

F690 - Iniciação Científica II  
Relatório Final

**Filmes de Argônio em substratos de Grafeno  
uma análise através da dinâmica molecular**

**Lucas Madeira**

madeira [arroba] ifi.unicamp.br

**Orientador:** Silvio A. Vitiello

vitiello [arroba] ifi.unicamp.br

Instituto de Física GW - Unicamp, C.P. 6165  
13083-970 Campinas - São Paulo

**Coordenador:** José Joaquín Lunazzi

5 de novembro de 2011

## **Resumo**

Estudamos um sistema formado por átomos de Argônio depositados em uma folha de grafeno. Os resultados permitiram um primeiro contato com a estrutura da adsorção dos átomos de Argônio. Redigimos um artigo que ilustra o uso de dinâmica molecular para o cálculo da função radial de distribuição de pares em um sistema bidimensional também formado por átomos de Argônio, o qual foi submetido para a *Revista Brasileira de Ensino de Física*. Implementamos funcionalidades no nosso programa de dinâmica molecular para possibilitar a simulação e a obtenção de resultados. Futuramente, pretendemos usar um sofisticado *software* livre de dinâmica molecular para investigar mais profundamente o fenômeno de adsorção.

Lucas Madeira



Silvio Vitiello



## Sumário

1	Resumo do Projeto Inicial	1
2	Atividades de Iniciação Científica	3
3	Resultados	3
4	Produção Científica	4
5	Trabalhos Futuros	5
6	Conclusão	5
7	Parecer do Orientador	5
	Referências	5

# 1 Resumo do Projeto Inicial

Pretendemos estudar, através do método de dinâmica molecular, as interações atômicas entre átomos de Argônio e uma folha bidimensional de grafeno. Faremos a aproximação dos átomos de Carbono estarem fixos, assim eles contribuem apenas para o cálculo da energia potencial, e portanto não participam diretamente dos cálculos das propriedades termodinâmicas.

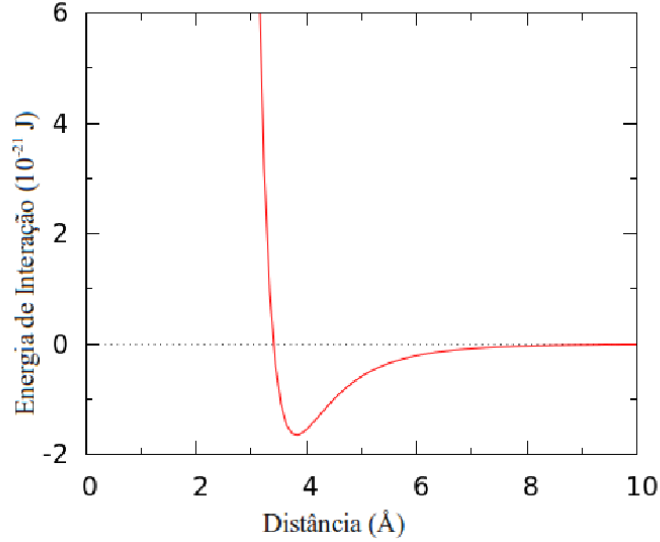


Figura 1: Potencial de Lennard-Jones para interações Ar-Ar

Utilizaremos o potencial de Lennard-Jones, Figura 1, o qual descreve todas as interações em razoável aproximação [1]:

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

onde  $\sigma$  é um parâmetro de comprimento e  $\epsilon$  é um parâmetro de energia. Para o Argônio, esses parâmetros são:  $\sigma_{Ar} = 3,4 \cdot 10^{-10} m$  e  $\epsilon_{Ar} = 1,65 \cdot 10^{-21} J$  [2]. Para interações entre Argônio-Carbono, utilizaremos a regra de Lorentz-Berthelot [3] para calcular os parâmetros de interação:

$$\epsilon_{Ar-C} = \sqrt{\epsilon_{Ar}\epsilon_C}, \quad (2)$$

$$\sigma_{Ar-C} = \frac{(\sigma_{Ar} + \sigma_C)}{2}, \quad (3)$$

onde  $\sigma_C = 0,335 \text{ nm}$  e  $\epsilon_C = 2,40 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$  [3].

