

Simulação de defeitos pontuais em um sólido de Lennard-Jones

SILVA JÚNIOR, Domingos Lopes da ¹; COSTA, Lucas Modesto da ¹; RABELO, José Nicodemos Teixeira ²; CÂNDIDO, Ladir ³

1 Introdução

Apesar de ser um problema antigo [1], [2] o estudo de defeitos pontuais nos sólidos é ainda um problema interessante [3]. Uma das razões principais para ela é que há discordâncias consideráveis entre diversos autores a respeito dos valores teóricos e experimentais para propriedades estruturais, dinâmicas e termodinâmica de cristais com defeitos. Defeitos em redes cristalinas são decisivos em muitas propriedades dos sólidos [5]. O objetivo principal deste trabalho é o de fornecer subsídios para a discussão sobre os possíveis mecanismos da fusão. Para tanto, as energias de formação desses defeitos são calculadas para quantificar os efeitos da presença dos defeitos pontuais (vacâncias, átomos em interstícios central e lateral, impurezas de substituição). Nós consideramos uma rede triangular para o cristal bidimensional e uma rede fcc para o cristal tridimensional interagindo via potencial de Lennard-Jones.

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

Os resultados apresentados estão em unidades reduzidas, a energia está em unidades de ϵ , os comprimentos em unidades de σ e a temperatura em unidade de ϵ/k_B , onde k_B é a constante de Boltzman, r a distância entre os átomos. Para o Argônio, nós temos $\epsilon/k_B = 120^\circ \text{ K}$, $\sigma = 3,4 \text{ \AA}$. Nós usamos o canônico clássico (NVT) para calcular a energia de formação de defeitos na vizinhança da temperatura de fusão. Devido nossos resultados estarem em unidades reduzidas eles podem ser usados para qualquer cristal de gás raro.

2 Metodologia

Os cálculos foram feitos por dois métodos computacionais que são os métodos de Dinâmica Molecular e o método de Monte Carlo. A Dinâmica Molecular (DM) é uma técnica para calcular as propriedades de equilíbrio e de transporte de um sistema clássico, que pode ter muitos ou poucos corpos. O método de DM fornece trajetórias de fases clássicas de um sistema de partículas interagentes via um potencial bem conhecido. As trajetórias clássicas podem ser obtidas resolvendo-se as equações de movimento de Newton. Em simulação devemos usar o tempo como sendo uma variável discreta. Existem vários algoritmos que utilizam o tempo como uma variável discreta. Em nossos cálculos, utilizamos o *algoritmo de velocidade de Verlet* [4]. O algoritmo de velocidade de Verlet é dado por

$$x(t+h) = x(t) + hv(t) + h^2a(t) \quad (2)$$

¹Bolsista de mestrado. Instituto de Física - Grupo de Física Estatística, domingosjr@gmail.com

¹Bolsista do PIBIC. Instituto de Física - Grupo de Física Estatística, lucmod@gmail.com

²Orientador/Instituto de Física/UFG, jrabelo@if.ufg.br

³Coorientador/Instituto de Física/UFG, ladir@if.ufg.br

$$v(t+h) = v(t) + \frac{h}{2}[a(t) + a(t+h)], \quad (3)$$

onde h é um incremento no tempo e a é a aceleração.

Para o método de Monte Carlo (MC) nós estamos usando o algoritmo de Metrópolis que é basicamente o seguinte: sorteia-se um número aleatório faz-se um movimento da partícula associado com este número aleatório e aceita-se este movimento se a energia do sistema tiver diminuído se a energia aumentar aceita ou recusa o movimento se a diferença causada na energia for maior ou menor comparada com um segundo número aleatório.

Por estar simulando sistemas termodinâmicos através de um modelo que tem um número limitado de partículas temos então uma perturbação devido aos efeitos de superfície, mas para eliminar estes efeitos nós usamos um método que é conhecido por *condições periódicas de contorno*.

No momento estamos simulando cristais com defeitos conhecidos como vacâncias. Para simular um cristal com monovacâncias, um átomo é removido do sítio da rede. Sabe-se [7] que isto pode provocar relaxação, que podemos calcular através da função de correlação de pares, nós escolhemos produzir a vacância no centro da caixa de simulação, ou seja retiramos a partícula do centro da caixa. Depois de produzido o defeito reescalamos as dimensões da caixa para manter a densidade original. A energia de formação de defeito é calculada através da diferença de energia do cristal com defeito e a energia do cristal puro [8], se o número de defeitos N_{def} for o número de átomos menos o número de sítios da rede. Então definimos a energia de formação de N_{def} defeitos em um cristal com N sítios como

$$E_{def} = [e(N + N_{def}) - e(N)](N + N_{def}) \quad (4)$$

Aqui, $e(n)$ é a energia por átomo do sistema contendo n átomos. Para uma monovacância $N_v = -1$.

