

F590 - Iniciação Científica I
Relatório Final de Atividades

**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

11 de junho de 2012

Resumo

Apresentamos o estudo das interações atômicas entre átomos de Argônio e uma folha de grafeno. Adquirimos familiaridade com um sofisticado simulador de dinâmica molecular, e demos início ao estudo do fenômeno de adsorção. Observamos aspectos relacionados com a primeira camada adsorvida: a área superficial específica, a distância entre a camada e o substrato, o calor isostérico e a função radial de distribuição de pares. Os resultados apresentaram alta concordância com a literatura. Pretendemos dar continuidade ao estudo das outras camadas de Argônio adsorvidas, bem como comparar os resultados obtidos com os da literatura.

Lucas Madeira



Silvio Vitiello



Sumário

1	Resumo do projeto inicial	1
2	Atividades de Iniciação Científica	3
3	Resultados	4
3.1	Área superficial específica	4
3.2	Distância da primeira camada adsorvida	6
3.3	O calor isostérico	6
3.4	A função radial de distribuição de pares	6
4	Trabalhos Futuros	7
5	Produção Científica	7
6	Conclusão	8
7	Parecer do Orientador	8
	Referências	8

1 Resumo do projeto inicial

Nas simulações de dinâmica molecular as trajetórias das partículas são obtidas através das soluções das equações de Newton. São considerados pequenos intervalos de tempo de tal forma que os resultados sejam acurados. Esse tipo de simulação funciona como uma ponte entre teoria e experimentos, descrições microscópicas e macroscópicas de um sistema. As predições destes “experimentos computacionais” podem ser comparadas com os dados observados em laboratórios e resultados teóricos.

Esse projeto é uma continuação do estudo realizado no semestre passado [1], na disciplina F690 (Iniciação Científica II). Durante o segundo semestre de 2011, iniciamos o estudo da interação entre o Argônio e átomos de Carbono, mais especificamente a interação com uma folha bidimensional de grafeno.

O aprofundamento do estudo da interação entre Argônio e grafeno é interessante, já que a maioria das simulações de dinâmica molecular existentes com átomos de Argônio e Carbono compreende a interação entre o gás nobre e nanotubos [2]. As únicas simulações que realmente englobam Argônio e uma folha de grafeno estão relacionadas com o impacto de um *nanocluster* de Argônio com uma folha de grafeno em repouso [3, 4]. Começamos o estudo das propriedades desse sistema com o cálculo da função radial de distribuição de pares em função da temperatura e pressão.

No atual projeto damos continuidade a esse estudo, com a aplicação desse conhecimento em um sistema mais complexo e de interesse para as pesquisas que estão sendo desenvolvidas atualmente. Para isso, adquirimos familiaridade com o simulador de dinâmica molecular LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) [5]. Além de implementar o uso de funções mais sofisticadas, a paralelização do código permite a simulação de sistemas com um número de partículas muito elevado.

O sistema formado pelos átomos de Argônio e Carbono pode ser tratado classicamente, ou seja, podemos desconsiderar os efeitos quânticos em boa aproximação. A aproximação dos átomos de Carbono estarem fixos faz com que eles contribuam apenas para o cálculo das interações de potencial. Os aspectos fundamentais da simulação de dinâmica molecular estão apresentados a seguir.

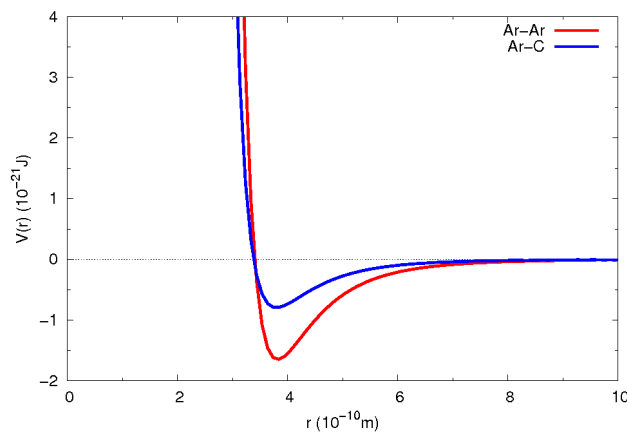


Figura 1: Potencial de Lennard-Jones para interações Ar-Ar e Ar-C.

Supomos que a dinâmica do sistema de N partículas, N_{Ar} átomos de Argônio e N_C átomos de Carbono, pode ser tratada classicamente, e que a interação entre um par de partículas depende apenas da distância entre elas. O potencial de Lennard-Jones (Figura 1) descreve essas interações em razoável aproximação [6] para diversos sistemas reais e será aqui adotado:

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

onde σ é um parâmetro de comprimento e ϵ é um parâmetro de energia. Para o Argônio, esses parâmetros são: $\sigma_{Ar} = 3,4 \cdot 10^{-10}m$ e $\epsilon_{Ar} = 1,65 \cdot 10^{-21}J$ [7]. Para interações entre Argônio-Carbono, utilizaremos a regra de Lorentz-Berthelot [4] para calcular os parâmetros de interação.

Apesar dos átomos de Carbono que compõem a folha de grafeno estarem fixos, os átomos de Argônio possuem trajetórias dependentes dos potenciais de interação $Ar-Ar$ e $Ar-C$. O método que empregaremos para computar a trajetória de cada partícula é o chamado *Velocity Verlet*. Esse algoritmo é consistente com as leis de conservação, é reversível no tempo e é preciso para iterações que ocorrem em intervalos pequenos de tempo. A posição x_{n+1} e a velocidade v_{n+1} , de uma componente do movimento da partícula, são dadas por [8]:

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

$$v_{n+1} = v_n + \frac{1}{2} (a_{n+1} + a_n) \Delta t, \quad (3)$$

sendo que o índice n denota as quantidades no instante atual e $n + 1$ o novo valor, após uma iteração de duração Δt .

A fração de partículas em contato com as paredes do recipiente é significativa, logo, não podemos ignorar os efeitos de superfície. Uma maneira de evitar o contato do gás ou líquido com a parede do recipiente é adotar as condições periódicas de contorno, juntamente com 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 menor lado da caixa central. Somente partículas dentro desse raio irão interagir com a partícula central, ou seja, o potencial de Lennard-Jonnes (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.

A pressão (P) é dada por:

$$P(t)V = N_{Ar}kT(t) + \frac{1}{3} \sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij}(t) \cdot \mathbf{F}_{ij}(t), \quad (4)$$

onde V é o volume, 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 . A evolução de cálculos da pressão pode ser utilizada para identificar o equilíbrio do sistema [9].

A temperatura é calculada através do Teorema da Equipartição da Energia:

$$kT(t) = \frac{K(t)}{N_{Ar}} = \frac{1}{3N_{Ar}} \sum_{i=1}^{N_{Ar}} m_i \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(t), \quad (5)$$

onde K é a energia cinética total do sistema. No entanto, devemos impor a condição de que o centro de massa do sistema esteja fixo. Num experimento real, as paredes do recipiente garantiriam que o momento do centro de massa é nulo. Nas simulações devemos fazer a seguinte correção:

$$kT(t) = \frac{1}{3(N_{Ar} - 1)} \sum_{i=1}^{N_{Ar}} m_i \overline{\mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(t)}, \quad (6)$$

onde $\overline{\mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(t)}$ denota a média temporal. As $3N_{Ar} - 3$ componentes independentes da velocidade são resultado da imposição do centro de massa estar fixo.

