

Zenner Silva Pereira

Dinâmica molecular e *peridynamics* aplicadas a nanotecnologia. Um estudo sobre filmes finos e nanofios metálicos

Campinas - 2013

ii



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

Zenner Silva Pereira

Dinâmica molecular e *peridynamics* aplicadas a nanotecnologia. Um estudo sobre filmes finos e nanofios metálicos

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de doutor em ciências.

Orientador: Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DE DOUTORADO DEFENDIDA PELO ALUNO ZENNER SILVA PEREIRA, E ORI-ENTADO PELO PROF. DR. EDISON ZACARIAS DA SILVA

Prof. Dr. Edison Zagarias da Silva Orientador

Campinas - 2013

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin Valkíria Succi Vicente - CRB 8/5398

Pereira, Zenner Silva, 1980-

P414d Dinâmica molecular e *peridynamics* aplicadas a nanotecnologia : um estudo sobre filmes finos e nanofios metálicos / Zenner Silva Pereira. -- Campinas, SP : [s.n.], 2013.

> Orientador: Edison Zacarias da Silva. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

 Dinâmica molecular. 2. Filmes finos. 3. Nanofios.
 Peridinâmica. 5. Multiescala. I. Silva, Edison Zacarias da, 1952-II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Molecular dynamics and peridynamics applied to nanotechnology : a study of thin films and metallic nanowires Palavras-chave em inglês: Molecular dynamics Thin films Nanowires Peridynamics Multiscale Área de Concentração: Física Titulação: Doutor em Ciências **Banca Examinadora:** Edison Zacarias da Silva [Orientador] Edgar Pacheco Moreira Amorim Caetano Rodrigues Miranda Silvio Antonio Sachetto Vitiello Alex Antonelli Data da Defesa: 11-10-2013 Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ZENNER SILVA PEREIRA- RA: 069833 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 11 / 10 / 2013.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva Orientador do Candidato - DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Edgard Pacheco Moreira Amorim UDESC

Buetano rixus Miando

Prof. Dr. Caetano Rodrigues Miranda UFABC

Prof. Dr. Silvio Antonio Sachetto Vitiello DFMC/IFGW/UNICAMP

tan

Prof. Dr. Alex Antonelli DFMC/IFGW/UNICAMP

Resumo

Nas últimas décadas uma geração de nanodispositivos foi desenvolvida. Este dispositivos nanoeletrônicos são fabricados por novas técnicas fundamentadas em física, química e engenharia. Muitos desses nanomateriais tem suas propriedades físicas alteradas pelo efeito de tamanho, por causa desses novos efeitos é importante entender como estes dispositivos trabalham propriamente a fim de encontrarmos formas de obter novas aplicações baseadas nestes novos efeitos.

Nanofios metálicos estão sendo largamente estudados tanto teoricamente como experimentalmente. Recentemente uma nova possibilidade de soldagem foi mostrada experimentalmente entre nanofios de ouro em temperatura ambiente, sem necessidade de aplicação de calor adicional e com baixa pressão, chamada de solda fria (*cold welding*). Usando Dinâmica Molecular (MD) com potenciais efetivos, nós simulamos o processo de soldagem fria em nanofios de ouro, prata e ouro-prata com diâmetros de 4.3 nm em 300 K. Nós mostramos que a soldagem fria é um processo possível até mesmo quando os nanofios sofrem fortes deformações e defeitos antes do processo de soldagem. Durante o processo de soldagem os nanofios resultaram com poucos defeitos. Pequenas pressões foram necessárias para que a soldagem fosse atingida.

Nós também realizamos cálculos de Dinâmica Molecular com *embedded-atom-method* para modelar o crescimento de filmes-finos de paládio depositados em um substrato de ouro para um sistema de aproximadamente 100 mil átomos. Nós mostramos que o filme-fino de paládio cresceu sob *stress* sobre o substrato de ouro. Após a deposição de 9 monocamadas o *stress* armazenado no filme de paládio relaxou formando defeitos na estrutura do cristal. Defeitos do tipo falhas de empilhamento surgiram no filme de paládio formando um padrão de deformação no mesmo. Para quantificar o *stress* nós também calculamos a evolução do tensor de *stress* durante o crescimento.

Existem fenômenos físicos como fraturas em materiais que são caracterizados pela quebra das ligações atômicas que levam a efeitos macroscópicos. Para estudarmos este tipo de problema, nós desenvolvemos um código inicial que acopla Dinâmica Molecular com Peridynamics (PD) (uma recente teoria de contínuo). A ideia básica para acoplar Dinâmica Molecular e *Peridynamics* está baseada no teorema de Schwarz. Este teorema fornece uma maneira de resolver equações diferenciais em diferentes subdomínios conectados por uma interface. O acoplamento é feito trocando condições de contorno entre subdomínios conectados por esta interface. A parte mais difícil deste acoplamento encontra-se em tratar os dados com ruídos oriundos da Dinâmica Molecular e passá-los para a *Peridynamics*. Para isto nós usamos uma interpolação estatística chamada interpolação de Kriging. Desta forma nós pudemos alcançar um acoplamento entre MD e PD.

Abstract

Over the last decades a new generation of nanoeletronic devices have been developed. These nanoeletronic devices have been made by new techniques based on physics, chemistry and engineering. Many of these nanomaterials have shown changes in their physical properties and therefore, it is very important to understand how they work properly in order to find ways to obtain new applications supported by these new effects.

Metallic nanowires have been largely studied theoretical and experimentally. Recently a new possibility of welding was experimentally shown in the case of gold and silver nanowires (NWs) at ambient temperatures, without need of additional heat and with low pressures, called cold welding. Using molecular dynamics with effective potentials, we simulated cold welding of gold, silver, and silver-gold NWs with diameters of 4.3 nm at 300 K. We show the cold welding is a possible process in metal NWs and that these welded NWs, even after losing their crystalline structure after breaking, can reconstruct their face-centered-cubic structure during the welding process with the result of very few defects in the final cold welded NWs. The stress tensor shows a low average value during welding with oscillations indicating tension and relaxation stages. Small pressures are required for the process to occur, resulting in a fairly perfect crystal structure for the final NW after being broken and welded.

We have also performed Molecular Dynamics calculations with embedded-atom-method to model the growth of a Pd thin film deposited on Au(100) for a system with approximately 100,000 atoms. We showed that the Pd film grew under stress on the Au substrate. After the deposition of 9 monolayers, the stress stored in the Pd film relaxed with the formation of defects, stacking faults in the structure of Pd forming a pattern of deformation in the film. To quantitatively access the defect formation we also measured the stress tensor evolution during growth.

There are physical phenomena like brittle fracture that is characterized by breaking of atomic bonds leading to macroscopic effects. In order to study this kind of problems, we developed the initial programming code that couples molecular dynamics (MD) and Peridynamics (PD) (a new model to continuum). The basic idea to coupling Molecular Dynamics and Peridynamics is based on a mathematical theorem that is known as Schwarz theorem. It gives a way to solve differential equations in different subdomains that are connected by an interface (overlap). The coupling is made by exchanging boundary conditions through of the interface between subdomains. The hardest part is to treat noise molecular dynamics data and after that to pass those data to continuum theories. In order to pass data from MD to Peridynamics we have used a statistical interpolation called Kriging interpolation. This way we can achieve an algorithm to coupling DM with PD.

Sumário

Sumário			xi			
\mathbf{Li}	sta d	le figuras	xix			
1	1 Introdução					
	1.1	Síntese e Aplicações dos Nanomateriais	2			
	1.2	Modelagem Computacional	7			
	1.3	A Dinâmica Molecular	9			
	1.4	Peridynamics e o acoplamento com a Dinâmica Molecular	10			
2	Met	todologia	12			
	2.1	Ferramentas de Modelagem: da nanoescala à macroescala	12			
	2.2	Dinâmica Molecular	13			
		2.2.1 O algoritmo de Verlet	16			
		2.2.2 Condições de Contorno	16			
	2.3	Alguns Potenciais Utilizados em Dinâmica Molecular	18			
	2.4	Aplicações da Dinâmica Molecular	19			
	2.5	Peridynamics e o Acoplamento com Dinâmica Molecular	20			
	2.6	Potenciais para Dinâmica Molecular	24			
		2.6.1 O potencial EAM e como encontrar seus parâmetros	26			
	2.7	Resultados de uma parametrização para potenciais EAM $\ .\ .\ .\ .\ .\ .$	37			
	2.8	Outros modelos de EAM	39			
3	Din	Dinâmica Molecular Aplicada a Filmes Finos 42				
	3.1	Uma visão geral sobre tipos de crescimento.	42			
		3.1.1 O crescimento <i>layer-by-layer</i> e a transformação de Bain	44			

	3.2	Aplica	ndo dinâmica molecular a deposição de Cu sobre $Ag(100)$ e Cu sobre 0	48
	3.3	Aplica	ando dinâmica molecular a deposição de Pd sobre Au(100)	51
		3.3.1	Potencial e procedimento computacional	52
		3.3.2	Resultados e discussões para análise das estruturas (parte I)	54
		3.3.3	Resultados e discussões para análise das estruturas (parte II)	56
		3.3.4	Resultados e discussões para análise do estresse	56
		3.3.5	Conclusões	58
4	\mathbf{Sim}	ulaçõe	s do Processo de Solda Fria em Nanofios Metálicos	59
	4.1	Nanof	ios Metálicos	59
	4.2	O Pro	cesso de Soldagem Fria	61
	4.3	Simula	ações do Processo de Soldagem Fria	64
		4.3.1	Modelo e Método computacional	64
		4.3.2	Resultados e Discussão	66
		4.3.3	Conclusões	74
5	\mathbf{Per}	idynar	nics e Acoplamento com Dinâmica Molecular	74
	5.1	Uma	visão geral da dinâmica molecular versus teorias de contínuo	75
			in a main and a main	77
	5.2	Peridy		//
	5.2	Peridy 5.2.1	Um modelo de interação de Par para a função f $(bond-based model)$	77 78
	5.2	Peridy 5.2.1 5.2.2	Um modelo de interação de Par para a função f (bond-based model) . Quebra da ligação ou medida do Dano usando Peridynamics .	77 78 79
	5.2	Peridy 5.2.1 5.2.2 5.2.3	Um modelo de interação de Par para a função f (bond-based model) . Quebra da ligação ou medida do Dano usando Peridynamics . Discretizando a equação de movimento .	77 78 79 80
	5.2	Peridy 5.2.1 5.2.2 5.2.3 5.2.4	Um modelo de interação de Par para a função f (bond-based model) . Quebra da ligação ou medida do Dano usando Peridynamics . Discretizando a equação de movimento . Um exemplo usando Peridynamics .	77 78 79 80 80
	5.2 5.3	Peridy 5.2.1 5.2.2 5.2.3 5.2.4 Acople	Um modelo de interação de Par para a função f (bond-based model) . Quebra da ligação ou medida do Dano usando Peridynamics . Discretizando a equação de movimento . Um exemplo usando Peridynamics . ando Peridynamics com Dinâmica Molecular .	77 78 79 80 80 80
	5.2	Peridy 5.2.1 5.2.2 5.2.3 5.2.4 Acople 5.3.1	Um modelo de interação de Par para a função f (bond-based model) . Quebra da ligação ou medida do Dano usando Peridynamics . Discretizando a equação de movimento . Um exemplo usando Peridynamics . ando Peridynamics com Dinâmica Molecular . Interpolação de Kriging .	77 78 79 80 80 82 84
	5.2	Peridy 5.2.1 5.2.2 5.2.3 5.2.4 Acople 5.3.1 5.3.2	Um modelo de interação de Par para a função f (bond-based model) . Quebra da ligação ou medida do Dano usando Peridynamics . Discretizando a equação de movimento . Um exemplo usando Peridynamics . ando Peridynamics com Dinâmica Molecular . Interpolação de Kriging . Interpolação de Lagrange .	77 78 79 80 80 82 84 84
	5.2	Peridy 5.2.1 5.2.2 5.2.3 5.2.4 Acople 5.3.1 5.3.2 5.3.3	Um modelo de interação de Par para a função f (bond-based model) Quebra da ligação ou medida do Dano usando Peridynamics Discretizando a equação de movimento Um exemplo usando Peridynamics ando Peridynamics com Dinâmica Molecular Interpolação de Kriging Interpolação de Lagrange Acoplando LAMMPS-MD com LAMMPS-PD	77 78 79 80 80 82 84 87 88
6	5.2 5.3	Peridy 5.2.1 5.2.2 5.2.3 5.2.4 Acoply 5.3.1 5.3.2 5.3.3 nclusão	Um modelo de interação de Par para a função f (bond-based model) . Quebra da ligação ou medida do Dano usando Peridynamics . Discretizando a equação de movimento . Um exemplo usando Peridynamics . um exemplo usando Peridynamics . ando Peridynamics com Dinâmica Molecular . Interpolação de Kriging . Interpolação de Lagrange . Acoplando LAMMPS-MD com LAMMPS-PD .	77 78 79 80 80 82 84 87 88 92
6	5.2 5.3 Cor 6.1	Peridy 5.2.1 5.2.2 5.2.3 5.2.4 Acople 5.3.1 5.3.2 5.3.3 nclusão Concl	Um modelo de interação de Par para a função f (bond-based model) Quebra da ligação ou medida do Dano usando Peridynamics Discretizando a equação de movimento Um exemplo usando Peridynamics um exemplo usando Peridynamics ando Peridynamics com Dinâmica Molecular Interpolação de Kriging Interpolação de Lagrange Acoplando LAMMPS-MD com LAMMPS-PD usão	77 78 79 80 80 82 84 87 88 92 92
6	 5.2 5.3 Cor 6.1 6.2 	Peridy 5.2.1 5.2.2 5.2.3 5.2.4 Acople 5.3.1 5.3.2 5.3.3 nclusão Concl Perspo	Um modelo de interação de Par para a função f (bond-based model) Quebra da ligação ou medida do Dano usando Peridynamics Discretizando a equação de movimento Um exemplo usando Peridynamics um exemplo usando Peridynamics ando Peridynamics com Dinâmica Molecular Interpolação de Kriging Acoplando LAMMPS-MD com LAMMPS-PD e Perspectivas Futuras usão ectivas Futuras	 77 78 79 80 80 82 84 87 88 92 92 93

Aı	Anexo	
Α	Determinando as Estruturas	104
в	Parâmetro de Centro-Simetria	107
\mathbf{C}	Curva de dispersão de Fônons	109
D	LAMMPS	112
\mathbf{E}	Equações de Movimento no Ensemble Canônico	114

Aos meus pais, Maria de Fátima de Oliveira Silva e Francisco de Queiroz.

Agradecimentos

Quero agradecer a todos os amigos que estiveram comigo nestes mais de seis anos de UNICAMP (mestrado e doutorado). Tenho certeza que serão anos inesquecíveis em minha vida. Muitos destes amigos gastaram tempo discutindo assuntos que contribuíram para a realização desta tese. Agradeço também aos amigos Udson, Domingos, Ranyere, Daniel, Lino, Rickson, Karl, Samir, Lenilson, Olímpio, Giovani, Edgard, Rodrigo, Ana Paula, Martha, Jesus, Priscila Ferrari. Agradecimentos a Glorinha, Dávila, Maurício, Taís. Agradecimentos a Kátia Rúbio. Também agradeço ao meu orientador que muito contribuiu em minha formação. Sou muito grato a minha família que me apoiou em tudo. Quero agradecer minha mãe que deu tudo para que eu conseguisse obter este título de doutor. Ela me incentivou a estudar desde muito cedo, não mediu esforços para que eu tivesse uma boa educação, sem ela não teria conseguido. Agradecimentos também a minhã irmãzinha Juliana.

Lista de Figuras

1.1	Primeira demonstração de manipulação de átomos usando um STM	4
1.2	Ilustração do mecanismo para mover átomos usando um STM \ldots	5
1.3	"Currais" quânticos gerados a partir da deposição de átomos de ferro sobre uma	
	superfície de $Cu(111)$	6
1.4	Usando a força de Casimir em micromáquinas	8
2.1	Ilustração da condição de contorno periódica	17
2.2	Transformação de fase f cc \rightarrow bct em um nanofio de ouro $\ \ .\ .\ .\ .\ .$.	21
2.3	Transformação espontânea de fase f c \rightarrow bct em um nanofio de paládio $\ .\ .\ .$	21
2.4	Histórico de velocidade de propagação de uma fratura	22
2.5	Propagação de fraturas em vidro	23
2.6	Energia em função da separação dos prótons na molécula de Hidrogênio prevista	
	pelo potencial de Lennard-Jones e a previsão feita pela mecânica quântica	26
2.7	Representação de uma configuração de átomos levando em conta a interação de	
	três corpos	27
2.8	Elefante parametrizado por 5 e 13 parâmetros	29
2.9	Ilustração dos Simplex n-dimensional	31
2.10	Sucessão de Simplex durante minimização durante uma minimização	32
2.11	Ilustração do método steepest descent	33
2.12	Ilustração do Algoritmo de busca.	37
2.13	Comparação entre grandezas físicas com nossos parâmetros e os parametros de	
	Cai	38
2.14	Energia total em termos do parâmetro de rede	38
2.15	Curva de dispersão de fônons para Ag	39
2.16	Curva de dispersão de fônons para Cu	39
3.1	Modos de crescimento epitaxial	43

3.2	Representação esquemática da transformação proposta por Bain	45
3.3	Imagem STM in situ exibindo a superfície de Cobre sobre $Au(001)$	46
3.4	Modelo esquemático da modulação do filme	46
3.5	Stripes de Pd sobre W(110) com o crescimento da temperatura	47
3.6	Imagem feita usando LEEM para stripes de Au sobre W(110) $\ldots \ldots \ldots$	47
3.7	Transformação estrutural de cobre sobre prata (i)	49
3.8	Evolução do tensor de estresse para Cu sobre Au $\ \ldots \ \ldots$	49
3.9	Evolução do padrão de <i>stripes</i> formado na interface	50
3.10	Porcentagem de átomos nucleados bcc como função da temperatura após de-	
	posição de 11, 13, 15, 18 ML	50
3.11	Curva de energia por unidade de área para falha de empilhamento generalizada	
	em paládio	53
3.12	Análise das estruturas de $Pd/Au(100)$ feita pelo método de Ackland-Jones,	
	parte I	55
3.13	Análise das estruturas de $Pd/Au(100)$ feita pelo método de Ackland-Jones,	
	parte II	55
3.14	Cálculo do parâmetro de centro simetria para P d sobre Au(100) $\ .$	56
3.15	Evolução do tensor de estresse para Pd sobre $Au(100)$	57
4.1	Geometria cabeça com cabeça e lado com lado na soldagem entre nanofios	62
4.2	Imagens de HRTEM. Experimento de soldagem cabeça com cabeça usando dois	
	nanofios de ouro.	62
4.3	Imagens de HRTEM. Experimento de soldagem lado com lado usando dois	
	nanofios de ouro	63
4.4	Quebra de um nanofio de ouro orientado na direção 100 $\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$	66
4.5	O processo de solda fria	67
4.6	Curva de stress versus strain durante o processo de solda	69
4.7	Processo de Solda fria Lado com Lado	70
4.8	Quebra e solda fria em Nanofios de Prata	71
4.9	Curva de $stress\ versus\ strain\$ durante para soldagem entre nanofios de Prata $% f(x)=f(x)$.	71
4.10	Solda fria entre nanofios de prata e ouro	72
4.11	Curva de $stress\ versus\ strain\$ durante para soldagem entre nanofios de Prata e	
	Ouro	73
4.12	Quebra do nanofio de prata e ouro	73

5.1	Ilustração da discretização do contínuo	77
5.2	Interação em Peridynamics	78
5.3	Notação para as Ligações em Peridynamics	79
5.4	Diagrama ilustrando uma discretização bidimensional para Peridynamics	81
5.5	Fraturas em um material microelástico	81
5.6	Exemplo onde o modelo de acoplamento PD-MD poderia ser aplicado $\ . \ . \ .$	83
5.7	Ilustração do Método de Swartz	83
5.8	Variograma feito a partir de dados de Dinâmica Molecular	86
5.9	Exemplo de elemento finito sólido com 8 nós	88
5.10	Esquema da interface entre MD e MD $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	88
5.11	Esquema da interface entre MD e PD	89
5.12	Esquema da interface entre MD e PD	90
6.1	Representação esquemática de um acoplamento multiescala	93
B.1	Medidas de \mathbf{c} para casos simples	108

Capítulo 1 Introdução

Nas últimas décadas nós observamos um crescimento significativo da ciência e tecnologia. Este crescimento trouxe consigo um enorme impacto social. É possível ver grandes aplicações da ciência nas mais diversas áreas como: telecomunicações, transportes, energia e etc. Conjuntamente ao avanço tecnológico, ocorreu nos últimos anos do século passado uma miniaturização dos dispositivos eletrônicos de um modo geral. Como exemplo disso podemos citar os telefones celulares e os computadores pessoais que estão sendo fabricados cada vez mais leves e finos. Atualmente muitos dispositivos eletrônicos da ordem de alguns micrômetros já estão sendo utilizados na indústria. Essa tendência a miniaturização de dispositivos e estruturas tem impulsionado a nanociência ou, em um contexto tecnológico, a nanotecnologia. De um modo geral, podemos definir os dispositivos nanotecnológicos como sendo todos os materiais com dimensões de alguns nanômetros até centenas de nanômetros. Para que tenhamos uma ideia da dimensão nanométrica, uma simples partícula de fumaça tem mais de mil vezes o tamanho de um nanômetro. Mais especificamente, o nanômetro é da ordem de 4 a 5 vezes a distância interatômica entre planos cristalinos de um metal. Nesta dimensão, materiais apresentam fenômenos novos e nunca observados anteriormente.

Para que sejam revelados detalhes da estrutura, os materiais na escala nanométrica tem sido sujeitos a muitas investigações. A maioria dos fenômenos são dependentes das dimensões espaciais do material (tamanho e geometria) e da escala de tempo. Para exemplificar estes efeitos podemos citar o caso de materiais policristalinos que são materiais compostos por aglomerados de cristais (grãos). Estes materiais apresentam crescimento do limite elástico (*yied strength*) proporcional ao inverso da raiz quadrada do tamanho dos grãos. Este efeito também é notado em amostras de cobre onde uma redução de tamanho de 100 micrômetros para 1 micrômetro leva a um aumento na tensão de ruptura do material em até 250%. Esta tamanho aumenta o módulo de elasticidade do material bem como o *yield strength*. Estes exemplos mostram que efeitos de tamanho podem levar a melhoria da resposta do material a danos ou fraturas.

Os nanomateriais apresentam também diferentes propriedades elétricas e magnéticas quando comparados aos materiais na escala macro. Por exemplo, nanofios de óxido de zinco (ZnO) com diâmetro da ordem de centenas de nanômetros exibem alto coeficiente piezoelétrico e podem ser utilizados em aplicações de sensores. Este novos fenômenos fomentam novas pesquisas em nanomateriais cristalinos. A síntese destes materiais foi desenvolvida ao logo dos últimos 30 anos por meio de técnicas experimentais, apresentaremos a seguir alguns eventos que marcaram o crescimento da nanotecnologia.

1.1 Síntese e Aplicações dos Nanomateriais

O desenvolvimento de técnicas experimentais nas últimas décadas possibilitou a construção de novos materiais na escala nanométrica. Aparatos de microscopia permitiram visualizar, manipular e construir materiais como nanopartículas, nanocontatos, nanofios, nanotubos de carbono, entre outros. As técnicas experimentais estão fortemente fundamentadas em princípios da mecânica quântica, tais como: o comportamento ondulatório de elétrons na interação com a matéria utilizada no microscópio de transmissão eletrônica; efeitos de corrente de tunelamento utilizados no microscópio de tunelamento (*Scanning Tunneling Microscope*) (STM); força atômica de interação entre a ponta de um microscópio de força atômica (*atomic force microscope*) (AFM) e a superfície a ser estudada. Essas técnicas só foram possíveis de serem desenvolvidas e dominadas graças ao grande desenvolvimento teórico da mecânica quântica que surgiu paralelamente à necessidade do entendimento de efeitos na escala atômica e nanoescala. Considerável esforço vem sendo feito desde o início dos anos 90 para melhorar os métodos de fabricação livrando os materiais de defeitos e contaminações. Isto possibilita um estudo de maior qualidade a fim de elucidar efeitos apresentados por materiais na nanoescala.

As aplicações envolvendo nanotecnologia já estão provocando mudanças na sociedade. As nanopartículas já estão sendo utilizados em aplicações de tratamento de câncer usando hipertermia. Em 2007, Johanssen e colaboradores conduziram o primeiro tratamento em pacientes com câncer utilizando nanopartículas [3]. A ideia de aquecer tecidos cancerosos para eliminar o câncer com partículas magnéticas já tem mais de 50 anos, porém, um enorme avanço tem sido alcançado com a produção de nanopartículas. Nanopartículas podem ser sintetizadas por diversas técnicas experimentais, podemos citar sua síntese através do resfriamento do vapor

3

de um material por meio de um gás inerte em baixa temperatura produzindo um vapor supersaturado. Em certas condições de pressão e temperatura o vapor supersaturado condensará formando nanopartículas [1].

Em 1931 Ernst Ruska e Max Knol construíram o primeiro microscópio de transmissão eletrônica (transmission electron microscopy) (TEM). Este microscópio está fundamentado na interação de um feixe de elétrons com uma determinada amostra. Devido ao baixo comprimento de onda que os elétrons do feixe podem ter, a resolução deste microscópio é muito maior que a resolução de um microscópio ótico. Na época, o TEM produzido por Ernst Ruska e Max Knol não possuía grande resolução, mas atualmente com correções de aberrações é possível ter imagens de até 0.5 Å usando um microscópio de transmissão eletrônica de alta resolução (*high-resolution transmission electron microscopy*) (HRTEM) [2] A habilidade de determinar posições de átomos no material tem feito esta técnica uma importante ferramenta das pesquisas em nanocristais e outras nanoestruturas.

Como ferramenta de imagem e manipulação de nanoestruturas o microscópio de tunelamento (*Scanning Tunneling Microscope*) (STM) foi desenvolvido em 1981 por Gerd Binning e Heinrich Rohrer [4]. Esta técnica pode mostrar imagens de superfícies com excelente resolução (0.1 nm de resolução lateral e 0.01 nm de resolução de profundidade). O STM tem se tornado uma ferramenta indispensável em nanotecnologia, o grande sucesso dessa técnica consiste não somente em visualizar átomos e moléculas mas também na capacidade de manipulá-los. O STM está baseado no princípio do tunelamento quântico de elétrons. Quando a ponta do STM passa muito próxima a uma superfície a ser examinada, uma diferença de voltagem aplicada entre a ponta e a superfície causa uma corrente de tunelamento. A magnitude dessa corrente pode ser controlada pela altura da ponta em relação a superfície. Em 1986, Gerd Binning e Heinrich Rohrer juntamente com Ernst Ruska (inventor do microscópio de transmissão eletrônica) dividiram o prêmio nobel de física por estas invenções.

Nanopartículas são sintetizadas com sucesso desde 1940. No entanto, somente em 1984, Gleiter e Birringer produziram nanomateriais cristalinos com tamanho entre 1-10 nm [5,6] com o auxílio do STM. As nanoestruturas desses materiais não puderam ser reveladas por meio de difração de raios X ou microscopia Mössbauer, o que despertou um maior interesse para estudá-los. Em 1987 foi realizada a primeira medida de difusibilidade em grãos de nanocristais com tamanho de 8 nm. O coeficiente de difusibilidade desses nanomateriais foi relatado ser da ordem de 3 vezes maior que o coeficiente de grãos bem maiores. De modo análogo, estudos de difusibilidade de prata em nanocristais de cobre com 8 nm (tamanho do grão) revelou coeficiente de difusibilidade 2-4 vezes maior que medidas realizadas anteriormente em cristais de cobre volumétrico [7].

Após a invenção do STM, em 1990, Don Eigler e Erhard Shweizer descobriram que a ponta do STM podia ser utilizada para manipular a posição de átomos ou moléculas [8]. Isto de alguma maneira relembrou o discusso futurista de Richard Feynman em 1959 dado a American Phisycal Society no instituto de tecnologia da Califórnia (Caltech). Feynman na ocasião disse: "… In the great future, we can arrange the atoms the way we want …" em uma tradução livre: "… No futuro, nós poderemos arranjar os átomos (um por um) do modo que quisermos…"



Figura 1.1: Primeira demostração de manipulação de átomos usando um STM. Átomos de xenônio são posicionados sobre um superfície de níquel de modo a escrever o nome IBM. D. M. Eigler and E. K. Shweizer, *Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope*, Nature **344** (1990).

A visão de Feynman foi traduzida em realidade com a demonstração inicial do método feita por Eigler e Shweizer [8] que escreveram o nome IBM arranjando átomos de xenônio (Xe) sobre uma superfície de níquel (Ni). O método para manipular átomos sobre uma superfície está ilustrado na Fig. 1.2, primeiramente a ponta do STM varre a superfície em modo de corrente de tunelamento constante (variando a altura da ponta em relação a superfície). Esta corrente é fraca (da ordem de 10^{-9} A) para não mover os átomos que estão fracamente ligados a superfície. A medida que a ponta passa sobre a superfície, cada átomo causa uma elevação de 16 Å na ponta do STM (para manter a corrente fixa para Xe sobre Ni). O próximo passo é posicionar a ponta do STM sobre um átomo que se deseja mover e aproximar a ponta por uma distância de aproximadamente 10 Å o que levará a um aumento de corrente em uma ordem de magnitude. Se a corrente estiver correta, a força de *van der Walls* crescerá a um nível que não é suficiente para remover o átomo da superfície, mas suficiente para manter o átomo preso a ponta do STM enquanto ela move-se. Quando a posição desejada é alcançada a corrente é novamente posta aos níveis mais baixos e então o átomo fica completamente preso a superfície e não mais a ponta do STM.

Desde 1990 esta arte de usar o STM tem sido melhorada e uma variedade de átomos e



Figura 1.2: Ilustração do mecanismo para mover átomos usando um STM. (a) Inicialmente a superfície é mapeada fazendo a ponta do STM passar de modo a produzir uma corrente de tunelamento constante entre a ponta e a superfície. Um átomo sobre a superfície causa uma mudança na altura na posição da ponta do STM. (b) A ponta do STM é movida acima do átomo e depois aproximada a superfície aumentando a corrente de tunelamento. A interação entre a ponta e o átomo é aumentada, mas não suficiente para arrancá-lo da superfície. (c) A ponta é movida mantendo a corrente de tunelamento alta de modo a mover o átomo para uma posição desejada. (d) A corrente de tunelamento é reduzida e então o átomo é depositado em sua nova posição. [Chris Binns, *Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*, Wiley, 2010.]

moléculas estão sendo individualmente posicionados sobre várias superfícies usando o STM. A Fig. 1.3 mostra o nível de sofisticação desta técnica. Átomos de ferro são posicionados sobre um superfície Cu(111) [9]. Ondas estacionárias são claramente vistas dentro destes "currais". Estas ondas estacionárias são devidas aos elétrons de cobre confinados pelos átomos de ferro que formam contornos.

Nesse meio tempo de desenvolvimento do STM, em 1986, Binning e colaboradores, motivados pela limitação do STM em não obter imagens de superfícies isolantes, desenvolveram o microscópio de força atômica (*atomic force micrsocope*) (AFM) [10] que pode fazer imagens de quase todo tipo de superfície incuindo polímeros, cerâmicas, amostras biológicas entre outras. O princípio físico do AFM está na força de interação entre a superfície e a ponta do AFM, através da deflexão da ponta é possível medir a força de interação e então, gerar a topografia da superfície. O AFM tem sido usado não somente para medir a topografia da superfície, mas também para medir dureza de materiais, forças elétricas, forças magnéticas e forças de fricção entre a ponta do AFM e a superfície. Desde sua invenção o AFM também tem sido usado



Figura 1.3: "Currais" quânticos gerados a partir da deposição de átomos de ferro sobre uma superfície de Cu(111). Diferentes formas são produzidas manipulando átomos de ferro sobre uma superfície de cobre em 4 K. Note a existência de ondas produzidas por interferência de ondas de elétrons e diferentes padrões de acordo com as diferentes condições de contorno, no caso, os átomos de ferro funcionando como paredes (contornos) para ondas estacionárias de matéria. [M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, and E. J. Heller, *Waves on a metal surface and quantum corrals*, Surf. Rev. Lett. **2** (1995).]

com uma ferramenta de nanofabricação com técnicas generalizadas de nanolitografia, neste caso, a ponta do AFM pode ser usada como uma "caneta" causando riscos sobre o material ou depositando precisamente pontos de tamanhos nanométricos de um dado material sobre uma superfície. Uma aplicação desta técnica é depositar pontos oxidados de SiO_2 sobre um substrato, estes pontos podem funcionar como unidades de armazenamento de *bits*.

O desenvolvimento do AFM permitiu avanços nas pesquisas envolvendo propriedades mecânicas dos nanomateriais. Em 1989, com o auxílio do AFM, foram realizadas medidas de dureza sobre nanocristais de cobre e paládio e mostraram um desvio da Lei de Hall-Petch [11]. A lei de Hall-Petch afirma que o decrescimento do grão leva a um crescimento do limite elástico (*yield strength*) proporcional ao inverso da raiz quadrada do tamanho do grão. No entanto, foi observado para estes cristais de cobre e paládio a existência de um limite para tal lei. Estes experimentos revelaram que abaixo de um tamanho crítico estes materiais apresentavam um comportamento inverso em relação a lei de Hall-Patch. Ou seja, o limite elástico do material pode decrescer com o tamanho do grão.

