

Simulações de nucleação homogênea em níquel

Homogeneous nucleation simulations on nickel

RESUMO

João Pedro Busnardo de Souza
Joaoapedrob2@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Ponta Grossa, Paraná,
Brasil

Luis Gustavo Vieira Gonçalves
luisgoncalves@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Ponta Grossa, Paraná,
Brasil

Foram realizadas simulações de dinâmica molecular modelando a nucleação homogênea em níquel utilizando diversos métodos com os seguintes objetivos: observar a fusão e cristalização de um material por meio da variação de sua taxa de aquecimento, demonstrar a natureza estocástica da nucleação via o método Survival Probability e obter o tamanho do núcleo crítico de um sistema de níquel ajustando os parâmetros do barostato. Verificou-se para o primeiro que a velocidade da mudança de temperatura influencia o processo de cristalização, facilitando-o quando lenta e favorecendo a formação de estados metaestáveis quando abrupta; o segundo objetivo apresentou resultados inconclusivos devido a anomalias na distribuição dos dados e, com relação ao último, concluiu-se que o núcleo testado, de 129 átomos, é crítico para a temperatura de 1260 K, tornando-se superestimado para um barostato relaxado.

PALAVRAS-CHAVE: Nucleação homogênea. Dinâmica molecular.

ABSTRACT

Molecular dynamics simulations modeling homogeneous nucleation on nickel were carried out using different methods with the following objectives: observe the fusion and crystallization of a material by monitoring the variation of its heating rate, demonstrate the stochastic nature of nucleation via the Survival Probability method and obtain the size of the critical nucleus of a system of nickel by adjusting the barostat parameters. For the first objective, it was found that the rate of temperature change influences the crystallization process, facilitating it when slow and favoring the creation of metastable states when abrupt; the second objective yielded inconclusive results due to anomalies in data distribution and, with regard to the latter, it was concluded that the tested nucleus, of 129 atoms, is critical for the temperature of 1260 K, while becoming overestimated for a relaxed barostat.

KEYWORDS: Homogeneous nucleation. Molecular dynamics.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

O processo de nucleação é um dos mais proeminentes fenômenos da natureza, cujas aplicações se estendem a diversas áreas da engenharia e da ciência dos materiais. Esse processo constitui a primeira etapa de uma transição de fase de primeira ordem e consiste na formação de núcleos de uma nova fase dentro do meio supersaturado de outra. Para tanto, é necessário que os núcleos atinjam um certo tamanho crítico, de modo que o ganho de energia livre decorrente da formação dos núcleos supere aquele da formação de uma interface entre as fases (CHKONIA et al., 2009). O conhecimento desse processo é de grande importância no estudo da cristalização, uma vez que a nucleação, caracterizada pela formação de núcleos cristalinos em meio a um líquido super-resfriado - isto é, abaixo de seu ponto de fusão -, compõe a sua primeira e mais importante etapa (SOSSO et al., 2016).

A nucleação pode ocorrer tanto em locais específicos, propiciada pela presença de partículas alheias, ou de forma completamente aleatória. Ao primeiro caso dá-se o nome de nucleação heterogênea, enquanto o segundo caso, foco das simulações aqui realizadas, é denominado nucleação homogênea. A nucleação homogênea é um processo estocástico, ou seja, um sistema não-determinístico que pode evoluir de diferentes maneiras sob as mesmas condições termodinâmicas.

As primeiras formulações a respeito desse fenômeno datam ainda das décadas de 1920 e 1930 com as teses acerca do que hoje se conhece como a teoria clássica da nucleação (CNT) (ESPINOSA et al., 2015; CLOUET, 2009).

O valor da taxa de nucleação J é tipicamente o principal alvo das simulações de nucleação. A sua obtenção é, entretanto, dificultada pelo número de simulações necessárias para uma amostra estatisticamente significativa e pelo fato de que o tamanho crítico N_c do núcleo é normalmente desconhecido. Apesar das dificuldades, há uma série de métodos disponíveis para se obter a taxa de nucleação, alguns dos quais serão melhor explorados na seção seguinte.