A função radial de distribuição de pares é uma medida da correlação espacial entre as partículas de um sistema de muitos corpos. Suponha um sistema com densidade $\rho = \frac{N_{Ar}}{L^3}$. 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. A condição de normalização é:

$$\rho \int g(r) 4\pi r^2 dr = N_{Ar} - 1, \quad (7)$$

para um sistema de três dimensões. Essencialmente essa equação nos diz que, posicionando uma partícula na origem e contando todas as outras restantes, obtemos $N_{Ar} - 1$ partículas. Como o valor de N_{Ar} é tipicamente grande em simulações de dinâmica molecular, podemos fazer a aproximação $N_{Ar} - 1 \approx N_{Ar}$.

Para um gás ideal, ou seja, sem correlação entre as partículas, $g(r)$ deveria ser 1 para todos r . No entanto, 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, e que $g(r) \rightarrow \text{constante}$ quando $r \rightarrow \infty$, pois o sistema fica mais uniforme conforme estamos mais longe da origem. A normalização adotada é tal que para $r \rightarrow \infty$ temos $g(r) \rightarrow 1$.

Podemos utilizar o gráfico de $g(r) \times r/\sigma$ para identificar se uma determinada densidade corresponde ao estado sólido, líquido ou gasoso [10]. Em sólidos bidimensionais com empacotamento triangular temos seis primeiros vizinhos a uma distância de r_0 , seis segundos vizinhos a uma distância de $\sqrt{3}r_0$ e seis terceiros vizinhos a uma distância $2r_0$, proporção (1: $\sqrt{3}$:2).

Uma aplicação interessante de nanotubos de Carbono é o armazenamento de gases, através do fenômeno de adsorção [2]. Pretendemos investigar essa propriedade, porém utilizando a folha de grafeno e os átomos de Argônio em densidades que variam de líquido a gás. Para isso, devemos criar critérios para determinar se um átomo foi adsorvido ou não, bem como definir as várias camadas de Argônio que são formadas ao longo da folha de grafeno. O estudo de cada camada será feito, principalmente, através da função de distribuição radial de pares.

Como estamos interessados em permitir a evaporação dos átomos de Argônio que não forem adsorvidos, iremos retirar as condições periódicas de contorno na direção perpendicular à folha de grafeno. Assim que um átomo de Argônio aproximar-se da fronteira da caixa de simulação nessa direção, iremos remover o átomo da simulação e considerá-lo como evaporado.

2 Atividades de Iniciação Científica

Adquirimos familiaridade com o robusto simulador de dinâmica molecular LAMMPS [5]. Como verificação de todos os nossos resultados, implementamos neste programa um sistema bidimensional simples composto apenas por átomos de Argônio. Como os resultados obtidos estavam de acordo com os resultados obtidos pelo programa que havíamos desenvolvido anteriormente, ficamos confiantes que não só a implementação no LAMMPS estava correta, como o nosso programa estava funcionando adequadamente.

Iniciamos simulações de sistemas compostos por uma folha de grafeno e átomos de Argônio centrados nos hexágonos formados pelos átomos de Carbono, respeitando a distância mínima entre os átomos de Argônio. Os átomos de Carbono foram fixados, e as interações permitidas foram do tipo Lennard-Jones entre $Ar - Ar$ e $Ar - C$. Implementamos as condições periódicas de contorno em duas dimensões, e permitimos evaporação dos átomos de Argônio na direção normal da folha (átomos a uma distância da folha maior que um valor fixo eram desconsiderados).

As velocidades iniciais dos átomos de Argônio obedeciam uma distribuição inicial de velocidades gaussianas, compatível com a temperatura desejada, logo o equilíbrio do sistema era atin-

gido muito rapidamente. Realizamos simulações envolvendo o *ensemble* microcanônico (NVE), pois os resultados disponíveis na literatura envolvem um sistema à energia total constante.

O programa permite obter dados referentes à distribuição radial de pares, temperatura, pressão, energia potencial e o perfil das camadas adsorvidas formadas. O simulador também permite a criação de imagens, e até curtos filmes, que retratam o sistema. Os resultados são apresentados e discutidos na seção seguinte.

3 Resultados

Os resultados apresentados nessa seção englobam simulações efetuadas durante 100.000 iterações (das quais 30.000 até o equilíbrio do sistema). O *time step* (Δt) escolhido foi de 1 fs. A folha de grafeno consistia em 718 átomos de Carbono fixos, e número variável de átomos de Argônio, mas próximo de 100. O raio de corte empregado no cálculo do potencial foi de 10,2 Å (aproximadamente $3 \sigma_{Ar-Ar}$).

O *ensemble* utilizado foi o microcanônico (NVE). A temperatura de equilíbrio dificilmente é determinada antes da simulação em um sistema à energia constante, mas podemos escolher convenientemente as velocidades iniciais de maneira a obter uma temperatura próxima da desejada. Assim, a temperatura das simulações descritas nessa seção oscila em torno de 100K. Os nossos resultados estão apresentados nas 4 subseções seguintes, cada qual explorando um aspecto desse sistema Argônio-Grafeno.

3.1 Área superficial específica

No estudo do fenômeno da adsorção é importante a determinação da grandeza chamada área superficial específica (S_s), a qual consiste na área do substrato ocupada por um único átomo adsorvido. Nosso objetivo é calcular a área superficial específica do Argônio em grafeno.

Realizamos diversas simulações com os parâmetros descritos na seção 3, porém aumentando o número de átomos de Argônio até atingirmos cobertura máxima da folha de grafeno (em monocamada). Partimos da hipótese que os átomos de Argônio estariam centrados nos hexágonos formados pelos átomos de Carbono, respeitando a distância mínima $Ar - Ar$, como na Figura 2.

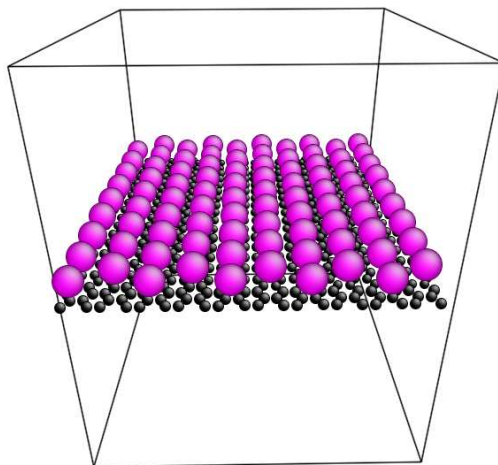


Figura 2: Configuração inicial com cada átomo de Argônio centrado em um hexágono da folha de grafeno.

No entanto, isso não foi suficiente para garantir a cobertura máxima da folha de grafeno, como pode ser visto na Figura 3, onde o sistema já havia sido equilibrado. Como o potencial de interação entre $Ar - Ar$ é maior que $Ar - C$ ($\epsilon_{Ar-Ar} = 1,03 \cdot 10^{-2} eV$ e $\epsilon_{Ar-C} = 5 \cdot 10^{-3} eV$), essa configuração não correspondia ao mínimo de energia potencial. Logo, partimos dessa configuração e adicionamos cada vez mais átomos de Argônio até que a monocamada cobrisse todo o substrato, como na Figura 4.

