

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

ANA LUISA LIMA PEREIRA

Estudo da estabilidade e tendência à formação de vidro de ligas de Zr-Cu através
de dinâmica molecular

São Carlos

2017

ANA LUISA LIMA PEREIRA

Estudo da estabilidade e tendência à formação de vidro de ligas de Zr-Cu através
de dinâmica molecular

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira

São Carlos

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

P532e Pereira, Ana Luisa Lima
 Estudo da estabilidade e tendência à formação de vidro
de ligas de Zr-Cu através de dinâmica molecular / Ana
Luisa Lima Pereira; orientador Marcelo Falcão de Oliveira.
São Carlos, 2017.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais e
Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2017.


1. Metais Vítreos. 2. Metais Amorfos. 3. Vidros
Metálicos. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato: Ana Luisa Lima Pereira
Título do TCC: Estudo da estabilidade e tendência à formação de vidro de ligas de Zr-Cu através de dinâmica molecular
Data de defesa: 21/11/2017

Comissão Julgadora	Resultado
Professor Associado Marcelo Falcão de Oliveira (orientador)	Aprovado
Instituição: EESC - SMM	
Professor Doutor Eduardo Bellini Ferreira	Aprovado
Instituição: EESC - SMM	
Professor Doutor Haroldo Cavalcanti Pinto	APROVADO
Instituição: EESC - SMM	

Presidente da Banca Professor Associado Marcelo Falcão de Oliveira



(assinatura)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente aos meus pais, Ana Maria e Lourenço, que não mediram esforços para me darem a melhor educação, apoio e amor. Aos meus irmãos, Luis Henrique e Lourenço Tércio, por serem meus exemplos. E ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura e às pessoas que convivi nesse espaço ao longo desses anos, por todo o conhecimento e pelos laços de amizade.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira, pela orientação, oportunidade de desenvolver esse trabalho, correções e confiança.

Ao Prof. Giorgos Evangelakis pelo desprendimento em ajudar na obtenção de resultados para a realização deste trabalho.

Aos Drs. Douglas Godoy Souza e Anderson Chaves Bonelli, pelo fornecimento de material e ajuda

EPÍGRAFE

“Eu estou entre aqueles que acham que a ciência tem uma grande beleza. Um cientista em seu laboratório não é apenas um técnico: é também uma criança colocada frente a um fenômeno natural que a impressiona tanto quanto um conto de fadas. ”

Marie Curie (1906)

RESUMO

PEREIRA, A. L. **Estudo da estabilidade e tendência à formação de vidro de ligas de Zr-Cu através de dinâmica molecular**, 2017. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Visando a crescente demanda por vidros metálicos devido às suas propriedades gerais muito importantes do ponto de vista tecnológico e de manufatura, o objetivo deste projeto foi analisar a estabilidade e a tendência à formação de vidro para ligas de Cu-Zr usando simulações numéricas de dinâmica molecular. Pela variação de entalpia pode-se dizer que o nanocluster de $Zr_{27}Cu_{28}$ é mais estável que o nanocluster de $Zr_{28}Cu_{27}$, pela viscosidade a liga $Zr_{50}Cu_{50}$ apresentou uma tendência à formação de vidro até quatro vezes maior que as de composições próximas.

Palavras-chave: Metais amorfos. Vidros metálicos. Metais vítreos. Dinâmica molecular.

ABSTRACT

PEREIRA, A. L. **Study of stability and tendency to the glass formation in Zr-Cu alloys using molecular dynamics**, 2017. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Aiming at the increasing demand for metallic glasses due to their very important general properties from a technological and manufacturing point of view, the objective of this project was to analyze the stability and glass forming ability of Cu-Zr alloys by molecular dynamics in numerical simulations. By the enthalpy change it can be said that the nanocluster of $Zr_{27}Cu_{28}$ is more stable than the nanocluster of $Zr_{28}Cu_{27}$ and, by the viscosity, the $Zr_{50}Cu_{50}$ alloy has a tendency of glass formation up to four times greater than the chemical compositions close to it.

Keywords: Metallic glasses. Amorphous metals. Vitreous Metals. Molecular Dynamics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática da caixa de simulação na aplicação do método de Muller-Plathe.	Erro! Indicador não definido.
Figura 2 - Diagrama de Fases Cu-Zr	10
Figura 3 - RDF para o Aquecimento do cluster de Cu ₂₇ Zr ₂₈	15
Figura 4 - RDF para o Aquecimento do cluster de Cu ₂₈ Zr ₂₇	15
Figura 5 - Entalpia em função da Temperatura para o Aquecimento do cluster de Zr ₂₇ Cu ₂₈ ..	17
Figura 6 - Entalpia em função da Temperatura para o Aquecimento do cluster de Zr ₂₈ Cu ₂₇ ..	17
Figura 7 - Energia em função da temperatura para o Aquecimento do cluster de Zr ₂₇ Cu ₂₈ ..	18
Figura 8 - Energia em função da temperatura para o Aquecimento do cluster de Zr ₂₈ Cu ₂₇ ..	19
Figura 9 - Cluster de Zr ₂₇ Cu ₂₈ a) antes da fusão e b) após a fusão	20
Figura 10 - Cluster de Zr ₂₈ Cu ₂₇ a) antes da fusão e b) após a fusão.	20
Figura 11 - Gráfico da energia total em função da temperatura.	21
Figura 12 - Gráfico da energia cinética em função da temperatura.	21
Figura 13 - Núcleo dissolvido com aquecimento a a) 700 K b) 600 K e c) 500 K	22
Figura 14 - Energia em função dos passos da simulação	23
Figura 15 - Entalpia em função dos passos da simulação	23
Figura 16 - Pressão em função dos passos da simulação	24
Figura 17 - Temperatura em função dos passos da simulação	24
Figura 18 - Volume em função dos passos da simulação	25
Figura 19 - Função de autocorrelação entre as tensões cisalhantes para a liga Cu ₅₅ Zr ₄₅ a 1500 K	26
Figura 20 - Função de autocorrelação entre as tensões cisalhantes para a liga Cu ₄₅ Zr ₅₅ a 1500 K	26
Figura 21 - Função de autocorrelação entre as tensões cisalhantes para a liga Cu ₅₀ Zr ₅₀ a 1500 K	27
Figura 22 - Viscosidade para a liga Cu ₅₅ Zr ₄₅ a 1500 K	27
Figura 23 - Viscosidade para a liga Cu ₄₅ Zr ₅₅ a 1500K	28
Figura 24 - Viscosidade para a liga Cu ₅₀ Zr ₅₀ a 1500 K	28
Figura 25 - Gráfico do logaritmo da viscosidade em função de T ₀ /T-T ₀	30
Figura 26 - Líquidos frágeis e fortes	31
Figura 27 - Comparação dos dados obtidos com uma curva para líquidos frágeis	31

Figura 28 - Gráfico da fragilidade para a liga Cu50Zr50 e composições próximas.....	32
Figura 29 - Fragilidade para diversas ligas.....	32

LISTA DE ABREVIATURAS

Zc	Diâmetro Máximo de formação do vidro
Zr	Zircônio
Cu	Cobre
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
GFA	Glass Forming Ability
MD	Molecular Dynamics
EAM	Embedded Atom Method
RDF	Radial Distribution Function
RBHMC	Revised Basin-Hopping <i>Monte Carlo</i>
GOTNano	Global Optimization and Thermodynamics of Nanoclusters
SEP	Superfície de Energia Superficial
TFV	Tendência à formação vítrea

LISTA DE SÍMBOLOS

K	Graus Kelvin
s	Segundos
p	Pico
η	Viscosidade
V	Volume
t	Tempo
k_b	Constante de Boltzman
T	Temperatura
σ_{xy}	Tensão no plano xy
P	Pressão
P_{xy}	Pressão no plano xy
$\partial v_x / \partial z$	Gradiente de velocidade em z
r	Separação interatômica
n	Número de passos da simulação
T_i	Temperatura inicial
T_f	Temperatura final
$\left(\frac{dT}{dt}\right)$	Taxa de resfriamento
dt	Time step
n	Nano
m	Massa
Q	Quantidade de movimento
Pa	Pascal
D	Fragilidade
T_0	Temperatura de transição vítrea

T_{if} Temperatura inicial de fusão

T_{ff} Temperatura final de fusão

C_p Calor específico

E Energia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	1
1.2 Justificativa.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 Metais vítreos.....	2
2.1.1 GFA.....	2
2.2 Dinâmica molecular.....	3
2.2.1 Algoritmo de Verlet.....	4
2.2.2 Conjuntos NVE, NVT e NPT.....	4
2.2.3 EAM.....	5
2.2.4 RDF.....	5
2.2.5 LAMMPS.....	6
2.2.6 GOTNano e o Método Basin-Hopping Monte Carlo Revisado.....	6
2.3 Viscosidade.....	7
2.3.1 Green-Kubo.....	7
2.3.2 SLLOD.....	8
2.3.3 Muller - Plathe.....	Erro! Indicador não definido.
3 METODOLOGIA.....	8
3.1 Aquecimento dos Clusters.....	9
3.2 Líquido Super Resfriado.....	10
3.3 Nucleação.....	11
3.4 Viscosidade.....	12
3.5 GFA.....	14
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	14
4.1 Aquecimento dos Clusters.....	14
4.1.1 RDF.....	14
4.1.2 Dados Termodinâmicos.....	16
4.1.2.1 Entalpia.....	16
4.1.2.2 Energia Total.....	18
4.1.3 VMD.....	19

4.2 Nucleação	21
4.2.1 Dados Termodinâmicos	21
4.2.2 VMD	22
4.3 Viscosidade.....	22
4.3.1 Estabilização do líquido	22
4.3.2 Autocorrelação.....	25
4.3.3 Viscosidade.....	27
4.4 GFA	30
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	33
REFERÊNCIAS	35
Apêndice A – Script de Simulação do Aquecimento dos Clusters.....	39
Zr27Cu28.....	39
Zr28Cu27.....	41
Apêndice B - Script de Simulação dos Líquidos	44
Zr27Cu28.....	44
Zr28Cu27.....	49
Apêndice C – Script de Simulação da Nucleação	55
Zr27Cu28.....	55
Zr28Cu27.....	58
Apêndice D – Script para o cálculo da viscosidade.....	62
Muller Plathe	62
Green Kubo	64
Cu50Zr50.....	64
Cu55Zr45.....	66
Cu45Zr55.....	68
Apêndice D – Código Fortran para integrar	71

1 INTRODUÇÃO

Metais vítreos são aqueles que não passam pelo processo de cristalização, não formando unidades repetidas por todo o material. Isso ocorre com algumas ligas quando submetidas à altas taxas de resfriamento.

A tendência a formação de vidro em metais depende de uma combinação adequada de elementos químicos e em proporções específicas. É comum que para sistemas metálicos, apenas algumas faixas específicas de composições químicas permitam a formação de metais amorfos.

Dinâmica molecular (MD- *molecular dynamics*) é uma simulação realizada em computador dos movimentos físicos entre átomos e moléculas quando deixados para interagir por um determinado período de tempo, gerando posteriormente uma visão do movimento dos átomos.

1.1 Objetivos

O objetivo deste presente trabalho foi obter, por simulações numéricas de dinâmica molecular realizadas no pacote de simulações LAMMPS, resultados para a análise da estabilidade dos nanoclusters mais estáveis gerados pelo Método Basin-Hopping Monte Carlo Revisado quando aquecidos de maneira isolada e em meio ao líquido de mesma composição, para as ligas de $Zr_{27}Cu_{28}$ e $Zr_{28}Cu_{27}$, além de obter resultados de viscosidade e tendência à formação de vidro da liga $Cu_{50}Zr_{50}$ (liga com maior tendência a formação vítrea) e de ligas próximas a esta ($Cu_{45}Zr_{55}$ e $Cu_{55}Zr_{45}$) para uma faixa de temperaturas.

1.2 Justificativa

Pode-se observar um crescente avanço no desenvolvimento dos vidros metálicos dentro do campo de tecnologia, devido às suas propriedades bastante desejáveis, em alguns casos com pouca dependência da temperatura, e a facilidade de processamento (produtos *near-net-shape*). Porém, ainda existem desafios quanto ao entendimento da natureza de sua formação. Portanto é essencial o estudo da estabilidade de estruturas amorfas, como os clusters em uma liga, para a compreensão dos fatores que levam à obtenção de um metal vítreo. Neste trabalho este estudo

foi realizado através da dinâmica molecular relacionando-se a tendência à formação de vidro do material através de sua estabilidade estrutural e de sua viscosidade.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.3 Metais vítreos

O processo de cristalização, que ocorre na solidificação dos metais, consiste na formação de um sólido a partir do arranjo dos átomos da estrutura formando uma unidade ordenada e repetitiva por todo o volume do material. Entretanto algumas ligas metálicas podem ser forçadas a se solidificarem sem que ocorra o processo de cristalização, quando submetidas a altas taxas de resfriamento. Estes sólidos são os metais vítreos, apresentando uma transição vítrea característica (CALLISTER,1999).

As principais propriedades dos metais amorfos ou vítreos são a elevada resistência mecânica, a boa resistência à corrosão, a resistividade elétrica e expansão linear com pouca dependência da temperatura. Outras propriedades que devem ser lembradas são restritas a certas ligas metálicas, podendo conferir aos vidros metálicos fácil magnetização, boa ductilidade, alta tenacidade, alta permeabilidade elétrica e magnética, entre outras (GILMAN,1980).

Algumas das aplicações dos vidros metálicos são, o uso em lâminas de barbear, cutelaria, biomateriais, eletrodos para células eletrolíticas, vasos de reatores químicos, transformadores elétricos, cabeçotes de gravadores, peças para aviões, sensores e transdutores magnéticos (CARAM, 2000).

1.3.1 GFA

A tendência à formação de vidro, conhecida na literatura como *Glass Forming Ability* (GFA), depende de uma combinação adequada de elementos químicos e em proporções específicas. É comum que para sistemas metálicos, apenas algumas faixas específicas de composições químicas permitam a formação de metais amorfos (WANG, TAN e LI, 2005).

A GFA possui diversas maneiras de ser analisada. Uma delas é o Z_c ou diâmetro máximo de formação do vidro, que é medido durante a formação da estrutura amorfa sem precipitação de cristais na solidificação. Quanto maior o Z_c , maior a GFA do material em análise (OLIVEIRA, 2010). Outra maneira é medir o R_c ou taxa crítica de resfriamento para a formação de uma estrutura totalmente amorfa, quanto menor R_c maior a GFA (SENKOV, 2007).

Existem critérios térmicos, cinéticos, termodinâmicos e estruturais que tentam prever a GFA, porém nenhum desses critérios é totalmente preciso e abrangente a todos os casos (OLIVEIRA, 2010).

Um dos critérios, dependente da estrutura, está relacionado com a grande compactação dos átomos no estado líquido (INOUE, 2000). Portanto, é de suma importância uma grande afinidade entre os átomos no líquido para sua estabilização (DUHAJ, 1997). A formação de aglomerados de átomos com grande afinidade dentro do líquido, chamados clusters, e de estrutura amorfa, é importante para dificultar o rearranjo atômico necessário à cristalização (GEROLD, 1999). Nota-se que, mesmo acima da temperatura de fusão, a ordem local se mantém por consideráveis períodos de tempo e em boa fração do material, uma vez que há fortes interações entre os átomos (SIDOROV, 1997). A dificuldade de cristalização que os clusters colocam é devido à exigência, durante o processo de difusão, que a formação dos cristais ocorra através da movimentação cooperativa de grupos inteiros de átomos formando "correntes" ou "anéis" e não somente de movimentos isolados dos átomos (EHMLER, 1999). A existência desses clusters também pode ser verificada experimentalmente na estrutura dos vidros metálicos formados (DAMONTE, 2000) e é prevista em simulações de dinâmica molecular (SUN, 2009).

1.4 Dinâmica molecular

Dinâmica molecular (MD- *molecular dynamics*) é uma simulação realizada em computador dos movimentos físicos entre átomos e moléculas quando deixados para interagir por um determinado período de tempo, gerando posteriormente uma visão do movimento dos átomos. A trajetória dos átomos e moléculas é determinada numericamente pelas equações de Newton propostas para um sistema de partículas em que as forças entre as partículas e a energia potencial são definidas por potenciais interatômicos ou campos de força gerados pela mecânica

molecular. O método iniciou-se da física teórica no final de 1950, e hoje é aplicado principalmente em física-química, ciência dos materiais e na modelagem de biomoléculas (ALDER, 1959).

No projeto de uma simulação utilizando dinâmica molecular deve-se considerar o número de partículas, a quantidade de iterações e o tempo de duração total para que o cálculo possa ser realizado dentro de um período de tempo razoável, porém deve ser suficientemente longo para ser comparável aos processos naturais em análise.

2.2.1 Algoritmo de Verlet

A integração de Verlet é um método numérico utilizado para integrar as equações do movimento de Newton (VERLET, 1967). É frequentemente usado para calcular trajetórias de partículas em simulações de dinâmica molecular e gráficos computacionais uma vez que o integrador de Verlet fornece uma boa estabilidade numérica, bem como outras propriedades que são importantes em sistemas físicos, como o tempo, sem nenhum custo computacional adicional significativo sobre o método simples de Euler (PRESS, 2007).

O algoritmo de Verlet é muito utilizado para a resolução de equações de Newton nas quais o potencial depende apenas das posições das partículas ou da velocidade, em que se pode fazer uma adaptação no algoritmo. No caso da dinâmica molecular ele é útil, pois é temporalmente reversível, conserva a energia total do sistema com boa precisão, além manter a área do espaço de fase por longos períodos de simulação (TUCKERMAN, 1992).

2.2.2 Conjuntos NVE, NVT e NPT

O conjunto de configurações e propriedades mantidas constantes durante a integração das equações de Newton, que representam o estado do sistema, é chamado de *ensemble* (conjunto). Uma das opções do *ensemble* é o microcanônico ou NVE em que o número de partículas, o volume e a energia total são constantes durante a simulação. Pode-se usar também o canônico ou NVT para número de partículas constante, em que o volume e temperatura permanecem também constantes na simulação. E ainda o isotérmico-isobárico ou NPT com número de partículas, pressão e temperatura constantes durante a simulação (ALLEN, 1987).

2.2.3 EAM

Em simulações computacionais de dinâmica molecular clássica, o potencial de interação entre partículas possui um papel de grande importância na representação de um sistema físico real. Todos os efeitos ligados à natureza eletromagnética ou de natureza quântica estão embutidos no potencial, permitindo se tratar as partículas como sendo neutras e puntiformes (RAHMAN, 1964).

O método do EAM ou *Embedded Atom Method* é muito eficaz em sistemas metálicos uma vez que os potenciais EAM incluem em sua formulação um termo chamado de energia de incorporação, dependendo explicitamente da coordenação em um dado sítio. Os potenciais do método EAM reproduzem bem as propriedades de equilíbrio dos materiais metálicos que são obtidas experimentalmente como: parâmetro de rede, energia de coesão e constantes elásticas (WILLIAMS, 2006).

