a temperatura. Este efeito é causado pelo aumento da amplitude de vibração dos átomos localizados próximos às superfícies. A perda de ordem de longo alcance ocasiona a queda no fator de estrutura à zero. A anisotropia a respeito da orienta-

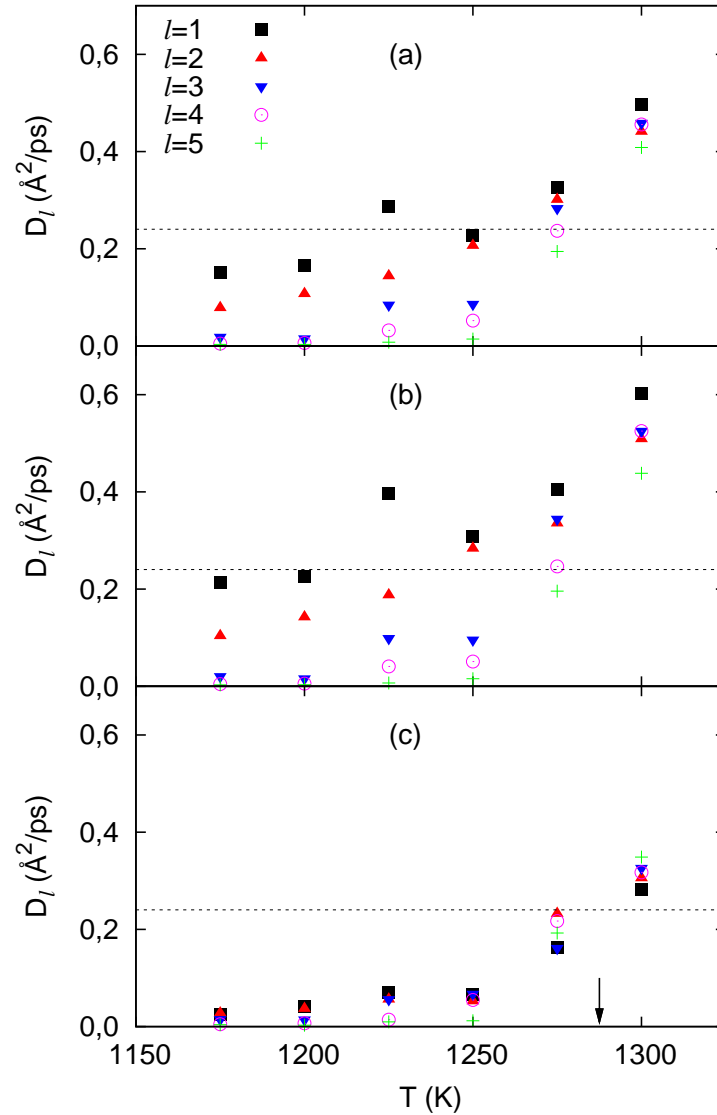


Figura 5.10: Coeficiente de difusão total (a), paralela (b) e normal (c) por camada em função da temperatura para a superfície [110] da prata. A camada $l=0$ foi omitida para maior clareza. A seta indica a temperatura na qual o cristal se funde por completo. A linha tracejada indica o coeficiente de difusão da prata líquida em T_m

ção cristalina na superfície também é evidenciada pelo fator de estrutura, de acordo com as diferentes faixas de temperatura na qual ocorre a perda estrutural de cada superfície.

Ao analisarmos o fator de estrutura da superfície [100] (Fig.5.12) notamos que a primeira camada ($z \approx -25\text{\AA}$) ainda possui um grau de cristalinidade ao atingir $T = 1275\text{K}$. Em conjunto com os resultados referentes a mobilidade nas camadas cristalinas, podemos concluir que esta superfície sofre *roughening* em torno de 1225K . Da mesma maneira, concluímos também que a superfície [100] não apresenta fusão de superfície por não apresentar a formação de uma camada líquida superficial em torno de T_m .

