



**INSTITUTO DE FÍSICA**  
Universidade Federal Fluminense

**ESTUDO COMPARATIVO DAS  
PROPRIEDADES DE SISTEMAS SIMPLES  
PELAS TÉCNICAS DE DINÂMICA  
MOLECULAR E MONTE CARLO**

por Alexandre Pereira Lima

Niterói-RJ

2010

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Alexandre Pereira Lima

ESTUDO COMPARATIVO DAS  
PROPRIEDADES DE SISTEMAS SIMPLES  
PELAS TÉCNICAS DE DINÂMICA  
MOLECULAR E MONTE CARLO

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Física da UFF como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Física.

**Orientador:** Jorge Simões de Sá Martins

**Co-orientador:** Adriano de Souza Martins

Niterói-RJ, Março de 2010

Dissertação de mestrado com o título “*Estudo Comparativo das Propriedades de Sistemas Simples Pelas Técnicas de Dinâmica Molecular e Monte Carlo*”, defendida por Alexandre Pereira Lima e aprovada em 31/03/2010, em Niterói, Estado do Rio de Janeiro, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Jorge Simões de Sá Martins  
Orientador  
Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Edgardo Brigatti  
Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Alexandre Braga Rocha  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Quarenta e dois - disse o Pensador Profundo, com uma majestade e tranquilidade infinitas.

*Douglas Adams*  
O Guia do Mochileiro de Galáxias. Editora Sextante, 2004.

# *Resumo*

O modelo de interação molecular de Lennard-Jones é um dos mais utilizados em simulações computacionais de sistemas moleculares, por ser um modelo simples e por reproduzir resultados experimentais com excelente acordo.

Utilizamos o modelo de Lennard-Jones para realizar simulações computacionais de sistemas monoatômicos, no ensemble canônico, com o uso de duas das principais técnicas simulacionais: a dinâmica de Monte Carlo e a Dinâmica Molecular. Com base na equivalência teórica entre estes métodos, realizamos um estudo comparativo dos resultados obtidos com cada um. Estes resultados consistem em quantidades que determinam as propriedades termodinâmicas e estruturais deste sistema nas fases sólida e fluida e nas vizinhanças da temperatura de fusão.

Realizamos simulações para sistemas monoatômicos constituídos por duas espécies de átomos, que interagem via um potencial de Lennard-Jones modificado dependente da espécie. Estudamos com ambas as técnicas simulacionais as configurações estruturais apresentadas por este sistema em função da escala de energia da interação entre átomos de espécies diferentes e em função da temperatura.

# *Abstract*

The Lennard-Jones model of molecular interaction is one of the most used in computer simulations of molecular systems, because it is a simple model that reproduces experimental results with excellent agreement.

We use the Lennard-Jones model to perform simulations of monoatomic systems, in the canonical ensemble, using two of the main simulation techniques: Monte Carlo and Molecular Dynamics. Based on the theoretical equivalence between these methods, we perform a comparative study between results obtained with each method. We focus on quantities that determine thermodynamic and structural properties of the system in the solid and fluid phases, as well as close to the melting temperature.

We perform simulations of monoatomic systems consisting of two kinds of atoms, which interact through a modified species-dependent Lennard-Jones potential. We study, with both techniques, the structural configurations presented by this system as a function of the temperature and the interaction energy scale of the different kinds of atoms.

# *Sumário*

## **Lista de Figuras**

## **Lista de Tabelas**

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	p. 13
1.1	Definição de um Modelo . . . . .	p. 14
1.2	Termo atrativo do potencial L-J . . . . .	p. 18
1.3	Termo repulsivo do potencial L-J . . . . .	p. 20
1.4	Organização da Dissertação . . . . .	p. 21
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	p. 22
2.1	Introdução . . . . .	p. 22
2.2	Monte Carlo . . . . .	p. 24
2.2.1	Amostragem por Importância . . . . .	p. 26
2.2.2	Propriedades Termodinâmicas obtidas de uma simulação de Monte Carlo . . . . .	p. 30
2.3	Dinâmica Molecular . . . . .	p. 34
2.3.1	Método de Integração . . . . .	p. 37
2.3.2	Dinâmica Molecular a Temperatura Constante . . . . .	p. 40



2.3.3	Propriedades Termodinâmicas obtidas de uma simulação de Dinâmica Molecular . . . . .	p. 46
2.4	Propriedades Estruturais . . . . .	p. 48
2.4.1	Função de Distribuição Radial . . . . .	p. 48
2.4.2	Ordem Translacional . . . . .	p. 51
2.4.3	Deslocamento Quadrático Médio . . . . .	p. 52
<b>3</b>	<b>Sistema Composto por Um Tipo de Átomo</b>	p. 54
3.1	Introdução . . . . .	p. 54
3.2	Implementação Simulacional . . . . .	p. 54
3.2.1	Interação e Equações de Movimento . . . . .	p. 54
3.2.2	Unidades Reduzidas . . . . .	p. 56
3.2.3	Condições de Contorno . . . . .	p. 58
3.2.4	Truncamento do Alcance das Interações . . . . .	p. 60
3.2.5	Condições Iniciais . . . . .	p. 62
3.2.6	Fases da Simulação . . . . .	p. 63
3.3	Propriedades Termodinâmicas . . . . .	p. 64
3.4	Propriedades Estruturais . . . . .	p. 70
<b>4</b>	<b>Sistemas Binários</b>	p. 81
4.1	Introdução . . . . .	p. 81
4.2	Resultados . . . . .	p. 84
4.2.1	Perfil Linear de Densidade . . . . .	p. 85
4.2.2	Função de Distribuição Radial . . . . .	p. 93

<b>5 Conclusões e Perspectivas Futuras</b>	p. 99
<b>Apêndice A – Formalismos de Nosé e Nosé-Hoover</b>	p. 101
<b>Apêndice B – Lista de Vizinhos</b>	p. 104
<b>Referências Bibliográficas</b>	p. 106

# *Lista de Figuras*

1.1	Ilustração dos termos do potencial intramolecular [13]. . . . .	p. 17
1.2	Potencial de Lennard-Jones para o argônio líquido. . . . .	p. 19
1.3	Representação pictórica da interação de dispersão [10]. . . . .	p. 20
2.1	Representação gráfica da região de aceitação e rejeição da amostragem de Metropolis. . . . .	p. 29
2.2	Dependência entre a flutuação da temperatura e o número de partículas. Apresentamos também os resultados obtidos através de nossas simulações para esta dependência. . . . .	p. 41
2.3	FDR obtida à partir de simulações de DM para o fluido de L-J com densidade $\rho = 0.88$ e temperaturas $T = 4.0$ , $T = 1.0$ e $T = 0.5$ , ambas grandezas adimensionalizadas. Podemos ver três comportamentos diferentes para as três curvas para $\beta = 2.0$ ou $T = 0.5$ (losangos) temos a persistencia de picos, caracterizando a fase sólida, para $\beta = 1.0$ ou $T = 1.0$ (quadrados) vemos que apesar de apresentar alguma persistencia de picos, estes decaem mais rapidamente, caracterizando uma fase líquida e por fim, para $\beta = 0.25$ ou $T = 4.0$ (circunferências) a persistência de picos cai ainda mais rapidamente. . . . .	p. 50
2.4	Evolução do parâmetro de ordem em uma simulação de DM com $\rho = 0.88$ . Podemos ver que para $T = 0.5$ a ordem persiste, enquanto que para $T = 4.0$ a ordem desaparece e o parâmetro de ordem vai a zero. . . . .	p. 52
2.5	Comparação entre os $\langle \Delta r^2 \rangle$ s da fase sólida e fluida. . . . .	p. 53
3.1	Neste gráfico vemos tanto a força quanto o potencial, ambos adimensionais. . . . .	p. 55

3.2	Esquema das condições de contorno periódicas em duas dimensões [20] . . .	p. 59
3.3	Fator de Compressibilidade como função de $\beta$ . As densidades simuladas foram $\rho = 0.45$ , $\rho = 0.65$ , $\rho = 0.80$ , $\rho = 0.90$ e $\rho = 0.95$ . As linhas verticais indicam, para cada densidade, a temperatura onde ocorre descontinuidade na isócora. . . . .	p. 65
3.4	Fator de Compressibilidade como função de $\beta$ para $\rho = 0.90$ e $\rho = 0.95$ . Mostramos apenas as isócoras que apresentam descontinuidade. . . . .	p. 66
3.5	Energia interna configuracional como função da temperatura para $\rho = 0.90$ (cima) e $\rho = 0.95$ (baixo). As descontinuidades ocorrem para temperaturas diferentes em ambas as técnicas para as duas densidades. . . . .	p. 67
3.6	Pressão como função da temperatura para $\rho = 0.90$ (cima) e $\rho = 0.95$ (baixo). As descontinuidades manifestam-se também na pressão para ambas as técnicas. . . . .	p. 68
3.7	Energia interna configuracional (cima) e pressão (baixo) como função da temperatura ( $\rho = 0.90$ ). Temperatura em torno do ponto de fusão $T_F$ . . . . .	p. 69
3.8	Função de distribuição radial $g(r)$ para densidade $\rho = 0.90$ e temperaturas $T = 0.7 (< T_F)$ (cima) e $T = 1.0 (> T_F)$ (baixo), com os resultados para DM mostrados em linha contínua e para MC em círculos. O acordo para $g(r)$ é excelente. . . . .	p. 71
3.9	Função de distribuição radial $g(r)$ para densidade $\rho = 0.95$ e temperaturas $T = 0.7 < T_F$ (cima) e $T = 1.0 > T_F$ (baixo). . . . .	p. 72
3.10	Parâmetro de ordem translacional $ \rho(\mathbf{k}) $ para DM (cima) e MC (baixo) para $\rho = 0.90$ . As temperaturas são $T = 0.7$ e $T = 1.0$ . . . . .	p. 73
3.11	Parâmetro de ordem translacional $ \rho(\mathbf{k}) $ para DM (cima) e MC (baixo) para $\rho = 0.95$ . As temperaturas são $T = 1.0$ e $T = 1.4$ . . . . .	p. 74

3.12	Parâmetro de ordem translacional $ \rho(\mathbf{k}) $ para DM (cima) e MC (baixo) para $\rho = 0.90$ . As temperaturas são $T = 0.7, 0.8, 0.9$ e $1.0$ . . . . .	p. 75
3.13	Deslocamento quadrático médio $\langle \Delta r^2 \rangle$ para DM (cima) e MC (baixo) e temperaturas $T = 0.70$ e $T = 1.0$ ( $\rho = 0.90$ ). A primeira temperatura (linha sólida) corresponde a $T < T_F$ e a segunda (linha tracejada) a $T > T_F$ . . . . .	p. 76
3.14	Deslocamento quadrático médio $\langle \Delta r^2 \rangle$ para DM (cima) e MC (baixo) e temperaturas $T = 1.0$ e $T = 1.4$ ( $\rho = 0.95$ ). A primeira temperatura (linha sólida) corresponde a $T < T_F$ e a segunda (linha tracejada) a $T > T_F$ . . . . .	p. 77
3.15	Deslocamento quadrático médio $\langle \Delta r^2 \rangle$ para DM e MC para as temperaturas $T = 0.70$ e $T = 1.0$ ( $\rho = 0.90$ ). Podemos ver o claro desacordo entre as duas técnicas quando comparamos diretamente os resultados. . . . .	p. 78
3.16	Deslocamento quadrático médio $\langle \Delta r^2 \rangle$ para DM (cima) e MC (baixo) para temperaturas próximas a $T_F$ . A linha mais fina corresponde a $T = 0.7$ e as temperaturas seguintes estão em ordem crescente de espessura. . . . .	p. 79
4.1	$\rho(z)$ s obtidos através das simulações de DM (acima) e MC (abaixo). $\alpha = 1.0$ e $\varepsilon = 1.0$ . . . . .	p. 86
4.2	Representação visual do sistema na configuração (i) ( $\alpha = 1$ e $\varepsilon = 1$ ), obtida através da simulação de DM. . . . .	p. 86
4.3	$\rho(z)$ s obtidos através das simulações de DM (acima) e MC (abaixo). $\alpha = 0.4$ e $\varepsilon = 1.0$ . . . . .	p. 87
4.4	Representação visual do sistema na configuração (ii) ( $\alpha = 0.4$ e $\varepsilon = 1$ ) obtida através da simulação de DM. . . . .	p. 88
4.5	$\rho(z)$ s obtidos através das simulações de DM (acima) e MC (abaixo). $\alpha = 0.05$ e $\varepsilon = 1.0$ . O pico em $z = +5$ é efeito das condições de contorno periódicas. . . . .	p. 89
4.6	Representação visual do sistema na configuração (iii) ( $\alpha = 0.05$ e $\varepsilon = 1$ ). . . . .	p. 89

4.7	$\rho(z)$ s obtidos através das simulações de DM (acima) e MC (abaixo). $\alpha = 0.4$ e $\varepsilon = 1.0$ e temperatura $T = 1.30$ . . . . .	p. 90
4.8	$\rho(z)$ s obtidos através das simulações de DM (acima) e MC (abaixo). $\alpha = 0.4$ e $\varepsilon = 1.0$ e temperatura $T = 1.70$ . . . . .	p. 91
4.9	$\rho(z)$ s obtidos através das simulações de DM (acima) e MC (abaixo). $\alpha = 0.4$ e $\varepsilon = 1.0$ e temperatura $T = 2.10$ . . . . .	p. 92
4.10	$g(r)$ para $\alpha = 0.2$ obtidas através da simulação de DM (acima) e MC (abaixo).	p. 93
4.11	$g(r)$ para $\alpha = 0.4$ obtidas através da simulação de DM (acima) e MC (abaixo).	p. 94
4.12	$g(r)$ para $\alpha = 0.6$ obtidas através da simulação de DM (acima) e MC (abaixo).	p. 95
4.13	$g(r)$ para $\alpha = 0.8$ obtidas através da simulação de DM (acima) e MC (abaixo).	p. 96
4.14	$g(r)$ para $\alpha = 1.0$ obtidas através da simulação de DM (acima) e MC (abaixo).	p. 97
4.15	$g(r)$ para $\alpha = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ e $1.0$ obtidas através da simulação de DM (acima) e MC (abaixo). . . . .	p. 98

## *Lista de Tabelas*

- 3.1 Tabela de tradução entre os sistemas de unidades reduzidas e as unidades reais para o Aargônio. . . . . p. 58
- 3.2 Tempos de relaxação para temperaturas na vizinhança de  $T_f$  (densidade  $\rho = 0.90$ ). Resultados das simulações de MC. . . . . p. 80
- 4.1 Parâmetros de Lennard-Jones para misturas de gases nobres [35] . . . . . p. 84

# 1 *Introdução*

São poucos os problemas não-triviais de Mecânica Estatística que possuem solução exata. Dentre esses, um exemplo clássico é o modelo de Ising em duas dimensões, que teve sua solução exata obtida por Lars Onsager em 1944 [1]. Entretanto, podemos, em muitos casos, obter soluções analíticas de forma aproximada usando técnicas como a expansão em aglomerados (*cluster expansion*), expansão do virial e teorias de campo médio (referencial geral [2]). Dadas informações sobre a interação à qual os constituintes do sistema estão sujeitos, estas abordagens podem nos prover estimativas sobre o valor das quantidades físicas de interesse. Devemos, no entanto, lembrar que nosso conhecimento sobre as interações entre os componentes de um sistema físico real é, em geral, limitado. Isso é um problema se quisermos, através de experimentos, comprovar a validade de uma teoria que descreva um sistema interagente. Se encontrarmos uma teoria, e o experimento estiver em desacordo com ela, isso pode significar que a teoria está incorreta, ou que a estimativa para os parâmetros da interação esteja incorreta, ou ambos.

Seria ótimo se pudéssemos obter resultados exatos sobre estes modelos sem ter de lançar mão de aproximações. O uso de simulações computacionais, neste contexto, surge como uma opção que nos permite obter soluções de problemas sem o uso de aproximações. Assim, podemos comparar as propriedades calculadas através da simulação do modelo com experimentos, e, se eles discordarem, concluir que o modelo não está adequado; ou seja, que temos que melhorar nossa estimativa sobre a interação entre os constituintes. Por outro lado, podemos comparar os resultados das simulações com as previsões obtidas através de uma teoria analítica aproximada aplicada ao mesmo modelo. Neste sentido, a simulação computacional desempenha um



papel de teste da teoria. Este método de testar as teorias antes de aplicá-las ao mundo real é conhecido como *experimento computacional*. Graças a isso, as simulações computacionais tornaram-se um dos pilares da ciência moderna, ao lado das teorias e dos experimentos.

Em vista do papel fundamental que as simulações computacionais têm desempenhado na ciência atualmente, é de suma importância o estudo das principais técnicas numéricas por elas utilizadas. As simulações computacionais têm sido amplamente utilizadas para o estudo de sistemas interagentes, pois permitem estudar comportamentos coletivos de sistemas complexos constituídos por muitos corpos, tais como os líquidos [3]. Entre as técnicas mais utilizadas para o estudo de sistemas moleculares interagentes estão as simulações de Monte Carlo (MC) e a Dinâmica Molecular (DM), que apresentam a vantagem de permitir o estudo de sistemas com um grande número de moléculas, enquanto abordagens *ab-initio*, apesar de proverem uma idéia mais rica e fundamental sobre o sistema, são muito custosas para o tratamento de sistemas de muitos corpos (pois requerem a resolução da equação de Schrödinger, ou de formas aproximadas da mesma, para cada uma das moléculas).

Utilizando as técnicas de MC e DM podemos estudar sistemas moleculares interagentes e obter suas propriedades termodinâmicas e estruturais. A equivalência entre estes dois métodos é assegurada pela hipótese ergódica, no limite de simulações infinitamente longas, e comentaremos este importante resultado no decorrer deste trabalho. Apesar da equivalência entre as duas técnicas só ser assegurada para simulações infinitamente longas, mostraremos que estas técnicas possuem acordo também para simulações finitas.

Uma vez garantida a equivalência entre os resultados, podemos realizar simulações em sistemas um pouco mais complexos. E o que faremos neste sentido é estudar sistemas que apresentam mais de um tipo de moléculas, como é o caso das misturas.

## 1.1 Definição de um Modelo

Nesta dissertação consideraremos um modelo que busca descrever sistemas com interação intermolecular. A abordagem para a descrição destes sistemas é a elaboração de um modelo

baseado num Hamiltoniano que descreva a interação entre as moléculas. Com o desenvolvimento da Mecânica Quântica no século XX, foi possível obter maior entendimento sobre as forças que governam a interação molecular. Observando que as forças moleculares eram de natureza eletrostática [4], que são descritas pela interação Coulombiana entre os núcleos e os elétrons, poderíamos, a priori, resolver a equação de Schrödinger e assim resolver o problema por completo. Contudo, a solução da equação de Schrödinger para mais de três corpos não é conhecida. Mas podemos considerar algumas aproximações.

A aproximação de Born-Oppenheimer [5] nos permite resolver o problema eletrônico separadamente, considerando os núcleos estáticos<sup>1</sup> e assim, expressar o Hamiltoniano como função das coordenadas nucleares. Supondo ainda que uma descrição clássica é adequada, podemos escrever o Hamiltoniano,  $\mathcal{H}$ , de um sistema de  $N$  moléculas como uma soma das energias cinética e potencial, que são funções do conjunto de coordenadas generalizadas,  $\mathbf{q}_i$ , e momentos generalizados,  $\mathbf{p}_i$ , de cada molécula  $i$ . Adotando a seguinte notação condensada

$$\mathbf{q} = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) \quad (1.1)$$

$$\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) \quad (1.2)$$

temos então,

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \mathcal{K}(\mathbf{p}) + \mathcal{U}(\mathbf{q}). \quad (1.3)$$

Para qualquer caso,  $\mathbf{p}$  é associado ao conjunto apropriado de momentos conjugados. Sendo assim, a parte cinética  $\mathcal{K}(\mathbf{p})$  tem a forma

$$\mathcal{K}(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i} \quad (1.4)$$

onde  $m_i$  é a massa da molécula  $i$  e a soma em  $\alpha$  é feita sobre as componentes (x,y,z) do momento de cada molécula  $i$ .

As coordenadas generalizadas,  $\mathbf{q}$ , deverão ser simplesmente o conjunto de coordenadas Cartesianas,  $\mathbf{r}_i$ , de cada núcleo no sistema, mas algumas vezes é conveniente tratar moléculas como corpos rígidos (casos diatômicos e poliatômicos). Nestes casos,  $\mathbf{q}$  irá consistir nas coor-

<sup>1</sup>Isto é possível porque os núcleos são muito mais massivos que os elétrons.

denadas Cartesianas do centro de massa de cada molécula juntamente com um conjunto  $\Omega_i$  que especifica a orientação de cada molécula.

A energia potencial contém a informação relativa às interações moleculares: supondo que  $\mathcal{U}$  seja bem comportado, isto é, seja uma função contínua e diferenciável das coordenadas generalizadas, é possível construir as equações de movimento (no formalismo Hamiltoniano, Lagrangiano ou Newtoniano) que governam a evolução temporal do sistema e todas as suas propriedades mecânicas [6]. A resolução das equações de movimento irá consistir em calcular, a partir de  $\mathcal{U}$ , as forças,  $\mathbf{f}_i$ , e os torques,  $\boldsymbol{\tau}_i$ , que atuam sobre as moléculas. O Hamiltoniano também dita as distribuições das posições e dos momentos no equilíbrio. Por isso,  $\mathcal{H}$  (ou  $\mathcal{U}$ ) é a *entrada* básica de uma simulação computacional deste tipo de modelo.

A abordagem mais adotada para estes casos é dividir a energia potencial em termos envolvendo dupletos, tripletos, etc. Nesta dissertação estamos interessados em estudar o caso mais simples possível; vamos considerar nosso sistema como sendo constituído de moléculas monoatômicas e, neste caso, a energia potencial intermolecular pode ser escrita como

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}) = \sum_i u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (1.5)$$

O primeiro termo na equação (1.5),  $u_1$ , representa a atuação de um campo externo sobre o sistema; o segundo termo,  $u_2$ , é o potencial de pares. O potencial de pares depende apenas da distância de separação  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ , e pode por isso ser escrito como  $u_2(r_{ij})$ . O terceiro termo  $u_3$ , envolvendo tripletos de moléculas, é, sem dúvida alguma, importante para densidades altas [7]. Para o argônio cristalizado numa rede f.c.c.<sup>2</sup>, este termo chega a ser responsável por 10% da energia da rede. Termos de ordem superior (quatro, cinco, ou mais corpos) são considerados muito pequenos em relação aos anteriores e portanto podemos truncar o potencial de interação em  $u_3$ .

Os termos de triplete na equação (1.5) têm um custo computacional alto, ou seja, consomem muito tempo de processamento. Felizmente, uma aproximação para a interação intermolecular

---

<sup>2</sup>face cubic centered - cúbica de face centrada

que envolva apenas a interação entre pares nos dá um bom resultado, pois os efeitos de três corpos podem ser incorporados parcialmente através da definição de um potencial *efetivo* de pares. Para tal, reescreveremos a equação (1.5) na forma

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}) \approx \sum_i u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2^{eff}(r_{ij}). \quad (1.6)$$

Este potencial representa todas as contribuições de muitos corpos. Contudo, o preço a ser pago por usar um potencial efetivo de pares é que ele tem que reproduzir dados experimentais, e, por isso, pode apresentar dependências com a temperatura e a densidade, enquanto o potencial  $u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  delas não depende. Considerando também que o sistema não esteja sujeito a forças externas (inclusive paredes), podemos finalmente chegar a um potencial de interação molecular que seja totalmente de pares,

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_{j>i} u_2^{eff}(r_{ij}). \quad (1.7)$$

O potencial de interação é dividido em duas partes, uma intramolecular e outra intermolecular. A componente intramolecular é decomposta em uma parte relacionada a ligação entre os átomos, uma angular que descreve a distorção no ângulo entre três átomos e um terceiro termo que descreve possíveis mínimos de energia com respeito ao ângulo de diedro entre quatro átomos. Um modelo clássico utilizado para este potencial é:

$$U^{intra}(\mathbf{r}) = \sum_{lig.} E_r (r_{ij} - r_{eq})^2 + \sum_{ang.} E_\theta (\theta_{ij} - \theta_{eq})^2 + \sum_{diedro} \frac{E_n}{2} [1 + \cos(n\psi_{ij} - \gamma)]. \quad (1.8)$$

Na figura 1.1, ilustramos os termos do potencial intramolecular.