Atualmente, a nanotecnologia tem dado grande contribuição ao desenvolvimento de nanodispositivos eletrônicos possibilitando o desenvolvimento dos mesmos. Estes nanodispositivos também tem sido utilizados de maneiras mais sofisticadas para testar os limites da teoria quântica e sua relação com a relatividade geral de Einstein. Em 1948, Casimir mostrou teoricamente por meio da teoria quântica de campos que duas placas paralelas refletoras (neutras) perfeitas e muito próximas, quando colocadas no vácuo estariam sujeitas a um força de atração entre elas devido a flutuações quânticas de campos eletromagnéticos no vácuo [12]. Isto ficou conhecido como efeito Casimir. O efeito Casimir ficou comprovado em 1958 [13], porém, apenas qualitativamente foi possível detectá-lo. Até recentemente era tecnicamente impossível construir placas suficientemente planas e lisas e aproxima-las por uma distância menor que $1\mu m$ de tal forma que pudéssemos medir quantitativamente este efeito. Com o desenvolvimento da nanotecnologia, em 1997, Steve Lamoreaux [14] mediu a força de Casimir entre uma placa e uma esfera metálica usando um microscópio de força atômica e encontrou razoável concordância com a teoria. Desde que os dispositivos nanomecânicos tem evoluído para geometrias mais complexas, a ocorrência de espaços vazios nestes nanomateriais é inevitável e pode tornar o efeito Casimir uma força dominante. Portanto, a força de Casimir tem se tornado significante na compreensão de novos efeitos desses dispositivos. Em 2001, pesquisadores mostraram a transmissão de força usando o efeito Casimir ao aproximar uma microesfera de ouro a uma fina placa de silício com dimensões de algumas centenas de micrômetros [15]. Enquanto a fina placa de silício oscilava em torno de um eixo a microesfera de ouro foi aproximada com auxílio de um AFM, foi observado que mudanças de apenas alguns nanômetros na altura da esfera em relação a placa de silício causaram mudanças na frequência de oscilação da mesma (ver Fig. 1.4). A busca por medidas precisas do efeito Casimir é importante para teorias que tentam unificar a mecânica quântica e a relatividade geral (gravidade quântica).

A produção de materiais na nanoescala também tem se tornado uma possível ferramenta de manipulação do DNA. Pesquisas estão sendo realizadas para usar o DNA (*Deoxyribonucleic acid*) como blocos fundamentais para produzir outros materiais tendo diferentes propriedades mecânicas, químicas e óticas. Revestimentos protetores são outro exemplo de aplicações envolvendo nanotecnologia. Eles podem ser usados para revestir engrenagens e reduzir drasticamente efeitos de fricção e, portanto, aumentar significativamente a eficiência e vida útil destas engrenagens. As aplicações em microeletrônica também são muitas, nós temos visto um enorme aumento da capacidade de armazenamento em computadores isto é fruto da manipulação de camadas de filmes finos cuja espessura é da ordem de nanômetros [84].

1.2 Modelagem Computacional

As pesquisas na área de plasticidade e defeitos em sólidos tem fornecido suprimentos para



Figura 1.4: Usando a força de Casimir em micromáquinas. Demostração da utilização da força de Casimir para modificar a frequência de um oscilador micromecânico usando um AFM. Uma esfera revestida de ouro é aproximada de uma microplaca de silício que oscila sobre uma balança de torção. A força de Casimir altera a frequência de oscilação da placa. [H. B. Chan, V. A. Aksyuk, R. N. Kleiman, D. J. Bishop, and F. Capasso, Nonlinear micromechanical Casimir oscillator, Phys. Rev. Lett. **87** (2001)]

avanços na fabricação de componentes na escala microscópica. O entendimento entre os efeitos na nanoescala que são propagados até a microescala ou macroescala são cruciais para o desenvolvimento destes materiais. É importante salientar que notável avanço também tem sido alcancado em simulações de dinâmica molecular. Os modelos teóricos estão mais sofisticados. O avanço computacional possibilitou estudos na escala nanométrica envolvendo até milhões de átomos. Este avanço no processamento computacional permitiu estudar certos materiais, porém ainda com limitações de tamanho e escala de tempo. Componentes na nanoescala podem ser utilizados em conjunto com componentes maiores e que apresentam respostas em escalas de tempo diferentes. O desenvolvimento de métodos e modelos teóricos que possam estudar tanto efeitos na nanoescala como efeitos na micro e macroescala são essenciais para o desenvolvimento destes dispositivos. Além disso, a construção de modelos que possam obter a conexão entre a nano e macroescala fornecem forte base para aplicações em engenharia. E sabido que somente cálculos envolvendo primeiros princípios (cálculos *ab-initio*) ou mesmo cálculos de dinâmica molecular com potenciais efetivos não são suficientes para modelar sistemas com muitos átomos, sendo limitados a algumas centenas de átomos para cálculos com teoria do funcional da densidade e tipicamente não passam de 1 milhão de partículas para sistemas modelados com dinâmica molecular clássica (1 bilhão de átomos em uma rara exceção). Esta centenas de micrômetros ou mais.

limitação vem do enorme custo computacional que estas teorias possuem. Uma das maiores simulações de dinâmica molecular clássica já realizadas com potenciais computacionalmente baratos possui 1 bilhão de átomos [17]. Tudo isso equivale apenas a um pequeno cubo com aproximadamente 0,3 μ m de lado. É bom ressaltar que a utilização unicamente de um desses métodos apresenta dificuldade de ser aplicada a sistemas híbridos com grandes variações de tamanho e escala de tempo. A modelagem computacional destes materiais exige modelos que

Muitas teorias podem ser utilizadas para modelar estes materiais, no entanto, as teorias atomísticas, apesar de mais caras computacionalmente, podem dar mais precisão e em muitos casos são mais adequadas que teorias de contínuo. Mesmo com tamanha limitação de tamanho e escala de tempo, essas teorias atomísticas podem ser aplicadas em muitos problemas tais como deposição de filmes finos e estudo de nanofios envolvendo estudo da quebra e soldagem fria dos mesmos (ver capítulos 3 e 4).

funcionem de modo acoplado variando de sistemas com alguns nanômetros até sistemas com

Essas simulações, normalmente, demandam uma grande capacidade computacional. Apesar do poder computacional ser dobrado aproximadamente a cada 18 meses, de acordo com a lei de Moore [1], não é possível atualmente simular sistemas com 10 bilhões de átomos, por exemplo. Portanto, sistemas contínuos não podem ser modelados por métodos atomísticos por serem computacionalmente muito caros. Seria interessante o desenvolvimento de métodos que acoplem teorias atomísticas com teorias de contínuo, estes métodos são comumente chamados de métodos multiescala.

1.3 A Dinâmica Molecular

Entre os métodos para modelagem de nanomateriais que apresentaremos nesta tese encontrase o método de Dinâmica Molecular clássica. Esta metodologia está fundamentada em potenciais efetivos construídos de modo a reproduzirem a natureza física dos materiais. O potencial de Lennard-Jones é um dos potenciais efetivos mais simples na literatura científica. Este potencial pode modelar adequadamente os gases nobres. Conjuntamente ao potencial de interação, as equações de movimento devem ser integradas de modo a obtermos um ensemble estatístico (nesta tese, utilizamos o ensemble canônico). O primeiro trabalho utilizando dinâmica molecular foi publicado por Alder e Wainwright em 1957 [18]. Eles utilizaram em algumas simulações um potencial onde as interações entre as partículas eram muito curtas, levando a efeitos de colisões instantâneas (potencial de caroço duro). Em 1967 Loup Verlet [19, 20] calculou o diagrama de fase do argônio utilizando o potencial de Lennard-Jones. Neste mesmo trabalho, foi desenvolvido o algoritmo de integração de Verlet, que é, provavelmente, o algoritmo de integração mais utilizado em dinâmica molecular e que usaremos em nosso trabalho.

No decorrer do desenvolvimento da Dinâmica Molecular foram construídos diversos modelos de interações atômicas utilizando potenciais empíricos. Modelos mais sofisticados para modelagem de semicondutores, metais, ligas metálicas, entre outros. Podemos citar potenciais para metais como o potencial de Morse e o *embedded-atom method* (EAM) [21–23], potencial para semicondutores como o potencial de Tersoff [24], estes potenciais são ajustados para reproduzirem as propriedades do material volumétrico. No entanto, existem potenciais que são ajustados para modelar diretamente as ligações moleculares, tais como: comprimento de ligação, ângulo de ligação, constantes de torção, entre outras propriedades físicas. Em geral, estes potenciais tem sido utilizados adequadamente para tratar muitos problemas de ordem estrutural da rede cristalina, defeitos, medidas de estresse, adsorção de substâncias em superfície, etc.

Para que modelemos o sistemas com temperatura constante, nós utilizamos o método de Nosé-Hoover [25, 26]. Neste método, é acrescido a hamiltoniana do sistema um grau de liberdade extra representando um reservatório externo. O sistema então troca calor com o reservatório mantendo a temperatura fixa. Umas das vantagens desta metodologia proposta inicialmente por Nosé e depois melhorado por Hoover é que as flutuações estatísticas estão de acordo com o ensemble canônico.

No decorrer do desenvolvimento da física computacional, temos visto inúmeras aplicações do método de dinâmica molecular em física do estado sólido. Este método pode ser aplicado no estudo de superfícies, filmes finos, nanofios, nanotubos, entre outros recentes materiais na escala nanométrica.

1.4 Peridynamics e o acoplamento com a Dinâmica Molecular

Tradicionalmente, a modelagem de materiais na micro e macroescala é feita utilizando Elementos Finitos que é um método largamente utilizado no campo da engenharia e em muitos casos trata adequadamente problemas de deformações e tensões em materiais. No entanto, o método de Elementos Finitos possui alguns problemas inerentes quando é utilizado no tratamento de materiais sujeitos a fraturas. O método de Elementos Finitos consiste em dividir o domínio de um problema em elementos menores (construir uma malha) e, em geral, a solução para pontos fora dessa malha são obtidas por meio de interpolação. Este método lança mão

11

de uma formulação diferencial, isso significa que, a solução para um dado ponto da malha depende de derivadas locais (grandezas pontuais). Esta formulação gera uma grande dificuldade no tratamento de problemas envolvendo fraturas, por não haver derivadas definidas nestes pontos do problema.

Nos últimos anos, foi desenvolvida uma teoria para tratar problemas de contínuo chamada Peridynamics [27]. Esta teoria, está baseada em uma formulação integral, isto significa dizer que as grandezas obtidas são produzidas por uma soma de contribuições não locais. A formulação tem semelhança a Dinâmica Molecular. Em Peridynamics também é utilizado um raio de corte para a "interação" entre os elementos, na linguagem da Peridynamics, este raio de corte é chamado horizon. A Peridynamics possibilita um tratamento direto das fraturas, e já foi demostrado em inúmeras situações que esta formulação trata adequadamente problemas tais como: ramificação de fraturas, velocidades de propagação de fraturas, espalhamento de fragmentos após um impacto, entre outros problemas.

Nós, em parceria com pesquisadores da *Brown University*, nos Estados Unidos, entendemos que há um grande interesse em uma metodologia que acople Dinâmica Molecular com *Peridynamics*. Com tal acoplamento, um problema inviável de ser tratado utilizando apenas teorias baseadas na interação entre átomos poderia ser subdividido de modo a tratarmos uma pequena parte com Dinâmica Molecular e uma parte maior com *Peridynamics*. Fazendo um acoplamento entre as formulações, poderíamos estudar o mecanismo de fratura desde o início, envolvendo a quebra das ligações entre átomos, até a propagação de uma fratura para a micro ou macroescala que seria tratada com *Peridynamics*. Com isso teríamos um custo computacional bem menor, sem perdas significativas de qualidade.

Nesta tese, nós trataremos de simulações envolvendo materiais na nanoescala tais como, filmes finos e nanofios metálicos utilizando Dinâmica Molecular. Mostraremos resultados teóricos para o melhor entendimento de experimentos envolvendo filmes finos e processos de soldagem fria em nanofios. Também trataremos de um modo de acoplamento entre a Dinâmica Molecular e *Peridynamics*. Ambas as teorias tem grande aplicações em engenharia, porém estão separadas pela grande diferença de escala, sendo Dinâmica Molecular mais adequada para tratar problemas envolvendo dimensões nanométricas e *Peridynamics* no tratamento de problemas na escala de contínuo. Com métodos multiescala nós podemos acoplá-las e então obter informação da escala nanométrica e levá-la até a escala de contínuo. Isto pode ter grandes aplicações nos sistemas que descrevemos anteriormente nos quais em muitos casos temos nanodispositivos conectados a sistemas na escala do micrômetro ou maior.

Capítulo 2 Metodologia

2.1 Ferramentas de Modelagem: da nanoescala à macroescala

A teoria escolhida para modelar os nanomateriais, em geral, será dependente da escala de tamanho, da escala de tempo e do tipo de efeito que se deseja estudar. Na prática, diferentes escalas de tamanho levam a utilização de diferentes aproximações. Por exemplo, sistemas com poucos átomos, da ordem de até algumas centenas, podem ser modelados utilizando teorias como DFT (*Density Functional Theory*) [28] que podem tratar da estrutura eletrônica do sistema. Para sistemas maiores, apresentando várias centenas, milhares e até milhões de átomos é possível utilizar potenciais interatômicos empíricos semelhantes ao potencial de Lennard-Jones [29]. Estes potenciais são tipicamente baseados em dados experimentais e/ou cálculos *ab-initio* e podem ser ajustados para reproduzir as propriedades físicas do material como parâmetro de rede, constantes elásticas, energia de falha de empilhamento, etc. Mesmo nesta aproximação de potenciais efetivos tratados com dinâmica clássica exitem limitações tanto de tamanho como de tempo de simulação. No caso da Dinâmica Molecular o tempo de passo para a realização dos cálculos de uma simulação atomística é normalmente da ordem do femtosegundo $(10^{-15}s)$, este tempo do passo deve ser menor que o período típico de vibração dos átomos do material. Isto leva também a uma limitação do tempo total da simulação, desde que o número de passos deve ser muito alto para alcançarmos um tempo mensurável (da ordem de milissegundos ou mais). Portanto, simulações atomísticas estão limitadas em tempo e tamanho. Em geral, as simulações envolvendo dinâmica molecular com potenciais empíricos limitam-se a escala de tempo de algumas dezenas de nanosegundos $(10^{-9}s)$. Para a mesoescala (escala entre o nível atômico e o nível microscópico) ou mesmo na macroescala, podemos utilizar teorias como dinâmica de deslocamento [30], DPD (Dissipative Particle Dynamics)

[31]. Peridynamics [32] ou Elementos Finitos [33] para modelagem nestas escalas, por exemplo.

A transferência de informação entre as diferentes escalas que correspondem a diferentes modelos é importante para o sucesso da modelagem de nanomateriais cristalinos. Uma das maiores dificuldades é fazer uma ponte entre a escala atomística e a macroescala. Não é possível atualmente prever com precisão o comportamento de fraturas e fadiga em materiais com base na estrutura cristalina (atômica) usando dinâmica molecular. Portanto, uma possível solução seria acoplar escalas. Isto significa passar informação da menor escala (escala mais detalhada) para a maior escala (geralmente sem informação atomística) e vice-versa. Nos últimos anos, diversas metodologias foram propostas visando o desenvolvimento de teorias de multiescala. Podemos citar como exemplo o método Macroscopic Atomístic Ab-initio Dynamics (MAAD) [34], o método Coarse-Grained Molecular Dynamics (CGMD) [35], método de Ponte entre Escalas [36], Gradient Continuum Model (GCM) [37], etc.

Há também técnicas matemáticas baseadas em decompor o problema (domínio) em vários subdomínios, e então, resolver cada subdomínio independentemente. O método de decomposição de Schwarz [38] é o mais antigo método de decomposição de domínio. Esta técnica é baseada no teorema de Schwarz e é também conhecida como Schwarz Alternating Method. É um método iterativo para encontrar a solução de equações diferenciais sobre um domínio que é a união de dois subdomínios que possuem uma região de sobreposição (overlap). A informação entre subdomínios é passada através de condições de contorno. Como o problema é resolvido independentemente nos subdomínios o interesse pelo método de Schwarz foi renovado com a paralelização do processamento computacional. Nós utilizamos este método para acoplar Dinâmica Molecular com Peridynamics, daremos maiores detalhes no capítulo 5. Vamos agora apresentar uma visão geral da Dinâmica Molecular com potenciais empíricos.

2.2 Dinâmica Molecular

Muitas teorias já foram propostas na tentativa de conhecer o comportamento de sistemas atômicos. O surgimento da mecânica quântica possibilitou este conhecimento em alto nível de precisão. No entanto, devido sua complexidade e ao alto custo computacional torna-se inviável o estudo de sistemas grandes (com milhares de átomos) utilizando cálculos de primeiros princípios. Se utilizarmos diretamente a equação de Schrödinger, o tamanho dos sistemas computacionalmente tratáveis são muito pequenos comparados a necessidade da modelagem de certos materiais. Em muitos casos o uso de formulações baseadas na densidade eletrônica (menos custosa) pode ser utilizada. Das formulações baseadas na densidade eletrônica originaram outros modelos fundamentados na mecânica quântica tais como: formulação da teoria do funcional da densidade (DFT) [28], formulações *Tight-Binding* [39] com menor precisão, entre outras. Embora a DFT reduziu o esforço computacional, tal teoria ainda é computacionalmente muito cara para tratar grandes sistemas. Em contrapartida, também existem modelos empíricos baseados em modos de integração clássica utilizando potenciais de interação efetivos que podem dar excelente resultados quando utilizados adequadamente [29]. Estes potenciais podem ser ajustados (parametrizados) a partir de dados experimentais ou mesmo através de dados oriundos de cálculos totalmente quânticos quando não se possui o valor experimental da grandeza desejada. Os cálculos empregados com tais potenciais devem respeitar o limite de validade da parametrização.

Dinâmica Molecular (MD) com potenciais do tipo embeded atom-method (EAM) [21–23,40] foi utilizada em nossos trabalhos. Nós tivemos o cuidado de trabalhar com sistemas que estivessem dentro do campo de validade tanto da dinâmica molecular quanto da parametrização dos potenciais utilizados. Veremos que MD pode dar excelentes resultados quando utilizada em sistemas que estejam no regime clássico ou semi-clássico. Normalmente estes sistemas são volumétricos e encontram-se em altas temperaturas (aproximadamente 300 K). Mesmo assim, devemos salientar que somente condições de altas temperaturas e sistemas volumétricos grandes não são condições suficientes para satisfazer a aproximação clássica. Certamente existem algumas condições necessárias que devem ser satisfeitas para que o modo clássico seja válido. Veremos que uma condição necessária está relacionada ao comprimento de onda térmico.

Neste ponto, vale lembrar as diferenças entre um sistema modelado pela mecânica quântica e a mecânica clássica. Na mecânica quântica o sistema apresenta níveis discretos de energia. Cada estado é representado por uma função de onda complexa cujo quadrado do módulo dá a densidade de probabilidade da partícula para um determinado estado. A descrição clássica (não quantizada) pode em alguns casos ser aplicada em metais. Mas devemos ressaltar que, embora, algumas características possam ser estudadas usando mecânica clássica, certamente há muitos efeitos em metais só explicados pela mecânica quântica como o caso da curva de calor específico por temperatura.

Como mencionamos anteriormente, para modelarmos um sistema utilizando Dinâmica Molecular algumas considerações e aproximações são necessárias. Por hipótese, em Dinâmica Molecular consideramos a aproximação de Born-Oppenheimer, isto significa que na escala de tempo em que se passa a dinâmica atômica, houve tempo necessário para que a estrutura eletrônica relaxe até atingir uma configuração de equilíbrio. Born e Oppenheimer considera-
ram que os núcleos movem-se muito mais lentamente que os elétrons e que por isso é possível fazer tal consideração. A aproximação clássica também é justificada no comprimento de onda térmico de Broglie, que é dado por:

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{Mk_BT}},\tag{2.1}$$

onde M é a massa atômica, T a temperatura e k_B a constante de Boltzmann. Se a aproximação clássica é válida então $\Lambda \ll a$, onde a é a distância entre os vizinhos atômicos mais próximos. Isso nos indica que em altas temperaturas, a estatística obedecida pelo conjunto de partículas **pode ser** aproximadamente clássica (o comprimento de onda térmico é uma condição necessária, mas não suficiente).

A evolução de um sistema atômico em dinâmica molecular é desenvolvida integrando as equações de movimento de maneira clássica. Para modelar no ensemble microcanônico, devemos resolver:

$$m_i \frac{d^2 \overrightarrow{r_i}}{dt^2} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \overrightarrow{f}(r_{ij}) = -\nabla U$$
(2.2)

onde m_i é a massa do átomo i, r_{ij} é a distância do átomo i ao átomo j e $\vec{f}(r_{ij})$ é a força causada pelo átomo j no átomo i. O somatório de todas as forças causadas pela interação de todos os átomos, com $j \neq i$, é a força total sentida por uma partícula i. Essa força pode ser calculada analiticamente a partir da derivada do potencial ou utilizando métodos numéricos. O potencial U apresentado na equação 2.2 será melhor descrito nas seções 2.3 e 2.6. De posse das forças, na maioria dos trabalhos publicados, o algoritmo de integração de Verlet é utilizado. No caso da modelagem no ensemble canônico a integração é também fundamentada na segunda lei de Newton e feita através do algoritmo de Verlet, porém, é acoplado um termostato ao hamiltoniano do sistema para manter a temperatura fixa. O sistema então troca energia com o reservatório garantindo o ensemble canônico (ver apêndice E). O modelo para fixar a temperatura utilizado em nossos trabalhos foi descrito por Nosé e Hoover [25, 26]. Neste modelo, as médias estatísticas são mantidas e as flutuações em torno das médias obedecem o ensemble canônico, melhor que simplesmente reescalar as velocidades através de uma distribuição de Maxwell-Boltzmann que pode controlar a velocidade, mas não preserva as flutuações estatísticas em torno das médias de acordo com o ensemble canônico.

2.2.1 O algoritmo de Verlet

Como não podemos resolver a equação 2.2 analiticamente, a solução desta equação é feita numericamente. Esta solução numérica deve preservar três características da equação 2.2. (i) Deve haver conservação da energia total de um sistema fechado, (ii) deve fornecer uma solução reversível no tempo e (iii) deve obedecer o teorema de Liouville para o volume do espaço de fase (O teorema afirma que embora a região do espaço de fase possa mudar, o volume do mesmo permanece inalterado com a evolução do sistema). O algoritmo de Verlet satisfaz estas condições. A evolução da posição de uma partícula é baseada na posição corrente da partícula, na aceleração sofrida pela mesma e na posição que ela se encontrava no passo anterior. O algoritmo de Verlet é um dos mais usados para integrar as equações de dinâmica molecular. Podemos chegar a este algoritmo através de uma expansão em série de Taylor das funções $\vec{r'}(t+h)$ e $\vec{r'}(t-h)$ da seguinte forma:

$$\overrightarrow{r}(t+h) = \overrightarrow{r}(t) + \overrightarrow{v}(t)h + \frac{1}{2}\overrightarrow{a}(t)h^2 + \frac{1}{6}\overrightarrow{a}(t)h^3 + O(h^4),$$
(2.3)

$$\overrightarrow{r}(t-h) = \overrightarrow{r}(t) - \overrightarrow{v}(t)h + \frac{1}{2}\overrightarrow{a}(t)h^2 - \frac{1}{6}\overrightarrow{a}(t)h^3 + O(h^4).$$
(2.4)

Adicionando as expressões 2.3 e 2.4 e isolando $\overrightarrow{r}(t+h)$ temos:

$$\overrightarrow{r}(t+h) = 2\overrightarrow{r}(t) - \overrightarrow{r}(t-h) + \overrightarrow{a}(t)(h)^2 + O(h)^4,$$
(2.5)

Nas equações acima h representa o incremento de tempo (passo de simulação). Os termos de quarta ordem contribuem de maneira desprezível para a dinâmica dado que o passo de simulação (h) é da ordem de $10^{-15}s$. Com a equação 2.5 é possível termos a evolução espacial do sistema, mas não podemos obter as velocidades. O cálculo da velocidade é obtido em duas etapas:

$$\overrightarrow{v}(t+h/2) = \overrightarrow{v}(t) + \frac{h}{2}\overrightarrow{a}(t).$$
(2.6)

$$\overrightarrow{v}(t+h) = \overrightarrow{v}(t+h/2) + \frac{h}{2}\overrightarrow{a}(t+h).$$
(2.7)

Para as expressões 2.5 e 2.6 e 2.7 o erro de truncamento possui quarta ordem. Portando, se o passo de simulação for 1 fs $(10^{-15}s)$ o erro de truncamento do algoritmo para um passo de simulação será 10^{-60} .

2.2.2 Condições de Contorno

A condição de contorno imposta a um sistema físico é de suma importância. A limitação do tamanho físico imposta pelo custo computacional pode reduzir a quantidade de informação que podemos extrair do sistema em termos volumétricos. Também podemos pensar que efeitos de superfície podem interferir na propriedade que se deseja obter. Contudo, isso pode ser superado através de uma condição de contorno periódica. A ideia básica de uma condição periódica de contorno é replicar a caixa de simulação para formar uma rede infinita. Neste tipo de condição de contorno, átomos próximos às fronteiras da caixa possuem vizinhos virtuais para interagir. Estes vizinhos virtuais possuem uma dinâmica idêntica aos átomos da caixa de simulação real. Portanto, no decorrer da simulação quando um átomo move-se dentro da caixa de simulação o átomo virtual correspondente na caixa de simulação vizinha move-se da mesma forma. Assim, se um átomo "sai" por um lado da caixa ele deve "aparecer" no lado oposto. Uma desvantagem da condição periódica de contorno é que ela inibe a ocorrência de flutuações com grande comprimento de onda térmico. Isso faz com que o método afete simulações envolvendo fenômenos críticos [41]. A Fig. 2.1 ilustra a condição de contorno periódica.



Figura 2.1: O quadrado azul representa a caixa de simulação. Ao redor são adicionadas caixas idênticas fazendo com que átomos que estão próximos ao contorno da caixa (partícula branca) interajam com átomos virtuais evitando efeitos de superfície. As setas indicam a direção da velocidade dos átomos.

Devemos observar que o uso de condições periódicas de contorno levam a interações entre os átomos da caixa real de simulação e os átomos das caixas imagens (réplicas da caixa de simulação básica). É necessário que haja um limite de interação entre os átomos da caixa básica e os átomos da caixa imagem para que não ocorra interação de um determinado átomo com sua própria imagem ou mesmo a contagem duplicada de uma mesma interação. Em geral, é utilizado o critério da imagem mínima onde, uma partícula interage com todas as outras que estão dentro de uma região de mesmo tamanho e forma da caixa imagem e com centro na partícula.

2.3 Alguns Potenciais Utilizados em Dinâmica Molecular

A obtenção de um bom modelo de interação atômica não é um problema trivial. Uma solução rigorosa poderia ser dada pela solução da equação de Schrödinger, porém é inviável computacionalmente. Uma outra possibilidade seria usar a teoria do funcional da densidade onde temos que a interação entre os átomos é dependente unicamente da densidade eletrônica do sistema. Embora esta teoria simplifique a solução de sistemas atômicos ainda é muito cara para ser aplicada a sistemas com dezenas de nanômetros. Em muitos casos uma solução pode ser dada usando uma função potencial que aproxima a interação entre os átomos.

Um das interações mais simples é dada pelo potencial de Lennard-Jones [29]. Este potencial é bem adequado para gases inertes e com baixa densidade. O potencial de Lennard-Jones não dá bons resultados na modelagem de metais. Por ser um modelo puramente representando uma interação de par quando utilizado em sólidos gera um erro na previsão das contantes elásticas do material. Uma forma de corrigir isto seria acrescentando um termo de energia dependente do volume. Este potencial pode em muitos casos, ser utilizado como uma primeira aproximação em uma modelagem.

Potenciais do Tipo EAM (*embedded-atom-method*) superam muitas dificuldade de potenciais essencialmente de par. O modelo EAM está baseado na teoria do funcional da densidade e no corolário de Stott e Zaremba [42]. Nesta teoria cada átomo é tratado como uma impureza, e a energia total correspondente a parte eletrônica é dada como uma função da densidade eletrônica total de *background*. A ideia do potencial EAM pode ser descrita da seguinte maneira: considere inicialmente um metal puro (*host*) com uma certa impureza, então três coisas definem a energia da impureza: (i) a densidade eletrônica de *background* do *host*, (ii) a posição da impureza e (iii) o tipo de impureza. EAM se baseia na existência de uma função universal para a densidade que englobe o termo (i), a expressão universal significa que se trocarmos a impureza a energia referente a parte (i) permanece a mesma, ou seja, é uma função universal no sentido de que não importa o tipo de impureza esta função permanece inalterada. Dessa forma os potenciais do tipo EAM possuem dois termos, um representando a função universal e o outro representando uma interação entre os núcleos para que englobe as exigências (ii) e (iii) da teoria, ou seja, a energia também deve depender da posição da impureza e do tipo de impureza.

19

De forma geral essa ideia pode ser sintetizada através da seguinte equação compacta:

$$U_{total} = \Gamma_{Z,R}[\rho_h(r)], \qquad (2.8)$$

onde Γ é a forma funcional da densidade, Z representa o tipo de impureza, R a posição da impureza, e r a distância de cada átomo do *host* até a impureza. Na aproximação para metais a energia total é dada pela soma do funcional da densidade de *background* em uma impureza, sem considerar a impureza, mais uma interação de par da impureza com os átomos do ambiente local. A equação para a energia potencial é dada por:

$$U_{total} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(R_{ij}) + \sum_{i} F_i(\rho_{h,i}).$$
(2.9)

O primeiro termo (ϕ) fisicamente é un potencial de interação de par. F é a energia dependente da densidade eletrônica de *background* ρ_h

Podemos também citar outros potenciais para metais como: O potencial de Gupta [43], potenciais para semicondutores como Terssof [24] e EDIP [44], potenciais reativos (REAXFF) [45], entre outros.

Nesta tese nós dedicaremos a seção para dar maiores detalhes do potencial de Lennard-Jones e EAM, explicando como parametrizar potenciais desse tipo. Faremos um estudo mais detalhado e mostraremos os resultados que obtivemos ao ajustar parâmetros para metais como ouro, platina e prata nos potenciais EAM.

2.4 Aplicações da Dinâmica Molecular

Podemos citar trabalhos recentes tomando como principal ferramenta a dinâmica molecular como, por exemplo, o estudo de nanofios de ouro [46–48], filmes finos [49–51], nanotubos de carbono [52], entre outros. Muitos experimentos tem mostrado que a estrutura e propriedades de materiais na escala nanométrica podem ser bastante diferentes do material em *bulk* (volumétrico). Como exemplo de aplicação da Dinâmica Molecular neste tipo de problema gostaríamos de fazer um breve comentário sobre o trabalho publicado por Diao e colaboradores [53]. Tal trabalho usou métodos semelhantes aos que usamos e serão apresentados nesta tese. Eles mostraram que nanofios de ouro com área de seção reta menor que 4.0 nm^2 , dependendo da espessura e orientação inicial, podem através do estresse de superfície serem induzidos espontaneamente a uma transformação de fase cristalina. Em síntese, a energia de superfície induz estresse reduzindo o tamanho do nanofio, mudando de uma fase fcc (*facecentered-cubic*) para bct (*body-centered-tetragonal*). Nesta simulação os pesquisadores usaram potenciais do tipo embeded atom-method. Para determinar as estruturas dos nanofios de ouro eles usaram a medida do parâmetro de centro simetria [54,55] (ver apêndice B). Este parâmetro mede o desvio que uma rede se encontra quando comparada com o cristal perfeito. Com esse método é possível identificar defeitos nas estruturas, tal como falha de empilhamento. Daremos maiores detalhes sobre o parâmetro de centro simetria nos capítulos subsequentes e no apêndice B. Após Diao e colaboradores Lao e Moldovan [56] fizeram um trabalho semelhante com nanofios de Paládio (Pd). Os estudos mostraram que quando a seção reta do nanofio de Pd apresentava tamanho menor que $2.18 \times 2.18 \ nm^2$ o nanofio passava por uma transformação espontânea **reversível** de fcc para bct. Para nanofios maiores é também possível atingir a transformação fcc \rightarrow bct e bct \rightarrow fcc através de aplicação de estresse de compressão e tensão, respectivamente. A figura 2.2 e 2.3 mostram os resultados obtidos por Diao para o nanofio de

20

ouro e Lao para nanofio de Pd, respectivamente. Note que a medida do parâmetro de centro simetria mostrada na figura 2.2 é levemente maior para a fase bct (fase final alcançada pelo nanofio) indicando um pequeno desvio da fase fcc.

Nós também fizemos estudos teóricos envolvendo nanofios de ouro e prata com diâmetros menores que 10 nm [48]. Artigos experimentais mostraram que estes nanofios podem ser soldados em temperatura ambiente sem adição de calor ou alto estresse [57]. Nosso estudo pôde quantificar melhor a curva de *stress versus strain* durante o processo de solda. Nós vimos que durante o processo de soldagem apenas um baixo estresse é necessário para que nanofios sejam conectados. Daremos maiores detalhes deste estudo no capítulo 4.

Dinâmica Molecular pode ser ser aplicada em estudos de filmes finos [58]. Recentemente nós publicamos aplicações de Dinâmica Molecular no estudo deste problemas. Nós fizemos simulações de deposições de átomos de cobre em uma superfície de ouro e átomos de cobre em uma superfície de prata [51]. Também depositamos átomos de Pd em uma superfície de ouro [49]. Nós dedicaremos o capítulo 3 desta tese para tratarmos os casos de deposições de metais em substratos metálicos.

2.5 Peridynamics e o Acoplamento com Dinâmica Molecular

Temos visto exemplos de aplicações de Dinâmica Molecular em diversas áreas. Este método tem sido largamente utilizado para desvendar os detalhes da estrutura atômica. Porém, há limitações tanto na escala de tamanho como na escala de tempo por conta do alto custo computacional. Mesmo quando utilizamos potenciais empíricos tal como o potencial EAM estamos limitados a escala de nanômetros, insuficiente para solução da maioria dos problemas



Figura 2.2: Transformação de fase fcc \rightarrow bct em um nanofio de ouro orientado na direção [100]. O mapa de cor representa a medida do parâmetro de centro simetria. Neste caso 9.0 representa o valor máximo e 0.0 o valor mínimo. [Jiankuai Diao, Ken Gall, Martin L. Dunn. Nature Materials **2**, 656 (2003).]



Figura 2.3: Transformação espontânea de fase fcc \rightarrow bct em um nanofio de paládio orientado na direção [100] com seção reta de 1.78 x 1.78 nm^2 . A transformação ocorreu em temperatura de 100 K e levou até 30 ps. Neste caso o nanofio pode ser retornado a fase fcc através da aplicação de um estresse reverso (estrese de tensão). [Jijun Lao and Dorel Moldovan. Applied Physics Letters. **93**, 093108 (2008).]

no campo da engenharia.