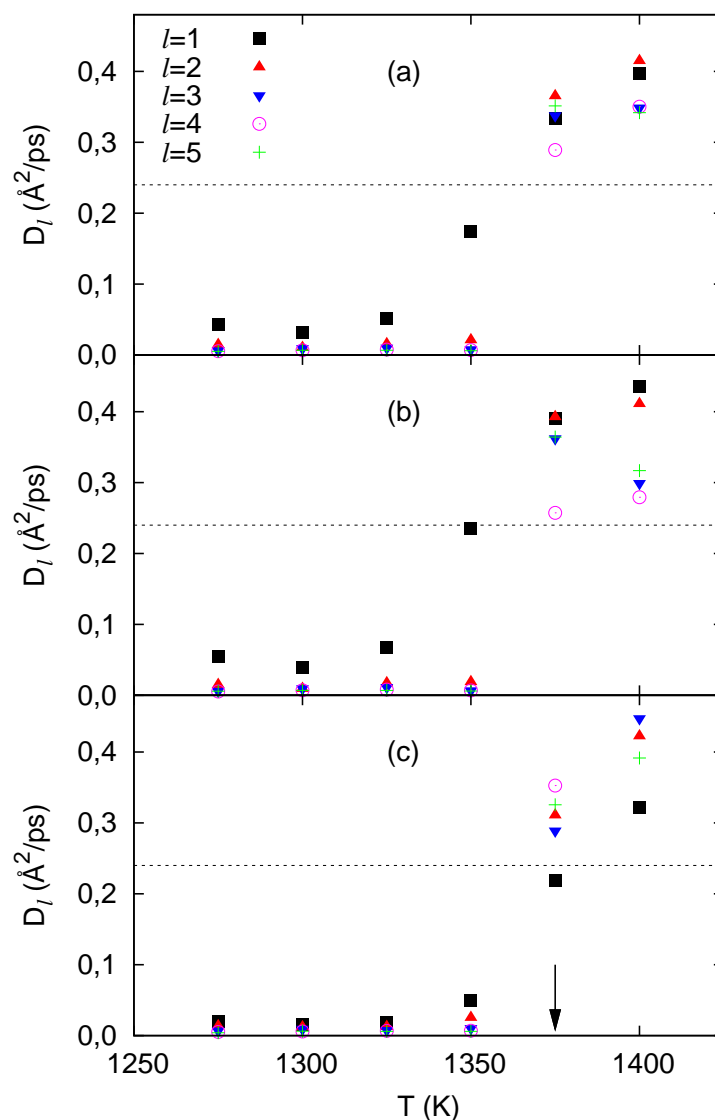


Figura 5.11: Coeficiente de difusão total (a), paralela (b) e normal (c) por camada em função da temperatura para a superfície [111] da prata. A camada $l=0$ foi omitida para maior clareza. A seta indica a temperatura na qual o cristal se funde por completo. A linha tracejada indica o coeficiente de difusão da prata líquida em T_m

Uma análise interessante pode ser feita entre os coeficientes de difusão e os fatores de estrutura por camada da superfície [110] (Figs.5.10 e 5.13). Na faixa de temperatura entre 1175K e 1250K, notamos uma difusão significativa na direção paralela à superfície, apesar de haver pouca mobilidade na direção normal (difusão inter-planos), o que sugere a formação de camadas líquidas estáveis. Ao mesmo tempo, na mesma região de temperatura, as camadas mais externas desta superfície possuem valores intermediários em seus fatores de estrutura, indicando um grau de ordem cristalina entre o sólido e o líquido. Estas características mostram a ocorrência do *roughening* e define o que chamamos de

