

# APLICAÇÃO DO MÉTODO DE DINÂMICA MOLECULAR PARA FENÔMENOS SIMPLES DE AUTO-DIFUSÃO E ADSORÇÃO EM MATERIAIS METÁLICOS

Pedro Enrique Monforte Brandão Marques<sup>1</sup>

Toseli de Farias Matos<sup>2</sup>

Adriana da Cunha Rocha<sup>3</sup>

## Resumo

A inserção de métodos de simulação na pesquisa é uma ferramenta útil para a solução de problemas de variados graus de complexidade. Dentre as diferentes técnicas de simulação aplicadas à engenharia, a simulação de dinâmica molecular apresenta uma posição de destaque. Ela consiste num conjunto de técnicas computacionais capazes de calcular propriedades físicas de sistemas atômicos ou moleculares a partir do estudo do movimento dos átomos e moléculas, isto é, a partir de simulações da evolução dinâmica dos sistemas. Este trabalho utilizou a metodologia básica da dinâmica molecular na modelagem de dois processos de importância fundamental na ciência dos materiais: a difusão em estado sólido e a adsorção ao ar de um gás em interface metálica. O desafio era a compatibilização dos parâmetros de modelagem com a natureza dos fenômenos estudados, a fim de reproduzir-se de forma mais acurada possível os resultados experimentais reportados na literatura. Os valores calculados para a difusão no estado sólido foram próximos aos tabelados na literatura e os valores calculados de energia potencial apresentaram o comportamento comumente esperado para o processo de adsorção, indicando assim a viabilidade da técnica de simulação por dinâmica molecular para tais fenômenos.

**Palavras-chave:** Simulação; Dinâmica Molecular; Difusão; Adsorção.

## APPLICATION OF MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION IN A SIMPLE SELF-DIFFUSION AND ADSORPTION PHENOMENA IN METALLIC MATERIALS

### Abstract

The application of simulation methods in sciences has been a powerful tool for the solution of problems of varying degrees of complexity. Among the different simulation techniques applied to the field of engineering, molecular dynamics simulation features a prominent position. It consists of a set of computational techniques that calculate physical properties of atomic or molecular systems derived from the motion of atoms and molecules, i.e. from simulations of the dynamic evolution of the systems. This work applied the basic methodology of molecular dynamics for modeling two fundamental processes in materials science: solid state diffusion and adsorption of a gas in air metallic interface. The challenge was to reach compatibility between the modeling parameters and the nature of the phenomena itself, in order to accurately reproduce the experimental results reported in the literature. The calculated values for the diffusion in the solid state were close to those listed in the literature and the calculated values of potential energy presented the behavior commonly expected for the adsorption process, indicating the feasibility of molecular dynamics simulation for such phenomena.

**Keywords:** Simulation, Molecular Dynamics, Diffusion, Adsorption.

<sup>1</sup> Engenharia de Materiais, Graduando, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica/UFRJ, Rio de Janeiro, R.J, Brasil

<sup>2</sup> Engenharia Mecânica, Doutorando, Departamento de Engenharia Mecânica, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, R.J, Brasil

<sup>3</sup> Engenharia Metalúrgica e de Materiais, professora Adjunta, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, R.J, Brasil

## 1 INTRODUÇÃO

A ciência dos materiais tem vivenciado grandes avanços nos últimos anos. Não apenas pelo rápido desenvolvimento das nanociências, das novas ligas e dos biomateriais, mas pela potente capacidade de processamento de dados disponível nos dias de hoje. Assim, um importante ramo no estudo de materiais, relacionado aos experimentos virtuais, vem ganhando espaço nos meios científicos.

A inserção de métodos de simulação na pesquisa e no dia-a-dia do profissional de engenharia, se apresenta como uma ferramenta útil para a solução de problemas de variados graus de complexidade, em geral com muito mais precisão e eficiência que técnicas analógicas.