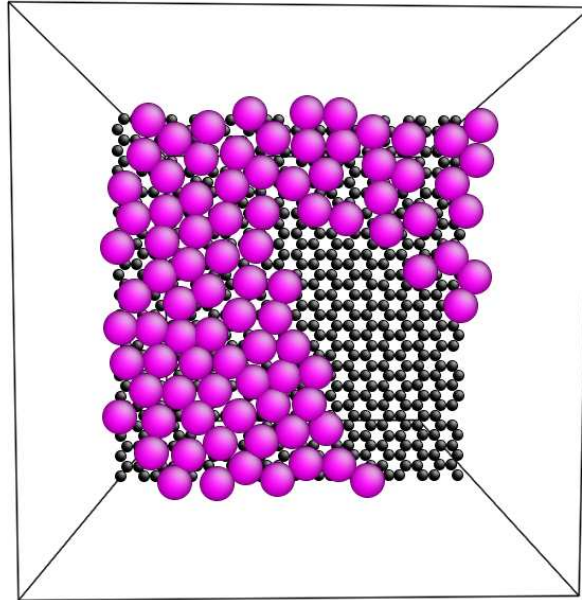


Figura 3: Após o equilíbrio, verificamos que a configuração inicial da Figura 2 não corresponde a uma cobertura total da folha de grafeno.

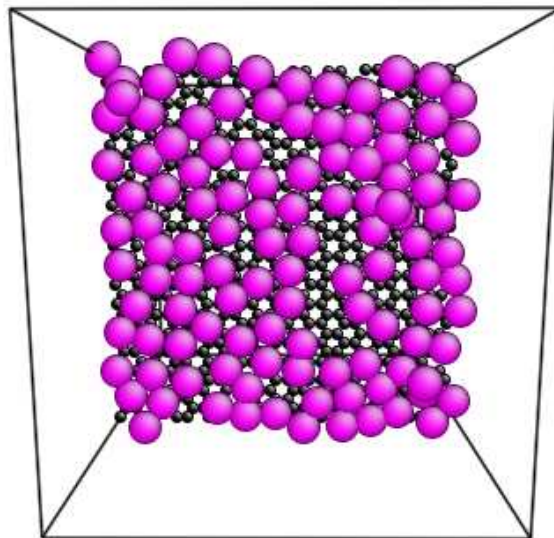


Figura 4: Cobertura máxima da folha de grafeno.

A folha de grafeno possui uma área de aproximadamente 1886 \AA^2 , e o número máximo de átomos adsorvidos variou no intervalo (115 ± 1) , logo $S_s = (16,4 \pm 0,1) \text{ \AA}^2$. A área superficial

específica de Argônio em nanotubos de Carbono é de $13,2 \text{ \AA}^2$ [2]. Considerando a curvatura dos nanotubos, esperaríamos um resultado maior para Argônio em grafeno, logo o resultado $S_s = (16,4 \pm 0,1) \text{ \AA}^2$ é plausível.

3.2 Distância da primeira camada adsorvida

Tendo determinado a cobertura máxima da folha de grafeno com uma monocamada, é possível calcular a distância entre o substrato e a camada de átomos adsorvidos. Para isso, acumulamos durante a simulação as posições, no eixo da coordenada normal à folha, dos átomos de Argônio. A distribuição encontrada pode ser aproximada por uma gaussiana, e assim podemos determinar os parâmetros relevantes através do método dos mínimos quadrados. O valor médio da distribuição normal foi de $3,4 \text{ \AA}$, e o desvio padrão de $0,2 \text{ \AA}$. Portanto, a distância média entre a folha e a primeira camada adsorvida foi de $(3,4 \pm 0,2) \text{ \AA}$.

A simples minimização do potencial Lennard-Jones entre dois átomos de Argônio, ou um átomo de Argônio e um de Carbono, resultaria nas distâncias: $3,82 \text{ \AA}$ e $3,79 \text{ \AA}$, respectivamente. Acreditamos que a distância encontrada por nós seja menor que essas distâncias calculadas através do potencial devido ao arranjo periódico da folha de grafeno, o qual deve ser considerado.

3.3 O calor isostérico

Os átomos de Argônio que não foram adsorvidos possuem três graus de liberdade para se movimentarem. Quando um átomo é adsorvido pelo substrato, ele perde um grau de liberdade e passa a se movimentar em um plano paralelo à folha. Essa perda de energia cinética se dá na forma de calor, o chamado calor isostérico (q_{st}). Esse calor está relacionado com a energia potencial dos átomos de Argônio, e é dado por [2]:

$$q_{st} = \frac{1}{N_{Ar}} \sum_{i \in Ar} U_i, \quad (8)$$

onde U_i é a energia potencial do i -ésimo átomo de Argônio.

Acumulamos a energia potencial de cada átomo durante a simulação, de maneira que o valor do calor isostérico obtido foi de $q_{st} = (-55,7 \pm 0,5) \text{ meV}$ (o sinal indica que esse calor foi perdido). Esse valor possui a mesma ordem de grandeza de calores isostéricos encontrados para nanotubos de Carbono [2], os quais variam de -85 a -70 meV , dependendo do diâmetro do tubo utilizado.

3.4 A função radial de distribuição de pares

Na Figura 5 podemos observar a função radial de distribuição de pares ($g(r)$) para a primeira camada adsorvida de Argônio em substrato de grafeno, bem como $g(r)$ para um sólido bidimensional formado apenas por Argônio.

É interessante observamos que as intensidades dos picos são muito próximas nos dois sistemas, mas que a largura dos picos varia. Num sólido bidimensional de Argônio, a função $g(r)$ corresponde a picos bem pronunciados, indicando o alto ordenamento das partículas. Já no sistema estudado por nós, parte dessa ordem do sólido se perde, fato indicado por picos mais largos.

Podemos notar que o primeiro pico da função para o sistema bidimensional ocorre antes do que no sistema Argônio-grafeno. Isso indica que os primeiros vizinhos dos átomos adsorvidos estão a uma distância maior do que estariam se só houvesse átomos de Argônio. O segundo pico de $g(r)$ para o sistema Argônio-grafeno corresponde a uma soma dos picos observados no sistema bidimensional.

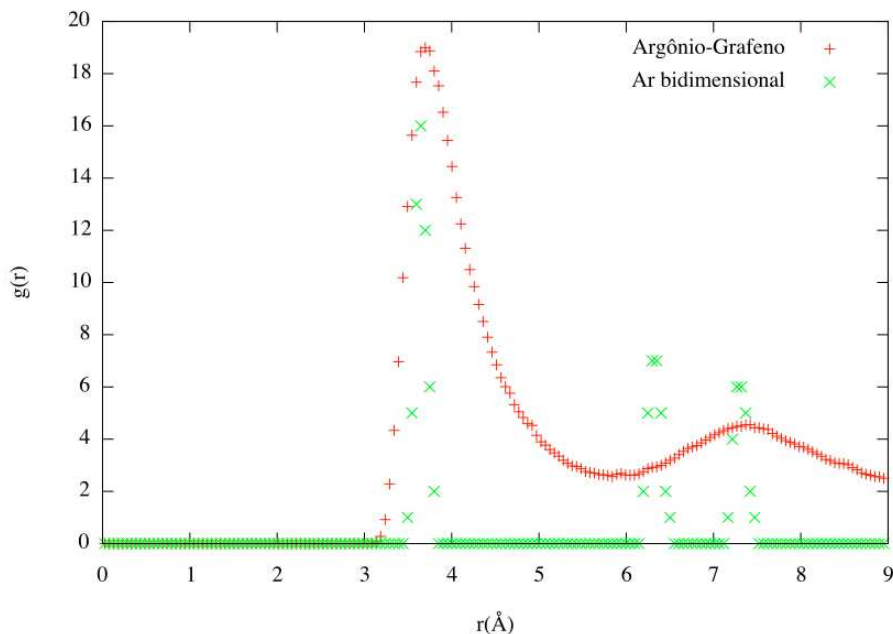


Figura 5: A função $g(r)$ para o sistema de interesse e também para um sistema bidimensional de átomos de Argônio (densidade de sólido).