2.2.4 RDF

A RDF (*Radial Distribution Function*) é uma função que descreve como, em média, os átomos de um sistema estão empacotados radialmente em torno de si mesmos. Isto se revela uma forma particularmente eficaz de descrever a estrutura média de sistemas moleculares desordenados, tais como os líquidos. Além disso, como em sistemas líquidos, não há movimento contínuo dos átomos e uma única imagem do sistema mostra apenas a desordem instantânea, é extremamente útil ser capaz de lidar com a estrutura média.

O RDF é geralmente representada como uma função da separação interatômica r . Em primeiro lugar, para as separações curtas (r pequenos) a RDF é zero, indicando a distância efetiva mínima dos átomos, uma vez que não podem se aproximar mais. A ocorrência de picos a longa distância, indica um elevado grau de ordenação. Normalmente, a temperaturas elevadas, os picos são largos, indicando movimento térmico, enquanto a baixas temperaturas os picos são mais agudos, o que ocorre de forma particularmente acentuada nos materiais cristalinos, onde os átomos são fortemente confinados em suas posições. Em distâncias muito longas a RDF tende a um valor de 1, o que acontece porque a função se confunde com a densidade média em longo alcance (CHANDLER, 1987).

2.2.5 LAMMPS

LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) é um código o qual simula um modelo com um conjunto de partículas de um sólido, líquido ou de um gás utilizando o método da dinâmica molecular clássica (SANDIA, 2013).

É um código feito para obter maior eficiência na simulação quando esta for realizada em processadores paralelos, porém também pode ser usado em apenas um processador. Em máquinas paralelas, o LAMMPS utiliza técnicas de decomposição espacial para dividir o domínio que está em simulação em frações menores designadas a cada processador.

Desenvolvido inicialmente pelo “US Department of Energy” e escrito em C++, o LAMMPS é um programa de código aberto podendo ser usado e modificado. Pode simular desde poucas partículas até bilhões delas e é utilizado em modelos atômicos, poliméricos, biológicos e metálicos aplicando-se diversos campos de força e condições de contorno.

Pode-se dizer que o LAMMPS integra as equações do movimento de Newton para uma determinada quantidade de átomos, moléculas ou partículas macroscópicas que interagem com forças de curto ou longo alcance e que possuem certas condições iniciais e/ou de contorno.

2.2.6 GOTNano e o Método Basin-Hopping Monte Carlo Revisado

O RBHMC (*Revised Basin-Hopping Monte Carlo*) trata-se de um método para otimização global de clusters e nanoclusters, implementado no pacote GOTNano (*Global Optimization and Thermodynamics of Nanoclusters*) pelo aluno de mestrado Gustavo G. Rondina (RONDINA, 2013). O método baseia-se na busca por pontos estacionários correspondentes aos mínimos locais de uma superfície de energia potencial (SEP), a qual se trata de uma representação gráfica, bidimensional ou multidimensional, das interações atômicas de um sistema.

O RBHMC utiliza estratégias que buscam aprimorar a exploração global da SEP como o procedimento criterioso de inicialização aleatória das partículas; o emprego de um grande conjunto de operadores, os quais podem ser encarados como ferramentas que atuam no mapeamento da SEP, a fim de realizar deslocamentos atômicos e/ou para gerar novas configurações; estratégias para aplicar os operadores de modo eficiente e, assim, ter melhor

proveito das características de cada operador além do uso de um operador de filtro estrutural, o qual identifica e remove soluções improváveis.

A exploração da SEP é feita por meio de uma amostragem de Monte Carlo, ou seja, é gerada uma configuração inicial aleatória, R , sendo suas coordenadas minimizadas localmente correspondendo a um ponto aleatório de mínimo local. A cada passo do RBHMC, a configuração R é perturbada pelos operadores implementados gerando uma nova configuração, R' , a qual é minimizada localmente.

2.3 Viscosidade

Um dos grandes interesses no estudo de novas ligas metálicas vítreas está ligado à estabilidade do líquido super-resfriado, que, acima da temperatura de transição vítrea, apresenta viscosidade em torno de 10^6 Pa.s permitindo a conformação desses materiais de maneira similar a vidros de óxidos ou polímeros termoplásticos (GOTTSCHALL, 1998).

A maior compactação atômica no líquido, devido às proporções adequadas de átomos de diferentes tamanhos, juntamente com a maior afinidade entre eles, promove a formação de clusters. Esse arranjo mais compacto de átomos aumenta a força motriz para a nucleação de cristais, devido ao aumento da energia interfacial, e também dificulta a mobilidade atômica. Todos esses fatores tendem também a aumentar a viscosidade e conseqüentemente a GFA. A viscosidade em ligas com alta GFA chega a ser 3 ordens de grandeza maior do que a viscosidade observada em líquidos de metais puros (MASUHR, 1999).

Existem vários métodos disponíveis para o cálculo da viscosidade de líquidos em simulações de dinâmica molecular. Existem métodos de equilíbrio com base na pressão ou flutuações momentâneas e vários métodos de não-equilíbrio.

2.3.1 Green-Kubo

Apesar de a viscosidade ser uma propriedade relacionada experimentalmente com um estado de não-equilíbrio, é possível realizar predições de seu valor com grande eficácia usando-se a simulação por dinâmica molecular no estado de equilíbrio, uma vez que, mesmo nesse estado, no decorrer da simulação, ocorrem naturalmente flutuações microscópicas das tensões

de cisalhamento e das velocidades das moléculas, gerando o que pode ser chamado de pequenas “ilhas”, onde se estabelecem gradientes locais de velocidade e, portanto, fluxos de quantidade de movimento.

A expressão de Green-Kubo (KUBO, 1957) tem sido extensivamente usada como ferramenta matemática para estimar a viscosidade a partir de resultados de simulação em equilíbrio (EMD). Essa estimativa tem como base a avaliação das flutuações temporais do termo não-diagonal da matriz de tensões, que ocorrem durante a simulação de dinâmica molecular após o alcance do estado de equilíbrio. Na formulação de Green-Kubo, é efetuada uma integração, ao longo do tempo de simulação, da função de autocorrelação da componente xy da matriz de tensões permitindo assim obter a viscosidade do sistema.

$$\eta = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^{\infty} \langle \sigma_{xy}(t) \sigma_{xy}(0) \rangle dt \quad \text{Equação (I)}$$

Em que V é o volume, k_b é a constante de Boltzman, T é a temperatura e σ_{xy} é a tensão cisalhante no plano xy.

2 METODOLOGIA

Para realizar as simulações no LAMMPS, obter e visualizar os resultados foram utilizados alguns programas de suporte como o PuTTY, WinSCP, VMD, GNUPlot e o Xming.

Em que o PuTTY permitiu o acesso remoto à rede através de protocolo SSH, da workstation, contendo o programa LAMMPS, na qual os scripts de simulação foram rodados. O WinSCP foi utilizado para transferir os arquivos obtidos nas simulações para o computador remoto e o VMD permitiu a visualização gráfica da dinâmica molecular. Já o GNUPlot foi utilizado para gerar os gráficos 2D, enquanto o Xming é implementado para fornecer uma interface gráfica com o Windows remoto e o Linux da estação de trabalho.

Para a reprodução das características físicas dos sistemas foi utilizado o potencial de interação do tipo EAM e para a resolução das equações de segundo grau não-lineares e acopladas que ocorrem na dinâmica molecular foi utilizado o algoritmo de Verlet dentro do pacote LAMMPS.

O banco de dados de interações interatômicas utilizado foi retirado dos potenciais do professor Haward Sheng (SHENG, 2011) que estão disponíveis na internet (<https://sites.google.com/site/eampotentials/Home/CuZr>). Os potenciais foram desenvolvidos derivando-se a energia potencial da superfície (PES) de cada elemento através de primeiros princípios. Os dados obtidos foram então, deslocados para coincidir com dados de referência experimentais. Na obtenção do PES, uma variedade de propriedades foi considerada, incluindo parâmetros de rede, propriedades mecânicas, comportamento térmico, defeitos cristalinos e assim por diante. Os potenciais EAM feitos foram testados com os dados experimentais relativos à expansão térmica, fusão, e dinâmica de líquidos através da dinâmica molecular com simulação computacional.

Além do script de simulação gerou-se os arquivos das posições dos átomos do cluster dentro do líquido conforme o resfriamento/aquecimento, obteve-se arquivos em texto com os dados da RDF e termodinâmicos os quais permitiram gerar gráficos (com o GNUPlot) que foram utilizados para análise das propriedades do sistema.

Com base em scripts disponíveis, do manual disponibilizado pelo site do LAMMPS, e do manual da workstation, foram criados scripts para preparação do líquido, nucleação dos clusters em meio ao líquido de mesma composição, além dos scripts de viscosidade para as diferentes ligas em diferentes temperaturas, os quais foram executados através de *Jobs* (trabalhos) submetidos e agendados utilizando o PuTTY com conexão à workstation. Tais scripts apresentam-se nos apêndices.

Nos *jobs* foram determinados o número de nós requisitados, de processadores e horas necessárias, carregado os softwares a serem utilizados (no caso, o LAMMPS) e selecionado o diretório de trabalho, para armazenamento de dados.

2.1 Aquecimento dos Clusters

Primeiro foram realizadas as simulações de aquecimento dos nanoclusters de $Zr_{27}Cu_{28}$ e $Zr_{28}Cu_{27}$ separados. Os 55 átomos foram inicialmente dispostos aleatoriamente na caixa de simulação com condições periódicas e então foi feito o aquecimento dos clusters usando o arranjo canônico NVT da temperatura de 1 K até 1000 K.

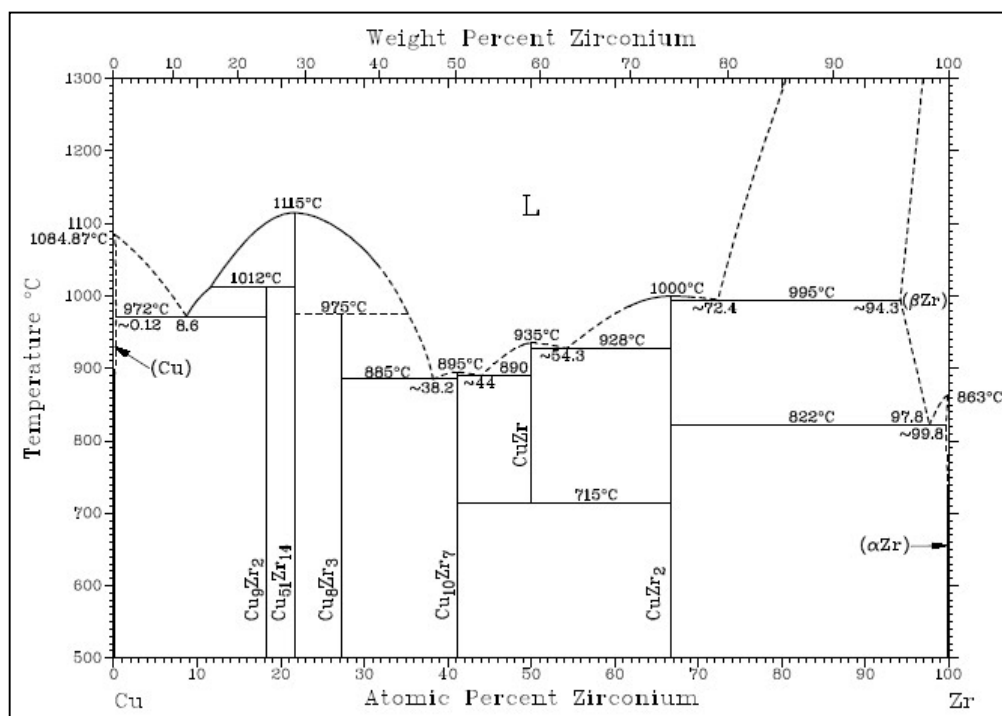
As condições periódicas utilizadas na dimensão da caixa permitem a mesma mudar de tamanho devido a condições de contorno de pressão constante ou de deformação da caixa.

Foi utilizado também, um comando para que os momentos lineares e angulares fossem compensados e o cluster não se movimentasse nem rotacionasse durante o aquecimento.

Para a análise, foram armazenadas as variáveis temperatura, entalpia ou energia interna, pressão e volume, para que, utilizando o GNUPlot, fossem feitos os gráficos mostrados nos resultados e utilizados para a análise da estabilidade energética.

A temperatura máxima a ser utilizada foi estimada através do diagrama de fases Cu-Zr mostrado na Figura 2. Uma vez que os dados experimentais são diferentes em simulação verifica-se, através de um gráfico da RDF em função da separação interatômica r , se há fusão completa da liga.

Figura 1 - Diagrama de Fases Cu-Zr



Fonte – Sheng, 2011

2.2 Líquido Super Resfriado

Em seguida foram criados dois líquidos super-resfriados em uma caixa com condições de contorno contendo 2000 átomos (baseado na distância de interação atômica) com composição igual à composição química dos clusters.

Primeiro a composição foi aquecida até a sua completa fusão à 3000 K utilizando o canônico NVT. Em seguida, foi feita uma relaxação utilizando a pressão constante e igual a zero com o arranjo NPT e, finalmente, a estabilização na temperatura de 3000 K com o NVT.

Depois a composição foi resfriada até a temperatura de 1200 K (temperatura ainda acima da temperatura de fusão para estas composições), feito o relaxamento da caixa e a estabilização.

Então os líquidos foram resfriados da sua temperatura de 1200 K até 300 K (aproximadamente temperatura ambiente) a uma taxa de 10^9 K/s, utilizando o arranjo NPT e depois foi feito o relaxamento das tensões e então a estabilização por 100.000 ps.

O número de passos utilizados na simulação é calculado por:

$$n = \frac{T_i - T_f}{\left(\frac{dT}{dt}\right) dt}$$

Em que n é o número de passos realizados pela simulação, T_i e T_f correspondem à temperatura inicial e final respectivamente, $\left(\frac{dT}{dt}\right)$ é a taxa de resfriamento/aquecimento a ser utilizada e dt é o timestep (passo) da simulação.

Como dt é 10^{-15} s, tem-se:

$$n = \frac{1200 - 300}{10^9 10^{-15}}$$

Logo foram utilizados 900.000.000 passos, demandando um maior tempo de simulação.

Para as outras transformações, a quantidade de interações a serem feitas na simulação ou o passo de tempo de simulação foi definido de modo a se obter resolução o suficiente para ao menos reproduzir corretamente as vibrações térmicas da partícula, portanto foram utilizados como tamanho de passo de 1 ps e 100.000 passos.

Depois, a composição foi resfriada até a temperatura de 0 K, feito o relaxamento da caixa e a estabilização.

Foram salvos os resultados dos valores termodinâmicos, de RDF e de posição dos átomos em arquivos para as diferentes temperaturas que o líquido foi resfriado.

3.3 Nucleação

A simulação de nucleação foi feita retirando-se uma área com alguns átomos do líquido resfriado à temperatura ambiente com composição correspondente a cada cluster gerado na etapa anterior, e posicionando os átomos dos clusters sólidos gerados pelo GOTNano, aquecendo a caixa de simulação até a temperatura de 1000 K e estabilizando com um arranjo NPT.

A fim de relaxar as tensões causadas quando se coloca o cluster dentro do líquido de mesma composição, utilizou-se um comando para apagar os átomos do líquido que estavam se sobrepondo com os do cluster, utilizando como *cutoff* (distância de corte) o valor de 0,05 nm.

Após isso, foi feita uma verificação do grupo sólido para averiguar se não houve corte de nenhum átomo do cluster.

Finalmente, a caixa de simulação foi resfriada rapidamente até 0 K e feita uma estabilização lenta utilizando-se 10.000 passos, sendo o time-step de 0,001 ps.

3.4 Viscosidade

O estudo da viscosidade da liga $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ foi feito primeiramente através do método de Muller Plathe em que os átomos de duas camadas diferentes da caixa de simulação são trocados, o que induz um gradiente de velocidade que pode ser monitorado permitindo a análise da viscosidade. Os resultados obtidos do perfil de velocidade não foram adequados pois a estabilidade não foi atingida, uma vez que a liga, por ser heterogênea, dificulta a estabilidade da velocidade segundo o princípio de conservação da quantidade de movimento, como mostrado nas equações abaixo:

$$m_1 V_1 + m_2 V_2 = Q_1$$

$$m_1 V_2 + m_2 V_1 = Q_2$$

Em que m_1 e m_2 representam as massas das diferentes partículas do tipo 1 e 2 do sistema, V_1 e V_2 a velocidade da partícula do tipo 1 e do tipo 2 e Q_1 e Q_2 as quantidades de movimento antes e depois da troca dos átomos. Como m_1 é diferente de m_2 pode-se dizer que V_1 deve ser diferente de V_2 para que se conserve a quantidade de movimento.

Logo, para que o método de Muller Plathe atinja o equilíbrio com mais facilidade é necessário garantir que quantidades com massas parecidas mudem de posição e, consequentemente, com pequena mudança de velocidade.

Utilizou-se então o método de Green-Kubo, para as composições de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$ e $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55}$ fundidas, nas temperaturas de 1450K, 1500K, 1550 K, 1600 K e 1650 K, conforme a linha liquidus do diagrama de fases mostrado na Figura 2.

Para isso foi necessário usar tensões fornecidas pela simulação para o líquido estabilizado. Foi calculando o vetor de auto-correlação, e pela equação de Green-Kubo,

$$\eta = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^\infty \langle \sigma_{xy}(t) \sigma_{xy}(0) \rangle dt \quad \text{Equação (I)}$$

foi possível obter a viscosidade do sistema integrando o vetor de auto-correlação das tensões nos diferentes planos (xy,xz,yz) e fazendo a média dos 3 planos.

Para isso, utilizou-se um sistema com aproximadamente um milhão de partículas (1.149.984 átomos) para que a simulação tivesse uma quantidade reduzida de ruídos porém não levasse muito tempo, um time-step de 4 ps e a composição foi aquecida até sua fusão, resfriada até a temperatura desejada, depois mantida por 1.000 passos em NVT, 5.000 passos em NPT e 10.000 passos em NVE. Os cálculos da função de auto-correlação e da viscosidade são feitos com o líquido estabilizado (durante os 10.000 passos finais).

Como saída, foram extraídos os dados de tensão nos planos xy, xz, yz, xx, yy e zz, assim como o vetor de autocorrelação e os dados termodinâmicos de temperatura, pressão, volume e energia.