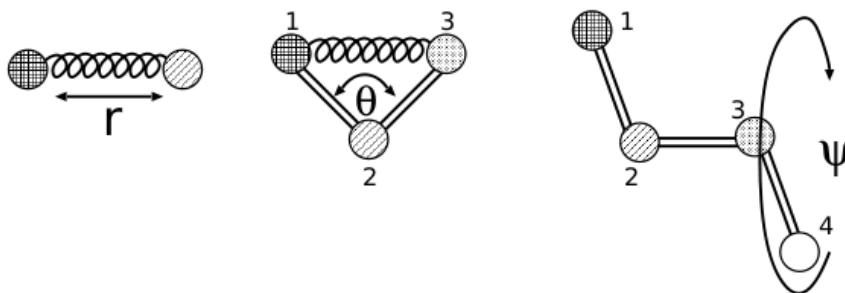


Figura 1.1: Ilustração dos termos do potencial intramolecular [13].

Como consequência da organização interna dos átomos em cada molécula, o potencial de interação intermolecular também deveria depender de componentes angulares e radiais. Contudo, devido à complexidade destes termos, o potencial intermolecular é descrito a partir do somatório dos potenciais atômicos, que por sua vez dependem apenas das distâncias entre os núcleos que compõem cada molécula. E, no nosso caso, como estaremos interessados apenas em estudar sistemas monoatômicos, as moléculas consistem exatamente de átomos e, portanto, efetivamente, as distâncias moleculares serão as distâncias atômicas.

O modelo de interação intermolecular mais utilizado é o introduzido por J. E. Lennard-Jones (L-J) em 1924 [8], dado por

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1.9)$$

onde  $\varepsilon$  e  $\sigma$  são parâmetros que podemos interpretar como a energia de ligação e a distância na qual a energia potencial é zero, respectivamente. Este potencial contém elementos típicos de interações intermoleculares. Ele possui uma parte atrativa, responsável pela coesão das partículas em estados condensados, e uma parte repulsiva responsável por impedir que haja sobreposição das nuvens eletrônicas dos átomos, ou seja, responsável pela repulsão Coulombiana. Podemos ver a forma deste potencial na figura 1.2.

Nas duas seções seguintes discutiremos com um pouco mais de detalhe a origem do potencial L-J, bem como a natureza de suas partes repulsiva e atrativa.

## 1.2 Termo atrativo do potencial L-J

Em 1873, em sua tese de doutorado, o físico holandês J. D. van der Waals desenvolveu, empiricamente, o primeiro modelo para uma equação de estado capaz de descrever tanto gases quanto líquidos e a transição de fases entre estes estados [9]. Seu modelo é considerado um pilar para a física molecular pois foi o primeiro a postular a existência de uma interação atrativa entre as moléculas (nesta época ainda se discutia sobre a existência das mesmas) e que elas possuíam tamanho finito.

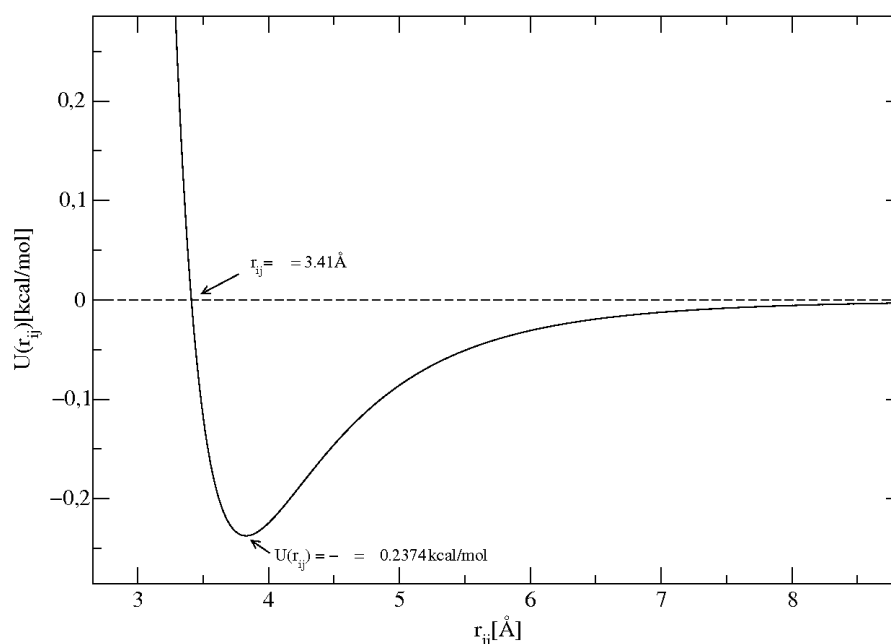


Figura 1.2: Potencial de Lennard-Jones para o argônio líquido.

Basicamente, seu modelo consiste em adicionar estes dois efeitos à equação de estado mecânica do gás ideal  $PV = Nk_B T$ . Subtraindo do volume total o volume excludente, devido ao tamanho finito dos átomos,  $V \rightarrow V - b$ , e modificando a pressão levando em conta a interação atrativa,  $P \rightarrow P + a/V^2$ , obtemos a seguinte equação de estado:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = Nk_B T. \quad (1.10)$$

Em 1930, usando teoria de perturbação em mecânica quântica, Fritz London [4] mostrou que, para átomos (ou moléculas) idênticos, a interação de dispersão era dada por

$$U(r) = -\frac{3\hbar\omega_0\alpha^2}{4r^6}, \quad (1.11)$$

onde  $\omega_0$  é a frequência de transição entre o estado fundamental e o estado excitado, e  $\alpha$  é a polarizabilidade, que representa a facilidade com que a distribuição eletrônica em torno de um átomo pode ser distorcida. Esta interação ocorre quando as distribuições eletrônicas de dois átomos adjacentes ocupam uma região que faz com que os átomos formem dipolos temporários, como representamos na figura 1.3. Esta interação é a responsável pelo que chamamos atualmente de forças de van der Waals e é um elemento chave para o potencial efetivo de L-J.

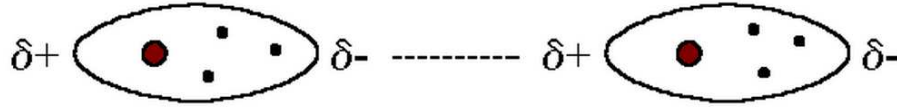


Figura 1.3: Representação pictórica da interação de dispersão [10].

Outras duas interações que são englobadas pelo potencial de L-J são a eletrostática, que descreve a interação entre os momentos de multipolos permanentes, determinada por Keesom [11], e a de indução, que descreve a interação entre os momentos de dipolo permanentes e os induzidos, determinada por Debye [12]. Conjuntamente, e para moléculas idênticas, as duas são dadas por [13]

$$U(r) = - \left( \frac{2\mu^4}{3k_B T r^6} + \frac{2\alpha_0 \mu^2}{r^6} \right) \quad (1.12)$$

onde  $\mu$  é o momento de dipolo da molécula. Sendo assim, podemos concluir que o termo atrativo do potencial L-J, para um sistema monoatômico, inclui as contribuições de London (dispersão), Keesom (eletrostática) e Debye (indução), ou seja:

$$-4\epsilon \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 = -\frac{1}{r^6} \left( \frac{3\hbar\omega_0\alpha^2}{4} + \frac{2\mu^4}{3k_B T} + 2\alpha_0\mu^2 \right). \quad (1.13)$$

Através da equação (1.13) vemos que para sistemas constituídos por moléculas com dipolos permanentes, o termo atrativo do potencial depende da temperatura. Contudo, mesmo que as moléculas não possuam um momento de dipolo permanente, a interação ainda existe devido ao termo de dispersão de London.

### 1.3 Termo repulsivo do potencial L-J

A interação repulsiva entre as moléculas é um elemento indispensável para qualquer modelo de interação molecular, pois deve haver repulsão entre as moléculas quando as nuvens eletrônicas se aproximam. Porém, e até hoje, não há uma descrição adequada para a interação repulsiva, pois ela é totalmente de origem quântica, e não existe uma força, associada a essa interação, que dependa da distância.

O que se pode dizer sobre essa interação é que ela deve apresentar um comportamento

fortemente repulsivo a curtas distâncias. Em sua primeira proposta de potencial efetivo de pares, Lennard-Jones propôs um potencial com a seguinte forma geral:

$$U(r) = k\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^m - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n \right], \quad (1.14)$$

com  $k$  dado por

$$k = \frac{n}{n-m} \left( \frac{n}{m} \right)^{\frac{m}{n-m}}. \quad (1.15)$$

Após inúmeros testes com cálculos teóricos, Lennard-Jones percebeu que o valor de  $m$  que melhor se ajustava aos dados experimentais era  $m = 12$ . Este valor, ao contrário do valor de  $n$ , não possui nenhuma justificativa física até hoje, mas satisfaz a necessidade da forte repulsão da qual falamos anteriormente e reproduz os melhores resultados.

## 1.4 Organização da Dissertação

Tendo agora em mente a natureza do modelo que descreve o sistema que pretendemos simular, podemos partir para a digressão acerca dos métodos de Dinâmica Molecular (DM) e de Monte Carlo (MC), que farão parte da metodologia utilizada neste trabalho. Isso formará o corpo do capítulo 2.

No capítulo 3 iremos mostrar os resultados que obtivemos, com ambas as técnicas, para sistemas de um tipo de átomo. Estes resultados consistem no valor das quantidades que determinam as propriedades termodinâmicas e estruturais do sistema. Mostraremos cada propriedade e as ferramentas conceituais utilizadas para obtê-las.

No capítulo 4 definiremos um sistema binário e faremos um estudo das propriedades estruturais observadas das simulações deste tipo de sistema. Faremos também a introdução das novas quantidades de interesse para este sistema, e apresentaremos os resultados para as mesmas.

No capítulo 5 apresentaremos as conclusões deste trabalho e as perspectivas futuras para novos trabalhos.



## 2 Metodologia

### 2.1 Introdução

Através da simulação computacional podemos obter informações sobre um sistema a nível microscópico, tais como as posições e velocidades atômicas. De posse destas informações, podemos calcular o valor de quantidades macroscópicas do sistema, como a energia interna, pressão e calor específico, por técnicas determinadas pela mecânica estatística.

Na simulação computacional de fluidos moleculares, o sistema físico é representado pelas coordenadas  $\mathbf{q} = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$  e os momentos  $\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N)$  das  $N$  moléculas que o constituem e que interagem através do potencial  $U$ . Uma particular atribuição de valor para cada uma destas  $2N$  variáveis (vetoriais) define um microestado  $k$ , denotado por  $\Omega_k(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ . As regras de movimento são estabelecidas, de acordo com o método de simulação escolhido, e, pelo uso destas regras, um novo microestado  $\Omega_{k'}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  é gerado. A simulação evolui através da geração sucessiva de novos microestados, representando o movimento dos átomos. Todas as configurações geradas pertencem ao espaço de fase  $\{\Omega_k\}$ . No ensemble canônico a densidade de ensemble do sistema em contato com um reservatório térmico é dada por [2]:

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = e^{-\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p})/k_B T}, \quad (2.1)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura do reservatório.

A geração de novos microestados pode ser feita de forma determinística ou estocástica. Ela é determinística no método de simulação conhecido como Dinâmica Molecular. Neste método, que pressupõe ser possível descrever o movimento das partículas que compõem o

sistema através de uma dinâmica clássica, a equação de movimento é a segunda lei de Newton. A força que atua em cada átomo  $i$  é calculada a partir do potencial de interação  $U(r)$ ,  $\mathbf{f}_i = -\vec{\nabla}_i U(r)$ . A partir de uma configuração inicial das posições e momentos num instante  $t_0$ , as equações de movimento são integradas para intervalos de tempo  $\delta t$  sucessivos. Com este procedimento, determinamos a posição e o momento de cada um dos  $N$  átomos numa sequência de instantes  $t_0, t_0 + \delta t, t_0 + 2 * \delta t$ , etc. Em consequência, na Dinâmica Molecular os átomos se movem em trajetórias geradas pela integração numérica das equações de movimento e as propriedades macroscópicas são obtidas através de médias temporais tomadas sobre estas trajetórias.

O processo estocático de geração de microestados é implementado pelo método de Monte Carlo. Neste método, deslocamentos para cada átomo  $i$  são sorteados sucessivamente de maneira aleatória, gerando um novo microestado que satisfaça a densidade dada pela equação ( 2.1).

A complementaridade de ambas as técnicas baseia-se na hipótese de que tanto o processo determinístico quanto o estocástico para gerar microestados são ergódicos [14]. Isto implica em dizer que, para simulações infinitamente longas, todo o espaço de fase é visitado, ou seja, todos os microestados acessíveis, que satisfazem aos vínculos imposto ao sistema, são gerados pela simulação. Contudo, a realização de simulações infinitamente longas não é possível, e, portanto, os resultados gerados por ambas as técnicas podem apresentar incongruências. Embora hajam divergências entre estes resultados, espera-se que, para simulações suficientemente longas, eles se aproximem, pois neste caso haverão regiões do espaço de fase que serão mais densas (geradas por DM) e que são mais prováveis de serem visitadas pelo método de MC.

É comum afirmar que as duas técnicas são equivalentes para o cálculo de propriedades termodinâmicas. Porém, somente a técnica de DM pode fornecer as propriedades dinâmicas do sistema. Isto se deve ao fato de a técnica de MC gerar uma cadeia de Markov de microestados [17], e, por conta disso, eliminar a correlação temporal necessária para o cálculo de propriedades dinâmicas do sistema.

A seguir, detalharemos as técnicas de Monte Carlo e Dinâmica Molecular e como obtemos

as propriedades termodinâmicas de interesse em cada uma. Como as propriedades estruturais independem da técnica simulacional utilizada, detelharemos sua forma de obtenção em uma seção separada que será comum a ambas.

## 2.2 Monte Carlo

O método de Monte Carlo foi desenvolvido inicialmente por von Neumann, Ulan e Metropolis, quando, ao final da Segunda Guerra Mundial, estudavam, em Los Alamos, a difusão de nêutrons na matéria utilizada para fissão nuclear. Como nota histórica, vale mencionar que o nome “Monte Carlo”, escolhido por Metropolis em 1947 devido ao uso extenso de números aleatórios nos cálculos, refere-se à localização de um famoso cassino europeu, e foi utilizado no título de um artigo descrevendo os primeiros trabalhos desenvolvidos com esta técnica [3].

Em minhas simulações, o sistema é constituído por  $N$  átomos confinados em um recipiente de volume  $V$  à temperatura  $T$ . Esta é uma escolha particular do conjunto de vínculos impostos ao sistema físico, e impõe a escolha de um ensemble estatístico a eles associado. As posições iniciais das partículas definem um microestado inicial do sistema  $s_0$ , com energia  $E_0$ . A simulação evolui através do que chamamos de passos de Monte Carlo. Cada passo consiste em uma visita sequencial aos  $N$  átomos (átomo 1, átomo 2, ..., átomo  $N$ ); para cada um deles, sorteamos três números aleatórios  $\delta x$ ,  $\delta y$  e  $\delta z$ , que são as componentes do vetor  $\delta r$  (deslocamento aleatório). O deslocamento de um átomo gera um novo microestado do sistema,  $s$ , com energia  $E$ . Os microestados gerados devem ser tais que, no equilíbrio, o estado do sistema satisfaça à distribuição de equilíbrio do ensemble selecionado. Como exemplo, para calcular o valor médio de uma função de estado  $A(\mathbf{s})$  no ensemble canônico devemos fazer uma média sobre o ensemble:

$$\langle A \rangle_{ens} = \frac{1}{Z} \int_{\mathbf{s}} \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{s})] A(\mathbf{s}) d\mathbf{s} \quad (2.2)$$

onde a integral simboliza uma soma sobre todo o espaço de fase,  $\mathbf{s}$  representa um microestado

genérico deste espaço,  $\beta = 1/k_B T$ , e  $Z$  é a função de partição canônica, dada por

$$Z = \int_{\mathbf{s}} \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{s})] d\mathbf{s} \quad (2.3)$$

A equação (2.2) não pode ser integrada analiticamente para a maioria dos modelos usados para descrever o potencial de interação  $U(r_{ij})$ . Por outro lado, uma simulação computacional não pode, em tempo finito, percorrer todo o espaço de fase. A solução é, neste caso, realizar uma média amostral sobre os estados durante as simulações.

O cálculo de uma média amostral consiste em reescrever a equação (2.2) utilizando uma densidade de probabilidades arbitrária  $\rho(\mathbf{s})$  para ponderar os microestados gerados,

$$\langle A \rangle_{ens} = \frac{\int_{\mathbf{s}} \left\{ \frac{\exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{s})] A(\mathbf{s})}{\rho(\mathbf{s})} \right\} \rho(\mathbf{s}) d\mathbf{s}}{\int_{\mathbf{s}} \{ \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{s})] / \rho(\mathbf{s}) \} \rho(\mathbf{s}) d\mathbf{s}}, \quad (2.4)$$

e escolher aleatoriamente  $M$  microestados do espaço de fase  $\{s_1, s_2, \dots, s_M\}$  segundo a distribuição  $\rho(\mathbf{s})$ . Estes microestados formarão uma amostra  $\mathcal{M}$ . Como  $\rho(\mathbf{s})$  é uma densidade de probabilidades, a equação (2.4) nos mostra agora que a média de ensemble desejada pode ser entendida como uma média nesta amostra,

$$\langle A \rangle_{ens} = \left\langle \frac{A(\mathbf{s}) \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{s})]}{\rho(\mathbf{s})} \right\rangle_{\mathcal{M}} \quad (2.5)$$

Como a densidade  $\rho(\mathbf{s})$  é arbitrária, podemos escolhê-la como uma densidade de probabilidades uniforme. Isto caracteriza uma amostragem simples de microestados e, neste caso, a média de ensemble pode ser aproximada por

$$\langle A \rangle_{ens} \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(\mathbf{s}_i) \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{s}_i)] \quad (2.6)$$

Uma outra escolha para  $\rho(\mathbf{s})$  seria  $\rho(\mathbf{s}) = \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{s})/Z]$ . Isto caracteriza uma amostragem por importância (referencial geral [15]) e foi introduzida por Metropolis et al. [16].

### 2.2.1 Amostragem por Importância

As técnicas de amostragem por importância conseguem produzir boas aproximações para as integrais sobre o espaço de fase necessárias para o cálculo das médias de ensemble. Para isso, deve-se escolher uma densidade de probabilidade que privilegie as regiões do espaço de fase onde estão os estados que mais contribuem para estas integrais. No caso do ensemble canônico, isto é conseguido pela densidade de probabilidades  $\rho(\mathbf{s}) = \exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{s})/Z]$ . Feita esta escolha, podemos estimar a média de  $A(\mathbf{s})$  utilizando a equação (2.5). Desta forma, para um número finito  $M$  de microestados gerados, a média de  $A(\mathbf{s})$  reduz-se a uma média aritmética simples,

$$\langle A \rangle_{ens} = \langle A(\mathbf{s}) \rangle_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(\mathbf{s}_i). \quad (2.7)$$

O problema agora consiste em construir um algoritmo de visitação ao espaço de fase consistente com esta densidade de probabilidade. Para tanto, temos que implementar uma dinâmica que gere aleatoriamente microestados sucessivos onde cada microestado  $s_{l+1}$  é construído a partir do anterior  $s_l$  de modo que cada microestado ocorra com a probabilidade apropriada, ou, o que é o mesmo, que a distribuição estacionária (ou limite) seja

$$\rho_{eq}(\mathbf{s}_i) = \frac{1}{Z} \exp[-\beta\mathcal{H}(\mathbf{s}_i)] \quad (2.8)$$

reproduzindo portanto a densidade de probabilidade selecionada.

A solução deste problema envolve a construção de uma cadeia de Markov, isto é, uma sequência de sorteios de microestados que satisfazem à duas condições [3]:

1. O resultado de cada sorteio pertence a um conjunto finito de resultados,  $\{\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_m, \Gamma_n, \dots\}$ , chamado de espaço de estados.
2. O resultado de cada sorteio depende unicamente do resultado do sorteio que o precede imediatamente.

Dois elementos do espaço de estados  $\Gamma_m$  e  $\Gamma_n$  estão relacionados por uma probabilidade de transição  $\pi_{mn}$ , que é a probabilidade de ir do estado  $m$  para o estado  $n$ . Partimos de um mi-

croestado inicial arbitrário e aleatoriamente escolhido com distribuição de probabilidade  $\rho^{(1)}$ , um vetor no qual a componente  $i$  é a probabilidade que este microestado seja  $\Gamma_i$ . Temos que determinar a matriz de transição  $\pi$  estocástica (de elementos  $\pi_{mn}$ ) que, a partir deste microestado inicial, gere microestados com a distribuição estacionária apropriada para o ensemble escolhido. Acompanhemos a evolução da distribuição de probabilidade: no segundo passo, a distribuição é

$$\rho^{(2)} = \rho^{(1)} \pi, \quad (2.9)$$

a seguinte é dada por

$$\rho^{(3)} = \rho^{(2)} \pi = \rho^{(1)} \pi^2. \quad (2.10)$$

No limite de uma longa sequência de sorteios de microestados, teremos uma distribuição dada por

$$\rho = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \rho^{(1)} \pi^\tau \quad (2.11)$$

onde  $\pi$  tem as seguintes propriedades:

$$0 \leq \pi_{mn} \leq 1 \quad \text{e} \quad \sum_n \pi_{mn} = 1. \quad (2.12)$$

Da equação (2.11) podemos ver que a distribuição limite tem que satisfazer a equação de autovalor

$$\begin{aligned} \rho_{eq} \pi &= \rho_{eq} \\ \sum_m \rho_m \pi_{mn} &= \rho_n, \end{aligned} \quad (2.13)$$

com autovalor igual a 1.

Um truque útil para resolver (2.13), e encontrar a matriz de transição  $\pi$ , é impor em (2.13) a condição suficiente (mas não necessária) de “reversibilidade microscópica”(ou balanço detalhado):

$$\rho_m \pi_{mn} = \rho_n \pi_{nm}. \quad (2.14)$$

Somando sobre todos os estados e utilizando a segunda propriedade da equação (2.12),

retomamos (2.13):

$$\sum_m \rho_m \pi_{mn} = \sum_m \rho_n \pi_{nm} = \rho_n \sum_m \pi_{nm} = \rho_n \quad (2.15)$$

Um esquema aceitável para construir a trajetória no espaço de fase no ensemble canônico envolve construir uma matriz que satisfaça as equações (2.13) e (2.14). Metropolis et al. sugeriram em 1953 o seguinte esquema:

$$\begin{aligned} \pi_{mn} &= 1 & \text{se } \rho_n \geq \rho_m & \text{ para } m \neq n \\ \pi_{mn} &= \frac{\rho_n}{\rho_m} & \text{se } \rho_n < \rho_m & \text{ para } m \neq n \\ \pi_{mm} &= 1 - \sum_{n \neq m} \pi_{nm} & \text{para } n = m, \end{aligned} \quad (2.16)$$

que satisfaz ambas.

Na prática, a cada passo tentamos mover uma molécula para uma nova posição. Se nesta tentativa a energia do microestado:

1. Diminui, ou seja,  $U_n < U_m$ , então, como  $e^{-\beta U_n} > e^{-\beta U_m}$ , o deslocamento é aceito, pois a probabilidade de transição  $\pi_{mn} = 1$ ; ou
2. Aumenta, ou seja,  $U_n > U_m$ , resulta que  $e^{-\beta U_n} < e^{-\beta U_m}$ ; então sorteamos um número aleatório  $\alpha$  uniformemente distribuído entre 0 e 1 e comparamos com a probabilidade de transição  $\pi_{mn} = e^{-\beta U_n} / e^{-\beta U_m} = e^{-\beta \Delta U}$ ,  $\Delta U = U_n - U_m$ . Se  $\alpha \leq \pi_{mn}$  o novo microestado é aceito, apesar de aumentar a energia. Ele é rejeitado caso  $\alpha > \pi_{mn}$ .