Vimos que nas últimas décadas foi possível construir novas ferramentas e técnicas para sintetizar objetos na nanoescala. Hoje é possível manipular estruturas na nanoescala para construir materiais na microescala tornando cada vez mais viável do ponto de vista da engenharia a utilização desses componentes (ver capítulo 1). No entanto, nós ainda estamos muito limitados com respeito ao entendimento das condições de operações desses dispositivos. Ainda não entendemos bem como o comportamento na escala atômica influencia na microescala. Como exemplo, podemos citar o complexo mecanismo de fratura e propagação em materiais que carecem de maior entendimento. A utilização de MD seria de grande valia para o entendimento destes fenômenos, porém, na escala em que essas fraturas ocorrem, a realização de simulações com Dinâmica Molecular é inviável. Muitos materiais na microescala apresentam comportamento não contínuo e, portanto, seria necessária a utilização de teorias de multiescala para propagar a informação da escala atômica para a micro ou macroescala. De fato, o uso de um único método tal como Dinâmica Molecular na modelagem de sistemas tão complexos não é adequado. A ideia então é acoplar teorias que funcionem em escalas diferentes para solucionar alguns destes problemas. Atualmente, há modelos que acoplam, por exemplo, Dinâmica Molecular com Elementos Finitos [59]. Contudo, Elementos Finitos tem considerável limitação na descrição de fraturas, não sendo adequado utilizar este método nesta situação.

Nos últimos anos surgiu uma teoria chamada *Peridynamics* [27, 32, 60] que pode tratar muitos problemas de fraturas de forma adequada. Essa teoria traz um modelo completamente diferente das teorias tradicionais de contínuo. As teorias clássicas de contínuo estão fundamentadas em formulações diferenciais, ou seja, a dinâmica é dependente de derivadas que representam quantidades locais. Isso representa um problema quando há fraturas em superfície, onde não é possível ter a descrição direta por não existir a derivada nestes pontos. Então, as equações clássicas da mecânica do contínuo não podem ser aplicadas diretamente quando existe tal singularidade (fraturas). A *Peridynamics* está fundamentada em equações integrais e, portanto, não sofre esses problemas inerentes as teorias clássicas de contínuo.

Já foi demonstrado que *Peridynamics* pode prever com precisão um grande número de fenômenos envolvendo dinâmica de fraturas. Fenômenos que antes não eram possíveis ser modelados diretamente usando mecânica de contínuo, agora podem ser melhor estudados utilizando *Peridynamics*. Como exemplo podemos citar: (i) velocidade de propagação de fraturas; (ii) Dissipação de energia em dinâmica de fraturas; (iii) Transição de uma fratura estável para uma fratura instável; (iv) Distribuição de fragmentos após um impacto. Algumas desses resultados são mostrados nas figuras abaixo. A Fig. 2.4 mostra a evolução da velocidade de propagação de uma fratura [61]. A velocidade cresce até um certo limite e oscila. Este resultado está em bom acordo com resultados experimentais [62].



Figura 2.4: Histórico de velocidade de propagação de uma fratura em uma placa fina sob tensão nas laterias. [John B. Aidun and Stewart A. Silling. Computational Methods for Materials. *Adaptado de the Joint US-Russian Conference on Advances in Materials Science, Prague*, 2009: "Accurate prediction of dynamic fracture with peridynamics"]

Também podemos citar o caso de uma fina placa sujeita a grandes aplicações de tensões laterias. Sob altos níveis de estresse, uma única fratura que se propaga em um material pode



Figura 2.5: Propagação de fraturas em vidro sob progressivo aumento de tensão. Nas figuras a tensão aumenta da esqueda para a direita. As imagens superiores mostram o resultado experimental, enquanto que as imagens inferiores são as simulações com *Peridynamics*. [Y. D. Ha and F. Bobaru, *Crack Branching Analysis with Peridynamics, Technical report (Lincoln, NE, Department of Engineering Mechanics, University of Nebraska-Lincoln*, May 2009).]

ser dividida em ramos [63]. O ponto onde ocorre a dispersão (ramificação) da fratura é quão mais próximo do ponto inicial da fratura quanto maior o nível de estresse que o material está sujeito. A Fig. 2.5 mostra que tanto a ramificação da fratura como a proximidade do ponto onde ocorre essa ramificação pode ser prevista pela *Peridynamics* [64]. Este resultado também está em bom acordo com o resultado experimental [63]. As imagens superiores da Fig. 2.5 mostram o resultado experimental para fraturas em diferentes níveis de estresse, aumentando da esquerda para a direita, mostrando que o ponto de ramificação ocorre cada vez mais próximo do ponto inicial da fratura com o aumento do estresse. Na simulação com *Peridynamics* é também observado o mesmo.

Dado a qualidade dos resultados que podem ser obtidos com *Peridynamics* e a possibilidade de um acoplamento com Dinâmica Molecular. Nós empregamos esforços para desenvolver um método multiescala que acople as duas teorias. Desde que MD e PD estão implementadas no código LAMMPS desenvolvido pela SANDIA [74] (http://www.sandia.gov/), o acoplamento em termos de código foi facilitado. Nós fizemos um simples acoplamento entre MD e PD dentro do mesmo *framework* do LAMMPS. Este acoplamento foi alcançado por meio do método de Swartz comentado na seção 2.1. Nós discutiremos em maiores detalhes a teoria de PD e o acoplamento com MD no capítulo 5.

Utilizaremos nesta tese, métodos de Dinâmica Molecular para estudar nanofios e filmes finos (capítulos 3 e 4). A Dinâmica Molecular passa por ajustes de potenciais empíricos que explicaremos na seção 2.6.1. Motivados pela grande quantidade de aplicações usando MD e PD nós também apresentaremos um simples acoplamento entre Dinâmica Molecular e *Peridynamics* no capítulo 5. Uma conclusão será dada no capítulo 6.

2.6 Potenciais para Dinâmica Molecular

Como ocorrem as interações entre átomos é uma das mais intrigantes perguntas feitas pela ciência. A resposta não é conhecida exatamente, porém é possível construir modelos aproximados para modelar tais sistemas. O conceito de energia potencial é essencial para o entendimento destas interações. A partir da energia potencial podemos obter as equações de movimento e, portanto, a evolução temporal do sistema. O potencial de interação atômica para um sistema de N átomos pode ser expresso de modo geral da seguinte forma [41]:

$$U_{total} = \sum_{i} U^{(1)}(r_i) + \sum_{i} \sum_{j>i} U^{(2)}(r_i, r_j) + \sum_{i} \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} U^{(3)}(r_i, r_j, r_k) + \dots,$$
(2.10)

onde $\sum_{i} U^{(1)}(r_i)$ representa a energia de interação com um possível campo externo, $U^{(2)}(r_i, r_j)$ é a interação considerando apenas pares de átomos e o terceiro termo da equação 2.9 é uma contribuição de três corpos. O potencial pode ser explicitamente escrito com muitos termos. No entanto, o procedimento de considerar a interação de três ou mais corpos torna o método computacionalmente caro, muitas vezes inviável e sem ganho real de qualidade. A equação 2.9 deve satisfazer alguns vínculos para que seja fisicamente aceitável. Por exemplo: o termo de par $U^{(2)}(r_i, r_j)$ deve obedecer simetria de permutação quanto aos seus argumentos. Assim, $U^{(2)}(r_i, r_j) = U^{(2)}(r_j, r_i)$. O mesmo para o termo de três corpos tendo de satisfazer, $U^{(3)}(r_i, r_j, r_k) = U^{(3)}(r_j, r_i, r_k) = U^{(3)}(r_i, r_k, r_j) = \dots$ De modo geral, os termos que representam a parte da energia interna devem obedecer princípios de invariância por rotação e translação.

Um dos mais simples exemplos de potenciais que se adequam a equação 2.9 é o Potencial de Lennard-Jones (LJ). Apesar de computacionalmente simples este potencial ainda é muito usado. Nós usaremos este simples potencial para discutir a matemática e física básicas necessárias para a parametrização de um potencial empírico. A expressão do potencial de Lennard-Jones é uma função de par dada por:

$$U_{LJ} = \sum_{i}^{N-1} \sum_{j>i}^{N} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{6} \right], \qquad (2.11)$$

sendo r a distância entre um par de partículas. O valor da força de interação entre elas é dada por:

$$F_{LJ} = 24\epsilon \left(\frac{2\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{\sigma^6}{r^7}\right).$$
 (2.12)

 σ e ϵ são parâmetros que precisam ser ajustados para que o potencial reproduza as medidas experimentais, r_{ij} é a distância entre átomos com índices i e j. É fácil verificar que o mínimo

deste potencial ocorre em $U_{min} = -\epsilon$ para $r = 2^{1/6}\sigma$. Este potencial modela bem os gases nobres onde é possível mostrar que forças de van der Walls levam a um termo atrativo do tipo $1/r^6$ e que está em acordo com o potencial propositadamente. A parte repulsiva é mais complicada, no entanto, foi tomada tendo expoente 12, esse termo tende a crescer fortemente para valores de r_{ij} menores que σ . Uma importante questão seria: Como encontrar os valores dos parâmetros $\sigma \in \epsilon$? Por exemplo, para o Neônio(Ne) $\sigma = 2,74$ Å e $\epsilon = 0,0031$ eV. No caso de Hélio, $\sigma = 2.56$ Å e $\epsilon = 0.00088$ eV, os parâmetros são obtidos pelo ajuste das propriedades termodinâmicas na fase gasosa em baixa densidade [75]. A busca dos parâmetros é feita, na maioria dos casos, através de um procedimento de minimização. Busca-se parâmetros que minimizem a diferença entre as grandezas físicas preditas pelo conjunto de parâmetros e as grandezas medidas experimentalmente. O procedimento deve obedecer certos vínculos de natureza física como por exemplo, o equilíbrio do cristal na constante de rede exata, garantindo que não há forças líquidas rotacionando, transladando ou mesmo torcendo o cristal no equilíbrio. Desde que há grandezas para as quais não dispomos de medidas experimentais, é possível adicionar ao ajuste resultados obtidos de cálculos de primeiros princípios, como por exemplo a energia de falha de empilhamento generalizada.

Fisicamente a transferibilidade do potencial precisa ser testada. O que podemos dizer sobre a transferibilidade do potencial de Lennard-Jones? Desde que a parametrização levou de maneira "forçada" a termos algumas propriedades de acordo com medidas experimentais, e supondo que o ajuste foi possível (o que nem sempre é verdade), esperamos que as propriedades ajustadas sejam bem descritas. A transferibilidade do potencial diz respeito ao cálculo das grandezas não parametrizadas durante o procedimento de *fitting*. Como seria o comportamento do potencial diante de situações não ajustadas? Vejamos o caso do potencial de Lennard-Jones aplicado a moléculas de hidrogênio. Se tomarmos $\sigma = 0.725r_0$ e $\epsilon = 0,657e^2/r_0$ onde definimos $e^2 = 14, 4eV.$ Å e $r_0 = 0.529$ Å, o potencial de Lennard-Jones também pode ser utilizado com boa precisão para modelar moléculas de hidrogênio. Quando comparamos a energia modelada pelo potencial de Lennard-Jones a energia obtida da solução numérica da equação de Schrödinger para a molécula de hidrogênio vemos que as soluções são bastante próximas principalmente ao redor do mínimo de energia. A comparação pode ser vista no gráfico abaixo retirado da referência [75].

Uma quantidade de interesse seria a constante elástica associada a derivada segunda do potencial com relação a posição tomada no mínimo, esta propriedade estaria relacionada as vibrações da molécula de H_2 . Esta característica não foi levada em consideração durante o procedimento de busca do parâmetros $\sigma \in \epsilon$. Vamos então ver qual a previsão do potencial de



Figura 2.6: Energia em função da separação dos prótons na molécula de Hidrogênio prevista pelo potencial de Lennard-Jones e a previsão feita pela mecânica quântica. ν^{int} representa a energia interna (na ausência de campo externo) da molécula em função da separação dos prótons. $e^2 = 14, 4 \text{ eV}$.Å, $r_0 = 0,529$ Å.[Ellad B. Tadmor and Ronald E. Miller, *Modeling Materials, continuum, atomistic and multiscale techniques*, Cambridge, (2011).]

LJ para tal grandeza. Do potencial de Lennard-Jones teremos: $d^2U_{LJ}/dr^2 = 0,5117e^2/r_0^3$ onde $r_0 = 0.529 \text{\AA}$ e $e^2 = 14, 4 \ eV. \text{\AA}$. Para o caso quântico, resolvendo a equação de Schrödinger numericamente encontraremos o valor de $0,625e^2/r_0^3$ para a mesma grandeza [75]. No modelo de Lennard-Jones tal grandeza é apenas 20% maior, mostrando que essa grandeza, mesmo não sendo considerada diretamente na parametrização, o potencial está em bom acordo com a previsão da mecânica quântica.

Se incluirmos um termo aditivo de três corpos ao potencial de Lennard-Jones, podemos modelar com mais precisão as interações entre gases nobres. Isso pode ser exemplificado pelo potencial de Axilrod-Teller [76], onde a expressão é dada por:

$$U_{AT} = U_{LJ} + \sum_{i}^{N-2} \sum_{j>i}^{N-1} \sum_{k>j}^{N} Z\left[\frac{1 + 3\cos\theta_{i}\cos\theta_{j}\cos\theta_{k}}{(r_{ij}r_{ik}r_{jk})^{3}}\right]$$
(2.13)

$$= U_{LJ} + \sum_{i}^{N-2} \sum_{j>i}^{N-1} \sum_{k>j}^{N} Z \left[\frac{r_{ij}^2 r_{jk}^2 r_{ik}^2 - 3(\overrightarrow{r_{ik}} \cdot \overrightarrow{r_{jk}})(\overrightarrow{r_{ik}} \cdot \overrightarrow{r_{ij}})(\overrightarrow{r_{ij}} \cdot \overrightarrow{r_{jk}})}{r_{ij}^5 r_{jk}^5 r_{ik}^5} \right]$$
(2.14)

Onde Z é uma constante a ser ajustada. θ_i , θ_j e θ_k são os ângulos de acordo com a Figura 2.7. O primeiro termo é o potencial de Lennard-Jones e o segundo é um termo de três corpos que aumenta a precisão da simulação, porém em alguns casos isso pode ser custoso computacionalmente tornando inviável a execução do cálculo.

2.6.1 O potencial EAM e como encontrar seus parâmetros

Nos trabalhos com modelagem de Dinâmica Molecular apresentados nesta Tese, nós uti-



Figura 2.7: Representação de uma configuração de átomos levando em conta a interação de três corpos.

lizamos o embedded-atom-method (EAM). Este modelo de interação entre átomos foi proposto inicialmente por Daw and Baskes [21, 22] para modelar fraturas de Ni na presença de Hidrogênio. Posteriormente Foiles, Baskes e Daw [23] parametrizaram o potencial para um número maior de elementos fcc. O modelo tem sido aplicado com sucesso aos estudos de defeitos e fraturas, falhas de empilhamento em cristais, inter-difusão em ligas metálicas entre outros. Este potencial está fundamentado matematicamente em um corolário proposto por Stott e Zaremba [42] onde é afirmado que a energia de uma impureza em um host é um funcional da densidade eletrônica do sistema sem impureza, ou ainda, que a energia embedding de uma impureza é uma função apenas da densidade eletrônica do host antes da impureza ser adicionada. A interação de par entre a impureza e o host está relacionada com a posição da impureza e o tipo de impureza. Porém, a energia relacionada a densidade eletrônica não depende do tipo de impureza nem da sua posição. Sendo assim, a energia depende apenas da densidade eletrônica de background na posição da impureza. Dessa forma, cada átomo pode ser tratado como uma impureza "embebida" no host.

Embora em muitos casos a aproximação de densidade uniforme não seja válida, a densidade eletrônica total em um metal pode ser aproximada com bastante sucesso pela superposição linear contribuída por cada átomo individualmente. No caso de metais fcc, esta aproximação mostra-se ser mais eficiente que em metais bcc. Em muitos casos um simples modelo de densidade pode dar excelentes resultados aplicados a metais. Desde que o modelo EAM é oriundo de um corolário da mecânica quântica, seria possível modelar qualquer tipo de átomo, inclusive semicondutores. No entanto, a forma funcional Γ da densidade eletrônica não é conhecida, o que torna em muitos casos, a utilização deste modelo impraticável para semicondutores. Na modelagem de semicondutores, alguns trabalhos tentam corrigir a aproximação de densidade uniforme acrescentando termos de três corpos como mostrado anteriormente com o potencial de Axilrod-Teller. No entanto, outros tipos de correção para o EAM tem sido propostas, entre elas podemos citar a correção de gradiente para a densidade eletrônica. No modelo proposto

por G. Wu e colaboradores [77], os pesquisadores acrescentaram termos de segunda ordem relativos a densidade eletrônica e mostraram que a previsão do modelo para muitas grandezas físicas eram mais precisas sem que o modelo precisasse de uma intensa parametrização. Além disso o modelo preserva a física original embutida.

Na aproximação para metais, a energia total é dada pela soma do funcional da densidade de *background* medida em uma impureza, sem considerar a impureza, mais uma interação eletrostática de par da impureza com os átomos do ambiente local. A equação para a energia potencial é dada por:

$$U_{total} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(R_{ij}) + \sum_{i} F_i(\rho_{h,i}), \qquad (2.15)$$

o primeiro termo (ϕ) é um potencial de interação de par dado pela metade da soma das interações de todos os átomos. O segundo termo fisicamente resulta na natureza de muitos corpos do potencial EAM. F é a energia *embedding* que é uma função da densidade eletrônica ρ . Note que o segundo termo não leva em consideração a impureza. Sendo assim, a mesma função F pode ser utilizada para calcular a energia de um átomo em um metal puro ou em um metal com impurezas. Esse é o princípio básico para modelar ligas. A função F é a mesma, sendo necessário apenas a troca da função de par (ϕ).

Em muitos casos, o potencial de par entre diferentes espécies atômicas é tomado da fórmula proposta por Johnson [78].

$$\phi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left[\frac{f^b(r)}{f^a(r)} \phi^a(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \phi^b(r) \right],$$
(2.16)

a e b indicam as espécies atômicas e $f^a e f^b$ são as funções representando a densidade eletrônica de elementos tipo a e b, respectivamente. Analogamente $\phi^a e \phi^b$ representam as funções de par para a interação entre espécies do mesmo tipo. No caso de metais, veremos que a utilização de um função exponencial para a densidade eletrônica é uma boa aproximação.

As funções $F e \phi$ como descritas na equação 2.15 possuem parâmetros que devem ser ajustadas de modo a reproduzirem exatamente as grandezas físicas. Dentre estas grandezas físicas podemos citar: constante de rede no equilíbrio, energia de coesão, constantes elásticas, energia de formação de vacância, energia de falha de empilhamento, frequência de fônons, entre outras. Veremos que a transferibilidade do potencial deve ser mais importante que um intenso ajuste de parâmetros. Uma frase famosa é atribuída a John Von Neumann: "Dei-me 5 parâmetros e ajusto um elefante". E é verdade! Tal afirmação tornou-se objeto de estudo e de publicação científica no artigo intitulado *Drawing an elephant with four complex parameters* [79]. Na Figura 2.8 nós mostramos um elefante ajustado por série de Fourier contendo 5 e 13 parâmetros. A ilustração foi tomada de http://demonstrations.wolfram.com/FittingAnElephant/. Com cinco parâmetros é possível visualizar o elefante. Se adicionarmos mais parâmetros o elefante torna-se mais bem definido.



Figura 2.8: Elefante parametrizado por 5 (esquerda) e 13 parâmetros (direita) utilizando série de Fourier. [http://demonstrations.wolfram.com/FittingAnElephant/.]

A grande questão está relacionada ao "elefante" em situações fora do ajuste de parâmetros. Obviamente, se imaginarmos o elefante da Fig. 2.8 for submetido a tensões, o modelo de série de Fourier certamente não responderá corretamente. Neste caso, um mínimo de mudança feita ao elefante já seria suficiente para ver que tal modelo só funciona em uma situação muito específica (particular). Na modelagem física, o mais importante é que a física esteja embutida no potencial. O ideal é que o conjunto de parâmetros represente uma solução física do modelo. Dessa forma as situações não parametrizadas estariam em bom acordo com a realidade, conforme vimos com o potencial de Lennard-Jones, quando calculamos a "constante elástica" da ligação entre átomos de hidrogênio na molécula de H_2 .

O esquema inicial do EAM proposto por Daw e Baskes é simples [21, 22]. Como mencionamos anteriormente este modelo inicial é baseado na aproximação de densidade uniforme. No entanto, a energia associada a densidade eletrônica na proposta de Daw é obtida através de um *spline* cúbico. Em outras palavras, a energia é construída numericamente para ajustar os dados experimentais. Este tipo de procedimento (a falta de uma expressão analítica) torna difícil incluir extensões que corrijam a energia. Foiles, Baskes e Daw [23] fizeram uma versão modificada onde a energia total do sistema deveria ser ajustada por meio da equação de estado de Rose [69] dada por:

$$E(a) = -E_{coh}(1+a^*)e^{-a^*},$$
(2.17)

onde E_{coh} é a energia de coesão em pressão e temperatura zero, a^* mede o quanto a contante

rede se desvia da constante de rede no equilíbrio, e é dada por:

$$a^* = (a/a_0 - 1)/(E_{coh}/9B\Omega_0)^{1/2},$$
(2.18)

B é o módulo volumétrico Bulk Modulus do material, a é o comprimento característico da fase condensada, a_0 a constante de rede no equilíbrio e Ω_0 é o volume atômico no equilíbrio.

Na proposta de Foiles, Baskes e Daw a energia de par assume uma forma analítica. A energia referente a densidade eletrônica podia ser calculada fazendo a energia total menos a energia de par. O problema deste modelo é que a derivada segunda da energia referente a densidade torna-se menor que zero quando o potencial de dois corpos muda mais rapidamente que a equação de estado de Rose. Este comportamento não é previsto por teorias de meio efetivo e teorias de quase átomo. Com isso alguns modelos de EAM surgiram para corrigir estes problemas. Na proposta publicada por Cai e colaboradores [40] o funcional da energia tem a seguinte forma:

$$F(\rho) = -F_0 \left[1 - ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^n + F_1 \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right).$$
(2.19)

Uma simples função exponencial é usada para representar a densidade eletrônica do *bulk* e superfície livre. Nesta aproximação tomamos a densidade eletrônica atômica como sendo:

$$f(r) = f_e exp \left[-\chi \left(r - r_e \right) \right],$$
(2.20)

onde f_e é uma constante arbitrária tomada igual a unidade para metais puros. χ é um parâmetro do modelo e r_e é a distância de primeiros vizinhos no equilíbrio. De acordo com a aproximação de superposição linear da densidades eletrônicas dos átomos individuais, podemos escrever a densidade eletrônica total de *background* em um átomo como:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f(r_{ji}). \tag{2.21}$$

Note que a função F é uma função universal, não depende do tipo de impureza que é adicionada ao sistema, mas apenas da densidade eletrônica de *background*. Por exemplo, se modelarmos um *cluster* de átomos de ouro e a este *cluster* for adicionado impurezas de cobre, para o calculo da energia total não é necessário recalcular a função F (ela é universal). É necessário apenas recalcular a função de par ϕ de acordo com a Eq. 2.16. Tal função ϕ é tomada analiticamente como sendo:

$$\phi(r) = -\alpha \left[1 + \beta \left(r/r_a - 1 \right) \right] exp \left[-\beta \left(r/r_a - 1 \right) \right].$$
(2.22)

No modelo proposto por Cai temos efetivamente 5 parâmetros, F_1 , χ , α , β e r_a . F_0 é tomado como sendo a diferença entre a energia de coesão e a energia de formação de vacância, n = 0, 5. Nós construímos um programa que pode parametrizar funções do modelo EAM. Como exemplo de parametrização de potenciais empíricos, nós tomamos o modelo de EAM descrito acima e o reparametrizamos utilizando métodos de busca de parâmetros diferentes do publicado por Cai. Como resultado, nós conseguimos para alguns elementos um conjunto de parâmetros que levam a um melhor ajuste das grandezas físicas: energia de coesão, constantes elásticas e energia de formação de vacância. Antes de descrevermos nosso procedimento de busca de parâmetros vamos entender um pouco mais sobre o método utilizado na referência [40].

Cai e colaboradores utilizaram o método simplex [80] para determinar os parâmetros F_1 , χ , α , β e r_a . Esta técnica tem larga aplicabilidade em procedimentos de otimização linear e não linear. Contudo, o método **pode convergir para pontos não estacionários** (pontos de gradiente não nulo). Tal método está baseado no conceito de simplex. Grosseiramente falando, o simplex é um caso particular da generalização n-dimensional de polígonos. Por exemplo, um segmento de reta possui 2 "vértices" (extremos) no espaço unidimensional (1D), um triângulo possui 3 vértices no espaço bidimensional (2D), um tetraedro possui 4 vértices no espaço tridimensional (3D) e assim por diante. Em geral, o simplex possui N + 1 vértices no espaço N dimensional. A Fig. 2.9 ilustra Simplex n-dimensionais que podem ser utilizados na



Figura 2.9: Ilustração do Simplex n-dimensional

técnica. Através de um algoritmo heurístico o simplex é remodelado de modo a convergir para um ponto de mínimo. Exemplo: Se a função é tridimensional as curvas de nível estão no espaço bidimensional então usaremos um triângulo como simplex. A Fig. 2.9 ilustra os possíveis ndimensionais simplex e na Fig. 2.10 mostramos uma situação onde o método pode ser utilizado com sucesso para uma função de Himmelblau dada por: $f(x, y) = (x^2+y-11)^2+(x+y^2-7)^2$. A partir de um conjunto inicial de pontos, o algoritmo converge para um ponto de mínimo através de expansão, contração e reflexão dos segmentos do simplex conforme a sequência na Fig. 2.10 (a-f). Como mencionamos anteriormente, este método pode convergir para pontos não estacionários principalmente quando as derivadas são muito próximas de zero e a função converge muito suavemente para um mínimo.



Figura 2.10: Sucessão de simplex durante minimização da função de Himmelblau

Nós implementamos um simples e conhecido método baseado na medida do gradiente. O método é chamado *Gradient descent* ou *steepest descent*. Para encontrar o ponto de mínimo basta tomar o negativo do gradiente e "caminhar" na direção contrária com passos proporcionais ao gradiente. Suponha que temos uma função multivariável $\mathbf{F}(\mathbf{X})$, $\mathbf{X} =$ $(x_0, x_1, x_2, x_3, ...)$. Suponha ainda que $\mathbf{F}(\mathbf{X})$ é diferenciável na vizinhança de um ponto $\mathbf{a} =$ $(a_0, a_1, a_2, a_3, ...)$. Dessa forma, se tomarmos um ponto \mathbf{b} tal que $\mathbf{b} = \mathbf{a} - \gamma \nabla \mathbf{F}(\mathbf{a})$, com γ suficientemente pequeno, teremos $\mathbf{F}(\mathbf{b}) \leq \mathbf{F}(\mathbf{a})$ para $\gamma \to 0$. Então, tomando como "chute" inicial um conjunto de parâmetros \mathbf{X}_0 para o mínimo de F, teremos a sequência:

$$\mathbf{X}_{n+1} = \mathbf{X}_n - \gamma_n \nabla F(\mathbf{X}_n), n \ge 0.$$
(2.23)

Portanto,

$$F(X_0) \ge F(X_1) \ge F(X_2) \ge \dots$$
 (2.24)

Para algumas aplicações o método steepest descent pode ser relativamente lento. Existem outros métodos que também usam a medida do gradiente que convergem para o mínimo mais rapidamente como, por exemplo, o método do gradiente conjugado. No entanto, o método do gradiente conjugado deve ser utilizado na solução de problemas lineares. O método steepest descent pode ser utilizado em problemas não lineares, porém apresenta um comportamento zig-zag quando a curvatura próxima ao ponto de mínimo tem valores muito diferentes para diferentes direções (problema mal condicionado). Para estes problemas a convergência do steepest descent torna-se mais lenta e o passo γ deve ser reduzido. Para nós, a palavra lento tem tomado apenas **alguns minutos** rodando em um simples desktop. A simplicidade do algoritmo compensa a implementação embora, em nosso caso, leve apenas um pouco mais de tempo de busca de parâmetros que métodos steepest descent. As curvas de contorno estão desenhadas em azul, as setas vermelhas apontam para a direção negativa do gradiente em um dado ponto. Note que o negativo do gradiente é ortogonal a curva de nível levando ao mínimo da função.



Figura 2.11: Ilustração do método steepest descent

A vantagem do *steepest descent* sobre o método simplex é que no primeiro nós podemos acompanhar cuidadosamente o comportamento do gradiente próximo ao ponto de mínimo. Já o método simplex, por limitações no critério de parada, pode convergir em um ponto onde o gradiente é baixo, porém ainda relativamente longe do mínimo se a função decresce muito suavemente. Por outro lado, os método derivativos (com derivadas) exigem a existência de funções diferenciáveis mesmo que ainda seja conhecida apenas numericamente. Para muitas classes de problemas nem sempre isso é possível, levando necessariamente ao uso de técnicas não derivativas como é o caso do método simplex.

Para parametrizarmos um potencial precisamos calcular as grandezas físicas previstas pelo mesmo. No nosso caso, vamos ajustar 6 grandezas: 3 constantes elásticas, o parâmetro de rede, a energia de coesão e a energia de formação de vacância. Devemos salientar que o parâmetro de rede é garantido ser ajustado de acordo com o valor experimental exato. Isto é feito construindo uma rede fcc no equilíbrio com um vínculo no exato parâmetro de rede. O valor previsto pela parametrização deve ser ajustado para que se obtenha os valores mais próximos possíveis do resultados experimentais. Assim, vamos minimizar o desvio percentual quadrático médio dado por:

$$E_{rms} = \sqrt{X_{rms}^2/n} \tag{2.25}$$

Onde n é o número de grandezas ajustadas e X_{rms}^2 é escrito da seguinte maneira:

$$X_{rms}^{2} = \left[(a_{exp} - a)/a_{exp} \right]^{2} + \left[(E_{coh(exp)} - E_{coh})/E_{coh(exp)} \right]^{2} \\ + \left[(c_{11(exp)} - c_{11})/c_{11(exp)} \right]^{2} + \left[(c_{12(exp)} - c_{12})/c_{12(exp)} \right]^{2} \\ + \left[(c_{44(exp)} - c_{44})/c_{44(exp)} \right]^{2} + \left[(E_{vac(exp)} - E_{vac})/E_{vac(exp)} \right]^{2}.$$
(2.26)

a, E_{coh} , Evac, c_{11} , c_{12} , c_{44} , são as grandezas parâmetro de rede, energia de coesão, energia de vacância e constantes elásticas, respectivamente, prevista pelo modelo conforme os parâmetros de entrada (F_1 , χ , α , $\beta \in r_a$. F_0). O índice (exp) representa o valor medido experimentalmente. O cálculo da energia de coesão e da energia de formação de vacância são dados por:

$$E_{coh} = -\left[F(\bar{\rho}) + \frac{1}{2}\sum_{m}\phi(a_m)\right]$$
(2.27)

$$E_{vac} = -\frac{1}{2} \sum_{m} \phi(a_m) + \sum_{m} \left[F(\bar{\rho} - \rho_m) - F(\bar{\rho}) \right] + E_{relax}$$
(2.28)

Para o cálculo da energia de coesão, energia de formação de vacância, constantes elásticas e o vínculo de equilíbrio nós definimos $\bar{\rho} = \sum_m \rho(a^m)$, onde a^m é a distância entre vizinhos no equilíbrio com m variando 1 até o número total de átomos. Também definimos $\bar{\phi} = \sum_m \phi(a^m)$. As constantes elásticas podem ser calculadas numericamente através de:

$$c_{ijkl} = \frac{\partial^2 u}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}},\tag{2.29}$$

onde *u* representa a densidade de energia e ϵ o *strain*. O procedimento que tomamos neste trabalho foi calcular analiticamente as constantes elásticas. O cálculo analítico só foi possível devido a simplicidade do potencial, em geral o cálculo numérico é mais viável. Definindo $\phi'_m = [d\phi(r)/dr]_{r=a^m}$ e $\rho'_m = [d\rho(r)/dr]_{r=a^m}$ as expressões analíticas são [22]:

$$c_{ijkl} = (B_{ijkl} + F'(\bar{\rho})W_{ijkl} + F''(\bar{\rho})V_{ij}V_{kl})/\Omega_0, \qquad (2.30)$$

onde Ω_0 é o volume atômico sem deformação, V_{ij} , B_{ijkl} e W_{ijkl} são dados por:

$$V_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{m} \rho'_{m} a^{m}_{i} a^{m}_{j} / a^{m}$$
(2.31)

$$B_{ijkl} = \frac{1}{2} \sum_{m} (\phi_m'' - \phi_m'/a^m) a_i^m a_j^m a_k^m a_l^m / (a^m)^2, \qquad (2.32)$$

$$W_{ijkl} = \frac{1}{2} \sum_{m} (\rho_m'' - \rho_m'/a^m) a_i^m a_j^m a_k^m a_l^m / (a^m)^2.$$
(2.33)

Para cristais cúbicos as constantes elásticas são:

$$C_{11} = [B_{11} + F'(\bar{\rho})W_{11} + F''(\bar{\rho})(V_{11})^2]/\Omega_0$$
(2.34)

$$C_{12} = [B_{12} + F'(\bar{\rho})W_{12} + F''(\bar{\rho})(V_{11})^2]/\Omega_0$$
(2.35)

$$C_{44} = [B_{12} + F'(\bar{\rho})W_{12}]/\Omega_0.$$
(2.36)

A condição de equilíbrio deve ser satisfeita através do seguinte vínculo:

$$A_{ij} + F'(\bar{\rho})V_{ij} = 0, \qquad (2.37)$$

com A_{ij} dado por:

$$A_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{m} \phi'_{m} a^{m}_{i} a^{m}_{j} / a^{m}.$$
(2.38)

A condição de equilíbrio garante a estabilidade do cristal na constante de rede definida. Além disso, devemos definir em nosso ajuste um raio de corte para a interação entre pares de átomos. Um raio de corte é necessário porque as dimensões da rede a serem ajustadas são menores que a praticada nas simulações. Se não definirmos um raio de corte podemos alcançar um perfeito ajuste dos parâmetros, mas quando simulamos sistemas com dimensões maiores que praticadas na parametrização poderemos ter um grande erro. Isso porque os átomos que não foram levados em consideração na parametrização podem interagir sem nenhuma energia previamente ajustada (sem controle). Portanto, deve ser garantida uma distância limite de

interação. No potencial de Cai esta distância foi tomada de modo a considerar a interação até quintos vizinhos. Átomos com distância maior que $1.65a_0$ não interagem nesta aproximação. Este raio de corte representa um sistema cúbico com aproximadamente 80 átomos para ser considerado durante a parametrização. Dessa forma, nós também adicionamos o raio de corte

como sendo mais um vínculo a ser satisfeito durante o procedimento de busca de parâmetros. O vínculo é escrito de modo muito simples:

$$U_{total}(R_c) = 0. (2.39)$$

O grande problema encontra-se em minimizar a função X considerando os vínculos. Nós utilizamos um método das funções de penalidade ou (*penalty method*) [81]. Este método consiste em trocar o problema com vínculos por um problema sem vínculos. A ideia é minimizar uma função X'_{rms} ao invés de X_{rms} . Temos então:

$$X'_{rms} = X + \sum_{i}^{N} \lambda_i g_i^2(x_0, x_1, x_2, x_3, ...).$$
(2.40)

N é o número de vínculos. $g_i(x_0, x_1, x_2, x_3, ...) = 0$ são os vínculos. λ_i é chamado penalty e deve ser grande suficiente para que force $g_i \to 0$ durante o processo de minimização de X'_{rms} ou ainda, por hipótese, devemos ter $\lambda_i \to \infty$ implicando $g_i \to 0$ para que X'_{rms} seja minimizada. É possível mostrar que este procedimento também leva a minimização da função X [81].