Dentre as diferentes técnicas de simulação aplicadas à engenharia, a simulação de dinâmica molecular apresenta uma posição de destaque. Ela consiste num conjunto de técnicas computacionais capazes de calcular propriedades físicas de sistemas atômicos ou moleculares a partir do estudo do movimento dos átomos e moléculas, isto é, a partir de simulações da evolução dinâmica dos sistemas. Esse método foi desenvolvido no campo da física teórica nos anos 50. Nos anos 70, começou a ganhar muita popularidade na ciência dos materiais e na biologia, tendo um avançado campo de aplicação no estudo de macromoléculas proteicas, processos bioquímicos, estudos de fenômenos de escala atômica de observação direta inviável e, atualmente, é uma ferramenta cada vez mais inserida na área de nanotecnologia [1]. As principais aplicações na área de Ciência dos Materiais são o estudo de processos difusionais, deposição de filmes finos e comportamentos mecânicos em escala nanométrica, entre outros.

A metodologia básica da Dinâmica Molecular envolve o cálculo da trajetória das partículas constituintes do sistema de interesse, a partir da solução numérica de equações do movimento, uma vez que, até mesmo sistemas considerados de baixa complexidade, já não admitem soluções exatas [2]. As principais etapas do processo de simulação são: 1) definição da equação do movimento e do algoritmo de integração numérica a serem utilizados; 2) modelagem da geometria inicial do problema, definindo a posição e velocidade iniciais de cada partícula; 3) definição das equações de energia potencial que expressem a interação entre as partículas; 4) definição das condições de contorno físicas e termodinâmicas que garantam uma reprodução fiel do comportamento natural do sistema. A partir desse resultado é possível derivar em uma ou mais etapas de pós-processamento, qualquer propriedade física que dependa do conhecimento das posições e velocidades dos átomos ou moléculas de determinado sistema em uma malha de tempo.

A principal vantagem dessa técnica é a sua versatilidade, o que explica sua ampla utilização na simulação de uma grande diversidade de fenômenos na ciência dos materiais em todo o mundo. Esse fato deve-se à metodologia descrita acima, permitir a modelagem de uma grande variedade de materiais, encontrando restrições apenas para sistemas com alto grau de complexidade conformacional, que podem tornar a solução numérica do problema inviável em relação ao tempo de processamento [2].

O objetivo deste trabalho é a aplicação da metodologia básica da dinâmica molecular na modelagem de dois processos de importância fundamental na ciência dos materiais: a difusão em estado sólido e a adsorção ao ar de gás em interface metálica. O desafio é a compatibilização dos parâmetros de modelagem com a natureza dos fenômenos estudados, a fim de reproduzir-se de forma mais acurada possível os resultados experimentais reportados na literatura.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 Metodologia básica

Neste trabalho foram utilizados dois programas gratuitos e de código aberto. Para execução da rotina numérica, o programa utilizado foi o *LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)* [3], um programa de simulação de dinâmica molecular de uso geral desenvolvido pelo *US Department of Energy (DoE)* e distribuído pelo *Sandia National Laboratories*, que permite a determinação das posições e velocidades dos átomos do sistema modelado em um intervalo de tempo com passo determinado.

Para a geração das imagens da posição dos átomos do sistema no tempo utilizou-se o programa *Ovito* [4], que permite a visualização e análise de dados científicos de simulações atomísticas. Essa etapa de pós-processamento é fundamental para a inspeção visual da evolução do sistema, criando assim uma maneira simples de acompanhar a reprodução do fenômeno simulado de acordo com sua natureza física.

A equação do movimento escolhida foi a newtoniana, conforme abordagem definida por Rapaport [1]. Esta equação se apresenta como a mais indicada para sistemas atômicos de baixa complexidade conformacional. A equação 1 apresenta a equação newtoniana na sua forma diferencial, onde  $i$  é o índice do átomo cujo movimento está sendo integrado,  $m$  sua massa,  $r$  sua posição,  $v$  sua velocidade,  $f$  a força resultante exercida neste átomo e  $V$  o potencial do mesmo.

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = f_i = -\nabla \sum_{i \neq j}^N V(r_i - r_j) \quad (1)$$

O algoritmo de integração numérica utilizado para resolver a equação 1, baseou-se no método *Velocity Verlet* [5], comumente utilizado na dinâmica molecular pela sua grande eficiência em conservar a energia do sistema integrado em relação a outros algoritmos integradores de baixa ordem. As equações 2 e 3 são utilizadas neste método, utilizando a mesma simbologia descrita na equação 1 e com  $\Delta t$  como passo temporal.