Assim, podemos reescrever (2.17) como:

$$\begin{aligned} \pi_{mn} &= 1 & \text{se } U_n \leq U_m & \text{ para } m \neq n \\ \pi_{mn} &= e^{-\beta \Delta U} & \text{se } U_n > U_m & \text{ para } m \neq n \\ \pi_{mm} &= 1 - \sum_{n \neq m} e^{-\beta \Delta U} & \text{para } n = m. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Na figura 2.1, ilustramos a região de aceitação da técnica de amostragem de Metropolis em função de  $\Delta U$ .

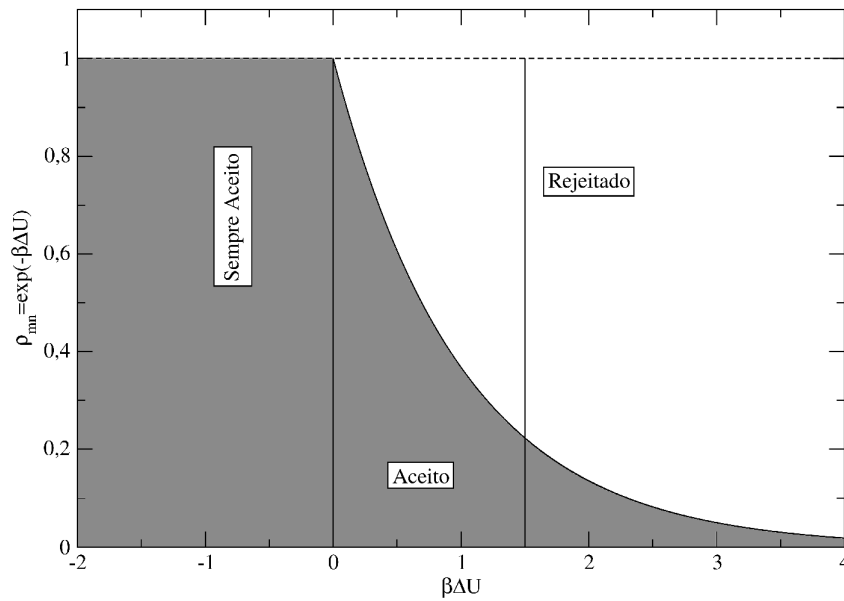


Figura 2.1: Representação gráfica da região de aceitação e rejeição da amostragem de Metropolis.

### Implementação

As simulações de MC consistem na realização de um número especificado de passos. Cada passo (de Monte Carlo) consiste na repetição das seguintes ações:

1. Dadas as posições iniciais dos átomos, calcule a energia da configuração inicial do sistema,  $U_0$ .
2. Selecione um átomo  $i$  sequencial ou aleatoriamente.
3. Sorteie para o átomo  $i$  um deslocamento aleatório dado, para cada componente da posição, por:

$$\Delta r_i = \delta r_{max}(rand - 0.5), \quad (2.18)$$

onde  $\delta r_{max}$  é amplitude máxima dos deslocamentos atômicos e  $rand$  é um número aleatório com distribuição uniforme.

4. Calcule a variação de energia  $\Delta U = U_n - U_0$  devida ao deslocamento do átomo  $i$ .
5. Utilize o algoritmo de Metropolis para aceitar ou não o deslocamento.



6. Faça  $U_0 = \Delta U + U_0$ .
7. Repita do passo 2 ao 6 até que os  $N$  átomos tenham sido visitados sequencialmente ou que tenham sido realizados  $N$  sorteios do átomo  $i$  candidato a sofrer o deslocamento. Isso caracterizará um passo de MC.

O valor de  $\delta r_{max}$  deve ser escolhido com cuidado; se  $\delta r_{max}$  for muito grande, as tentativas de deslocamento provocarão uma variação muito grande da energia e, conseqüentemente, terão uma probabilidade grande de serem rejeitadas. Por outro lado, um valor de  $\delta r_{max}$  muito pequeno implicaria na aceitação de quase todas as tentativas de deslocamento, mas a amostragem do espaço de fase seria pequena. A solução que adotamos para este problema foi definir uma taxa de aceitação de estados  $\eta$ , de maneira a otimizar a amostragem do espaço de fase. Alguns estudos teóricos sugerem que  $\eta$  deve estar em torno de 25% [18]. Contudo, J.K. Johnson *et al.*[19] realizaram diversos estudos sistemáticos de fluidos de Lennard-Jones utilizando  $\eta = 40\%$  e obtiveram uma equação de estado muito precisa para este sistema.

Para obter a taxa de aceitação desejada, acumulamos o número de deslocamentos aceitos e então calculamos a taxa de aceitação de deslocamentos no passo de MC presente. Se a taxa de aceitação for maior do que  $\eta$ , aumentamos em 5%  $\delta r_{max}$ , caso contrário, o diminuímos em 5%.

### 2.2.2 Propriedades Termodinâmicas obtidas de uma simulação de Monte Carlo

No ensemble canônico o número de partículas  $N$ , o volume  $V$  e a temperatura  $T$  são fixos. As propriedades termodinâmicas do sistema são obtidas através da conexão entre a energia livre de Helmholtz e a função de partição canônica, dada por [2]:

$$Z_N(V, T) = \exp[-\beta A(V, T)] \quad \text{ou} \quad A(V, T) = -\frac{1}{\beta} \ln Z_N(V, T), \quad (2.19)$$

onde  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  e  $A(V, T)$  é a energia livre de Helmholtz definida pela transformação de Legendre

$$A(V, T) = E(S, V) - TS, \quad (2.20)$$

onde  $E(S, V)$  é a energia interna e  $S$  a entropia.

O Hamiltoniano clássico de um sistema de  $N$  átomos interagentes é dado por:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{U}(\mathbf{r}), \quad (2.21)$$

onde  $m_i$  é a massa do átomo  $i$ ,  $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$  é o conjunto das coordenadas atômicas,  $\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N\}$  os momentos e  $\mathcal{U}(\mathbf{r})$  o potencial de interação. Podemos escrever a função de partição para este Hamiltoniano,

$$Z_N(V, T) = \int_0^L \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -\beta \left( \sum_{i=1}^{3N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{U}(\mathbf{r}_i) \right) \right] d\mathbf{r} d\mathbf{p}, \quad (2.22)$$

onde  $L$  é o tamanho dos lados da caixa cúbica que define o volume  $V$  onde a simulação é realizada. Como o potencial de interação só depende das coordenadas atômicas, temos que

$$\begin{aligned} Z_N &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \right] d\mathbf{p} \int_0^L \dots \int_0^L \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}_i)] d\mathbf{r} \\ &= \prod_{i=1}^{3N} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[ -\beta \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \right] d\mathbf{p} \int_0^L \dots \int_0^L \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}_i)] d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Sabendo que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}, \quad (2.24)$$

temos

$$Z_N = \left( \frac{2m\pi}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}} Q, \quad (2.25)$$

onde

$$Q = \int_0^L \dots \int_0^L \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.26)$$

Portanto, temos que

$$\ln Z_N = \frac{3N}{2} \ln(2m\pi) - \frac{3N}{2} \ln \beta + \ln Q. \quad (2.27)$$

## Energia Interna

Para obter a energia interna (média no ensemble) usamos a equação (2.2),

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z_N} \int \dots \int \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})] d\mathbf{r} d\mathbf{p} \quad (2.28)$$

e, observando que

$$\frac{1}{Z_N} \int \dots \int \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})] d\mathbf{r} d\mathbf{p} = -\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z_N) \quad (2.29)$$

resulta

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial (\ln Z_N)}{\partial \beta}. \quad (2.30)$$

Substituindo a equação (2.27) em (2.30) temos:

$$\langle E \rangle = \frac{3Nk_B T}{2} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q. \quad (2.31)$$

E, de maneira análoga à equação (2.29)

$$\langle U \rangle = -\frac{\partial (\ln Q)}{\partial \beta}. \quad (2.32)$$

Então, temos finalmente que

$$\langle E \rangle = \frac{3Nk_B T}{2} + \langle U \rangle. \quad (2.33)$$

$\langle U \rangle$  é calculado durante a simulação como uma média aritmética simples, conforme a equação (2.7).

### Pressão

Da forma diferencial da equação (2.20) podemos obter a pressão, P:

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T. \quad (2.34)$$

Deste modo, de acordo com a equação (2.19) e utilizando a equação (2.27), temos que

$$P = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln Q\right)_T. \quad (2.35)$$

Portanto,

$$P = \frac{1}{\beta Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T. \quad (2.36)$$

Fazendo a mudança de variável  $\mathbf{q} = \frac{\mathbf{r}}{L^3} = \frac{\mathbf{r}}{V}$  [13], ficamos com

$$\begin{aligned} Q &= \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{q}, L)] L^{3N} d\mathbf{q} \\ &= L^{3N} \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{q}, L)] d\mathbf{q} \\ Q &= L^{3N} \mathcal{J}, \end{aligned} \quad (2.37)$$

onde

$$\mathcal{J} = \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{q}, L)] d\mathbf{q}. \quad (2.38)$$

Então,

$$\frac{\partial Q}{\partial V} = \frac{\partial L}{\partial V} \frac{\partial Q}{\partial L} = \frac{1}{3L^2} \left( 3NL^{3N-1} \mathcal{J} + L^{3N} \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial L} \right). \quad (2.39)$$

Voltando para a expressão da pressão, dada pela equação (2.36),

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{\beta L^{3N} \mathcal{J}} \left[ \frac{1}{3L^2} \left( 3NL^{3N-1} \mathcal{J} + L^{3N} \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial L} \right) \right] \\ &= \frac{N}{\beta V} + \frac{L}{3\beta V} \frac{1}{\mathcal{J}} \frac{\partial}{\partial L} \left\{ \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{q}, L)] d\mathbf{q} \right\}. \end{aligned} \quad (2.40)$$

No segundo termo da equação (2.40), podemos ver que

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{1}{\mathcal{J}} \int_0^1 \dots \int_0^1 \frac{L}{3} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial L} \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{q}, L)] d\mathbf{q} &= \frac{1}{V} \frac{1}{\mathcal{J}} \int_0^1 \dots \int_0^1 \left( -\frac{L}{3} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial L} \right) \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{q}, L)] d\mathbf{q} \\ &= \frac{\langle W \rangle}{V}, \end{aligned} \quad (2.41)$$

onde

$$\langle W \rangle = -\frac{1}{3} \left\langle r \frac{\partial U}{\partial r} \right\rangle \equiv \frac{\int_0^1 \dots \int_0^1 \left( -\frac{L}{3} \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial L} \right) \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{q}, L)] d\mathbf{q}}{\int_0^1 \dots \int_0^1 \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{q}, L)] d\mathbf{q}} \quad (2.42)$$

é a média do primeiro coeficiente do virial. Finalmente, obtemos a expressão para a pressão substituindo a equação (2.41) em (2.40),

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{\langle W \rangle}{V}. \quad (2.43)$$

## 2.3 Dinâmica Molecular

A origem da Dinâmica Molecular está diretamente ligada aos modelos atomísticos clássicos. Os pilares teóricos sobre os quais se apoia vão pouco além da Segunda Lei de Newton. O significado da solução do problema de muitos corpos foi apreciado por Laplace [20]:

... Uma inteligência que num dado instante conhecesse todas as forças que animam a natureza e as posições mutuas de todos os entes que a compõe... Se esta inteligência fosse suficientemente vasta para submeter toda esta informação à análise, poderia condensar em uma única fórmula o movimento dos grandes corpos do universo e dos átomos mais leves: para tal inteligência nada seria incerto; e tanto o futuro quanto o passado estariam presentes ante seus olhos.

Na mecânica clássica, a evolução temporal de um sistema é totalmente determinada pelo conhecimento das posições  $\{\mathbf{r}_{0i}\}$  e velocidades  $\{\mathbf{v}_{0i}\}$  iniciais de cada átomo do sistema, bem como das forças de interação entre os mesmos. Deste modo, as posições e velocidades de cada átomo seriam dadas, para um instante de tempo  $t$ , por

$$\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_{0i} + \int_0^t \mathbf{v}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) dt \quad (2.44)$$

e

$$\mathbf{v}_i(t) = \mathbf{v}_{0i} + \int_0^t \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{m_i} dt. \quad (2.45)$$

Contudo, estas equações não possuem solução analítica para mais de três corpos.

Com o desenvolvimento dos computadores, métodos numéricos para a resolução de sistemas de muitas equações diferenciais acopladas se tornaram viáveis de utilização prática, e assim, surgiu uma alternativa para a resolução de problemas de muitos corpos. Esta alternativa consiste em aproximar as equações diferenciais de movimento por equações de diferenças finitas, ou seja, em integrar as equações de movimento num intervalo de tempo  $\Delta t$  suficientemente pequeno. A iteração deste procedimento permite a obtenção de soluções aproximadas para as equações de movimento.

Para implementar esta técnica, é necessário obter a força que atua em cada átomo a partir do potencial de interação entre os átomos,

$$\mathbf{F}_i = - \sum_j \nabla \mathcal{U}(r_{ij}), \quad (2.46)$$

e, utilizando a Segunda Lei de Newton, escrever diretamente o sistema de equações de movimento acopladas

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \Rightarrow \mathbf{F}_i = m_i \frac{\Delta \mathbf{v}_i}{\Delta t}. \quad (2.47)$$

Este método foi introduzido por Alder e Wainwright [21] e posteriormente aplicado, pela primeira vez, em 1964, por Rahman [22] no estudo do Argônio líquido.

Os passos fundamentais de um programa de Dinâmica Molecular, para um sistema simples, e supondo determinado um potencial de interação efetivo, são:

1. Atribuir posições iniciais,  $\mathbf{r}_i(0)$ , a um conjunto de  $N$  átomos colocados em uma caixa cúbica de lado  $L$ . O número de partículas e as dimensões da caixa determinam a densidade do sistema. As posições iniciais são normalmente as de uma rede cristalina regular, como, por exemplo, uma rede cúbica de face centrada.
2. Atribuir uma velocidade inicial,  $\mathbf{v}_i(0)$ , a cada um dos átomos da caixa, de acordo com uma “temperatura instantânea”,  $T$ , pré-estabelecida. O conjunto destas velocidades deve satisfazer o teorema de equipartição da energia:

$$\frac{3}{2} N k_B T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2(0). \quad (2.48)$$

É fundamental que as velocidades sejam atribuídas de modo que a velocidade do centro de massa do sistema seja nula, pois não há forças externas atuando no sistema. Para impor tal condição, fazemos a transformação:

$$\mathbf{v}_i(0) \leftarrow \mathbf{v}_i(0) - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{v}_j(0). \quad (2.49)$$

É usual escolher as velocidades iniciais utilizando a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann [23].

3. Calcular a energia potencial intermolecular,  $\mathcal{U}(r_{ij})$ , de acordo com a equação (1.7) e obter as forças,  $\mathbf{f}_i$ , que atuam em cada um dos  $N$  átomos:

$$\mathbf{f}_i = - \sum_j \nabla \mathcal{U}(r_{ij}) \quad (2.50)$$

4. Integrar as equações de Newton para cada uma das partículas. Existem vários algoritmos para executar estas integrações. Neste trabalho utilizamos o algoritmo conhecido como *Leapfrog*<sup>1</sup>, que é baseado no introduzido por Loup Verlet [30] em 1967, e que pode ser escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} v_{i\alpha}(t + \Delta t/2) &= v_{i\alpha}(t) + \frac{\Delta t}{2} a_{i\alpha}(t) \\ r_{i\alpha}(t + \Delta t) &= r_{i\alpha} + \Delta t v_{i\alpha}(t + \Delta t/2) \\ v_{i\alpha}(t + \Delta t) &= v_{i\alpha}(t + \Delta t/2) + \frac{\Delta t}{2} a_{i\alpha}(t + \Delta t/2), \end{aligned} \quad (2.51)$$

onde  $\alpha$  denota qualquer uma das componentes cartesianas ( $x, y, z$ ),  $a_{i\alpha}$  é a componente  $\alpha$  da aceleração da partícula  $i$ , obtida através das forças que atuam em  $i$  no instante  $t$ , e  $\Delta t$  é o passo de integração no tempo. Mais adiante detalharemos os métodos usados nesta integração. O passo de integração deve ser menor que o tempo de relaxação molecular, e deve ser escolhido na faixa de  $10^{-16} - 10^{-14}$  segundos, conforme o tipo de sistema.

5. Deixar o sistema evoluir  $n_{eq}$  passos, onde  $n_{eq}$  é o número total de passos estimados para que o sistema atinja o equilíbrio. A verificação de que o sistema atingiu o equilíbrio é impossível na prática. O que podemos obter durante as simulações são condições necessárias, e não suficientes, para garantir que o sistema esteja em equilíbrio (por exemplo, a energia interna, temperatura e pressão devem flutuar em torno de um valor médio).
6. Deixar o sistema evoluir  $n_p$  passos, onde  $n_p$  é o número total de passos necessários para se obter uma boa estatística.
7. Calcular as médias temporais das quantidades de interesse sobre os  $n_p$  passos.

---

<sup>1</sup>Pulo do Sapo - O nome *Leapfrog* é uma metáfora devida ao fato de que a posição ao final de um intervalo de tempo é determinada a partir da velocidade na metade do intervalo, numa analogia com o pulo do sapo, que primeiro move as patas traseiras para só então impulsionar as dianteiras

### 2.3.1 Método de Integração

Em nossas simulações utilizamos o método de *Leapfrog* para integração das equações de movimento, por ser um método amplamente utilizado e por garantir de forma consistente a conservação da energia [20]. Inicialmente abordaremos a técnica de *Leapfrog* comum, que corresponde a simulações no ensemble microcanônico por integrar as equações de movimento com o vínculo de energia fixa, e, mais adiante, discutiremos esta mesma técnica aplicada a simulações no ensemble canônico, pois pretendemos comparar as técnicas de Monte Carlo e Dinâmica Molecular quando usadas neste ensemble.

#### *Leapfrog*

O método de *Leapfrog* produz coordenadas com uma precisão de terceira ordem em  $\Delta t$ , e, do ponto de vista de conservação de energia, quando potenciais do tipo L-J estão envolvidos, tende a ser consideravelmente melhor do que métodos de ordem superior [20]. Uma outra vantagem computacional deste método é que ele requer pouco espaço de armazenamento.

Como o método de *Leapfrog* é uma formulação algébricamente equivalente ao método de Verlet, partiremos da derivação deste último para, em seguida, mostrar como obter o *Leapfrog*. A derivação do método de Verlet parte diretamente da expansão em série de Taylor da coordenada  $\alpha$  do vetor posição,

$$r_{\alpha}(t + \Delta t) = r_{\alpha}(t) + \Delta t \dot{r}_{\alpha}(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \ddot{r}_{\alpha}(t) + O(\Delta t^3) \quad (2.52)$$

onde  $\dot{r}_{\alpha}(t)$  e  $\ddot{r}_{\alpha}(t)$  são as componentes  $\alpha$  da velocidade e da aceleração respectivamente. Note que apesar de  $\ddot{r}_{\alpha}(t)$  ter sido expressa como uma função de  $t$ , ela é na verdade uma função conhecida - via lei de força - das coordenadas.

Se adicionarmos a expansão correspondente a  $r_{\alpha}(t - \Delta t)$  à equação (2.52) e rearranjarmos os termos obtemos:

$$r_{\alpha}(t + \Delta t) = 2r_{\alpha}(t) - r_{\alpha}(t - \Delta t) + \Delta t^2 \ddot{r}_{\alpha}(t) + O(\Delta t^4). \quad (2.53)$$



O erro introduzido ao truncarmos a expansão é de ordem  $O(\Delta t^4)$ , pois os termos  $\Delta t^3$  se cancelam. Para obter a velocidade, Verlet utilizou um estimador central de primeira ordem [24]

$$v_{\alpha}(t) = \dot{r}_{\alpha}(t) = \frac{[r_{\alpha}(t + \Delta t) - r_{\alpha}(t - \Delta t)]}{2\Delta t} + O(\Delta t^2). \quad (2.54)$$

O método de *Leapfrog* é agora fácil de se obter. Vamos reescrever a equação (2.52) como

$$r_{\alpha}(t + \Delta t) = r_{\alpha}(t) + \Delta t \left[ \dot{r}_{\alpha}(t) + \frac{\Delta t}{2} \ddot{r}_{\alpha}(t) \right] + O(\Delta t^3). \quad (2.55)$$

O termo multiplicando  $\Delta t$  pode ser identificado como  $\dot{r}_{\alpha}(t + \Delta t/2)$ , e subtraindo a expansão de  $\dot{r}_{\alpha}(t - \Delta t/2)$  obtemos, para a velocidade,

$$\dot{r}_{\alpha}(t + \Delta t/2) = \dot{r}_{\alpha}(t - \Delta t/2) + \Delta t \ddot{r}_{\alpha}(t) \quad (2.56)$$

e para a posição,

$$r_{\alpha}(t + \Delta t) = r_{\alpha}(t) + \Delta t \dot{r}_{\alpha}(t + \Delta t/2). \quad (2.57)$$

O fato de as posições e as velocidades serem calculadas em tempos diferentes não representa um problema; se uma estimativa para  $\dot{r}_{\alpha}(t)$  for necessária, há uma conexão simples que pode ser expressa através de uma das duas maneiras seguintes,

$$\dot{r}_{\alpha}(t) = \dot{r}_{\alpha}(t \pm \Delta t/2) \mp \frac{\Delta t}{2} \ddot{r}_{\alpha}(t). \quad (2.58)$$

As condições iniciais podem ser arranjadas de forma semelhante. Embora haja um imprecisão menor na descrição do estado inicial, a distinção entre  $\dot{r}_{\alpha}(0)$  e  $\dot{r}_{\alpha}(\Delta t/2)$  é frequentemente ignorada.

Este método pode ser implementado utilizando uma sequência em dois passos, que evita termos as posições e velocidades em dois tempos diferentes,

$$\dot{r}_{\alpha}(t + \Delta t/2) = \dot{r}_{\alpha}(t) + \frac{\Delta t}{2} \ddot{r}_{\alpha}(t) \quad (2.59)$$

$$r_{\alpha}(t + \Delta t) = r_{\alpha}(t) + \Delta t \dot{r}_{\alpha}(t + \Delta t/2). \quad (2.60)$$

E, após o cálculo das forças que correspondem às novas posições, podemos determinar a evolução

da velocidade ao longo da segunda metade do passo de tempo

$$\dot{r}_\alpha(t + \Delta t) = \dot{r}_\alpha(t + \Delta t/2) + \frac{\Delta t}{2} \ddot{r}_\alpha(t + \Delta t), \quad (2.61)$$

onde a aceleração,  $\ddot{r}_\alpha(t + \Delta t)$ , tem  $t + \Delta t$  no argumento por ser calculada utilizando as posições já atualizadas.

Tendo em mente a forma de integração que empregamos em nossas simulações podemos descrever, qualitativamente, em que consiste um passo de Dinâmica Molecular.

- Leapfrog (parte 1); Equações (2.59) e (2.60).
- Aplicar as condições de fronteira.
- Calcule as forças.
- Leapfrog (parte 2); Equação (2.61)

Este esquema simula o sistema no ensemble microcanônico, pois a trajetória que ele gera no espaço de fase tem o vínculo de energia, volume e número de partículas fixos. Detalhes de como manter o volume fixo sem fazer com que as partículas interajam com as paredes da caixa serão dados no próximo capítulo.

Para compararmos as simulações de Monte Carlo com as de Dinâmica Molecular é necessário que façamos modificações no método simulacional, de modo a mantermos a temperatura fixa. Deste modo, relaxamos o vínculo de energia fixa.

À primeira vista, parece impossível realizarmos simulações de Dinâmica Molecular em outros ensembles que não o microcanônico. Existem, contudo, esquemas que tornam isso possível. Um deles é baseado na mistura de Dinâmica Molecular com alguns movimentos de Monte Carlo (Termostato de Andersen) [25] e outro é de origem totalmente dinâmica, sendo baseado em uma reformulação da Lagrangiana que descreve o sistema (Termostato de Nosé-Hoover) [26] [27]. Em nossas simulações utilizamos este último esquema, que descrevemos a seguir.