Agora, resolvemos o problema sem vínculos para X' usando o método de gradiente descrito anteriormente. Este algoritmo é apenas o caminho que estamos seguindo para encontrar os parâmetros. De posse dos parâmetros, as grandezas físicas são calculas independentemente do método de busca. Temos o cuidado de verificar se os vínculos estão de fato satisfeitos dentro de um critério de precisão estabelecido. Nós tomamos critérios de precisão de modo a obtermos parâmetros que satisfaçam os vínculos com mais precisão que os parâmetros publicados por Cai e colaboradores. A equação a ser minimizada em nosso caso pode ser escrita da seguinte forma:

$$X'_{rms} = X + \lambda_{equil} (V_{equil})^2 + \lambda_{R_c} (V_{R_c}), \qquad (2.41)$$

onde λ_{equil} representa o *penalty* para o vínculo do equilíbrio denotado por $V_{equil} = A_{ij} + F'(\bar{\rho})V_{ij}$ com V_{ij} e A_{ij} descritos nas expressões 2.31 e 2.38, respectivamente. Analogamente λ_{R_c} representa o *penalty* para o vínculo do raio de corte expresso por $V_{R_c} = U_{total}(R_c)$.

Em geral o esquema do algoritmo pode ser representado pela Fig. 2.12. Inicialmente o programa gera uma rede fcc. Nós damos um "chute" inicial para o conjunto de parâmetros.

As grandezas físicas são calculadas e então avaliamos o valor de $X \in X'$. O gradiente de X'é calculado para que possamos caminhar na direção que minimiza X e também X'. O ciclo se repete até atingirmos um valor muito baixo de gradiente com convergência muito lenta. De início, os vínculos não são satisfeitos, o que descarta a parada do algoritmo, porém, após um certo número de iterações, as expressões dos vínculos $V_{equil} \in V_{R_c}$ tendem a zero. Todo o procedimento leva apenas alguns minutos.



Figura 2.12: Ilustração do Algoritmo de busca.

Vamos apresentar os resultados que obtivemos com o novo procediemnto de parametrização.

2.7 Resultados de uma parametrização para potenciais EAM

A Fig. 2.13 mostra o resultado do cálculo da energia de coesão, energia de vacância, parâmetro de rede e constantes elásticas para Au. A tabela faz uma comparação dos resultados obtidos por nós e os obtidos por Cai para o caso de Au. A diferença surge nas **constantes elásticas**, onde foi possível através do nosso procedimento de busca diminuir a diferença entre o valor previsto pelo modelo e o valor experimental. Tal melhoria veio apenas de um melhor ajuste dos parâmetros, não houve uma mudança no modelo. Anteriormente nós comentamos que o método simplex tem dificuldade para pontos com baixo gradiente onde a vizinhaça converge muito suavemente para o mínimo. Dessa forma quando aplicamos os parâmetros encontrados por Cai em nosso programa pudemos perceber que o gradiente é bem próximo de zero, mas é possível caminhar significativamente afastando-se deste ponto e convergir para uma melhor parametrização. A melhoria nas constantes elásticas, apesar de pequena, faz diferença. Note que as constantes elásticas estão diretamente associadas as medidas do gradiente e de sua derivada. Isto explica a melhor sensibilidade em tratar tal ajuste por um método de gradiente e não pelo método simplex.

Os valores dos parâmetros encontrados por nós são: $\chi = 4.179203$, $\alpha = 0.397525$, $\beta = 4.284861$, $F_1 = 0.490043$, e $r_a = 2.063771$. Os parâmetros encontrados por Cai são: $\chi = 4.00$,

Au	Experimental	Nosso trabalho	Cai		
Parâmetro de rede	4.08	4.08	4.08		
Energia de coesão	3.93 eV	3.90 eV	3.90 eV		
Energia vacância	0.90 eV	0.90 eV	0.90 eV		
C ₁₁	186 Gpa	184.8 Gpa	177 Gpa		
C ₁₂	157 Gpa	157.9 Gpa	150 Gpa		
C44	42 Gpa	42.1 Gpa	43 Gpa		

Figura 2.13: Comparação entre grandezas físicas obtidas com nossos parâmetros e parâmetros obtidos por Cai e colaboradores.

 $\alpha = 0.2774, \beta = 5.7177, F_1 = 0.4728, e r_a = 2.4336.$ O desvio percentual médio quadrático é 0.48% para nossos parâmetros e 3.074% para os parâmetros de Cai.

O que podemos falar sobre a transferibilidade deste novo ajuste? Não teríamos forçado a parametrização de modo a conseguir um melhor ajuste das grandezas alvo em detrimento de grandezas que não foram ajustadas? Quando analisamos a curva de energia total com a variação do parâmetro de rede e comparamos com a equação de estado de Rose (ver Fig. 2.14), vemos que nossos parâmetros produzem até mesmo uma melhor aproximação da função de estado. Nenhum vínculo foi imposto a parametrização para que tal curva fosse satisfeita. A transferibilidade veio do modelo físico.



Figura 2.14: Energia Total em termos do parâmetro de rede. A curva azul é o resultado obtido com nossos parâmetros, a curva vermelha é o resultado obtido por Cai e a curva amarela vem da equação de estado de Rose.

Uma outra maneira de ver a transferibilidade do modelo é calculando a curva de dispersão de fônons. Nós fizemos este calculo utilizando um programa desenvolvido por nós. Isto possibilita que futuramente este código seja incorporado ao código de parametrização para que seja possível o ajuste de pontos da curva de dispersão de fônons. A parte da metodologia teórica para o calculo das frequências de fônons está explicada no apêndice C. Nas Fig. 2.15 e 2.16 a curva é mostrada para cobre e prata. Mais uma vez não houve nenhum ajuste para que as frequências de fônons fossem bem descritas. A previsão deste modelo de EAM está em ótimo acordo com o resultado experimental, mostrando que este potencial tem boa transferibilidade. Nós também conseguimos uma leve melhoria para Ag e Pt. Para os outros metais (Pd, Al, Cu e Ni) não foi possível melhorar os resultados obtidos na referência [40]



Figura 2.15: Curva de dispersão de fônons para Ag nas direções de simetria. Dados experimentais obtidos de G. Nilson e S. Rolandson, Phys.Rev. B 22, 2393 (1973)



Figura 2.16: Curva de dispersão de fônons para Cu nas direções de simetria. Dados experimentais obtidos de G. Nilson e S. Rolandson, Phys.Rev. B 22, 2393 (1973)

2.8 Outros modelos de EAM

Existe uma grande variedade de modelos de EAM que em geral diferem no modelo de função de par ϕ , na função da densidade eletrônica F e no conjunto de grandezas ajustadas. Vamos mostrar mais alguns modelos de EAM que foram usados por nós no desenvolvimento de nossos trabalhos.

No modelo proposto por Zhou [82] a função de par é tomada como sendo:

$$\phi(r) = \frac{Aexp[-\alpha(r/r_e - 1)]}{1 + (r/r_e - \kappa)^{20}} - \frac{Bexp[-\beta(r/r_e - 1)]}{1 + (r/r_e - \lambda)^{20}},$$
(2.42)

onde r_e é a distância de primeiros vizinhos no equilíbrio, $A, B \alpha \in \beta$ são 4 parâmetros ajustáveis, $\kappa \in \lambda$ são dois parâmetros relacionados ao raio de corte. A função de densidade eletrônica é tomada com a mesma forma do termo atrativo da função de par com o mesmo valor de β e λ . A densidade fica:

$$f(r) = f_e \frac{Bexp[-\beta(r/r_e - 1)]}{1 + (r/r_e - \lambda)^{20}}.$$
(2.43)

A mudança principal vem na função da densidade eletrônica F. Zhou e colaboradores utilizaram um conjunto de 3 equações para F que trabalham em diferentes intervalos de densidade eletrônica. São exigidas que estas equações sejam continuamente diferenciáveis nos limites dos intervalos. Estas equações são:

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^{3} F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1\right)^i,$$
(2.44)

com $\rho < \rho_n$, sendo $\rho_n = 0.85 \rho_e.~F_{ni},~F_i$
e F_e são parâmetros a serem ajustados

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^{3} F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1\right)^i,$$
(2.45)

 $\operatorname{com} \rho_n \leq \rho < \rho_0 \text{ sendo } \rho_0 = 1.15 \rho_e.$

$$F(\rho) = F_e \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\eta} \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\eta}, \qquad (2.46)$$

com $\rho_0 \leq \rho$. Com esse arranjo são parametrizados 16 metais. Os parâmetros são ajustados para reproduzirem as propriedades básicas no *bulk* tais como constante de rede, constantes elásticas, módulo volumétrico, energia de formação de vacância e energia de coesão.

Um modelo semelhante foi proposto por Bin [83] e colaboradores. No entanto Bin Shan ajustou um grande número de dados oriundos de cálculos de primeiros princípios para Pd e Au, o que tornou o potencial mais preciso. Veremos no capítulo seguinte que a energia de *stacking faults* prevista em Pd para este potencial é mais bem descrita que grande parte dos potenciais EAM.

Mais recentemente um novo modelo de EAM foi proposto por G. Wu e colaboradores [77]. Potenciais EAM tem grande dificuldade na modelagem onde a densidade eletrônica sofre grande variações, quando o gradiente da densidade torna-se grande, erros fundamentais surgem. A razão disso vem da própria física embutida no EAM que considera apenas a aproximação de densidade uniforme. A proposta dos pesquisadores foi então corrigir o *embedded-atom method* introduzindo correções de gradiente ao funcional da densidade adicionando termos de energia de troca e correlação e energia cinética. Motivados por correções vindas de aproximações de gradiente generalizado foi possível corrigir o modelo para trabalhar com densidade eletrônica não homogênea de *background*. Este procedimento torna o modelo mais preciso e melhora significativamente a transferibilidade. Os autores do trabalho aplicaram a metodologia ao Alumínio, houve uma grande melhoria na frequência de fônons e na descrição da energia de *stacking faults* generalizados sem que estas grandezas fossem incluídas na parametrização.

Capítulo 3 Dinâmica Molecular Aplicada a Filmes Finos

3.1 Uma visão geral sobre tipos de crescimento.

A física de superfícies é uma área que tem recebido muita atenção nos últimos anos por sua grande aplicabilidade em tecnologia. As aplicações vão desde revestimentos óticos, proteção contra corrosão, até dispositivos baseados em multicamadas magnéticas. Uma das principais descobertas da atualidade é a magnetorresistência gigante [84] que tem como base estrutural os filmes finos, alternando camadas ferromagnéticas e não magnéticas. Há também uma forte aplicação de filmes finos no processo de fabricação de pontos quânticos [85]. Os pontos quânticos podem ser sintetizados durante o processo de deposição de átomos sobre uma superfície, como, por exemplo, Ge depositado sobre Si(100) onde ocorre a nucleação de ilhas formando os pontos quânticos. Um esforço considerável tem sido feito para controlar a organização, densidade e tamanho das ilhas durante o processo de crescimento. A habilidade de controlar estas estruturas pode fornecer técnicas de fabricação de dispositivos na indústria microeletrônica.

O mecanismo de crescimento de filmes finos tem sido largamente estudado em muitos trabalhos [86–88]. Três modelos de crescimento epitaxial são, em geral, considerados: (i) um crescimento camada por camada *layer-by-layer* também conhecido como (*Frank-Van der Merwer*) (FM), (ii) camada mais ilhas *layer-plus-island* conhecido por (*Stranski-Krastanov*) (SK), (iii) e crescimento de apenas de ilhas conhecido como *Volmer-Weber* (VW). No modo *layer-by-layer* os átomos se depositam preferencialmente nos sítios da superfície resultando em uma superfície atômica com baixa rugosidade ("lisa") formando camadas. No modo *Volmer-Weber* temos o crescimento através de ilhas, e no modo *layer-plus-island* temos um crescimento inicial no modo *layer-by-layer* e depois ocorre o crescimento de ilhas, configurando um modo intermediário entre o VW e FM. A Fig. 3.1 ilustra os modos de crescimento.

Diversos fatores podem influenciar o modo de crescimento levando a um dos casos citados



Figura 3.1: Modos de crescimento epitaxial. (a) formação de ilhas (Volmer Weber). (b) crescimento por camadas (Frank-Van der Merwer). (c) crescimento por camadas e ilhas, SK (layer-plus-island). *http* : //en.wikipedia.org/wiki/Stranski – Krastanov_arowth.

acima. Por exemplo: Temperatura de deposição, taxa de deposição, ângulo de deposição, energia livre de superfície, e a diferença entre os parâmetros de rede do substrato e do filme depositado são fatores que determinam os tipos de crescimento. Entre estes exemplos de grandezas vamos destacar a diferença de parâmetro de rede e a energia de superfície. Ambos tem um efeito notável na morfologia do filme. Quando os átomos depositados relaxam no sítios do substrato, em geral, ficam sujeitos a uma configuração estrutural diferente da mais estável causando *strain* resultante do descasamento entre as redes. Isto contribui para a energia da interface, que é um parâmetro importante para determinar o modo de crescimento. No caso *layer-by-layer*, a interação atômica entre o substrato e o filme é mais forte e mais atrativas que as interações entre os átomos do filme depositado. Neste formalismo, o crescimento *layerby-layer* de um substrato A sobre um substrato B exige que:

$$\Delta \gamma = \gamma_A + \gamma_i - \gamma_B \le 0, \tag{3.1}$$

onde γ_A e γ_B são as energias livres de superfícies de A e B, respectivamente, e γ_i a energia livre da interface, que por sua vez depende do *strain* e da força de interação na interface entre as espécies químicas A e B. A equação 3.1 indica que quando a energia de superfície do filme depositado mais a energia da interface é menor que a energia de superfície do substrato, teremos uma condição necessária para o crescimento *layer-by-layer*. Note que se a energia do substrato aumenta este tipo de crescimento é facilitado. Porém, com o aumento do número de camadas depositadas, é esperado um crescimento da energia de interface (γ_i) de tal forma que, em alguma espessura, $\gamma_A + \gamma_i$ excederá γ_B e o modo de crescimento passa de *layerby-layer* para *layer-plus-island*, ou seja, ocorre a nucleação de ilhas após algumas camadas depositadas (após uma espessura crítica). O crescimento *Volmer-Weber* funciona de maneira oposta ao layer-by-layer. Pode ocorrer que a equação 3.1 nunca seja satisfeita em razão de γ_A ser maior que γ_B , sempre levando a nucleação de ilhas desde o início da deposição causando desde o início ao (crescimento Volmer-Weber). É mais comum que o crescimento VW ocorra em metais depositados sobre isolantes. O crescimento layer-by-layer pode ser encontrado em alguns sistemas metálicos como veremos em mais detalhes adiante. Já o modo com formação de camadas e ilhas é mais comum na natureza podendo ser encontrado em metal sobre metal, metal sobre semicondutor, gás sobre metal e outros.

Um estudo específico que chama atenção quanto aos efeitos que o descasamento da rede pode causar será apresentado a seguir.

3.1.1 O crescimento *layer-by-layer* e a transformação de Bain.

Em 1924 Bain [67] sugeriu que cristais fcc poderiam ser transformados continuamente em cristais bcc. Uma maneira de ver esta transformação proposta por Bain passa pela ideia que estas redes (fcc ou bcc) podem ser descritas através de células unitárias bct (body-centeredtetragonal) com constantes de rede a e b (a = b) e diferentes valores da razão c/a. Para uma rede bcc temos c/a = 1, e para estruturas fcc $c/a = \sqrt{2}$. Para que haja a transformação de Bain (uma rede fcc transformar-se continuamente em uma rede bcc) é necessário que a rede fcc sofra uma expansão biaxial nas direções [100] e [010] e simultaneamente tenha redução na direção [001]. Esta expansão no parâmetro $a \in b$ devem ser aproximadamente 12%. Uma maneira de conseguir esta expansão ou strain necessário para obter a transformação de fcc para bcc é crescer filmes finos sobre substratos com parâmetro de rede aproximadamente 12% maior que o parâmetro de rede do filme. Neste caso, o substrato pode agir como um molde, fazendo com que a estrutura cristalina do filme depositado cresça camada por camada com parâmetro de rede modificado. O mecanismo de transformação pode ser entendido por meio da Fig. 3.2. A estrutura fcc com base formada por átomos 1-4 é expandida na direção [100] e [010] com simultânea compressão na direção [001]. Tal mudança leva a formação de uma rede bcc. Note que os eixos cristalográficos da fase bcc não coincidem com os da fase fcc.

Como exemplo podemos citar os casos de cobre depositado sobre ouro (Cu/Au(100)) ou cobre sobre prata (Cu/Ag(100)). Estes sistemas possuem descasamentos muito próximos ao proposto por Bain. Note que no caso Cu/Au(100) temos; a = 3.615 Å para cobre e 4.08 Å para ouro, sendo 12.8 % o descasamento entre as redes. Para o caso Cu/Ag(100), a=4.09 Å para prata, tendo aproximadamente o mesmo descasamento que o caso Cu/Au(100). Nestes



Figura 3.2: Representação esquemática da transformação proposta por Bain. Uma rede fcc sujeita a uma expansão biaxial de a e b transformando-se em uma rede bcc. Z. S. Pereira and E. Z. da Silva, Physical Review B, **79**, 115404 (2009).

casos, foi relatado experimentalmente que há crescimento de uma fase bcc durante a deposição das primeiras camadas de cobre tanto para Cu/Au(100) como para Cu/Ag(100) [65, 66]. Os experimentos foram realizados a 300 K. Ao depositarem Cu sobre Au ou Ag(100) o sistema cresce em uma estrutura cristalina diferente (bcc) de acordo com a previsão de Bain. No entanto, tal fase cresce sob estresse com energia um pouco acima da fase metaestável para a estrutura bcc. Dessa forma, é esperado que este tipo de crescimento se mantenha apenas até uma espessura crítica como previsto pela equação 3.1. Após um certo número de camadas depositadas, o sistema relaxa o estresse armazenado retomando o padrão de crescimento fcc. Porém, a relaxação da energia gera em muitos casos a formação de padrões de deformação em todo o filme. Na experiência realizada por Ocko e colaboradores, quando átomos de cobre são depositados sobre um substrato de Au(001), cobre cresceu na fase bcc até 11 ML (monolayers) após este número crítico de camadas o filme fino passa continuamente de bcc para fcc relaxando o estresse em todo o filme e causando deformações no filme depositado chegando até ao substrato. A Fig. 3.3 mostra a imagem STM in situ após 11 ML de cobre depositadas sobre Au. É possível observar um padrão de deformação ondulado na superfície gerando uma figura que lembra stripes. Os pesquisadores mediram a largura entre estes stripes em 59Å. Similar experimentos foram realizados por Pfeifer para o caso de Cobre sobre Ag [66]. Foi verificado experimentalmente que cobre sobre Ag(001) cresce na fase bcc até uma espessura crítica de 10 ML e após 10 ML surgem stripes com separação entre 57 e 61 A. E importante salientar que a largura destes stripes aumentam com o crescente número de camadas depositadas, a formação de stripes na camada mais externas não foram mais observadas após 20 ML depositadas em ambos os casos, Cu/(001)Au ou Cu/(001)Ag.

Um modelo que explica este padrão ondulado pode ser visto na Fig. 3.4. A fase bcc do filme com direção [110] está ligada a direção [100] sem deslocamentos de planos. Neste



Figura 3.3: Imagem STM *in situ* exibindo a superfície de Cobre sobre Au(001) após a deposição de 11 ML. B. M. Ocko, I. K. Robinson, M. Weinert, R. J. Randler, and D. M. Kolb, Phys. Rev. Lett. **83**, 780 (1999).

88888	89888	8888	88888	82888	8888	

Figura 3.4: Modelo esquemático da modulação do filme sem deslocamentos planares. As linhas vermelhas indicam as bordas de uma determinada região ortorrômbica com outra e a junção com os planos 110. M.A. Pfeifer, O. Robacha, B.M. Ockob, I.K. Robinson, Physica B **357**, 152 (2005).

modelo, tanto na horizontal como na vertical são mantidas distorções de 0.5Å gerando fases ortorrômbicas ao longo do filme.

Uma outra possibilidade seria o crescimento *layer-by-layer* de metais fcc com pequeno descasamento. Contudo, este tipo de deposição não gera transformações de fase completas de fcc para bcc, mas é suficiente para causar defeitos e deformações na rede podendo levar a formação de fases bct em partes do filme. Nestes casos, em geral, a tendência é ocorrer um limitado número de defeitos planares (deslocamentos) no filme depositado. Como o substrato funciona similar a um molde para o filme, este mecanismo causa *strain*, elevando o estresse e a energia elástica do filme. Os deslocamento de planos cristalinos ou outros defeitos são os mecanismos responsáveis pela redução da energia elástica do filme, levando a formação de estruturas mais estáveis. Em ambos os casos de descasamento, a relaxação do estresse gera defeitos ou padrões de deformações como os observados na deposição de Cu sobre Au citada anteriormente. Este padrões podem ser descritos matematicamente.

Como mencionamos, o descasamento entre as redes não constitui o único fator que determina o tipo de crescimento ou as deformações que podem ocorrer no filme após alcançar a espessura crítica. A temperatura também tem forte influência na espessura crítica e na



Figura 3.5: Os *Stripes* de Pd sobre W(110) com o crescimento da temperatura. A direção dos *stripes* está ao longo da direção $[1\overline{10}]$. A imagem tem $1\mu m^2$. T. O. Mentes, A. Locatelli, L. Abelle, and E. Bauer, Phys. Rev. Lett. **101**, 085701 (2008).

periodicidade dos stripes. Além disso, existe uma temperatura de transição onde os stripes desaparecem. Um interessante exemplo encontra-se na deposição de Pd sobre W(110). Mentes e colaboradores [89] observaram usando low-energy electron microscopy (LEEM) um padrão de stripes na deposição de Pd/W(110). Estes stripes são fortemente reduzidos após a temperatura de 1100 K e desaparecem em aproximadamente 1170 K. A Fig. 3.5 mostra esta dependência com a temperatura.

Neste raciocínio, Figuera e colaboradores [90] também cresceram Au sobre W(110) e mostraram que a amplitude de fase dos *stripes* decresce com o aumento da temperatura e zera na temperatura de transição de ordem-desordem (*order-disorder transition*) (ODT). A Fig. 3.5 mostra uma sequência de imagens feitas usando LEEM tomada em um número constante de camadas depositadas variando a temperatura.



Figura 3.6: (a-f) Sequência de imagens feitas através de LEEM para Au sobre W(110) mudando a temperatura. As imagens possuem $4\mu m$ de largura. J. de la Figuera, F. Léonard, N. C. Bartelt, R. Stumpf, and K. F. McCarty, Phys. Rev. Lett. **100**, 186102 (2008).

3.2 Aplicando dinâmica molecular a deposição de Cu sobre Ag(100) e Cu sobre Au(100).

Nós realizamos simulações de dinâmica molecular com potenciais EAM (descritos no capítulo 2) e pudemos verificar de maneira clara os resultados obtidos por Ocko e Pfeifer em prévios experimentos de deposição de cobre sobre ouro e cobre sobre prata [65,66]. Nós pudemos analisar com detalhes o mecanismo de crescimento e transformação que o filme de cobre passa ao ser depositado nas superfícies de prata ou ouro. Além disso, nosso estudo teórico possibilitou ver como estas transformações de fase se modificam com a variação da temperatura, estudo não relatado anteriormente. Também foi possível através do cálculo do produto espessura-estresse estudar a evolução do *stress* por camada durante a deposição, algo também não relatado nos trabalhos experimentais de Ocko e Pfeifer.

Nesta simulação é criada uma rede fcc com dimensões $13.9 \times 13.9 \times 2.45 \ nm^3$ tendo 26.624 pontos representando átomos. Esta rede simula o substrato de ouro ou prata. Cada ponto da rede é modelado por interações de acordo com o potencial EAM. A dinâmica desta rede é feita através do algoritmo de Verlet [19,20] integrando as equações classicamente no ensemble canônico com passos de 1 fs. A temperatura é posta usando termostato de Nosé-Hoover (ver apêndice E). As faces laterias da caixa de simulação são mantidas sob condições periódicas de contorno e a direção de crescimento é mantida livre, exceto para a 3 últimas camadas inferiores que são mantidas fixas por não terem suas equações de movimento integradas.

Os átomos são depositados randomicamente sobre o substrato com taxa equivalente a 1 camada (1 ML) a cada 102.5 ps. Inicialmente nós verificamos que os átomos de cobre cresceram em uma fase bcc ao invés de fcc, de acordo com o relato experimental. As análises foram feitas em diversos números de camadas depositadas e variando a temperatura. A estruturas foram identificadas através de um método baseado na distribuição angular proposto por Alckland e Jones [68] (ver apêndice A). Este método possibilita a identificação do ambiente local da rede em que cada átomo encontra-se, marcando-o como fcc, bcc, hcp ou mesmo desconhecido, caso a estrutura não seja identificada pelo método. A Fig. 3.7 mostra o filme de cobre depositado sobre o substrato de prata, o método utilizado mostrou que o filme está na fase bcc dependendo da temperatura e do número de camadas depositadas.

Nós verificamos que em 300 K, no caso Cu/Au(100), após a deposição de 11 ML (monocamadas) o estresse armazenado é liberado no caso Cu/Ag(100) entre 9 e 10 ML . Isto pode ser visto através do cálculo do produto espessura-estresse mostrado na Fig. 3.8 para o caso Cu sobre Au. O estresse cai rapidamente entre 11 e 12 ML depositadas causando deformações



Figura 3.7: Transformação estrutural de cobre sobre prata para um filme com 15 ML depositadas em 360 K. Os átomos coloridos em azul representam fase bcc, verde indicam faze fcc, branco representa hcp e cinza são estruturas não identificadas pelo método. Z. S. Pereira and E. Z. da Silva, Physical Review B, **79**, 115404 (2009).

no filme. Isto gera deformações que puderam ser verificadas tanto no filme de cobre (mais intensa) como no substrato de ouro ou prata (menos intensa). Como resultado de tal deformação, ocorreu no filme fino um padrão de *stripes* mostrados na Fig. 3.9. A largura destes *stripes* foram calculadas e obtivemos um excelente acordo com os resultados experimentais. A largura dos *stripes*, em 300 K, medida logo após a deposição da camada crítica foram 57 e 61 Å para Cu/Ag(100) e Cu/Au(100), respectivamente.



Figura 3.8: Evolução do tensor de estresse. Cálculo do produto espessura-estresse por camada. Z. S. Pereira and E. Z. da Silva, Physical Review B, **79**, 115404 (2009).

As direções [100] e [010] da rede bcc sobre o substrato foram giradas de 45° conforme ilustrado na Fig. 3.2. Isso leva ao entendimento das direções do *stripes* mostrados na Fig. 3.9. Nós pudemos mostrar que a fase de crescimento tem forte dependência da temperatura. Assim, um filme de cobre com 13 camadas depositadas sobre um substrato de prata pode ser quase completamente bcc em 400 K, porém se sua temperatura for reduzida a 300 K a fase bcc é fortemente perdida gerando muitos defeitos no filme. Além disso, a distância entre os *stripes* pode ser alargada ou reduzida dependendo da temperatura. A Fig. 3.10 mostra a dependência da fase bcc em termos da temperatura. Com 15 ML em 360 K quase todo filme depositado está nucleado bcc (96.29%), mas se reduzirmos a temperatura para 350 K há uma queda na nucleação bcc que passa de 96.29% para 56.54%. É importante notar que quando comparamos o decrescimento da fase bcc mostrado na Fig. 3.10 com o número de camadas em uma dada temperatura de transição, a queda na quantidade de átomos identificados como bcc é mais acentuada com o aumento no número de camadas depositadas. Veja que com 11 ML em 200 K a nucleação bcc é de quase 70%, porém com 15 ML depositadas apenas 35%. Isso mostra que com 11 ML ainda existe forte influência do substrato e a tensão biaxial se mantém por quase todo filme, diferente de quando são depositados um número grande de camadas (15-20 ML).



Figura 3.9: (a) filme de cobre com 11.5 ML em 300 K. Para a visualização foi usado um plano de corte com normal [110]. A região A representa uma região de alto *strain* normal compressivo e B representa baixo *strain* normal compressivo. Cinza escuro e cinza claro são as cores utilizadas para representarem os átomos de Cu e Ag, respectivamente. (b) e (c) As imagens mostram a primeira monocamada de cobre sobre prata (as camadas acimas foram feitas invisíveis). Após a deposição da nona camada o filme inicia a formação de *stripes*. Z. S. Pereira and E. Z. da Silva, Physical Review B, **79**, 115404 (2009).



Figura 3.10: Porcentagem de átomos nucleados bcc como função da temperatura após deposição de 11, 13, 15, 18 ML. O gráfico inserido apresenta a temperatura de transição de bcc para bct aproximadamente linear com a espessura. Z. S. Pereira and E. Z. da Silva, Physical Review B, **79**, 115404 (2009).
Nós mostramos que nosso modelo teórico proporcionou resultados que estão em bom acordo com experimentos. Além disso, nós pudemos ampliar o entendimento através do cálculo do estresse e fizemos uma quantificação da fase bcc como função da temperatura e espessura do filme. Nós usamos técnica semelhante para estudar Pd sobre Au (100). Neste caso o descasamento das redes tem diferenças de aproximadamente 4.8%. Isso levou a efeitos bem diferentes. Tal estudo será apresentado na próxima secção.

3.3 Aplicando dinâmica molecular a deposição de Pd sobre Au(100)

Pd tem sido um metal intensivamente estudado devido suas propriedades catalíticas [95]. Embora Pd seja um material paramagnético em sua fase estável fcc, muitos estudos experimentais tem mostrado fortes evidências de formação de momento ferromagnético em nanopartículas de Pd [96–100]. Este comportamento de Pd também tem sido verificado em trabalhos teóricos envolvendo pequenos aglomerados de átomos de Pd [101–103]. Tal comportamento magnético é atribuído a expansão de volume, mudanças na simetria do cristal ou defeitos na rede fcc, como falha de empilhamento textitstacking faults e twin boudaries. Defeitos do tipo falha de empilhamento quebram a simetria cúbica e deslocam os planos (111) formando estruturas hcp (hexagonal-closed-packed). Estes defeitos são comuns durante processos de crescimento porque eles precisam de pouca energia para ocorrerem, e portanto, em muitos casos, é difícil evitar sua formação destes defeitos durante o processo de crescimento. Vimos anteriormente que o descasamento da rede entre o filme depositado e o substrato pode gerar padrões de deformação ao longo do filme. Todos estes possíveis efeitos vislumbram aplicações em nanociência e nos motivou a estudar filmes finos de Pd depositados sobre Au(100)que poderiam ter comportamento semelhante ao caso Cu sobre Au visto na secção anterior, porém, no caso Pd sobre Au, o descasamento é muito menor (aproximadamente 4.8%) o que não leva a uma transformação de fase, ao invés disso, observamos a formação de muitos defeitos obedecendo um padrão.

O modo de crescimento é fundamental para construirmos um modelo que se adeque ao experimento. Liu e Barder relataram em experimentos baseados em LEED (*low-energy electron diffraction*) que Pd sobre Au pode crescer *layer-by-layer* em 300 K [104]. Em nossa simulação, Pd cresceu *layer-by-layer* sob estresse com expansão biaxial dos parâmetros *a* e *b* de aproximadamente 4.8%. Após uma espessura crítica, a estrutura de Pd relaxou surgindo defeitos do tipo *stacking faults* nos planos (111) do cristal. Nós empregamos dois métodos distintos para analisar as estruturas que foram formadas durante a deposição. O primeiro deles, o método de Ackland-Jones (ver apêndice A), foi utilizado para identificar as estruturas da mesma maneira que no caso Cu sobre Au ou Ag(100). O segundo método, a medida do parâmetro de centrosimetria (ver apêndice B), também foi utilizada como complementação para determinar os tipos de defeitos encontrados neste processo. O parâmetro de centro-simetria (\mathbf{c}) mede a quebra de simetria da estrutura de um cristal. Defeitos quebram a simetria de um cristal e podem ter uma regra matemática bem definida possibilitando uma quantificação desta quebra de simetria [54,55,105]. Para um perfeito *stacking fault* o valor de \mathbf{c} é igual a 0.0416 [54]. Para um cristal fcc perfeito $\mathbf{c}=0$ e mesmo em altas temperaturas não deve exceder 0.01. Portanto, é possível distinguir entre *stacking faults* e um ruído térmico.