3 Resultados e Discussão

Para o sistema bidimensional estamos simulando um cristal com com 256 partículas em uma rede hexagonal através de método de Dinâmica Molecular. Foram simuladas três densidades diferentes no gráfico da figura (1) está plotado a energia de formação de uma monovacância em função da densidade. Percebe-se por este gráfico que a energia de formação de vacância aumenta com o aumento da densidade.

Para o cristal tridimensional também com 256 partículas distribuídas em uma rede fcc obtemos o seguinte resultado mostrado na figura(2) para a energia de formação de vacância em função da temperatura calculada através do método de Dinâmica Molecular. Fizemos o cálculo da energia de formação de defeito em função da temperatura para a densidade de 1,046 em unidades reduzidas, utilizando desta vez o método de Monte Carlo e obtemos o gráfico ilustrado na figura (3). Através destes gráficos percebemos que a curva da energia de formação de defeito em função da densidade tem um mínimo logo antes da fusão. Percebemos então que é mais fácil produzir monovacâncias perto do ponto de fusão e isto nos leva a pensar que o defeito possa de alguma forma contribuir para a fusão do cristal.

Também plotamos a curva da energia total por partícula em função da temperatura mostrado na figura (4) e é através desta curva que calculamos o ponto de fusão. No

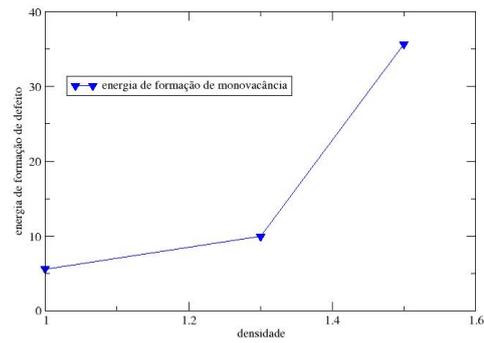


Figura 1: Mostra o gráfico da energia de formação de defeito em função da densidade para um cristal bidimensional obtido através de cálculos com DM .

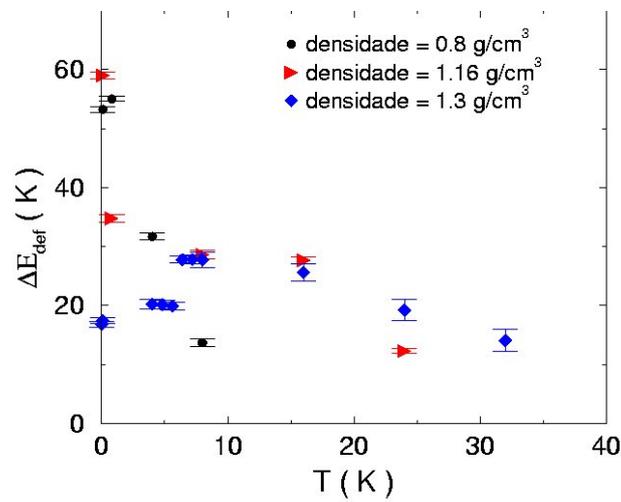


Figura 2: Mostra o gráfico da energia de formação de defeito em função da temperatura para três densidades diferentes este sendo calculado por DM.

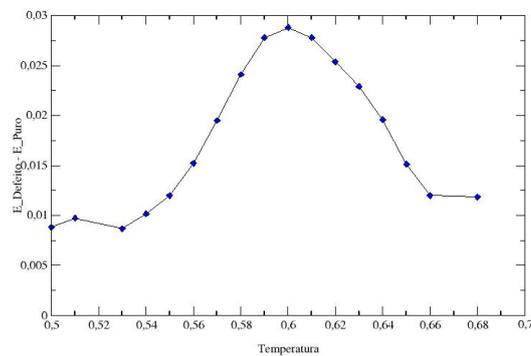


Figura 3: Mostra o gráfico da energia de formação de defeito em função da temperatura para a densidade 1,046 em unidades reduzidas sendo calculado por MC.

gráfico mostrado na figura (4) está plotada a curva da energia total por partícula tanto

para o cristal puro quanto para o cristal com uma vacância. Percebemos neste gráfico que a curva apresenta um salto no momento da fusão e este salto é que caracteriza uma transição de primeira ordem. Percebemos também que a curva do cristal com defeito apresenta este salto pouco antes que a do cristal puro, ou seja, o ponto de fusão do cristal com defeito é menor que o do cristal puro.