### 2.3.2 Dinâmica Molecular a Temperatura Constante

Vamos deixar claro o que queremos dizer por uma simulação a temperatura constante antes de discutirmos o esquema simulacional que a implementa. Do ponto de vista da mecânica estatística, não há ambiguidade: simplesmente impomos a temperatura constante acoplando o sistema a um reservatório térmico de capacidade grande o suficiente para que possamos desconsiderar a variação de temperatura sofrida devido ao fluxo de calor entre ele e o sistema de interesse. Nestas condições, a probabilidade de encontrar o sistema em um microestado de energia  $E$  é dada pela distribuição de Boltzmann e, para sistemas clássicos, a distribuição de velocidades (ou momentos) é dada pela distribuição de Maxwell-Boltzmann,

$$\mathcal{P}(\mathbf{p}) = \left( \frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \exp \left[ \frac{-\beta p^2}{2m} \right] \quad (2.62)$$

Em particular, podemos relacionar a temperatura com a energia cinética média por partícula utilizando o teorema de equipartição de energia:

$$k_B T = m \langle v_\alpha^2 \rangle, \quad (2.63)$$

onde  $m$  é a massa da partícula e  $v_\alpha$  é a  $\alpha$ -ésima componente da velocidade. Esta é a forma que utilizamos para calcular a temperatura nas simulações usando o ensemble microcanônico. Contudo, a condição de temperatura fixa não é equivalente à condição de energia cinética média por partícula constante. Se forçarmos a energia cinética a ser sempre igual a sua média, então a variância desaparece por construção.

Vamos considerar um sistema em equilíbrio térmico com um reservatório. A variância relativa na energia cinética de uma dada partícula está relacionada com o segundo e quarto momentos da distribuição de Maxwell-Boltzmann. Para o segundo momento,  $p^2 = \sum_\alpha p_\alpha^2$ , temos

$$\langle p^2 \rangle = \int d\mathbf{p} p^2 \mathcal{P}(p) = \frac{3m}{\beta} \quad (2.64)$$

e para o quarto,  $p^4 = (\sum_{\alpha} p_{\alpha}^2)^2$ , podemos escrever

$$\langle p^4 \rangle = \int d\mathbf{p} p^4 \mathcal{P}(\mathbf{p}) = 15 \left( \frac{m}{\beta} \right)^2. \quad (2.65)$$

A variância da energia cinética por partícula é

$$\frac{\sigma_{p^2}^2}{\langle p^2 \rangle^2} \equiv \frac{\langle p^4 \rangle - \langle p^2 \rangle^2}{\langle p^2 \rangle^2} = \frac{15 \left( \frac{m}{\beta} \right)^2 - \left( \frac{3m}{\beta} \right)^2}{\left( \frac{3m}{\beta} \right)^2} = \frac{2}{3}. \quad (2.66)$$

Se utilizarmos a energia cinética média por partícula para medir a temperatura instantânea veremos que, no ensemble canônico, a temperatura cinética ( $T_k$ ) flutua. Sua variância relativa é

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_{T_k}^2}{\langle T_k \rangle^2} &\equiv \frac{\langle T_k^2 \rangle - \langle T_k \rangle^2}{\langle T_k \rangle^2} \\ &= \frac{N \langle p^4 \rangle + N(N-1) \langle p^2 \rangle \langle p^2 \rangle - N^2 \langle p^2 \rangle^2}{N^2 \langle p^2 \rangle^2} \\ &= \frac{1}{N} \frac{\langle p^4 \rangle - \langle p^2 \rangle^2}{\langle p^2 \rangle^2} = \frac{2}{3N} \end{aligned} \quad (2.67)$$

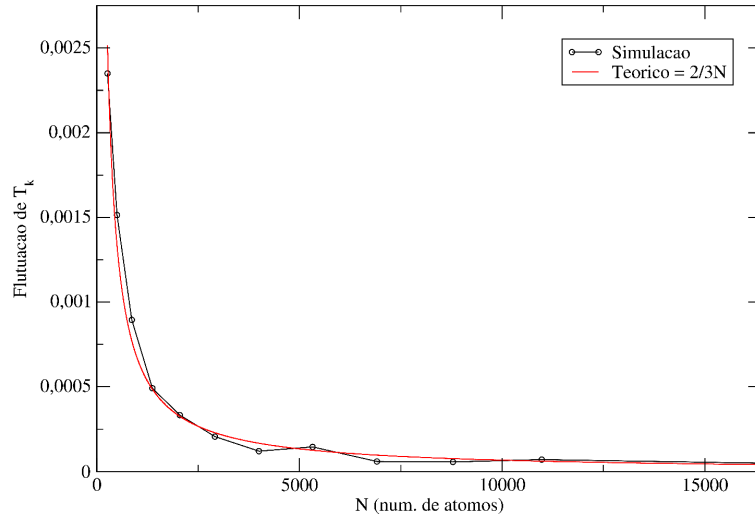


Figura 2.2: Dependência entre a flutuação da temperatura e o número de partículas. Apresentamos também os resultados obtidos através de nossas simulações para esta dependência.

Então, em simulações de sistemas finitos no ensemble canônico a temperatura cinética instantânea  $T_k$  flutua. Esta flutuação deve portanto sempre acontecer em sistemas finitos, qualquer

que seja o esquema a ser utilizado para realizar simulações no ensemble canônico.

### Termostato de Nosé-Hoover

O esquema de Nosé-Hoover (N-H) para simulações de ensemble canônico é baseado no uso de uma lagrangiana estendida; isto é, uma lagrangiana que contém coordenadas e velocidades artificiais.

A idéia é considerar um banho térmico como parte integrante do sistema, introduzindo uma variável artificial,  $\tilde{s}$ , associada a uma “massa” efetiva,  $Q > 0$ , e uma velocidade,  $\dot{\tilde{s}}$ . A magnitude de  $Q$  determina o acoplamento entre o reservatório e o sistema real e, portanto, influencia as flutuações de temperatura.

A variável artificial,  $\tilde{s}$ , desempenha o papel de um parâmetro de escalonamento de tempo; mais precisamente, a escala de tempo do sistema estendido (banho térmico + reservatório) é estendida por um fator  $\tilde{s}$ ,

$$\tilde{\Delta t} = \tilde{s} \Delta t. \quad (2.68)$$

As coordenadas atômicas são as mesmas em ambos os sistemas. Isto nos leva a

$$\tilde{\mathbf{r}} = \mathbf{r}, \quad \dot{\tilde{\mathbf{r}}} = \tilde{s}^{-1} \dot{\mathbf{r}}, \quad \tilde{s} = s \quad \text{e} \quad \dot{\tilde{s}} = \tilde{s}^{-1} \dot{s} \quad (2.69)$$

A lagrangeana do sistema estendido, introduzida por Nosé [18] para construir a dinâmica molecular clássica de um sistema de  $N$  corpos, foi:

$$\mathcal{L}_{\text{Nosé}} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \tilde{s}^2 \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i^2 - U(\tilde{\mathbf{r}}) + \frac{1}{2} Q \dot{\tilde{s}}^2 - \frac{L}{\beta} \ln \tilde{s}, \quad (2.70)$$

onde  $L$  é um parâmetro que controla o tipo de amostragem que o algoritmo efetua no ensemble canônico e  $\beta = 1/k_B T$ . Os dois primeiros termos da lagrangeana são a energia cinética e o negativo da energia potencial do sistema real. Os dois termos adicionais são a energia cinética e potencial relacionadas a  $\tilde{s}$ . A energia potencial associada a  $\tilde{s}$  é escolhida de maneira a garantir que o algoritmo reproduza o ensemble canônico, onde  $L = N_{GL}$  (número de graus de liberdade) para uma amostragem em tempo real (formalismo de Nosé-Hoover) e  $L = 3N_{GL} + 1$  para uma

amostragem em tempo virtual (formalismo de Nosé). No apêndice A detalharemos ambos.

Com a lagrangiana dada pela equação (2.70) podemos obter as equações de movimento

$$\ddot{\tilde{\mathbf{r}}}_i = \frac{\tilde{\mathbf{F}}_i}{\tilde{s}^2 m_i} - \frac{2\dot{\tilde{s}}\dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i}{\tilde{s}} \quad (2.71)$$

$$\dot{\tilde{s}} = \frac{1}{Q\tilde{s}} \left( \sum_{i=1}^N m_i \tilde{s}^2 \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i^2 - \frac{L}{\beta} \right). \quad (2.72)$$

Estas equações reproduzem um ensemble microcanônico do sistema estendido  $(\tilde{r}, \tilde{p}, \tilde{t})$ . Contudo, a energia do sistema real não é constante. Conforme  $\tilde{s}$  flutua, há transferência de calor entre o sistema e o reservatório, que regula a temperatura do sistema. No apêndice A, mostramos que estas equações de movimento reproduzem um ensemble canônico no sistema real.

As equações de movimento de Nosé apresentam uma evolução temporal para  $\tilde{s}$  dada por uma equação diferencial de segunda ordem, fazendo com que a troca de calor entre o sistema e o reservatório ocorra de maneira oscilatória, levando assim a flutuações de temperatura praticamente periódicas.

A escala de tempo estendida das equações de Nosé fazem com que a amostragem da trajetória do sistema seja feita em intervalos de tempo diferentes. Isto torna um tanto impraticável a investigação de propriedades dinâmicas do sistema. Contudo, como mostrado por Hoover [27], as equações de movimento de Nosé podem ser modificadas de forma a permitirem uma amostragem para intervalos de tempo iguais, reformulando-as de modo a expressá-las com as variáveis reais do sistema. Obtemos esta reformulação fazendo:

$$s = \tilde{s}, \quad \dot{s} = \tilde{s}\dot{\tilde{s}}, \quad \ddot{s} = \tilde{s}^2\ddot{\tilde{s}} + \tilde{s}\dot{\tilde{s}}^2, \quad \mathbf{r} = \tilde{\mathbf{r}}, \quad \dot{\mathbf{r}} = \tilde{\mathbf{r}}\dot{\tilde{s}} \quad \text{e} \quad \ddot{\mathbf{r}} = \tilde{s}^2\ddot{\tilde{\mathbf{r}}} + \tilde{\mathbf{r}}\dot{\tilde{s}}^2 \quad (2.73)$$

e substituindo

$$\frac{\dot{s}}{s} \equiv \gamma. \quad (2.74)$$

Assim, as equações de movimento (2.71) e (2.72) podem, respectivamente, ser reescritas como

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \gamma\dot{\mathbf{r}} \quad (2.75)$$

e

$$\dot{\gamma} = \frac{L}{\beta Q} \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right), \quad (2.76)$$

onde  $T_0$  é a temperatura do banho térmico e  $T$  a temperatura cinética do sistema real.

Da equação (2.75), podemos ver que  $\gamma$  faz o papel de um coeficiente de arrasto, e, pela equação (2.76), vemos que este coeficiente varia no tempo. Assim, podemos ter uma noção mais clara da origem da flutuação de temperatura.

Devemos ter cuidado com a escolha da massa fictícia  $Q$ , pois ela determina o acoplamento entre os dois sistemas (sistema real + reservatório térmico). Um valor de  $Q$  muito grande faz com que o acoplamento seja fraco (o termostato de Nosé-Hoover com  $Q \rightarrow \infty$  gera o ensemble microcanônico), fazendo com que o controle de temperatura também o seja. Já valores de  $Q$  muito pequenos provocam flutuações de alta frequência na temperatura, fazendo com que estas flutuações fiquem fora de ressonância com as flutuações de temperatura do sistema no ensemble canônico.

Podemos expressar a equação (2.76) de maneira mais intuitiva,

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\tau_T^2} \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right), \quad (2.77)$$

onde

$$\tau_T^2 = \frac{Lk_B T_0}{Q} \quad (2.78)$$

é uma constante de tempo especificada pelo número de graus de liberdade, pela temperatura do reservatório e pela “massa” efetiva do reservatório.

Agora vamos mostrar como implementar o termostato de Nosé-Hoover para o algoritmo de integração de *Leapfrog*.

## Implementação

Os passos do algoritmo de Dinâmica Molecular no ensemble canônico são os mesmos expostos anteriormente, a única mudança é na integração das equações de movimento. A

integração é feita da seguinte maneira [28]:

$$\begin{aligned}
\gamma(t + \Delta t/2) &= \gamma(t - \Delta t/2) + \frac{\Delta t}{\tau_T^2} \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right) \\
\gamma(t) &= \frac{1}{2} [\gamma(t - \Delta t/2) + \gamma(t + \Delta t/2)] \\
v_i(t + \Delta t/2) &= v_i(t - \Delta t/2) + \Delta t \left[ \frac{F_i(t)}{m_i} - \gamma(t)v_i(t) \right] \\
v_i(t) &= \frac{1}{2} [v_i(t - \Delta t/2) + v_i(t + \Delta t/2)] \\
r_i(t + \Delta t) &= r_i(t) + \Delta t v_i(t + \Delta t/2)
\end{aligned} \tag{2.79}$$

Uma vez que  $v_i(t)$  é necessário para calcular tanto a temperatura cinética  $T$  como ele próprio, o algoritmo requer algumas iterações para obter auto-consistência. Então, a integração das equações de movimento segue os seguintes passos:

1. Com um conjunto inicial de posições e velocidades  $\{\mathbf{r}(0), \mathbf{v}(0)\}$ , integre  $\gamma$  ao longo de meio passo de tempo com

$$\gamma(t + \Delta t/2) = \gamma(t - \Delta t/2) + \frac{\Delta t}{\tau_T^2} \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right),$$

onde para  $\gamma(t - \Delta t/2)$  em  $t = 0$  escolhemos um valor arbitrário ( $\gamma = 0.1$ , por exemplo).

2. Subtraia das forças  $F_i(0)$  a força de arrasto, utilizando  $\gamma(t - \Delta t/2)$  para seu cálculo, e obtenha assim a aceleração na metade do passo,

$$\ddot{r}_i(t + \Delta t/2) = \ddot{r}_i(t) - \gamma(t - \Delta t/2)v_i(t).$$

3. Com estes valores das acelerações, integre por meio passo de tempo e atualize as velocidades depois de  $\Delta t/2$ ,

$$v_i(t + \Delta t/2) = v_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \ddot{r}_i(t + \Delta t/2).$$

4. Ande um passo completo nas posições,

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v_i(t + \Delta t/2). \tag{2.80}$$



5. Com estas novas velocidades calcule a temperatura instantânea, e, com as novas posições, calcule as forças:

$$T(t) = \frac{1}{Lk_B} \sum_i m_i v_i^2(t)$$

e

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial \mathcal{U}(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (2.81)$$

### 2.3.3 Propriedades Termodinâmicas obtidas de uma simulação de Dinâmica Molecular

Seja  $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  uma função de estado das  $6N$  coordenadas do espaço de fase. Dadas as coordenadas e os momentos dos átomos em um instante de tempo, seus valores em qualquer tempo posterior (ou anterior) podem ser obtidos através da solução das equações de movimento de Newton, isto é, um conjunto de  $3N$  equações diferenciais de segunda ordem acopladas, que, na ausência de um campo externo, tem a forma

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} = -\nabla \mathcal{U}(\mathbf{r}), \quad (2.82)$$

onde  $\mathbf{F}_i$  é a força resultante sobre a partícula  $i$ . Então, é natural pensar que a média de  $A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ ,  $\langle A \rangle$ , seja uma média temporal. Ou seja, uma média temporal sobre o histórico dinâmico do sistema, isto é,

$$\langle A \rangle_t = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A[\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)] dt. \quad (2.83)$$

Deste modo, as grandezas termodinâmicas são calculadas através de médias temporais sobre os valores obtidos durante a simulação.

#### Energia Interna

Como vimos na seção (2.2.2), a energia interna é dada por

$$\langle E \rangle = \frac{3Nk_B T}{2} + \langle U \rangle.$$

Contudo, as médias  $\langle E \rangle$  e  $\langle U \rangle$  não são calculadas como na equação (2.2), mas sim conforme a equação (2.83). Além disso, a temperatura não é constante no mesmo sentido do formalismo de Monte Carlo, conforme vimos na seção anterior. Sendo assim, a energia interna em uma simulação de Dinâmica Molecular é calculada da forma:

$$\langle E \rangle_t = \frac{3Nk_B \langle T(t) \rangle_t}{2} + \langle U \rangle_t. \quad (2.84)$$

A temperatura do sistema é calculada através da média temporal da energia cinética (teorema de equipartição de energia). Se

$$T(t) = \frac{2}{3Nk_B} \mathcal{K}_N(t) = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i(t)|^2}{m_i} \quad (2.85)$$

então,

$$T \equiv \langle T(t) \rangle_t = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau T(t) dt. \quad (2.86)$$

### Pressão

Para calcular a pressão faremos uso das equações (2.83) e (2.86) e mostraremos que a equação de estado mecânica, e portanto a pressão, está relacionada com a média temporal da função virial de Clausius. A função virial é definida como

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i. \quad (2.87)$$

Das equações (2.85) e (2.86), juntamente com uma integração por partes, vemos que

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{V} \rangle_t &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i(t) \cdot \mathbf{F}_i(t) dt \\ &= - \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \sum_{i=1}^N m_i |\dot{\mathbf{r}}_i(t)|^2 dt = -3Nk_B T \end{aligned} \quad (2.88)$$

ou

$$\langle \mathcal{V} \rangle_t = -2 \langle \mathcal{K} \rangle_t, \quad (2.89)$$

que é o teorema do virial da mecânica clássica. Podemos separar a função do virial em duas partes: a primeira,  $\mathcal{V}_{int}$ , vem da interação entre as partículas; a outra,  $\mathcal{V}_{ext}$ , vem da interação das

partículas com as paredes, e é relacionada de maneira simples com a pressão. A força realizada por um elemento de área  $d\mathbf{S}$  localizado em  $\mathbf{r}$  é dada por  $-P\hat{n} \cdot d\mathbf{S}$ , onde  $\hat{n}$  é o vetor normal à superfície e aponta para fora da caixa. Assim, a contribuição da parte externa da função do virial é  $-P\mathbf{r} \cdot \hat{n}dS$ . Integrando sobre toda a superfície, encontramos

$$\langle \mathcal{V}_{ext} \rangle = -P \int \cdot \hat{n} dS = -P \int \nabla \cdot \mathbf{r} dV = -3PV. \quad (2.90)$$

Utilizando a equação (2.89), obtemos:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{V} \rangle_t &= \langle \mathcal{V}_{ext} \rangle + \langle \mathcal{V}_{int} \rangle_t = -2 \langle \mathcal{K} \rangle_t \\ &= -3PV + \langle \mathcal{V}_{int} \rangle_t = -3Nk_B T \\ PV &= Nk_B T + \langle \mathcal{V}_{int} \rangle_t \\ &= Nk_B T - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \nabla_i \mathcal{U}[\mathbf{r}(t)] \right\rangle_t \end{aligned} \quad (2.91)$$

ou

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 - \frac{\beta}{3N} \left\langle \sum_i \mathbf{r}_i(t) \cdot \nabla_i \mathcal{U}[\mathbf{r}(t)] \right\rangle_t. \quad (2.92)$$

## 2.4 Propriedades Estruturais

Assim como as propriedades termodinâmicas do sistema são propriedades de equilíbrio do sistema, algumas propriedades estruturais também o são. Estas propriedades nos dão uma idéia a respeito da estrutura organizacional que o sistema assume para um dado estado, caracterizado por  $(\rho, T)$ , e, deste modo, nos permite identificar em que fase (fluida ou sólida) o sistema se encontra. Nós mencionaremos aqui três quantidades que podem ser utilizadas para distinguir o comportamento fluido do sólido.

### 2.4.1 Função de Distribuição Radial

O estado fluido é caracterizado pela inexistência de estrutura permanente. Para capturar esta propriedade, definimos uma função  $g(\mathbf{r})$  que caracteriza a organização medida esféricamente

em torno de um dado átomo. Podemos escrevê-la da seguinte maneira:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{\rho N} \left\langle \sum_i^{N_m} \sum_{j \neq i}^{N_m} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle. \quad (2.93)$$

Para substâncias uniformes e homogêneas, o arranjo estrutural depende apenas da distância  $r$  entre os átomos e é independente da orientação do vetor de separação  $\mathbf{r}$ . Como a distância  $r_{ij}$  é invariante perante a troca de  $i$  por  $j$ , somente  $\frac{1}{2}N(N-1)$  são únicas e a distância  $r$  independe da orientação de  $\mathbf{r}$ . Então a equação (2.93) pode ser reescrita como:

$$g(r) = \frac{2}{\rho N} \left\langle \sum_i^{N_m} \sum_{j < i}^{N_m} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle. \quad (2.94)$$

Normalizando a equação (2.94) (integrando sobre todas as possíveis distâncias entre  $i$  e  $j$ ) ficamos com a seguinte condição de renormalização para  $g(r)$ :

$$\int g(r) d\mathbf{r} = \frac{N-1}{\rho} \approx \frac{N}{\rho}. \quad (2.95)$$

Agora podemos interpretar  $g(\mathbf{r})$  probabilisticamente:

$$\frac{\rho}{N-1} g(r) V(r, \Delta r) \quad (2.96)$$

é a probabilidade de que um centro atômico esteja em uma casca esférica de raio  $r$  e espessura  $\Delta r$  centrada em algum outro átomo, onde  $V(r, \Delta r) \equiv \Delta \mathbf{r}$  é o volume desta casca esférica. A função de distribuição radial (FDR) mostra como a presença de um átomo influencia, em média (temporal ou configuracional), as posições dos átomos vizinhos.

Para obter uma expressão para  $g(\mathbf{r})$  que possamos calcular à partir dos dados da simulação, somamos a equação (2.94) usando um  $\Delta r$  pequeno mas finito,

$$\sum_{\Delta r} g(r) V(r, \Delta r) = \frac{2}{\rho N} \sum_{\Delta r} \left\langle \sum_i^{N_m} \sum_{j < i}^{N_m} \delta(r - r_{ij}) \Delta \mathbf{r} \right\rangle. \quad (2.97)$$

A soma dupla na equação (2.97) representa uma operação de contagem,

$$\sum_i^{N_m} \sum_{j < i}^{N_m} \delta(r - r_{ij}) \Delta \mathbf{r} = N(r, \Delta r) \quad (2.98)$$

onde  $N(r, \Delta r)$  é o número de átomos encontrados em uma casca esférica de raio  $r$  e espessura

$\Delta r$ . A equação que resulta da substituição da equação (2.98) na (2.97) tem que ser satisfeita termo a termo (para cada casca). Então, teremos a seguinte expressão para  $g(r)$ :

$$g(r) = \frac{\langle N(r, \Delta r) \rangle}{\frac{1}{2}N\rho V(r, \Delta r)}. \quad (2.99)$$

Escrevendo a média sobre um total de  $M$  passos, de forma explícita, teremos,

$$g(r) = \frac{\sum_{k=1}^M N_k(r, \Delta r)}{M(\frac{1}{2}N)\rho V(r, \Delta r)} \quad (2.100)$$

A FDR depende da densidade e da temperatura, e portanto, nas nossas simulações,  $g(r)$  serve como um identificador da natureza da fase assumida pelo sistema que estamos simulando. Para átomos congelados em uma rede cristalina regular, por exemplo,  $g(r)$  assume a forma de uma sequência de picos, conforme podemos ver na figura (2.3).

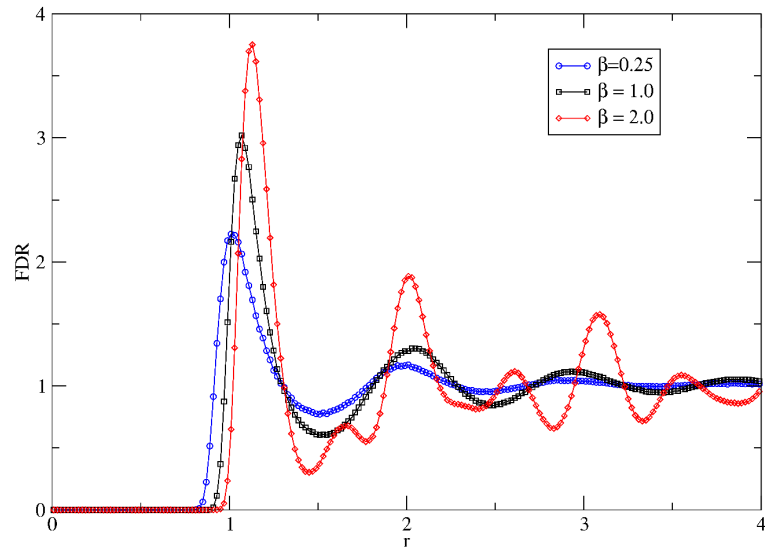


Figura 2.3: FDR obtida à partir de simulações de DM para o fluido de L-J com densidade  $\rho = 0.88$  e temperaturas  $T = 4.0$ ,  $T = 1.0$  e  $T = 0.5$ , ambas grandezas adimensionalizadas. Podemos ver três comportamentos diferentes para as três curvas para  $\beta = 2.0$  ou  $T = 0.5$  (losangos) temos a persistencia de picos, caracterizando a fase sólida, para  $\beta = 1.0$  ou  $T = 1.0$  (quadrados) vemos que apesar de apresentar alguma persistencia de picos, estes decaem mais rapidamente, caracterizando uma fase líquida e por fim, para  $\beta = 0.25$  ou  $T = 4.0$  (circunferências) a persistência de picos cai ainda mais rapidamente.

