

Amanda G. R. Peixoto

Orientador: Gustavo M. Azevedo

Introdução

Nanopartículas apresentam características físicas distintas daquelas observadas macroscopicamente: à medida que se reduzem as dimensões, em consequência do aumento da razão área-volume e maior predominância das propriedades superficiais, o ponto de fusão torna-se uma propriedade dependente do tamanho (PURI, YANG; 2007). Observa-se, também, uma coexistência dinâmica das fases líquida e sólida durante o processo de fusão, o qual costuma ocorrer em temperaturas inferiores às comumente observadas no *bulk*.

Objetivos

- (1) Analisar o efeito do aumento da razão área-volume na determinação do ponto de fusão de nanopartículas de alumínio;
- (2) Analisar a convergência para a temperatura de fusão observada no *bulk* a partir da sua caracterização como função do tamanho.

Metodologia

Primeiramente, realizou-se uma análise preliminar de estudos anteriores e dos dados disponíveis na literatura acerca do assunto.

As simulações computacionais de dinâmica molecular desenvolveram-se através do software LAMMPS (*Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) para um *ensemble* canônico (NVT). Os dados obtidos foram analisados com base em um conjunto de parâmetros estruturais e termodinâmicos, como a variação da energia e densidade das partículas e a variação da função de distribuição radial à medida em que variava-se a temperatura.

Foram analisadas 43 nanopartículas de Al entre 0,7nm e 8,1nm de diâmetro.

Embasamento Teórico

```
Prompt de Comando - Imp_serial - in_gold.al
Histogram: 1 0 0 0 0 0 0 0 0
Neighbor: 128761 max 128761 min 128761 min
Histogram: 1 0 0 0 0 0 0 0 0
Total # of neighbors = 128761
New neighbor atom = 59 294
Neighbor list built = 417
Neighbor builds = 0
WARNING: Fix recenter should come after all other integration fixes (./fix_rece
iter-type12)
Setting up Neighbor list:
Unit cell: 1 0 0 0 0 0
Time step: 0.001
Number of processors = 4 9579 Mbytes
Step time PotEng TotEng Volume Press EtcHoley Pxy Pzy Pz CPU
1 128761 424.2120 212.0374 -170.2101 35669.222
6.79427 1359.1527 872.88186 663.11792
1 128761 442.2120 212.0374 -170.2101 35669.222
7.83729 -376.46481 -441.21727 -1352.3852 4.218992
1 128761 442.2120 212.0374 -170.2101 35669.222
11.5827 799.38727 1648.8229 1095.5524 8.4526128
1 128761 442.2120 212.0374 -170.2101 35669.222
4.2924 -463.7435 -378.21123 -1838.9983 12.783846
```

Figura 1 – Simulação por dinâmica molecular através do software LAMMPS.

Dinâmica Molecular: trata de ferramentas computacionais utilizadas para descrever como as posições, velocidades e orientações de átomos que compõem um sistema finito são alteradas com o decorrer do tempo (RAPAPORT, 2004).

Potencial de Interação Molecular: o método *Embedded Atom* (EAM) é utilizado para descrever a interação e o comportamento de átomos em um sólido, apresentando melhor ajuste com dados experimentais do que outros modelos. Baseia-se na ideia de que a densidade eletrônica em um metal pode ser aproximada pela superposição das densidades eletrônicas de átomos individuais (ECKSTEIN, 1991). Matematicamente EAM é expresso por:

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_{n,i}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi_{ij}(r_{ij})$$

Fusão: o ponto de fusão de nanopartículas de Al, através de dinâmica molecular, é descrito como uma propriedade dependente do tamanho, sendo apresentados os potenciais EAM e Streitz-Mintmire como os mais adequados para o estudo (ALAVI, THOMPSON, 2006; BHATT *et al*, 2006; PURI, YANG, 2007). Observa-se que o ponto de fusão real corresponde a cerca de 80% do ponto de fusão simulado (LUTSKO *et al*, 1989, *apud* PURI, YANG, 2007).

Resultados Parciais

Estrutura: a determinação das estruturas de mínima energia para diferentes tamanhos demonstrou a manutenção da configuração FCC para nanopartículas não correspondentes a “números mágicos”; para estas, observaram-se desvios em relação à estrutura icosaédrica ideal (ALAVI, THOMPSON, 2006).