Como utilizam-se as unidades para metais no LAMMPS, os resultados de viscosidade das simulações são dados em $\frac{\frac{\text{Gramas}}{\text{Mol}}}{\text{Ångstrons.Picossegundos}}$

Passando os resultados para Pa.s ou kg/m.s tem-se:

$$\frac{10^3}{10^{-10} 10^{-12}} \frac{kg}{m.s.mol}$$

Como um mol tem $6,022 \times 10^{23}$ átomos tem-se:

$$\frac{10^{19}}{6,022 \times 10^{23}} \frac{kg}{m.s.átomos}$$

Logo, fazendo as conversões, o resultado obtido nas simulações deve ser multiplicado por:

$$1,66058 \times 10^{-5} \frac{Pa.s}{átomos}$$

Em que se deve levar em consideração o número de átomos utilizados na simulação.

Com o código Fortran mostrado em anexo, o vetor de autocorrelação é integrado, como na Equação I, dividido pelas constantes de Boltzmann, pelo volume e temperatura finais retirados dos resultados obtidos pelo LAMMPS, e multiplicado pelo fator de conversão

mostrado acima. O código tem como saída o valor médio da viscosidade encontrado quando a derivada é igual a zero integrando-se o vetor de autocorrelação.

3.5 GFA

Conforme a Equação 2:

$$\eta = \exp\left[D \frac{T_0}{T-T_0}\right] \text{ (II)}$$

Em que η é a viscosidade e D é um parâmetro que mede a fragilidade do material (para vidros fortes (pequena redução da viscosidade com a temperatura) ele é alto, e para vidros frágeis (grande redução da viscosidade com a temperatura) ele tem um valor bem baixo), a GFA foi calculada pela inclinação da curva do logaritmo da viscosidade em função de $\frac{T_0}{T-T_0}$, em que T_0 foi adotado como a temperatura de transição vítrea, considerada 730 K nos cálculos e T é a temperatura da composição na simulação, conforme a Equação III:

$$m = \frac{d(\log \eta)}{d\frac{T_0}{T-T_0}} \text{ (III)}$$

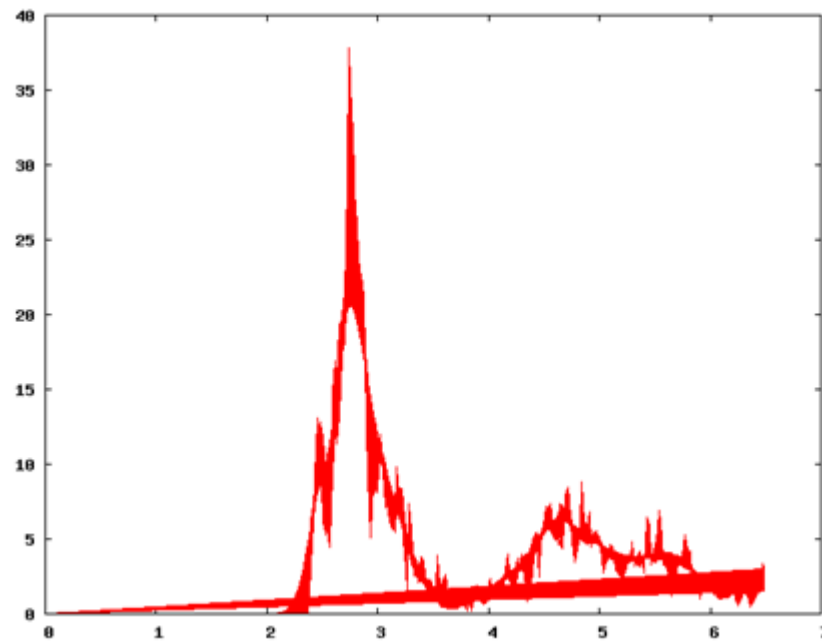
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Aquecimento dos Clusters

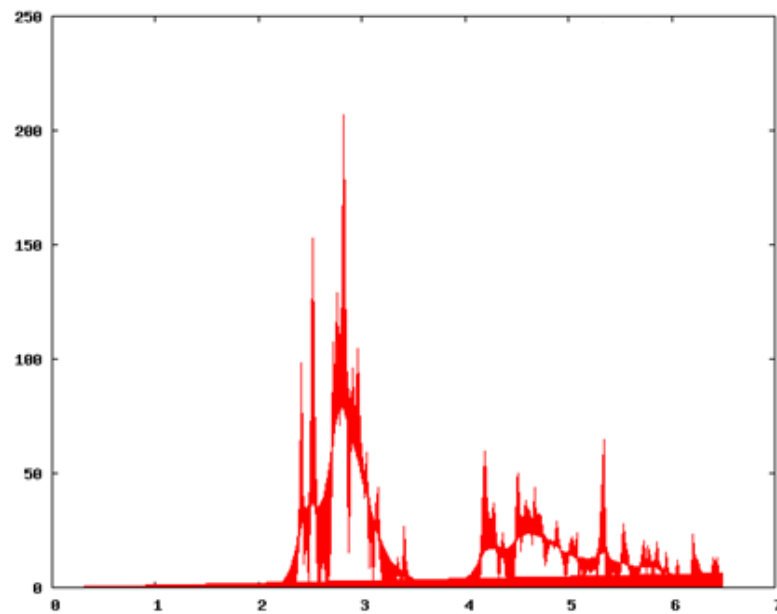
4.1.1 RDF

As figuras 3 e 4 representam a separação interatômica r durante o período do aquecimento dos clusters até os 1000 K e mostram que ocorre a fusão total desses clusters.

Para as separações curtas (r pequenos) a RDF é zero, indicando a distância efetiva mínima dos átomos, uma vez que não podem se aproximar mais. A ocorrência de picos a longa distância, indica um elevado grau de ordenação. Normalmente, a temperaturas elevadas, os picos são largos, indicando movimento térmico, enquanto a baixas temperaturas os picos são mais agudos, o que ocorre de forma particularmente acentuada nos materiais cristalinos, onde os átomos são fortemente confinados em suas posições.

Figura 2 - RDF para o Aquecimento do cluster de Cu₂₇Zr₂₈ à 1000 K.

Fonte – Autor

Figura 3 - RDF para o Aquecimento do cluster de Cu₂₈Zr₂₇ à 1000 K

Fonte - Autor

Através dos gráficos da RDF, observa-se que o primeiro máximo de distribuição radial é o mais intenso (e o primeiro mínimo é também o mais profundo), indicando que a primeira

camada de coordenação é a mais estruturada e as camadas seguintes vão se tornando cada vez menos estruturadas, de modo que a distribuição radial tende ao valor de 1.

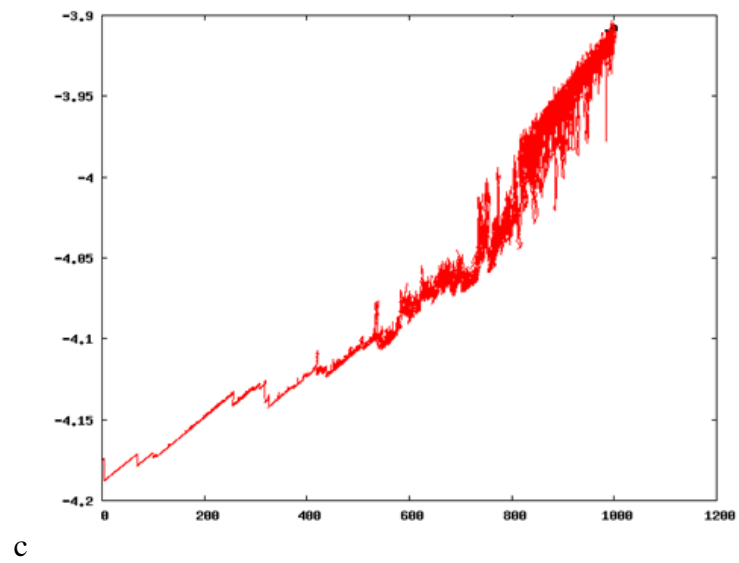
4.1.2 Dados Termodinâmicos

4.1.2.1 Entalpia

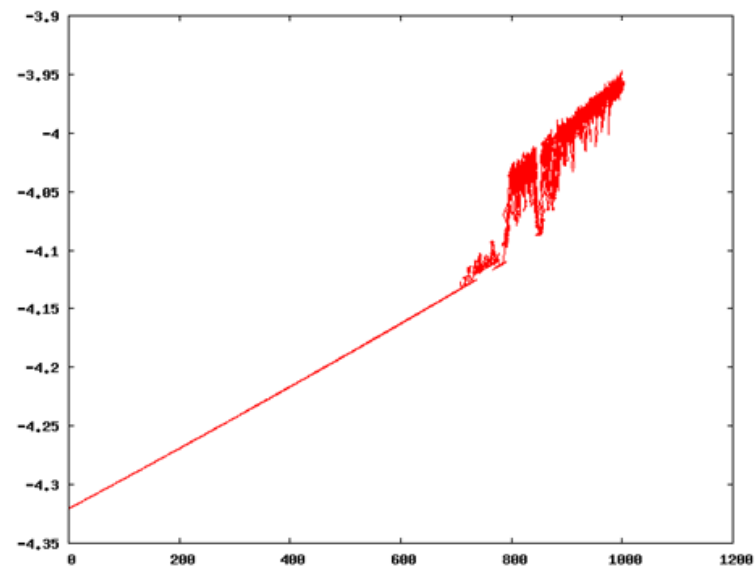
Os gráficos de entalpia em função da temperatura mostrados abaixo confirmam a fusão completa dos nanoclusters de composição $Zr_{27}Cu_{28}$ e $Zr_{28}Cu_{27}$ quando aquecidos até os 1000 K, uma vez que o estado líquido é caracterizado pelo aumento da energia a uma mesma pressão, o aumento da distância intermolecular em relação ao estado sólido e pela degradação da RDF original.

A estabilidade está relacionada tanto à entropia quanto a entalpia, tendendo sempre ao estado de menor energia livre. O valor de variação de entropia é positivo em ambos os casos pois a transformação para a fase líquida aumenta a desordem do sistema e o valor de variação de entalpia também, uma vez que a fusão se trata de um processo endotérmico. A variação da entropia está associada ao desordenamento entre os átomos de Cu e de Zr. Neste caso considera-se a contribuição da entalpia da mistura segundo o modelo termodinâmico para se determinar as composições de maior GFA.

A variação de entalpia é menor para a fusão do nanocluster de $Zr_{28}Cu_{27}$ do que para a fusão do cluster de $Zr_{27}Cu_{28}$, por isso, pode-se dizer que o nanocluster de $Zr_{27}Cu_{28}$ é mais estável pois maior energia é necessária para a sua fusão.

Figura 4 - Entalpia em função da Temperatura para o Aquecimento do cluster de Zr₂₇Cu₂₈

Fonte - Autor

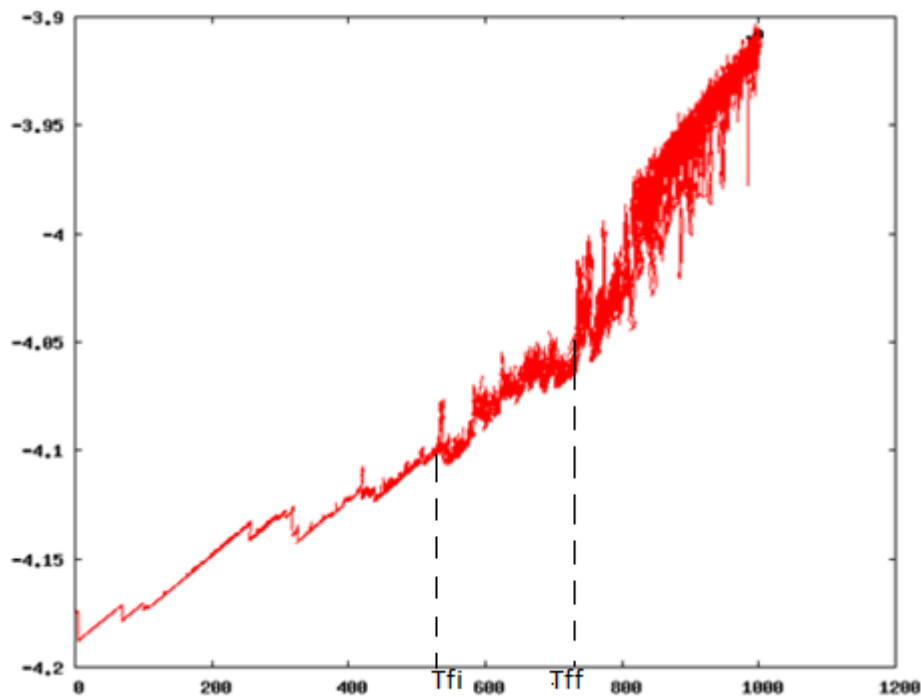
Figura 5 - Entalpia em função da Temperatura para o Aquecimento do cluster de Zr₂₈Cu₂₇

Fonte - Autor.

4.1.2.2 Energia Total

As Figuras 7 e 8 representam a energia total em função da temperatura e, juntamente com a visualização no VMD mostrada mais a frente, foi possível fazer a análise da temperatura inicial de fusão (T_{fi}) e final de fusão (T_{ff}).

Figura 6 – Energia total em função da temperatura para o Aquecimento do cluster de $Zr_{27}Cu_{28}$



Fonte – Autor

A fusão do cluster de composição $Zr_{27}Cu_{28}$ começa aproximadamente nos 550 K (T_{fi}) mas só ocorre fusão total próxima à temperatura de 750 K (T_{ff}) como é possível notar pela Figura 6. Durante o aquecimento, é possível notar, através do gráfico de entalpia em função da temperatura, constantes mudanças no valor da tangente à curva.

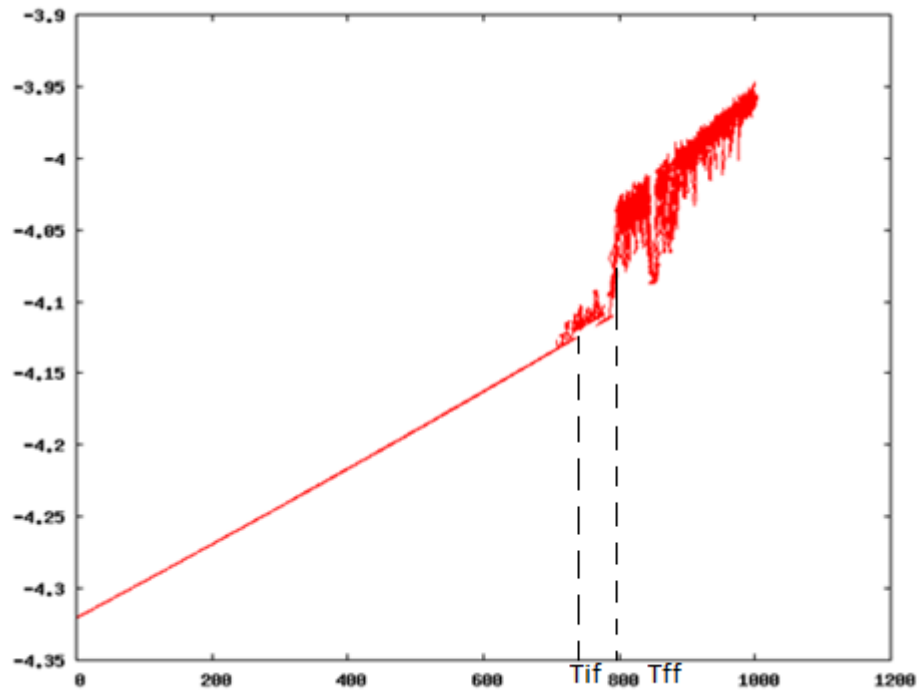
Como o processo não envolve mudança de pressão, o declive da tangente à curva de energia a uma dada temperatura ($\frac{dE}{dT}$) relaciona-se com o calor específico a uma pressão constante (C_p) pela fórmula:

$$C_p = \frac{1}{m} \frac{dE}{dT} \quad (IV)$$

em que m representa a massa e é constante durante a simulação.

O calor específico é aproximadamente constante para cada estrutura cristalina ou muda de maneira contínua e suave. Portanto, pode-se dizer que o cluster de $Zr_{27}Cu_{28}$ sofre diversas mudanças na sua estrutura cristalina durante seu aquecimento pois observa-se mudanças bruscas de C_p .

Figura 7 – Energia total em função da temperatura para o Aquecimento do cluster de $Zr_{28}Cu_{27}$



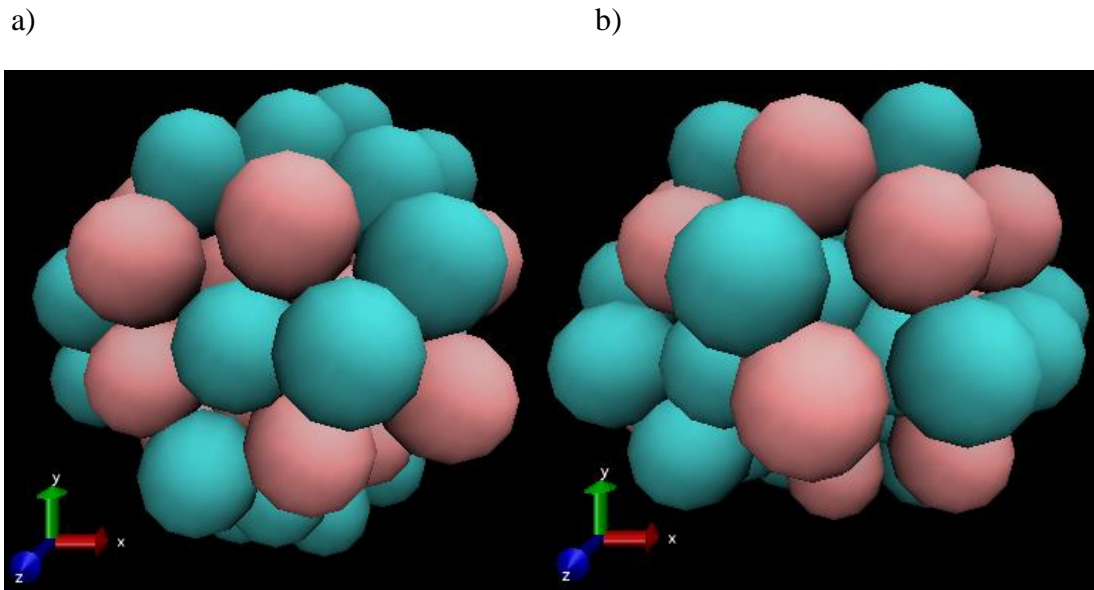
c

Fonte - Autor

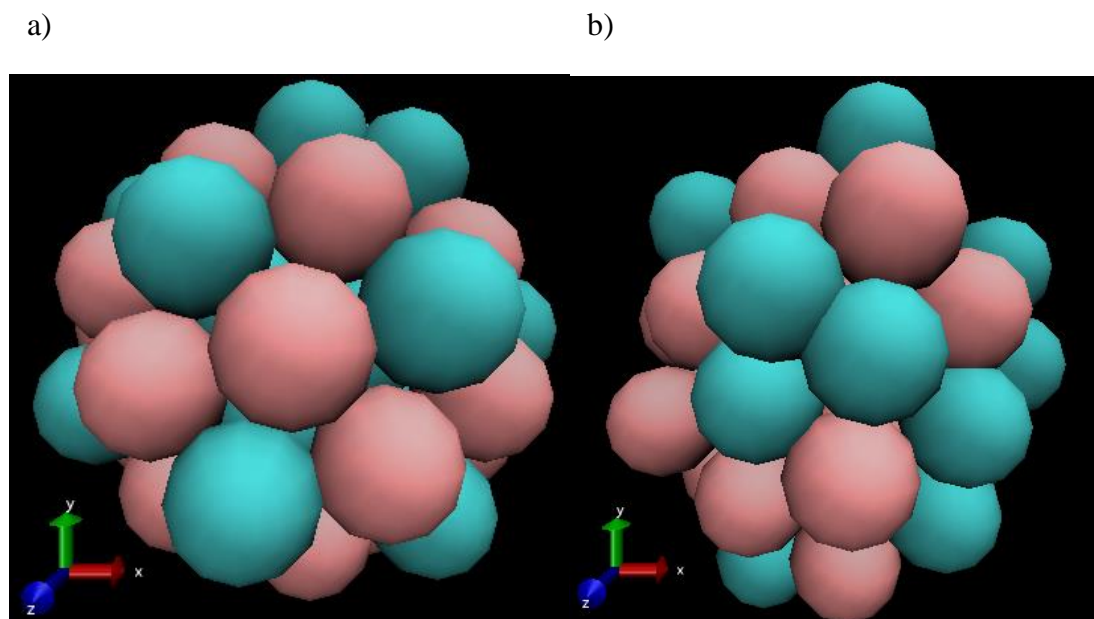
Já para o nanocluster com composição $Zr_{28}Cu_{27}$ a fusão começa aproximadamente 750 K (T_{fi}) mas só ocorre totalmente próxima aos 800 K (T_{ff}). Não há mudança na estrutura durante o aquecimento (linha reta contínua de entalpia em função da temperatura, caracterizando um só C_p).