## 2.4.2 Ordem Translacional

A FDR provê uma idéia sobre a estrutura local, mas fornece pouca informação sobre quanto a ordem cristalina persiste. A presença de picos agudos e a presença dos mesmos em outras posições dá uma idéia de que rede está sendo observada (a FDR pode ser obtida experimentalmente através de difração de raios X). Contudo, a estrutura é melhor observada quando há a presença de uma ordem cristalina estabelecida.

Para monitorar a dissolução de uma rede FCC com  $N$  átomos, Verlet introduziu um parâmetro de ordem translacional  $\lambda$ , que é definido como:

$$\lambda = \frac{1}{3}[\lambda_x + \lambda_y + \lambda_z] \quad (2.101)$$

onde

$$\lambda_x = \frac{1}{N_m} \sum_i^{N_m} \cos\left(\frac{4\pi x_i}{a}\right) \quad (2.102)$$

e  $a$ , é o parâmetro de rede.

Podemos entender este parâmetro de uma outra forma se olharmos para a densidade local no ponto  $\mathbf{r}$ , que pode ser expressa como uma soma sobre átomos,

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j). \quad (2.103)$$

Tomando sua transformada de Fourier,

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{1}{N_m} \sum_{j=1}^{N_m} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j}, \quad (2.104)$$

onde  $\mathbf{k}$  deve ser escolhido como sendo um vetor da rede recíproca do estado ordenado. Para uma FCC,  $\mathbf{k}$  pode ser escolhido como

$$\mathbf{k} = \frac{4\pi}{a}(1, -1, 1). \quad (2.105)$$

Assim, se o sistema estiver completamente ordenado, tanto  $\lambda$  quanto  $|\rho(\mathbf{k})|$  serão iguais a um. Podemos interpretar  $\lambda = 1$  como sendo o caso em que as posições dos átomos são múltiplos inteiros de  $\frac{a}{2}$ , e  $|\rho(\mathbf{k})| = 1$  como sendo o caso em que os vetores posição dos átomos

estão apontando em uma direção ortogonal à direção do vetor da rede recíproca.

Em fases desordenadas, tanto  $\lambda$  quanto  $|\rho(\mathbf{k})|$  apresentam flutuações de ordem  $O(N^{-1/2})$ . Então, conforme a rede se “dissolve”, o parâmetro de ordem translacional tende a zero, como mostra a figura 2.4.

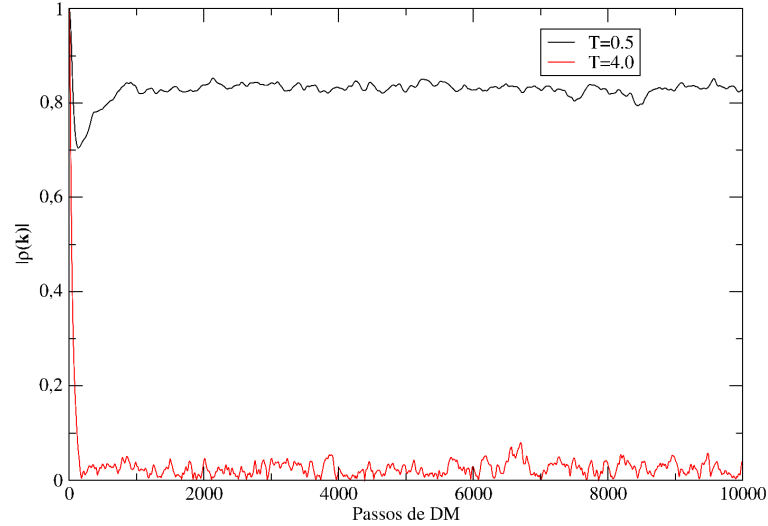


Figura 2.4: Evolução do parâmetro de ordem em uma simulação de DM com  $\rho = 0.88$ . Podemos ver que para  $T = 0.5$  a ordem persiste, enquanto que para  $T = 4.0$  a ordem desaparece e o parâmetro de ordem vai a zero.

### 2.4.3 Deslocamento Quadrático Médio

O deslocamento quadrático médio (DQM) apresenta-se como mais um indicador da natureza estrutural do sistema, e é definido como

$$\langle \Delta r^2 \rangle = \frac{1}{NM} \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N [r_i(t_k) - r_i(0)]^2, \quad (2.106)$$

com  $r_i(0)$  sendo a posição inicial,  $r_i(t_k)$  a posição correspondente ao tempo  $t_k$  (a  $k$ -ésima amostra) e  $M$  o número total de amostras.

Como a DQM não é uma propriedade de equilíbrio do sistema [31], devemos ter cuidado ao compararmos os resultados das simulações de DM e MC, pois os passos de MC não correspondem ao tempo real, em contraste com os passos de DM.

Na fase fluida, devemos esperar que, conforme a dinâmica evolui, as posições dos átomos se

afastem de suas posições iniciais. Enquanto isso, na fase sólida, devemos esperar a persistência da ordem cristalina e, conseqüentemente, as posições dos átomos se mantêm, na média, as mesmas durante a evolução dinâmica do sistema. Podemos observar este comportamento na figura 2.5.

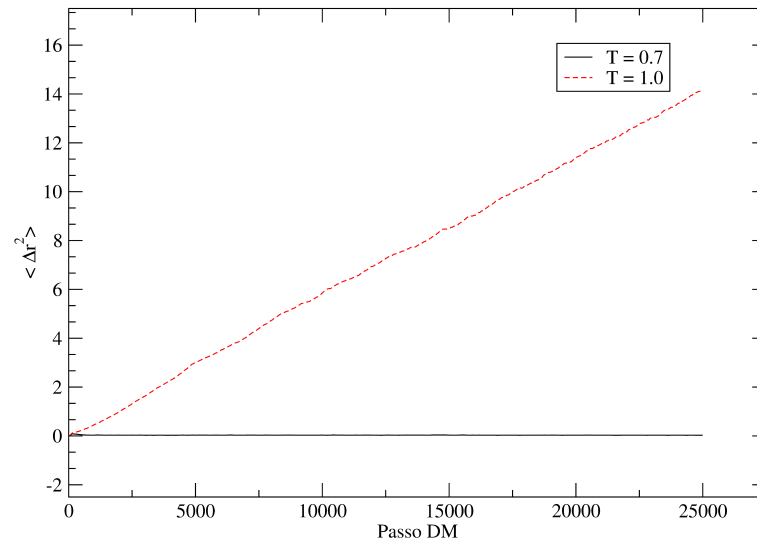


Figura 2.5: Comparação entre os  $\langle \Delta r^2 \rangle$ s da fase sólida e fluida.



## 3 *Sistema Composto por Um Tipo de Átomo*

### 3.1 Introdução

Neste capítulo abordaremos os detalhes simulacionais que devem ser levados em conta antes de realizarmos as simulações. Abordaremos também os resultados obtidos para propriedades termodinâmicas e estruturais.

Nas simulações de DM as equações de movimento (2.47) são integradas numericamente utilizando o algoritmo de Verlet para o termostato de Nosé-Hoover, com um passo de tempo  $\Delta t = 0.0025$ , o que corresponde a 5.5 fs para o argônio (ver tabela 3.1). Para simulações de MC o tempo real não tem significado, o tempo de simulação é dado em unidades de MC: um passo de MC corresponde a  $N$  tentativas de deslocamento das posições atômicas, onde empregamos o algoritmo de Metropolis para decidir se um deslocamento atômico é aceito ou não.

### 3.2 Implementação Simulacional

#### 3.2.1 Interação e Equações de Movimento

Como descrevemos no capítulo 1, o modelo de interação que utilizaremos em nossas simulações é o potencial de Lennard-Jones. Este é um modelo de interação entre pares com alcance infinito. Por este motivo, todos os pares de átomos contribuem para o cálculo da energia de interação, o que torna demoradas as simulações computacionais de sistemas constituídos por um grande número de átomos, além de dificultar a formalização do significado da extrapolação dos re-

sultados obtidos com sistemas finitos para o limite termodinâmico. Contudo, vimos na figura (1.2) que o módulo da energia de interação entre dois átomos decresce substancialmente com a distância. Por conta disto, iremos truncar a interação para distâncias maiores que um raio de corte, o qual chamaremos de  $r_c$ . Mais adiante discutiremos como realizar este procedimento.

Levando em conta que utilizaremos um potencial truncado, a interação entre os pares passa a não mais ser descrita pela equação (1.9) e sim por:

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] & , \quad r_{ij} < r_c \\ 0 & , \quad r_{ij} \geq r_c \end{cases} . \quad (3.1)$$

A força que o átomo  $j$  exerce no átomo  $i$  é portanto

$$\mathbf{F}_{ij} = -\nabla_{ij} U(r_{ij}) = \left( \frac{48\epsilon}{\sigma^2} \right) \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] \mathbf{r}_{ij}, \quad (3.2)$$

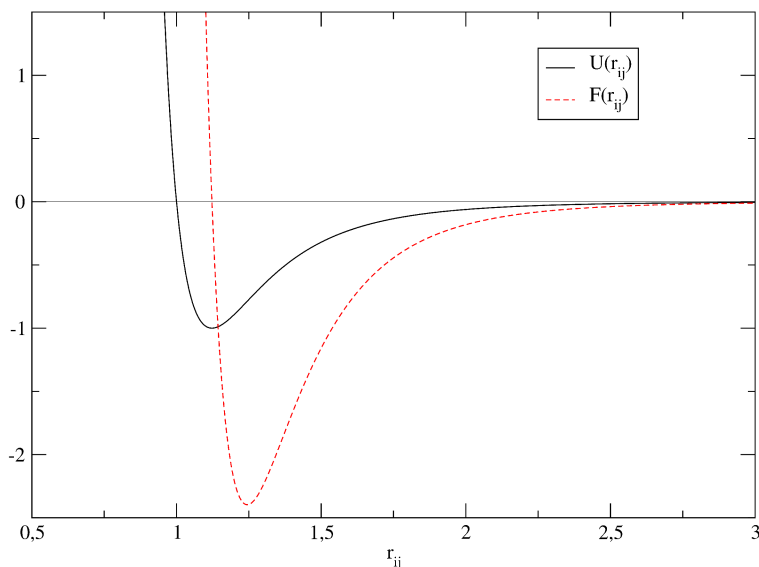


Figura 3.1: Neste gráfico vemos tanto a força quanto o potencial, ambos adimensionais.

se  $r_{ij} < r_c$ , sendo zero caso contrário. Na figura 3.1 mostramos o potencial e a força de interação entre pares em unidades adimensionais. O cálculo das forças é fundamental para a DM, mas não é necessário para a dinâmica de MC, onde só o cálculo da energia de interação é necessário. Contudo, tanto a DM quanto MC utilizam o virial para o cálculo da pressão (cf. capítulo 2) e, portanto, é fundamental em ambas as técnicas obtermos explicitamente a expressão da força entre pares.

Da segunda lei de Newton,

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i = \sum_{\substack{j=1, \\ i \neq j}}^N \mathbf{F}_{ij}. \quad (3.3)$$

Este é o conjunto de equações a ser integrado na DM. A terceira lei de Newton nos diz que  $\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji}$ , então cada par de átomos só precisa ser contado uma única vez.

O custo computacional do cálculo da energia e força de interação depende da quantidade de pares que podem ser formados num sistema de  $N$  átomos, que é  $\frac{1}{2}N(N-1)$ , se não soubermos de antemão quais destes pares  $i$  e  $j$  distam  $r_{ij} > r_c$ . Por outro lado, se esta informação for conhecida, o custo pode ser substancialmente reduzido, pois a energia de interação só será calculada para os pares  $i$  e  $j$  que distem  $r_{ij} < r_c$ . Este é o motivo que leva à construção das listas de vizinhos, que indicam, para cada átomo  $i$  do sistema, quais átomos  $j$  distam de  $i$  menos que o raio de corte. O ganho computacional obtido tem que ser balanceado contra o custo envolvido na produção destas listas de vizinhos. Uma discussão sobre este aspecto da estratégia computacional será apresentada no apêndice B.

### 3.2.2 Unidades Reduzidas

A resolução numérica e a interpretação física das soluções de equações diferenciais fica extremamente simplificada quando expressamos as quantidades nelas envolvidas de forma adimensional, pelos motivos que descreveremos a seguir. Dizemos que estas quantidades adimensionais estão expressas em *unidades reduzidas*. Os fatores usados nesta transformação devem ser os valores (ou unidades) naturais de cada uma das quantidades no sistema em estudo, determinados com base na análise dimensional, e dependem de parâmetros tais como as constantes de acoplamento e a massa de cada átomo.

A primeira das vantagens obtidas é trabalharmos com números próximos à unidade, ao invés dos valores extremamente pequenos envolvidos, por exemplo, com as escalas atômicas. A segunda vantagem é a simplificação das equações de movimento, já que alguns dos parâmetros que definem o modelo são absorvidos pelas unidades de forma natural. Uma das razões mais comuns de se utilizar tal sistema de unidades é a noção de “*scaling*”, ou seja, a ideia de que

um único modelo pode descrever toda uma classe de problemas e que, uma vez determinadas suas propriedades de interesse, podemos facilmente escalá-las para as unidades físicas de cada problema particular. Para isso, basta substituir os parâmetros de que dependem as unidades naturais do modelo pelos valores apropriados ao particular sistema em estudo.

Para sistemas com interação dada pelo potencial de L-J, o conjunto de unidades mais adequado é definido escolhendo  $\sigma$ ,  $m$  e  $\varepsilon$  para serem as unidades de comprimento, massa e energia, respectivamente, e então, fazer as seguintes substituições:

Comprimento:  $r \rightarrow r\sigma$

Energia:  $E \rightarrow \varepsilon E$

Tempo:  $t \rightarrow \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\varepsilon}}t$

Desta forma, teremos a equação de movimento em unidades reduzidas, dada por

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = 48 \sum_{j(\neq i)} \left( r_{ij}^{-14} - \frac{1}{2} r_{ij}^{-8} \right) \mathbf{r}_{ij}. \quad (3.4)$$

A energia interna configuracional e a energia cinética, por átomo, ficam

$$U = \frac{4}{N} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \left( r_{ij}^{-12} - r_{ij}^{-6} \right) \quad (3.5)$$

e

$$K = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i^2. \quad (3.6)$$

A unidade de temperatura é  $\varepsilon/k_B$ , e, como cada grau de liberdade translacional contribui com  $\frac{1}{2}k_B T$  para a energia cinética (teorema da equipartição de energia), a temperatura para um sistema d-dimensional é

$$T = \frac{1}{dN} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i^2. \quad (3.7)$$

A pressão é obtida com o uso do teorema do virial (cf. seções 2.2.2 e 2.3.3),

$$PV = NT + \frac{1}{d} \left\langle 48 \sum_{i < j} \left( r_{ij}^{-12} - \frac{1}{2} r_{ij}^{-6} \right) \right\rangle \quad (3.8)$$

para MC e

$$PV = \frac{1}{d} \left\langle \sum_i \mathbf{v}_i^2 + 48 \sum_{i<j} \left( r_{ij}^{-12} - \frac{1}{2} r_{ij}^{-6} \right) \right\rangle_t \quad (3.9)$$

para DM.

Para o argônio líquido, a relação entre este sistema de unidades e as unidades físicas reais está estabelecida na tabela 3.1.

Quantidade	Unidades Reduzidas	Unidades Reais
Temperatura	$T = 1$	$T = 119.8 \text{ K}$
Densidade	$\rho = 1$	$\rho = 1680 \text{ Kg/m}^3$
Tempo	$\Delta t = 0.005$	$\Delta t = 1.09 \times 10^{-14} \text{ s}$
Pressão	$P = 1$	$P = 41.9 \text{ MPa}$

Tabela 3.1: Tabela de tradução entre os sistemas de unidades reduzidas e as unidades reais para o Argônio.

Daqui por diante, todas as grandezas que expusermos serão expressas neste sistema de unidades.

### 3.2.3 Condições de Contorno

Sistemas finitos e infinitos são diferentes de muitas maneiras. A questão de que tamanho um sistema pequeno tem que ter para reproduzir fielmente o comportamento de um sistema infinito carece de resposta. As simulações que realizamos tratam o sistema em um volume definido (uma caixa cúbica, por exemplo). É comum considerarmos as paredes que definem a região de simulação como rígidas, contra as quais os átomos colidem ao tentar “escapar” da região.

Num sistema de tamanho macroscópico, apenas uma pequena fração dos átomos está próxima o suficiente da parede para perceber a sua presença. Como exemplo, podemos considerar um sistema tridimensional, com  $N = 10^{21}$  átomos na fase líquida. O número de átomos próximos a parede é da ordem de  $N^{2/3}$  [20], ou seja,  $10^{14}$  átomos (1 a cada  $10^7$ ). Porém, para os sistemas que simulamos,  $N$  é da ordem de 1000 átomos. Ou seja, a grosso modo, em torno de 500 átomos estão imediatamente adjacentes às paredes, deixando poucos átomos no interior.

Se não pudermos contornar este problema, a simulação irá falhar em capturar as pro-

priedades dos átomos no interior, e, conseqüentemente, as medidas irão refletir este fato. Se o objeto de estudo não for o comportamento dos átomos próximos às paredes reais, é melhor eliminarmos as paredes.

Podemos contruir um sistema que se mantenha coeso mas livre de paredes com o uso de condições de contorno periódicas, conforme mostrado esquematicamente na figura 3.2. O significado de introduzir estas condições de contorno é equivalente a considerar um conjunto infinito, que preenche todo o espaço, de cópias idênticas da região de simulação. Há duas conseqüências da periodicidade assim imposta. A primeira é que um átomo que abandona a região por uma das fronteiras retorna à mesma pela fronteira exatamente oposta. A segunda é que átomos que se encontrem a uma distância menor que  $r_c$  de uma fronteira interagem com átomos da cópia adjacente, ou, equivalentemente, com átomos próximos à fronteira oposta (efeito de preenchimento).

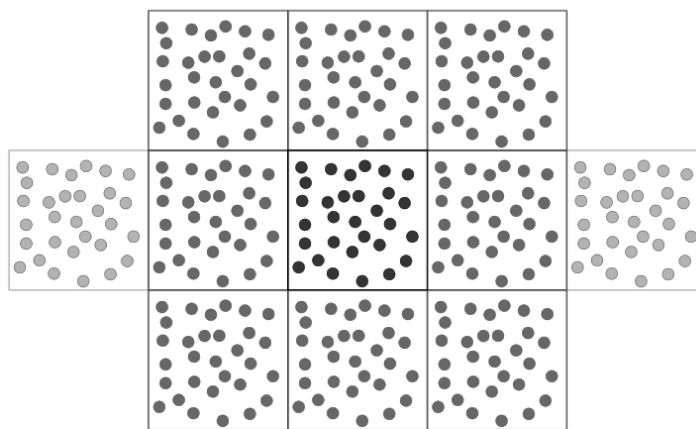


Figura 3.2: Esquema das condições de contorno periódicas em duas dimensões [20]

O efeito de preenchimento tem que ser levado em conta durante o cálculo das interações e, para a técnica de DM, na integração das equações de movimento. Após cada passo da dinâmica, temos que avaliar as coordenadas atômicas. Se algum átomo deixar a região de simulação, suas coordenadas tem que ser ajustadas de forma a trazê-lo de volta. Se, por exemplo, a coordenada  $x$  é definida de modo a pertencer ao intervalo entre  $-L_x/2$  e  $L_x/2$ , onde  $L_x$  é o tamanho da região na direção  $x$ , os testes a serem realizados são:

- se  $r_{ix} \geq L_x/2$ , faça  $r_{ix} = r_{ix} - L_x$ ;
- caso contrário, se  $r_{ix} < -L_x/2$ , faça  $r_{ix} = r_{ix} + L_x$ .

Os efeitos para o cálculo da interação aparecem na determinação das distâncias entre os pares de átomos e, nesse caso, os testes são:

- se  $r_{ijx} \geq L_x/2$ , faça  $r_{ijx} = r_{ijx} - L_x$ ;
- caso contrário, se  $r_{ijx} < -L_x/2$ , faça  $r_{ijx} = r_{ijx} + L_x$

### 3.2.4 Truncamento do Alcance das Interações

Devemos tomar cuidado ao truncar o alcance das interações. Para interações de curto alcance, o comportamento da molécula é governado pela interação com seus vizinhos à distâncias menores que  $r_c$ . Podemos fazer com que o erro devido ao truncamento da interação para distâncias maiores que  $r_c$  seja arbitrariamente pequeno aumentando o valor de  $r_c$ .

Para o caso em que utilizamos condições de contorno periódicas e  $r_c < L/2$ , temos que considerar a interação de uma partícula  $i$  com a uma partícula  $j$  qualquer que está na imagem periodicamente adjacente. Se o potencial não for rigorosamente nulo para distâncias maiores que  $r_c$ , o truncamento acarretará erros sistemáticos no cálculo das interações.

Como queremos avaliar propriedades do potencial completo (não truncado), lançamos mão de correções de longo alcance. Por isto, a equação (3.5) não está completa, visto que ela não leva em conta interações entre átomos separados por distâncias maiores que  $r_c$ . Sendo assim, temos que corrigir os resultados para  $\langle U \rangle$  adicionando uma estimativa para as contribuições de longo alcance.

A mecânica estatística clássica nos permite escrever a energia interna configuracional  $U$  como uma integral sobre o potencial de pares  $U(r)$  ponderada pela função de distribuição radial de pares  $g(r)$ .

$$\frac{U}{N} = 2\pi\rho \int_0^\infty U(r)g(r)r^2 dr. \quad (3.10)$$

Esta descrição é válida somente se a interação que descreve o sistema for descrita por um potencial aditivo por pares.

Podemos dividir a integral dada pela equação (3.10) na forma

$$\frac{U}{N} = 2\pi\rho \int_0^{r_c} U(r)g(r)r^2 dr + 2\pi\rho \int_{r_c}^{\infty} U(r)g(r)r^2 dr. \quad (3.11)$$

O primeiro elemento desta soma é calculado durante a simulação como  $\langle U \rangle / N$ . O segundo termo é a correção de longo alcance. Sendo assim, a expressão completa para a energia configuracional por partícula é

$$\frac{U}{N} = \frac{\langle U(r) \rangle}{N} + U_{LA}. \quad (3.12)$$

Na ausência de dados para  $g(r)$ , a correção de longo alcance é estimada por [24]

$$U_{LA} = 2\pi\rho \int_{r_c}^{\infty} U(r)r^2 dr, \quad (3.13)$$

para distâncias entre pares maiores que  $r_c$ . Ou seja, podemos supor que, para distâncias maiores que  $r_c$ , a substância é uniforme ( $g(r > r_c) = 1$ ).

Para o potencial de L-J, podemos integrar a equação (3.13) analiticamente, resultando em

$$U_{LA} = \frac{8\pi\rho}{3r_c^3} \left( \frac{1}{3r_c^6} - 1 \right). \quad (3.14)$$

Para a pressão, podemos proceder de maneira análoga ao que fizemos para a energia interna.

Desta forma,

$$P_{LA} = -\frac{2\pi\rho^2}{3} \int_{r_c}^{\infty} r \frac{dU(r)}{dr} g(r)r^2 dr. \quad (3.15)$$

Supondo, novamente,  $g(r) = 1$  e integrando a equação (3.15) para o potencial de L-J obtemos

$$P_{LA} = -\frac{16\pi\rho^2}{3r_c^3} \left( 1 - \frac{2}{3r_c^6} \right), \quad (3.16)$$

que é uma constante a ser adicionada ao resultado da simulação.