O método que empregaremos para computar a trajetória de cada átomo de Argônio é o chamado *Velocity Verlet*. Esse algoritmo é consistente com as leis de conservação, é reversível no tempo e é preciso para iterações pequenas de tempo. A posição  $x_{n+1}$  e a velocidade  $v_{n+1}$ , de uma componente do movimento de uma das partículas, são dadas por [4]:

$$x_{n+1} = x_n + v_n \Delta t + \frac{1}{2} a_n (\Delta t)^2, \quad (4)$$

$$v_{n+1} = v_n + \frac{1}{2} (a_{n+1} + a_n) \Delta t, \quad (5)$$

sendo que o índice  $n$  denota as quantidades no instante atual e  $n + 1$  o novo valor, após uma iteração de tempo  $\Delta t$ .

A fração de partículas nas bordas do sistema é significativa e para contornar este problema, adotamos as condições periódicas de contorno e a convenção da mínima imagem. As condições periódicas de contorno consistem na replicação da caixa de simulação, a qual contém  $N$  partículas, em todas as direções. Já a convenção da mínima imagem define um raio de  $L/2$  centrado em cada partícula, onde  $L$  é o lado da caixa quadrada central. Somente partículas dentro desse raio irão interagir com a partícula central, ou seja, o potencial de Lennard-Jones (Equação (1)) só é calculado para distâncias menores do que  $L/2$ . A contribuição das demais partículas, com uma distância de separação maior que  $L/2$ , é calculada de forma aproximada.

Partimos de um código modelo [4] capaz de calcular apenas umas poucas propriedades (temperatura, pressão e energia), em um sistema bidimensional. A partir desse código, pretendemos implementar um programa capaz de computar várias propriedades termodinâmicas para um sistema com uma densidade  $\rho$ , definida pelo quociente entre o número de partículas de Argônio e a área do sistema:  $\rho = \frac{N_{Ar}}{L^2}$ .

As posições iniciais das partículas obedecem uma rede definida. A estrutura da folha de grafeno, formada pelos  $N_C$  átomos, obedece uma rede hexagonal, e todos eles permanecem na mesma posição durante a simulação. Já as velocidades iniciais são amostradas da Distribuição de Velocidades de Maxwell-Boltzmann para a temperatura desejada.

As quantidades termodinâmicas de maior interesse são a pressão e a temperatura do sistema. A pressão ( $P$ ) é dada por:

$$P(t)A = N_{Ar}kT(t) + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij}(t) \cdot \mathbf{F}_{ij}(t), \quad (6)$$

onde  $A$  é a área,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura,  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  a distância, e  $\mathbf{F}_{ij}$  é a força na partícula  $i$  devido à partícula  $j$ , computada para as  $N$  partículas. A temperatura é calculada através do Teorema da Equipartição da Energia, e corrigida para que o centro de massa do sistema esteja fixo:

$$kT(t) = \frac{1}{2(N_{Ar} - 1)} \sum_{i=1}^{N_{Ar}} \overline{m_i \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(t)}, \quad (7)$$

onde  $\overline{\mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(t)}$  denota a média temporal.

Uma ferramenta importante para a análise de dados é a função radial de distribuição de pares, a qual é uma medida da correlação entre as partículas de um sistema de muitos corpos. Escolhendo-se arbitrariamente uma das partículas como a origem, temos que o número médio de partículas entre uma distância  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$  é de  $\rho g(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ , onde  $g(\mathbf{r})$  é a função radial de distribuição de pares. Na prática, ela funciona como uma “densidade local”, ou seja, quando  $g(\mathbf{r}) = 1$ , a densidade à distância  $\mathbf{r}$  é a mesma do sistema como um todo. Valores mais altos da função indicam que a densidade local é maior que a densidade média do sistema, enquanto valores mais baixos mostram que a densidade é menor. A condição de normalização adotada é dada por:

$$\rho \int_0^{L/2} g(r) 2\pi r dr = N - 1. \quad (8)$$

Essencialmente, essa equação nos diz que, posicionando uma partícula na origem e contando todas as outras restantes, obtemos  $N - 1$  partículas. Como o valor de  $N$  é tipicamente grande em simulações de dinâmica molecular, poderíamos ter feito a aproximação  $N - 1 \approx N$ . Para o potencial de Lennard-Jones, esperamos que  $g(r) \rightarrow 0$  quando  $r \rightarrow 0$ , pois as partículas não podem penetrar umas nas outras.

A ordenação espacial de um sistema pode ser medida através da função  $g(r)$  e, conseqüentemente, temos informações sobre o estado do sistema em questão. Consideramos um sistema

bidimensional de empacotamento hexagonal. Se  $r_0$  é o parâmetro da rede, teremos seis primeiros vizinhos a uma distância de  $r_0$ , seis segundos vizinhos a uma distância de  $\sqrt{3}r_0$ , seis terceiros vizinhos a  $2r_0$ , e assim sucessivamente ( $\sqrt{7}r_0, 3r_0, \dots$ ) [5].

## 2 Atividades de Iniciação Científica

Como previsto no plano inicial, demos início ao estudo da literatura relacionada ao projeto, principalmente os artigos envolvendo interação entre Argônio e grafeno [6] [3] e adsorção de Argônio em grafeno [7].

Nessa primeira etapa do projeto, estamos considerando um potencial de interação de Lennard-Jones nas interações Argônio-Argônio e Argônio-Carbono, enquanto supomos que a folha de grafeno é formada por átomos estáticos de Carbono. Em particular, utilizamos parâmetros desse potencial adequados à descrição Ar-C.

O código-modelo [4], do qual partimos, possuía apenas algumas funcionalidades básicas de dinâmica molecular. No entanto para as nossas simulações, necessitávamos de funções, como a função radial de distribuição de pares, a qual é essencial para caracterizarmos o ordenamento do sistema [5]. Assim, a implementamos em nosso programa.

Em seguida, precisávamos controlar a temperatura e a pressão do sistema. No entanto, o algoritmo usado produzia um *ensemble* NVE (com o número de partículas, o volume e a energia total fixas). Para transformar o *ensemble* NVE em um NPT (número de partículas, pressão e temperatura fixas), implementamos um barostato e um termostato.

O termostato consiste em reescalarmos a velocidade de todas as partículas, multiplicando-as por um fator  $\lambda$ . Assim, mudando as velocidades do sistema, teremos uma temperatura diferente:

$$\lambda = \sqrt{\frac{4NkT}{\sum_i mv_i^2}}. \quad (9)$$

Já o barostato funciona de maneira similar ao termostato, porém com distâncias. Como a pressão é definida como força por área (no caso bidimensional é força por unidade de comprimento), multiplicamos todas as distâncias envolvidas na simulação por um fator  $\mu$ , tal que:

$$\mu = \left[1 - \frac{\Delta t}{\tau}(P_t - P_0)\right]^{1/2}, \quad (10)$$

onde  $\tau$  é um parâmetro que determina a velocidade com que a pressão desejada ( $P_t$ ) será alcançada, e  $P_0$  é a pressão calculada antes de reescalar as distâncias.

## 3 Resultados

Estamos interessados em comparar os resultados obtidos entre adsorção de Argônio em substrato de grafeno com simulações de adsorção de Argônio em nanotubos de Carbono [7]. Para isso, simulamos um sistema composto por uma folha de grafeno contendo 84 átomos de Carbono e 40 átomos de Argônio. Inicialmente, os átomos do gás nobre estavam centrados nos hexágonos do grafeno a uma distância que minimizava o potencial.