Nós apresentaremos esta simulação da seguinte forma: Na subsecção 3.3.1 nós discutiremos o potencial e o procedimento computacional empregado na modelagem da deposição. Na subsecção 3.3.2 nós apresentaremos os resultados obtidos quando usamos o método de Ackland-Jones para determinar as estruturas obtidas no filme fino de Pd como fcc, bcc, hcp ou desconhecido. Ainda na subsecção 3.3.1 apresentaremos os resultados obtidos quando calculamos o espaçamento entre as monocamadas do filme de Pd e o cálculo do número de coordenação. Na subsecção 3.3.2 nós analisaremos as estruturas do ponto de vista do parâmetro de simetria. Na subsecção 3.3.3 nós estudaremos a evolução do tensor de estresse durante o crescimento. E por fim, na subsecção 3.3.4 apresentaremos nossas conclusões.

3.3.1 Potencial e procedimento computacional

Nós utilizamos dinâmica molecular com potenciais do tipo EAM usando o código LAMMPS para modelar a deposição de Pd sobre Au. Foram usados 3 diferentes tipos de EAM. (i) O modelo EAM proposto por Foiles [23] que ajusta a constante de rede, energia de coesão, constantes elásticas e calor de solução da liga binária Pd-Au. (ii) O potencial proposto por Zhou [82] que possui uma forma analítica para a função densidade e também ajusta vários dados experimentais. (ii) A parametrização proposta por Shan e colaboradores que é uma modificação do potencial proposto por Zhou incluindo vários dados anteriormente calculados por métodos de primeiros princípios [83]. Estes potenciais foram discutidos no capítulo 2.

Nesta simulação nós discutiremos um importante processo associado com a relaxação do estresse após a deposição de um número crítico de camadas. Desde que nós verificamos a formação de defeitos do tipo *stacking faults*, nós julgamos importante o cálculo a anergia de *stacking faults* para Pd (γ_{sf}) prevista por cada potencial usado nesta modelagem. Melhor que simplesmente calcular a energia de *stacking faults*, nós calculamos a curva generalizada

de stacking faults (planar fault energy) (GPF) que fornece um melhor entendimento do custo energético para a formação desses defeitos que simplesmente a energia do defeito já formado. Na Fig 3.11 nós mostramos a curva GPF calculada a partir dos 3 diferentes potenciais citados anteriormente. Esta curva mostra o custo energético para "deslizar" um plano (111) na direção $[11\overline{2}]$. γ_{us} é o mais baixo valor a ser superado para que ocorra a formação de um defeito de falha de empilhamento com energia γ_{sf} . Os valores calculados para γ_{sf} foram 85 mJ/m^2 para o potencial proposto por Shan, $\gamma_{sf} = 55 \ mJ/m^2$ para o potencial de Zhou e $\gamma_{sf} = 51$ mJ/m^2 para potencial de Foiles, enquanto que o valor experimental é 130 mJ/m^2 [106]. A energia de stacking fault instável γ_{us} foi calculada em 218 mJ/m^2 , 187 mJ/m^2 , 162 mJ/m^2 para os potenciais de Shan, Zhou e Foiles, respectivamente. A razão $\gamma_{sf}/\gamma_{us} = 0,39$ para o potencial de Shan mostra uma melhor estabilidade desses defeitos planares. Além disso, um completo deslocamento na direção [110] foi calculado em 646 mJ/m^2 . Portanto até mesmo se um deslocamento na direção [110] for separado em dois parciais deslocamentos teríamos uma considerável energia e por esta razão eles não são observados. Desde que obtivemos resultados em melhor acordo com as medidas experimentais para Pd usando o potencial proposto por Shan. Nós apresentaremos os resultados obtidos usando este modelo. No entanto, nossos cálculos mostraram acordo qualitativo mesmo quando utilizamos os outros modelos.



Figura 3.11: Curva de energia por unidade de área para falha de empilhamento generalizada (generalized planar fault (GPF)) para deslizamento de planos (111) na direção [11 $\overline{2}$]. γ_{sf} é a energia por unidade de área de uma falha de empilhamento instável e γ_{us} representa a energia para a falha de empilhamento estável. Z. S. Pereira and E. Z. da Silva, Physical Review B, **81**, 195417 (2010).

Nós depositamos Pd sobre Au semelhante ao caso Cu sobre Au ou Ag. Inicialmente foi construída uma rede fcc representando o substrato de Au com dimensões $13.4 \times 13.4 \times 6.1 \ nm^3$.

O substrato é modelado no emsemble canônico sendo sua temperatura 300 K de acordo com o termostato de Nosé-Hoover [25]. Tal substrato foi relaxado por 300 ps de modo que as equações do movimento são obtidas usando o algoritomo de velocidade de Verlet [19, 20]. O substrato é formado por 31 camadas, após a relaxação do substrato, nós depositamos randomicamente átomos de Pd na superfície de Au(100) tal que, em média, uma monocamada foi depositada a cada 200 ps e depois relaxada por mais 200 ps para o cálculo do estresse. Nós utilizamos condições periódicas de contorno nas faces laterias da caixa de simulação, porém a direção de crescimento foi mantida livre, exceto para a base do substrato onde 3 camadas foram mantidas congeladas (as equações de movimento não foram integradas). O tempo total de simulação foi de 6.3 ns usando passos de 1 fs.

Todos os resultados foram obtidos na temperatura de 300 K. Para mostrar que as estruturas obtidas são robustas em um largo intervalo de temperatura, após a deposição, a temperatura foi gradualmente elevada de 300 a 600 K em 300 ps. Então foi mantida em 600 K por 200 ps e depois reduzida a 100 K em 500 ps. Este tipo de procedimento é chamado *annealing* e serve para encontrar estruturas em um mínimo de energia. As estruturas observadas neste intervalo de temperatura foram essencialmente as mesmas das estudas em 300 K.

3.3.2 Resultados e discussões para análise das estruturas (parte I)

As estruturas cristalinas obtidas foram analisadas usando o método de Ackland-Jones [68] (ver apêndice A). Este método está baseado na identificação das estruturas por meio de um algoritmo heurístico. A ideia se baseia em comparar a distribuição angular e radial de uma rede perfeita ou redes com pequenas distorções a rede em questão. Cada rede tem uma distribuição angular característica e cada átomo da rede está em volta de um ambiente que pode ser determinado por analise da distribuição angular e radial. Baseado neste princípio cada átomo pode ser marcado com estando em um ambiente fcc, bcc, ou hcp ou até mesmo outros tipos de rede. Certamente há partículas que não se encaixam em nenhuma destas situações então o método as marca como "desconhecida", como, por exemplo, os átomos de uma superfície.

Os resultados obtidos para a análise da estrutura são mostrados na Fig 3.12. Até 8 ML a estrutura cresce fcc sem defeitos. Embora estas estruturas sejam fcc, veremos na subsecção 3.3.4 que a análise do tensor de estresse mostra que estas estruturas estão estressadas e, portanto, nós temos uma rede fcc instável. Acima de 8 ML depositadas, inicia-se um processo de relaxação até que toda estrutura do filme relaxa e defeitos bem definidos aparecem. Este



Figura 3.12: Análise das estruturas de Pd/Au(100) feita pelo método de Ackland-Jones, parte I. Evolução do tensor de estresse. Verde indica átomos em um ambiente fcc, vermelho representa átomos marcados em ambiente hcp, azul representa estrutura bcc e cinza são átomos onde o método não pôde identificar o ambiente estrutural. Somente parte do substrato é mostrado na direção [100]. Z. S. Pereira and E. Z. da Silva, Physical Review B, **81**, 195417 (2010).

defeitos planares ocorrem nos planos (111) e são identificados como tendo uma estrutura hcp. A Fig. 3.13 mostra cortes na direção [100] em diferentes profundidades após o crescimento de 15 ML. Isto mostrou um padrão desses defeitos em toda a estrutura do filme de Pd.



Figura 3.13: Análise das estruturas de Pd/Au(100) feita pelo método de Ackland-Jones, parte II. Análise feita após 15 ML depositadas. Foram tomados alguns corte na direção [100]. (a) 10 ML, (b) 6 ML, e (c) 3 ML. As cores tem mesmo significado que as apresentadas na Fig. 3.12. Z. S. Pereira and E. Z. da Silva, Physical Review B, **81**, 195417 (2010).

Nós também analisamos o espaçamento médio entre as monocamadas na direção de crescimento e encontramos 1.8 Å, menor que 1.94 para a rede de Pd estável. Para pequenas deformações o strain de compressão normal (Δ) é dado por $\Delta = (d_{film} - d_{bulk})/(d_{film})$ [107], onde d_{film} e d_{bulk} são as distâncias entre as monocamadas do filme de Pd e de Pd volumétrico, respectivamente. Para o filme de Pd $\Delta = -8\%$.

Nós também calculamos o número de coordenação e obtemos 12, exceto na superfície, mesmo na região de interface e nas regiões onde ocorreram defeitos, o número de coordenação obtido foi 12 indicando uma rede fcc ou hcp como é esperado para estas redes. para realizar estes cálculos nós utilizamos um raio de corte de 3.1 \mathring{A} para Pd-Pd e 3.25 \mathring{A} para Pd-Au e Au-Au.

3.3.3 Resultados e discussões para análise das estruturas (parte II)

Anteriormente nós mostramos os resultados obtidos pelo método de Ackland-Jones. Nós também utilizamos um outro metodo, baseado em um diferente princípio, para analisar as estruturas do filme. O parâmetro de centro simetria (apêndice B). Os resultados obtidos com o centro simetria é mostrado na Fig. 3.14. O cálculo foi feito para todo o sistema [Pd-Au(100)]. Somente átomos com $0.02 < \mathbf{c} < 0.20$ são mostrados. As superfícies mostradas se sobrepõem a uma superfície com vetor normal a direção [111] ou ortogonal (simétrica). A maioria dos átomos exibiram $0.04 < \mathbf{c} < 0.08$ em bom acordo com valores esperados para stacking faults. Todos os outros átomos, exceto, átomos da superfície topo do filme de Pd ou base do substrato de Au, apresentaram $\mathbf{c} < 0.02$ em bom acordo com esperado para estruturas fcc. Como nós temos visto na Fig. 3.14, embora nós tenhamos aplicado diferentes métodos (com diferentes princípios) para analisar as estruturas, ambos, cálculo de \mathbf{c} ou o método de Ackland-Jones estão em acordo com o tipo de defeito e a localização deste defeitos no filme.



Figura 3.14: Cálculo do parâmetro de centro simetria **c** para Pd sobre Au(100) mostrado através de um mapa de cores. Quase todos os átomos apresentam **c** no intervalo de 0.04 < c < 0.08. Z. S. Pereira and E. Z. da Silva, Physical Review B, **81**, 195417 (2010).

3.3.4 Resultados e discussões para análise do estresse

Um outro modo de analisar o crescimento é por meio da evolução do tensor de estresse, ou, mais adequadamente, por meio do produto espessura-stress. Enquanto os resultados anteriores foram discutidos com relação a natureza das estruturas, agora nós apresentaremos razões energéticas que explicam como se deu a relaxação do estresse. A evolução do tensor de estresse dá informações quantitativas sobre o tipo de crescimento, e com este cálculo claramente podemos discriminar entre estresse de compressão e estresse de tensão e portanto, é uma ferramenta para quantitativamente entender o processo que ocorre no filme. Os cálculos mostraram uma mudança na curva do produto espessura-estresse, marcando mudança da rede fcc estressada para um rede fcc mais relaxada porém com a presença de defeitos do tipo *stacking faults* como indicado pelos métodos de análise de estrutura anteriormente discutidos.



Figura 3.15: Evolução do tensor de estresse para Pd sobre Au(100). Cálculo do produto espessura-estresse em função do número de camadas depositadas. Z. S. Pereira and E. Z. da Silva, Physical Review B, **81**, 195417 (2010).

A Fig. 3.15 mostra o produto espessura estresse contra o número de monocamadas depositadas. Cada ponto representa o cálculo do produto espessura-estresse realizado fazendo a média de 40.000 medidas em 40 ps após 160 ps de relaxação por camada. O gráfico mostra que a inclinação da curva $\sigma.h$ é positiva, indicando estresse de tensão. A medida que o filme é crescido o produto espessura-estresse aumenta, porém, em um dado ponto (entre 8 e 9 ML), a curva tem uma mudança de inclinação para valores mais baixos, mostrando uma relaxação da energia elástica armazenada no filme através dos defeitos anteriormente apresentados. O cálculo do incremento do estresse por camada é aproximadamente linear, porém troca de inclinação entre 8 e 9 ML passando de $(\Delta\sigma.h)/ML= 2.83$ GPa.Å/ML para $(\Delta\sigma.h)/ML= 1.5$ GPa.Å/ML. Isto mostra que a relaxação da estrutura do filme está em acordo com os métodos prévios que usamos para analisar as estruturas. É possível ver que após 8 ML o filme inicia o processo de relaxação.

Alguns experimentos tem sido realizados com Pd depositados sobre Au, no entanto foram encontrados diferentes relatos sobre o número de monocamadas que Pd pode cresce *layer-bylayer*. Já foi relatado 6, 10 e até 14 ML [108]. Os diferentes relatos podem vir de diferentes técnicas utilizadas no crescimento destes filmes finos. Contudo nenhum destes trabalhos tiveram foco na análise de defeitos planares durante o crescimento do filme.

3.3.5 Conclusões

Nós apresentamos aplicações de dinâmica molecular na deposição de Pd sobre Au(100). Mostramos que o filme de Pd cresce estressado, mas com a deposição da nona camada inicia-se um processo de relaxação gerando defeitos do tipo *stacking faults*. Este defeitos ocorrem em alguns planos (111) do cristal de Pd com um espaçamento característico, promovendo um padrão de defeitos. Este mecanismo foi analisado por 3 métodos independentes e todos deram respostas que puderam ser associadas entre si levando a um melhor entendimento do processo de crescimento de Pd sobre Au(100).

Capítulo 4

Simulações do Processo de Solda Fria em Nanofios Metálicos

Com o crescimento das pesquisas em nanoeletrônica surge a necessidade de técnicas que tornem possível a interconexão entre nanocontatos. É razoável pensar que técnicas de soldagem entre nanocontatos necessitem ser bem entendidas e dominadas para a construção de dispositivos em microeletrônica. Uma maneira de soldar nanofios seria através do processo de fusão com aplicação de calor ou através de alto *stress*, mas estes procedimentos podem alterar as propriedades mecânicas e elétricas dos dispositivos. A solda fria, feita em temperatura ambiente, sem aplicação de alto *stress* ou calor adicional é um meio para driblar estes problemas que envolvem desvios nas propriedades dos nanofios.

Neste capítulo apresentaremos algumas simulações que realizamos para estudar o processo de soldagem fria (em temperatura ambiente) em nanofios metálicos. Inicialmente apresentaremos conceitos sobre nanofios e sua síntese (secção 4.1). O processo de soldagem juntamente com alguns experimentos já realizados serão discutidos na secção (4.2). Depois apresentaremos nossa simulação computacional sobre solda fria e mostraremos como nossos resultados auxiliam no entendimento deste processo.

4.1 Nanofios Metálicos

O nanofios produzidos em laboratório podem variar desde uma cadeia atômica linear (átomos enfileirados) até nanofios com dezenas de nanômetros de diâmetro. Estes nanofios podem ser sintetizados através de técnicas envolvendo equipamentos de microscopia tais como AFM (microscópio de força atômica) e STM (microscópio de tunelamento). Como exemplo de técnicas utilizadas na síntese de nanofio podemos citar o *pin plate* [110], onde a ponta de um microscópio de tunelamento toca a superfície de um filme fino. Após este contato a ponta é retirada formando um nanofio entre os átomos que aderiram a ponta e a superfície do filme. Esta técnica tende a gerar cadeias atômicas lineares. Os nanofios podem também ser sintetizados por aplicações de feixes de elétrons em uma determinada amostra. A ideia é "recortar" um filme fino metálico para obter os nanofios, esta técnica também é utilizada para fazer nanoesculturas [111]. Um outro modo de síntese seria através da nanolitografia, onde a ponta de um microscópio de força atômica é utilizada para riscar a superfície de um material produzindo um molde [112]. Após este molde ser construído, são depositados sobre o risco átomos do metal para sintetizar o nanofio. Uma outra possibilidade para sintetizar nanofios seria através da deposição eletroquímica entre a ponta de um STM e um eletrodo de ouro. Em muitas situações os nanofios podem ser sintetizados por uma combinação de técnicas envolvendo equipamentos de microscopia. Uma possibilidade seria sintetizar nanofios usando um microscópio de transmissão eletrônica de alta resolução (*high-resolution transmission electron microscope*) (HRTEM) equipado com a ponta de um microscópio de tunelamento (STM) [113].

A microeletrônica tem reduzido cada vez mais o tamanho dos componentes internos dos dispositivos, estamos, cada vez mais, chegando próximos ao limite físico para as tecnologias baseadas em silício. Para interconectar estes dispositivos é necessário a utilização de nanocontatos ou nanofios que podem ser obtidos conforme mencionado. Este procedimento de interconexão pode ser pensado de modo semelhante ao que ocorre na escala macroscópica quando um fio precisa ser soldado a outro. No entanto, muitas propriedades físicas (mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas) dos fios na escala nanométrica (nanofios) diferem fortemente das propriedades na escala macroscópica. Para exemplificar estas diferenças tomemos como exemplo o stress de ruptura de fios metálicos. Tal propriedade apresenta um comportamento não intuitivo dependente do diâmetro do fio. O stress de ruptura dos fios metálicos aumenta com a redução do diâmetro, levando a valores de stress de ruptura bem mais elevados (da ordem de 5 a 10 vezes) para nanofios que para microfios (fios metálicos com diâmetro da ordem do micrometro) [109]. Nas palavras de alguns teóricos "quanto menor mais forte" [109], ou seja, quanto mais a escala é reduzida mais a tensão de quebra destes nanofios cresce. Estes processos, na escala nanométrica, não possuem um entendimento trivial e deve ser gasto muito esforço para que seja possível o entendimento.

4.2 O Processo de Soldagem Fria

A soldagem entre metais tem sido utilizada desde a era do Bronze quando o homem começou a usar o cobre e ligas de cobre e estanho [114]. A técnica utilizada para um processo comum de soldagem está baseada na utilização de calor provocando o derretimento das partes que serão conectadas. Um outro processo de soldagem utilizando altas pressões, porém feito em temperatura ambiente, também pode ser aplicado para interconectar metais . Este processo, já conhecido séculos atrás, foi relatado por Bartholomaeus Anglicus (um enciclopedista do século XII) e ficou conhecido como soldagem fria (*cold welding*). Porém, este procedimento de soldagem, utilizando altas pressões pode não ser útil quando aplicado a dispositivos na escala nano. Dessa forma, o procedimento comum de soldagem, seja por aplicar calor, seja por aplicar altas pressões pode descaracterizar o material em questão. Seria então interessante um processo de soldagem que não descaracterizasse as propriedades físicas do material. Tal processo não deve envolver alto *stress* nem aplicações de calor.

Somente nos anos 50, pesquisadores mostraram [118,119] que é possível realizar adesão de metais com aplicações de baixas pressões em temperatura ambiente, porém, estes experimentos exigiram processos de fricção, além de um ambiente de alto vácuo, superfícies dúcteis, planas e extremamente limpas. As técnicas experimentais foram ganhando aperfeiçoamento e, em 1991, um importante trabalho publicado por Ferguson e colaboradores [120] mostrou que filmes finos de ouro puderam ser soldados em temperatura ambiente sob um regime de baixa pressão e em ambiente atmosférico.

No últimos anos, pesquisadores tem conseguido com sucesso juntar (soldar) nanoestruturas tais como nanotubos de carbono, nanopartículas, nanofios metálicos ou semicondutores [115, 116]. Diferentes técnicas podem ser utilizadas tais como, atravessar um corrente elétrica na junção para promover a soldagem, aquecer a junção com um intenso e preciso feixe de *laser* ou elétrons localizados [117] de modo a obter um processo com mais acurácia. Embora, estes métodos certamente possuam aplicabilidade, essas técnicas tem sempre envolvido algum calor local ou relativo alto *stress*, o que podem alterar as propriedades do dispositivo original. Por estas razões, existe um grande interesse no desenvolvimento de novos processos de soldagem que preservem as características originais das nanoestruturas, sem mudanças nas propriedades mecânicas [121]. Portanto, a busca por um processo envolvendo baixo *stress*, sem fricção, e sem calor adicional envolvido no processo de soldagem é, neste sentido, uma possível solução para o desenvolvimento de novos dispositivos.

Mais recentemente (2010), com o avanço das técnicas experimentais, Lu e colaboradores

62

[113] mostraram experimentalmente que nanofios de ouro com diâmetro entre 3 e 10 nm podem ser soldados utilizando baixo *stress* simplesmente pondo-os em contato. Este contato pode ser feito manipulando um nanofio em direção ao outro até a soldagem ser alcançada. Os modos de contatos podem ser: cabeça com cabeça (ponta de um nanofio com a ponta do outro), lado com lado (encostando o lado de um nanofio com o lado do outro) ou lado com cabeça (encostando a ponta de um nanofio na lateral do outro). Lu e colaboradores também relataram que o mesmo processo também foi possível quando utilizaram nanofios de prata. De modo semelhante o processo de soldagem foi bem sucedido para a interconexão de dois diferentes nanofios, um de prata e outro de ouro.



Figura 4.1: O esquema mostra as geometrias de solda para nanofios de ouro com diâmetro menor que 10 nm. (a) representa o esquema cabeça com cabeça e (b) mostra o esquema lado com lado. δ representa a deflexão do nanofio ao solda-lo no modo lado com lado. (c) é a imagem obtida por HRTEM quando um longo nanofio foi manipulado em direção a um curto nanofio. Y. Lu, J. Y. Huang, C. Wang, S. Sun, J. Lou, Nature Nanotechnology **5**, 218 (2010).



Figura 4.2: Experimento de soldagem cabeça com cabeça usando dois nanofios de ouro. O nanofio da direita é aproximado ao da esquerda. (a) mostra os nanofios imediatamente antes de serem soldados. (b) mostra o ponto de solda relaxado após o processo. Y. Lu, J. Y. Huang, C. Wang, S. Sun, J. Lou, Nature Nanotechnology **5**, 218 (2010).

A Fig. 4.1 (a) e (b) ilustram o processo de soldagem cabeça com cabeça e lado com lado, respectivamente. A Fig. 4.1 (c) é uma imagem feita por um microscópio de elétrons

63

de alta resolução (HRTEM) que mostra como o nanofio pode ser manipulado de encontro ao outro nanofio. A Fig 4.2 mostra o resultado experimental quando os nanofios de ouro são manipulados cabeça com cabeça. O nanofio da direita é levado em direção ao da esquerda, o processo é alcançado em alguns segundos. A Fig. 4.2 (a) é a imagem HRTEM que mostra os processo imediatamente antes do contato, e a parte (b) mostra o nanofio após o ponto de solda estar relaxado. Um processo semelhante é mostrado na Fig. 4.3 (imagem HRTEM), porém, para este caso, o experimento foi realizado colocando os nanofios lado com lado. A Fig 4.3 (a-c) mostra o nanofio sendo soldado gradativamente. A parte (c) mostra o nanofio relaxado após alguns minutos.



Figura 4.3: Imagens de HRTEM. Experimento de soldagem lado com lado usando dois nanofios de ouro. O processo foi completado em 34 segundos. As figuras mostram imediatamente antes do contato, após 55 segundos, e após 4 minutos de relaxação da esquerda para a direita, respectivamente. Y. Lu, J. Y. Huang, C. Wang, S. Sun, J. Lou, Nature Nanotechnology **5**, 218 (2010).

Os autores do trabalho experimental também testaram a qualidade da solda quebrando novamente os nanofios e verificaram que o ponto de quebra pode ocorrer em pontos distintos ao ponto de solda. Os autores também mostram que a condutividade elétrica dos nanofios não foi alterada após o processo de soldagem. Além disso, a introdução de significativos defeitos durante o processo de solda não foi verificada, e os nanofios mantiveram a orientação da rede cristalina anterior ao processo de soldagem. O mecanismo de soldagem é atribuído a processos de difusão assistida e orientação cristalina. A difusão de átomos metálicos em superfícies metálicas requer energias da ordem de 1 eV ou menos (altura da barreira de difusão para um átomo isolado). No entanto, o custo energético para obter um átomo isolado é alto. A combinação entre estruturas formadas e barreira de difusão juntamente com a manipulação mecânica do nanofios fornecem a energia necessária para a ocorrência da solda fria.

A grande aplicabilidade destes nanofios na construção de dispositivos microeletrônicos nos

motivou a estudar tal processo. Os resultados serão apresentados na próxima secção.

4.3 Simulações do Processo de Soldagem Fria

Nós realizamos simulações de dinâmica molecular usando potenciais EAM para estudar o processo de solda entre nanofios de ouro (Au-Au), prata (Au-Ag) e prata e ouro (Au-Ag) com 4.3 nm de diâmetro em 300 K. Obtivemos resultados em bom acordo com os experimentos e, além disso, pudemos analisar a evolução do tensor de *stress* com o *strain* induzido durante processo de solda. Nós alcançamos teoricamente o processo de solda fria. Construímos 2 nanofios a partir da ruptura (quebra) de um único nanofio. Após o processo de ruptura, onde é aplicado um alto *stress* ao nanofio, gerando defeitos ou até mesmo fazendo-o perder a estrutura fcc em algumas partes, é possível que o nanofio seja reconstruído de modo semelhante ao obtido pelo experimento anteriormente apresentado. O estágio final obtido por nossas simulações possui apenas alguns defeitos. É importante salientar que baixa pressão foi necessária para obter tal nanofio. O cálculo do tensor de *stress* mostrou um baixo valor médio durante o processo de soldagem com oscilações indicando estágios de tensão e relaxação.

Nós apresentaremos este trabalho da seguinte forma: Na subsecção 4.3.1 (Modelo e Método computacional) apresentaremos o modelo e o método computacional empregado. Na subsecção 4.3.2 apresentaremos os resultados e a discussão quando nós soldamos nanofios de Au-Au cabeça com cabeça e lado com lado. Depois discutiremos o caso de nanofios Ag-Ag (cabeça com cabeça), em seguida estudaremos o processo de solda fria entre nanofios Au-Ag e a quebra desses nanofios. Por fim, apresentaremos conclusões e perspectivas.

4.3.1 Modelo e Método computacional

Nós modelamos o processo de soldagem fria entre metais usando simulações computacionais baseadas em Dinâmica Molecular com *embeded-atom-method* (EAM) proposto por Zhou conforme apresentado no capítulo 2. Este modelo de interação entre metais é similar ao EAM original proposto por Foiles, Baskes e Daw [22] também já discutidos naquele capítulo. No entanto, o modelo de Zhou utiliza uma forma diferente da função da densidade eletrônica, tendo uma melhor aproximação das grandezas experimentais para o caso de metais como ouro e prata.

Os cálculos para integrar as equações da dinâmica foram realizados utilizando o código LAMMPS (maiores detalhes sobre o código LAMMPS são dados no apêndice D). As equações de movimento foram obtidas usando o algoritmo de Verlet com passos de 1 fs $(10^{-15}s)$. O

ensemble canônico foi obtido por meio de termostatos de Nosé-Hoover. A ideia para manter a temperatura de um sistema fixa é acoplar a hamiltoniana deste sistema termostatos virtuais que interajam com o sistema trocando energia controlando a temperatura. De acordo com essa metodologia a temperatura dos nanofios foram ajustadas em 300 K.

Para obter o nanofio, um largo bloco de pontos na configuração de uma rede fcc é construído e depois é selecionada apenas uma região em forma cilíndrica e com eixo longitudinal na direção [100] de acordo com as dimensões desejadas do nanofio. Na presente simulação, nós construímos nanofios de ouro com diâmetro de 4.3 nm e comprimento de 20.4 nm. Os nanofios foram relaxados e, após a relaxação, os átomos nos últimos 7 planos 100 em ambas extremidades do nanofio foram configurados para que suas equações de movimento não fossem integradas, impondo assim uma condição de congelamento nestes átomos. Estas extremidade dos nanofios foram utilizadas para manipular os próprios nanofios, promovendo o contato para a soldagem ou tensionando os nanofios para quebrá-los.

A quebra e o processo de soldagem são atingidos da seguinte maneira: Primeiro quebramos os nanofios previamente construídos. Durante o processo de quebra, os planos congelados nas extremidades são movidos a uma taxa média de 0.8 Å a cada 20 ps $(10^{-12}s)$, representando 0,4% de *strain* a cada 20 ps. Assim, nós produzimos dois novos nanofios que iniciarão o processo de soldagem. Durante o procedimento de solda os nanofios são aproximados a uma taxa de 0.2 Å a cada 20 ps representando 0.1 % de *strain* a cada 20 ps. O processo de quebra foi estudado em diversos trabalhos e focamos o esforço computacional no processo de soldagem onde tratamos o problema usando taxas de *strain* de soldagem mais baixas que durante o processo de quebra, realizado unicamente visando obter os nanofios quebrados.

Para analisar os resultados do processo de soldagem, três métodos foram utilizados: (i) O método de Ackland-Jones para identificação das estruturas (ver apêndice), (ii) o parâmetro de centro simetria (ver apêndice ..), (iii) o cálculo da evolução do tensor de *stress*. O método proposto por Ackland pode identificar se um átomo está em um ambiente fcc, bcc ou hcp através de um algoritmo heurístico. Se não é possível que o algoritmo identifique um determinado ponto da rede (átomo), o método marca tal ponto como desconhecido. Já a medida do parâmetro de simetria, um método completamente distinto, pode ser utilizada para medir defeitos ou quebra de simetria no cristal. Se um átomo está em um ambiente totalmente simétrico (como cada átomo em uma rede fcc) tal parâmetro é tomado como sendo nulo (sem nenhuma quebra de simetria estrutural). Quando um átomo em uma vizinhança é deslocado ocorre uma quebra da simetria e o valor do parâmetro é diferente de zero, tendo valor característicos para determinados tipos de defeitos. O método de Ackland-Jones pode ser utilizado

em conjunto com a medida do parâmetro de simetria para a análise de defeitos.

Finalmente, um modo de quantificar o processo de solda pode ser alcançado pela análise do tensor de stress. Enquanto as análises que faremos com o parâmetro de centro-simetria e o método de Ackaland-Jones serão de natureza estrutural, o tensor de stress é útil em uma discussão energética que leve a formação da solda fria. A curva de stress versus strain (strain definido como $\varepsilon = (L - L_0)/L_0$) é capaz de descriminar entre stress de compressão ou tensão durante o processo de solda, permitindo uma visão mais generalizada do fenômeno. A curva de stress versus strain de virial foi calculada de acordo com a Eq. 4.1 dada por:

$$\Pi^{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \left\{ -\sum_{i} m_i \nu_i^{\alpha} \nu_i^{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{i \neq j} F_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta} \right\}.$$
(4.1)

Onde Ω é o volume do sistema, m_i é a massa do i-ésimo átomo e ν_i^{α} é a velocidade na direção α , os índices α and β denotam as coordenadas cartesianas, r_{ij}^{β} é a componente β do vetor que separa os átomos i e j, F_{ij}^{α} é a componente α da força entre os átomos i and j. O stress de virial é equivalente ao stress de contínuo de Cauchy [94]. Com estas ferramentas nós analisaremos os resultados obtidos.

4.3.2 Resultados e Discussão



Figura 4.4: Quebra de um nanofio de ouro orientado na direção [100]. Antes de ser quebrado, o nanofio mostrado no topo da figura tem diâmetro D = 4.3 nm e comprimento $L_0 = 20.4$ nm. A imagem do meio exibe o mesmo nanofio muito próximo ao ponto de quebra. A imagem inferior apresenta a mesma estrutura analisando as estruturas. A imagem mostra um corte feito com um plano paralelo ao eixo longitudinal do nanofio. L_0 é o comprimento inicial do nanofio e D o diâmetro. Z. S. Pereira and E. Z. sa Silva, Journal of Physical Chemistry C, **115**, 22870 (2011).

Para estudar o processo de soldagem, nós consideramos dois nanofios que foram obtidos a partir da quebra de um nanofio perfeito. Este processo é apresentado na Fig. 4.4. A imagem do topo exibe um nanofio perfeito usado para iniciar a simulação. A imagem do meio na Fig. 4.4 mostra o nanofio imediatamente antes da quebra total. As estruturas que estão identificadas na imagem inferior mostram um corte paralelo ao eixo longitudinal do nanofio. Nesta imagem as estruturas marcadas como hcp correspondem a defeitos do tipo stacking *faults* e foram produzidos durante o processo de ruptura. Estes mesmo defeitos também são identificados na análise do parâmetro de centro-simetria (c) (não mostrado na Fig. 4.4). As mesmas estruturas apresentadas como hcp pelo método de Ackland-Jones foram marcadas com parâmetro c de acordo com estruturas hcp.



Figura 4.5: (a) Dois nanofios de ouro relaxados, formados a partir da quebra mostrada na Fig.4.4. (b) Estágio inicial do processo de soldagem. (c) Processo de soldagem com 11% de strain. (d) solda com 3.3 % de strain. (e-h) São os mesmo quadros mostrados entre (a-d) analisando as estrutura pelo método de Ackland-Jones. (i-l) São os mesmo quadros mostrados entre (a-d) analisando as estrutura pelo parâmetro de centro-simetria. O mapa de cor indica: O representa uma rede fcc perfeita, o valor cresce com a quebra de simetria da rede. 0.7 indica átomos com baixa inversão de simetria, em geral, átomos da superfície. Para ajudar na visualização interna do nanofio, nos quadros (e-l) são mostrados um plano de corte paralelo ao eixo longitudinal do nanofio. Z. S. Pereira and E. Z. sa Silva, Journal of Physical Chemistry C, 115, 22870 (2011).