Para interações que possuem longo alcance, como a Coulombiana, as correções de longo alcance divergem. Em consequência disto, não podemos utilizar esta metodologia para a correção das interações e devemos levar em conta explicitamente as interações com todas as partículas



das imagens periódicas adjacentes. A metodologia para este tipo de interações é conhecida como somas de Ewald [18].

### 3.2.5 Condições Iniciais

Em nossas simulações determinamos o estado inicial atribuindo posições iniciais aos átomos. Estas posições são escolhidas de maneira a otimizar o número de passos necessário para que o sistema atinja o equilíbrio. Ou seja, sabendo-se que um sistema se condensa em uma determinada estrutura cristalina e o interesse é estudar as propriedades de equilíbrio deste sistema na fase sólida, é conveniente escolher posições iniciais condizentes com a estrutura cristalina assumida pelo sistema em questão. Como o potencial de L-J foi primeiramente utilizado para descrever o argônio [8], que é um gás nobre que se condensa numa estrutura FCC, é comum atribuir a posição inicial dos átomos de forma que estejam dispostos nesta estrutura. As posições não devem ser escolhidas aleatoriamente porque podem ocorrer situações em que pares de átomos estejam muito próximos, e conseqüentemente produzam uma repulsão que não corresponde a uma realidade física, o que pode causar uma falha numérica no algoritmo de integração das equações de movimento para DM.

Para as simulações de DM, o estado inicial não se caracteriza unicamente pelas posições, as velocidades iniciais de cada átomo também têm que ser estabelecidas. Com o mesmo intuito que tivemos ao atribuir as posições iniciais dos átomos, as velocidades iniciais também são atribuídas de modo a aproximarem-se da distribuição de equilíbrio de velocidades, que, no caso do ensemble canônico, é dada por uma distribuição de Maxwell-Boltzmann [14]. Portanto, inicializamos as velocidades sorteando-as aleatoriamente seguindo uma distribuição gaussiana.

Uma vez que não há a atuação de forças externas sobre o sistema, o momento linear total do sistema se conserva. Logo, ajustamos as velocidades iniciais de maneira a termos um momento linear total igual a zero. Este ajuste é feito pela seguinte transformação de variáveis:

$$\mathbf{v}_i(0) = \mathbf{v}_i(0) - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{v}_j(0). \quad (3.17)$$

Onde o segundo termo do lado direito desta equação representa a velocidade do centro de massa.

### 3.2.6 Fases da Simulação

Nossas simulações, para ambas as técnicas, consistem em duas fases. A primeira fase, que chamamos de fase de relaxação, consiste em deixarmos o sistema evoluir à partir das condições iniciais até alcançar um estado de equilíbrio. Esta fase é executada de forma diferente para DM e MC, embora possua passos comuns à ambas as técnicas.

Na DM, esta fase consiste basicamente da realização de três atividades. A primeira é usar o algoritmo de integração para gerar a trajetória no espaço de fase do sistema. A segunda é o acompanhamento das propriedades de interesse (energia interna, pressão e energia cinética, por exemplo). A última atividade é, ao final da relaxação, zerar os acumuladores das propriedades de interesse.

Em MC, a fase de relaxação consiste basicamente das mesmas atividades da DM, levando em conta que em MC não há a integração das equações de movimento e sim a implementação do algoritmo de Metropolis. Nesta fase, variamos a amplitude  $\delta r_{max}$  (descrita no capítulo 2) de maneira a obtermos a taxa de aceitação de estados desejada. Ao fim desta fase, determinamos a média dos valores de  $\delta r_{max}$  utilizados e adotamos este valor no restante da simulação.

Neste ponto nos deparamos com uma questão importante: a identificação do equilíbrio. Uma condição necessária e suficiente para garantir que um sistema termodinâmico isolado esteja em equilíbrio é que seu estado seja o de entropia máxima. No entanto, a entropia não depende de nenhuma variável dinâmica do sistema. Portanto, não é possível obtê-la à partir de nossas simulações. O procedimento que adotamos é estabelecer um conjunto de condições necessárias, mas não suficientes, para que possamos dizer que o sistema atingiu o equilíbrio. Estas condições são:

- O número de átomos  $N$  tem que ser constante.
- Cada componente cartesiana das velocidades deve satisfazer uma distribuição de Maxwell-

Boltzmann.

- As propriedades termodinâmicas do sistema devem flutuar em torno de uma média estável. Estas médias devem ser independentes de como o equilíbrio é atingido, ou seja, as mesmas médias devem ser reproduzidas para diferentes condições iniciais do sistema.
- As médias das propriedades termodinâmicas devem ser estáveis a pequenas perturbações. Se, por exemplo, perturbarmos o sistema fornecendo ou removendo uma pequena quantidade de calor, as propriedades termodinâmicas devem recuperar seus valores de equilíbrio.
- Se dividirmos o sistema em duas partes macroscópicas, as médias de cada propriedade termodinâmica intensiva devem ser as mesmas em cada uma das duas partes.

A segunda fase de nossas simulações, que chamamos de fase de produção, basicamente repete as atividades da fase de relaxação. A simulação continua com a geração das trajetórias no espaço de fase e acumulamos as propriedades de interesse em intervalos determinados de passos da dinâmica. De posse destes valores acumulados é que obtemos as médias finais das propriedades de interesse ao fim da fase de produção.

### 3.3 Propriedades Termodinâmicas

Antes de apresentarmos nossos resultados é importante salientar que eles foram obtidos através de um conjunto de simulações de um sistema constituído por 2048 átomos. Nestas simulações mantivemos a densidade fixa e variamos a temperatura de entrada. Esta é uma maneira rudimentar de simular processos de aquecimento e resfriamento.

Como ponto de partida de nossas análises apresentamos o resultado que obtivemos em nossas simulações, utilizando as técnicas de MC e DM, para o fator de compressibilidade, equação (2.92), como função de  $\beta = 1/T$ .

Cada ponto do resultado mostrado na figura 3.3 foi obtido a partir de configurações geradas pelas simulações de DM e MC. Para DM, foram realizados 40.000 passos temporais, sendo

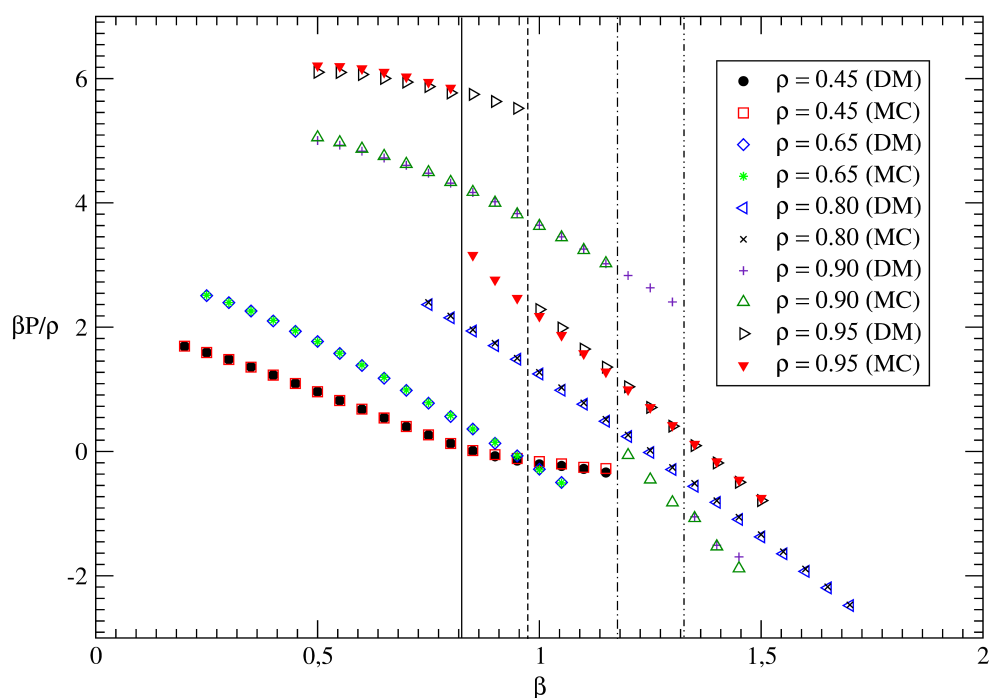


Figura 3.3: Fator de Compressibilidade como função de  $\beta$ . As densidades simuladas foram  $\rho = 0.45$ ,  $\rho = 0.65$ ,  $\rho = 0.80$ ,  $\rho = 0.90$  e  $\rho = 0.95$ . As linhas verticais indicam, para cada densidade, a temperatura onde ocorre descontinuidade na isócora.

20.000 de relaxação e 20.000 de produção, com médias temporais calculadas e acumuladas a cada 10 passos. Para MC, foram realizados 55.000 passos de MC, sendo 30.000 de relaxação e 25.000 de produção, com médias em ensembles calculadas a intervalos de 5 passos de MC. Este intervalo é tomado de modo a descorrelacionar configurações sucessivas, e assim fazer uma melhor amostragem do espaço de fase.

Um motivo pelo qual escolhemos apresentar primeiramente o resultado da figura 3.3 se dá pelo fato de ter sido abordado por L. Verlet [30], que o comparou a valores experimentais para o argônio, obtendo um bom acordo. Outro motivo é que este resultado nos dá uma visão geral sobre o comportamento do sistema que estamos estudando.

A figura 3.3 nos mostra regiões em que as isócoras  $\rho = 0.90$  e  $\rho = 0.95$  apresentam descontinuidades. Estas estão associadas a uma transição de fase descontínua [31]. Na figura 3.4 mostramos com mais detalhe a região onde esta transição ocorre.

Nas figuras 3.3 e 3.4 podemos observar o bom acordo qualitativo entre ambas as técnicas. Contudo, as descontinuidades ocorrem em temperaturas diferentes para ambas. Estas tempe-

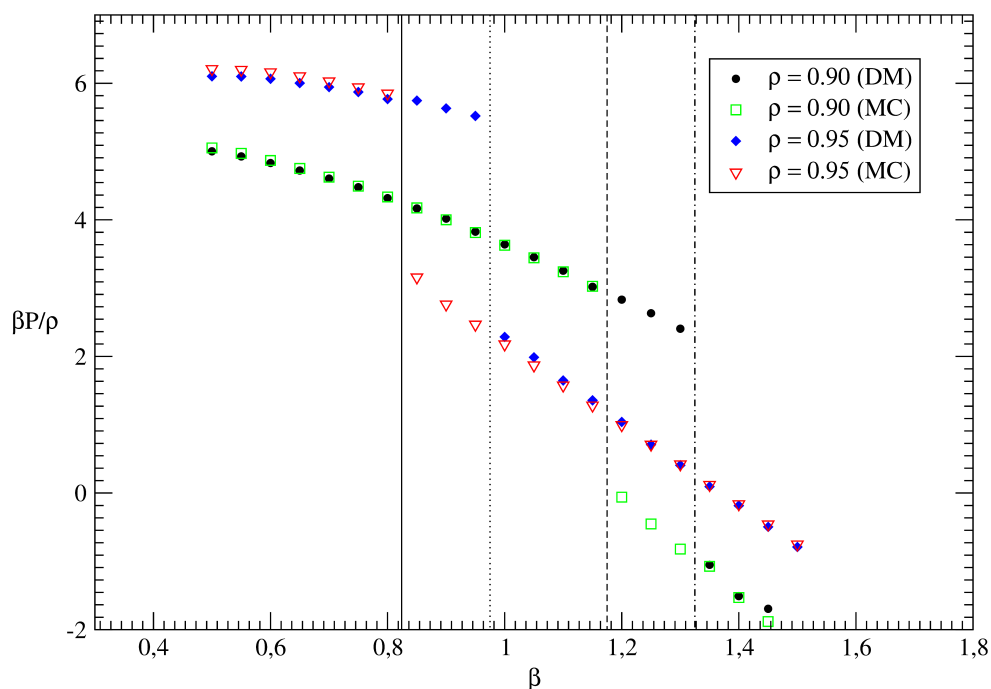


Figura 3.4: Fator de Compressibilidade como função de  $\beta$  para  $\rho = 0.90$  e  $\rho = 0.95$ . Mostramos apenas as isócoras que apresentam descontinuidade.

raturas, que denotaremos por  $T_F$  (temperatura de fusão), estão indicadas nas figuras por linhas verticais. O desacordo entre as temperaturas de transição pode ser atribuído a fortes correlações entre os movimentos atômicos, para temperaturas próximas a  $T_F$ . Estas correlações aumentam conforme as densidades aumentam [31] e podem ser atribuídas a manifestação de um tipo de histerese [32], pois ambas as técnicas evoluem de formas diferentes (uma determinística e outra estocasticamente).

As transições de fase descontínuas estão relacionadas com uma descontinuidade na derivada das funções de resposta termodinâmicas, como, por exemplo, o calor específico a volume constante

$$C_v = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_v. \quad (3.18)$$

Como

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T + \langle U \rangle, \quad (3.19)$$

podemos, através da energia interna configuracional, observar a manifestação desta descontinuidade, como exposto nos resultados da figura 3.5.

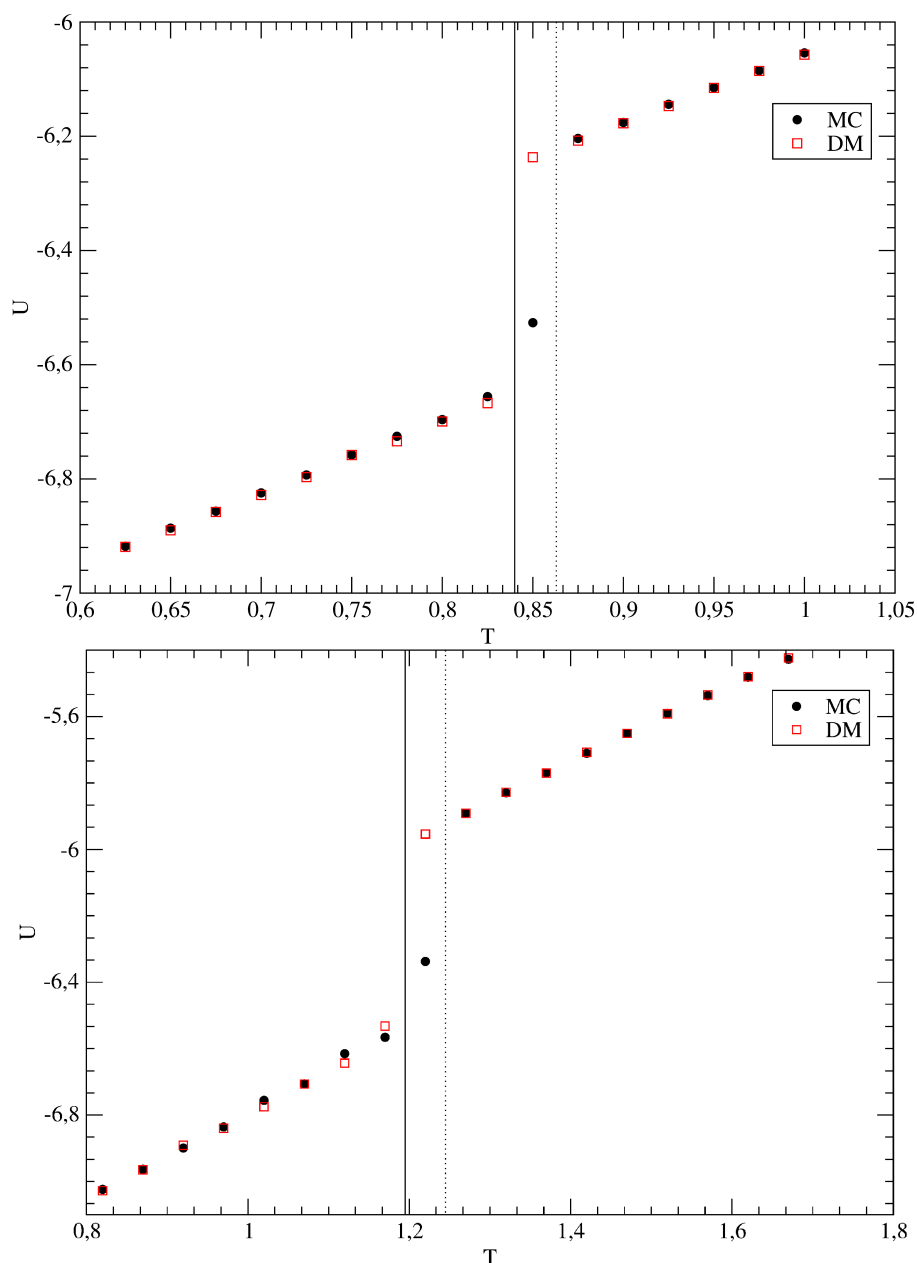


Figura 3.5: Energia interna configuracional como função da temperatura para  $\rho = 0.90$  (cima) e  $\rho = 0.95$  (baixo). As discontinuidades ocorrem para temperaturas diferentes em ambas as técnicas para as duas densidades.

Como realizamos nossas simulações a volume constante, a discontinuidade, que para sistemas fluidos se manifesta em  $\rho$  ou  $V$  [33], acaba manifestando-se na pressão, como podemos observar através dos resultados mostrados na figura 3.6.

Tendo em vista o desacordo quantitativo que discutimos anteriormente, buscamos investigar o que ocorre com  $U$  e  $P$  quando realizamos nossas simulações nas temperaturas em torno de  $T_F$  para  $\rho = 0.90$ . Para tal, realizamos nossas simulações de MC com uma fase de relaxação maior

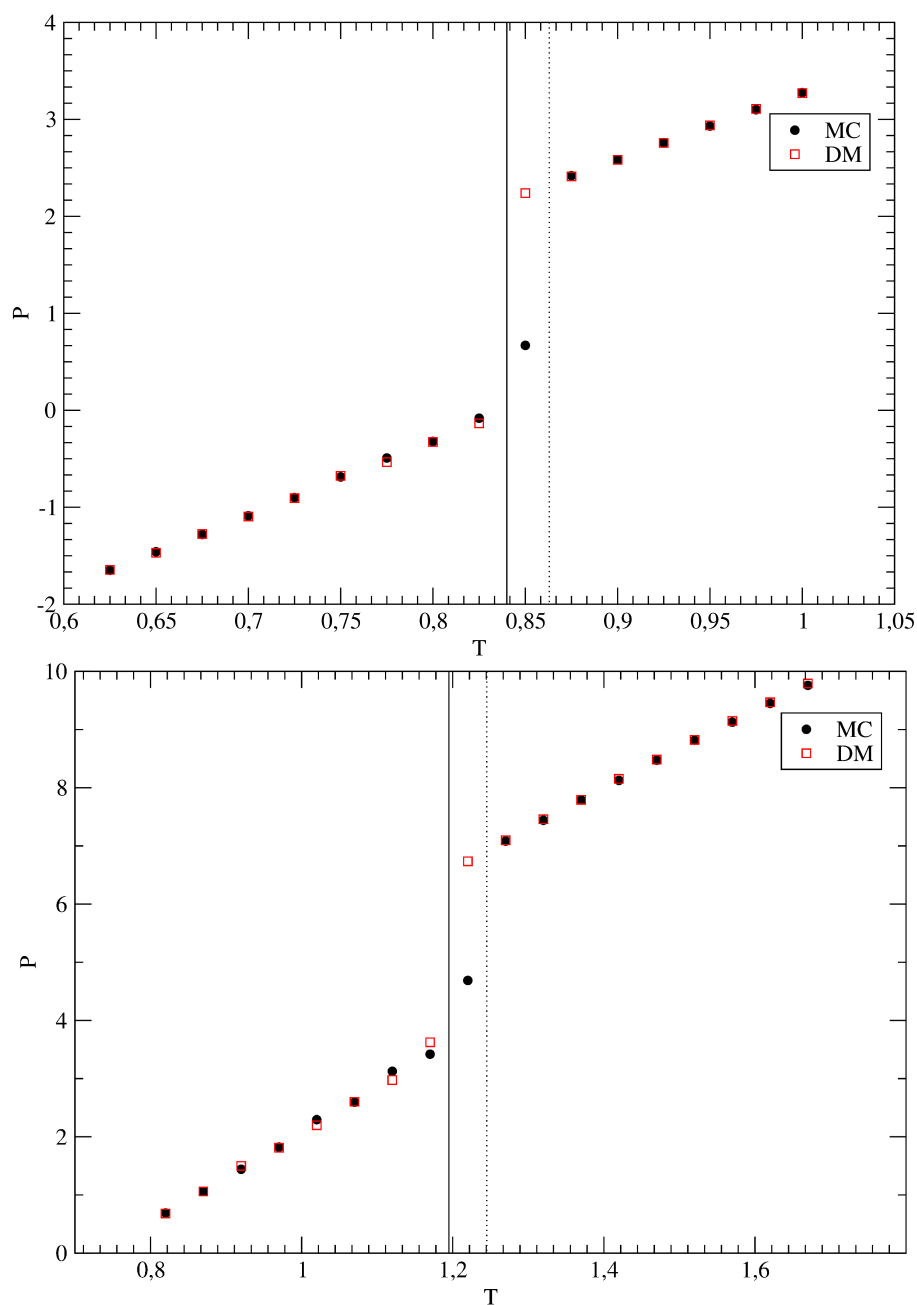


Figura 3.6: Pressão como função da temperatura para  $\rho = 0.90$  (cima) e  $\rho = 0.95$  (baixo). As discontinuidades manifestam-se também na pressão para ambas as técnicas.

(70.000 passos), pois a técnica de MC leva um tempo maior para decorrelacionar-se do estado inicial para temperaturas próximas a  $T_F$ .

Pelos resultados da figura 3.7 podemos ver que o desacordo entre ambas as técnicas é ainda mais pronunciado. Podemos atribuir isto ao fato de termos realizado nossas simulações a volume constante. Com isso, partes do sistema podem ter mudado de fase e outras não, fazendo o tempo de relaxação aumentar muito. Em consequência disto, o desacordo entre o resultados

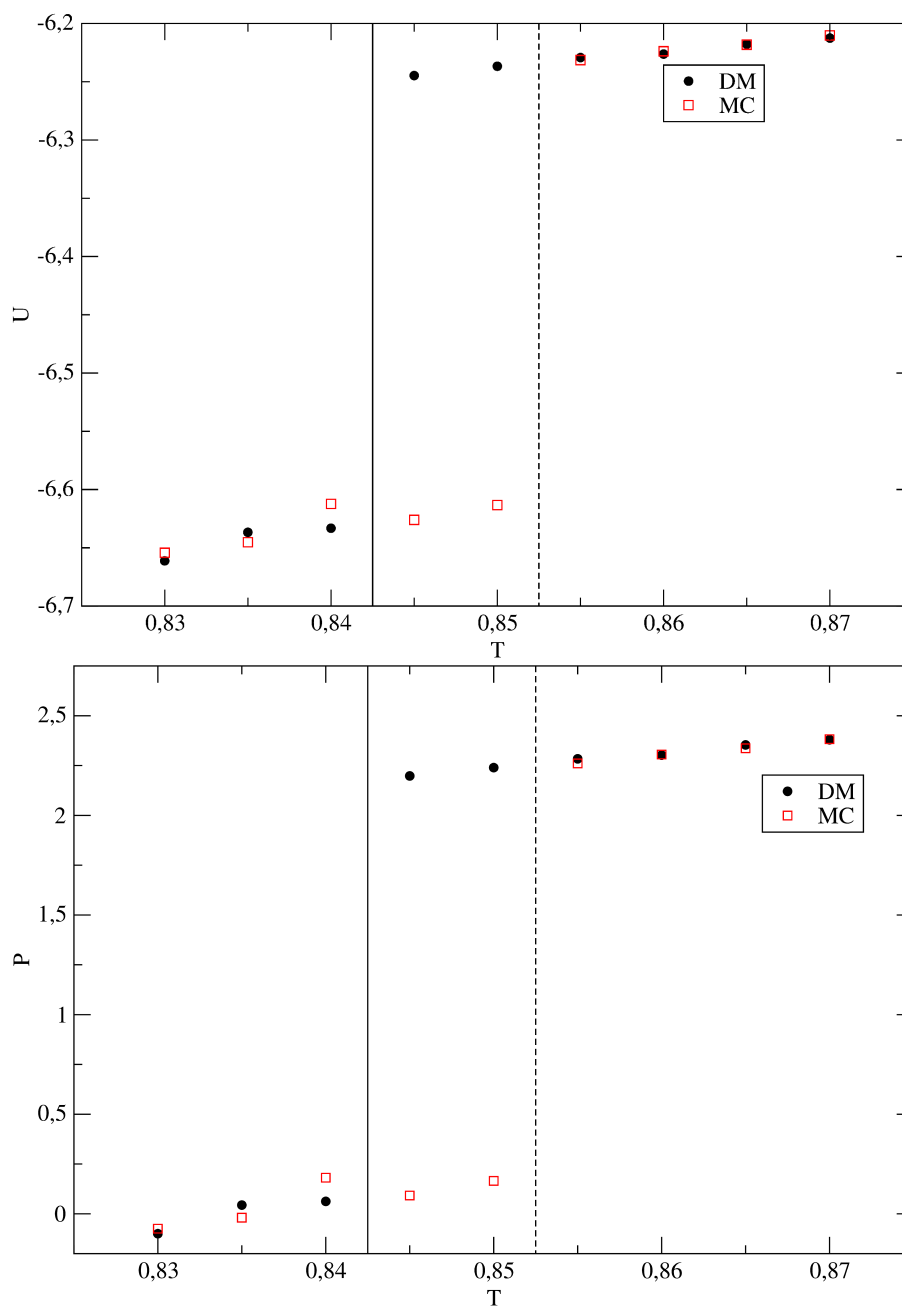


Figura 3.7: Energia interna configuracional (cima) e pressão (baixo) como função da temperatura ( $\rho = 0.90$ ). Temperatura em torno do ponto de fusão  $T_F$ .

umenta. Na próxima seção veremos como este fenômeno se manifesta no parâmetro de ordem translacional e no deslocamento quadrático médio.