Densidade e Energia: a análise da variação da densidade e da energia em função da temperatura foi utilizada para a determinação do ponto de fusão das nanopartículas – por convenção, estabelecida como o ponto médio entre as temperaturas em que os estados sólido e líquido coexistem. O processo de fusão caracteriza-se pela variação brusca nas curvas.

Ponto de Fusão: obteve-se, a partir da utilização de uma função linear de ajuste, 1142,3K como a temperatura de fusão do *bulk* de Al, a qual corresponde a 933K (cerca de 82,3% do valor simulado).

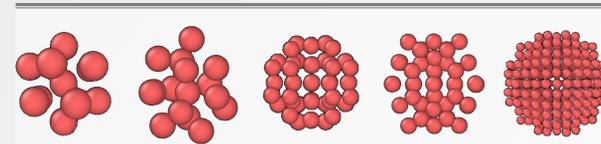


Figura 2 – Estrutura de nanopartículas de Al com 13, 19, 43, 55 e 381 átomos, respectivamente. A última apresenta estrutura cristalina FCC bem definida.

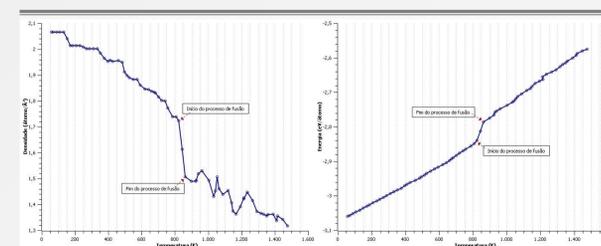


Figura 3 – Determinação do ponto de fusão de uma nanopartícula composta por 381 átomos de Al a partir das variações de (a) densidade e (b) energia com o aumento da temperatura.

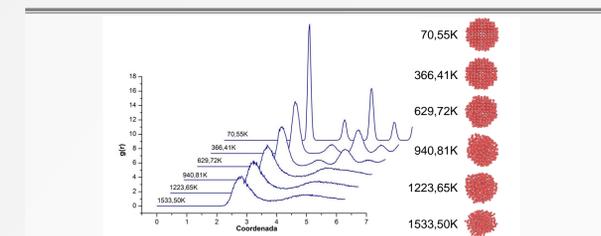


Figura 4 – Análise da temperatura de fusão com base na variação da função de distribuição radial para diferentes temperaturas. Nanopartícula de Al composta por 381 átomos.

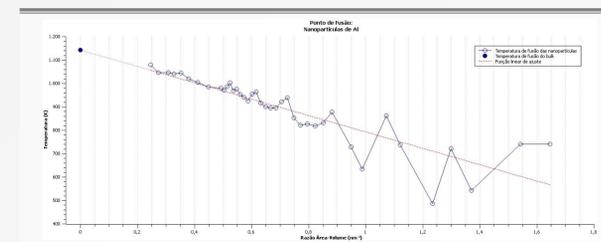


Figura 5 – Variação do ponto de fusão em função da razão área-volume da partícula e convergência da função linear de ajuste. Nanopartículas de 55 a 16754 átomos (1,2nm a 8,1nm).

Considerações Finais

Os resultados obtidos encontram-se em consonância com estudos desenvolvidos anteriormente, verificando-se a dependência do processo de fusão com o tamanho das nanopartículas. Mais além, observou-se que o modelo de potencial EAM torna-se impreciso à medida em que o tamanho das partículas torna-se muito reduzido, ainda que convirja adequadamente para diâmetros maiores que 2nm.

Estudos e simulações acerca do processo de solidificação ainda estão sendo desenvolvidos.

REFERÊNCIAS:

ALAVI, S.; THOMPSON, D. L. *Molecular Dynamics Simulations of the Melting of Aluminum Nanoparticles*. J. Phys. Chem. A, 110, p. 1518-1523, 2006.

BHATT, D. et al. *Phase Behavior of Elemental Aluminum Using Monte Carlo Simulations*. J. Phys. Chem. B, 110, p. 26135-26142, 2006.

ECKSTEIN, W. *Interaction Potentials*. In: _____. *Computer Simulation of Ion-Solid Interactions*. Berlin: Springer-Verlag, 1991, p. 40-62.

PURI, P.; YANG, V. *Effect of Particle Size on Melting of Aluminum at Nano Scale*. J. Phys. Chem. C, 111, p. 11776-11783, 2007.

RAPAPORT, D. C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. 2ed. Cambridge University Press: New York, 2004.