4 Trabalhos Futuros

Pretendemos aumentar o número de partículas envolvidas nas simulações. Para simular sistemas com ordem de milhares de átomos, devemos utilizar os recursos de paralelização do programa, o que envolve alocar cada porção da caixa de simulação a um processador diferente.

O nosso estudo foi focado em propriedades da primeira camada adsorvida, mas é possível estudarmos a formação de mais camadas. Além das propriedades das camadas seguintes, é possível observar se a presença delas interfere no ordenamento da primeira camada, através da comparação com os resultados que estamos apresentando.

Iremos estudar detalhadamente o comportamento das camadas de Argônio adsorvido para várias temperaturas e, possivelmente, comparar os resultados obtidos com dados experimentais e simulações de dinâmica molecular envolvendo grafite e Argônio.

5 Produção Científica

Nós escrevemos um artigo que foi enviado à *Revista Brasileira de Ensino de Física*, com o título “*A função radial de distribuição de pares para sistemas Lennard-Jones bidimensionais*”. O artigo foi aceito e está no processo editorial. Uma cópia do manuscrito está em anexo.

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, 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.

6 Conclusão

Adquirimos familiaridade com o robusto simulador de dinâmica molecular LAMMPS [5]. Iniciamos simulações de sistemas compostos por uma folha de grafeno e átomos de Argônio centrados nos hexágonos formados pelos átomos de Carbono, respeitando a distância mínima entre os átomos de Argônio. Os átomos de Carbono foram fixados, e as interações permitidas foram do tipo Lennard-Jones entre $Ar - Ar$ e $Ar - C$. Realizamos simulações envolvendo o *ensemble* microcanônico (NVE), pois os resultados disponíveis na literatura envolvem um sistema à energia total constante.

Calculamos a área superficial específica do Argônio em grafeno, $S_s = (16,4 \pm 0,1) \text{ \AA}^2$. A área superficial específica de Argônio em nanotubos de Carbono é de $13,2 \text{ \AA}^2$ [2], mas devemos considerar a curvatura dos nanotubos. Como esse fenômeno implica em um resultado maior para Argônio em grafeno, o resultado está de acordo com o esperado. Também calculamos a distância entre o substrato e a camada de átomos adsorvidos, $(3,4 \pm 0,2) \text{ \AA}$. Esse valor foi discutido e comparado com a minimização de energia do potencial utilizado.

O valor do calor isostérico obtido foi de $q_{st} = (-55,7 \pm 0,5) \text{ meV}$. Esse valor possui a mesma ordem de grandeza de calores isostéricos encontrados para nanotubos de Carbono [2]. Finalmente, comparamos a função radial de distribuição de pares da primeira camada adsorvida de Argônio com $g(r)$ de um sistema bidimensional composto apenas por átomos de Argônio. As diferenças nas posições, larguras e intensidades dos picos foram discutidas.

Pretendemos dar continuidade ao projeto, estudando mais detalhadamente a primeira camada adsorvida (dependência com grandezas termodinâmicas) e também estudar as outras camadas que podem ser formadas. Além disso, gostaríamos de aumentar o número de partículas envolvidas nas simulações para verificar quão realista são nossos resultados.

7 Parecer do Orientador

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

“O trabalho de iniciação científica do aluno Lucas Madeira é excelente como atesta a menção honrosa que recebeu no ‘XIX Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp’, em 2011. Ainda em virtude deste trabalho ele foi convidado a participar neste ano dos eventos ‘64ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC)’ e ‘XX Jornadas de Jovens Investidores de la AUGM’.”

Referências

- [1] Lucas Madeira and Silvio A. Vitiello. Filmes de argônio em substratos de grafeno: uma análise através da dinâmica molecular, http://www.ifi.unicamp.br/vie/F530_F590_F690_F895/F530_F590_F690_F895_2011_sem2/LucasM-Vitiello_RF1_F690.pdf.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 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.

- [5] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J Comp Phys*, 117:1–19, 1995. <http://lammmps.sandia.gov>.
- [6] M P Allen and D J Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press - Oxford, 1989.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] J M Haile. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. John Wiley and Sons, first edition, 1992.
- [10] M. Bishop and C. Bruin. The pair correlation function: A probe of molecular order. *American Journal of Physics*, 52:1106–1108, December 1984.

A função radial de distribuição de pares para sistemas Lennard-Jones bidimensionais

(The radial pair distribution function for two-dimensional Lennard-Jones systems)

22 de abril de 2012

Resumo: Propriedades dos sistemas bidimensionais Lennard-Jones são estudadas com o objetivo de apresentarmos o método de dinâmica molecular. Em particular, damos atenção ao cálculo da função radial de distribuição de pares. A boa concordância de nossos resultados com a teoria e resultados de outra simulação mostra que esse é um método não só de fácil implementação, mas também confiável. Além disso, mostramos que o método de dinâmica molecular pode nos ajudar na interpretação dos resultados e aumentar o nosso entendimento dos mesmos.

Palavras-chave: sistema de muitos corpos; Lennard-Jones; distribuição de pares; Argônio; dinâmica molecular

Abstract: Properties of two-dimensional Lennard-Jones systems are studied with the aim of introducing the molecular dynamics method. In particular, we give attention to the calculation of the radial distribution function. The good agreement of our results with theory and results of another simulation shows that this is a method not only easy to implement, but also reliable. In addition, we have shown that the molecular dynamics method can help us with the interpretation of results and increase our understanding of them.

Keywords: many-body system; Lennard-Jones; distribution of pairs; Argon; molecular dynamics

1 Introdução

A caracterização da matéria é importante tanto para a ciência como em aplicações tecnológicas. Um dos aspectos mais básicos que

pode nos interessar em sua caracterização está em distinguir os seus três estados: o sólido, o líquido e o gasoso. Uma possível maneira de realizarmos essa tarefa é através da investigação do ordenamento espacial de seus constituintes. Os gases não possuem ordenamento espacial, líquidos possuem uma ordenação de curto alcance, e sólidos possuem uma ordenação de longo alcance.

Simulações computacionais são métodos importantes para compreender as propriedades da matéria. No método de dinâmica molecular, as leis de Newton são aplicadas a átomos ou moléculas, onde fenômenos quânticos podem ser desprezados em boa aproximação, para obter a trajetória de um grande número de partículas em um certo período de tempo, e assim calcular propriedades de interesse do sistema. Atualmente, efeitos quânticos podem ser tratados com a introdução de um tipo especial de termostato, chamado de ruído colorido [1]. Entretanto tal abordagem está fora do escopo desse trabalho. As simulações também permitem reproduzir cenários difíceis, ou até impossíveis, de serem conduzidos em laboratórios (como trabalhar com pressões e temperaturas extremas).