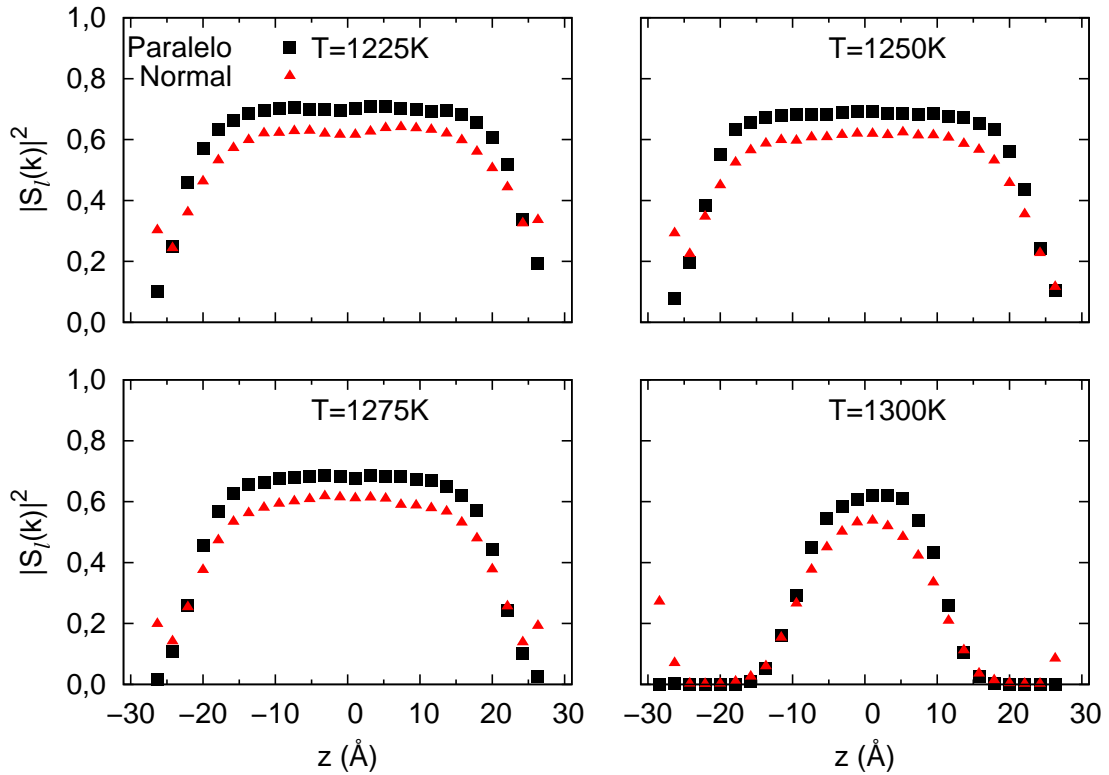


Figura 5.12: Fator de estrutura por camada nas direções paralela e normal à superfície [100].

região *quasi-líquida* da interface do cristal submetido à fusão de superfície. A região passa de *quasi-líquida* para *líquida* quando atingimos a temperatura $T = 1275\text{K}$, quando observamos que as camadas de 1 a 5 ganham características dinâmicas e estruturais de um líquido (note as setas na Fig.5.13 indicando as camadas 1 e 5), evidenciando a pré-fusão. Todos os resultados indicam que a superfície [110] possui fusão de superfície.

De acordo com a Figura 5.14, a superfície [111] mantém sua estrutura intacta até 1350K , ou seja, cerca de 100K acima da temperatura de fusão de equilíbrio. Não foi detectada a formação de filme líquido além da camada situada na interface. Por esse motivo, o fator de estrutura para a superfície [111] a $T = 1362\text{K}$ foi calculado a partir de uma configuração de não-equilíbrio. A resolução de temperatura de $12,5\text{K}$ utilizada no trabalho não foi suficiente para identificarmos uma interface sólido-líquido-vapor para esta superfície. Isto não nos impede de observarmos o comportamento transiente da fusão para a superfície [111]. Nessa condição, observamos que o fator de estrutura por camada possui uma queda gradual do meio para a sua superfície, indicando que o cristal vai perdendo sua estrutura cristalina a partir das interfaces. As características estruturais das camadas mais externas da superfície [111] a $T = 1362\text{K}$ possuem valores intermediários