Permitimos a evaporação dos átomos de Argônio durante a simulação. Para isso, aplicamos as condições periódicas de contorno nas direções formadas pela folha de grafeno, enquanto a direção normal permitia o fenômeno de evaporação.

Como estávamos interessados no ordenamento da camada adsorvida resultante, calculamos a função radial de distribuição de pares para os átomos adsorvidos de Argônio, bem como a visualização tridimensional da camada. Realizamos uma simulação com o *ensemble* NVE,

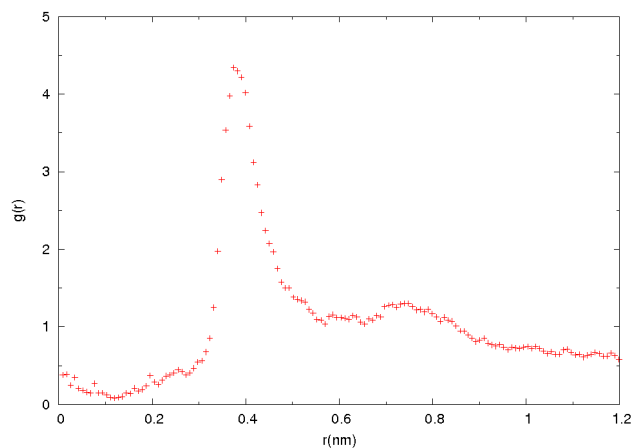


Figura 2: Gráfico de  $g(r)$  versus  $r$ . A distância  $r$  foi calculada como a projeção da distância no plano da folha de grafeno.

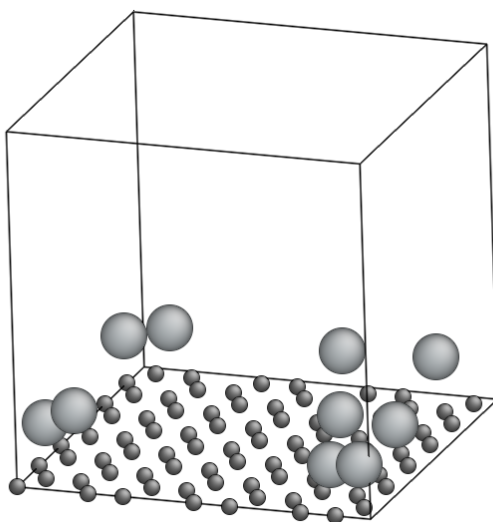


Figura 3: Vista da caixa de simulação na configuração de equilíbrio. Dos 40 átomos iniciais, 30 evaporaram. Os 10 átomos restantes formaram uma camada adsorvida. Devido às condições periódicas de contorno, a configuração é equivalente a uma camada no centro da folha.

durante 30.000 iterações, das quais 15.000 corresponderam à fase de equilibração, à temperatura de 10K. As Figuras 2 e 3 ilustram  $g(r)$  e a configuração de equilíbrio.

A função  $g(r)$ , Figura 2, permite uma análise da ordenação da camada formada. Os valores para distâncias próximas de zero indicam que há possibilidade de um átomo estar acima da primeira camada adsorvida. O pico da função corresponde à distância que minimiza o potencial entre dois átomos de Argônio, enquanto que o valor decrescente da função para valores maiores de  $r$  indica que a camada não ocupa todo o plano paralelo ao do grafeno.

## 4 Produção Científica

Durante o período compreendido pelo relatório, o aluno e o orientador escreveram um artigo que foi enviado à *Revista Brasileira de Ensino de Física*. O artigo tem o título “*A função radial de distribuição de pares para sistemas Lennard-Jones bidimensionais*”, e está em processo de avaliação pelos revisores da revista.