Uma das ferramentas que podemos utilizar para investigar o ordenamento do sistema é a função radial de pares. Neste trabalho iremos ilustrar o cálculo desta função $g(r)$ para o Argônio bidimensional. Os aspectos essenciais deste sistema são razoavelmente bem capturados pelo modelo Lennard-Jones. A descrição de fluídos e sólidos, em algumas situações, deve ser feita em duas dimensões como, por exemplo, quando estão sendo investigados filmes finos.

Simulações bidimensionais são muito convenientes devido aos poucos recursos computacionais que exigem, bem como facilitam visualizar graficamente algumas quantidades físicas de interesse.

Na seção 2 introduzimos o potencial que descreve a interação entre as partículas. A teoria sobre a função radial de distribuição de pares é explicada na seção 3. Apresentamos os conceitos que servem de base para as simulações de dinâmica molecular na seção 4. Os resultados obtidos são discutidos na seção 5, e na seção 6 apresentamos as conclusões.

2 O potencial de interação

Trabalharemos com um sistema de N partículas e vamos supor que a dinâmica dele pode ser tratada classicamente, ou seja, as equações de Newton descrevem o comportamento das partículas. Também vamos supor que a interação entre um par de partículas depende apenas da distância entre elas. O potencial de Lennard-Jones descreve essas interações em razoável aproximação para diversos sistemas reais, como os gases nobres, e será aqui adotado:

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

onde r é a distância entre as partículas, σ é um parâmetro de comprimento e ϵ é um parâmetro de energia. Na Figura 1 apresentamos esse potencial parametrizado para o Argônio, onde podemos ver a parte repulsiva ($r \rightarrow 0$) e a parte atrativa. A repulsão é devido ao princípio de exclusão de Pauli, o qual produz um efeito de curto alcance, consequência de orbitais eletrônicos que não se sobrepõem. A força de atração é de van der Waals e descreve uma fraca atração de longo alcance.

Para facilitar as simulações, utilizamos como unidade de comprimento σ , de energia ϵ e de massa m , a massa do átomo. A Tabela 1 ilustra as unidades empregadas. Uma das vantagens de se trabalhar com as chamadas unidades reduzidas é que uma única simulação pode ser utilizada para obter resultados para elementos diferentes, basta utilizarmos os valores numéricos dos parâmetros do elemento desejado.

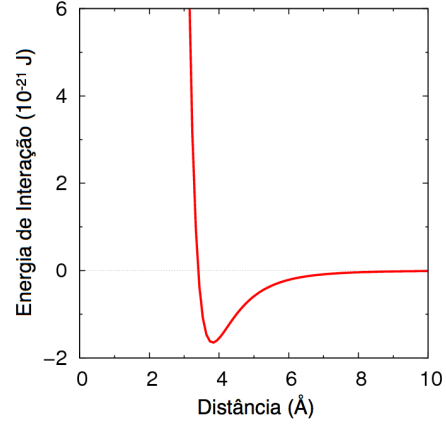


Figura 1: Potencial de Lennard-Jones para o Argônio

Tabela 1: Unidades reduzidas. k é a constante de Boltzmann, igual a $1,38 \cdot 10^{-23} J/K$. A unidade de pressão é dada para um sistema de duas dimensões. Os valores das unidades no SI para o Argônio são apresentados na terceira coluna [2].

Quantidade	Unidade	Valor para o Argônio
Comprimento	σ	$3,4 \cdot 10^{-10} m$
Energia	ϵ	$1,65 \cdot 10^{-21} J$
Massa	m	$6,69 \cdot 10^{-26} kg$
Tempo	$\sigma(m/\epsilon)^{1/2}$	$2,17 \cdot 10^{-12} s$
Velocidade	$(\epsilon/m)^{1/2}$	$1,57 \cdot 10^2 m/s$
Força	ϵ/σ	$4,85 \cdot 10^{-12} N$
Pressão	ϵ/σ^2	$1,43 \cdot 10^{-2} N.m^{-1}$
Temperatura	ϵ/k	$120 K$

3 Função Radial de Distribuição de Pares

A função radial de distribuição de pares é uma medida da correlação entre as partículas de um sistema de muitos corpos. Escolhendo-se arbitrariamente uma das partículas como a origem, Figura 2, 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 é aquela média do sistema. Valores mais altos da função indicam que a densidade local é maior que a média do sistema, enquanto va-

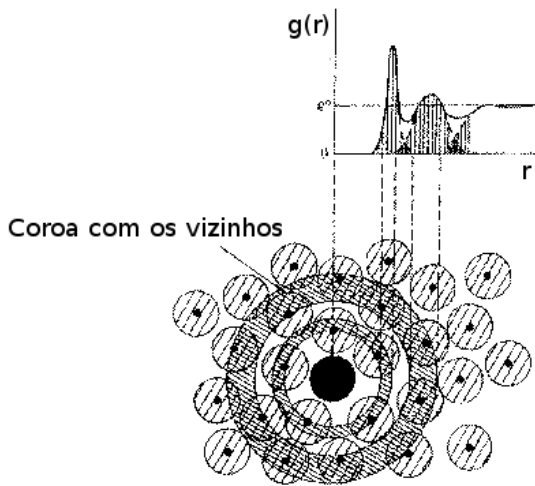


Figura 2: Uma partícula foi fixada na origem, e desenhamos as coroas circulares em relação à ela. O número de partículas em cada coroa dá origem a função $g(r)$ resultante [3].

lores mais baixos mostram que a densidade é menor.

A condição de normalização adotada é dada por:

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

onde o limite superior de integração é metade do lado da célula cúbica de simulação, fato que será melhor discutido na seção 4.2. Essencialmente, a Equação (2) 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 estudada através da função $g(r)$ e, conseqüentemente, temos informações sobre a fase em que o sistema se encontra. 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 ($\sqrt{7}r_0, 3r_0, \dots$) [4]. A Figura 3 ilustra geometricamente os três primeiros vi-

zinhos. Neste caso a função radial de distribuição de pares, $g(r)$, seria dada por picos nas distâncias dos primeiros vizinhos, ver Figura 8. No caso de um gás ideal, em contraste, $g(r)$ seria uma constante, conveniente normalizada para 1.

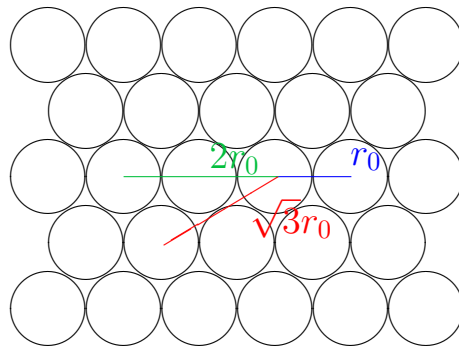


Figura 3: O empacotamento hexagonal de parâmetro de rede r_0 .

Para um sólido devemos esperar que a função $g(r)$ apresente picos periódicos correspondentes a essas posições razoavelmente bem definidas, ou seja, os cinco primeiros vizinhos devem aparecer com máximos relativos em distâncias proporcionais a $1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7} : 3$.