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}\Delta t^2 \frac{f(t)}{m} \quad (2)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{f(t) + f(t + \Delta t)}{2m} \Delta t \quad (3)$$

Com a equação de movimento e algoritmo integrador escolhidos, inicia-se a modelagem das demais etapas da simulação para cada sistema de interesse, i.e., a autodifusão do ferro e a adsorção de gás argônio em interface metálica de alumínio.

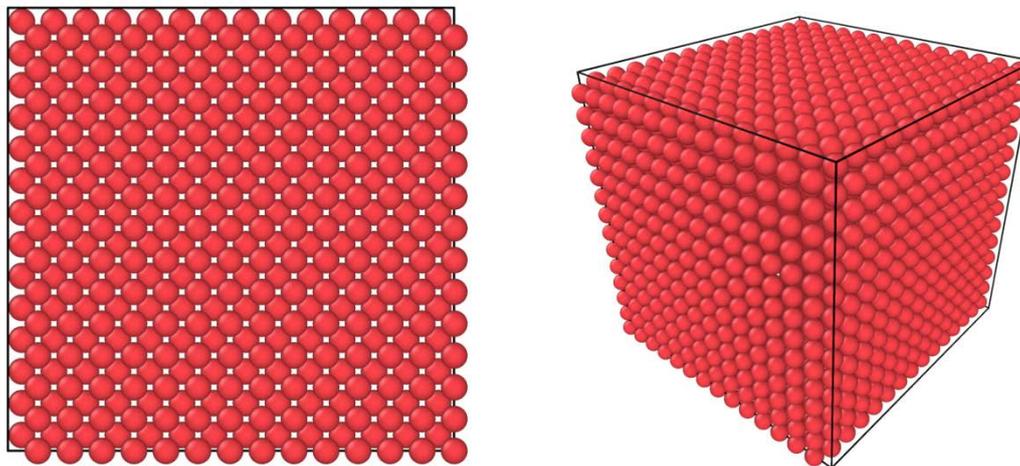
### 2.2 Modelagem 1 – Autodifusão do Ferro

A difusão em estado sólido é um processo de importância fundamental na ciência dos materiais e na metalurgia [6]. Assim, a primeira modelagem abordada é o processo de autodifusão do ferro, à temperatura de 1200K e pressão de 1 bar.

Busca-se com isso, calcular uma aproximação do coeficiente de autodifusão do ferro a partir dos dados simulados para verificar-se a confiabilidade do método.

A geometria inicial da simulação foi constituída de uma caixa cúbica de 40Å de lado, com átomos de ferro ocupando pontos sob uma rede cristalina Cúbica de Corpo Centrado (CCC) por toda a extensão da caixa, com origem definida em um dos vértices da base da caixa. Estas dimensões foram escolhidas de modo a reduzir-se o tempo computacional para a simulação. A figura 1 ilustra essa geometria inicial.

**Figura 1.** Da esquerda para direita: vistas frontal e perspectiva



da geometria inicial da simulação. A linha preta representa os limites da caixa de simulação.

As condições termodinâmicas deste sistema foram definidas mantendo o número de átomos, pressão e temperatura do sistema constantes.

A temperatura inicial foi definida utilizando uma função que randomiza a velocidade inicial dos átomos de forma a atingir o valor de temperatura definido e mantido constante a partir de um método de integração conhecido como termostato de estilo Nose-Hoover não Hamiltoniano [7]. A pressão foi mantida constante a partir de um método de integração conhecido como barostato de estilo Berendsen [8]. Todas as funções citadas nesse parágrafo são pertencentes à biblioteca do *LAMMPS*.

Para um adequado processamento, é necessário utilizar as posições reais dos átomos do sistema, de modo a não introduzir descontinuidades nas trajetórias desses, em relação às condições de contorno estabelecidas inicialmente. Assim, foram utilizadas condições de contorno periódicas para o sistema e introduzido um comando conhecido como “*dump*” customizado, para salvar as posições reais dos átomos, sem considerar os deslocamentos causados por tais condições de contorno. O potencial utilizado para modelar as ligações entre átomos de ferro foi o multicorpo *EAM - Embedded Atom Model*, descrito por Daw e Baskes [9]. Esse modelo de potencial, também conhecido como modelo de Finnis-Sinclair, é largamente utilizado na dinâmica molecular para a simulação de metais puros e ligas metálicas.