Os métodos aqui utilizados baseiam-se principalmente em simulações de dinâmica molecular (DM), realizadas por meio do software LAMMPS. A dinâmica molecular é um método de simulação que consiste na computação individual dos movimentos de átomos, moléculas ou partículas em um sistema de acordo com as leis do movimento de Newton. Trata-se, portanto, de um método determinístico, isto é, um método onde, dada uma condição inicial, todas as simulações feitas a partir dela gerarão os mesmos resultados (ALLEN; TILDESLEY, 1987; VAN GUNSTEREN; BERENDSEN, 1990).

A descrição da energia potencial do sistema é feita por meio de um campo de força, isto é, uma função que descreve os potenciais de interação entre os átomos. Um exemplo de potencial de interação é o Embedded Atom Method (EAM), que é adequado para simular materiais metálicos. Neste trabalho utilizaremos o potencial proposto por Daw e Baskes (1984) para simular o níquel. De acordo com o potencial EAM, a energia total E_i de um átomo i é dada por:

$$E_i = F_\alpha \left[\sum_{j \neq i} \rho_\beta(r_{ij}) \right] + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) \quad (1)$$

onde F é a energia incorporada, ρ é a densidade eletrônica por átomo, ϕ é o potencial de interação por par, e α e β são os tipos de elemento dos átomos i e j .

METODOLOGIA

Foram empregados diversos métodos envolvendo simulações de DM com os seguintes objetivos: observar a fusão e cristalização de um material por meio da variação de sua taxa de aquecimento, demonstrar a natureza estocástica da nucleação via o método Survival Probability e obter o tamanho do núcleo crítico ajustando os parâmetros do barostato.

SURVIVAL PROBABILITY (SP) - PROBABILIDADE DE SOBREVIVÊNCIA

A formação de um núcleo crítico dada uma alta barreira de ativação é um processo estocástico descrito por uma distribuição de Poisson

$$P_k(t) = \frac{(t/\tau_n)^k e^{-t/\tau_n}}{k!} \quad (2)$$

onde $P_k(t)$ é a probabilidade de que um número k de núcleos de tamanho maior do que n sejam formados em um tempo t , sendo τ_n o tempo médio de formação desses núcleos. O método SP consiste na avaliação da probabilidade de não haver formação de núcleos maiores do que n em um tempo t , isto é, o caso em que $k=0$ (CHKONIA et al., 2009; YUHARA et al., 2015). Essa probabilidade é dada por

$$P_0(t) = e^{-\frac{t}{\tau_n}} \quad (3)$$

De maneira complementar, também é possível monitorar a probabilidade de nucleação, calculada por

$$P_{nuc}(t) = \frac{N_{nuc}}{N_{all}} \quad (4)$$

onde N_{nuc} é o número de sistemas onde houve nucleação e N_{all} é o número total de simulações realizadas. A partir das equações (3) e (4), obtemos, então, a probabilidade de sobrevivência P_{surv} :

$$P_{surv}(t) = \exp\left(-\frac{t-t_0}{\tau_J}\right) = 1 - P_{nuc}(t) \quad (5)$$

onde t_0 é o menor tempo que um núcleo leva para atingir o tamanho n nas simulações realizadas. Para uma barreira de ativação alta, as probabilidades são independentes do tamanho crítico dos núcleos e, portanto, seguem um declínio exponencial. Esse comportamento se inverte em uma barreira baixa, com essas probabilidades deixando de se comportar exponencialmente à medida que se tornam dependentes do tamanho crítico. Devido a essas limitações, a equação (5) deve ajustar corretamente a distribuição de probabilidades SP apenas na porção final da curva. Esse ajuste fornece de maneira independente o tempo de nucleação $\tau_{J,SP}$, com o qual é possível calcular a taxa de nucleação J por meio da equação (6) (CHKONIA et al., 2009; YUHARA et al., 2015).

$$J = \frac{1}{V\tau_{J,SP}} \quad (6)$$

onde V é o volume do sistema.