4 Dinâmica Molecular

4.1 O algoritmo numérico

Como já vimos na seção 2, precisamos computar as trajetórias dos N átomos do sistema para realizar a simulação de dinâmica molecular. Para isso, vamos precisar de um algoritmo com as seguintes características: ele deve ser capaz de resolver numericamente as equações de Newton, de calcular as posições e velocidades das partículas em um instante t e em um instante $t + \Delta t$, de permitir o uso de um Δt relativamente grande. Deve ainda, nos intervalos de tempo envolvidos na simulação, calcular as trajetórias clássicas com precisão, conservar energia e *momentum*, ser reversível no tempo e computacionalmente não dispendioso.

O método empregado no programa para computar a trajetória de cada partícula é o chamado *Velocity Verlet*. Esse algoritmo é reversível no tempo e é preciso para iterações pequenas de tempo. A posição x_{n+1} e a veloci-

dade v_{n+1} , de uma componente do movimento da partícula, são dadas por [2]:

$$x_{n+1} = x_n + v_n \Delta t + \frac{1}{2} a_n (\Delta t)^2, \quad (3)$$

$$v_{n+1} = v_n + \frac{1}{2} (a_{n+1} + a_n) \Delta t, \quad (4)$$

sendo que o índice n denota as quantidades no instante atual e $n + 1$ naquele seguinte, após uma iteração de tempo Δt . Essas equações são obtidas através da expansão de x_n e x_{n+1} em séries de Taylor [5].

As acelerações a_n são obtidas através da Segunda Lei de Newton e, como no nosso sistema de unidades a massa é unitária, a aceleração será numericamente igual à força. Essa, por sua vez, é obtida através do gradiente do potencial:

$$\mathbf{F}(r) = -\nabla V(r) = \frac{24\epsilon}{r} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \hat{r}. \quad (5)$$

4.2 Condições Periódicas de Contorno e Convenção da Mínima Imagem

Um sistema físico macroscópico possui um número de partículas da ordem de 10^{23} , que seguramente não está ao alcance de nenhuma simulação. Através da dinâmica molecular, grandes simulações envolvem um número de partículas da ordem de 10^5 . Nessa situação, a fração de partículas nas bordas do sistema é significativa, logo, não podemos ignorar os efeitos de superfície, os quais são desprezíveis em sistemas reais. Uma maneira de evitar essa dificuldade é adotar as condições periódicas de contorno, juntamente com 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, Figura 4. Assim, cada vez que uma partícula deixa a caixa de simulação na qual ela está, uma outra de uma caixa adjacente entra nessa mesma caixa.

Na convenção da mínima imagem, somente partículas, e suas imagens definidas pela replicação da caixa central, dentro de um raio

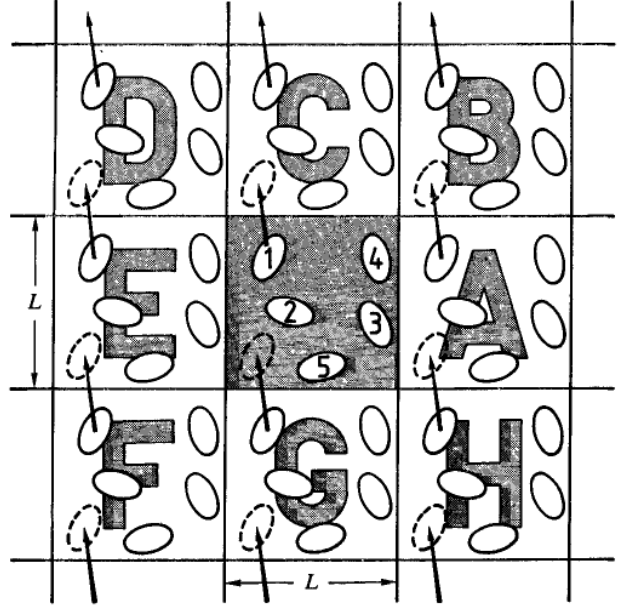


Figura 4: Sistema periódico bidimensional [5]. A caixa central é replicada (A,B,C,D,E,F,G,H), bem como a posição relativa das 5 partículas. Cada vez que um átomo “sai” da caixa de simulação, ele “entra” na caixa adjacente, de tal forma que o número de partículas permanece constante na célula de simulação. Cada partícula interage apenas com as que estão em uma distância menor que $L/2$.

igual à metade do lado L da caixa de simulação 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.

4.3 Implementação do Programa

O sistema de N partículas, e densidade $\rho = \frac{N}{L^2}$, é posicionado na célula quadrada de lado L e as posições iniciais das N partículas obedecem uma rede triangular, por simples comodidade dos cálculos.

Desejamos controlar a temperatura inicial do sistema, para isso devemos analisar a forma como é calculada a temperatura. Sabemos, do Teorema da Equipartição da Energia, que para grau de liberdade do sistema temos $\frac{1}{2}kT$ de energia associada, onde k é a constante de

Boltzmann. Logo, a temperatura como função do tempo é dada por [2]:

$$kT(t) = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(t). \quad (6)$$

No entanto, devemos impor a condição de que o centro de massa do sistema esteja fixo. Num experimento real, as paredes do recipiente garantiriam o momento do centro de massa ser nulo. Na simulação impomos que o centro de massa permaneça estático, subtraindo da velocidade de cada partícula aquela do centro de massa. Essa imposição faz com que não tenhamos mais $2N$ graus de liberdade para o sistema, mas sim $2(N-1)$:

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

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

4.4 Os ensembles NVE e NPT

Os processos descritos até agora formam um sistema com um número de partículas (N) fixo, bem como a área (análoga bidimensional do volume V) e a energia total E (energia cinética mais a potencial). Por possuir essas quantidades fixas, dizemos que esse sistema é um *ensemble* NVE. Esse *ensemble* pode ser entendido como um conjunto de sistemas onde todos os estados consistentes com os valores de NVE estão presentes.

No entanto, experimentos físicos são geralmente conduzidos em condições de temperatura (T) e pressão (P) constantes. Logo, desejamos passar do *ensemble* NVE para o NPT. Isso é feito através de dois mecanismos de controle, um termostato para a temperatura e um barostato para a pressão.

O termostato consiste em reescalarmos a velocidade de todas as partículas, multiplicando-as por um fator λ . Como já discutimos na seção 4.3, mudando as velocidades do sistema, teremos uma temperatura diferente:

$$\lambda = \sqrt{\frac{2NkT}{\sum_i m v_i^2}}. \quad (8)$$

Já, o barostato funciona de maneira similar ao termostato, porém neste caso são reescaladas as distâncias, de tal forma que com mudanças de área da célula de simulação a pressão seja mantida constante. 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 μ , tal que:

$$\mu = \left[1 - \frac{\Delta t}{\tau} (P_t - P_0) \right]^{1/2}, \quad (9)$$

onde τ 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.