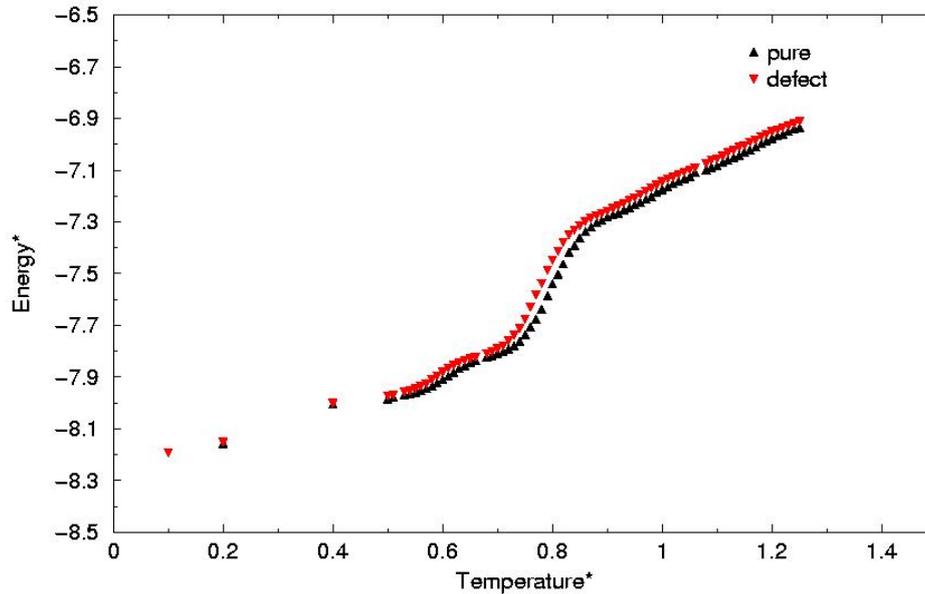


Figura 4: Mostra a curva da energia total por partícula em função da temperatura para a densidade 1,046 em unidades reduzidas com cálculos feitos por MC.

4 Conclusões

Pelo os resultados de nossas simulações percebemos que quanto maior for a densidade maior é a energia necessária para criar um defeito de monovacância e também maior seu ponto de fusão. Percebemos também que a curva da energia de formação de vacância em função da temperatura passa por um máximo e depois diminui até atingir um mínimo logo antes da fusão. E observa-se que o ponto de fusão do cristal com defeito é menor que o cristal puro. Sendo assim então percebemos que de alguma forma o defeito de monovacância contribui para a fusão do cristal.

Agradecimentos

Nós agradecemos o suporte dado pela Fundação de Apoio a Pesquisa (FUNAPE-UFG).



D. L. Silva Júnior é bolsista pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Referências

- [1] I.M. Lifshitz, JETP, 12, 117 (1942); I.M. Lifshitz, L. N. Rosentsveig, JETP, 18,1012 (1948).
- [2] I. M. Montroll, R. B. Potts, Phys. Rev. 100, 525 (1955); 102, 72 (1956).
- [3] A. I. Karasevskii, V. V. Lubashenko, Phys. Rev. B 71, 012107-1 (2005).
- [4] Frenkel, D. and Smit, B. (1996). *Undertanding Molecular Simulation*, Ed. Academic Press, London.
- [5] A. A. Maradudin, Theoretical and Experimental Aspects of the Effects of Point Defects and Disorders on the Vibrations of Crystals, (Academic Press, New York/London, 1966).
- [6] D. R. Squire, W. G. Hoover, J. Chem. Phys. 50, 701 (1969).
- [7] A. N. Maity, D. Roy, S. Sengupta, Phys. stat. sol. (b) 96, 883 (1979).
- [8] L. Cândido, P. Phillips, and D.M. Ceperley, Phys. Rev. Lett. 86, 492 (2001).
- [9] E. Cockayne, V. Elser, Phys. Rev. B 43, 623 (1991).