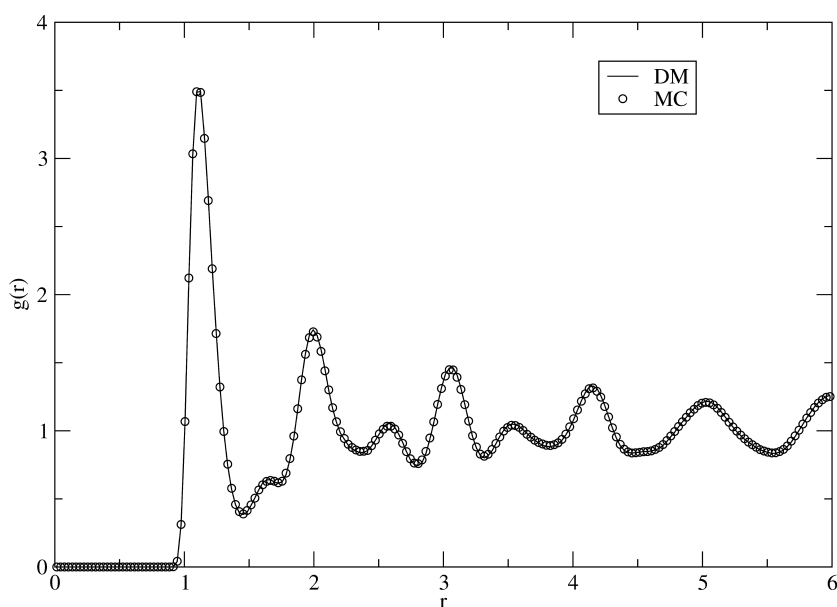
## 3.4 Propriedades Estruturais

Como vimos na seção anterior, as técnicas de DM e MC possuem um bom acordo quantitativo para as propriedades termodinâmicas. Entretanto, é necessário verificar se ambas as técnicas apresentam acordo também em relação a evolução estrutural do sistema. Sendo assim, avaliaremos os resultados produzidos pela DM e por MC para as propriedades estruturais apresentadas no capítulo 2.

Começamos pelos resultados obtidos para a função de distribuição radial  $g(r)$  em temperaturas menores e maiores que  $T_F$ . Podemos fazer uma comparação direta de resultados neste caso, pois trata-se de uma propriedade de equilíbrio do sistema.

Como havíamos mencionado no capítulo 2, a função  $g(r)$  nos dá uma ideia da fase assumida pelo sistema e, conseqüentemente, do arranjo médio dos átomos.

Nos resultados das figuras 3.8 e 3.9 para  $T < T_F$  (à esquerda), podemos observar que a função  $g(r)$  apresenta forte persistência de picos quando comparadas, respectivamente, com a  $g(r)$  para  $T > T_F$  (à direita). Este é um indicativo de que, para  $T < T_F$ , há a presença de uma ordem estrutural, o que é condizente com a fase sólida. Além disso, observamos que o acordo entre as propriedades termodinâmicas para  $T < T_F$  e  $T > T_F$  se refletem na evolução estrutural do sistema.



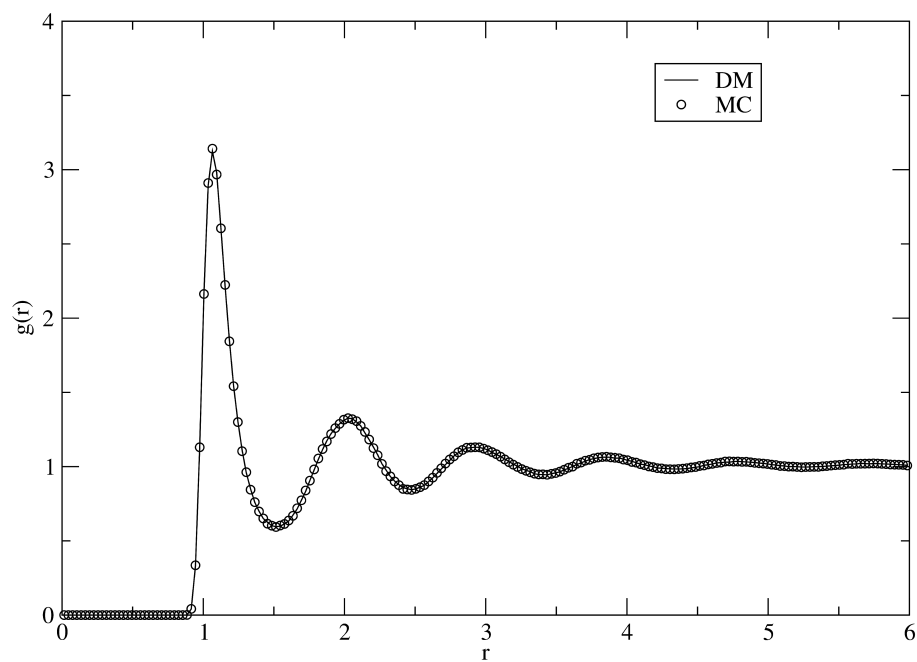
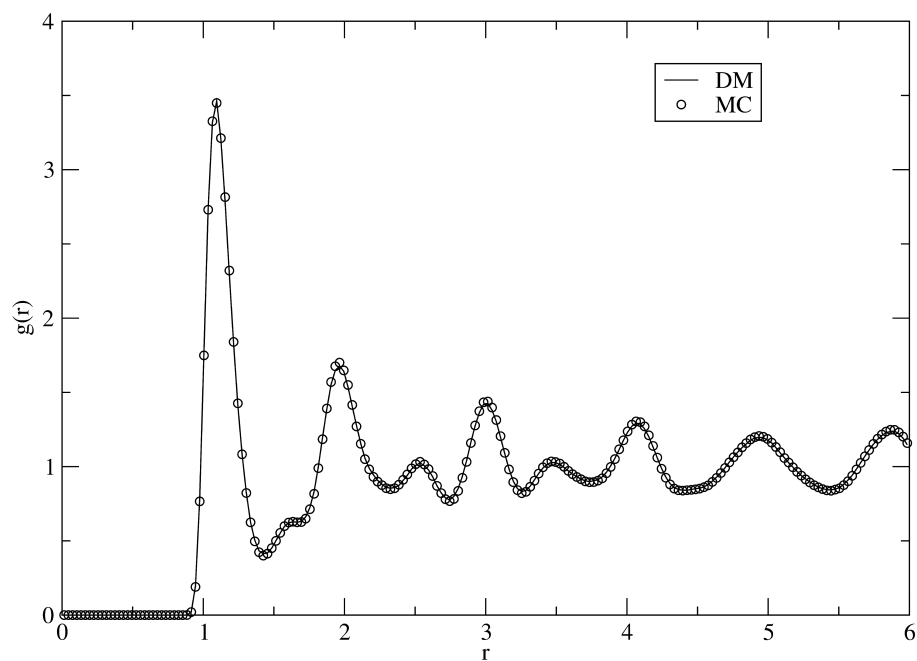


Figura 3.8: Função de distribuição radial  $g(r)$  para densidade  $\rho = 0.90$  e temperaturas  $T = 0.7$  ( $< T_F$ ) (cima) e  $T = 1.0$  ( $> T_F$ ) (baixo), com os resultados para DM mostrados em linha contínua e para MC em círculos. O acordo para  $g(r)$  é excelente.



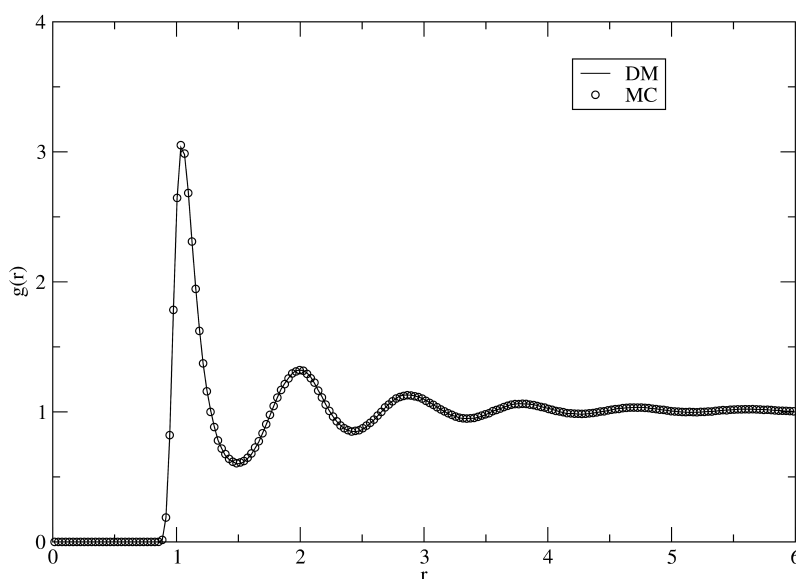
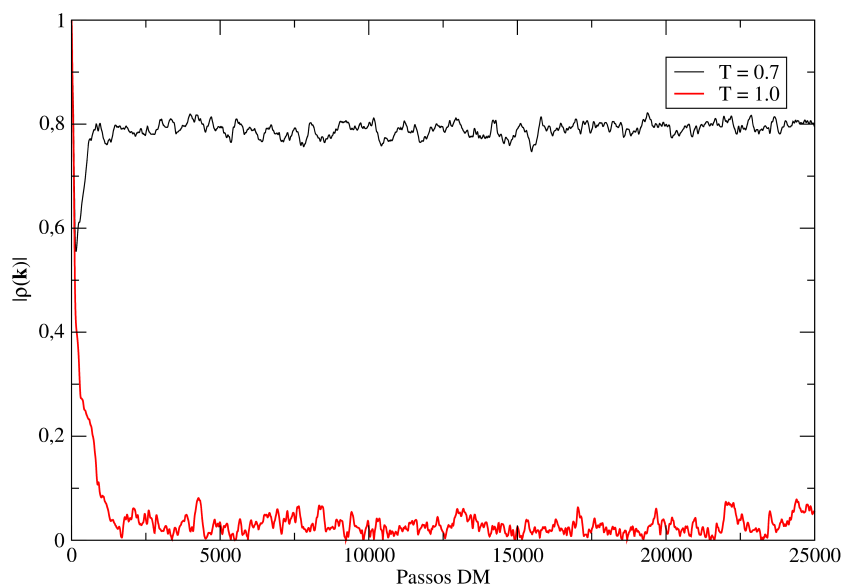


Figura 3.9: Função de distribuição radial  $g(r)$  para densidade  $\rho = 0.95$  e temperaturas  $T = 0.7 < T_F$  (cima) e  $T = 1.0 > T_F$  (baixo).

A  $g(r)$  nos fornece apenas uma idéia sobre a estrutura local (cf. capítulo 2). Iremos analisar agora a persistência da ordem estrutural através do parâmetro de ordem translacional  $|\rho(\mathbf{k})|$ . Desta forma, poderemos avaliar melhor a ordenação do sistema.

Como para ambas as técnicas começamos a simulação com os átomos dispostos em uma rede FCC, avaliaremos como a configuração inicial se “dissolve”, em relação a FCC, durante a evolução dinâmica do sistema.



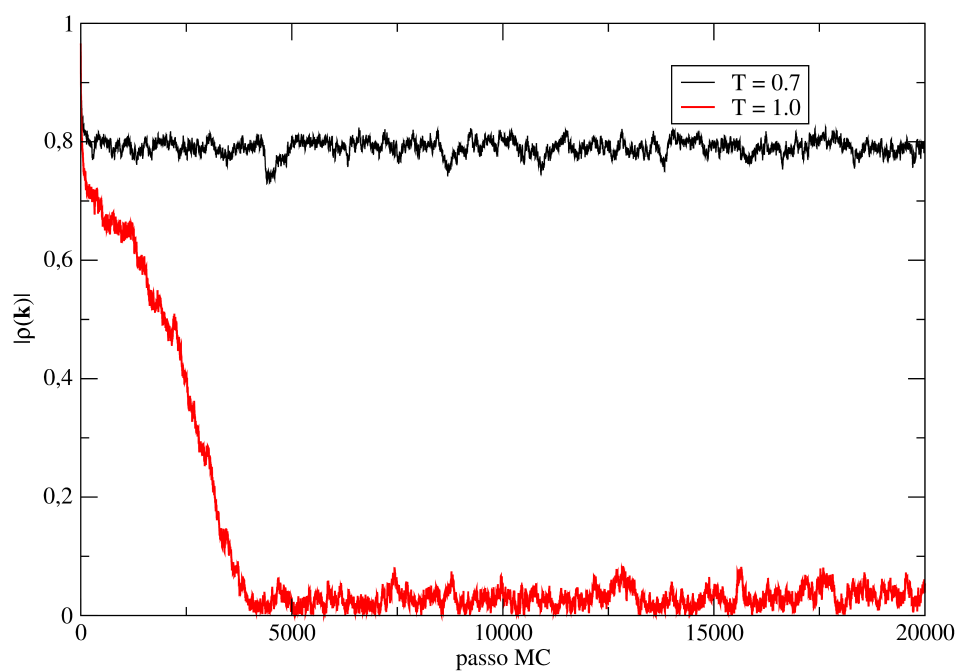
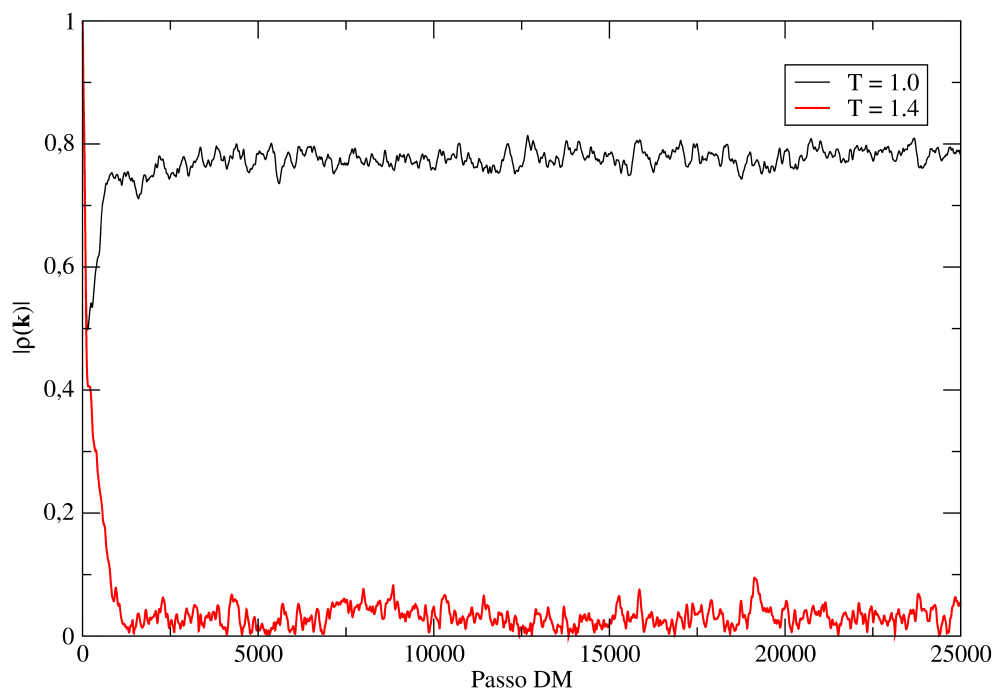


Figura 3.10: Parâmetro de ordem translacional  $|\rho(\mathbf{k})|$  para DM (cima) e MC (baixo) para  $\rho = 0.90$ . As temperaturas são  $T = 0.7$  e  $T = 1.0$ .



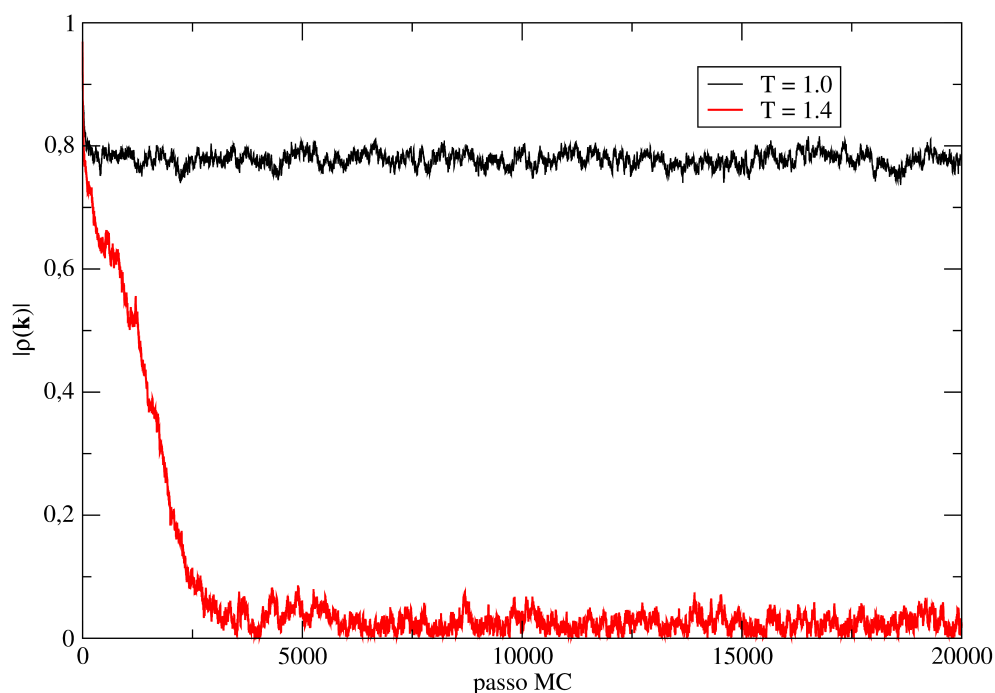


Figura 3.11: Parâmetro de ordem translacional  $|\rho(\mathbf{k})|$  para DM (cima) e MC (baixo) para  $\rho = 0.95$ . As temperaturas são  $T = 1.0$  e  $T = 1.4$ .

Os resultados das figuras 3.10 e 3.11 mostram que, para  $T < T_F$ , a ordem cristalina persiste, indicando, ainda mais fortemente, que, para  $T < T_F$ , a estrutura do sistema caracteriza uma fase sólida e que, para  $T > T_F$ , o sistema encontra-se numa fase fluida. Observamos também que, na fase de relaxação, a evolução de  $|\rho(\mathbf{k})|$  ocorre de forma diferente para ambas as técnicas. Isto se dá devido ao fato do processo de relaxação das duas técnicas ocorrer de maneira diferente. Após a fase de relaxação podemos ver que as técnicas, novamente, possuem bom acordo.

À seguir, faremos uma investigação para temperaturas próximas a  $T_F$  análoga à que fizemos na seção anterior. Nos resultados da figura 3.12 podemos observar que, quando nos aproximamos de  $T_F$ , o tempo de relaxação do sistema aumenta e piora o acordo entre as duas técnicas. Outro ponto relevante é o aumento da diferença entre os tempos de relaxação de MC e DM.

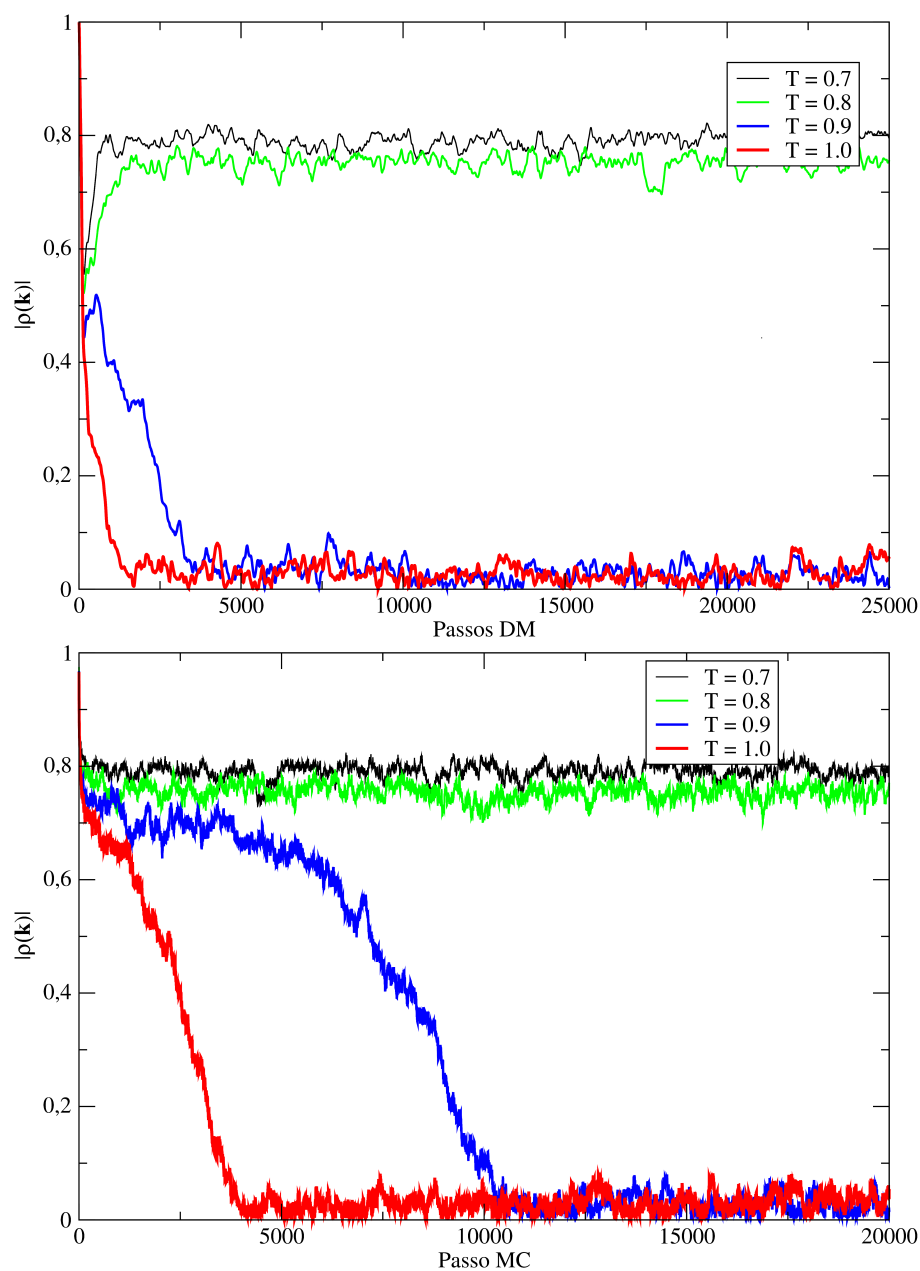


Figura 3.12: Parâmetro de ordem translacional  $|\rho(\mathbf{k})|$  para DM (cima) e MC (baixo) para  $\rho = 0.90$ . As temperaturas são  $T = 0.7, 0.8, 0.9$  e  $1.0$ .