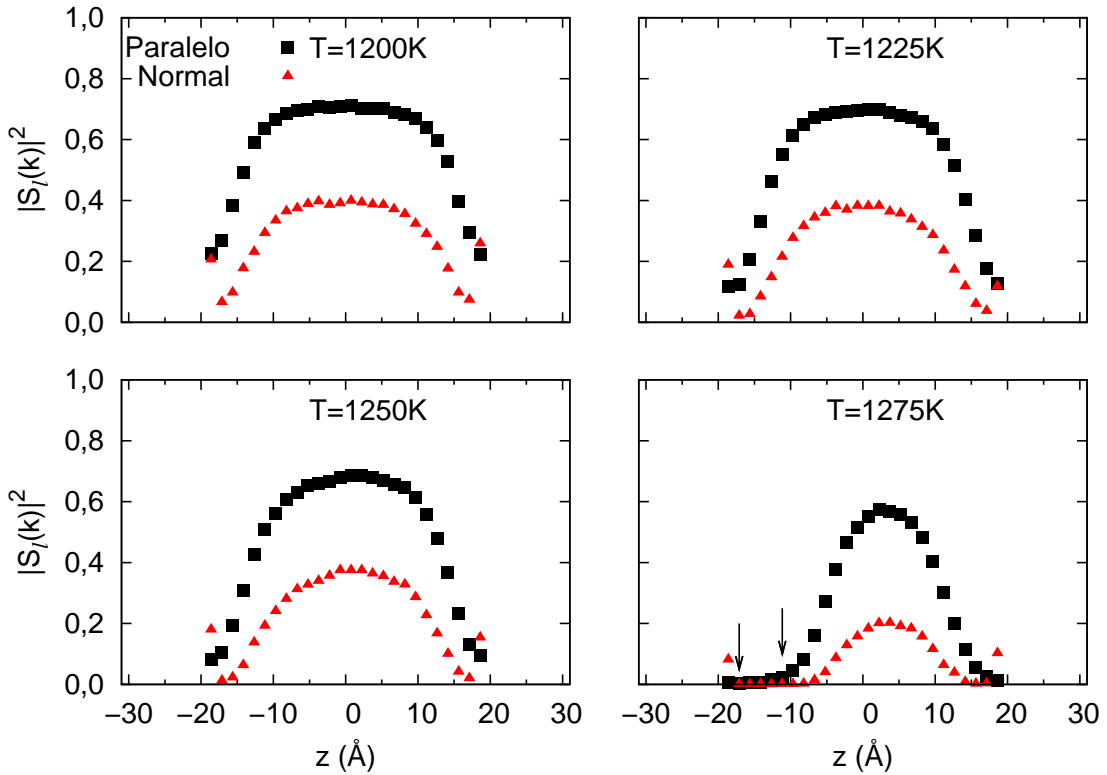


Figura 5.13: Fator de estrutura por camada nas direções paralela e normal à superfície [110]. As setas delimitam a região entre as camadas 1 e 5, na qual existe uma camada líquida na interface (vide texto).

entre sólido e líquido, devido às médias terem sido realizadas em uma transição sólido-líquido. Todos os resultados descritos indicam que a superfície [111] da prata não possui fusão de superfície. Esta característica é observada também em outros metais de transição, como Pb e Al^{10, 41, 42} para a mesma orientação cristalográfica na superfície.

Para fins de ilustração, mostramos na Figura 5.15 um comparativo entre as projeções no plano yz das trajetórias atômicas das três superfícies durante 4ps próximo à temperatura de fusão T_m . Notamos a formação de uma camada difusa na superfície [110], a qual possui características estruturais e dinâmicas de estado líquido (veja Figs.5.10 e 5.13). Na Figura 5.16 são mostradas as projeções xz e yz das trajetórias atômicas durante 8ps a $T = 1275\text{K}$, temperatura na qual obtemos a camada líquida com maior profundidade entre as superfícies consideradas (5 a 6 camadas líquidas). A projeção xz refere-se ao cristal visto da direção $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ e a projeção yz da direção $\langle 001 \rangle$. Observamos que visto pela direção $\langle 001 \rangle$, a interface é mais bem definida que pela direção $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, onde a interface é mais extensa. Segundo sugerido por Häkkinen *et al.*²¹, este comportamento é devido a facilidade de se formar camadas líquidas com estrutura compacta para a rede FCC.