4.5 Detalhes técnicos da simulação

O programa utilizado nas simulações foi escrito em FORTRAN 95 com base em um código-modelo [2], e implementado em um computador com arquitetura *intel i3*. Para as simulações com 450 partículas o tempo gasto foi de aproximadamente 1 minuto, enquanto para a simulação de 16200, foi de aproximadamente 13 horas. Os cálculos dependem dos seguintes parâmetros de entrada: número de partículas (N), densidade (ρ), valor da iteração de tempo (Δt), tempo de simulação (unidades reduzidas), temperatura (T) e pressão (P). Além da função $g(r)$, podemos calcular algumas grandezas termodinâmicas, bem como produzir vídeos da posição das partículas. As posições iniciais obedecem uma rede triangular, enquanto as velocidades iniciais são provenientes de um gerador aleatório.

Para os resultados da seção 5 consideramos um *ensemble* NPT com 450 partículas ($N=450$) e o intervalo de tempo entre as interações de 0,01 unidades ($\Delta t = 0,01$). Os resultados foram obtidos em 10000 passos após o equilíbrio ter sido atingido, o qual teve duração de 1000 passos. É igualmente importante fazermos um tratamento estatístico dos resultados. Estes procedimentos são bem estabelecidos e estão discutidos nas Referências [6, 7].

5 Resultados

A Figura 5 mostra a função $g(r)$ para duas temperaturas diferentes, $T=0,8$ e $T=1,8$.

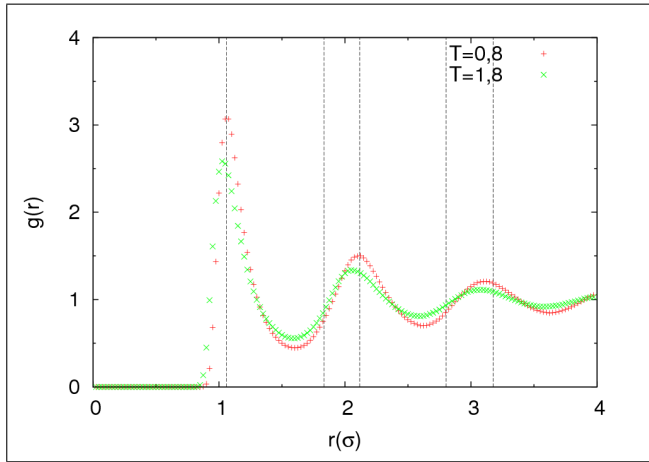


Figura 5: Gráfico $g(r)$ versus r ; $\rho=0,84$ (fase sólida). As linhas pontilhadas indicam os picos esperados para $T=0,8$.

Analisando apenas a curva para $T=0,8$, observamos três picos da função $g(r)$, nas distâncias $1,1$; $2,1$ e $3,1 \sigma$. Sabemos que o empacotamento para o sistema em duas dimensões é hexagonal, logo os picos devem ocorrer na proporção $1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7} : 3$. Os segundos e terceiros vizinhos contribuem para o segundo pico observado na figura, pois a diferença entre $\sqrt{3}$ e 2 é relativamente pequena. Da mesma maneira, os quartos e quintos vizinhos contribuem para o terceiro pico da figura.

Comparando as duas curvas obtidas através da simulação, $T=0,8$ e $T=1,8$, notamos que a proporção entre os máximos é preservada. A diferença está no alargamento dos picos e na diminuição no valor absoluto dos máximos. Ambos resultados são explicados pelo maior grau de desordem do sistema, decorrente do aumento da energia.

Para uma densidade correspondente a um líquido, a função $g(r)$ mostra ainda uma certa ordenação do sistema. Analisando a função radial do líquido, Figura 6, vemos que o terceiro máximo desaparece e o segundo apresenta um alargamento considerável. Já na Figura 7, com densidade correspondente a gás, podemos notar que o segundo pico desaparece. Esses resultados são consequência da desordenação do sistema, causada pelo espaço livre disponível

[8].

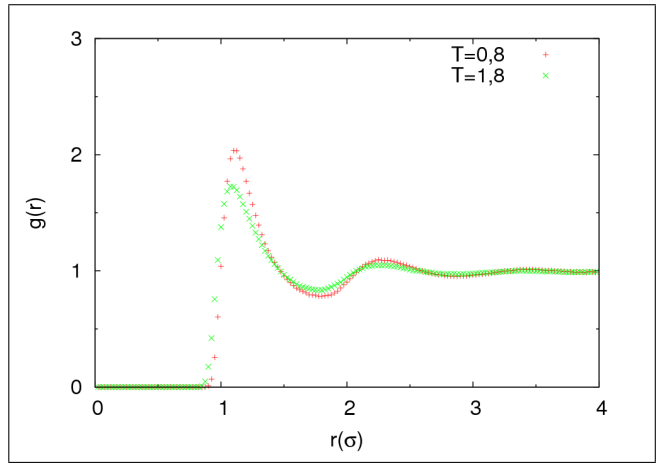


Figura 6: Gráfico $g(r)$ versus r ; $\rho=0,5$ (fase líquida)

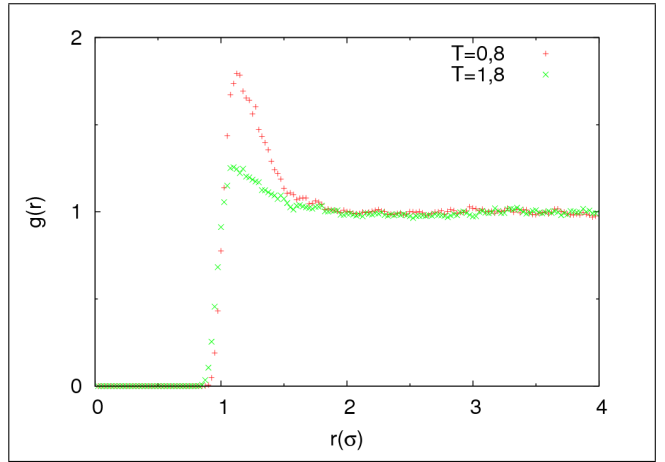


Figura 7: Gráfico $g(r)$ versus r ; $\rho=0,03$ (fase gasosa)

Se desejamos observar os cinco primeiros picos separados da função $g(r)$ para o empacotamento hexagonal, $1 : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{7} : 3$, devemos simular uma densidade mais alta do que as anteriores [8]. A Figura 8 mostra o gráfico de $g(r)$ para $\rho=1$. Podemos observar que os máximos estão na proporção $1 : 1,76 : 2 : 2,70 : 3,05$, em concordância com os valores esperados pela teoria ($\sqrt{3} \approx 1,73$ e $\sqrt{7} \approx 2,65$).

Para fins de validação do nosso método de simulação, podemos comparar os resultados obtidos com outras simulações de dinâmica molecular da literatura. O estudo de Argônio bidimensional, ou seja, filmes, geralmente é feito através da deposição de átomos de Argônio em um substrato. Escolhemos um artigo em que a

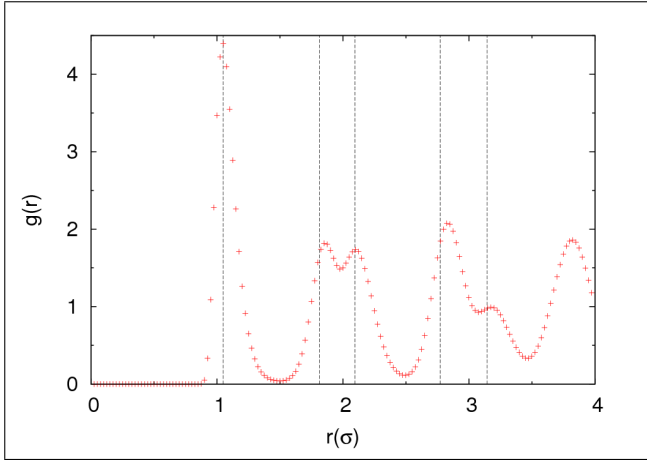


Figura 8: Gráfico $g(r)$ versus r ; $T=0,8$; $\rho=1$ (fase sólida). As linhas pontilhadas indicam os picos esperados.

simulação consiste em observar as três primeiras camadas de Argônio no substrato de grafite [9]. A função $g(r)$, para cada camada, pode ser vista na Figura 9. Apesar dos parâmetros das simulações serem diferentes, notamos que a forma da função $g(r)$ é igual nas Figuras 8 e 9.