Após o processo de quebra que ocorreu em aproximadamente 38% de *strain* (tomando como referência o comprimento inicial de 20.4 nm), os dois nanofios produzidos foram deixados relaxar por 200 ps de modo que eles evoluíram para as formas mostradas na Fig. 4.5 (a). Essa reconstrução é induzida espontaneamente pelo *stress* de superfície (ou mais adequadamente pela razão entre a energia de superfície e volume). Este processo de relaxação já foi demostrado por outros pesquisadores [53]. Portanto, neste caso, houve uma redução natural no comprimento total do nanofio (com relação imediatamente antes da quebra) mudando de 38% para 18.5% de *strain* (medida do *strain* com base no comprimento inicial do nanofio).

Os dois nanofios obtidos foram então soldados pondo-os simplesmente em contato, movendo os planos das extremidades anteriormente congelados, fazendo com que um nanofio caminhe em direção ao outro, forçando-os a fazerem contato sem nenhum outro ajuste ou alinhamento. A Fig. 4.5 (b) mostra o início do processo de soldagem (18.5 % de *strain*). Nas imagens (c) e (d) são mostradas a evolução do processo do processo de soldagem com *strains* de 11 e 3.3 %, respectivamente. Na imagem final (d) foram encontrados poucos defeitos, o processo de soldagem não adicionou defeitos aos nanofios. É possível ver que os defeitos oriundos do processo de quebra foram até mesmo reduzidos com o procedimento, tornando o nanofio muito próximo do original antes da quebra.

O processo de soldagem pode ser claramente visto quando analisamos as estruturas. As imagens (e-h) mostradas na Fig. 4.5 são respectivas as imagens (a-d). As imagens (g) e (h) mostram que o procedimento tomado acima reconstrói as estruturas. Nesta análise, a maioria dos átomos são identificados com fcc e apenas alguns defeitos identificados com *stacking faults* são exibidos. Vale ressaltar que os potenciais EAM, em geral, subestimam a energia de *stacking fault*, dessa forma, um alto valor de *stress* pode levar facilmente a formação de defeitos. Contudo, isto não é observado nestes cálculos. Como nós mostraremos nos cálculos do tensor de *stress* este processo ocorreu mediante a utilização de baixo *stress* e pouco trabalho fornecido externamente ao sistema, explicando a formação de poucos defeitos durante o processo de soldagem.

As imagens (i-l) da Fig. 4.5 também corroboram para a prévia conclusão. A análise do parâmetro de centro simetria confirmou a formação de poucos defeitos. A medidada de \mathbf{c} é quase nula em todo o nanofio (indicando uma estrutura quase perfeita) com alguns átomos exibindo o valor de \mathbf{c} entre 0.1 e 0.2 na região de *stacking faults*.

A Fig 4.6. mostra a curva de *stress* longitudinal vesus *strain*. Em nossos cálculos, cada ponto da curva representa o *stress* médio sob 1000 medidas em 20 ps. Em 18.5%, na imagem (b) da Fig. 4.6, o *stress* aumenta repentinamente, com isso a força aplicada aos extremos do nanofio deve ser maior para que o nanofio permaneça neste estágio (18.5% de *strain*). Este aumento repentino no *stress* representa uma forte tendência a soldagem imediatamente após



Figura 4.6: Curva de *stress versus strain* para durante o processo de solda (Au-Au). O gráfico inserido mostra a curva de *stress versus strain* durante o processo de quebra. No gráfico, (a) refere-se as imagens (a, e, i) da Fig.4.5. Da mesma forma, (b) refere-se as imagens (b, f, j), (c) está associado as imagens (c, g, k) e (d) refere-se as imagens (d, h, l) na Fig. 4.5. Z. S. Pereira and E. Z. sa Silva, Journal of Physical Chemistry C, **115**, 22870 (2011).

colocarmos os nanofios em contato. Esta tensão é provocada por forças de ligações no ponto de junção. O *stress* positivo significa que o nanofio tende a se reduzir, então é necessário que apliquemos uma força extra, contrária ao sentido de redução do nanofio. Em outras palavras, as forças que o restante do nanofio faz nas extremidades apontam em direção a junção (para dentro) quando o *stress* é positivo, e apontam em oposição ao sentido da junção (para fora) quando o *stress* é negativo.

O stress oscila positivamente até 13.68% onde, neste momento, é aplicado um stress adicional de compressão para continuar o processo de soldagem. Portanto o processo é uma sequência de stress compressivo seguidos de stress de estágios de relaxação associados com rearranjos estruturais exibidos em um padrão zig-zag. O máximo de stress de compressão foi atingido em 7% de strain. Após este estágio o stress é aliviado e retorna a valores positivos em torno de 3% de strain mostrando novamente uma tendência a solda fria. Neste processo, o nanofio foi reduzido até o tamanho original e o cálculo do stress foi aproximadamente zero. Note que os valores de stress durante o processo não foram altos, menor que 0.6 GPa. Lembrando que o nanofio tem raio de aproximadamente 2 nm, teremos em termos de força aplicada máxima aos extremos do nanofio apenas alguns nanonewtons (~ 7.5 nN). Certamente existiu mudanças na morfologia do nanofio, porém, nós entendemos que uma diferença de apenas 3 % entre o nanofio original e o nanofio soldado é mínima. É importante notar que no nanofio soldado final, a estrutura fcc foi obtida na região de solda, como claramente mostrado na Fig. 4.5. Os pontos (a)-(d) da Fig. 4.6 correspondem as estruturas (a)-(d) na Fig. 4.5.

A solda fria pode ser alcançada em várias geometrias. Nós também analisamos o caso



Figura 4.7: Processo de Solda fria Au-Au, Lado com Lado. As imagens do lado esquerdo (a-e) mostram a evolução do Nanofio e as imagens do lado direito (f-j) dão a análise do parâmetro de centro-simetria. No estágio final de soldagem pode ser visto a formação de poucos defeitos. Z. S. Pereira and E. Z. sa Silva, Journal of Physical Chemistry C, **115**, 22870 (2011).

lado com lado. Em analogia ao caso cabeça com cabeça, nós simulamos o caso lado com lado pondo os nanofios em contato conforme a Fig. 4.7, promovendo o contato com a mesma taxa que no caso cabeça com cabeça. A análise do parâmetro de centro-simetria mostrado na Fig. 4.7(f-j), evidencia mais uma vez que o processo de soldagem ocorreu com baixo stress. No fim do processo uma estrutura cristalina com poucos defeitos foi alcançada recuperando as características originais do nanofio. Uma análise mais detalhada do tensor de stress revela que todas as seis componentes do tensor de stress $\Pi^{\alpha\beta}$ como apresentadas na Eq. 4.1 tem valores muito menores que o stress de ruptura, apresentando um máximo absoluto de 0.2 Gpa para as componentes Π^{xy} ou Π^{xz} ou Π^{yz} , e um máximo valor de 0.6 GPa para as componentes Π^{xx} ou Π^{yy} ou Π^{zz} . Neste caso, se tomarmos um área lateral de contato de aproximadamente $4nm^2$ teremos uma força máxima de 0.8 nN. A Fig. 4.7(e) corresponde ao caso relaxado após o alinhamento dos nanofio, neste caso as componentes do tensor de stress foram reduzidas a valores muito próximos de zero (Fig. 4.7 (j)).

Nós também estudamos o processo de soldagem para nanofios de prata. De modo similar ao caso Au-Au, após a evolução da dinâmica molecular, nós fizemos cálculos da análise estrutural e do tensor de stress, exibidos nas Fig. 4.8 e Fig. 4.9, respectivamente. Nós observamos que para os nanofios de prata, a ruptura ocorreu com 49 % de *strain* (mostrado no gráfico inserido da Fig. 4.9). Após esta ruptura o nanofio retorna a 1.25 do comprimento original devido ao processo de relaxação. Os nanofios de ouro também apresentaram redução espontânea de comprimento chegando até 1.18 do comprimento inicial. A análise estrutural é mostrada na



Figura 4.8: Quebra e solda fria em Nanofios de Prata analisados pelo método de Ackland-Jones (imagens do lado esquerdo). As imagens do lado direito indicam a medida do parâmetro de centro-simetria. (a) e (h) mostram o nanofio original. As imagens (b-e) e (j-l) mostram sucessivos estágios do processo de quebra. O processo de soldagem (f) e (m) são exibidos com 18% de *strain*, (g) e (n) dão o processo final de soldagem em 0% *strain*. Z. S. Pereira and E. Z. sa Silva, Journal of Physical Chemistry C, **115**, 22870 (2011).

Fig. 4.8. Neste caso, nós apresentamos a análise da quebra e solda dos nanofios de prata com o método de Ackland-Jones (imagem a esquerda) e parâmetro de centro-simetria (imagem a direita), as imagens (a) e (h) da Fig. 4.8 são imagens do nanofio original de Ag (diâmetro de 4.3 nm). O processo de quebra é exibido nas imagens (b-e) e (i-l), que mostram sucessivos estágios deste processo. Os dois nanofios produzidos são então soldados como pode ser visto nas imagens (f) e (m) com 18% de *strain* e finalmente (g) e (n) com 0% de *strain*, mostrando um nanofio final com poucos defeitos.



Figura 4.9: Curva de *stress versus strain* durante para soldagem entre nanofios de Prata. O gráfico inserido mostra a curva *stress versus strain* durante o processo de quebra do nanofio de prata. Z. S. Pereira and E. Z. sa Silva, Journal of Physical Chemistry C, **115**, 22870 (2011).



Figura 4.10: Solda fria entre nanofios de prata e ouro (Ag-Au). (a) Mostra os dois nanofios de Ag e Au antes da solda. (b) e (c) são estágios intermediários do processo de solda. (d) mostra a estrutura final. As estruturas são mostradas no quadros (e-h) correspondentes aos quadros (a-d), respectivamente. Z. S. Pereira and E. Z. sa Silva, Journal of Physical Chemistry C, 115, 22870 (2011).

A curva de stress versus strain é mostrada na Fig. 4.9. Similar ao caso com os nanofios de ouro, o stress é seguido por estágios de relaxação em uma forma zig-zag. O valor de stress é baixo em todo o processo de soldagem. O gráfico inserido mostra o stress durante o processo de quebra. Próximo ao final do processo de soldagem (2.5-1% de elongação) o nanofio apresenta novamente uma tendência a soldagem.

O processo de soldagem fria pode ser realizado com diferentes metais (Au-Ag). Prata e ouro tem parâmetros de rede muito próximos (4.08 para Au e 4.09 para Ag). Nós tomamos dois nanofio, um de prata e outro de ouro, previamente quebrados e com mesma orientação cristalina. Os nanofios exibidos na Fig. 4.10 foram utilizados para estudar o processo de solda entre nanofios de Ag-Au. Apesar destes nanofios serem modelados por metais diferentes, a soldagem ocorreu de maneira similar como nos casos de Au e Ag individuais discutidos anteriormente. A Fig. 4.10 (a) mostra os dois nanofios imediatamente antes de inciar o processo de soldagem. As imagens (b) e (c) mostram dois passos intermediários no processo de soldagem. Análises das estruturas foram feitas para verificar a qualidade da solda, isto está mostrado nas imagens (f) e (g) da Fig. 4.10. De modo similar aos casos de ouro e prata puros, previamente discutidos, a análise estrutural do caso Au-Ag tem mostrado que no fim do processo de soldagem (Fig.7h) as estruturas do nanofio Au-Ag pode ser considerada fcc incluindo a região de soldagem com poucos defeitos planares (*stacking faults*). Tais defeitos são também remanescentes do alto *stress* aplicado durante o processo de quebra em cada nanofio construído para ser utilizado na soldagem.

Para melhor entender o processo de soldagem dos nanofios mistos de Au-Ag mostrados na Fig. 4.10, a curva de *stress versus strain* também foi calculada e pode ser vista na Fig. 4.11.



Figura 4.11: Curva de *stress versus strain* durante o processo de soldagem entre nanofios de prata e ouro mostrado na Fig.Z. S. Pereira and E. Z. sa Silva, Journal of Physical Chemistry C, **115**, 22870 (2011).

Está curva foi obtida considerando o comprimento total dos nanofios relaxados formados pela respectiva proporcionalidade dos átomos dos dois prévios nanofios. Neste caso, o estágio inicial do processo de soldagem inicia-se em 34% de *strain*. Nós podemos ver uma forte tendência a soldagem imediatamente após o contato inicial. Em geral, em média, os nanofios de Au-Ag decrescem o *stress* a medida que o *strain* diminui até um limite de 11%. Este processo é então revertido entre 11 e 3% crescendo novamente o *stress* de tensão ao invés do *stress* de compressão como poderia ser esperado. Com isso, o processo de soldagem é reiniciado com aplicação de um baixo *stress* (máximo de 0.4 Gpa) tendo um comportamento similar aos casos anteriormente mostrados.



Figura 4.12: Quebra do nanofio de prata e ouro formado após a soldagem. (a) estrutura do nanofio formado após a soldagem, (b) estágio intermediário do processo de quebra. (c) mostra a quebra do nanofio em um ponto diferente do ponto de solda. As análises das estruturas são mostradas nas imagens (d-f). Z. S. Pereira and E. Z. sa Silva, Journal of Physical Chemistry C, **115**, 22870 (2011).

Após um completo processo de soldagem como mostrado na Fig. 4.10, nós usamos este novo nanofio de ouro e prata soldados para estudar o processo de quebra deste novo nanofio. Desta forma, podemos testar a qualidade da solda que obtivemos. Portanto, o novo nanofio de Au-Ag foi submetido a um processo de *strain* até sofrer a ruptura. A Fig. 4.12 (a) mostra a estrutura final do nanofio de ouro e prata soldados. As imagens (b) e (c) mostram estágios deste nanofio durante o processo de quebra. Fica claro que o ponto de quebra ocorreu em local diferente da região de solda, indicando que a resistência nesta região pode ser comparada a resistência do restante do nanofio. Na prática ao causarmos um processo de tensão para romper o nanofio, esta ruptura pode ocorrer, a princípio, em qualquer ponto. Neste caso vimos que não houve nenhum privilégio para que a ruptura ocorresse no ponto de soldagem. A análises das estruturas realizadas com o método de Ackland-Jones são mostradas na Fig 4.12. (d-f).

Os resultados presentes em todas as simulações indicam que o mecanismo do processo de soldagem são reconstrução, relaxação de superfície e processos de difusão. A razão entre energia de superfície e volume facilitam o processo de difusão. Logo após o contato dos dois nanofios, nós observamos uma forte tendência a soldagem e portanto átomos da superfície difundem rápido. Estes efeitos são ajudados pela manipulação mecânica dos nanofios. É importante salientar que os casos estudados são todos com mesma orientação, cada nanofio anterior ao processo de soldagem tem seu eixo longitudinal orientado na direção [100].

4.3.3 Conclusões

Em conclusão, nós usamos dinâmica molecular para estudar um interessante problema de solda fria em nanofios de Au, Ag e Au-Ag. Nós mostramos que os nanofios mantém a estrutura cristalina fcc na região de solda de acordo com resultados experimentais mostrados por Yang. Poucos defeitos foram introduzidos devido ao processo de soldagem. Nós consideramos este resultado não trivial. Os detalhes da curva *stress vesus strain*, não acessíveis no experimento, puderam ser discutidos no nosso trabalho. Os detalhes da estruturas puderam ser analisados por métodos distintos que confirmaram a estrutura da região de solda como fcc. Nossos resultados consideraram a solda fria em diferentes geometria e mostramos que podemos soldar nanofios de ouro e prata com baixo *stress* aplicado. Estes resultados abrem novas e interessantes possibilidades.

Capítulo 5

Peridynamics e Acoplamento com Dinâmica Molecular

5.1 Uma visão geral da dinâmica molecular versus teorias de contínuo

Vimos nos capítulos anteriores que dinâmica molecular com potenciais empíricos fornece bons resultados quando utilizada adequadamente. É sabido que cálculos de Dinâmica Molecular quântica ou clássica tem sido largamente utilizados por diversos pesquisadores na modelagem computacional de materiais. No entanto, os problemas que podem ser resolvidos utilizando essas teorias possuem tamanho limitado por conta do alto custo computacional envolvido. Embora, a utilização de potenciais empíricos associados a métodos clássicos reduzam significativamente o tempo de processamento computacional, a utilização dos mesmos ainda é insuficiente para solução da maioria dos problemas no campo da engenharia. Como exemplo, podemos citar estudos envolvendo fraturas, fadiga e largas deformações em materiais dúcteis ou quebradiços. Tais estudos são necessários a indústria por demanda de materiais sem vícios e com grande durabilidade. As fraturas em um material tem origem na estrutura de rede propagando-se até atingir a escala macroscópica. Na prática, todo processo físico ou químico antes de tomar dimensões perceptíveis ao nossos sentidos tem origem no mundo atômico. Apesar deste conhecimento, a maioria dos trabalhos nesta área tem sido realizados utilizando teorias de contínuo onde não há menção a estrutura atômica do material. A solução envolvendo teorias de contínuo são computacionalmente bem menos caras que teorias envolvendo átomos. Essa teorias também podem dar bons resultados quando utilizadas dentro de seu campo de validade.

Temos então duas descrições tradicionalmente usadas: Na macroescala, em geral, temos métodos de mecânica do contínuo que assumem a continuidade da matéria, e na micro ou nanoescala temos a dinâmica molecular como tratadas nos capítulos anteriores. No caso de sólidos tratados com mecânica do contínuo a equação movimento de Cauchy é dada por:

$$\rho \ddot{u} = \nabla \sigma + b. \tag{5.1}$$

Na equação, u é o campo de deslocamento, σ é o tensor de stress, ρ é a densidade do material e b é uma densidade de força externa. Diferentemente da Dinâmica Molecular, esta equação leva em conta apenas a interação local, esse tipo de teoria é considerada uma formulação diferencial. Em dinâmica molecular temos interações não locais dentro de um raio de corte. Essas interações são somadas para fornecer a interação total do sistema, sendo esta teoria, neste contexto, considerada uma formulação integral. Uma forte característica das teorias não locais e integrais, como Dinâmica Molecular, encontra-se na dispersão de certas grandezas físicas. Em geral há fortes flutuações em torno de um valor médio. Podemos citar a posição de uma partícula que pode oscilar em torno do equilíbrio. Essa dispersão em MD é muito mais forte que a dispersão apresentada por sistemas modelados por formulações de contínuo tradicionais. A Dinâmica Molecular é mais realística desse ponto de vista levando então uma grande vantagem sobre teorias tradicionais de contínuo.

O Método de Elementos Finitos (FEM) [33] é uma teoria de contínuo muito utilizada em engenharia. Podemos dizer que os bons resultados e o baixo custo computacional explicam a popularidade de teorias locais de contínuo, porém, sem nenhuma vantagem no que diz respeito a estrutura atômica. A ideia básica do Método de Elementos Finitos consiste em dividir (discretizar) um domínio contínuo em elementos com geometria mais simples (subregiões ou subdomínios). Estas sub-regiões são chamadas de elementos finitos em contraste à ideia do cálculo diferencial e integral feito com elementos infinitesimais. A Fig. 5.1 ilustra a discretização do contínuo por este método. Os elementos finitos estão conectados por meios de nós ou pontos nodais formando o que chamamos de malha de elementos finitos. A ideia geral então, seria substituir uma solução geral para todo o domínio pela solução em cada subdomínio. Neste caso, a condição de contorno deve ser aplicada aos nós.

Uma nova teoria de contínuo chamada Peridynamics (PD) tem sido desenvolvida nos últimos anos [27, 32, 60]. Tal teoria de contínuo tem base teórica completamente diferente da teoria de Elementos Finitos. Enquanto que a última (Elementos Finitos) está fundamentada em uma formulação diferencial, a primeira (Peridynamics) tem formulação integral [124].



Figura 5.1: Ilustração da discretização do contínuo por elementos finitos (Malha de elementos finitos).

Peridynamics surgiu como uma alternativa ao modelo de Elementos Finitos porque propõem um modelo de quebra de ligações na macroescala [60,72] anteriormente não desenvolvido por nenhuma outra teoria. Peridynamics tem se tornado uma teoria atraente desde que é possível mostrar que **esse modelo é similar a Dinâmica Molecular (MD) em diferentes escalas** (different legth scales) [73]. PD algumas vezes tem sido tratada como uma formulação de contínuo de MD. A princípio, simulações utilizando *Peridynamics* podem ser feitas em qualquer escala inclusive na escala atômica. Essa similaridade com MD faz PD preservar muitas características só possíveis de serem observadas em MD. Por exemplo, ao contrário dos métodos clássicos de contínuo, efeitos de dispersividade em MD são preservados em PD [60]. As relações de dispersão apresentadas por Peridynamics são similares as apresentas por dinâmica molecular. Neste capítulo nós focaremos nossa atenção no entendimento da Peridynamics e como poderíamos acopla-la com Dinâmica Molecular.

5.2 Peridynamics

Peridynamics é uma teoria não local onde seus elementos (partículas) interagem a uma distância finita semelhante a Dinâmica Molecular. É suposto que a interação entre os elementos é nula quando a distância entre elas é maior que um certo valor definido chamado *horizon*. Este modelo permite que uma fratura surja como consequência de uma larga deformação. Isto não é possível em teorias tradicionais de contínuo onde é necessário conhecer a posição inicial da fratura [122]. Diferentemente de operadores diferenciais usados em teorias de contínuo, Peridynamics utiliza integração sobre as diferenças do campo de deslocamento. A equação de movimento de uma partícula na posição \mathbf{x} é dada por:

$$\rho(\boldsymbol{x})\ddot{\boldsymbol{u}}(\boldsymbol{x},t) = \int_{H_{\boldsymbol{x}}} \boldsymbol{f}(\boldsymbol{u}(\boldsymbol{x}',t) - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{x},t)), \boldsymbol{x} - \boldsymbol{x'}) dV_{\boldsymbol{x}'} + \boldsymbol{b}(\boldsymbol{x},t), \qquad (5.2)$$

onde H_x representa a região de integração na vizinhança da partícula na posição **x** pertencente a uma região **R** de raio δ , ρ é a densidade de massa e **f** representa um vetor força por unidade de volume ao quadrado que uma partícula **x'** (na posição **x'**) exerce em uma partícula **x** (na posição **x**). b é uma densidade de força externa. Note que, neste modelo, é necessário o uso de um parâmetro δ para delimitar a região H_x (ver Fig. 5.2). Esse parâmetro é similar ao raio de corte usado em MD. Na linguagem da *Peridynamics*, δ é chamado *horizon*. Note também que o integrando do lado direito da equação 5.2 expressa uma densidade de força interna somada sobre todos os vetores $\mathbf{x} - \mathbf{x'}$ consistindo a diferença fundamental entre as teorias de contínuo clássicas e Peridynamics, estabelecendo-a como uma teoria integral ao invés de diferencial. Se uma partícula $\mathbf{x'}$ está a uma distância maior que δ devemos ter:

$$f(u(x',t) - u(x,t)), x - x') = 0.$$
(5.3)



Figura 5.2: Interação em Peridynamics. Cada ponto x interage com um ponto x' dentro de um raio de corte δ chamado *horizon*.

Agora vamos tratar de um possível modelo de interação de par para a função f.

5.2.1 Um modelo de interação de Par para a função f (bond-based model)

Neste modelo de ligação proposto pela Peridynamics, \mathbf{f} é um uma função de par cujos valores são vetores de força por unidade de volume ao quadrado. Dessa forma uma partícula \mathbf{x} ' exerce uma quantidade \mathbf{f} (força por volume ao quadrado) sobre uma partícula \mathbf{x} . Para que possamos compreender o formalismo da Peridynamics definimos algumas quantidades: $\boldsymbol{\eta}$, um vetor de posição relativo dado por $\boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{x} - \boldsymbol{x}'$, $\boldsymbol{\xi}$ que é dado pelo vetor deslocamento

relativo $\boldsymbol{\xi} = \boldsymbol{u}(\boldsymbol{x}') - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{x})$, onde \boldsymbol{u} é o vetor deslocamento. Também vamos definir $\boldsymbol{y}(\boldsymbol{x},t) = \boldsymbol{x} + \boldsymbol{u}(\boldsymbol{x},t)$. Com essa definições temos que: $\boldsymbol{\eta} + \boldsymbol{\xi}$ representa o vetor posição relativo entre as partículas (ver Fig. 5.3). Dizemos que um material é microelástico quando exite uma função potencial escalar \boldsymbol{w} tal que:



Figura 5.3: Notação para as Ligações em Peridynamics

$$\boldsymbol{f}(\boldsymbol{\eta},\boldsymbol{\xi}) = \frac{\partial w}{\partial \boldsymbol{\eta}}(\boldsymbol{\eta},\boldsymbol{\xi}). \tag{5.4}$$

A grandeza w mede a energia relativa ao *strain* para uma dada ligação de par e tem unidade de energia por volume ao quadrado. Um modelo simples de micropotencial é dado por:

$$w(\boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\xi}) = \frac{cs^2(\boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\xi})}{2},\tag{5.5}$$

onde c é uma constante de proporcionalidade e a função $s(\boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\xi})$ denota a mudança relativa no comprimento da ligação. O micropotencial é escolhido de modo que $w(0, \boldsymbol{\xi}) = 0$, ou seja, a energia potencial elástica total é nula na configuração de referência. $s(\boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\xi})$ é dado por:

$$s(\boldsymbol{\eta}, \boldsymbol{\xi}) = \frac{\|\boldsymbol{\eta} + \boldsymbol{\xi}\| - \|\boldsymbol{\xi}\|}{\|\boldsymbol{\xi}\|}.$$
(5.6)

Dessa forma, um modelo de função f pode ser escrita como:

$$f(\boldsymbol{\eta},\boldsymbol{\xi}) = cs(\boldsymbol{\eta},\boldsymbol{\xi})\frac{\boldsymbol{\eta}+\boldsymbol{\xi}}{\|\boldsymbol{\eta}+\boldsymbol{\xi}\|},$$
(5.7)

a constante de proporcionalidade c para um caso tridimensional será $c = 18K/\pi\delta^4$ [123], onde K é o módulo volumétrico.

5.2.2 Quebra da ligação ou medida do Dano usando Peridynamics

A introdução de um modelo de fraturas em Peridynamics ocorre por simplesmente permitir que as ligações entre as partículas possam ser quebradas quando ultrapassam um limite de comprimento predefinido. Após o rompimento da ligação, não existe nenhuma força agindo na ligação específica quebrada, tornando o modelo historicamente dependente. Dessa forma, após uma ligação ser quebrada não pode ser reconstituída. Essa aproximação de quebra na escala da ligação leva a uma formulação de defeito (dano) local. O tratamento de danos é feito multiplicando a função de par **f** pela função $\boldsymbol{\mu}$, onde $\boldsymbol{\mu}=1$ se $s(\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{u}(\boldsymbol{x}', \tau) - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{x}, \tau)) \leq = s_0$, $\forall \tau \leq t$ (s é a função definida na equação 5.6), sendo s_0 um valor crítico para o comprimento da ligação, $\boldsymbol{\mu}$ assume o valor 0 (zero) se não satisfaz a condição anterior. O dano em um dado ponto x é definido como [32]:

$$\varphi(\boldsymbol{x},t) = 1 - \frac{\int_{H_x} \boldsymbol{\mu} dV_{x'}}{\int_{H_x} dV_{x'}}.$$
(5.8)

5.2.3 Discretizando a equação de movimento

Para resolvermos a equação de movimento numericamente precisamos discretiza-la. Uma dada região deve ser discretizada em nós (nodos). O conjunto dos nós formam um grid conforme ilustrado na Fig. 5.4. Sejam então, $\boldsymbol{x_1}, ..., \boldsymbol{x_n}$ os nós, cada nó pertencente a uma pequena região Ω_i com volume V_i . A região R é a união de todas a regiões Ω_i . A discretização espacial da equação 5.2 é ilustrada na Fig. 5.4 e é descrita matematicamente na seguinte forma:

$$\rho(\boldsymbol{x_i})\ddot{\boldsymbol{u}}(\boldsymbol{x_i},t) = \sum_{j \neq i} \boldsymbol{f}(\boldsymbol{u}(\boldsymbol{x_j},t) - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{x_i},t)), \boldsymbol{x} - \boldsymbol{x'})V_j + \boldsymbol{b}(\boldsymbol{x_i},t), \quad (5.9)$$

com i = 1, 2, 3...n, n um número inteiro.

5.2.4 Um exemplo usando Peridynamics

Para exemplificar os problemas que podem ser resolvidos usando a teoria Peridynamics vamos tomar um caso estudado por Michael L. Parks atualmente pesquisador do Sandia National Laboratories nos Estado Unidos [125]. Vamos considerar um impacto de uma esfera rígida semelhante a um indentador sobre um material homogêneo microelástico. O alvo é criado como uma rede cúbica 3d de partículas com parâmetro de rede igual a 0.0005 m (a=0.0005 m). O horizon (δ) foi tomado em 0.0015m = 3a. O alvo é um cilindro de diâmetro 0.074 m e espessura 0.0025 m contendo 103.110 partículas. Suponha que a esfera que colidirá com o alvo tem diâmetro de 0.01 m e velocidade diretamente normal ao placa cilíndrica. Suponha que o material do alvo tenha densidade de 2200 Kg/m^3 e módulo volumétrico igual a 14.9 GPa.



Figura 5.4: Diagrama ilustrando uma discretização bidimensional para Peridynamics. As linhas verticais e horizontais definem os contornos de cada partícula, δ é o *horizon*. As duas partículas destacadas em cinza escuro mostram que o volume de uma partícula associado ao contorno do *horizon* pode não está contido completamente dentro dos limites do *horizon*

Vamos tomar um limite para o *strain* (limite para a quebra de ligação) como sendo 0.0005 m. A constante **c** na equação 5.7 é dada por $c = 18K/\pi\delta^4 = 1.6863 \times 10^{22}$. Foi usado um *timestep* de 10^{-9} s.



Figura 5.5: Fraturas em um material microelástico. Ambas as imagens são representações das fraturas causadas pelo choque de um indentador com uma placa descrita no texto. A imagem esquerda representa a posição das partículas na simulação, nesta caso é possível ver as fraturas no material. A imagem direita está associada a um mapa de cor para quantificar os danos observados na imagem a esquerda. Na imagem a direita, azul representa 0% de dano e vermelho indica a quebra total das ligações para uma dada partícula (100%). O mapa de cor é criado de acordo com a Equação 5.8. Michael L. Parks, Richard B. Lehoucq, Steven J. Plimpton, Stewart A. Silling. Computer Physics Communications, **179**, 777 (2008).

O indentador foi modelado exercendo uma força $F(r) = -K_s(r-R)^2$ sobre cada partícula, onde K_s é uma constante de força especificada, r é a distância de uma dada partícula ao centro do indentador, e R é o raio do indentador. A força é repulsiva e F(r) = 0 se r > R. Neste problema R foi tomado sendo 0.05 m e $K_s = 1.0 \times 10^{17}$.

Após 200 mil passos de simulação, as fraturas são exibidas na imagem da camada superior

do alvo mostrado na Fig. 5.5. As simetrias desta solução encontrada vieram do uso de uma rede perfeita e indentador esférico perfeito que impactou o alvo no centro. A imagem do lado direito mostra os danos causados pelo indentador ao alvo de acordo com um mapa de cores. O código utilizado para fazer estes cálculos foram implementados ao código LAMMPS dentro do mesmo *framework* da Dinâmica Molecular [74].

Com essas teorias que temos tratado nesta tese (MD e PD) é possível obter grandes aplicações em ciência e tecnologia [73, 132]. Por esta razão nós desejamos acopla-las em um só *framework*. Isso permitirá estudos com precisão desde a escala atômica até a escala macro. Tal procedimento é necessário porque fenômenos que ocorrem na escala atômica são propagados para a macroescala e tais estudos só podem ser conduzidos com uma boa teoria de acoplamento entre as escalas [126].

5.3 Acoplando Peridynamics com Dinâmica Molecular

Um acoplamento entre PD e MD seria de grande interesse. PD tem mostrado-se uma teoria de contínuo melhor que as teorias convencionais como Elementos Finitos. Um acoplamento pode ajudar-nos a desvendar muitas características anteriormente impossíveis de serem estudadas devido ao alto custo computacional. Na Fig. 5.6 ilustramos uma situação de um problema que poderíamos solucionar com tal acoplamento. Uma placa com uma fratura previamente feita, é estressada através de forças aplicadas as laterais. Tal fratura deve ser propagada ao longo do material após aplicamos forças como indicado na Fig. 5.6. Este problema pode ser resolvido acoplando MD e PD, utilizando dinâmica molecular na região microscópica onde as fraturas se iniciam, e Peridynamics na região mais afastada da fratura. Assim, poderíamos estudar como estas fraturas são propagadas para regiões mais abrangentes do corpo em estudo. Na região modelada com MD teríamos uma descrição do ponto de vista das ligações atômicas. O gasto computacional para realizar este tipo de problema apenas utilizado MD torna tal aplicação impossível. No entanto, utilizando métodos multiescala o problema pode ser resolvido rapidamente. Um sistema mais específico que se encaixa neste contexto seria o estudo de fraturas em silício onde o processo de fratura inicial na escala atômica é complexo sendo necessário o uso de potenciais específicos para tratar tal problema não sendo conveniente o uso de teorias de contínuo. Neste problema, a informação proveniente da escala atômica pode ser passada para a macroescala, neste estágio, o problema pode ser tratado usando teorias de contínuo.

Podemos levantar a seguinte questão: Como poderíamos acoplar MD com PD? O método



Figura 5.6: Exemplo onde o modelo proposto poderia ser aplicado. A figura representa um placa sendo fraturada por forças esternas aplicadas a lateral. O domínio é dividido em 3 subdomínios sendo o subdomínio central modelado com MD. As linhas azuis claras representam as regiões de sobreposição entre domínios *overlap*.

de decomposição de domínio Swartz [38] tem sido utilizado com sucesso no acoplamento de Dinâmica Molecular com fluidos [127–129], isso corresponde acoplar as equações de MD com equações de Navier Stokes (NS). Esse tipo de acoplamento tem sido usado no estudo de microfluidos e aplicações biomédicas. Basicamente, o método de Schwarz (Schwarz alternating method) [129] é um método iterativo para solucionar equações diferenciais sobre um domínio (overlap) que é a união (sobreposição) de dois subdomínios. A condição de contorno dada pela solução de um dos subdomínios é imposta ao contorno do outro subdomínio que então é resolvido. De modo análogo, o segundo subdomínio gera uma condição de contorno para o primeiro subdomínio. Esse processo se dá iterativamente até a convergência da solução. Uma das grandes vantagens desse método encontra-se na possibilidade de desacoplamento do passo de simulação (timestep) [129]. Um exemplo de decomposição de domínio com desacoplamento do passo de simulação está esquematizado na Fig. 5.7.