4.1.3 VMD

A apresentação dos clusters utilizada é a de VDW, que representa os átomos como esferas com raios proporcionais aos raios de Van der Waals.

Figura 8 - Cluster de Zr₂₇Cu₂₈ a) antes da fusão e b) após a fusão

Fonte - Autor

Figura 9 - Cluster de Zr₂₈Cu₂₇ a) antes da fusão e b) após a fusão.

Fonte - Autor

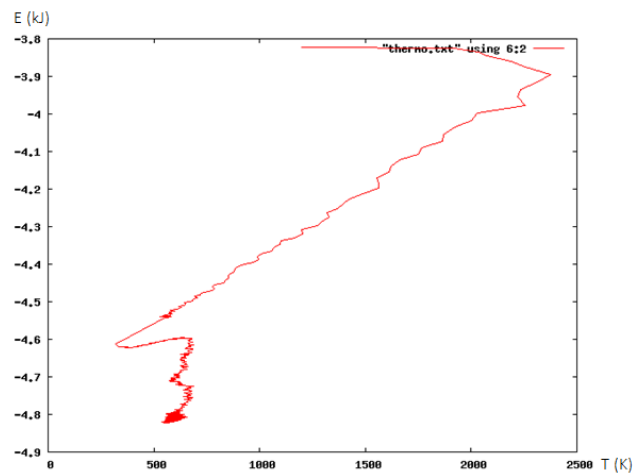
Pelo filme criado pelo VMD a fusão é observada com o aumento do movimento dos átomos do cluster, que passam a se movimentar por todo o volume criado na simulação. Visualmente, o momento em que todos os átomos passam a se movimentar aleatoriamente e vigorosamente coincide com a temperatura de fusão observadas nos gráficos.

4.2 Nucleação

4.2.1 Dados Termodinâmicos

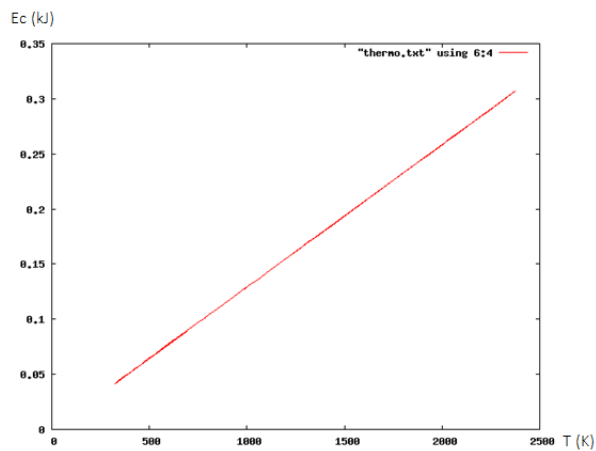
Energia é a capacidade de executar um trabalho. Energia total é aquela que acontece devido ao movimento dos corpos ou armazenada nos sistemas físicos. A energia cinética é a energia ligada ao movimento dos corpos e que resulta da transferência de energia do sistema que põe o corpo em movimento.

Figura 10 - Gráfico da energia total em função da temperatura.



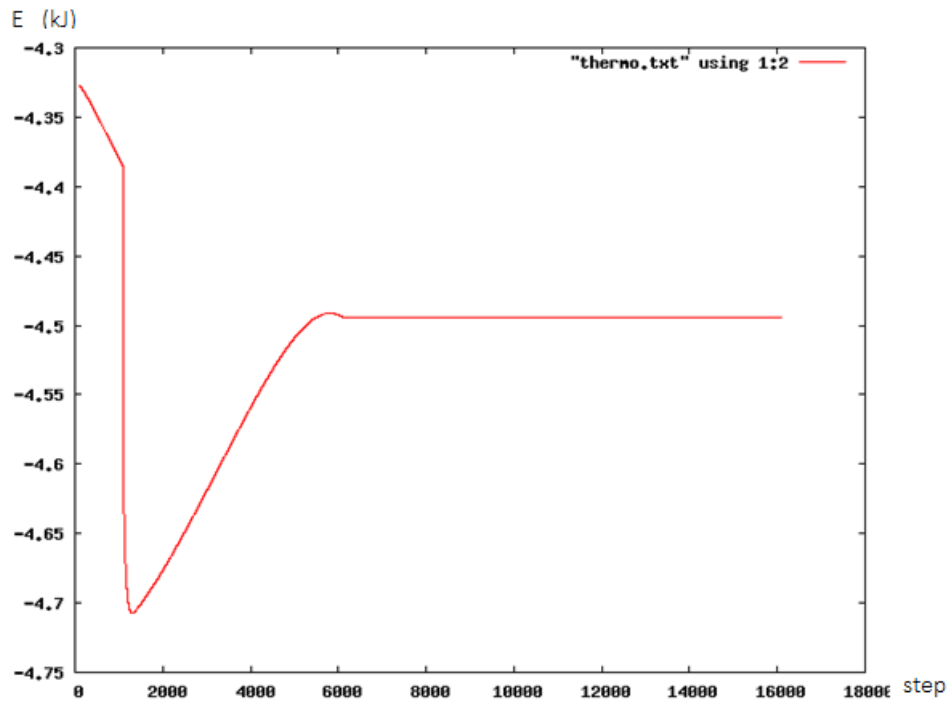
Fonte - Autor

Figura 11 - Gráfico da energia cinética em função da temperatura.



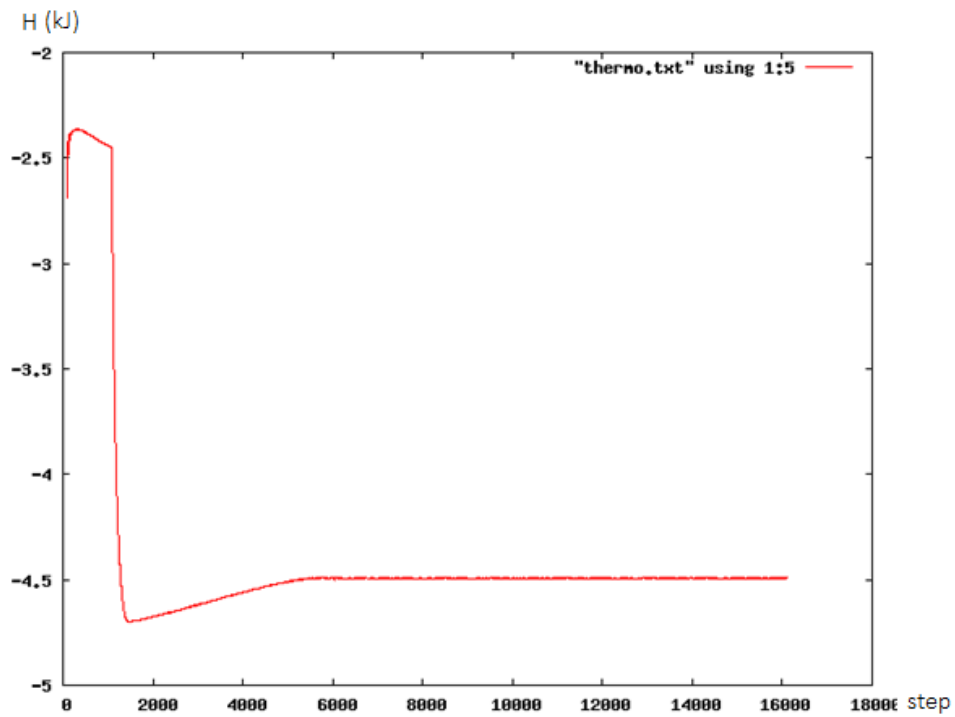
Fonte - Autor

Figura 13 – Energia total em função dos passos da simulação



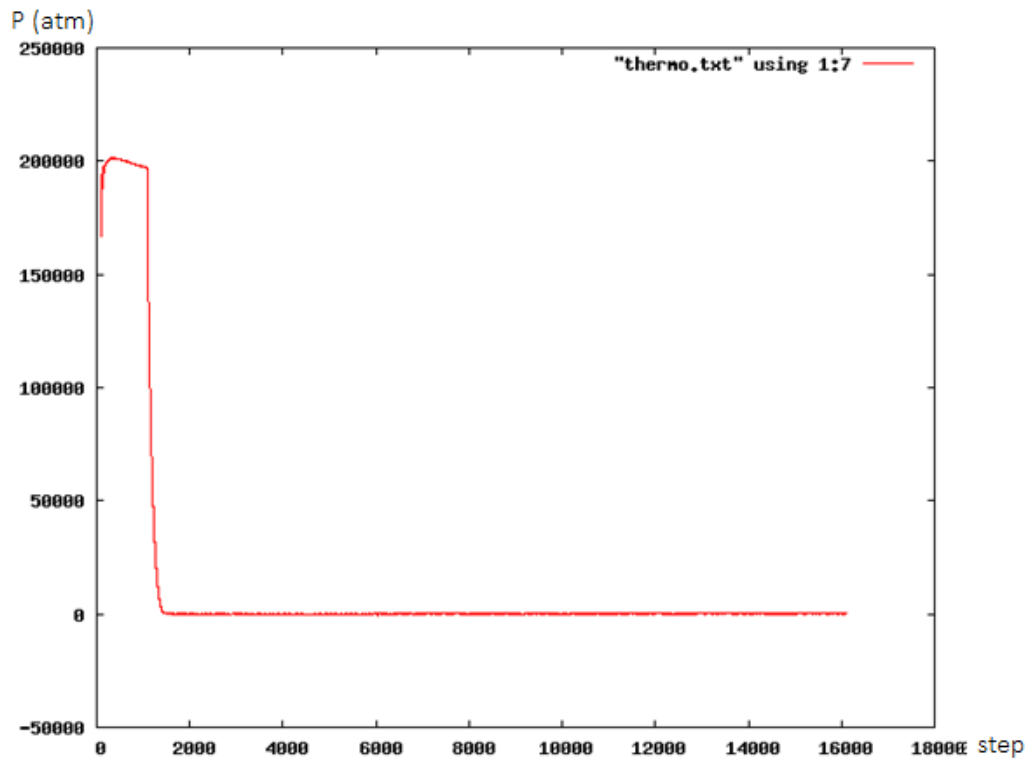
Fonte - Autor

Figura 14 - Entalpia em função dos passos da simulação



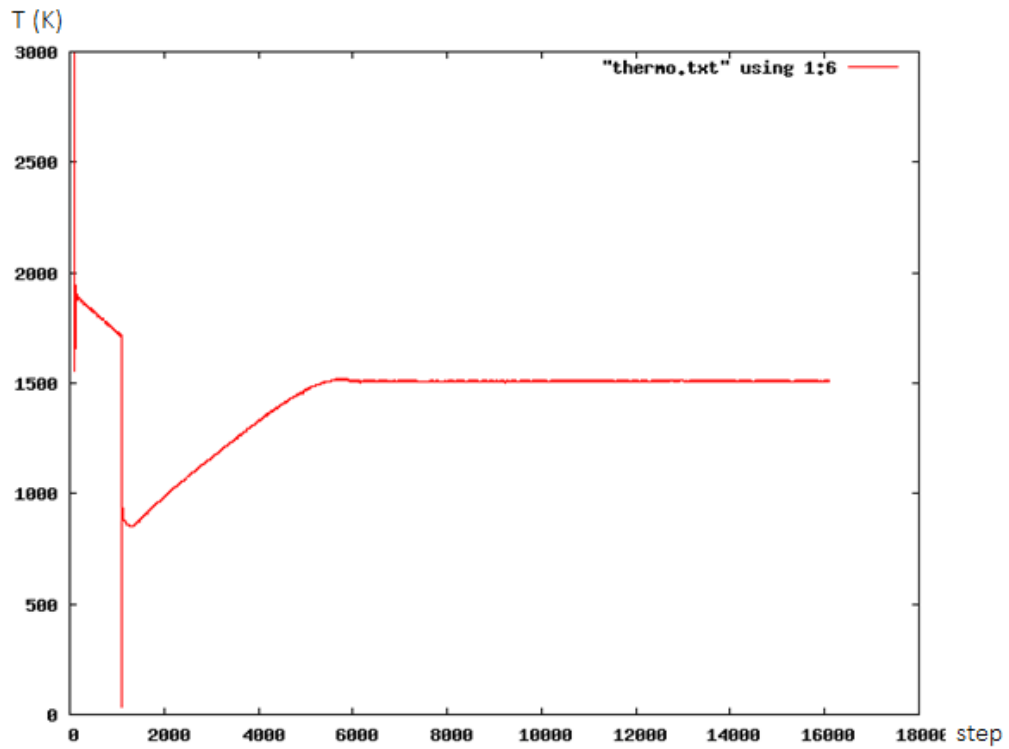
Fonte – Autor

Figura 15 - Pressão em função dos passos da simulação



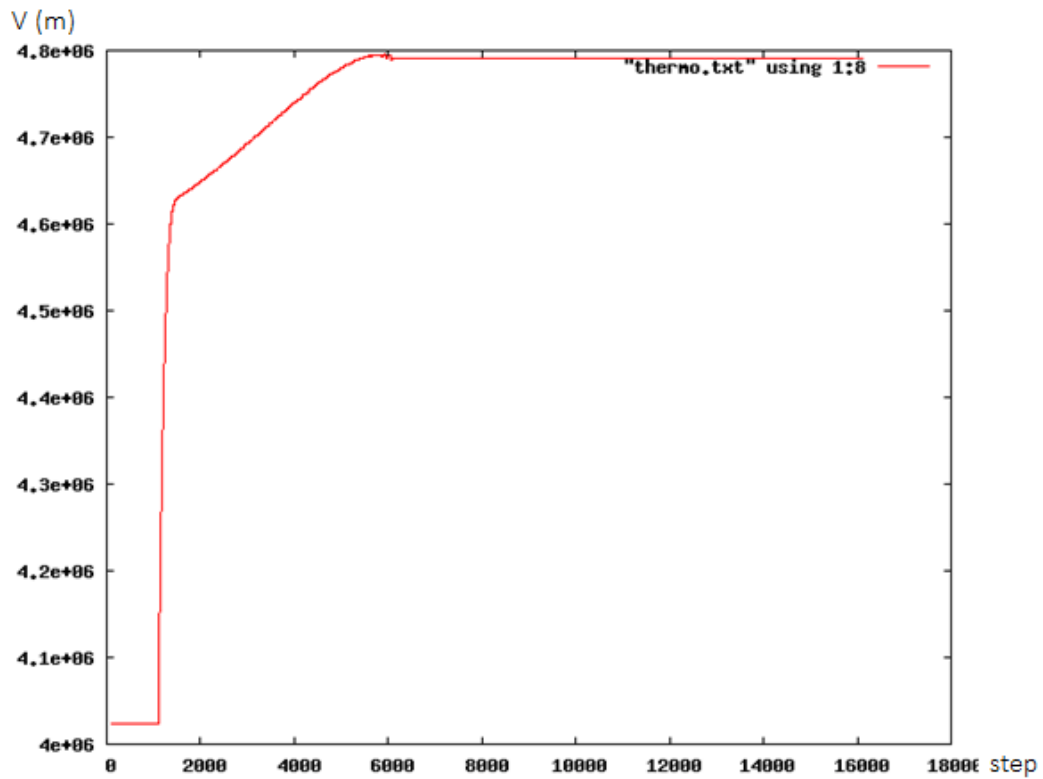
Fonte - Autor

Figura 16 - Temperatura em função dos passos da simulação



Fonte - Autor

Figura 17 - Volume em função dos passos da simulação



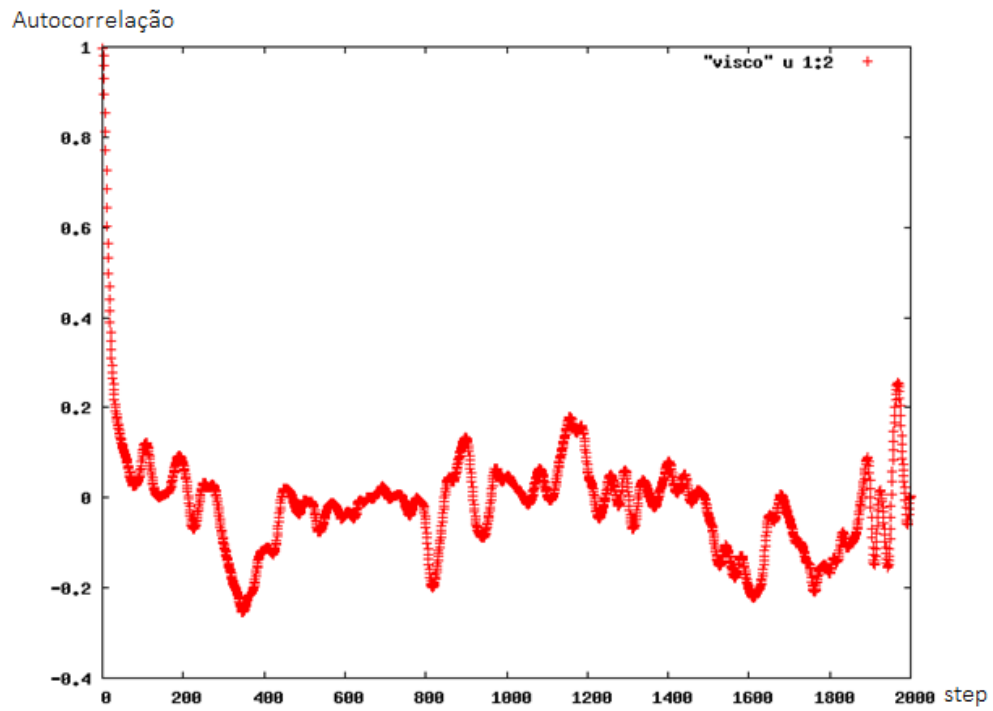
Fonte - Autor

4.3.2 Autocorrelação

A função de autocorrelação mede o grau de correlação de uma variável, em um dado instante, consigo mesma, em um instante de tempo posterior. Ela permite que se analise o grau de irregularidade de um sinal.