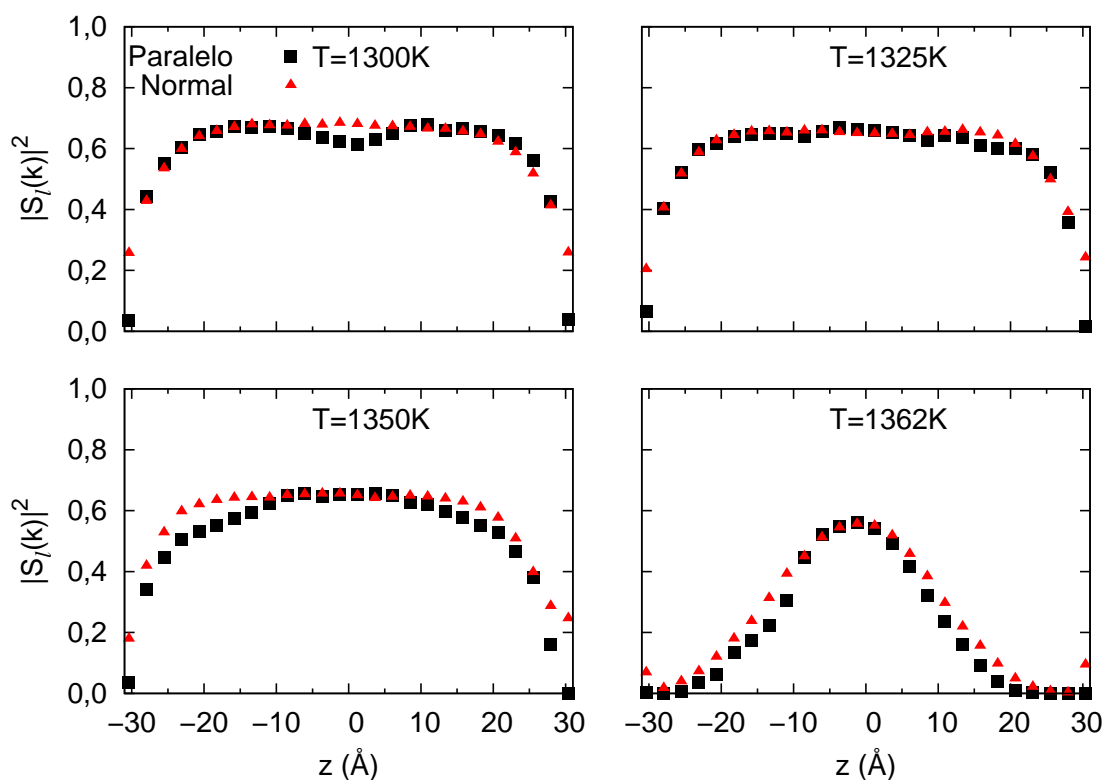


Figura 5.14: Fator de estrutura por camada nas direções paralela e normal à superfície [111].

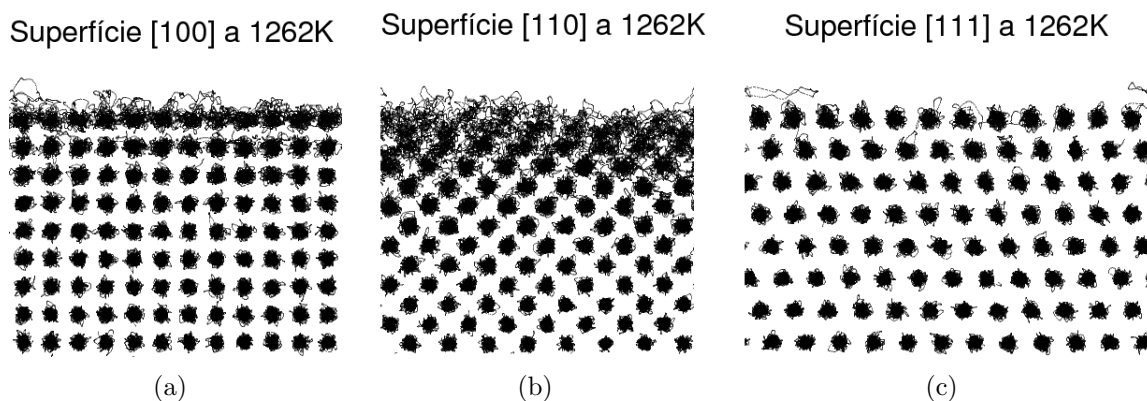


Figura 5.15: Projeção no plano yz das trajetórias atômicas durante 4ps das superfícies [100] (a), [110] (b) e [111] (c) em $T = 1262K$.

Uma análise sobre a dependência do tamanho da amostra na identificação da fusão de superfície merece ser feita. Vamos analisar somente a superfície na qual foi identificada a fusão de superfície, ou seja, a superfície [110]. Para tanto, realizamos a simulação de um sistema com a superfície [110] coincidindo com a interface sólido-vácuo. Este sistema possui 48 camadas e cada uma delas contém 100 partículas. Fizemos o mesmo procedimento de aquecimento do material até que ele se fundisse por completo. Os resultados

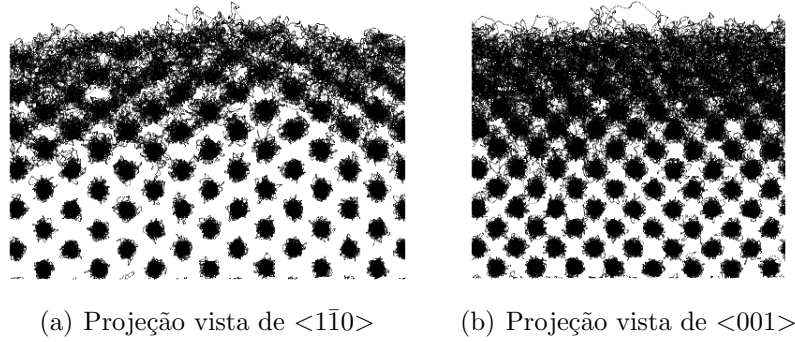


Figura 5.16: Trajetórias atômicas da superfície [110] durante 8ps projetadas em duas direções cristalinas a $T = 1272\text{K}$.