Figura 5.7: (a) Ilustração do Método de Swartz com *overlap* para acoplamento entre MD e PD: as regiões 1 e 5 são resolvidas usando MD e PD respectivamente. As região do overlap (2,3,4) sáo resolvidas tanto por MD como por PD.

As regiões 2, 3 e 4 da Fig. 5.7 representam a região de sobreposição entre MD e PD (*overlap*). Através da região 2 obtemos os dados da Dinâmica Molecular e passamos para a *Peridynamics*. Na região 4 obtemos os dados de Peridynamics e passamos para a Dinâmica Molecular. A solução de MD deve convergir para a solução de PD na região 3. As regiões

1 e 5 são modeladas usando MD e PD, respectivamente. Na parte (b) da Fig. 5.6, nós mostramos a ideia básica do desacoplamento do *timestep*. Neste caso, t representa o *timestep* da Dinâmica Molecular enquanto T representa o *timestep* da Peridynamics. A comunicação entre os subdomínios é feita normalmente em um tempo múltiplo da menor *timestep*.

Sabendo que o método de Swartz usa a troca de condições de contorno entre os subdomínios, como poderíamos fazer essa comunicação entre MD e PD trabalhando em escalas tão distintas? Quando tentamos passar dados (condições de contorno) por meio da região de overlap, vemos que os pontos representando a modelagem MD não coincidem com os pontos representando a modelagem PD. Por esta razão precisamos trocar estes dados através de métodos de interpolação. Qual seria, então, o método adequado para interpolar os dados oriundos de uma escala e passa-los para a outra escala? Devemos lembrar que os dados de MD são de natureza estatística e cheios de flutuações. Por se tratar de uma modelagem na escala atômica, os dados de MD são muito mais ruidosos que os dados oriundos de uma modelagem de contínuo. Seria interessante pensar em uma interpolação estatística para passar os dados de MD para PD de modo a suavizar este ruído. Para isto nós utilizamos um método estatístico conhecido como interpolação de Kriging. Quando passamos dados da Peridynamics para a Dinâmica Molecular nós usamos uma interpolação linear de Lagrange. Essa ideia é fruto da parceria criada entre nosso grupo de pesquisa e pesquisadores da Brown University nos Estados Unidos durante estágio de doutorado no grupo do professor George Karniadakis (http://www.dam.brown.edu/people/facultypage.gk.html). Apresentamos a interpolação de Kriging na secção 5.3.1 e a interpolação de Lagrange na secção 5.3.2.

5.3.1 Interpolação de Kriging

Nas últimas décadas a interpolação de Kriging é uma das principais ferramentas no campo de Geoestatística. Dada uma medida de campo, como, por exemplo, o perfil de altura de uma região, sabemos que é inviável ou, em alguns casos, até mesmo impossível realizar medidas em todos os pontos. A interpolação de Kriging leva em consideração a correlação entre os pares de amostras e com isso faz uma previsão estatística a respeito de pontos não testados. Essa previsão está baseada na matriz de correlação da amostra onde, na maioria dos casos, pontos espacialmente próximos tem alta correlação. Esse método tem mostrado bons resultados em aplicações com fluidos [130, 131]. Kriging é utilizado para reconstruir o perfil de velocidade em medidas de PIV (*Particles image velocimetry*) em pontos com baixa resolução ou até mesmo quando dados em uma região inteira são perdidos [128, 130]. A ideia básica consiste inicialmente na construção de um variograma ou correlograma experimental dos dados amostrados. Dado um conjunto de pontos amostrados e a respectiva medida associada, podemos calcular o variograma experimental. O variograma experimental é construído por calcular a metade do quadrado da diferença da medida sobre todos os pares com distância de separação h. Matematicamente escrevemos [128]:

$$\gamma(h_{i,j}) = \frac{1}{2L_i} \sum_{i}^{L_i} (f(i) - f(j))^2,$$
(5.10)

onde f(i) é o valor da variável no ponto $i \in f(j)$ é em um ponto a uma distância h do ponto i. L_i é o número total de pares para uma dada distância de separação. Em outras palavras, o variograma experimental mede a correlação entre um conjunto de pares da amostra separados por uma distância h. Com o variograma experimental podemos construir a matriz de correlação do sistema.

Suponhamos, no entanto, que existem posições da amostra onde não foi possível realizar a medida ou o dado coletado é de baixa qualidade (impreciso). A ideia é usar uma função modelo para conhecer os pontos não amostrados. No método de Kriging a matriz de correlação gerada por estas funções deve ser positiva defina. Isso acarreta em um número reduzido de funções que podem ser usadas para ajustar o variograma. Funções Lineares, esféricas e gaussianas são exemplos de funções que podem ajustar um variograma experimental. Para os sólidos, o modelo gaussiano parece se adequar melhor ao variograma proveniente da Dinâmica Molecular. Embora a razão não seja clara, o modelo gaussiano tem sido empregado com mais sucesso que os demais tipos de funções também em modelagem de fluidos. Nada impede que combinações dessas funções sejam usadas para ajustar o variograma experimental contanto que gere uma matriz de correlação positiva definida.

Na Fig. 5.8 mostramos um exemplo de variograma experimental e um ajuste feito a esse variograma usando a soma de funções gaussianas. Tal variograma foi obtido utilizando nosso código. O variograma da Fig. 5.8 representa a correlação entre partículas de uma pequena parte de um nanofio de ouro simulado usando MD. A curva contínua representa um ajuste aos dados do variograma experimental, nós utilizamos a combinação linear de duas funções gaussianas para atingir um melhor ajuste. Antes de prosseguirmos na obtenção dos pontos não testados previsto pela interpolação de Kriging, note que, como estamos aplicando este método junto com o método de Swartz, cada vez que passamos condições de contorno de um subdomínio para outro, um novo variograma experimental precisa ser construído para cada direção e então ajustado por funções gaussianas. No caso mostrado abaixo, o ajuste leva



Figura 5.8: Variograma feito a partir de dados de Dinâmica Molecular reproduzido por nosso código. Os círculos representam o variograma experimental enquanto que a curva vermelha é o ajuste feito pela combinação linear de dois modelos de variogramas resultando em uma matriz de correlação positiva definida

quatro parâmetros (a, b, c, d). Tal procedimento de busca de parâmetros foi feito usando um algoritmo conhecido como método Simplex (ver capítulo 2).

Dada a matriz de correlação e a função que se ajusta ao variograma podemos predizer qual o valor de uma grandeza em um ponto não amostrado resolvendo a seguinte equação matricial que representa a solução para um Kriging ordinário com erro minimizado:

$$\begin{bmatrix} \gamma(h_{11}) & \gamma(h_{12}) & \dots & \gamma(h_{1n}) & 1\\ \gamma(h_{21}) & \gamma(h_{22}) & \dots & \gamma(h_{2n}) & 1\\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots\\ \gamma(h_{n1}) & \gamma(h_{n2}) & \dots & \gamma(h_{nn}) & 1\\ 1 & 1 & \dots & 1 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} W_1\\ W_2\\ \vdots\\ W_n\\ \lambda \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \gamma(h_{1P})\\ \gamma(h_{2P})\\ \vdots\\ \gamma(h_{nP})\\ 1 \end{bmatrix}$$

Na equação matricial acima λ é um parâmetro de Lagrange utilizado para minimizar o erro, e W são pesos associados as medidas. A equação matricial acima precisa ser avaliada em cada ponto desconhecido que se deseja conhecer o valor. Afim de solucionar a equação matricial acima, nós fazemos uma decomposição de Cholesky ou uma decomposição LU (A abreviação significa *Lower-Up*, que vem da decomposição de uma dada matriz no produto de duas matrizes triangulares, uma inferior e outra superior). A decomposição de Cholesky é mais rápida e só é possível porque a matriz de correlação é positiva definida e portanto tem seu autovalores todos positivos.

O valor de uma função F pode ser estima em um ponto P não anteriormente amostrado fazendo a combinação linear dos pesos W com o valor da função nos pontos testados. Assim podemos escrever:
$$F(x, y, z) = \sum_{i=1}^{n} W_i f(i).$$
(5.11)

5.3.2 Interpolação de Lagrange

Do outro lado, quando passamos condições de contorno da *Peridynamics* para a Dinâmica Molecular, nós usamos uma interpolação de Lagrange. A ideia é subdividir o subdomínio PD em elementos cúbicos exatamente como PD está discretizada no problema em questão. Funções de Forma em 3D utilizadas em método de elementos finitos foram aproveitadas para interpolar grandezas associadas as partículas no interior de cada elemento cúbico de PD. Assim, são passadas as condições de contorno de PD para MD, analogamente, essa metodologia pode ser implementada para outros métodos de contínuo. Dessa forma, uma partícula no interior de um elemento desse tipo é interpolada de acordo com a deformação do elemento, nesta interpolação linear, portanto, um conjunto de partículas no interior de um elemento seguem a forma do mesmo, sendo distribuídas linearmente no interior de tal elemento. A Fig. 5.9 ilustra um elemento cúbico com um nó em cada vértice. A imagem a direita da Fig. 5.9 mostra uma possível deformação do elemento. Neste caso as partículas no interior devem ser distribuídas linearmente de modo a seguirem a mesma forma.

No método de interpolação linear de Lagrange, o polinômio de interpolação em uma dimensão é dado por:

$$l_k^n(\zeta_1) = \prod_{i=0, i \neq k}^n \frac{\zeta_1 - \zeta_1^i}{\zeta_1^k - \zeta_1^i},$$
(5.12)

Um modo fácil e sistemático de gerar as funções de forma para qualquer dimensão pode ser alcançado por um simples produto de polinômios de Lagrange em cada dimensão. Assim, em 3D teremos:

$$N_{IJK} = l_I^n(\zeta_1) l_J^m(\zeta_2) l_K^p(\zeta_3),$$
(5.13)

Onde $\zeta_1 = \frac{2}{a_e}(x - x_e)$, $\zeta_2 = \frac{2}{b_e}(y - y_e)$ e $\zeta_3 = \frac{2}{c_e}(z - z_e)$. a_e , b_e e c_e são as dimensões de cada elemento. x_e , y_e e z_e são as coordenadas do centro de cada elemento. Para um elemento cúbico como mostrado na Fig. 5.10, as 8 funções de forma podem ser sumarizadas da seguinte maneira:

$$N^{i} = \frac{1}{8} (1 + \zeta_{1}^{i} \zeta_{1}) (1 + \zeta_{2}^{i} \zeta_{2}) (1 + \zeta_{3}^{i} \zeta_{3})$$
(5.14)



Figura 5.9: Exemplo de elemento finito sólido com 8 nós. A imagem a direita mostra uma possível deformação do elemento

Para o cálculo dos pontos interpolados devemos fazer:

$$u(x) = \sum_{i} N^{i}(x)u^{i}$$
(5.15)

Onde u(x) é a variação da grandeza interpolada no ponto não amostrado x, e u^i é a variação da grandeza no ponto nodal.

5.3.3 Acoplando LAMMPS-MD com LAMMPS-PD

Como MD e PD já estão implementadas no código LAMMPS, computacionalmente falando, nós criamos uma interface em C++ que pode tratar as informações de MD e passar para PD e, analogamente, podemos tratar as informações oriundas de PD e passar para MD. Em resumo, essa interface cria uma ponte (link) entre LAMMPS-MD e o próprio LAMMPS-PD (LAMMPS-MD-PD). A interface decompõe o domínio de acordo com a ideia apresentada na Fig. 5.7. Os dados são tratados de modo a passarem as condições de contorno de acordo com o método de Swartz apresentado na secção 5.3, fazendo a interpolação de Kriging quando os dados são passados da Dinâmica Molecular para Peridynamics. Quando os dados são passados de Peridynamics para Dinâmica Molecular é usada a interpolação de Lagrange. A Fig. 5.10 mostra a ideia básica do código. Devemos salientar aqui o código também utiliza as bibliotecas MKL da intel (Math kernel Library) para trabalhar com matrizes, decomposição de Cholesky e solução de equações matriciais. Para a busca de parâmetros da função que ajusta os dados do variograma experimental, no nosso caso, funções gaussianas com alguns parâmetros, nós utilizamos as bibliotecas disponíveis na GSL (GNU Scientific Library) com o método simplex de busca.



Figura 5.10: Esquema da interface que acopla MD e MD usando o código LAMMPS

89

Nada impede que o esquema apresentado na Fig. 5.10 seja modificado para acoplar MD com MD ou PD com PD. Ou seja, acoplar as mesmas teorias. Afim de testar o código, nós propomos simular um problema simples conhecido, nós acoplamos Dinâmica Molecular disponível no código LAMMPS com a própria Dinâmica Molecular. Teríamos então, uma interface idêntica ao caso LAMMPS-MD-PD mas, desta vez, acoplaremos LAMMPS-MD com LAMMPS-MD (LAMMPS-MD-MD) (ver Fig. 5.11 (a)). O problema consiste simular 20 ps (20 mil passos) de relaxação de um nanofio de ouro modelado primeiramente com potencial efetivo EAM sem nenhuma decomposição de domínio ou acoplamento. O nanofio tem dimensões $21.5 \times 8 \times 8$ nm. Simultaneamente, a mesma simulação é feita aplicando o acoplamento proposto neste trabalho. Usando o método de Swartz, a decomposição de domínio é feita de acordo com a Fig. 5.7(a) e ilustrada também na Fig. 5.11 (b). A interface toma os dados da região de overlap, interpola segundo o método de Kriging, e passa a informação para o outro lado impondo a condição de contorno. A informação é trocada entre subdomínios a cada 100 fs de acordo com a Fig. 5.7(b). Na Fig. 5.11(b), nós tomamos uma região afastada da região de *overlap* e comparamos o resultado da medida do parâmetro de centro-simetria (\mathbf{c}) para o caso puro (sem acoplamento) com o caso acoplado após 20 ps de simulação. O resultado mostra que o acoplamento fora da região de *overlap* causou um mínimo de interferência na rede cristalina, sendo muito similar ao caso feito sem nenhum acoplamento. No interior da região de *overlap* Fig. 5.11(c) nós também verificamos a diferença entre as medidas de \mathbf{c} com e sem acoplamento. Pudemos ver que na parte interna no nanofio (bulk) não houve nenhum mudança de c. Na parte mais externa da região de *overlap* (superfície) houve uma diferença no valor de \mathbf{c} , mas a estrutura é preservada sem grandes mudanças.



Figura 5.11: Esquema da interface que acopla MD e PD usando o código LAMMPS

Agora vamos simular o caso anterior usando o acoplamento entre MD e PD. Vamos modelar um nanofio com dimensões 21.5 x 8 x 8 nm. Vamos modelar a primeira metade do nanofio com MD (parte cinza da Fig. 5.12). A primeira metade do nanofio tem estrutura fcc com parâmetro 4.08 Å e é modelado no ensemble canônico com passos de 1 fs. Vamos construir uma rede cúbica para modelar o lado direito do nanofio com Peridynamics (parte dourada na Fig.5.12). A rede da *Peridynamics* é cúbica e tem parâmetro de 5.0 Å. O passo da simulação *Peridynamics* é de 1 fs. Existem, nesta simulação, 63122 partículas MD e 12716 partículas PD. O valor de δ (*horizon*) foi feito igual a 15 Å. A região do *overlap* para fazer a interpolação de Kriging (equivalente a região 2 da Fig. 5.7(a)) em termos do *horizon* foi de 1 x 5 x 5 δ = 15 x 80 x 80 Å. Enquanto que o tamanho da região de *overlap* para a interpolação de Lagrange (equivalente a região 4 da Fig. 5.7(a)) foi de 4 x 4.08 = 16.32 Å. Com esse dados, a matriz de correlação apresentada na secção 5.3.1 tem dimensões 6084 x 6084 (mas pode ser reduzida tomando um espaço amostral menor para a construção do variograma experimental). O módulo volumétrico do material (ouro) foi tomado igual a 173 Gpa.



Figura 5.12: Esquema da interface que acopla MD e PD usando o código LAMMPS

O nanofio é puxado da esquerda para a direita através de 5 planos mais externos do lado esquerdo (ver Fig. 5.13) que não tiveram suas equações de movimento integradas. O comportamento de todo o conjunto é observado e verificamos um comportamento semelhante ao nanofio sem nenhum acoplamento. Todo o nanofio se deslocou por meio do acoplamento. O acoplamento parece funcionar bem e pode ser adaptado e melhorado para outras situações mais complexas.

Vimos neste capítulo um método de acoplamento entre MD e PD. Quando submetido a alguns testes o método mostrou bons resultados. O método pode ser melhorado tanto do ponto de vista do código (tornando-o mais portável) como do ponto de vista teórico adicionando outras teorias como, por exemplo, Método de Elementos Finitos. Em síntese, nós conseguimos criar um método de acoplamento entre Dinâmica Molecular e Peridynamics baseado em uma composição de métodos tais como o método de Swartz para solução de equações diferenciais, interpolação de Kriging e interpolação de Lagrange. Esta solução foi posta em prática através de um código desenvolvido por nós. O código usa o LAMMPS como uma biblioteca para fazer cálculos de Dinâmica Molecular e *Peridynamics* fazendo um *link* entre as duas teorias. Além disso, o código usa as bibliotecas MKL (*Math karnel Library*) para resolver a equação matricial proposta pelo método de interpolação de Kriging. O código usa também bibliotecas GSL (*GNU Scientific Library*) para encontrar os parâmetros de minimizam as funções de correlação com os dados do variograma. Nós acoplamos MD com MD e fizemos um teste. Vimos que o acoplamento funcionou bem ao testarmos em um problema simples de solução conhecida. Foi verificado que o acoplamento MD com PD tem estabilidade mesmo após muito passos de simulação, isso foi testado arrastando (puxando) um nanofio de ouro em uma das extremidades e observado o comportamento de todo material. O método permite desacoplamento do passo de simulação reduzindo o tempo de processamento.

Capítulo 6 Conclusão e Perspectivas Futuras

6.1 Conclusão

Podemos aplicar dinâmica molecular em uma grande variedades de problemas. Nesta tese nós usamos esta ferramenta para estudar problemas envolvendo filmes finos e nanofios metálicos. O desenvolvimento da Dinâmica Molecular passa pelo desenvolvimento de potenciais efetivos adequados. Nós mostramos que podemos desenvolver potenciais utilizando dados experimentais ou dados vindos da mecânica quântica. Isto foi mostrado no capítulo 2 onde pudemos encontrar um conjunto de parâmetros que descrevem com qualidade elementos como ouro, prata e platina. Grandezas como frequência de fônons ou energia de falha de empilhamento podem eventualmente ser adicionadas ao ajuste de parâmetros. A metodologia aplicada pode ser estendida a outros potenciais e materiais de modo análogo ao que fizemos no capítulo 2.

A Dinâmica Molecular quando aplicada a filmes finos apresentou resultado compatível com experimentos. Pudemos estudar detalhes que não haviam sido revelados anteriormente, como a relação (curva) entre *stress* e espessura de filme depositado levando também em consideração efeitos de temperatura. No caso da deposição de cobre sobre ouro ou prata vimos que o cobre passa por uma transformação de fase de fcc para bcc mas que essa mudança tem forte dependência da temperatura. Já no caso paládio sobre ouro apesar de não ocorrer mudança de fase o material cresce sob efeito de *stress* o que leva a formação de defeitos do tipo falhas de empilhamento.

Aplicamos Dinâmica Molecular em nanofios metálicos estudando o processo de solda fria e também obtivemos resultados em bom acordo com experimentos. Na ocasião, pudemos quantificar a curva de *stress versus strain* para o processo de soldagem em temperatura ambiente. Mostramos que após a soldagem o nanofio permanece com características mecânicas semelhantes aos nanofios originais (antes da soldagem).

Por fim, enfatizamos a grande necessidade de teorias que pudessem ser aplicadas a macroescala como Peridynamics. Muito fenômenos que se originam na escala atômica são propagados até a escala macro e por esta razão um acoplamento entre escalas seria de grande valia. Mostramos que é possível o acoplamento entre Dinâmica Molecular e Peridynamics através do método de Swartz. Computacionalmente falando tal acoplamento foi feito utilizando uma interface para tratar dados entre a teoria MD e a teoria PD e depois repassá-los por meio de condições de contorno. O sistema foi testado e visto funcionar bem, causando o mínimo de desvio na rede cristalina. Quando aplicado em uma simples simulação em um nanofio de ouro o método funcionou como esperado.

6.2 Perspectivas Futuras

Como Dinâmica Molecular (MD), Peridynamics (PD) e Elementos Finitos (EF) são muito utilizadas por diversos pesquisadores no mundo, nós desejamos acopla-las em um só *framework* e assim permitir estudos com precisão desde a escala atômica até a escala macro utilizando acoplamento entre quaisquer duas teorias ou entre as três teorias.



Figura 6.1: (a) Representação esquemática do código proposto neste projeto. No círculo central temos ilustrado como basicamente a interface obtém dados, processa e retorna-os em forma de condição de contorno (b) Mostra um possível tipo de divisão de domínios envolvendo DM, PD e EF.

Por trás dessa ideia não está apenas um simples acoplamento, isso é necessário porque fenômenos que ocorrem na escala atômica são propagados para a macroescala e tais estudos só podem ser conduzidos com uma boa teoria de acoplamento entre as escalas. Isso pode ser feito de maneira similar a que estamos desenvolvendo para MD e PD. Portanto, poderemos ter um *link* entre MD, PD e EF. Isto é algo cientificamente novo e de grande aplicabilidade em vários campos de ciências e engenharia. Não é necessário implementar um novo código de Elementos Finitos para acopla-lo com MD e PD. Já existem bons códigos distribuídos livremente nessa área, nós apenas desenvolvemos a interface que trata os dados e então acoplamos cada código de acordo com a teoria de acoplamento.

A ideia geral do código está ilustrada na Fig.6.1 (a). Na parte central é construída uma interface. Tal interface trata os dados e os retorna em forma de condição de contorno. A ideia é acoplar pares de modelos, tais como, MD + PD, PD + EF ou MD + EF. Dessa forma, por exemplo, podemos subdividir um problema em 3 subdomínios como mostrado na Fig.6.1 (b). Um domínio correspondendo a região MD, outro correspondendo a região PD e por fim um outro subdomínio correspondendo a região de EF. Na parte (b) da Fig.6.1 teríamos uma simulação multiescala onde uma pequena região seria modelada usando MD acoplada com um subdomínio maior PD que por sua vez está acoplada com o subdomínio EF mais externo.

A presente tese tratou diferentes aspectos de simulações computacionais, que envolveu, desde o desenvolvimento de novos potenciais para uso em DM, apresentou aplicações de DM em diferentes problemas de nanociência e desenvolveu uma nova metodologia de acoplamento de métodos em multiescala. Este último, tópico fundamental para ampliação dos horizontes de possíveis sistemas a serem estudados através do uso de simulações computacionais em escalas de tamanho e tempo que não são acessíveis com as técnicas atuais.

Referências Bibliográficas

- [1] Chris Binns, Introduction to Nanoscience and Nanotechnology, Wiley, 2010.
- [2] B. Fultz and J. M. Howe, Transmission Electron Diffraction and Diffractometry of Materials, Springer, New York, (2007).
- [3] M. Johanssen, U. Gneveckow, K. Taymoorian, B. Thiesen, N. Waldofner, R. Scholz, K. Jung, A. Jordan, P. Wust and S. A. International Journal of Hyperthermia 23, 315 (2007).
- [4] G. Binnig and H. Rohrer, Scanning Tunneling Microscopy, IBM Journal of Research and Development 30, 355 (1986).
- [5] H. Gleiter and P. Marquardt, Zeitschrift fur Metallkunde 75, (1984).
- [6] R. Birringer, H. Gleiter, H.P. Klein and P. Marquardt, Physics Letters A 102A, (1984).
- [7] J. Horvath, R. Birringer, and H. Gleiter, Solid State Communications 62, (1987).
- [8] D. M. Eigler and E. K. Shweizer, Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope, Nature 344, 524 (1990).
- [9] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, and E. J. Heller, Waves on a metal surface and quantum corrals, Surf. Rev. Lett. 2, 127 (1995)
- [10] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, Atomic force microscope, Physical Review Letters 56, 930 (1986).
- [11] Mohammed Cherkaoui, Laurent Capolungo, Atomistic and Continuum Modeling of Nanocrystalline Materials, Springer, (2009).
- [12] H. B. G. Casimir, On the attraction between two perfectly conducting plates, Proc. R. Netherlands Acad. Arts Sci. 51, 793 (1948).

- [13] M. J. Sparnaay, Measurements of attractive forces between flat plates, Physica 24, 751 (1958).
- [14] S. K. Larmoreaux, Demonstration of the Casimir force in the 0.6 μm to 6 μm range, Physical Review Letters **78**, 5 (1997).
- [15] H. B. Chan, V. A. Aksyuk, R. N. Kleiman, D. J. Bishop and F. Capasso, Nonlinear micromechanical Casimir oscillator, Phys. Rev. Lett. 87, 211801 (2001).
- [16] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau and F. Petroff, Phys. Rev. Lett.
 61, 2472 (1988).
- [17] F. F. Abraham, R. Walkup, H. Gao, M. Duchaineau, T. D. De La Rubia, M.Seager; Simulating materials failure by using up to one billion atoms and the world's fastest computer. Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA 99, 5783 (2002).
- [18] B.J. Alder and T. E. Wainwright, J. Chem. Phys. 27, 1208 (1957).
- [19] L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
- [20] L. Verlet, Phys. Rev. **165**, 201 (1967).
- [21] Murray S. Daw and M. I. Baskes, Phys. Rev. Lett. 50, 1285 (1983).
- [22] Murray S. Daw and M. I. Baskes, Phys. Rev. B, 29, 6443 (1984).
- [23] S. M. Foiles, M. I. Baskes and M. S. Daw, Phys. Rev. B, **33**, 7983 (1986).
- [24] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **61**, 2879 (1988).
- [25] Shuchi Nosé, Molecular Physics, **52**, 255 (1984).
- [26] William G. Hoover, Phys. Rev. A **31**, 1695 (1985).
- [27] S. A. Silling, J. Mech. Phys. Solids, 48, 175 (2000).
- [28] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev **136**, 864 (1964).
- [29] J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. London A. **106**, 463 (1924).
- [30] Caizhi Zhou, S. Bulent Biner, Richard LeSar, Acta materialia 58, 1565 (2010).

- [31] Groot and Warren, J Chem Phys. **107**, 4423 (1997).
- [32] S. A. Silling, E. Askari, Computers and Structures, 83, 1526 (2005).
- [33] T. Belytschko, R. Gracie, and G. Ventura. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 17, 043001 (2009).
- [34] E. Lidorikis, M. E. Bachlechner, R. K. Kalia, A. Nakano, P. Vahishta. Physical Review Letters 87, 086104 (2001).
- [35] R. E. Rudd, J. Q. Broughton, Physical Review B 58, 5893 (1998).
- [36] G. J. Wagner, W. K. Liu. Journal of Computational Physics 190, 249, (2003).
- [37] H. S. Park, E. G. Karpov, W. K. Liu. Computer Methods in Applied Mechanical Engineering 193, 1713 (2004).
- [38] B.F. Smith, P.E. Bjorstad, W.D. Gropp, Domain Decomposition: Parallel Multilevel Methods for Elliptic Partial Differential equations, Cambridge University Press, Cambridge, 1996.
- [39] Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, (2005).
- [40] J. Cai, Y. Y. Ye, Phys. Rev. B 54, 8398 (1996).
- [41] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford, (1987).
- [42] M. J. Stott and E. Zaremba, Phys. Rev. B 22, 1564 (1980).
- [43] R.P.Gupta. Physical Review B. 23, 6225 (1981).
- [44] J. F. Justo, M. Z. Bazant, E. Kaxiras, V. V. Bulatov, and S. Yip, Phys. Rev. B 58, 2539 (1998).
- [45] Chenoweth, van Duin and Goddard, Journal of Physical Chemistry A. **112** 1040 (2008).
- [46] Brian Hyde, Horacio D. Espinosa, and Diana Farkas, JOM September, 62 (2005).
- [47] Jiankuai Diao, Ken Gall, Martin L. Dunn, Jonathan A. Zimmerman, Acta Materialia 54, 643 (2006).

- [48] Z. S. Pereira and E. Z. da Silva. Journal of physical chemistry. C. 115, 22876 (2011).
- [49] Z. S. Pereira and E. Z. da Silva, Phisycal Review B, 81, 195417 (2010).
- [50] Arun K. Nair, Edward Parker, Peter Gaudreau, Diana Farkas, Ronald D. Kriz. International Journal of Plasticity, 24, 2016 (2008).
- [51] Z. S. Pereira and E. Z. da Silva, Phisycal Review B, **79**, 115404 (2009).
- [52] Marco Buongiorno Nardelli, B. I. Yakobson and J. Bernholc. Phys. Rev. Lett. 81, 4656 (1998).
- [53] Jiankuai Diao, Ken Gall, Martin L. Dunn. Nature Materials 2, 656 (2003).
- [54] J. Li, Atomistic visualization in Handbook of Materials Modeling Ed. Sidney Yip pg 1051 (Springer, Berlin, 2005).
- [55] Cynthia L. Kelchner, S. J. Plimpton, J. C. Hamilton, Phys. Rev. B 58, 11085 (1998).
- [56] Jijun Lao and Dorel Moldovan. Applied Physics Letters. 93, 093108 (2008).
- [57] Nature Nanotechnol. 5, 208 (2010).
- [58] Jennifer L. Wohlwend, Simon R. Phillpot and Susan B. Sinnott. J. Phys. Condens. Matter. 22, 045001 (2010).
- [59] Bahattin K Ilic and Rdogan M Adenci. Journal of Mechanics of Materials and Structures 5, 707 (2010).
- [60] S.A. Silling, F. Bobarub. International Journal of Non-Linear Mechanics 40 395 (2005).
- [61] John B. Aidun and Stewart A. Silling. Computational Methods for Materials. Paper from the Joint US-Russian Conference on Advances in Materials Science, Prague, 2009: "Accurate prediction of dynamic fracture with peridynamics"
- [62] J. Feinberg, M. Marder, Physics Reports. **313**, 1 (1999).
- [63] F. P. Bowden, J. H. Brunton, J. E. Field, and A. D. Heyes, Nature **216**, 38 (1967).
- [64] Y. D. Ha and F. Bobaru, Crack Branching Analysis with Peridynamics, Technical report (Lincoln, NE, Department of Engineering Mechanics, University of Nebraska-Lincoln, May 2009).

- [65] B. M. Ocko, I. K. Robinson, M. Weinert, R. J. Randler, and D. M. Kolb, Phys. Rev. Lett. 83, 780 (1999).
- [66] M.A. Pfeifer, O. Robacha, B.M. Ockob, I.K. Robinson, Physica B **357**, 152 (2005).
- [67] E. C. Bain, Trans. AIME **70**, 25 (1924).
- [68] G. J. Ackland and A. P. Jones, Phys. Rev. B **73**, 054104 (2006).
- [69] J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea, and J. Ferrante, Phys. Rev. B 29, 2963 (1984).
- [70] E. Z. da Silva, Antônio J. R. da Silva and A. Fazzio. Phisycal Review Letter, 87, 256102 (2001).
- [71] Changjiang Ji and Harold S. Park, Nanotechnology 18, 305704 (2007).
- [72] P. Seleson, M. L. Parks, M. Gunzburger and R. B. Lehoucq. Multiscale Model Simul. 8, 204 (2009).
- [73] A. Agwai, I. Guven, E. Madenci. Int J. Fract, **171** 65 (2011).
- [74] S. J. Plimpton, Jou. Comp. Phys. **117**, 1 (1995).
- [75] Ellad B. Tadmor and Ronald E. Miller, Modeling Materials, continuum, atomistic and multiscale techniques, Cambridge, (2011).
- [76] B. M. Axilrod, E. Teller, Journal of Chemical Physics, **11**, 299, (1943).
- [77] Gang Wu, Gang Lu, Carlos J. García-Cervera and Weinan, Phys. Rev. B 79, 035124 (2009).
- [78] R. A. Johnson, Phys. Rev. B **39**, 12554 (1989).
- [79] Jürgen Mayer, American journal of Physics **78**, 648 (2010).
- [80] J. A. Nelder and R. Mead, Comput. J. 7, 308 (1965).
- [81] Andrzej Ruszczynski, Nonlinear Optimization, Princeton, (2006).
- [82] X. W. Zhou, R. A. Johnson, and H. N. G. Wadley, Phys. Rev. B 69, 144113 (2004).

- [83] Bin Shan, Ligen Wang, Sang Wang, Jangsuk Hyun, Neeti Kapur, Yujun Zhao, John B. Nicholas, and Kyeongjae Cho, Phys. Rev. B 80, 035404 (2009).
- [84] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, and F. Petroff, Phys. Rev. Lett. 61, 2472 (1988).
- [85] O. E. Shklyaev, M. J. Beck, M. Asta, M. J. Miksis1, and P. W. Voorhees, Phys. Rev. Lett. 94, 170162 (2005).
- [86] J A Venables, G. D. T. Spiller and M Hanbucken, Rep. Prog. Phys. 47, 399 (1984).
- [87] John A. Venables, Introduction to Surface and Thin Film processes, Cambridge, (2001).
- [88] D. Winau, R. Koch, A. FUhrmann, and K. H. Rieder, J. Appl. Phys. 70, 3081 (1991).
- [89] T. O. Mentes, A. Locatelli, L. Abelle, and E. Bauer, Phys. Rev. Lett. 101, 085701 (2008).
- [90] J. de la Figuera, F. Léonard, N. C. Bartelt, R. Stumpf, and K. F. McCarty, Phys. Rev. Lett. 100, 186102 (2008).
- [91] Chun-Wei Pao and David J. Srolovitz, Phys. Rev. Lett. **96**, 186103 (2006).
- [92] Chun-Wei Pao and David J. Srolovitz, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 54, 2527 (2006).
- [93] E. Chason, B. W. Sheldon, and L. B. Freund, Phys. Rev. Lett. 88, 156103 (2002).
- [94] Arun K. Subramaniyan, C.T. Sun, International Journal of Solids and Structures, 45, 4340 (2008).
- [95] Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto and N. Hamada, Nature 418, 164 (2002).
- [96] B. Sampedro, P. Crespo, A. Hernando, R. Litran, J. C. Sanchez Lopez, C. Lopez Cartes, A. Fernandez, J. Ramirez, J. Gonzalez Calbet, and M. Vallet, Phys. Rev. Lett. 91, 237203 (2003).
- [97] R. Litran, B. Sampedro, T. C. Rojas, M. Multigner, J. C. Sanchez-Lopez, P. Crespo, C. Lopez-Cartes, M. A. Garcia, A. Hernando, and A. Fernandez, Phys. Rev. B 73, 054404 (2006).