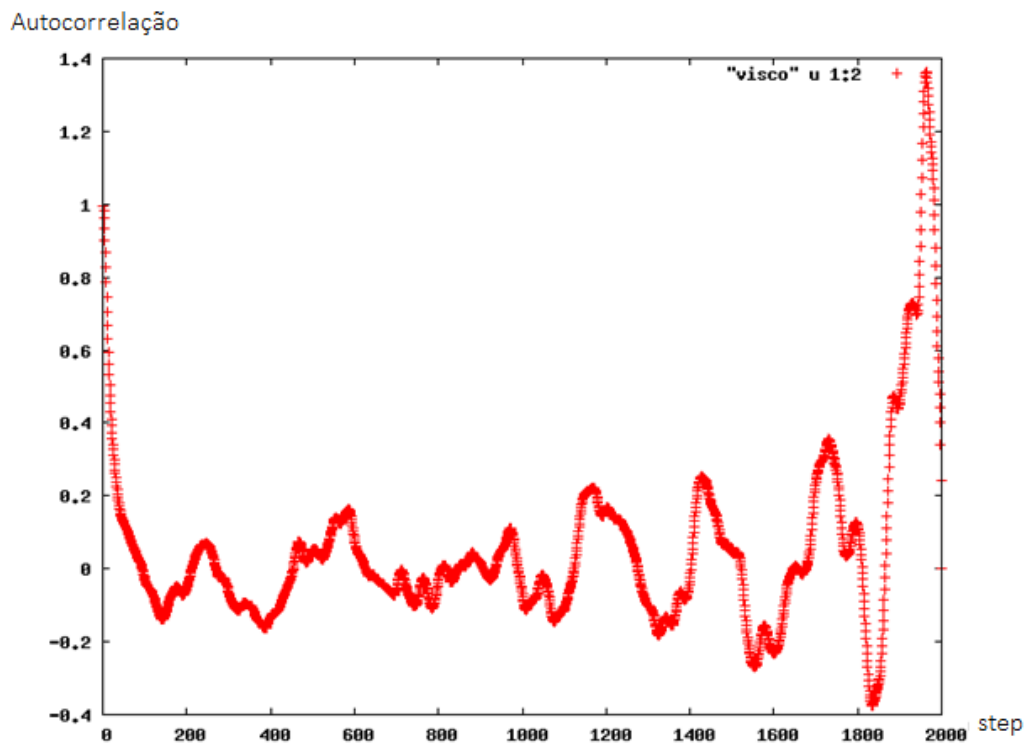
Segundo a Equação 1 da viscosidade, é necessário fazer a função de autocorrelação das tensões nos planos xy , xz e yz . Com isso, foi feita a média das funções nos diferentes planos e os gráficos foram plotados, como ilustrado a baixo para a temperatura de 1500 K.

Figura 18 - Função de autocorrelação entre as tensões cisalhantes para a liga Cu55Zr45 a 1500 K



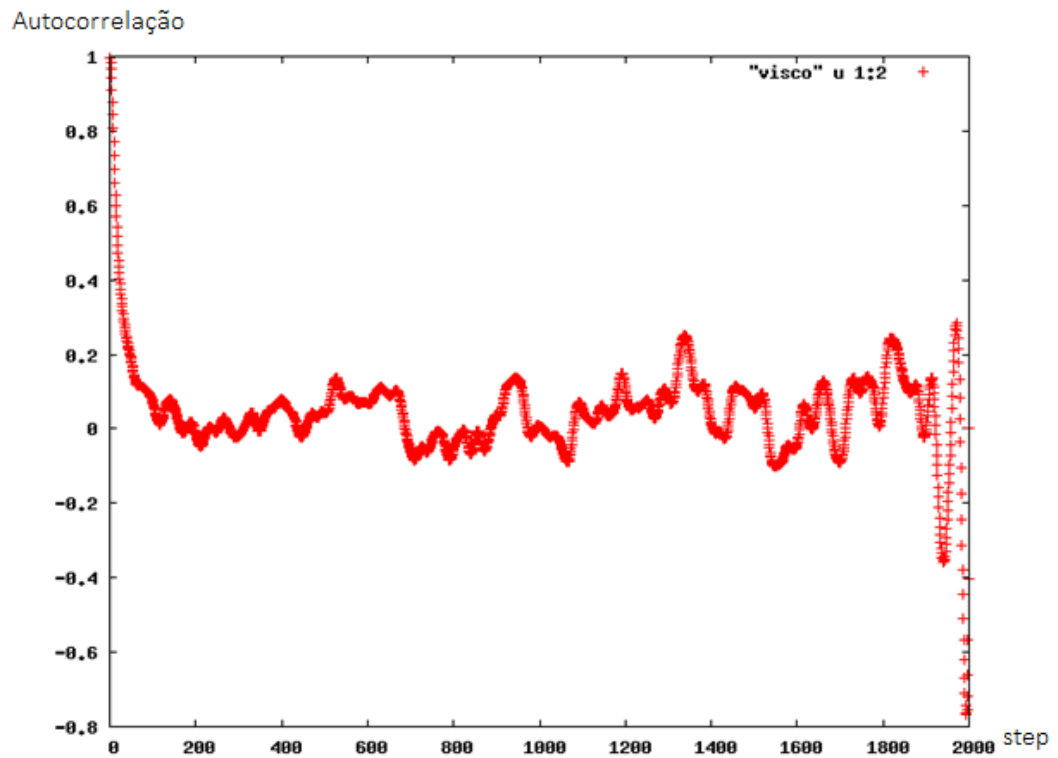
Fonte – Autor

Figura 19 - Função de autocorrelação entre as tensões cisalhantes para a liga Cu45Zr55 a 1500 K



Fonte - Autor

Figura 20 -Função de autocorrelação entre as tensões cisalhantes para a liga Cu50Zr50 a 1500K

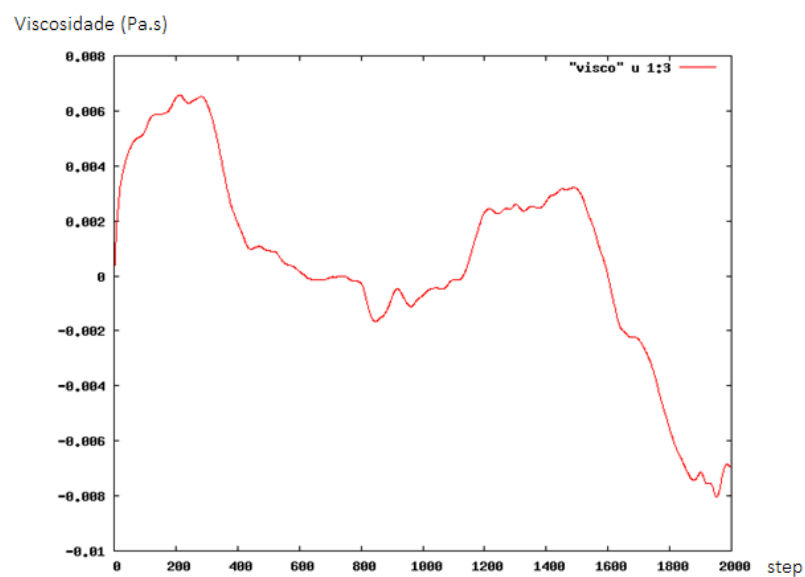


Fonte - Autor

4.3.3 Viscosidade

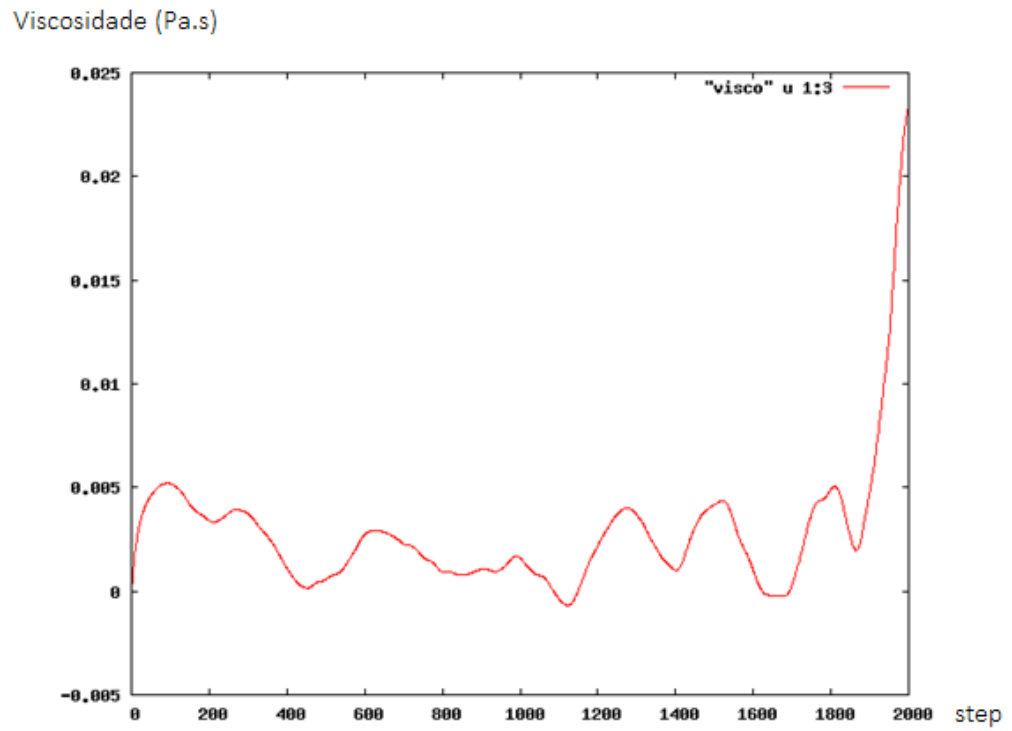
Integrando-se os gráficos acima, obteve-se:

Figura 21 - Viscosidade para a liga Cu55Zr45 a 1500 K



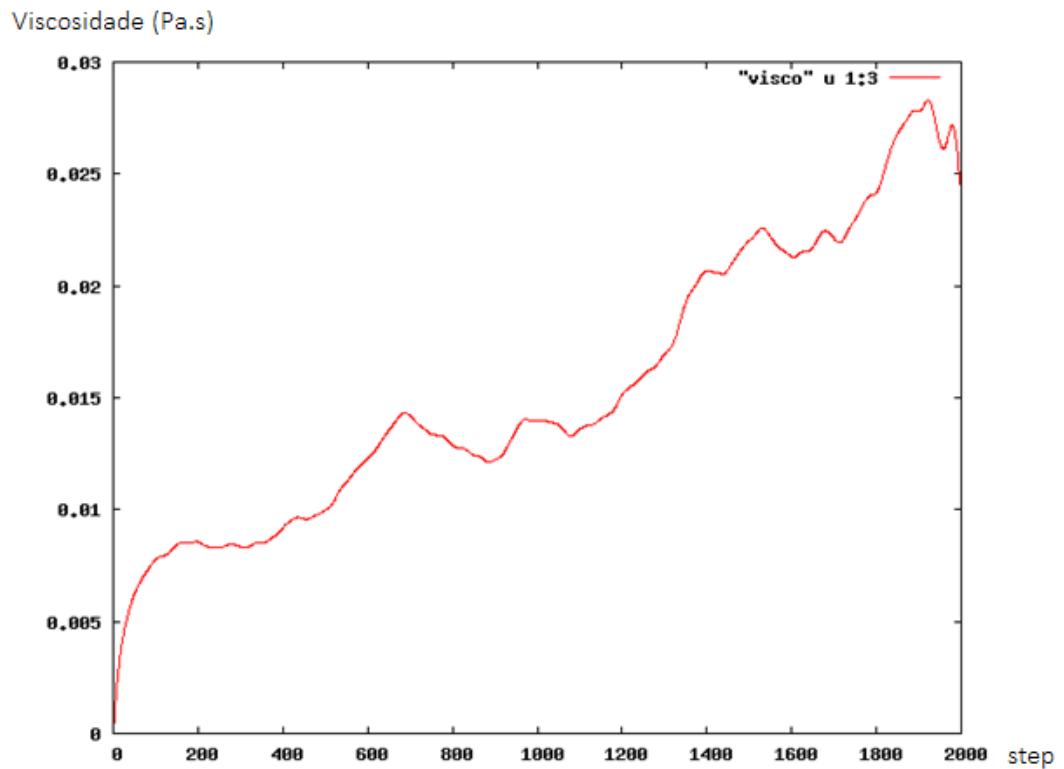
Fonte - Autor

Figura 22 - Viscosidade para a liga Cu45Zr55 a 1500K



Fonte - Autor

Figura 23 - Viscosidade para a liga Cu50Zr50 a 1500 K



FofFonte - Autor

Como relatado na revisão bibliográfica, o método de Green-Kubo requer longos tempos de simulação, é sensível ao comprimento do *time-step* e sofre de elevadas flutuações térmicas que resultam em grande quantidade de ruído no valor final, como pode ser verificado pelos gráficos mostrados acima.

Os resultados encontrados para a viscosidade, retirados do platô dos gráficos, em que a derivada é próxima a zero, para as ligas de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55}$, $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$, nas temperaturas de 1450 a 1660 K são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Viscosidade para as diferentes composições e temperaturas.

Composição	Temperatura (K)	Viscosidade (mPa.s)
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$	1450	3,3
	1500	3,4
	1550	4,3
	1600	8,3
	1650	8,8
$\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55}$	1450	6,6
	1500	5,2
	1550	6,3
	1600	5,0
	1650	-
$\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$	1450	6,3
	1500	5,8
	1550	5,5
	1600	5,1
	1650	-

Fonte - Autor

A viscosidade em 1650 K para as ligas $\text{Cu}_{55}\text{Zr}_{45}$ e $\text{Cu}_{45}\text{Zr}_{55}$ não apresentou resultados condizentes, ou seja, foram obtidos valores muito mais altos de viscosidade com o aumento da temperatura. Desta forma, estes resultados não foram considerados nos cálculos.

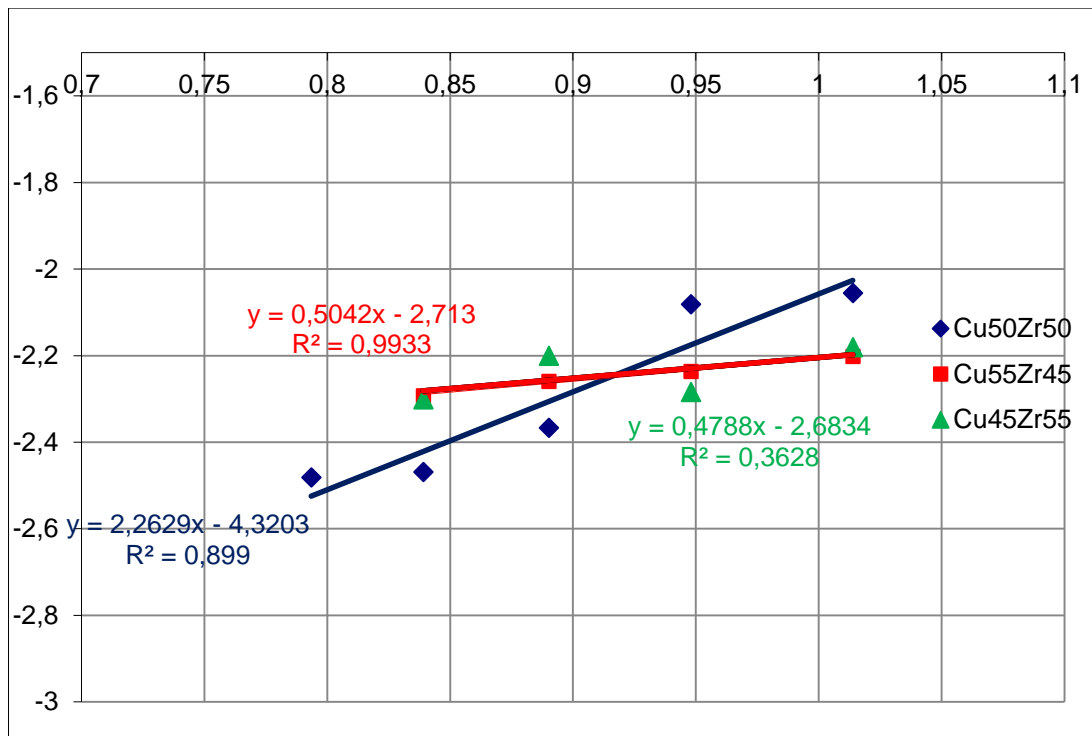
Experimentalmente, a viscosidade do $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ é próxima de 10 mPa.s a 1600 K. Pode-se dizer que os resultados, apesar de se afastarem aproximadamente 20% do valor experimental,

que é mais do que recomenda a literatura, que cita um afastamento de 7% no valor da viscosidade para um líquido de Leonard-Jones usando o método de Green-Kubo, a análise comparativa da viscosidade e da GFA entre as composições ainda é válida.

4.4 GFA

Com os resultados da viscosidade para diferentes temperaturas, foi possível plotar o gráfico do logaritmo da viscosidade em função de $\frac{T_0}{T-T_0}$, seguindo a Equação 2.