A simulação foi realizada seguindo os parâmetros da tabela 1.

**Tabela 1.** Parâmetros das simulações

Parâmetro	Valor
Temperatura (K)	1200,0
Pressão (bar)	1,0
Passo temporal (ps)	0,01
Número de passos	100000

Número de átomos	5488
Parâmetro de rede (Å) [12]	2,87

O coeficiente de difusão é calculado a partir de um ajuste linear do Deslocamento Quadrático Médio (ou DQM) dos átomos do sistema em relação ao tempo, conforme a relação de Einstein em três dimensões [1] e expresso na equação 4. As variáveis desta equação são  $r(t)$  a posição do átomo,  $D$  coeficiente de difusão e  $b$  o coeficiente linear do ajuste. Essa aproximação é válida para tempos suficientemente grandes [1].

$$DQM = \langle |\Delta \vec{r}(t) - \vec{r}(t=0)|^2 \rangle = 6Dt + b \quad (4)$$

Os dados calculados de DQM vs. tempo são apresentados no gráfico da figura 2. Considera-se que o sistema entra no regime linear a partir de 50 ps, após o qual é realizado o ajuste. Os parâmetros encontrados para o ajuste estão presentes na tabela 2, juntamente com o coeficiente de difusão calculado, que apresentou o valor de  $1,7854 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ . Este valor, apresenta uma ordem de grandeza muito próxima ao valor tabelado para a autodifusão do ferro, que é de  $10^{-14}$  [10].

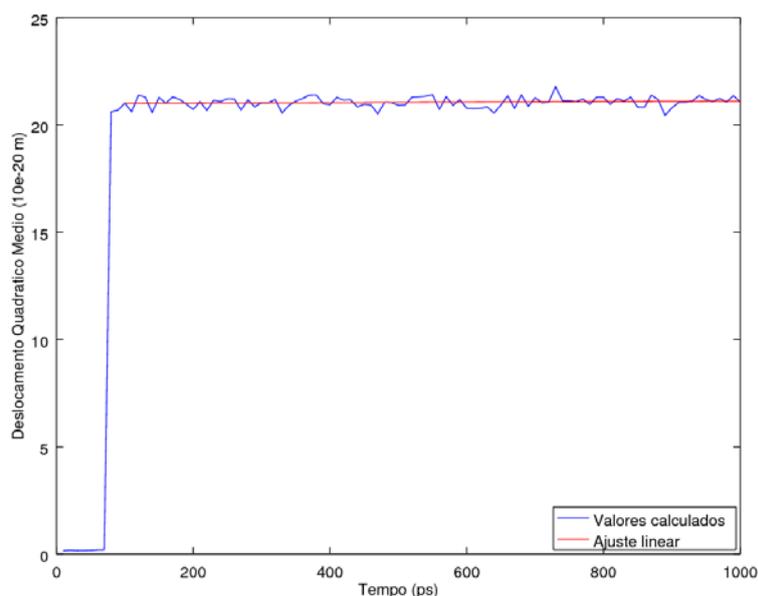


Figura 2. Gráfico de MSD calculado por tempo.

Tabela 2. Parâmetros calculados a partir do ajuste linear

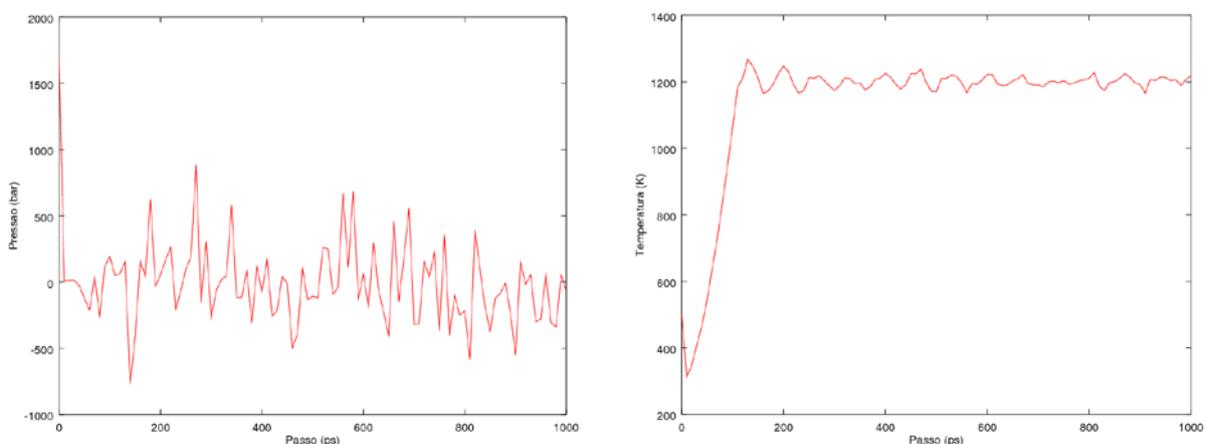
Parâmetro	Valor
Coefficiente angular ( $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ )	10,712
Coefficiente linear ( $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ )	21,006
Coefficiente de Difusão ( $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ )	1,7854