O artigo foi escrito de maneira a ilustrar o uso da dinâmica molecular através do cálculo da função radial de distribuição de pares ( $g(r)$ ). Discutimos os aspectos técnicos da dinâmica molecular como: as unidades reduzidas utilizadas, o algoritmo numérico, as condições periódicas de contorno e a convenção da mínima imagem, a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann, bem como uma breve explicação da transformação entre os *ensembles* NVE e NPT. A função  $g(r)$  e suas propriedades foram apresentadas, assim como a possibilidade de caracterizar os três estados da matéria (sólido, líquido e gasoso) através dela. Os resultados foram comparados com simulações similares da literatura.

O período também compreendeu a preparação de um seminário sobre dinâmica molecular para o grupo de Simulação de Muitos Corpos, formado pelo orientador, dois alunos de mestrado e três alunos de iniciação científica. Na apresentação foram abordados tópicos semelhantes aos do artigo, bem como uma breve introdução ao projeto de iniciação científica do aluno.

## 5 Trabalhos Futuros

Pretendemos realizar inúmeros testes para verificar a exatidão de nosso programa. Esse passo é essencial para termos confiabilidade no programa e, conseqüentemente, nos resultados produzidos por nós. Resultados da literatura [7] facilitarão essa tarefa.

Como a complexidade do programa está evoluindo rapidamente, pretendemos adquirir familiaridade com o simulador de dinâmica molecular LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) [8]. Além de implementar o uso de funções sofisticadas, a paralelização do código permite a simulação de sistemas muito maiores.

## 6 Conclusão

Partimos de um código modelo [4] e implementamos funções com o intuito de simular um sistema formado por uma folha de grafeno e átomos de Argônio. Os resultados obtidos são o primeiro passo de uma investigação sobre o ordenamento das camadas de Argônio adsorvidas pelo grafeno. Para continuar nosso estudo, vamos recorrer a um sofisticado programa de dinâmica molecular [8], o qual permitirá o cálculo de outras grandezas associadas ao fenômeno de adsorção.

A redação do artigo para a *Revista Brasileira de Ensino de Física* foi importante para ter um primeiro contato com a forma de apresentação de resultados de uma revista, bem como a organização e análise dos resultados obtidos com o método de dinâmica molecular.

## 7 Parecer do Orientador

Meu orientador concorda com o expressado neste relatório parcial e deu a seguinte opinião:

*O relatório reflete de forma plenamente satisfatória o excelente trabalho de iniciação científica que o aluno vem realizando. Nele não só adquiriu um conhecimento das técnicas de dinâmica molecular como dos conceitos importantes para o estudo dos sistemas de muitos corpos quânticos.*

## Referências

- [1] M P Allen and D J Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press - Oxford, 1989.

- [2] Kengo Nishio, Junichiro Koga, Toshio Yamaguchi, and Fumiko Yonezawa. Molecular dynamics study on freezing of lennard-jones argon in an open-ended cylindrical pore. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345-346:694 – 697, 2004. Physics of Non-Crystalline Solids 10.
- [3] Kuniyasu Saitoh and Hisao Hayakawa. Motion of a free-standing graphene sheet induced by the collision with an argon nanocluster: Analyses of the detection and heat-up of the graphene. *Phys. Rev. B*, 81(11):115447, March 2010.
- [4] Harvey Gould, Jan Tobochnik, , and Wolfgang Christian. *An Introduction to Computer Simulation Methods: Applications to Physical Systems*. Addison-Wesley Longman Publishing Co., third edition, 2006.
- [5] M. Bishop and C. Bruin. The pair correlation function: A probe of molecular order. *American Journal of Physics*, 52:1106–1108, December 1984.
- [6] Norio Inui, Kozo Mochiji, and Kousuke Moritani. Actuation of a suspended nano-graphene sheet by impact with an argon cluster. *Nanotechnology*, 19(50):505501, 2008.
- [7] Jegan S. Pushparajalingam, Marco Kalweit, Mathieu Labois, and Dimitris Drikakis. Molecular dynamics of adsorption of argon on graphene, carbon nanotubes and carbon nanotubes bundles. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 6:2156–2163(8), 2009.
- [8] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J Comp Phys*, 117:1–19, 1995. <http://lammps.sandia.gov>.