Outro método comumente utilizado para o cálculo de J é o da Observação Direta. Nesse método, o tamanho do maior núcleo cristalino presente em cada amostra é monitorado. Define-se então um tamanho supercrítico para o núcleo de modo que a chance desse núcleo se dissolver é quase nula. Em seguida, registra-se o tempo decorrido para o maior núcleo da amostra atingir ou superar o tamanho supercrítico definido. Por fim, calcula-se o tempo médio $\tau_{J,OD}$ partir dos tempos registrados em todas as amostras. A taxa de nucleação também é calculada através da Equação (6) no método da Observação Direta:

$$J = \frac{1}{V\tau_{J,OD}} \quad (7)$$

SEEDING TECHNIQUE - TÉCNICA DA SEMENTE

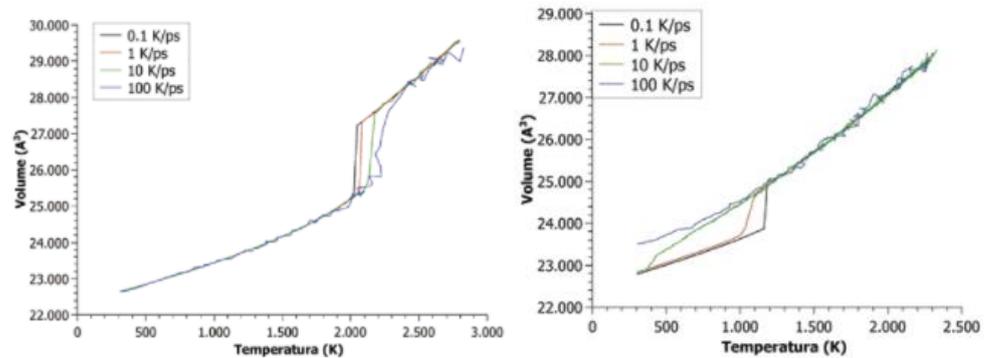
Simulações modelando a nucleação cristalina em líquidos frequentemente encontram dificuldades em observar o fenômeno espontaneamente devido à sua baixa probabilidade de ocorrência no intervalo de tempo típico de uma simulação de DM. A Seeding Technique permite contornar essa dificuldade, facilitando a obtenção do tamanho crítico dos núcleos cristalinos para uma determinada temperatura.

De maneira resumida, essa técnica consiste na inserção de um núcleo cristalino em um líquido super-resfriado, seguida da monitoração do crescimento ou dissolução desse núcleo. Se a temperatura escolhida for maior do que aquela em que o núcleo atinge seu tamanho crítico, o núcleo será dissolvido; se a temperatura for menor, o núcleo crescerá. O objetivo da simulação é encontrar o tamanho desse núcleo crítico guiando-se pela proporção em que o sistema se dissolve ou se cristaliza: à medida que essa proporção se aproxima de 50%, obtém-se a estimativa mais precisa para o tamanho crítico (ESPINOSA et al., 2015; YANG et al., 2018).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, foram realizadas simulações do níquel líquido aplicando-se um quench, isto é, uma variação de temperatura a uma taxa conhecida. A Figura 1 mostra o resultado das simulações de aquecimento do sistema de Ni a diferentes taxas. As simulações realizadas a taxas maiores resultaram em um aumento no ponto de fusão, de 1455 °C em condições normais, o que indica que aquecimentos mais rápidos favorecem o superaquecimento desse metal. O mesmo comportamento foi observado no resfriamento, exposto na Figura 2, onde as taxas maiores favoreceram o super-resfriamento do níquel. Esses resultados demonstram o caráter cinético do processo de cristalização, uma vez que é possível obter diferentes resultados sobre a cristalização utilizando diferentes taxas de resfriamento.