Este resultado se mostra bastante promissor, pois foi possível alcançar um valor bastante próximo do valor experimental tabelado. Deve-se, entretanto, buscar uma otimização de parâmetros de modo a alcançar o mesmo valor de ordem de grandeza tabelado. Assim, um levantamento preliminar, indica que o desvio do valor esperado pode ser explicado pelo número de átomos utilizados na simulação que, se

aumentado, permite aproximar o comportamento do sistema para as condições experimentais. Além disso, o valor da pressão apresentou um alto grau de variação ao redor do valor constante de 1 bar, o que também contribuiu para o desvio das condições experimentais, como pode ser observado pelo valor do desvio padrão encontrado na tabela 3. A figura 3 mostra os gráficos de pressão e temperatura calculados em função do tempo de simulação, e tabela 3 os valores médios e desvios padrões de pressão e temperatura do tempo 200 ps a 1000 ps.

**Tabela 3.** Valores médios das simulações de 200 ps a 1000 ps

Parâmetro	Média	Desvio Padrão
Temperatura (K)	1201,8	17,009
Pressão (bar)	-19,305	283,87



**Figura 3.** Gráficos de pressão e temperatura calculados em função do tempo de simulação

Novas simulações serão realizadas, buscando estabilizar as flutuações constantes de pressão com o objetivo de diminuir o desvio padrão, para aproximação da ordem de grandeza dos coeficientes de autodifusão do ferro.

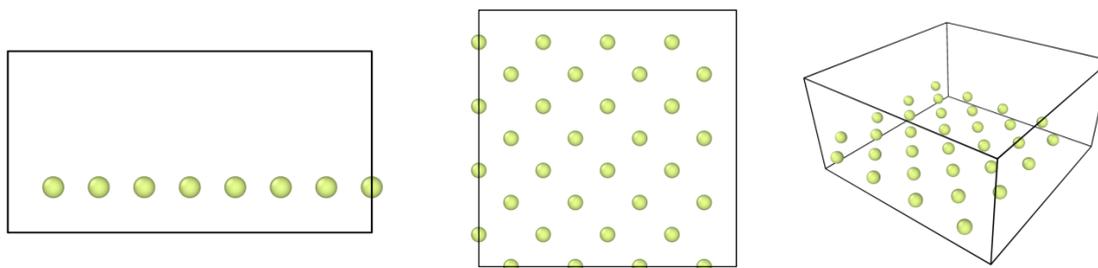
### 2.3 Modelagem 2 – Adsorção de gás inerte em superfície metálica

O estudo da físico-química de superfícies sólidas é fundamental para a indústria tanto em processos catalíticos quanto em corrosivos, como aponta Atkins [11]. Nesse estudo, a análise da adsorção em gases tem um papel central, pois ele é o ponto de partida para todo o conjunto de fenômenos que governam esse campo da física das interfaces.