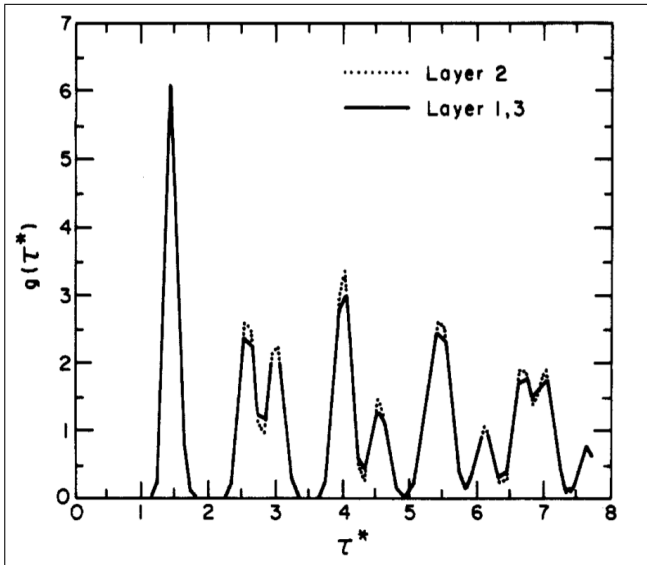


Figura 9: Gráfico $g(\tau^*)$ versus τ^* , $T=50K$, onde τ é um parâmetro de distância [9].

Em um sólido perfeito, esperaríamos que a função de distribuição radial de pares não tendesse a um, como em um líquido ou um gás. Em um sólido ideal, as posições das partículas são altamente correlacionadas, logo devemos ter os máximos da função $g(r)$, dados pela estrutura hexagonal do sólido, em todo o intervalo r considerado.

Em nosso trabalho realizamos uma simulação onde o comportamento real dos átomos é aproximadamente reproduzido. Nele, os átomos vibram em torno das posições da rede que caracteriza o cristal perfeito, comprometendo desta forma a ordem de longo alcance do sistema. Logo, a função $g(r)$ deverá evidenciar esse comportamento. Para verificar esse fato, fizemos uma simulação com os mesmos parâmetros da anterior ($T = 0,8$ e $\rho = 1$), porém com 16200 partículas. Isso garantiu que as distâncias r fossem suficientemente grandes para testar a hipótese considerada. Na Figura 10 podemos ver o resultado. Observamos os máximos correspondentes aos vizinhos no empacotamento hexagonal, porém o valor absoluto deles vai diminuindo com o aumento da distância r , até que $g(r) \rightarrow 1$ para distâncias muito grandes.

6 Conclusão

O estudo da função radial de distribuição de pares é uma ótima oportunidade de se ter um primeiro contato com simulações de dinâmica molecular. Com o intuito de calcular $g(r)$, passamos por vários aspectos importantes desse tipo de simulação: o potencial de interação entre as partículas, as unidades utilizadas, o algoritmo integrador, as condições periódicas de contorno e a convenção da mínima imagem, condições iniciais do sistema e propriedades termodinâmicas.

Analisando apenas a função $g(r)$, vemos que ela é uma ótima ferramenta para melhorarmos a nossa compreensão dos estados da matéria. Mudanças na estrutura da função correspondem à mudança no ordenamento das partículas e, conseqüentemente, das fases do sistema. Os resultados que obtivemos através das simulações de dinâmica molecular mostram boa concordância com a literatura.

7 Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro.

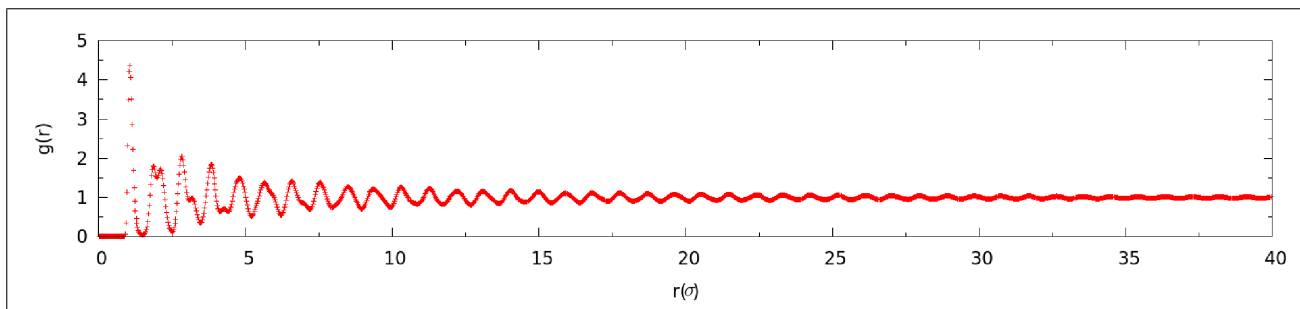


Figura 10: Gráfico $g(r)$ versus r ; $T=0,8$; $\rho=1$ (fase sólida); $N=16200$

Referências

- [1] Michele Ceriotti, Giovanni Bussi, and Michele Parrinello. Nuclear quantum effects in solids using a colored-noise thermostat. *Phys. Rev. Lett.*, 103:030603, Jul 2009.
- [2] Harvey Gould. *An Introduction to Computer Simulation Methods: Applications to Physical Systems*. Addison-Wesley Longman Publishing Co., third edition, 2006.
- [3] http://www.bss.phy.cam.ac.uk/~amd3/teaching/A_Donald/Amorphous_solids.htm, acessado em 11/10/2011.
- [4] M. Bishop and C. Bruin. The pair correlation function: A probe of molecular order. *American Journal of Physics*, 52:1106–1108, 1984.
- [5] M P Allen and D J Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press - Oxford, 1989.
- [6] R. Canabrava and S.A. Vitiello. Particle in an infinity potential well and the variational monte carlo method. *Revista Brasileira de Ensino de Física (Online)*, 25:35–39, 2003.
- [7] M.A. Dos Reis and S.A. Vitiello. The monte carlo variational method applied to the quantum harmonic oscillator. *Revista Brasileira de Ensino de Física (Online)*, 28:45–50, 2006.
- [8] R M Sperandeo-Mineo and G Tripi. Micro-computer simulation of a two-dimensional lennard-jones fluid: effects of repulsive and attractive forces. *European Journal of Physics*, 8(2):117–124, 1987.
- [9] Ai Lan Cheng and William A. Steele. Computer simulations of mono- and trilayer films of argon on graphite. *Langmuir*, 5(3):600–607, 1989.