obtidos a partir das simulações deste sistema mostram que a fusão de superfície ocorre de maneira muito similar ao sistema de 24 camadas. Podemos verificar na Figura 5.17 o comportamento da pré-fusão das duas primeiras camadas a 1175K e que a camada 5 começa a ganhar mobilidade na mesma temperatura que no caso de 24 camadas. Além disso, o cristal com 48 camadas se funde por completo a 1287K , assim como no sistema com 24 camadas. Podemos concluir por estes resultados que um número de 24 camadas (12 camadas a partir do meio do cristal) é suficiente para realizarmos um estudo da fusão de superfície utilizando dinâmica molecular.

Por fim, os resultados obtidos a respeito das propriedades estruturais e dinâmicas de superfícies, bem como da identificação da fusão de superfície para as três orientações cristalinas estão resumidos na tabela 5.1. O cálculo da difusão e do fator de estrutura por camada, em conjunto com o perfil de densidade, mostraram-se adequados para a correta observação e caracterização do fenômeno da fusão de superfície. Além disso, o emprego do ensemble canônico nas simulações nos permitiu observar o fenômeno com um ótimo controle da temperatura em toda a amostra, condição necessária para a observação de um fenômeno de equilíbrio termodinâmico, como é a fusão de superfície.

Tabela 5.1: Resumo dos resultados obtidos para a fusão de superfície para as três orientações cristalinas analisadas.

| Superfície | [100] | [110] | [111] |
|--|--------------------|---------------------|---------------|
| Ocorrência de Fusão de Superfície? | Não | Sim | Não |
| Temperatura de <i>roughening</i> | $T_m - 50\text{K}$ | $T_m - 100\text{K}$ | Não observado |
| Espessura máxima do filme líquido | Não observado | 5 camadas | Não observado |
| Temperatura de fusão completa da amostra | 1313K | 1287K | 1375K |

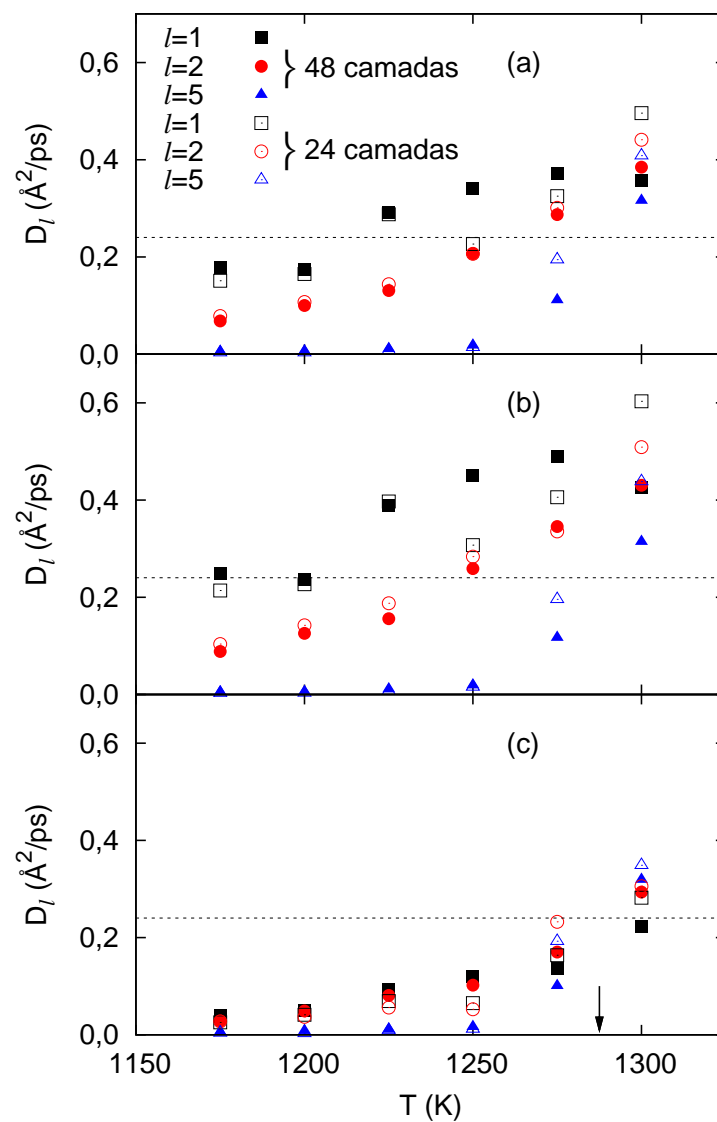


Figura 5.17: Coeficiente de difusão total (a), paralela (b) e normal (c) por camada em função da temperatura para a superfície [110] da prata para os sistemas com 24 (pontos vazios) e 48 (pontos cheios) camadas. As camadas $l=0$, 3 e 4 foram omitidas para maior clareza. A seta indica a temperatura na qual o cristal se funde por completo. A linha tracejada indica o coeficiente de difusão da prata líquida em T_m