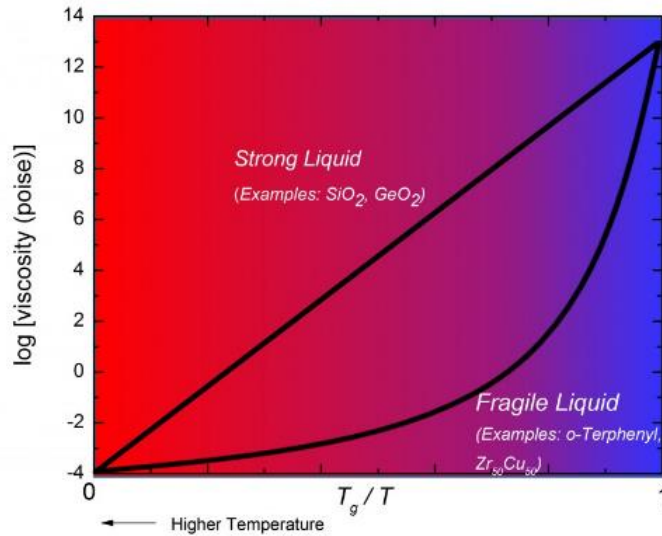
Figura 24 - Gráfico do logaritmo da viscosidade em função de $T_0/T-T_0$



Fonte - Autor

Pela equação da curva e pela inclinação, é possível visualizar a maior tendência à formação de vidros metálicos da composição $Cu_{50}Zr_{50}$ o que é consistente com os dados experimentais, pois essa liga é a que mais possui GFA no binário Cu-Zr.

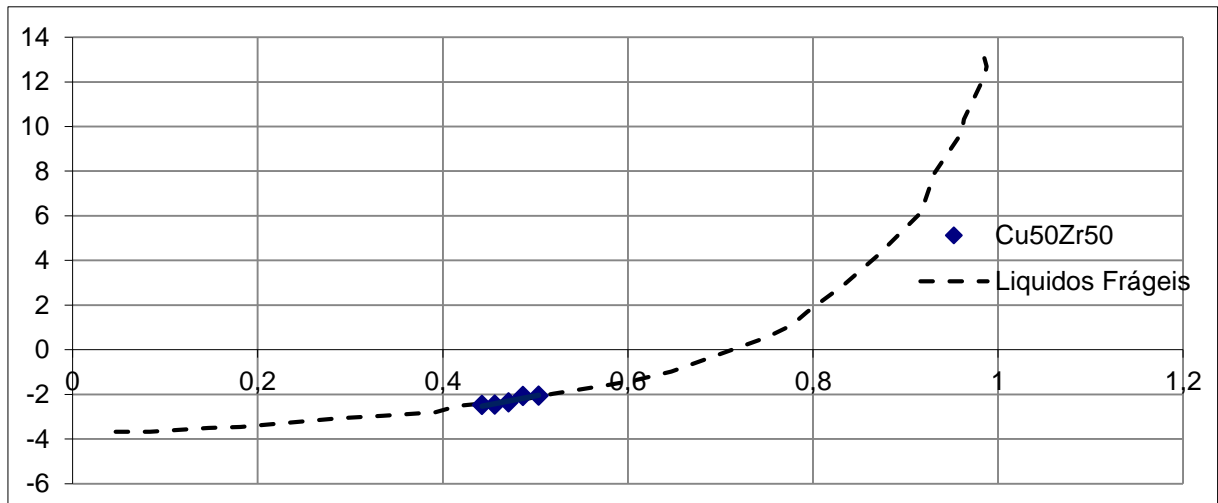
Figura 25 - Líquidos frágeis e fortes



Fonte – Woodcock, 2006

Pegando alguns dos pontos da curva de líquidos frágeis mostrada na Figura 26, utilizando o “Plot Digitizer”, e plotando juntamente com os pontos obtidos na simulação para o $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ obtém-se o gráfico abaixo:

Figura 26 - Comparação dos dados obtidos com uma curva para líquidos frágeis



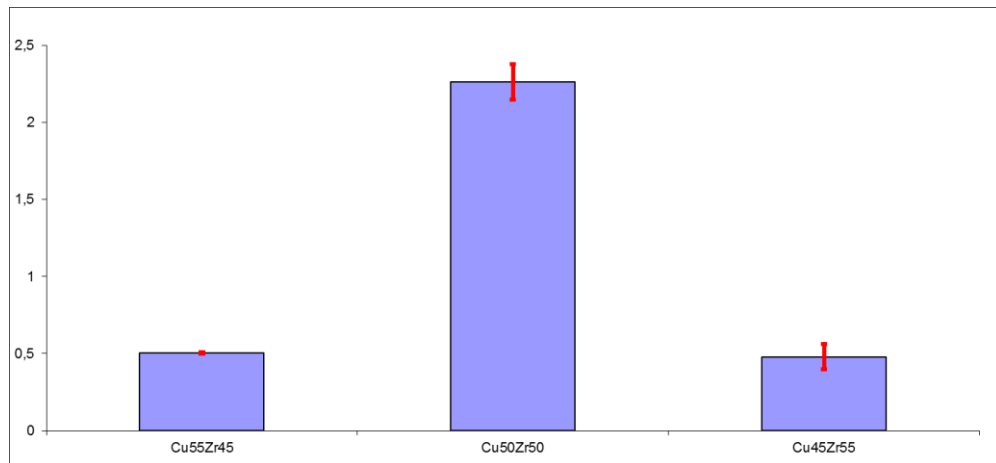
Fonte - Autor

A Figura 27 mostra que, apesar do pequeno intervalo utilizado para a obtenção dos resultados, as composições tratam-se de líquidos frágeis, ou seja, que têm um comportamento na viscosidade que se distancia de um comportamento Arrheniano à medida que se aproximam

da transição vítrea, diferentemente dos líquidos fortes, que possuem a viscosidade com comportamento aproximadamente Arrheniano em toda a faixa de temperatura.

Obtendo a inclinação do gráfico mostrado na Figura 25, e traçando para as diferentes composições, juntamente com o intervalo de confiança, obtém-se o gráfico a seguir.

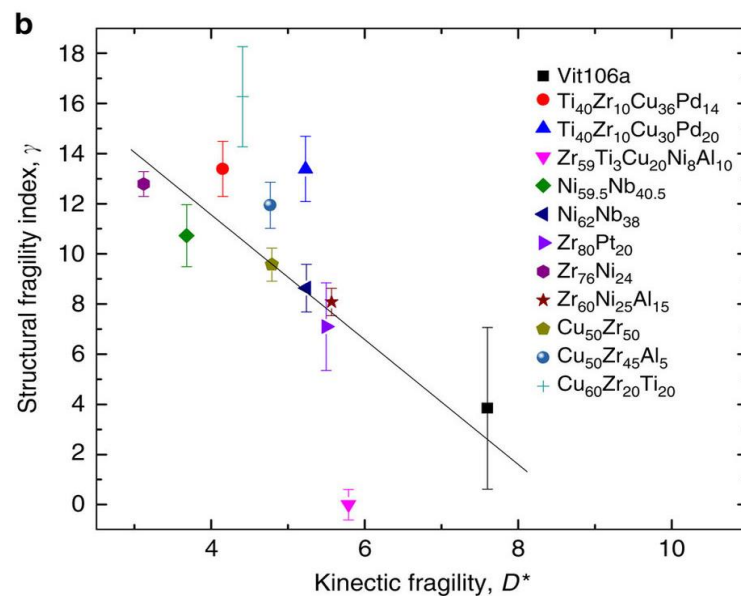
Figura 27 - Gráfico da fragilidade para a liga Cu50Zr50 e composições próximas



Fonte - Autor

Como esperado, a liga de composição Cu₅₀Zr₅₀ possui uma visível maior tendência à formação vítrea que as composições próximas a ela.

Figura 28 - Fragilidade para diversas ligas



Fonte – Gottschall, 1998

Pelo gráfico da literatura (Figura 29), o valor da fragilidade para a composição $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ é próxima de 5 enquanto que o calculado nesse trabalho foi 2,5. Como dito anteriormente, os valores encontrados valem para a análise comparativa.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1 Estabilidade dos clusters

A fusão do cluster de composição $\text{Zr}_{27}\text{Cu}_{28}$ começa aproximadamente nos 550 K mas só ocorre completamente próxima à temperatura de 750 K. Durante o aquecimento, é possível notar, através do gráfico de entalpia em função da temperatura, constantes mudanças no valor da tangente à curva, significando diversas mudanças na sua estrutura cristalina.

Já para o nanocluster com composição $\text{Zr}_{28}\text{Cu}_{27}$ a fusão começa aproximadamente nos 750 K mas só ocorre totalmente próxima dos 800 K.

A variação de entalpia é menor para a fusão do nanocluster de $\text{Zr}_{28}\text{Cu}_{27}$ do que para a fusão do cluster de $\text{Zr}_{27}\text{Cu}_{28}$, por isso, pode-se dizer que o nanocluster de $\text{Zr}_{27}\text{Cu}_{28}$ é mais estável pois mais energia é necessária para a transformação de fase.

Na nucleação, durante a relaxação da caixa de simulação, o cluster se expandia e átomos do líquido ocupavam espaço no cluster. Porém, mesmo fazendo a fixação do momento e da rotação somente para o cluster e, promovendo relaxação somente para o líquido super-resfriado, os clusters continuaram se dissolvendo. Mesmo mantendo a temperatura baixa, alto nível de super-resfriamento, a difusão local foi suficiente para dissolver esses clusters, indicando claramente que não eram estáveis e nem poderiam servir de sementes à cristalização.

5.2 Viscosidade e GFA

No cálculo da viscosidade, o platô que aparece no gráfico, do qual os valores são retirados, apresenta muitos ruídos para as ligas que não possuem a composição de maior tendência à formação de vidro metálico no sistema Cu-Zr ($\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$). O que fez com que não fosse possível retirar os valores através do código em Fortran (em anexo) automaticamente, sendo necessário fazer a análise através da observação dos gráficos plotados para as diversas temperaturas com extração manual dos valores necessários. Esse inconveniente impede a

automação do processo para que se levantem mapas de GFA para sistemas mais complexos, como ternários, ao menos através desse método de cálculo da viscosidade.

Uma das opções para reduzir os ruídos e tornar o processo automático, seria aumentar o sistema (aumentar o número de partículas), melhorando as estatísticas, porém tornaria a simulação ainda mais demorada.

REFERÊNCIAS

- ALDER, B. J.; T. E. Wainwright , "Studies in Molecular Dynamics. I. General Method", 1959.
- ALLEN, M. P., D. J. Tildesley, Computer simulation of liquids, Oxford University Press, New York, 1987.
- CALLISTER, W. D. Jr. Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução. Quinta edição. LTC, 1999.
- CARAM JR. Rubens. Estrutura e propriedades dos materiais. Apostila de aula. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2000.
- CHANDLER, D. (1987). "7.3". *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press.
- DAMONTE, L. C.; MENDOZA-ZÉLIS, L.; ECKERT, J. Short-range order in bulk Zr- and Hf-based amorphous alloys. *Materials Science and Engineering A*, v. A278, p. 16-21, 2000.
- DUHAJ, P.; SVEC, P. Formation of metastable phases from amorphous state. *Materials Science and Engineering A*, v. A226-228, p.245-254, 1997.
- EHMLER, H.; RÄTZKE, K.; FAUPEL, F. Isotope effect of diffusion in the supercooled liquid state of bulk metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 250-252, p. 684-688, 1999.
- EVANS, D.J., MORRISS, G.P. – *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*, Academic Press, London, 1990.
- GEROLD, U. et al. Local atomic correlations of bulk amorphous ZrTiCuNiBe alloys. *NanoStructured Materials*, v. 12, p. 605-608, 1999.
- GILMAN, J.J. Metallic Glasses. New Series. Vol. 208, No. 4446. *Advanced Technology*. May 23, 1980.
- GOTTSCHALL, R.J. Structure and properties of bulk amorphous alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 29A, p. 1777-1778, 1998.
- INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, v. 48, p. 279-306, 2000.

KUBO, R. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**(1957), pp. 570–586.

MASUHR, A.; BUSCH, R.; JOHNSON W. L. Thermodynamics and kinetics of the Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{10.0}Ni_{12.5}Be_{22.5} bulk metallic glass forming liquid: glass formation from a strong liquid. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 250-252, p. 566-571, 1999.

MULLER-PLATHE, F. – A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity, *Journal of Chemical Physics* , 1997, p.6082.

OLIVEIRA, M. F. Um novo critério para a formulação de ligas metálicas vítreas. Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2010.

PRESS, WH; Teukolsky, SA; Vetterling, WT; Flannery, BP (2007). "Section 17.4. Second-Order Conservative Equations". *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing* (3rd ed.). New York: Cambridge University Press.

RAHMAN, A. , *Correlations in motion of atoms in liquid argon*. *Physical Review A-General Physics*, 1964.

RONDINA, G. G. Novas ideias para o Método de Basin-Hopping Monte Carlo aplicado à otimização global de clusters e nanopartículas. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, 2013.

SAMWER, An Q, Goddard WA 3rd, Johnson WL, Jaramillo-Botero A, Garret G, Demetriou MD - Predicted Optimum Composition for the Glass-Forming Ability of Bulk Amorphous Alloys: Application to Cu-Zr-Al.

SANDIA NATIONAL LABORATORIES. LAMMPS Users Manual. Sandia Corporation. This software and manual is distributed under the GNU General Public License. Copyright, 2003.

SCHROERS, T. W.; JOHNSON, W.L. Timescales of crystallization and viscous flow of the bulk glass-forming Zr-Ti-Ni-Cu-Be alloys, California Institute of Technology. Pasadena, 2003.

SENKOV, O.N. Correlation between fragility and glass-forming ability of metallic alloys. UES. Ohio, 2007.

SHENG, H.W, M.J. Kramer, A. Cadien, T. Fujita and M.W. Chen, Highly-optimized EAM potentials for 14 fcc metals, *PRB* 83, 134118 (2011).

SIDOROV, V. et al. Phase transitions and phase diagrams for liquid iron-based melts. *Materials Science and Engineering A*, v. 226-228, p. 317-320, 1997.

SUN, Y. L.; SHEN, J. Icosahedral ordering in Cu₆₀Zr₄₀ metallic glass: molecular dynamics simulations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, p. 1557-1560, 2009.

TUCKERMAN, B.J. Berne, and G.J. Martyna. *Reversible multiple time scale* molecular dynamics. *J. Chem. Phys.*, v.97,n.3,p. 1900-2001,1992.

WANG, D.; TAN, H.; LI, Y. Multiple maxima of GFA in three adjacent eutectics in Zr– Cu– Al alloy system – a metallographic way to pinpoint the best glass forming alloys. *Acta Materialia*, v. 53, n. 10, p. 2969-2979, 2005.

WILLIAMS, P.L., Y. Mishin, and J.C. Hamilton, "An embedded-atom potential for the Cu-Ag system," *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 14, 817 (2006).

WOODCOCK, *AICHE Journal*, 52, 438 (2006).

Apêndice A – Script de Simulação do Aquecimento dos Clusters

Zr27Cu28

```
#-----
# Zr27Cu28 heating cluster simulation
#-----
#-----
# 1-Initialization
#-----

units metal

dimension 3

# default, uncomment and turn to off if needed
# newton on

units metal

boundary p p p

atom_style atomic

pair_style eam/alloy

region mybox block -10 10 -10 10 -10 10 side in units lattice

create_box 2 mybox

create_atoms 1 random 27 1000 mybox
create_atoms 2 random 28 1000 mybox

#-----
# 2-Atom definition
#-----
# imported from data generated by gotnano

read_dump vesta_1.xyz 0 x y z box no format xyz

#-----
# 3-Settings
#-----
```

```
pair_coeff * * ZrCu.lammps.eam Zr Cu
neighbor 2 bin
neigh_modify every 1 delay 1 check yes
# default timestep for unit metal is 0.001 ps
timestep 0.001
run_style verlet
min_style cg
thermo 10000
thermo_style custom step etotal enthalpy temp press vol
thermo_modify norm yes format 2 %10.4f format 3 %1.4f format 4 %1.0f
format 5 %1.0f format 6 %1.2f
variable E equal etotal
variable H equal enthalpy
variable T equal temp
variable PR equal press
variable V equal vol
fix OUT all ave/time 1 100000 100000 v_E v_H v_T v_PR v_V ave one file
thermo.txt
compute POS all property/atom xs ys zs
fix MPOS all ave/atom 1 100000 100000 c_POS[1] c_POS[2] c_POS[3]
dump 1 all custom 100000 mpos.cust id type f_MPOS[1] f_MPOS[2] f_MPOS[3]
dump 2 all atom 100000 pos.atom
compute RDF all rdf 300 * * 1 1 1 2 2 2
fix RDF all ave/time 1 100000 100000 c_RDF ave running file rdf.txt mode
vector
# avoid group rotation and translation
fix MOM all momentum 100 linear 1 1 1 angular
#-----
# 4-Minimization
#-----
```

```
minimize 0 0 100000 100000

#-----
# 5-Run 1
#-----

velocity all create 2 13 rot yes mom yes dist gaussian
fix 1 all nvt temp 1 1000 0.1

run 1000000000

Zr28Cu27
#-----

# Zr28Cu27 heating cluster simulation

# Initial cluster generated by Gotnano

# Data file convertet to lammgs format by gotnano2lmp.pl

#-----
#-----

# 1-Initialization

#-----

units metal

dimension 3

# default, uncomment and turn to off if needed
# newton on

# for multiprocessors, uncomment and choose Px, Py and Pz

boundary p p p

atom_style atomic

pair_style eam/alloy

#-----

# 2-Atom definition

#-----

# imported from data generated by gotnano

read_data cluster.in
```

```

#-----
# 3-Settings
#-----

pair_coeff * * ZrCu.lammps.eam Zr Cu

neighbor 5 bin
neigh_modify every 1 delay 1 check yes

# default timestep for unit metal is 0.001 ps

timestep 0.001

run_style verlet

min_style cg

thermo 10000

thermo_style custom step etotal enthalpy temp press vol

thermo_modify norm yes format 2 %10.4f format 3 %1.4f format 4 %1.0f
format 5 %1.0f format 6 %1.2f

variable E equal etotal

variable H equal enthalpy

variable T equal temp

variable PR equal press

variable V equal vol

fix OUT all ave/time 1 100000 100000 v_E v_H v_T v_PR v_V ave one file
thermo.txt

compute POS all property/atom xs ys zs

fix MPOS all ave/atom 1 100000 100000 c_POS[1] c_POS[2] c_POS[3]

dump 1 all custom 100000 mpos.cust id type f_MPOS[1] f_MPOS[2] f_MPOS[3]

dump 2 all atom 100000 pos.atom

compute RDF all rdf 300 * * 1 1 1 2 2 2

fix RDF all ave/time 1 100000 100000 c_RDF ave running file rdf.txt mode
vector
# avoid group rotation and translation
fix MOM all momentum 100 linear 1 1 1 angular

```

```
#-----  
# 4-Minimization  
#-----  
  
minimize 0 0 100000 100000  
  
#-----  
# 5-Run 1  
#-----  
  
velocity all create 2 13 rot yes mom yes dist gaussian  
fix 1 all nvt temp 1 1000 0.1  
  
run 1000000000
```