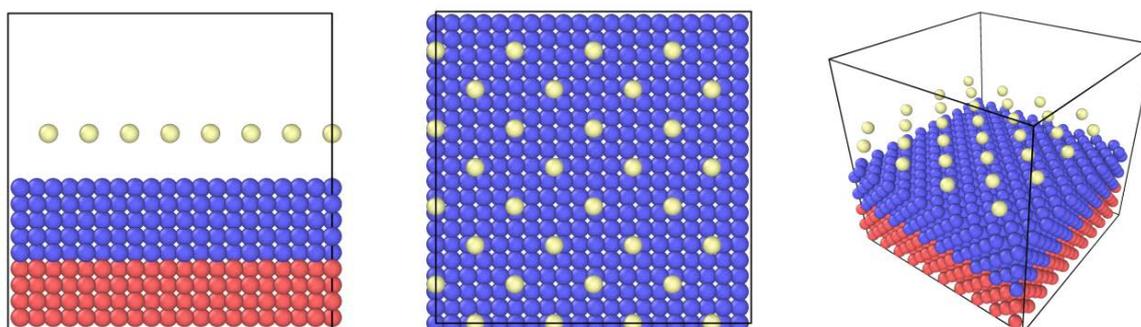
Para estudar esse processo, foi realizada a modelagem da dinâmica de um conjunto de átomos de Argônio sob dois estados diferentes. No primeiro eles se encontram livres e só interagem entre si, e, no segundo, eles se encontram numa interface com uma placa de Alumínio, podendo assim interagir com a placa. O objetivo é visualizar como a presença da placa em dois sistemas com mesmo volume e mesma conformação atômica de gás, reduzirá a energia dos átomos do gás.

A geometria inicial da simulação para a interface foi constituída de uma caixa cúbica de 40 Å de lado, com a placa de átomos de Alumínio ocupando desde a base da caixa até a metade da sua altura. Os átomos de Alumínio ocupam os pontos sob

uma rede cristalina CFC, com origem em um dos vértices da base da caixa. Os átomos de Argônio foram distribuídos a uma altura de 25 Å. Já a geometria inicial dos átomos livres foi constituída de uma caixa de base quadrada de 40 Å de lado com 20 Å, com os átomos de Alumínio dispostos a uma altura de 5 Å, com conformação inicial e volume iguais à metade superior da caixa da geometria da interface. Utilizando o programa *Ovito* na fase de pós-processamento, é possível visualizar essas geometrias, como apresentado nas figuras 4 e 5.



**Figura 4.** Da esquerda pra direita: vistas frontal, superior e perspectiva da geometria inicial da simulação de gás átomos livres. A linha preta representa os limites da caixa de simulação.



**Figura 5.** Da esquerda pra direita: vistas frontal, superior e perspectiva da geometria inicial da simulação. A linha preta representa os limites da caixa de simulação. Em azul e vermelho estão representados os átomos de Alumínio na forma de uma placa e, em verde, os átomos de Argônio. A camada mais baixa de átomos de Alumínio em vermelho foi ocultada pelo programa pela proximidade ao fundo da caixa.

Os átomos de Alumínio foram divididos em dois grupos, representados pelas cores azul e vermelha (Figura 5). Os átomos do grupo inferior, de cor vermelha, foram mantidos com velocidade zero por todo o tempo de simulação, uma vez que apenas a dinâmica das primeiras camadas de átomos da placa, que de fato interagem com o átomo de Argônio, interessam para este estudo.

As condições termodinâmicas foram definidas mantendo-se o número de átomos, volume e energia do sistema constantes. A temperatura inicial foi definida como 100 K. A escolha de uma temperatura abaixo da temperatura ambiente facilita a formação de ligações entre o gás e os átomos de Alumínio.

Foram utilizadas condições de contorno periódicas nos eixos horizontais da caixa de simulação, e condições fixas no eixo vertical. Para evitar a saída do átomo de Argônio pelo plano superior da caixa, foi inserido um algoritmo de espelho nesse plano, simulando uma colisão perfeitamente elástica do átomo ao se chocar com o plano, conservando a energia e o momento do sistema. A tabela 4 contém as demais propriedades físicas básicas dos elementos usados na simulação.