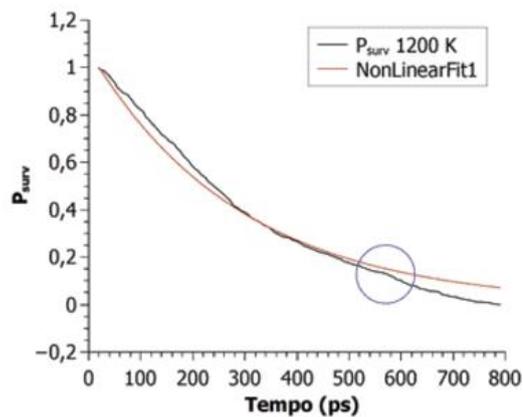
Figura 1 – Aquecimento e resfriamento de Ni a diferentes taxas



Fonte: Autoria própria

Em seguida, foram realizadas simulações do níquel líquido com temperatura constante. A Figura 2 representa os resultados da análise de Survival Probability para a temperatura de 1200 K. As probabilidades foram ajustadas com a equação (5), que deve ajustar corretamente a porção final das curvas em distribuições de processos estocásticos. Entretanto, os resultados foram afetados por anomalias na distribuição original, indicada na figura pelo círculo azul. A causa mais provável dessas anomalias está relacionada a um problema na geração dos números pseudo-aleatórios que informam a geração das sementes. Como os números utilizados foram os mesmos para todas as distribuições, os problemas se apresentaram nas três temperaturas. Outras possibilidades, menos prováveis, incluem o tempo observado ser insuficiente ou os eventos não serem completamente estocásticos, sendo esta última a mais improvável.

Figura 2 – Curva SP para 1200 K, anomalia indicada pelo círculo



Fonte: Autoria própria

Com os dados obtidos a partir dos gráficos, é possível calcular a taxa de nucleação por meio da equação (6). Os resultados desses cálculos estão expostos na tabela 1, comparados com os valores de τ_i obtidos pelo método da observação direta.

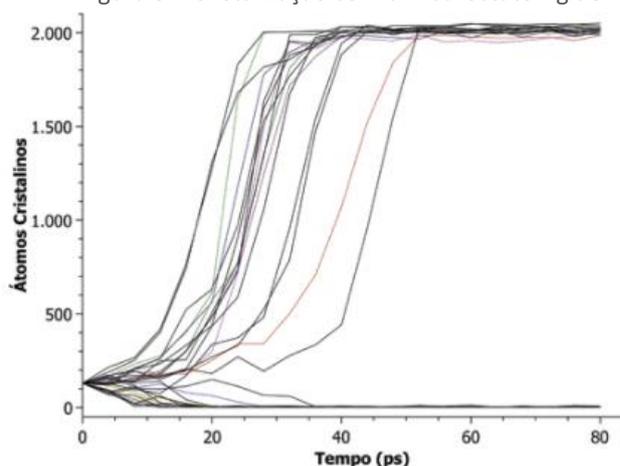
Tabela 1 – Resultados Survival Probability

	$\tau_{L,SP}$ (ps)	Erro τJ	$\tau_{L,OD}$ (ps)	J ($m^{-3}s^{-3}$)
1180 K	80	1.44	93.6	2.57E+34
1200 K	291.4	3.41	289.4	7.05E+33
1210 K	728.11	4.96	677	2.82E+33

Fonte: A autoria própria

As figuras 3 e 4 correspondem aos resultados das simulações de Seeding Technique com diferentes configurações de barostato. Em ambos os casos foram realizadas 30 simulações à temperatura de 1260 K. As simulações com um barostato rígido, representadas na Figura 3, resultaram em 16 cristalizações e 14 dissoluções, indicando que o tamanho do núcleo testado, de 129 átomos, é crítico para esse sistema.

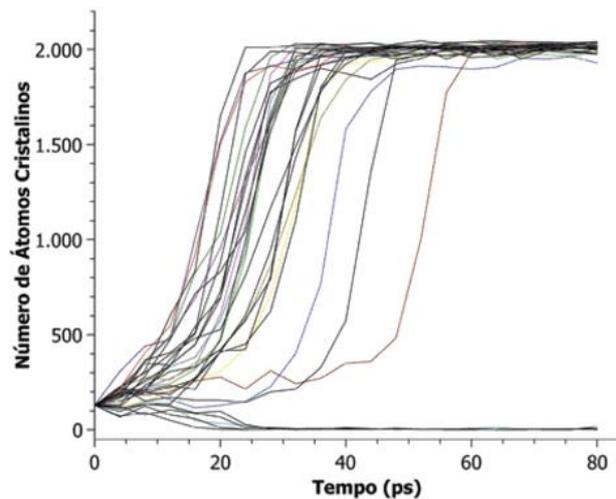
Figura 3 – Cristalização com um barostato rígido