- [98] T. Shinohara, T. Sato and T. Taniyama, Phys. Rev. Lett. **91**, 197201 (2003).
- [99] Y Oba, H Okamoto, T Sato, T Shinohara, J Suzuki, T Nakamura, T Muro and H Osawa, J. Phys. D: Appl. Phys. 41, 134024 (2008).
- [100] Y. Oba, T. Sato, and T. Shinohara, Phys. Rev. B 78, 224417 (2008).
- [101] S. S. Alexandre and E. Anglada, J.M. Soler, and F.Yndurain, Phys. Rev. B 74, 054405 (2006).
- [102] V. L. Moruzzi and P. M. Marcus, Phys. Rev. B **39**, 471 (1989).
- [103] F. Aguilera-Granja, J.M. Montejano-Carrizalesa, A. Vega, Solid State Communications **133**, 573 (2005).
- [104] C. Liu and S. D. Bader, Phys. Rev. B 44, 12062 (1991).
- [105] Ting Zhu, Ju Li, Amit Samanta, Hyoung Gyu Kim, and Subra Suresh, PNAS 104, 3031 (2007).
- [106] I. L. Dillamore, R. E. Smallman and W. T. Roberts, Phil. Mag. 9, 517 (1964).
- [107] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Theory of Elasticity (Pergamon, New York, 1970).
- [108] A. L. N. Pinheiro, M.S. Zei. M.F. Luo, G. Ertl, Surf. Sci. 600, 641 (2006).
- [109] Ken Gall, Jiankuai Diao, and Martin L. Dunn, Nano Letters 4, 2431 (2004).
- [110] U. Landman, W. D. Luedtke, B. E. Salisbury, and R. L. Whetten, Phys. Rev. Lett. 77, 1362 (1996).
- [111] M. Remeika and A. Bezryadin, Nanotechnology 16, 1172 (2005).
- [112] Y. Chen, J. Hsu and H. Lin, Nanotechnology **16**, 1112 (2005).
- [113] Y. Lu, J. Y. Huang, C. Wang, S. Sun, J. Lou, Nature Nanotechnology 5, 218 (2010).
- [114] L. B. Hunt, Gold Bull. 8, 22 (1975)
- [115] C. Jin, K. Suenaga and S. Iijima, Nature Nanotechnology **3**, 17 (2008).
- [116] H. Tohmyoh, T. Imaizumi, H. Hayashi and M. Saka. Scripta Mater. 57, 953 (2007).

- [117] H. Hirayama, Y. Kawamoto, H. Hayashi, K. Takayanagi Appl. Phys. Lett. 79, 1169 (2001).
- [118] F. P. BOWDEN and J. E. YOUNG, Nature **164**, 1089 (1949).
- [119] F. P. BOWDEN, A. J. W. MOORE and D. J. TABOR, Appl. Phys. 14, 80 (1943).
- [120] G. S. Ferguson, M. K. Chaudhury, G. B. Sigal, G. M. Whitesides, Science 253, 776 (1991).
- [121] Q. Cui, F. Gao, S. F. Mukherjee, Z. Gu, Small 5, 1246 (2009).
- [122] F. Erdogan. International Journal of Solids and Structures, **37**, 171, (2000).
- [123] F. Bobaru, M. Yang, L. F. Alves, S. A. Silling, E. Askari, and J. Xu. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 77, 852, (2009).
- [124] Z. Bazant and M. Jirásek. Journal of Engineering Mechanics, 128, 1119 (2002).
- [125] Michael L. Parks, Richard B. Lehoucq, Steven J. Plimpton, Stewart A. Silling. Computer Physics Communications, 179, 777 (2008).
- [126] M. J. Buehler, A. C. T. Van Duin and W. A. Goddard. Phisycal Review Letter, 96, 095505 (2006).
- [127] H. Gunes, S. Sirisup, G. Em Karniadakis. Journal of Computational Physics. 212, 358 (2006).
- [128] H. Gunes and U. Rist. Physics of Fluids. **20**, 104109 (2008).
- [129] D. A. Fedosov and G. Em Karniadakis. Journal of Computational Physics. 228, 1157 (2009).
- [130] Alexander Yakhot, Tomer Anor, and George Em Karniadakis. IEEE Transactions on Medical Imagins. 26, 1681 (2007).
- [131] Hasan Gunes, Sirod Sirisup, George Em Karniadakis. Journal of Computational Physics. 212, 358 (2006).
- [132] S. A. Sillinga, F. Bobarub. International Journal of Non-Linear Mechanics. 40, 395 (2005).

- [133] J. D. Honeycutt and H. C. J. Phys. Chem. 91, 4950 (1987).
- [134] D. Faken and H. Jonsson. Comput. Mater. Sci. 2, 279, (1994).
- [135] A. StukowskiD. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 20 045021 (2012).
- [136] Stillinger and Weber, Phys Rev B, **31**, 5262 (1985).

Apêndice A Determinando as Estruturas

Em muitos casos, deformações, defeitos, ou mesmo mudanças de fase em um cristal, estão diretamente relacionados ao comportamento físico do material, por esta razão a identificação destas estruturas é essencial para o entendimento das propriedades do material. Esta necessidade levou a construção de métodos que pudessem determinar que tipos de estruturas são obtidas a partir dos dados de uma simulação com Dinâmica Molecular. O objetivo destes métodos seria identificar ou atribuir um tipo de estrutura a cada partícula com base no ambiente local em que se encontra. Podemos citar como exemplo, (i) método de Ackland-Jones, que é um método baseado na distribuição angular e radial publicado por Ackland e Jones [68], (ii) análise do parâmetro de centro-simetria (*centrosymmetry parameter analysis*) [55], (iii) o método CNA (*common neighbor analysis*) [133,134] que também está baseado na função de distribuição radial de acordo com o ambiente local de pares de átomos.

Nós utilizamos nesta tese os métodos (i) e (ii) de identificação de estruturas para as simulações. Iremos tratar neste apêndice o método (i) publicado por Ackland e Jones [68]. O método do parâmetro de centro-simetria (ii) será tratado no apêndice seguinte.

Ackland e Jones construíram um algoritmo heurístico (aproximativo) que compara a distribuição angular/radial de redes cristalinas perfeitas e de redes com distorções geradas em simulações. Na maioria dos métodos de identificação de estrutura, o ambiente local é definido a partir de quão próximo suas distribuição radial e angular são de redes perfeitas. Isto é feito comparando analiticamente as funções de distribuição. No entanto, a maioria destes métodos são imprecisos pois, as funções de distribuição são próximas. Se vizinhos são perdidos, muito provavelmente estes métodos falharam pela similaridade das funções de distribuição. Apesar de usar funções de distribuição angular e radial, o método de Ackland e Jones se diferencia dos demais por apresentar um algoritmo heurístico (lógico), que pode ser rapidamente implemen-

	$cos \theta_{ijk}(Menor)$	$cos \theta_{ijk}(Maior)$	bcc	fcc	hcp
χ_0	-1.0	-0.945	7	6	3
χ_1	-0.945	-0.915	0	0	0
χ_2	-0.915	-0.775	0	0	6
χ_3	-0.775	-0.705	36	24	21
χ_4	-0.195	0.195	12	12	12
χ_5	0.195	0.245	0	0	0
χ_6	0.245	0.795	36	24	24
χ_7	0.795	1	0	0	0
δ_{bcc}		$0.35\chi_4/(\chi_5+\chi_6+\chi_7-\chi_4)$			
δ_{CP}		$0.61 1 - \chi_6/24 $			
δ_{fcc}		$0.61(\chi_0 + \chi_1 + \chi_2)/6$			
δ_{hcn}		$(\gamma_0 - 3 + \gamma_0 + \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 - 9)/12$			

Tabela A.1: Definição das oito regiões angulares χ_i e o cálculo das frequências angulares para redes bcc, fcc e hcp. Também é mostrado o cálculo de δ que auxilia na determinação das estruturas

tado. No trabalho de Ackland, a função de distribuição angular é descrita por 8 números (χ_0 , $\chi_1, ..., \chi_7$). As combinações dos $\chi_i s$ são medidas para diferentes estruturas e então são feitas comparações lógicas através de um algoritmo, isto é, **não se trata de uma comparação analítica das funções**. São examinadas diversas configurações até que seja decido o tipo de estrutura.

A Tabela A.1 mostra a distribuição de frequências angulares das redes fcc , bcc e hcp. Para que o método não apenas identifique estruturas perfeitas, mas também determine estruturas com pequenas distorções de um cristal perfeito, é definido um parâmetro de desvio (δ). Esses parâmetros foram escolhidos por Ackland incluindo na análise redes com desvios de um cristal perfeito com até 10% de diferença das distâncias interatômicas.

Para um cristal perfeito, uma medida simples de χ_0 (ver Tabela A.1) seria suficiente para diferenciar fcc, hcp e bcc. Na prática, não tratamos com cristais perfeitos, pequenas mudanças na estrutura causadas por temperatura ou pequenas deformações provocadas por tensões podem gerar diferentes valores na distribuição angular. Veja na Tabela A.1 que uma rede bcc possui $\chi_0 = 7$, porém, pode apresentar $\chi_0 = 6$ ou até mesmo $\chi_0 = 5$ se alguns vizinhos forem perdidos. Isso nos leva a ter de fazer uma análise mais detalhada da situação para que possamos distinguir estas redes em situação real de simulação. Como exemplo de uma análise feita pelo algoritmo proposto por Ackland, note que podemos diferenciar a estrutura bcc das estruturas fcc/hcp pela análise de χ_4 . Veja que a razão entre χ_4 e χ_6 das estruturas fcc e hcp é 1:2, e a razão entre χ_4 e χ_6 para a estrutura bcc é 1:3. Além disso, o algorítimo incorpora outros detalhes. Por exemplo, sendo N o numero de vizinhos (até os segundos vizinhos), se uma partícula tem $\chi_0 = 7$ e N = 14, a estrutura muito provavelmente será bcc.

A maior dificuldade encontra-se em distinguir a rede fcc da hcp. Observe que somente χ_2 não é uma boa medida para distinguir fcc de hcp. Isso porque pode haver uma sobreposição de χ_3 da estrutura bcc com χ_3 da estrutura fcc, levando há um enganosa determinação de uma estrutura hcp. Para resolver este problema o algoritmo analisa a medida de ($\chi_0, \chi_0 + \chi_1 + \chi_2$) que para fcc é (6, 6) e para hcp é (3, 9).

As estruturas fcc, bcc e hcp são as mais difíceis de serem identificadas. No entanto este método por ser estendido para qualquer conjunto de estruturas cristalinas, como, por exemplo, pode ser aplicado a estruturas de diamante. O algoritmo proposto por Ackland e Jones para distinguir as estruturas segue abaixo:

(i) Avaliar a separação média quadrática $r_0^2 = \sum_{j=1}^6 r_{ij}^2/6$ para as seis partículas mais próximas a i-ésima partícula.

- (ii) Encontrar N_0 vizinhos com $r_{ij}^2 < 1.45r_0^2$ e N_1 com $r_{ij}^2 < 1.55r_0^2$.
- (*iii*) Calcular o cosseno do ângulo de ligação, $\cos\theta_{ijk}$, entre todos os $N_0(N_0-1)/2$ vizinhos.
- (iv) Determinar os χ_i a partir do cosseno do ângulo de ligação.
- (v) Atribuir como desconhecido qualquer átomo com $N_0 < 11$ ou $\chi_0 > 0$.
- (vi) Se $\chi_0 = 7$, partícula bcc, se $\chi_0 = 6$, partícula fcc, se $\chi_0 = 3$, partícula hcp.
- (vii) Calcule δ , conforme Tabela A.1.
- (viii) Se nenhum $\delta < 0.1$ a estrutura é desconhecida.
- (ix) Se $\delta_{bcc} < \delta_{CP}$ e $10 < N_1 < 13$ atribua bcc.

(x) Se $N_0 > 12$ a estrutura não é atribuída. Se $\delta_{hcp} < \delta_{fcc}$ implica estrutura hcp e se

 $\delta_{fcc} < \delta_{hcp}$ implica em estrutura fcc.

Usando o algoritmo acima é possível distinguir entre estruturas bcc, fcc ou hcp.

Apêndice B Parâmetro de Centro-Simetria

A alta simetria de redes como fcc ou bcc podem ser usadas para distingui-las de outras estruturas com defeitos. Em muitos casos, defeitos em um cristal podem ser tratados como uma quebra de simetria. O parâmetro de centro-simetria (*Centrosymmetry parameter*) (CSP) quantifica a perda de simetria em um sítio atômico. O parâmetro CSP de um átomo que tem N primeiros vizinhos é definido como [55, 135]:

$$CSP = \sum_{i}^{N/2} |\mathbf{r}_{i} + \mathbf{r}_{i+N/2}|^{2}.$$
 (B.1)

N tem valor 12 para fcc e 8 para bcc. $\mathbf{r}_i \in \mathbf{r}_{i+N/2}$ são vetores que partem do átomo em questão (átomo central que se quer medir o parâmetro CSP) até um par de primeiros vizinhos. A soma na equação B.1 deve ser feita de modo a minimizar a função CSP, em outras palavras, dado um átomo vizinho com índice *i* devemos escolher o átomo com índice j = (i + N/2) que minimize a soma $|\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_{i+N/2}|^2$. Existem N(N-1)/2 pares (i, j) de vizinhos possíveis que podem contribuir para a fórmula B.1, mas somente os N/2 pares com menor valor de $|\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_{i+N/2}|^2$ são usados para o cálculo da medida CSP, explicando o somatório da expressão B.1 até N/2. Para redes centro-simétricas sem defeitos, existirá sempre um átomo simetricamente oposto ao átomo central levando o valor de CSP a zero. Quando ocorrem defeitos o valor do parâmetro de centro-simétria torna-se não nulo.

Podemos ainda definir um valor do parâmetro de centro simetria normalizado, que denotaremos por **c**:

$$\boldsymbol{c} = \frac{CSP}{2\sum_{j=1}^{N} |\boldsymbol{r}_j|^2}.$$
(B.2)

Um átomo isolado deve ter perfeita inversão de simetria porque não possui nenhum vizinho,

nesta situação, definimos CSP = 0. Se o átomo possui apenas um vizinho e portanto não tem nenhuma simetria de imagem, quero dizer, não existe nenhum outro átomo com algum tipo de simetria em relação ao átomo em questão, entendemos que esta situação leva a quebra de simetria máxima, e então o valor de $\mathbf{c} = 1$.

As distorções elásticas não afetam fortemente o valor de CSP. Porém, a medida do parâmetro de centro-simetria é sensível a deslocamento randômico de átomos devido a efeitos de temperatura. Essa medida pode ser utilizada para identificar defeitos, tomamos como exemplo o caso de defeitos do tipo *stacking faults*. Esse defeitos fazem com que o parâmetro de centro simetria assuma valores bem definidos para átomos dentro de um ambiente de *stacking faults*. Esse parâmetros quando analisado é distinguível de efeitos de temperatura e assume diferente valores conforme tipos de defeito e deformações. Para um *stacking fault* perfeito $\mathbf{c} = 0.04$, efeitos de temperatura podem levar este valor até 0.2.

A Fig. B.1 ilustra casos muito simples da medida do parâmetro de centro-simetria.



Figura B.1: Medidas de c para casos simples

Os primeiros dois casos na Fig. B1, da esquerda para direita, mostram dois extremos, o primeiro tendo simetria máxima e valor $\mathbf{c}=0$, o segundo com quebra de simetria máxima tendo valor de $\mathbf{c}=1$. O terceiro caso (da esquerda para direita), representa novamente um caso de alta simetria com $\mathbf{c}=0$. E por último um caso onde não há inversão de simetria, não existe um átomo diametralmente oposto ao átomo indicado em vermelho que anule a expressão B.1.

Apêndice C Curva de dispersão de Fônons

Os átomos de uma rede cristalina vibram ao redor das posições de equilíbrio devido a efeitos de temperatura, campos externos ou pressão. O estudo das vibrações da rede está relacionado com as propriedades térmicas dos sólidos. A relação de dispersão de fônons são calculadas olhando as soluções oscilantes para as equações de movimento clássica de átomos sob pequenos desvios da posição de equilíbrio.

Para entendermos a relação de dispersão de fônons, nós consideraremos uma cristal composto de um número infinito de células unitárias em três dimensões tendo cada célula uma identificação dentro do cristal denotada por $l = (l_1, l_2, l_3)$. Cada célula unitária é definida por vetores linearmente independentes, a_1, a_2, a_3 . Então, a origem da l-ésima célula unitária será definida como:

$$r_l = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_1 a_1$$
 (C.1)

Vamos definir também que cada célula unitária contenha k átomos base, k pode variar de 1 até n, sendo n um inteiro. Diremos que o k-ésimo átomo base de uma dada célula unitária está em uma posição $\Delta \mathbf{r}_k$ relativa a origem de sua célula unitária \mathbf{r}_l . Portanto, a posição de qualquer átomo k base em uma l-ésima célula será $\mathbf{r}_{lk} = \mathbf{r}_l + \Delta \mathbf{r}_k$

Suponha que um átomo seja deslocado da posição de equilíbrio pela quantidade $\boldsymbol{u}_{lk} = (u_{lk_x}, u_{lk_y}, u_{lk_z})$. Dessa forma, a posição de um átomo sujeito a efeitos de vibração é $\boldsymbol{R}_{lk} = \boldsymbol{r}_{lk} + \Delta \boldsymbol{u}_{lk}$.

Se considerarmos que os deslocamentos dos átomos são pequenos em torno da posição de equilíbrio, podemos fazer uma expansão da energia potencial U em uma série de Taylor. Então teremos:

$$U = U_0 + \sum_{lk\alpha} \Phi_{lk\alpha} u_{lk\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{lk\alpha} \sum_{l'k'\beta} \Phi_{lk\alpha,l'k'\beta} u_{lk\alpha} u_{l'k'\beta} + \dots,$$
(C.2)

onde α e β representam as coordenadas x, y, z, e os coeficientes $\Phi_{lk\alpha}$ e $\Phi_{lk\alpha,l'k'\beta}$ são dados por:

$$\Phi_{lk\alpha} = \left(\frac{\partial U}{\partial u_{lk\alpha}}\right)_0 \tag{C.3}$$

$$\Phi_{lk\alpha,l'k'\beta}u_{lk\alpha} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial u_{lk\alpha}\partial u_{l'k'\beta}}\right)_0 \tag{C.4}$$

O termo U_0 pode ser tomado igual a zero. O índice zero nas derivadas indicam que todas as derivadas são tomadas na posição de equilíbrio, portanto, os termos com derivadas primeiras são todos nulos, restando apenas os termos com derivadas segundas. Os termos com derivadas segundas, no entanto, não podem definir uma auto-interação, isto é, só podem ser calculados para $(lk \neq l'k')$. Para resolver este problema, digo, definir os termos onde (lk = l'k') devemos usar mão de propriedades físicas que a equação C.2 deve obedecer, por exemplo, as forças atômicas não podem se alterar por uma translação espacial. Então, para que calculemos os termos com lk = l'k' (termos diagonais) vamos fazer uma translação a partir do equilíbrio em todos os átomos do cristal por uma constante de d_β , assim, a equação de movimento de um átomo com massa m_k usando a aproximação harmônica será:

$$m_k \ddot{u}_{lk\alpha} = -d_\beta \sum_{l'k'} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial u_{lk\alpha} \partial u_{l'k'\beta}} \right)$$
(C.5)

Obviamente, por se tratar apenas de uma translação partindo do equilíbrio, as forças sob todos os átomos devem permanecer nulas. Por está razão, claramente, $m_k \ddot{u}_{lk\alpha}$ (termo esquerdo da equação C.5) deve ser zero. Como d_β é um valor arbitrário, o somatório contido na equação C.5 deve ser nulo ($\sum_{l'k'} \Phi_{lk\alpha,l'k'\beta} u_{lk\alpha} = 0$). Então a equação C.4 pode ser definida quando lk = l'k' fazendo:

$$\Phi_{lk\alpha,lk\beta} = -\sum_{l'k' \neq lk} \Phi_{lk\alpha,l'k'\beta}.$$
(C.6)

Agora que todas as constantes elásticas estão definidas podemos resolver a equação de movimento:

$$m_k \ddot{u}_{lk\alpha} = -d_\beta \sum_{l'k'} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial u_{lk\alpha} \partial u_{l'k'\beta}} \right)$$
(C.7)

Supondo uma solução oscilante para a equação C.7 podemos escrever de forma geral:

$$u_{lk\alpha} = \frac{1}{\sqrt{m_k}} u_{\alpha k}(\boldsymbol{q}) exp\{i \left[\boldsymbol{qr}_l - \omega(\boldsymbol{q})t\right]\}$$
(C.8)

teremos a relação de dispersão:

$$\omega^{2}(\boldsymbol{q})u_{k\alpha} = \sum_{k'\beta} D_{k\alpha,k'\beta}(\boldsymbol{q})u_{k'\beta}, \qquad (C.9)$$

onde D é conhecida como a matriz dinâmica do sistema e é dada por:

$$D_{k\alpha,k'\beta} = \frac{1}{m_k m_{k'}} \sum_{l,l'} \Phi_{lk\alpha,l'k'\beta} exp\left[i\boldsymbol{q}(\boldsymbol{r}_{l'} - \boldsymbol{r}_l)\right].$$
(C.10)

A condição para que a equação C.9 tenha solução não trivial é que:

$$|D_{k\alpha,k'\beta(q)-\delta_{\alpha\beta}\delta_{kk'}\omega^2(q)}| = 0.$$
(C.11)

Consequentemente os autovalores fornecem as frequências de fônons para um dado valor de \boldsymbol{q} . A matriz dinâmica é hermitiana e possui seus autovalores positivos. Na prática, se uma rede é fcc, a matriz dinâmica tem dimensões 3x3. A dimensão de uma coluna da matriz dinâmica é dada pelo número de átomos da base vezes 3 (1 × 3 para fcc). Analogamente, para uma rede bcc, que possui 2 átomos na base, a matriz dinâmica terá dimensões 6x6. Portanto, para um rede fcc, cada valor de \boldsymbol{q} esperamos 3 autovalores associados. Podem haver autovalores degenerados (dois deles podem ser iguais). Se tomarmos valores de \boldsymbol{q} nas direções de alta simetria na célula de Wigner-Seitz teremos para uma rede fcc um curva de dispersão de fônons como apresentada no capítulo 2 (Fig. 2.11 e 2.12). O código que constrói a matriz dinâmica e calcula os autovalores foi construído por nós. Em síntese, foi implementado a equação C.10 para uma rede fcc, a partir deste ponto, com auxílios de bibliotecas distribuídas livremente nós calculamos os autovalores da matriz dinâmica e então obtemos a relação de dispersão de fônons.

Apêndice D LAMMPS

LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [74] é um código de dinâmica molecular da Sandia National Laboratories (http://lammps.sandia.gov/) nos Estados Unidos. Possui uma grande variedades de potenciais e tipos de condições de contorno que podem ser utilizados para modelar líquidos, sólidos ou gases. O trabalho original do LAAMPS possui mais de 4400 citações nas mais diversas áreas como: Polímeros, sistemas metálicos, sistemas biológicos, física do estado sólido de um modo geral. LAMMPS pode fazer cálculos nos ensemble microcanônico (NVE), canônico (NVT) e no ensemble isotérmico-isobárico (NPT). Pode ser utilizado com um integrador de Verlet (velocity-Verlet) para resolver as equações de movimento. Além de integrar as equações de movimento, o código oferece diversas ferramentas de cálculos auxiliares como: Calculo do tensor de stress, ferramentas para execução de médias espaciais e temporais de grandezas físicas, cálculo do parâmetro de centro-simetria, calculo da estrutura local da rede usando a formulação proposta por Ackland. Mais recentemente tem ferramentas de cálculos de constantes elásticas e cálculo da curva de dispersão de fônons com temperatura. O código pode gerar redes fcc, bcc, hcp, diamante, entre outras. LAMMPS também incorporou teorias que funcionam da mesoescala como Peridynamics (explicada no capítulo 5) e DPD (dissipative particle dynamics) que pode ser utilizada em simulações de fluidos.

Estão implementados no LAMMPS uma vasta lista de potenciais, podemos citar: Várias formas do potencial de Lennard-Jones, potencial de Morse e potencial de Stillinger-Weber [136]. Potenciais do tipo Embeded Atom-Method (EAM) e MEAM (EAM modificado), potenciais para semicondutores como Tersoff [24] e EDIP [44]. Potenciais chamados reativos (REAXFF) [45]. Todas estas características fazem do LAMMPS um código muito utilizado entre pesquisadores. O código LAMMPS foi desenvolvido em C++ e é distribuído livremente sob os termos da licença GNU. O código pode rodar em um *desktop* com um único processador, mas foi principalmente projetado para rodar em paralelo usando bibliotecas MPI (*message-passing library*). Isto permite que sejam feitas simulações com até bilhões de partículas, o código permite rodar múltiplas simulações simultaneamente. LAMMPS usa técnicas de decomposição espacial para particionar a simulação em pequenos subdomínios.

Uma das principais características do LAMMPS é a **portabilidade**. É possível modificálo, criar extensões e acopla-lo com outros códigos, **reutilizá-lo**. Por exemplo, um código de mecânica quântica pode calcular forças para um certo grupo de átomos e passar estas forças para o LAMMPS. Outro exemplo seria: Um código de elementos finitos pode ser acoplado ao LAMMPS de modo a fornecer para a dinâmica molecular informações de contorno vindas dos pontos de discretização dos elementos finitos. Um exemplo dessa característica foi fortemente utilizado no capítulo 5 desta tese quando acoplamos a dinâmica molecular com a Peridynamics, neste caso, nós acoplamos o módulo MD (Molecular Dynamics) de LAMMPS com o módulo PD (Peridynamics) de LAMMPS. Um modo de fazer isto é tornar o LAMMPS uma biblioteca que possar ser chamada por outro código. Dessa forma, o outro código pode usar todas as funções do LAMMPS. Não há necessidade de desenvolver um só código tão extenso que resolva todas equações. É possível aproveitar tudo que já foi feito usando estas ferramentas de portabilidade do código.

Apêndice E

Equações de Movimento no Ensemble Canônico

Para um sistema de partículas modelado no ensemble canônico, as grandezas físicas Temperatura (T), número de partículas (N) e volume (V) são conservadas. É comum vermos a abreviação NVT para designar o sistema canônico. É interessante que tenhamos um modelo teórico que mantenha a temperatura de um sistema de partículas constante sem que haja destruição das médias estatísticas ou das flutuações estatísticas de acordo com o ensemble canônico. Um modo de impor temperatura constante é modificar as velocidades das partículas de acordo com uma distribuição de Maxell-Boltzmann de modo a atingir a temperatura desejada. No entanto, tal imposição destrói as flutuações em torno da média, isso significa que as flutuações dadas por esta formulação não estão de acordo com a teoria estatística do ensemble canônico, embora as médias estejam corretas a dinâmica torna-se impraticável por haver desacordo com as flutuações previstas no sistema NVT.

Para trabalharmos com temperatura fixa, nós usamos nesta tese o método de Nosé-Hoover [25,26]. Este tipo de modelagem consiste basicamente em acoplar à Hamiltoniana do sistema um grau de liberdade extra representando um termostato virtual. Esse termostato virtual troca calor com o sistema mantendo a temperatura constante. Para este modelo, as flutuações das grandezas físicas em torno das respectivas médias estão de acordo com a estatística para o ensemble canônico, fazendo com que o modelo seja adequado dinamicamente.

A ideia essencial do método segue: suponha que o sistema tem N átomos com posições e momentos $(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p})$ então introduzimos ao sistema partículas com posição e momento dados por $(\boldsymbol{s}, \boldsymbol{p}_s)$. É possível escrever um Hamiltoniano estendido para este sistema e então deduzir equações de movimento. Outros modelos usando esta técnica de construir um sistema estendido pode ser construída, porém devemos lembrar que o comportamento deste sistema estendido deve ser testado para que seja comprovada sua proximidade com a realidade. Uma síntese das equações do modelo proposto por Nosé pode ser dada da seguinte forma: O grau de liberdade extra dado ao sistema é denotado por s e seu momento conjugado é p_s . A velocidade de uma partícula é posta da seguinte forma:

$$\overrightarrow{v} = s \, \overrightarrow{r}.$$
 (E.1)

A energia potencial associada ao reservatório é dada por:

$$V_s = (3N+1)k_B T lns, \tag{E.2}$$

T a temperatura que se deseja modelar o sistema. A energia cinética associada ao termo de energia potencial é dada por:

$$K_s = \frac{1}{2}Q\dot{s}^2. \tag{E.3}$$

Nessa formulação, Q é um parâmetro de inércia ou massa efetiva associada a s com dimensões de energia por tempo ao quadrado. A variável Q determina quão rapidamente o reservatório troca calor com o sistema. Cada sistema possui um valor adequado para Q e deve ser testado. No modelo de Nosé, a escolha da energia potencial V_s associada ao reservatório assegura que teremos a reprodução do ensemble canônico. O Hamiltoniano e a Lagrangeana do sistema ficam, respectivamente:

$$H_{Nose} = \sum_{i}^{N} \sum_{\alpha} \frac{p_{i\alpha}^{2}}{2m_{i}} + V + (3N+1)k_{B}Tlns + \frac{1}{2}Q\dot{s}^{2},$$
(E.4)

$$L_{Nose} = \sum_{i}^{N} \sum_{\alpha} \frac{p_{i\alpha}^{2}}{2m_{i}} + \frac{1}{2}Q\dot{s}^{2} - V - (3N+1)k_{B}Tlns$$
(E.5)

$$= \sum_{i}^{N} \sum_{\alpha} \frac{m_{i}}{2} s^{2} \dot{r_{i}}^{2} + \frac{1}{2} Q \dot{s}^{2} - V - (3N+1) k_{B} T lns.$$
(E.6)

Onde m_i representa a massa de cada partícula do sistema, $p_{i\alpha}$ denota o momento da i-ésima partícula na direção α , 3N representa o número de graus de liberdade de um sistema com Npartículas, T a temperatura, k_B a constante de Boltzmann. Desse modo, Nosé interpretou as equações com Lagrangiana estendida como uma troca de calor entre o sistema físico e o sistema externo (reservatório de calor). Se aplicarmos as equações de Lagrange, chegaremos ao seguinte conjunto de equações que resumem a formulação de Nosé [25]:

115

$$\dot{r} = p/ms^2, \tag{E.7}$$

$$\dot{p} = F(r), \tag{E.8}$$

$$\dot{s} = p_s/Q,\tag{E.9}$$

$$\dot{p}_s = \sum p^2 / ms^3 - (3N+1)k_B T / s.$$
 (E.10)

Hoover propôs mudanças nas equações de Nosé. Ele deduziu equações um pouco diferentes, mas que dispensam o uso da variável s. As mudanças feitas por Hoover nas equações de movimento de Nosé decorrem de reescalar o tempo por um fator s fazendo dt = sdt', portanto, reduzindo a escala de tempo. Desse modo, Hoover reescreveu as equações de Nose da seguinte forma [26]:

$$\dot{r} = p/m,\tag{E.11}$$

$$\dot{p} = F(r) - \zeta p, \tag{E.12}$$

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{Q} \left[\sum p^2 / m - f k_B T \right]. \tag{E.13}$$

Se quisermos a dinâmica do sistema, basicamente precisamos resolver as equações E.11, E.12, E.13. Para que o ensemble canônico seja reproduzido é necessário que f = 3N + 1. Observe que a equação E.12 é a segunda lei de Newton com o termo adicional ζp . Por outro lado a derivada de ζ é dada na expressão E.13, a expressão para $\dot{\zeta}$ possui dois termos: o primeiro termo, $\sum p^2/m$, está associado diretamente a energia cinética do sistema em um determinado instante e consequentemente a temperatura do sistema, essa temperatura é diretamente calculada pelo teorema da equipartição. O segundo termo (fk_BT) indica a temperatura que precisamos impor ao sistema, em outras palavras, T é a temperatura alvo. Uma vantagem da metodologia proposta por Hoover sobre o termostato de Nosé está na possibilidade de realizar a simulação com passo fixo, diferentemente da metodologia inicialmente proposta por Nosé. Note também que a diferença entre as energias associadas a temperatura em que o sistema se encontra e a temperatura alvo dividida pela variável Q é igual a derivada de ζ . Assim, se a temperatura do sistema é menor que a temperatura alvo implica $\zeta < 0$ e será adicionado um termo F(r) na equação E.12 aumentando a temperatura do sistema. Um raciocínio análogo é empregado no caso em que a temperatura do sistema é maior que a temperatura alvo, mas, neste caso, $\dot{\zeta} > 0$ diminuindo a temperatura do sistema.

Uma outra questão importante a ser analisada é o papel da variável Q. A variável Q funciona como um parâmetro de inércia para as trocas de calor entre o reservatório e o sistema, de modo resumido, ela diz quão rapidamente o reservatório e o sistema irão trocar calor. Portanto, se Q tomar um valor muito pequeno, rapidamente as trocas de calor são realizadas, o inverso também é verdadeiro. Para cada sistema existe um valor ideal de Q onde o sistema converge para a temperatura alvo num tempo de simulação realizável. Para valores muito pequenos ou muito maiores que o valor ideal de Q o sistema tem grandes oscilações de temperatura não atingindo a temperatura alvo, ou pode demorar um tempo inviável de simulação até atingir a temperatura desejada.