Apêndice B - Script de Simulação dos Líquidos

Zr27Cu28

#-----

Zr27Cu28 - liquid at 1200 K

#-----

#-----

1-Initialization

#-----

units metal

dimension 3

default, uncomment and turn to off if needed

newton on

for multiprocessors, uncomment and choose Px, Py and Pz

boundary p p p

atom_style atomic

pair_style eam/alloy

#-----

2-Atom definition

#-----

CuZr B2 structure

lattice bcc 3.2

region mybox prism -5 5 -5 5 -5 5 0 0 0 side in units lattice

create_box 2 mybox

create_atoms 1 region mybox basis 1 1

set group all type/fraction 2 0.491 982

```
#-----  
# 3-Settings  
#-----  
pair_coeff * * ZrCu.lammps.eam Cu Zr  
neighbor 5 bin  
neigh_modify every 1 delay 1 check yes  
# default timestep for unit metal is 0.001 ps  
timestep 0.001  
run_style verlet  
min_style cg  
thermo 1  
thermo_style custom step etotal pe ke enthalpy temp press vol  
thermo_modify norm yes format 2 %10.4f format 3 %10.4f format 4 %10.4f  
format 5 %1.4f format 6 %1.0f format 7 %1.0f format 8 %1.2f  
variable E equal etotal  
variable POTE equal pe  
variable KINE equal ke  
variable H equal enthalpy  
variable T equal temp  
variable PR equal press  
variable V equal vol  
# the fix bellow is not printed during minimization runs  
fix OUT all ave/time 1 1 1 v_E v_POTE v_KINE v_H v_T v_PR v_V ave one file  
thermo_liquid.txt  
# uncomment line bellow for dump trajectories at each N steps  
# be careful in choosing N number because huge files can be generated  
# trajectories can be displayed by: vmd -lammstrj <filename>  
# dump 1 all atom 1000 traj_liquid.atom
```

```
#-----  
#4- initial equilibrium  
#-----  
fix 1 all box/relax tri 0 vmax 0.001  
minimize 0 0 10000 100000  
#-----  
#5- fast heating to 3000 K to melt  
#-----  
velocity all create 6000.0 13 rot yes mom yes dist gaussian  
unfix 1  
fix 1 all nvt temp 3000.0 3000.0 1  
run 10000  
#-----  
#6- box relax at 3000 K (constant P)  
#-----  
unfix 1  
fix 1 all npt temp 3000.0 3000.0 1 tri 0 0 5  
run 10000  
  
#7- temp equilibration at 3000 K  
#-----  
unfix 1  
fix 1 all nvt temp 3000.0 3000.0 10  
run 10000  
#-----  
#8- final stabilization at 3000 K (microcanonical)  
#-----  
unfix 1
```

```
fix 1 all nve
run 10000

#9- Cool down to 1200 K
#-----

unfix 1
fix 1 all nvt temp 1200.0 1200.0 1
run 10000

#10- box relax at 1200 K (constant P)
#-----

unfix 1
fix 1 all npt temp 1200.0 1200.0 1 tri 0 0 5
run 100000

#11- temp equilibration at 1200 K
#-----

unfix 1
fix 1 all nvt temp 1200.0 1200.0 1
run 100000

#-----

#12- final liquid stabilization (microcanonical)
#   liquid rdf recording
#-----

unfix 1
fix 1 all nve
compute RDF all rdf 300 * * 1 1 1 2 2 1 2 2
fix RDF all ave/time 1 1 10000 c_RDF ave running file rdf_liquid.txt mode
vector
run 100000

#-----
```

#13- Liquid positions

Trick for dumping positions only in the final timestep

#-----

dump 2 all atom 1 pos_liquid.atom

dump 3 all xyz 1 pos_liquid.xyz

minimize 1E15 1E15 0 0

undump 2

undump 3

#-----

#14-Save liquid state

#-----

dump 2 all custom 1 restart_liquid_pos.txt id x y z

dump 3 all custom 1 restart_liquid_vel.txt id vx vy vz

minimize 1E15 1E15 0 0

undump 2

undump 3

#-----

#15-instant freezing to 300 K

#-----

unfix 1

fix 1 all nve temp 1200.0 300.0 9000000000

velocity all create 600 13 rot yes mom yes dist gaussian

run 100000

unfix 1

fix 1 all npt temp 300.0 300.0 1 tri 0 0 5

run 100000

unfix 1

fix 1 all nvt temp 300.0 300.0 1

run 100000

#-----

#16- Liquid positions at 300K instant cooling

Trick for dumping positions only in the final timestep

#-----

dump 2 all atom 1 pos_liquid300K.atom

```
dump 3 all xyz 1 pos_liquid300K.xyz
minimize 1E15 1E15 0 0

Zr28Cu27

#-----
# Zr28Cu27 - liquid at 1200 K
#-----

#-----
# 1-Initialization
#-----

units metal
dimension 3
# default, uncomment and turn to off if needed
# newton on
# for multiprocessors, uncomment and choose Px, Py and Pz
boundary p p p
atom_style atomic
pair_style eam/alloy
#-----

# 2-Atom definition
#-----

# CuZr B2 structure
lattice bcc 3.2
region mybox prism -5 5 -5 5 -5 5 0 0 0 side in units lattice
create_box 2 mybox
create_atoms 1 region mybox basis 1 1
set group all type/fraction 1 0.491 982
```

```
#-----  
# 3-Settings  
#-----  
pair_coeff * * ZrCu.lammps.eam Cu Zr  
neighbor 5 bin  
neigh_modify every 1 delay 1 check yes  
# default timestep for unit metal is 0.001 ps  
timestep 0.001  
run_style verlet  
min_style cg  
thermo 1  
thermo_style custom step etotal pe ke enthalpy temp press vol  
thermo_modify norm yes format 2 %10.4f format 3 %10.4f format 4 %10.4f  
format 5 %1.4f format 6 %1.0f format 7 %1.0f format 8 %1.2f  
variable E equal etotal  
variable POTE equal pe  
variable KINE equal ke  
variable H equal enthalpy  
variable T equal temp  
variable PR equal press  
variable V equal vol  
# the fix bellow is not printed during minimization runs  
fix OUT all ave/time 1 1 1 v_E v_POTE v_KINE v_H v_T v_PR v_V ave one file  
thermo_liquid.txt  
# uncomment line bellow for dump trajectories at each N steps  
# be careful in choosing N number because huge files can be generated  
# trajectories can be displayed by: vmd -lammstrj <filename>  
# dump 1 all atom 1000 traj_liquid.atom
```

```
#-----  
#4- initial equilibrium  
#-----  
fix 1 all box/relax tri 0 vmax 0.001  
minimize 0 0 10000 100000  
#-----  
#5- fast heating to 3000 K to melt  
#-----  
velocity all create 6000.0 13 rot yes mom yes dist gaussian  
unfix 1  
fix 1 all nvt temp 3000.0 3000.0 1  
run 10000  
#-----  
#6- box relax at 3000 K (constant P)  
#-----  
unfix 1  
fix 1 all npt temp 3000.0 3000.0 1 tri 0 0 5  
run 10000  
  
#7- temp equilibration at 3000 K  
#-----  
unfix 1  
fix 1 all nvt temp 3000.0 3000.0 10  
run 10000  
#-----  
#8- final stabilization at 3000 K (microcanonical)  
#-----  
unfix 1
```

```
fix 1 all nve
```

```
run 10000
```

```
#9- Cool down to 1200 K
```

```
#-----
```

```
unfix 1
```

```
fix 1 all nvt temp 1200.0 1200.0 1
```

```
run 10000
```

```
#10- box relax at 1200 K (constant P)
```

```
#-----
```

```
unfix 1
```

```
fix 1 all npt temp 1200.0 1200.0 1 tri 0 0 5
```

```
run 100000
```

```
#11- temp equilibration at 1200 K
```

```
#-----
```

```
unfix 1
```

```
fix 1 all nvt temp 1200.0 1200.0 1
```

```
run 100000
```

```
#-----
```

```
#12- final liquid stabilization (microcanonical)
```

```
# liquid rdf recording
```

```
#-----
```

```
unfix 1
```

```
fix 1 all nve
```

```
compute RDF all rdf 300 * * 1 1 1 2 2 1 2 2
```

```
fix RDF all ave/time 1 1 10000 c_RDF ave running file rdf_liquid.txt mode  
vector
```

```
run 100000
```

```

#-----
#13- Liquid positions
# Trick for dumping positions only in the final timestep
#-----
dump 2 all atom 1 pos_liquid.atom
dump 3 all xyz 1 pos_liquid.xyz
minimize 1E15 1E15 0 0
undump 2
undump 3
#-----
#14-Save liquid state
#-----
dump 2 all custom 1 restart_liquid_pos.txt id x y z
dump 3 all custom 1 restart_liquid_vel.txt id vx vy vz
minimize 1E15 1E15 0 0
undump 2
undump 3
#-----
#15-instant freezing to 300 K
#-----
unfix 1
fix 1 all nve temp 1200.0 300.0 9000000000
velocity all create 600 13 rot yes mom yes dist gaussian
run 100000
unfix 1
fix 1 all npt temp 300.0 300.0 1 tri 0 0 5
run 100000
unfix 1
fix 1 all nvt temp 300.0 300.0 1
run 100000
#-----
#16- Liquid positions at 300K instant cooling
# Trick for dumping positions only in the final timestep

```

```
#-----  
dump 2 all atom 1 pos_liquid300K.atom  
dump 3 all xyz 1 pos_liquid300K.xyz  
minimize 1E15 1E15 0 0
```

Apêndice C – Script de Simulação da Nucleação

Zr27Cu28

```

#-----
# Cu27Zr28 nucleation critical radius determination
#
# method: immersed nucleus at constant supercooling
#-----

#-----
# 0-Set final Temperature and nucleus radius (angstroms)
#-----
# set final constant T
variable TCONST equal 1000.0
variable RAD equal 4.0

#-----
# 1-Initialization
#-----
units metal
dimension 3
# default, uncomment and turn to off if needed
# newton on
# for multiprocessors, uncomment and choose Px, Py and Pz
boundary p p p
atom_style atomic
pair_style eam/alloy
region mybox block -5 5 -5 5 -5 5 side in units lattice
create_box 2 mybox
create_atoms 2 random 982 1000 mybox
create_atoms 1 random 1018 1000 mybox

#-----
# 2-Read previously prepared liquid phase
#-----
read_dump pos_liquid300K.xyz 0 x y z box no format xyz

#-----
# 3-Cut spherical region of the liquid to place solid
#-----
region solid block -3.65 3.65 -3.65 3.65 -3.65 3.65 side in units lattice
delete_atoms region solid

#-----
# 4-Atom definition for the solid
#-----
# CuZr B2 structure
create_atoms 1 random 28 1000 solid
create_atoms 2 random 27 1000 solid
read_dump vesta_1.xyz 0 x y z box no format xyz

#-----

```

```

# 5-Settings
#-----
pair_coeff * * ZrCu.lammps.eam Cu Zr
neighbor 5 bin
neigh_modify delay 0 every 1 check yes page 500000 one 50000
# default timestep for unit metal is 0.001 ps
timestep 0.001
run_style verlet
min_style cg
thermo 1
thermo_style custom step etotal pe ke enthalpy temp press vol
thermo_modify norm yes format 2 %10.4f format 3 %10.4f format 4 %10.4f
format 5 %1.4f format 6 %1.0f format 7 %1.0f format 8 %1.2f
variable E equal etotal
variable POTE equal pe
variable KINE equal ke
variable H equal enthalpy
variable T equal temp
variable PR equal press
variable V equal vol
# the fix bellow is not printed during minimization runs
fix OUT all ave/time 1 1 1 v_E v_POTE v_KINE v_H v_T v_PR v_V ave one file
thermo.txt

#-----
# 6-Cutout overlaps, cutoff from minimum RDF found in liquid
#   define nucleous group for dumps
#-----
group box region mybox
delete_atoms overlap 0.5 all all compress yes
group nucleous region solid

#-----
# 7- Initial minimization
#-----
fix 1 all box/relax iso 0 vmax 0.001
minimize 0 0 10000 100000

#-----
# 8-Register movie
#-----
# uncomment line bellow for dump trajectories at each N steps
# be careful in choosing N number because huge files can be generated
# trajectories can be displayed by: vmd -lammstrj <filename>
dump 1 all atom 10000 traj_all.atom
dump 2 nucleous atom 10000 traj_nucl.atom

#-----
# 9-Starting positions
#-----
dump 3 all atom 1 pos_all_start.atom
dump 4 all xyz 1 pos_all_start.xyz
dump 5 nucleous atom 1 pos_nucl_start.atom
dump 6 nucleous xyz 1 pos_nucl_start.xyz

```

```

minimize 1E15 1E15 0 0
undump 3
undump 4
undump 5
undump 6

#-----
# old 9-Fast heating to 1000 K
#-----
#variable doubleT equal ${TCONST}*2
#velocity all create ${doubleT} 13 rot yes mom yes dist gaussian
#fix 1 all nvt temp ${TCONST} ${TCONST} 1
#run 20000

#-----
# 10-Long run at constant T and P (1 bar)
#-----
unfix 1
variable doubleT equal ${TCONST}*2
velocity all create ${doubleT} 13 rot yes mom yes dist gaussian
fix 1 all npt temp ${TCONST} ${TCONST} 1 iso 1 1 5
compute RDFall all rdf 300 * * 1 1 1 2 2 1 2 2
compute RDFnucl nucleous rdf 300 * * 1 1 1 2 2 1 2 2
fix RDFall all ave/time 1 1 100000 c_RDFall ave running file rdf_all.txt
mode vector
fix RDFnucl nucleous ave/time 1 1 100000 c_RDFnucl ave running file
rdf_nucl.txt mode vector
run 500000

#-----
# 11-Final positions
# Trick for dumping positions only in the final timestep
#-----
dump 3 all atom 1 pos_all.atom
dump 4 all xyz 1 pos_all.xyz
dump 5 nucleous atom 1 pos_nucl.atom
dump 6 nucleous xyz 1 pos_nucl.xyz
minimize 1E15 1E15 0 0
undump 3
undump 4
undump 5
undump 6

#-----
# 12-Save final state
#-----
dump 3 all custom 1 restart_all_pos.txt id x y z
dump 4 all custom 1 restart_all_vel.txt id vx vy vz
minimize 1E15 1E15 0 0
undump 3
undump 4

#-----
# 13-Instant freezing to 0 K

```

```

#-----
unfix 1
fix 1 all box/relax iso 0 vmax 0.001
minimize 0 0 10000 100000

#-----
# 14-Positions at 0K
#-----
dump 3 all atom 1 pos_all0K.atom
dump 4 all xyz 1 pos_all0K.xyz
dump 5 nucleus atom 1 pos_nucl0K.atom
dump 6 nucleus xyz 1 pos_nucl0K.xyz

Zr28Cu27
#-----
# Cu27Zr28 nucleation critical radius determination
#
# method: immersed nucleus at constant supercooling
#-----

#-----
# 0-Set final Temperature and nucleus radius (angstroms)
#-----
# set final constant T
variable TCONST equal 988.55
variable RAD equal 4.0

#-----
# 1-Initialization
#-----
units metal
dimension 3
# default, uncomment and turn to off if needed
# newton on
# for multiprocessors, uncomment and choose Px, Py and Pz
boundary p p p
atom_style atomic
pair_style eam/alloy
region mybox block -5 5 -5 5 -5 5 side in units lattice
create_box 2 mybox
create_atoms 1 random 982 1000 mybox
create_atoms 2 random 1018 1000 mybox

#-----
# 2-Read previously prepared liquid phase
#-----
read_dump pos_liquid300K.xyz 0 x y z box no format xyz

#-----
# 3-Cut spherical region of the liquid to place solid
#-----
region solid block -3.65 3.65 -3.65 3.65 -3.65 3.65 side in units lattice
delete_atoms region solid

```

```

#-----
# 4-Atom definition for the solid
#-----
# CuZr B2 structure
create_atoms 2 random 28 1000 solid
create_atoms 1 random 27 1000 solid
read_dump vesta_1.xyz 0 x y z box no format xyz

#-----
# 5-Settings
#-----
pair_coeff * * ZrCu.lammps.eam Cu Zr
neighbor 5 bin
neigh_modify delay 0 every 1 check yes page 500000 one 50000
# default timestep for unit metal is 0.001 ps
timestep 0.001
run_style verlet
min_style cg
thermo 1
thermo_style custom step etotal pe ke enthalpy temp press vol
thermo_modify norm yes format 2 %10.4f format 3 %10.4f format 4 %10.4f
format 5 %1.4f format 6 %1.0f format 7 %1.0f format 8 %1.2f
variable E equal etotal
variable POTE equal pe
variable KINE equal ke
variable H equal enthalpy
variable T equal temp
variable PR equal press
variable V equal vol
# the fix bellow is not printed during minimization runs
fix OUT all ave/time 1 1 1 v_E v_POTE v_KINE v_H v_T v_PR v_V ave one file
thermo.txt

#-----
# 6-Cutout overlaps, cutoff from minimum RDF found in liquid
#   define nucleous group for dumps
#-----
group box region mybox
delete_atoms overlap 0.5 all all compress yes
group nucleous region solid

#-----
# 7- Initial minimization
#-----
fix 1 all box/relax iso 0 vmax 0.001
minimize 0 0 10000 100000

#-----
# 8-Register movie
#-----
# uncomment line bellow for dump trajectories at each N steps
# be careful in choosing N number because huge files can be generated
# trajectories can be displayed by: vmd -lammprstj <filename>

```

```
dump 1 all atom 10000 traj_all.atom
dump 2 nucleous atom 10000 traj_nucl.atom

#-----
# 9-Starting positions
#-----
dump 3 all atom 1 pos_all_start.atom
dump 4 all xyz 1 pos_all_start.xyz
dump 5 nucleous atom 1 pos_nucl_start.atom
dump 6 nucleous xyz 1 pos_nucl_start.xyz
minimize 1E15 1E15 0 0
undump 3
undump 4
undump 5
undump 6

#-----
# old 9-Fast heating to TCONST
#-----
#variable doubleT equal ${TCONST}*2
#velocity all create ${doubleT} 13 rot yes mom yes dist gaussian
#fix 1 all nvt temp ${TCONST} ${TCONST} 1
#run 20000

#-----
# 10-Long run at constant T and P (1 bar)
#-----
unfix 1
variable doubleT equal ${TCONST}*2
velocity all create ${doubleT} 13 rot yes mom yes dist gaussian
fix 1 all npt temp ${TCONST} ${TCONST} 1 iso 1 1 5
compute RDFall all rdf 300 * * 1 1 1 2 2 1 2 2
compute RDFnucl nucleous rdf 300 * * 1 1 1 2 2 1 2 2
fix RDFall all ave/time 1 1 100000 c_RDFall ave running file rdf_all.txt
mode vector
fix RDFnucl nucleous ave/time 1 1 100000 c_RDFnucl ave running file
rdf_nucl.txt mode vector
run 500000

#-----
# 11-Final positions
# Trick for dumping positions only in the final timestep
#-----
dump 3 all atom 1 pos_all.atom
dump 4 all xyz 1 pos_all.xyz
dump 5 nucleous atom 1 pos_nucl.atom
dump 6 nucleous xyz 1 pos_nucl.xyz
minimize 1E15 1E15 0 0
undump 3
undump 4
undump 5
undump 6

#-----
```

```
# 12-Save final state
#-----
dump 3 all custom 1 restart_all_pos.txt id x y z
dump 4 all custom 1 restart_all_vel.txt id vx vy vz
minimize 1E15 1E15 0 0
undump 3
undump 4

#-----
# 13-Instant freezing to 0 K
#-----
unfix 1
fix 1 all box/relax iso 0 vmax 0.001
minimize 0 0 10000 100000

#-----
# 14-Positions at 0K
#-----
dump 3 all atom 1 pos_all0K.atom
dump 4 all xyz 1 pos_all0K.xyz
dump 5 nucleous atom 1 pos_nucl0K.atom
dump 6 nucleous xyz 1 pos_nucl0K.xyz
```