6 Conclusões

Neste trabalho, realizamos simulações computacionais de dinâmica molecular visando obter propriedades dinâmicas e estruturais dos átomos de *bulk* e superfície da prata. A DM mostrou-se adequada ao descrever os sistemas propostos em escala atômica, sem se preocupar com efeitos puramente quânticos. Os resultados obtidos para as propriedades volumétricas da prata, em boa concordância com as observações experimentais, ratificaram a correta implementação e aplicabilidade dos algoritmos que foram empregados para as simulações de superfície. A fusão de superfície foi prontamente identificada a partir dos coeficientes de difusão por camada e dos fatores de estrutura por camada, assim como a sua anisotropia com respeito a orientação da face cristalina. O estudo concluiu que a superfície [110] possui fusão de superfície, enquanto as superfícies [100] e [111] não a possuem. A ausência do substrato estático em uma das superfícies livres não comprometeu a obtenção dos resultados, tampouco a observação do fenômeno físico. Por fim, uma análise da dependência do tamanho do sistema empregado nas simulações mostrou que um sistema contendo 24 camadas na direção normal à superfície é suficiente para observarmos os efeitos da fusão de superfície. O trabalho de uma maneira geral mostrou a versatilidade da dinâmica molecular ao emular as características físicas de um dado material em escala atômica quando utilizamos um potencial de interação adequado para este material.

Referências Bibliográficas

- 1 CALLEN, H. B. **Thermodynamics and An Introduction to Thermostatistics**. [S.l.]: Wiley, New York, 1985.
- 2 BRIDGMAN, P. W. **The Physics of High Pressure**. [S.l.]: G. Bell and Sons, London, 1952.
- 3 DASH, J. G. History of the search for continuous melting. **Reviews Of Modern Physics**, v. 71, n. 5, p. 1737–1743, 1999.
- 4 EINSTEIN, A. Die plancksche theorie der strahlung und die theorie der spezifischen wärme. **Annalen der Physik**, v. 22, p. 180, 1907.
- 5 BORN, M. Thermodynamics of crystals and melting. **Journal Of Chemical Physics**, v. 7, p. 591, 1939.
- 6 STRANSKI, I. N. Uber den schmelzvorgang bei nichtpolaren kristallen. **Naturwissenschaften**, v. 30, n. 28, p. 425–433, 1942.
- 7 FRENKEL, J. **Kinetic Theory of Liquids**. [S.l.]: Clarendon, Oxford, 1946.
- 8 KAYKIN, S. E.; BENÉ, N. P. The overheating of a solid body. **Doklady Akademii Nauk SSSR**, v. 23, p. 31, 1939.
- 9 JIN, Z. H. et al. Melting mechanisms at the limit of superheating. **Physical Review Letters**, v. 87, n. 5, p. –, 2001.
- 10 FRENKEN, J. W. M.; VEEN, J. F. van der. Observation of surface melting. **Physical Review Letters**, v. 54, n. 2, p. 134–137, 1985.
- 11 FRENKEN, J. W. M.; MAREE, P. M. J.; VEEN, J. F. van der. Observation of surface-initiated melting. **Physical Review B**, v. 34, n. 11, p. 7506–7516, 1986.
- 12 PLUIS, B. et al. Crystal-face dependence of surface melting. **Physical Review Letters**, v. 59, n. 23, p. 2678–2681, 1987.
- 13 WOODRUFF, D. P. **The solid-liquid interface**. [S.l.]: Cambridge University Press London, 1973.
- 14 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. [S.l.]: Holt, Rinehart and Winston New York, 1976.
- 15 TOLLA, F. D. di; ERCOLESSI, F.; TOSATTI, E. Maximum overheating and partial wetting of nonmelting solid-surfaces. **Physical Review Letters**, v. 74, n. 16, p. 3201–3204, 1995.