Fonte: A autoria própria

Por sua vez, as simulações com um barostato relaxado, representadas na Figura 4, resultaram em 25 cristalizações e 5 dissoluções. Esses resultados sugerem que o tamanho do núcleo, também de 129 átomos, está superestimado, pois a grande maioria das simulações resultaram em cristalização. Utilizar um barostato relaxado em dinâmica molecular significa ajustar o tempo típico para que o sistema atinja a pressão desejada (no caso aqui, pressão nula). Esse tipo de simulação tenta capturar de maneira mais realista o tempo que o material real leva para equilibrar as tensões quando ocorre a formação de cristais no líquido, uma vez que a fase cristalina tipicamente possui densidade diferente da fase líquida. O resultado aqui mostrado indica que devemos investigar melhor a influência do parâmetro do barostato na obtenção do tamanho do núcleo crítico.

Figura 4 – Cristalização com um barostato relaxado



Fonte: Autoria própria

CONCLUSÕES

Por meio das simulações de aquecimento e resfriamento do níquel, foi possível observar que a mudança abrupta de temperatura favorece o superaquecimento no primeiro caso e o super-resfriamento no segundo, enquanto mudanças mais suaves tendem a aproximar o ponto de fusão do metal à sua temperatura em condições normais. Conclui-se, portanto, que a velocidade da mudança de temperatura influencia o processo de cristalização, facilitando-o quando lenta e favorecendo a formação de estados metaestáveis quando abrupta.

Os resultados do método Survival Probability foram inconclusivos devido às anomalias encontradas na curva das probabilidades, que comprometem a análise desses dados. Essas anomalias se devem, provavelmente, a problemas na geração de números pseudo-aleatórios, utilizados na formação de sementes para a simulação. Outras hipóteses, menos prováveis, incluem tempo insuficiente de observação e os eventos não serem completamente estocásticos.

Por fim, os dados referentes ao método Seeding Technique mostraram que, em um sistema controlado por um barostato rígido, o núcleo testado, de 129 átomos, é crítico para a temperatura de 1260 K. Por outro lado, quando relaxamos o barostato, esse núcleo produz sistemas cristalinos em uma proporção muito maior do que a de dissoluções, indicando que, para esta temperatura, o tamanho do núcleo crítico está superestimado. Este último resultado é surpreendente e merece um estudo mais aprofundado.

REFERÊNCIAS

ALLEN, M.; TILDESLEY, D. **Computer Simulation of Liquids**. 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 1987.

CHKONIA, G. et al. Evaluating nucleation rates in direct simulations. **J. Chem. Phys.**, v. 130, 2009.

CLOUET, E. Modeling of Nucleation Processes. **ASM Handbook**, v. 22A, p.203-219, 2009.

DAW, M.S.; BASKES M.I.; Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. **Phys. Rev. B**, v. 29, p.6443-6453, 1984.

ESPINOSA, J. et al. The crystal-fluid interfacial free energy and nucleation rate of NaCl from different simulation methods. **J. Chem. Phys.**, v. 142(19), 2015.

SOSSO, G.C. et al. Crystal Nucleation in Liquids: Open Questions and Future Challenges in Molecular Dynamics Simulations. **Chem. Rev.**, v. 116, p.7078–7116, 2016.

VAN GUNSTEREN, W.F.; BERENDSEN, H.J.C. Computer Simulation of Molecular Dynamics: Methodology, Applications, and Perspectives in Chemistry. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 29, p. 992-1023, 1990.

YANG, S. et al. Overcoming the Time Limitation in Molecular Dynamics Simulation of Crystal Nucleation: A Persistent-Embryo Approach. **Phys. Rev. Lett.** v. 120, 2018.

YUHARA, D. et al. Nucleation rate analysis of methane hydrate from molecular dynamics simulations. **Faraday Discuss.** v. 179, p.463-474, 2015.