Apêndice D – Script para o cálculo da viscosidade

Muller Plathe

```
#-----
# Viscosity of Cu-Zr alloys by
# Muller-Plathe method via fix viscosity
#-----

#-----
# 0-Input variables from command line
#-----
# f = Zr atomic fraction (0 - 1)
# t = temperature (K)

#-----
# 1-Initialization
#-----
units metal
dimension 3
# default, uncomment and turn to off if needed
# newton on
boundary p p p
atom_style atomic
pair_style eam/alloy

#-----
# 2-Atom definition
#-----
# create Cu lattice (atom 1)
lattice fcc 3.615
region mybox block -10 10 -10 10 -10 10 side in units lattice
create_box 2 mybox
create_atoms 1 region mybox
# random distribution of Zr atoms (atom 2)
set type 1 type/fraction 2 0.5 123

#-----
# 3-Settings
#-----
pair_coeff * * ZrCu.lammps.eam Cu Zr
neighbor 5 bin
neigh_modify every 1 delay 1 check yes
# default timestep for unit metal is 0.001 ps
# timestep 0.001
run_style verlet
min_style cg

#-----
#4- initial equilibrium
```

```

#-----
fix 1 all box/relax iso 0 vmax 0.001
minimize 0 0 10000 100000

#-----
#5- fast heating at 3000 K to melt
#-----
velocity all create 6000.0 13 rot yes mom yes dist gaussian
unfix 1
fix 1 all nvt temp 3000.0 3000.0 1
run 10000

#-----
#6- box relax at 3000 K to equilibrate
#-----
unfix 1
fix 1 all npt temp 3000.0 3000.0 0.1 iso 0 0 1
run 10000

#-----
# 7-cool down to the desired T at 10^12 K/s
#-----
variable totalsteps equal 1000*(3000-1000)
unfix 1
fix 1 all npt temp 3000.0 1000 0.1 iso 0 0 1
run ${totalsteps}

# set to nve
unfix 1
fix 1 all nve
fix 2 all langevin 1000 1000 0.1 123

#-----
# 8-turn on Muller-Plathe driving force and equilibrate some more
#-----
velocity all scale 1000
fix 3 all viscosity 100 x z 20
fix 4 all ave/spatial 20 50 1000 z center 0.05 vx units reduced file
profile.mp.txt

# equilibration run
variable dVx equal f_4[11][3]-f_4[1][3]
thermo 1000
thermo_style custom step etotal temp press f_2 v_dVx
run 20000

# data gathering run
# reset fix viscosity to zero flux accumulation
variable stepini equal step
variable stepini2 equal step+1000
unfix 3
fix 3 all viscosity 100 x z 20
variable visc equal -(f_3/(2*(step*0.001-
${stepini})*lx*ly))/(v_dVx/(lz/2))

```

```

fix vave all ave/time 1000 1 1000 v_visc ave running start ${stepini2}

thermo_style custom step etotal temp press f_3 v_dVx v_visc f_vave

# only need to run for 10000 steps to make a good 100-frame movie
#dump          1 all custom 100 dump.mp.2d id type x y z vx
#dump          1 all image 100 image.*.jpg vx type zoom 1.6 adiam 1.2
#dump_modify   1 pad 5 amap -0.7 0.7 ca 0.0 2 min blue max red

run            50000

```

Green Kubo

Cu50Zr50

```

# Viscosity of Cu-Zr alloys by
# Green-Kubo method via fix ave/correlate

units metal
newton off
package gpu force/neigh 0 0 1
variable      V equal vol
variable      dt equal 0.004
variable      p equal 2000      # correlation length
variable      s equal 1         # sample interval
variable      d equal $p*$s     # dump interval
variable      t equal 1500
variable      f equal 0.5
# setup problem
atom_style atomic
dimension     3
boundary      p p p
pair_style eam/alloy/gpu
lattice fcc 3.615
# 250000 atoms
region mybox block -33 33 -33 33 -33 33 side in units lattice
create_box 2 mybox
create_atoms 1 region mybox
set type 1 type/fraction 2 $f 123
pair_coeff * * ZrCu.lammps.eam Cu Zr
neigh_modify every 1 delay 0 check yes
timestep      ${dt}
thermo        $d
run_style verlet
min_style cg
thermo_style custom step etotal pe ke enthalpy temp press vol

thermo_modify norm yes format 2 %10.4f format 3 %10.4f format 4 %10.4f
format 5 %1.4f format 6 %1.0f format 7 %1.0f format 8 %1.2f
variable E equal etotal

variable POTE equal pe

```

```

variable KINE equal ke

variable H equal enthalpy

variable T equal temp

variable PR equal press

variable V equal vol

# the fix bellow is not printed during minimization runs

fix OUT all ave/time 1 1 1 v_E v_POTE v_KINE v_H v_T v_PR v_V ave one file
thermo.txt

fix 1 all box/relax iso 0 vmax 0.001
minimize 0 0 100 1000

#set to nvt 10000 steps
unfix 1
variable doubleT equal ${t}*2
velocity all create ${doubleT} 13 rot yes mom yes dist gaussian
fix 1 all nvt temp $t $t 1
run 1000
#set to npt 10000 steps
unfix 1
# velocity all create 2 13 rot yes mom yes dist gaussian
fix 1 all npt temp $t $t 1 iso 0 0 1
run 5000
#set to nve
unfix 1
fix 1 all nve
run 10000

# Green-Kubo viscosity calculation

reset_timestep 0

# Define distinct components of symmetric traceless stress tensor
variable pxy equal pxy
variable pxz equal pxz
variable pyz equal pyz
variable pxx equal pxx
variable pyy equal pyy
variable pzz equal pzz
fix SS all ave/correlate $s $p $d &
v_pxy v_pxz v_pyz v_pxx v_pyy v_pzz type auto ave running
overwrite file S0St.dat

fix OUT all ave/time 1 1 1 v_pxy v_pxz v_pyz v_pxx v_pyy v_pzz ave one
file stress.txt

```

```

variable scale equal vol* $\rho$ *dt/ $\rho$ t
variable diagfac equal 2-2/ $\rho$ d
variable v12 equal trap(f_SS[3])* $\rho$ {scale}
variable v13 equal trap(f_SS[4])* $\rho$ {scale}
variable v23 equal trap(f_SS[5])* $\rho$ {scale}
variable v11 equal trap(f_SS[6])* $\rho$ {scale}
variable v22 equal trap(f_SS[7])* $\rho$ {scale}
variable v33 equal trap(f_SS[8])* $\rho$ {scale}

thermo_style custom step temp press v_pxy v_pxz v_pyz v_pxx v_pyy v_pzz
v_v12 v_v13 v_v23 v_v11 v_v22 v_v33
run      2000
variable eta equal (v_v13+v_v23+v_v12)/3
variable ave equal (v_v12+v_v13+v_v23+(v_v11-v_v22)+(v_v22-v_v33))/5
variable err equal (1/ $\rho$ {ave})*sqrt((v_v12- $\rho$ {eta})2+(v_v13- $\rho$ {eta})2+(v_v23- $\rho$ {eta})2+(v_v11-v_v22- $\rho$ {eta})2+(v_v22-v_v33- $\rho$ {eta})2)
print "running average viscosity:  $\rho$ {eta}"
print "error:  $\rho$ {err}"

```

Cu55Zr45

```

# Viscosity of Cu-Zr alloys by
# Green-Kubo method via fix ave/correlate

units metal
newton off
package gpu force/neighbor 0 0 1
variable V equal vol
variable dt equal 0.004
variable p equal 2000 # correlation length
variable s equal 1 # sample interval
variable d equal  $\rho$ p* $\rho$ s # dump interval
variable t equal 1500
variable f equal 0.45
# setup problem
atom_style atomic
dimension 3
boundary p p p
pair_style eam/alloy/gpu
lattice fcc 3.615
# 250000 atoms
region mybox block -33 33 -33 33 -33 33 side in units lattice
create_box 2 mybox
create_atoms 1 region mybox
set type 1 type/fraction 2  $\rho$ f 123
pair_coeff * * ZrCu.lammps.eam Cu Zr
neighbor_modify every 1 delay 0 check yes
timestep  $\rho$ {dt}
thermo  $\rho$ {d}
run_style verlet
min_style cg

```

```

thermo_style custom step etotal pe ke enthalpy temp press vol

thermo_modify norm yes format 2 %10.4f format 3 %10.4f format 4 %10.4f
format 5 %1.4f format 6 %1.0f format 7 %1.0f format 8 %1.2f
variable E equal etotal

variable POTE equal pe

variable KINE equal ke

variable H equal enthalpy

variable T equal temp

variable PR equal press

variable V equal vol

# the fix bellow is not printed during minimization runs

fix OUT all ave/time 1 1 1 v_E v_POTE v_KINE v_H v_T v_PR v_V ave one file
thermo.txt

fix 1 all box/relax iso 0 vmax 0.001
minimize 0 0 100 1000

#set to nvt 10000 steps
unfix 1
variable doubleT equal ${t}*2
velocity all create ${doubleT} 13 rot yes mom yes dist gaussian
fix 1 all nvt temp $t $t 1
run 1000
#set to npt 10000 steps
unfix 1
# velocity all create 2 13 rot yes mom yes dist gaussian
fix 1 all npt temp $t $t 1 iso 0 0 1
run 5000
#set to nve
unfix 1
fix 1 all nve
run 10000

# Green-Kubo viscosity calculation

reset_timestep 0

# Define distinct components of symmetric traceless stress tensor
variable pxy equal pxy
variable pxz equal pxz
variable pyz equal pyz
variable pxx equal pxx
variable pyy equal pyy

```

```

variable      pzz equal pzz
fix           SS all ave/correlate $s $p $d &
              v_pxy v_pxz v_pyz v_pxx v_pyy v_pzz type auto ave running
overwrite file S0St.dat

```

```

fix OUT all ave/time 1 1 1 v_pxy v_pxz v_pyz v_pxx v_pyy v_pzz ave one
file stress.txt

```

```

variable scale equal vol*$s*dt/$t
variable diagfac equal 2-2/$d
variable v12 equal trap(f_SS[3])*${scale}
variable v13 equal trap(f_SS[4])*${scale}
variable v23 equal trap(f_SS[5])*${scale}
variable v11 equal trap(f_SS[6])*${scale}
variable v22 equal trap(f_SS[7])*${scale}
variable v33 equal trap(f_SS[8])*${scale}

```

```

thermo_style custom step temp press v_pxy v_pxz v_pyz v_pxx v_pyy v_pzz
v_v12 v_v13 v_v23 v_v11 v_v22 v_v33
run      2000
variable eta equal (v_v13+v_v23+v_v12)/3
variable ave equal (v_v12+v_v13+v_v23+(v_v11-v_v22)+(v_v22-v_v33))/5
variable err equal (1/${ave})*sqrt((v_v12-${eta})^(2)+(v_v13-
${eta})^(2)+(v_v23-${eta})^(2)+(v_v11-v_v22-${eta})^(2)+(v_v22-v_v33-
${eta})^(2))
print "running average viscosity: ${eta}"
print "error: ${err}"

```

Cu45Zr55

```

# Viscosity of Cu-Zr alloys by
# Green-Kubo method via fix ave/correlate

```

```

units metal
newton off
package gpu force/neighbor 0 0 1
variable V equal vol
variable dt equal 0.004
variable p equal 2000 # correlation length
variable s equal 1 # sample interval
variable d equal $p*$s # dump interval
variable t equal 1500
variable f equal 0.55
# setup problem
atom_style atomic
dimension 3
boundary p p p
pair_style eam/alloy/gpu
lattice fcc 3.615
# 250000 atoms
region mybox block -33 33 -33 33 -33 33 side in units lattice
create_box 2 mybox
create_atoms 1 region mybox
set type 1 type/fraction 2 $f 123

```

```

pair_coeff * * ZrCu.lammps.eam Cu Zr
neigh_modify every 1 delay 0 check yes
timestep      ${dt}
thermo        $d
run_style verlet
min_style cg
thermo_style custom step etotal pe ke enthalpy temp press vol

thermo_modify norm yes format 2 %10.4f format 3 %10.4f format 4 %10.4f
format 5 %1.4f format 6 %1.0f format 7 %1.0f format 8 %1.2f
variable E equal etotal

variable POTE equal pe

variable KINE equal ke

variable H equal enthalpy

variable T equal temp

variable PR equal press

variable V equal vol

# the fix bellow is not printed during minimization runs

fix OUT all ave/time 1 1 1 v_E v_POTE v_KINE v_H v_T v_PR v_V ave one file
thermo.txt

fix 1 all box/relax iso 0 vmax 0.001
minimize 0 0 100 1000

#set to nvt 10000 steps
unfix 1
variable doubleT equal ${t}*2
velocity all create ${doubleT} 13 rot yes mom yes dist gaussian
fix 1 all nvt temp $t $t 1
run 1000
#set to npt 10000 steps
unfix 1
# velocity all create 2 13 rot yes mom yes dist gaussian
fix 1 all npt temp $t $t 1 iso 0 0 1
run 5000
#set to nve
unfix 1
fix 1 all nve
run 10000

# Green-Kubo viscosity calculation

reset_timestep 0

```

```

# Define distinct components of symmetric traceless stress tensor
variable      pxy equal pxy
variable      pxz equal pxz
variable      pyz equal pyz
variable      pxx equal pxx
variable      pyy equal pyy
variable      pzz equal pzz
fix           SS all ave/correlate $s $p $d &
              v_pxy v_pxz v_pyz v_pxx v_pyy v_pzz type auto ave running
overwrite file S0St.dat

fix OUT all ave/time 1 1 1 v_pxy v_pxz v_pyz v_pxx v_pyy v_pzz ave one
file stress.txt

variable scale equal vol*$s*dt/$t
variable diagfac equal 2-2/$d
variable v12 equal trap(f_SS[3])*${scale}
variable v13 equal trap(f_SS[4])*${scale}
variable v23 equal trap(f_SS[5])*${scale}
variable v11 equal trap(f_SS[6])*${scale}
variable v22 equal trap(f_SS[7])*${scale}
variable v33 equal trap(f_SS[8])*${scale}

thermo_style custom step temp press v_pxy v_pxz v_pyz v_pxx v_pyy v_pzz
v_v12 v_v13 v_v23 v_v11 v_v22 v_v33
run      2000
variable eta equal (v_v13+v_v23+v_v12)/3
variable ave equal (v_v12+v_v13+v_v23+(v_v11-v_v22)+(v_v22-v_v33))/5
variable err equal (1/${ave})*sqrt((v_v12-${eta})^(2)+(v_v13-
${eta})^(2)+(v_v23-${eta})^(2)+(v_v11-v_v22-${eta})^(2)+(v_v22-v_v33-
${eta})^(2))
print "running average viscosity: ${eta}"
print "error: ${err}"

```

Apêndice D – Código Fortran para integrar

```

PROGRAM AUTOCOR
  implicit double precision (a-h,o-z)
  DIMENSION V(2001,1 ,3),ACF(0:2000)
  DIMENSION VP(2001 ,3),sint(2000),der(2000)
c  DATA ITM/1001/,IM/160/,JMAX/1001/
  DATA ITM/2001/,IM/1 /,JMAX/2001/
  character line
C
C  ***** READ  quantity for autocorrelation
C
  Bk=1.38d-3
  read(*,'(a72)') line
  read(*,'(a72)') line
  DO 1000 I=1,ITM -1
  DO 1100 K=1,IM
  READ(*,*) J, VP(K,1),VP(K,2),VP(K,3)
    V(I,K,1)=VP(K,1)
    V(I,K,2)=VP(K,2)
    V(I,K,3)=VP(K,3)
1100 CONTINUE
1000 CONTINUE
C
C  PRINT*, 'END OF READING THE VELOCITIES '
C
  DO 30 K=0,ITM
  ACF(K)=0.
30 CONTINUE
  DO 40 IP=1,IM
  DO 60 K=0,ITM -1
  L=0
  AD=0
  DO 65 I=1,ITM-K
  DO 50 IC=1,3
c  DO 50 IC=2,2
  POL=V(I,IP,IC)*V(I+K,IP,IC)
  AD=AD+POL
50 CONTINUE
  L=L+1
65 CONTINUE
  ACF(K)=ACF(K)+AD/(ITM-K)
60 CONTINUE
40 CONTINUE
  open(11,file='visco')
  DO 70 K=0,ITM-1
c  DO 70 K=0,JMAX
c  ACF(K)=ACF(K)/(ACF(0)*FLOAT(IM))
cccc WRITE (6,701) K,ACF(K)/ACF(0)
c  WRITE (6,701) K,ACF(K)/FLOAT(IM)
70 CONTINUE
c  read temperature and volume from MD simulation data

```

```

open(20,file='scr')
read(20,*)x,x,x,x,x,temp,x,vol
close(20,status='keep')
dt=4.d-15
fact=vol/temp/bk*dt
write(*,*)'fact= ', fact
do k=1,itm-1
call int(acf,k,s)
sint(k)=s*fact/3.d0
write(11,*)k,acf(k)/acf(0),sint(k)
end do
c calculate the derivative to find the plateau region
it1=0
it2=0
do i=2,itm-1
    der(i)=(sint(i+1)-sint(i-1))/2.d0
    if(it1.eq.0.and.dabs(der(i)).lt.1.d-5)then
        it1=i
    elseif(it1.ne.0.and.dabs(der(i)).gt.1.d-5)then
        it2=i
    elseif(it1.ne.0.and.it2.ne.0)then
        write(*,*)'interval',it1,it2
        go to 111
    endif
end do
111 continue
sum=0.d0
do i =it1,it2
    sum=sum+sint(i)
end do
write(*,*)'viscosity=',sum/(dfloat(it2-it1))

701 FORMAT(I5,2X,F12.6,3X)
c 701 FORMAT(I5,2X,E12.6,3X)
STOP
END
subroutine int(y,n,s)
implicit double precision (a-h,o-z)
dimension y(0:n)
s=0.d0
do i=1,n
    s=s+y(i)
end do
s=s*2.d0
return
end

```