- 16 WILLIAMS, P. L.; MISHIN, Y.; HAMILTON, J. C. An embedded-atom potential for the cu-ag system. **Modelling And Simulation In Materials Science And Engineering**, v. 14, n. 5, p. 817–833, 2006.
- 17 DAW, M. S.; BASKES, M. I. Embedded-atom method - derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. **Physical Review B**, v. 29, n. 12, p. 6443–6453, 1984.
- 18 LYNN, J. W.; SMITH, H. G.; NICKLOW, R. M. Lattice-dynamics of gold. **Physical Review B**, v. 8, n. 8, p. 3493–3499, 1973.
- 19 CARNEVALI, P.; ERCOLESSI, F.; TOSATTI, E. Melting and nonmelting behavior of the au(111) surface. **Physical Review B**, v. 36, n. 12, p. 6701–6704, 1987.
- 20 BARNETT, R. N.; LANDMAN, U. Surface premelting of cu(110). **Physical Review B**, v. 44, n. 7, p. 3226–3239, 1991.
- 21 HAKKINEN, H.; MANNINEN, M. Computer-simulation of disordering and premelting of low-index faces of copper. **Physical Review B**, v. 46, n. 3, p. 1725–1742, 1992.
- 22 RAPAPORT, D. C. **The Art of Molecular Dynamics Simulation**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2004.
- 23 VERLET, L. Computer experiments on classical fluids .i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. **Physical Review**, v. 159, n. 1, p. 98, 1967.
- 24 TUCKERMAN, M.; BERNE, B. J.; MARTYNA, G. J. Reversible multiple time scale molecular-dynamics. **Journal Of Chemical Physics**, v. 97, n. 3, p. 1990–2001, 1992.
- 25 LEBOWITZ, J. L.; PERCUS, J. K.; VERLET, L. Ensemble dependence of fluctuations with application to machine computations. **Physical Review**, v. 153, n. 1, p. 250, 1967.
- 26 ZYKOVA-TIMAN, T. et al. Why are alkali halide surfaces not wetted by their own melt? **Physical Review Letters**, v. 94, p. 176105, 2005.
- 27 CHEN, E. T.; BARNETT, R. N.; LANDMAN, U. Crystal-melt and melt-vapor interfaces of nickel. **Physical Review B**, v. 40, n. 2, p. 924–932, 1989.
- 28 MARTYNA, G. J.; KLEIN, M. L.; TUCKERMAN, M. Nose-hoover chains - the canonical ensemble via continuous dynamics. **Journal Of Chemical Physics**, v. 97, n. 4, p. 2635–2643, 1992.
- 29 RAHMAN, A. Correlations in motion of atoms in liquid argon. **Physical Review A**, v. 136, p. A405, 1964.
- 30 DEVRIES, P. L. **A First Course in Computational Physics**. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc. New York, USA, 1994.
- 31 BALESCU, R. **Equilibrium and non-equilibrium statistical mechanics**. [S.l.]: Wiley, New York, 1978.

- 32 METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. **Journal Of Chemical Physics**, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953.
- 33 LANDA, A. et al. Equilibrium interphase interfaces and premelting of the pb(110) surface. **Physical Review B**, v. 51, n. 16, p. 10972–10980, 1995.
- 34 ERCOLESSI, F. A molecular dynamics primer. Pag. 14. Não publicado. 1997.
- 35 ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer Simulation of Liquids**. [S.l.]: Oxford University Press, USA, 1989.
- 36 HAILE, J. M. **Molecular dynamics simulation**. [S.l.]: Wiley New York, 1997.
- 37 LIDE, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics, 1999-2000**. [S.l.]: CRC Press Boca Raton, 1999.
- 38 KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. [S.l.]: New York, 1976.
- 39 HOLUB-KRAPPE, E. et al. Multilayer relaxation at the ag(110) surface. **Surface Science**, v. 188, n. 3, p. 335–349, 1987.
- 40 GUPTA, R. P. Lattice-relaxation at a metal-surface. **Physical Review B**, v. 23, n. 12, p. 6265–6270, 1981.
- 41 PLUIS, B.; FRENKEN, J. W. M.; VEEN, J. F. van der. Rutherford backscattering investigations of melting and premelting phenomena at surfaces. **Physica Scripta**, T19B, p. 382–386, 1987.
- 42 GON, A. W. D. van der et al. Melting of al surfaces. **Surface Science**, Elsevier, v. 227, p. 143–149, 1990.