**Tabela 4.** Propriedades físicas dos elementos usados na simulação [12]

Elemento	Peso atômico (g/mol)	Parâmetro de rede (Å)
Argônio	39.948	-
Alumínio	26.981	4.05

Para esse sistema, duas equações de potencial forma utilizadas. A primeira conhecida como “potencial de Lennard-Jones”, é uma equação largamente utilizada para modelar ligações secundárias de gases nobres [1]. Neste estudo, ela é utilizada para aproximar a interação entre o átomo de Argônio com os átomos da placa de alumínio, que segundo o modelo físico adotado consiste de interações do tipo dipolo instantâneo-dipolo induzido, conforme apresentado pela equação 5, para a qual  $r$  é a distância interatômica e  $\epsilon$  e  $\sigma$  são parâmetros ligados ao elemento do átomo.

$$(5) V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Como esse potencial reduz seu valor muito rapidamente com a distância, é comum definir uma distância máxima para seu alcance, para reduzir o número de verificações de seu valor durante a simulação, prática que reduz o tempo computacional sem gerar alterações apreciáveis no resultado. A tabela 5 apresenta com os parâmetros usados para esse potencial.

**Tabela 5.** Parâmetros usados para o potencial de Lennard Jones [1]

Elemento	$\epsilon$ (eV)	$\sigma$ (Å)	Alcance máximo (Å)
Argônio	0.01042	3.4	10.0

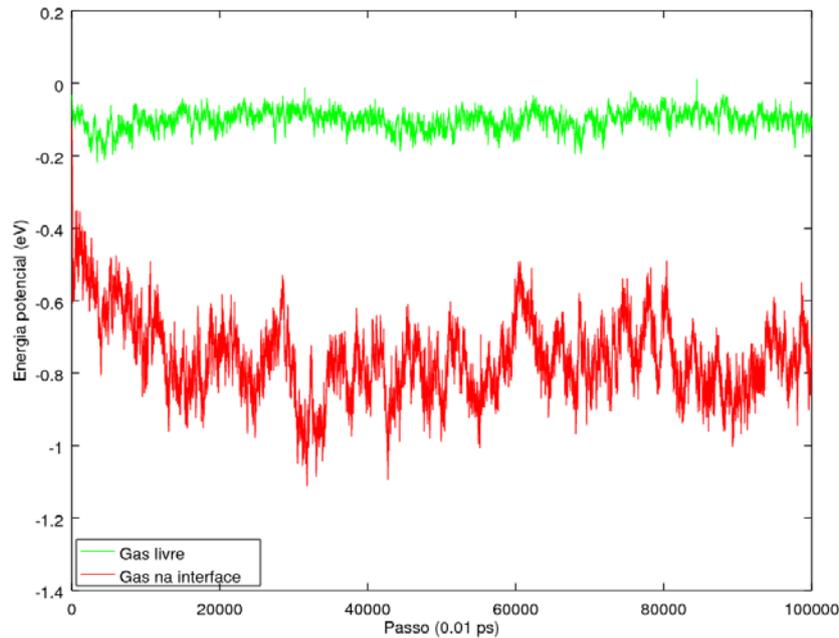
O segundo potencial utilizado foi um *EAM - Embedded Atom Model* para representar as interações entre átomos de Alumínio.

As duas simulações, para o gás livre e na interface, foram processadas de acordo com os parâmetros da tabela 6.

**Tabela 6.** Demais parâmetros definidos para as simulações

Parâmetro	Valor
Passo temporal (ps)	0.01
Número de passos	100000
Número de átomos de Alumínio	2000
Número de átomos de Argônio	32

Após a simulação, é calculada a energia potencial total dos átomos de Argônio, conforme apresentado pela figura 6, que mostra o gráfico de energia potencial total por número de passos.

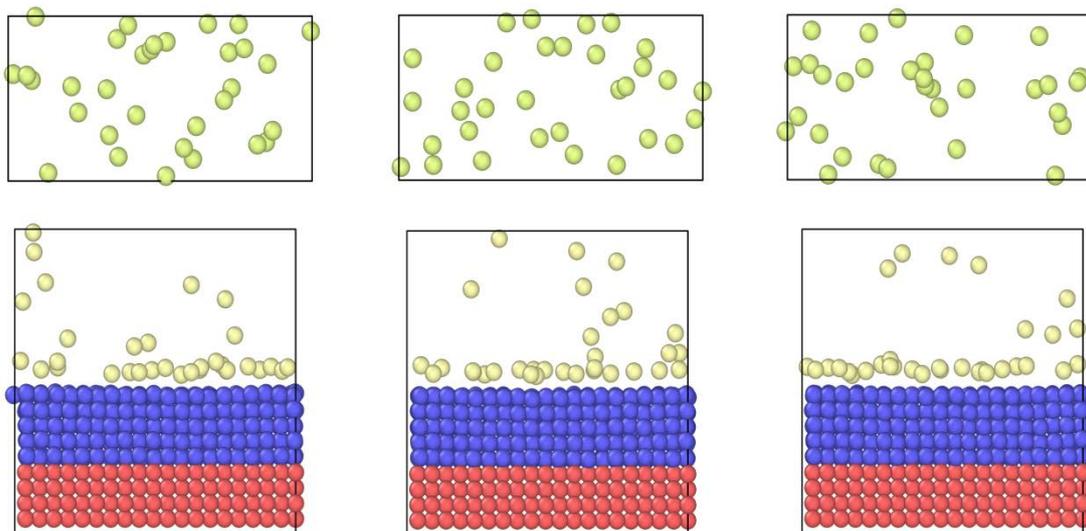


**Figura 6.** Gráfico de energia potencial total por número de passos.

Com isso, foi possível observar-se que, de fato, ocorre uma significativa diminuição da energia potencial total do gás, na presença da placa de alumínio, pois onde inicialmente e lia-se um valor médio de  $-0,1\text{eV}$ , na presença da placa registra-se o valor médio aproximado de  $-0,8\text{eV}$ .

Este fato pode ser atribuído à formação de ligações dos átomos de argônio com os átomos de alumínio da interface, indicando a ocorrência de um processo característico do fenômeno de adsorção.

Os valores de energia obtidos pelo cálculo dos potenciais, permitiu ainda que fossem geradas imagens, utilizando o programa *Ovito*, onde pode-se visualizar a formação de uma camada de átomos de Argônio na interface, diferente da simulação de gás livre, na qual os átomos se movem aleatoriamente por todo o volume da caixa.



**Figura 7.** Vista frontal para as simulações nos passos 40000, 60000 e 80000, da esquerda para direita.

### 3 CONCLUSÃO

- A utilização do método de simulação de sistemas por dinâmica molecular permitiu a modelagem de dois fenômenos atomísticos importantes na engenharia de materiais, sendo estes a autodifusão do ferro e a adsorção de moléculas de argônio em chapa de alumínio;
- No caso da autodifusão, os resultados calculados pela simulação se aproximaram bastante dos valores reais do coeficiente de difusão do ferro, conhecidos pela literatura, diferindo apenas em uma ordem de grandeza do valor tabelado;
- Para o fenômeno de adsorção de gás argônio em superfície metálica (alumínio), foi observada uma diminuição na energia potencial do sistema, o que indica que o estado mais provável de ocorrência é aquele em que as moléculas de gás se encontram adsorvidas à superfície da chapa;

### REFERÊNCIAS

1. Rapaport D. C. The Art of Molecular Dynamics Simulation. 2ª edição. New York: Cambridge University Press New York; 2004.
2. Frenkel D., Smit B. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. 2ª Edição. Bodmin: Academic Press; 2002.
3. LAMMPS - <http://lammps.sandia.gov/> [Acesso em 8 jun. 2018]
4. OVITO - <https://ovito.org/> [Acesso em 8 jun. 2018]
5. Leimkuhler B., Matthews C. Molecular Dynamics With Deterministic and Stochastic Numerical Methods. Springer International Publishing; 2015.
6. Mehrer H. Diffusion in Solids. Berlim: Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2010.
7. Hünenberger P.H. Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations. Adv. Polymer. Sci. 2005;173: 105-149.
8. Berendsen, H., Postma, J., van Gunsteren, W., DiNola, A., Haak, J. Molecular dynamics with coupling to an external bath. J. Chem. Phys. 1984;81, 3684–3690.
9. Daw S, Baskes M. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. Phys Rev B. 1984;29(12):6443-6453.
10. Oikawa, Hiroshi. Lattice diffusion of substitutional elements in iron and iron-base solid solutions. Technology Reports of the Tohoku University. 1983; 48. 7-77.
11. Atkins, P. W., and Julio De Paula. Atkins' Physical chemistry. 2ª edição. Oxford: Oxford University Press; 2006.
12. American Society for Metals. Metals handbook. 10ª edição. Materials Park, Ohio: American Society for Metals; 1990.