A última propriedade estrutural que apresentaremos é o deslocamento quadrático médio. Como esta não é uma propriedade de equilíbrio do sistema, ela não nos permite uma comparação direta entre as duas técnicas. Contudo, ela nos permite observar o comportamento dinâmico da fase em que o sistema se encontra.

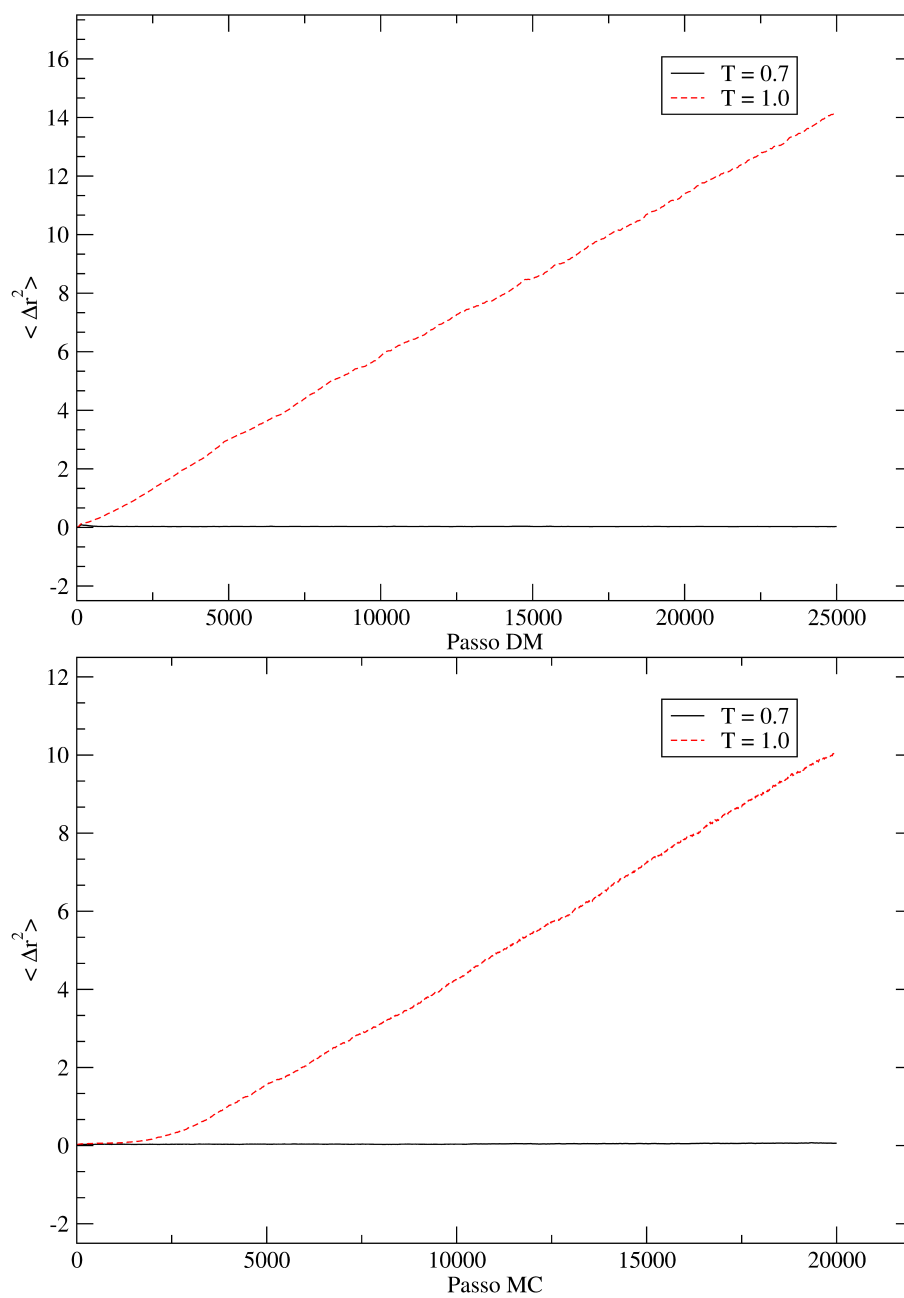


Figura 3.13: Deslocamento quadrático médio  $\langle \Delta r^2 \rangle$  para DM (cima) e MC (baixo) e temperaturas  $T = 0.70$  e  $T = 1.0$  ( $\rho = 0.90$ ). A primeira temperatura (linha sólida) corresponde a  $T < T_F$  e a segunda (linha tracejada) a  $T > T_F$ .

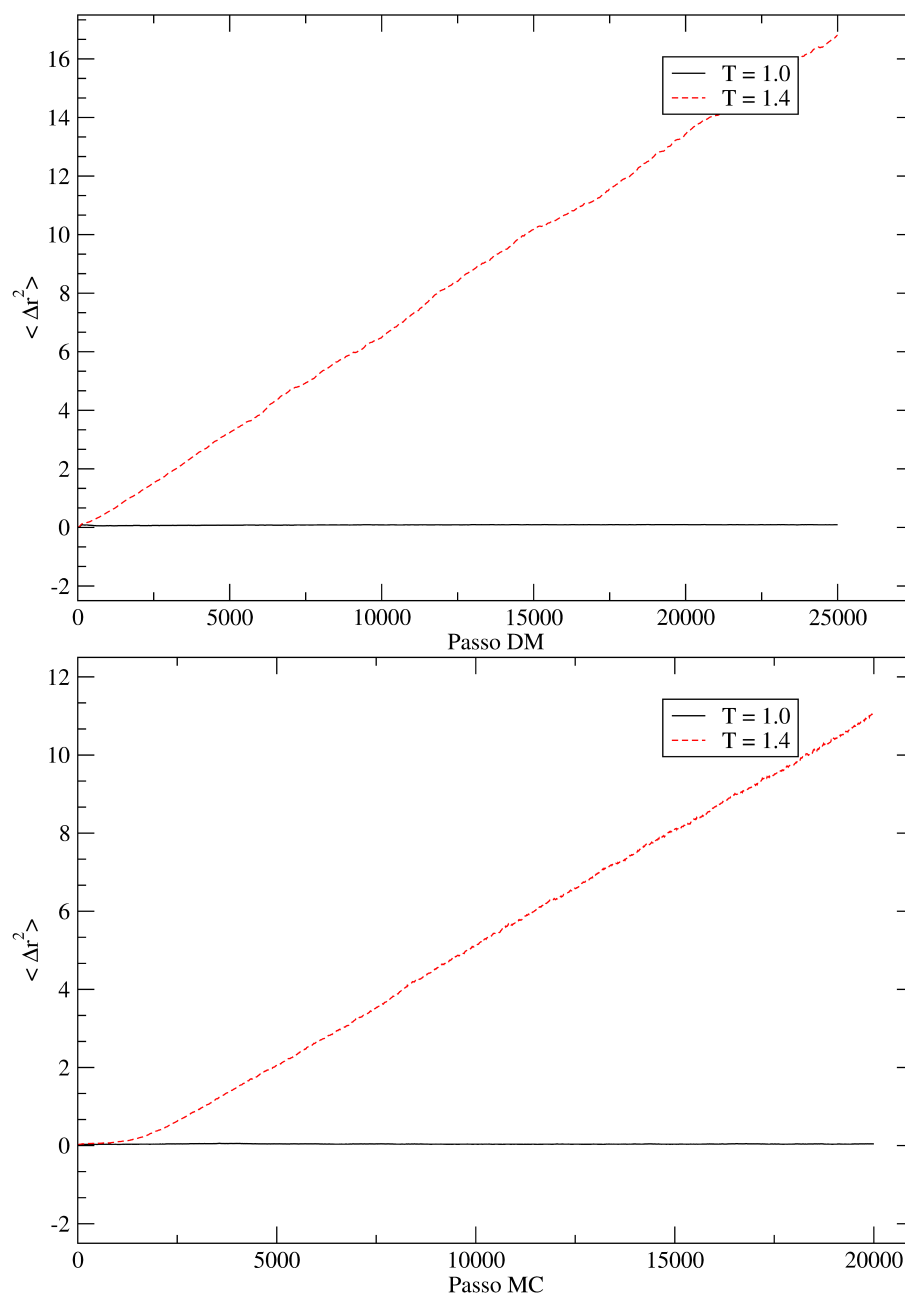


Figura 3.14: Deslocamento quadrático médio  $\langle \Delta r^2 \rangle$  para DM (cima) e MC (baixo) e temperaturas  $T = 1.0$  e  $T = 1.4$  ( $\rho = 0.95$ ). A primeira temperatura (linha sólida) corresponde a  $T < T_F$  e a segunda (linha tracejada) a  $T > T_F$ .

Podemos ver claramente que o resultado apresentado nas figuras 3.13 e 3.14 corrobora os resultados discutidos anteriormente para  $T < T_F$  e  $T > T_F$ . Para  $T < T_F$ , como o sistema encontra-se na fase sólida, há a presença de ordem cristalina e as posições dos átomos se mantêm, em média, as mesmas. Para  $T > T_F$  o sistema, como já vimos, encontra-se em uma fase



fluida e os átomos se afastam de suas posições iniciais.

Na figura 3.15 ilustramos o desacordo entre os resultados das duas técnicas para  $T < T_F$  e  $T > T_F$  ( $\rho = 0.90$ ).

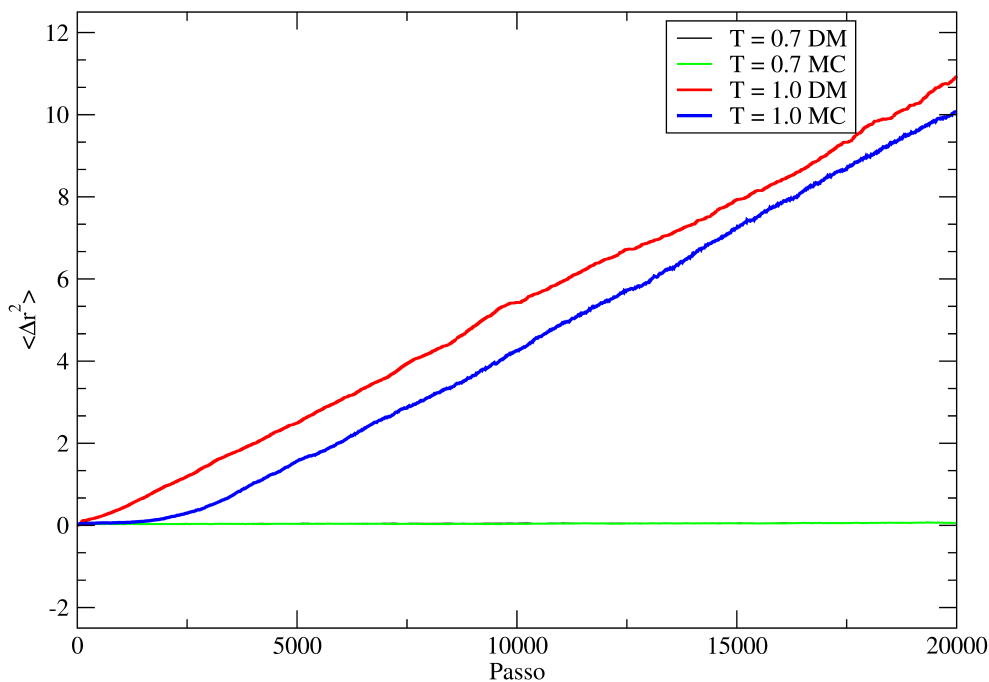


Figura 3.15: Deslocamento quadrático médio  $\langle \Delta r^2 \rangle$  para DM e MC para as temperaturas  $T = 0.70$  e  $T = 1.0$  ( $\rho = 0.90$ ). Podemos ver o claro desacordo entre as duas técnicas quando comparamos diretamente os resultados.

Outro ponto que podemos salientar é a mudança na derivada do deslocamento quadrático médio nos passos iniciais de MC. Isto se dá pelo fato de o tempo de relaxação ser maior para MC. Na figura 3.16 mostramos os resultados que obtivemos para temperaturas próximas a  $T_F$ . Observamos novamente o efeito do tempo de relaxação quando nos aproximamos da transição.

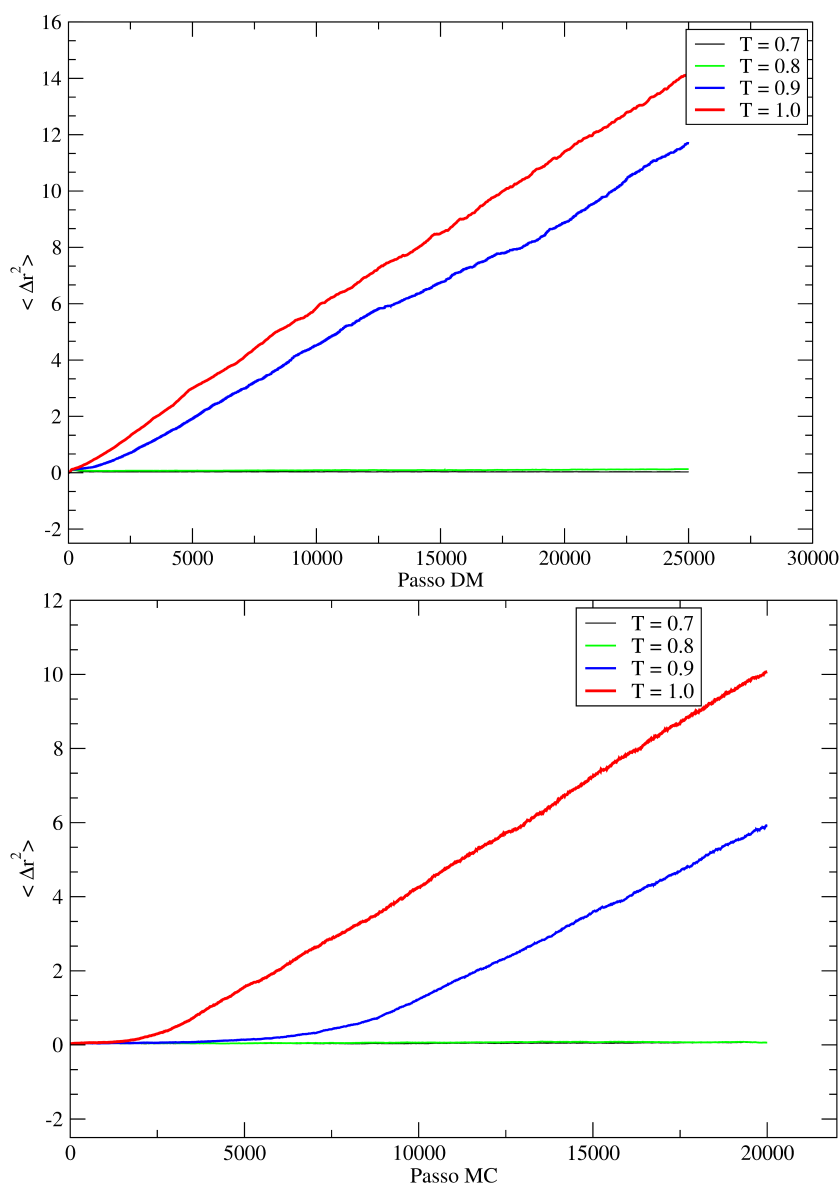


Figura 3.16: Deslocamento quadrático médio  $\langle \Delta r^2 \rangle$  para DM (cima) e MC (baixo) para temperaturas próximas a  $T_F$ . A linha mais fina corresponde a  $T = 0.7$  e as temperaturas seguintes estão em ordem crescente de espessura.

Como vimos até aqui, o tempo de relaxação desempenha um papel fundamental nas simulações. Nas vizinhanças da transição de fase, este tempo cresce e isto pode nos servir para identificar esta temperatura. Na tabela 3.2 mostramos resultados de nossas simulações na vizinhança da transição. Estes resultados são consistentes com a temperatura de transição que estimamos.

$T$	Tempo de relaxação
0.850	$2.4 \times 10^4$
0.852	$5.4 \times 10^4$
0.853	$4.3 \times 10^4$
0.854	$5.6 \times 10^4$
0.855	$5.7 \times 10^4$
0.856	$4.3 \times 10^4$
0.857	$1.6 \times 10^4$
0.860	$2.9 \times 10^4$
0.865	$1.2 \times 10^4$
0.870	$2.5 \times 10^4$

Tabela 3.2: Tempos de relaxação para temperaturas na vizinhança de  $T_f$  (densidade  $\rho = 0.90$ ).

Resultados das simulações de MC.

## 4 *Sistemas Binários*

### 4.1 Introdução

Neste ponto do trabalho utilizamos as técnicas que expusemos anteriormente para o estudo de um sistema mais complexo: a mistura binária. Uma mistura binária é um sistema composto por duas espécies de átomos,  $N_A$  deles da espécie que chamaremos de A e  $N_B$  da espécie B. Desta forma, a composição do sistema passa a ser:

$$N = N_A + N_B$$

ou

$$x_A + x_B = 1,$$

com  $x_A = N_A/N$  e  $x_B = N_B/N$ .

Utilizaremos o modelo de interação de L-J para descrever a interação entre os pares constituintes deste sistema. Agora, os parâmetros  $\epsilon$  e  $\sigma$  passam a depender das espécies dos átomos que formam o par. O potencial de interação passa a ser definido como:

$$U(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (4.1)$$

onde  $\epsilon_{ij}$  pode ser  $\epsilon_{AA}$ ,  $\epsilon_{BB}$  ou  $\epsilon_{AB}$ , dependendo das espécies dos átomos  $i$  e  $j$ . O mesmo vale para  $\sigma_{ij}$ .

A metodologia que utilizamos para simular este tipo de sistema consistiu em adotar uma das espécies como referência (espécie A, por exemplo) e assim, descrever as interações em termos da razão entre os parâmetros. Ou seja, definimos  $\epsilon^* = \epsilon_{BB}/\epsilon_{AA}$ ,  $\sigma^* = \sigma_{BB}/\sigma_{AA}$  e  $m^* = m_B/m_A$ .

A determinação da interação entre átomos de espécies diferentes pode ser feita de duas maneiras. A maneira mais simples é atribuir um valor aos parâmetros que definem a interação cruzada. Ou seja,  $\epsilon_{AB} = \alpha/\epsilon_{AA}$  e  $\sigma_{AB} = \gamma/\sigma_{AA}$ . A outra maneira é utilizar a regra de Lorentz-Berthlot [34] para a mistura, que consiste em atribuir à escala de energia a média geométrica das escalas de energia das interações  $A - A$  e  $B - B$  e usar a média aritmética para a escala de comprimento.

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_{AA}\epsilon_{BB}} \quad (4.2)$$

e

$$\sigma_{AB} = \frac{(\sigma_{AA} + \sigma_{BB})}{2}. \quad (4.3)$$

Para obter a força que um átomo  $i$  exerce sobre um átomo  $j$ , procedemos da mesma forma que fizemos no capítulo 3.

$$\mathbf{F}_{ij} = \left( \frac{48\epsilon_{ij}}{\sigma_{ij}^2} \right) \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^8 \right] \mathbf{r}_{ij}. \quad (4.4)$$

Para obtermos o conjunto de equações a serem integradas na simulação de DM, utilizamos novamente a segunda lei de Newton, resultando em:

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{1}{m_i} \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \mathbf{F}_{ij}. \quad (4.5)$$

Como estamos adotando uma das espécies como referência, as unidades referentes as interações  $B - B$  e  $A - B$  já estão definidas pelas unidades de  $A$ . As demais grandezas, como a energia cinética por átomo, energia interna configuracional por átomo, temperatura e pressão, ficam definidas, respectivamente, como:

$$K = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2, \quad (4.6)$$

$$U = \frac{4}{N} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (4.7)$$

$$T = \frac{1}{dN} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 \quad (4.8)$$

e

$$P = \rho T + \frac{48}{d} \left\langle \sum_{i<j} \varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\rangle. \quad (4.9)$$

O parâmetro  $d$  é a dimensão do sistema, e a pressão está escrita de forma comum para DM e MC, lembrando que para DM a temperatura e o virial são calculados como uma média temporal dos valores instantâneos obtidos na simulação. É importante ressaltar que, diferentemente das simulações que fizemos para uma espécie atômica, temos que incluir explicitamente a massa dos átomos.

As correções de longo alcance são calculadas de forma análoga ao capítulo 3, com a diferença de que cada tipo de par ( $A-A$ ,  $B-B$  e  $A-B$ ) contribui de forma diferente para as correções. Para a energia interna configuracional a correção é dada por

$$U_{LR} = U_{LR}^{A-A} + U_{LR}^{B-B} + U_{LR}^{A-B}. \quad (4.10)$$

Onde

$$U_{LR}^{i-j} = \frac{8\pi\rho}{3} \varepsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^3 \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^6 - 1 \right] x_i x_j. \quad (4.11)$$

Para a pressão, a correção é

$$P_{LR} = P_{LR}^{A-A} + P_{LR}^{B-B} + P_{LR}^{A-B}. \quad (4.12)$$

Onde

$$P_{LR}^{i-j} = -\frac{16\pi\rho^2}{3} \sigma_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^3 \left[ 1 - \frac{2}{3} \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^6 \right] x_i x_j. \quad (4.13)$$

Com o que vimos até aqui já é possível perceber as mudanças realizadas em relação às simulações de sistemas constituídos por um tipo de átomo. A última modificação necessária é em relação à composição do sistema. A mesma é obtida, tendo o número total de átomos do sistema, a partir das frações molares que queremos simular. A composição do sistema é gerada da seguinte forma:

- Sorteie um número aleatório  $rand$ , entre 0 e 1 com distribuição uniforme.
- Se  $rand \leq x_A$ , faça  $N_A = N_A + 1$ .
- Caso contrário, se  $rand > x_A$ , faça  $N_B = N_B + 1$ .

Temos que ter atenção também em relação a fase de relaxação do sistema. Agora, o sistema não tem mais apenas que se descorrelacionar da configuração inicial de posições, mas também tem que atingir uma configuração condizente com os parâmetros de interação estabelecidos.

Os parâmetros que definimos antes de começarmos nossas simulações foram  $\epsilon^*$ ,  $\sigma^*$ ,  $m^*$  e  $x_A$  (ou  $x_B$ ). Se não utilizarmos a regra de mistura de Lorentz-Berthlot, temos que definir também os valores de  $\alpha$  e  $\gamma$ . Na tabela 4.1, mostramos alguns valores  $\alpha$ ,  $\epsilon^*$ ,  $\gamma$  e  $\sigma^*$  para misturas de gases nobres.

<b>A</b>	<b>B</b>	$\alpha = \epsilon_{AB}\epsilon_{AA}$	$\epsilon^*$	$\gamma = \sigma_{AB}\sigma_{AA}$	$\sigma^*$
Ar	Ne	0.545	0.297	0.904	0.807
Kr	Ne	0.456	0.208	0.882	0.764
Xe	Ne	0.401	0.161	0.835	0.670
Kr	Ar	0.837	0.701	0.973	0.946
Xe	Ar	0.736	0.542	0.915	0.830
Xe	Kr	0.880	0.774	0.939	0.878

Tabela 4.1: Parâmetros de Lennard-Jones para misturas de gases nobres [35]

## 4.2 Resultados

À seguir, apresentaremos as propriedades e os resultados que obtivemos de nossas simulações para o sistema binário. O estudo que realizamos focalizou as propriedades estruturais deste sistema, buscando caracterizar as diferentes configurações possíveis que pudemos observar variando os parâmetros da interação.

As simulações foram realizadas para um sistema constituído por 1372 átomos, com uma concentração molar de 50% para cada espécie e com condições de contorno periódicas. Para a análise deste sistema, foram mantidos fixos  $m^* = 1$ ,  $\sigma^* = 1$ ,  $\gamma = 1$ ,  $\epsilon^* = 1$  e variamos a escala de energia das interações entre espécies diferentes,  $\alpha$ .

Apresentaremos os resultados que obtivemos para duas propriedades estruturais deste sistema. A primeira será o perfil linear de densidade,  $\rho(z)$ , e a segunda será a função de distribuição radial,  $g(r)$ , tomada com centros atômicos de mesma espécie e de espécies diferentes.

### 4.2.1 Perfil Linear de Densidade

A primeira propriedade que estudamos foi o perfil linear de densidade, que nos permite estudar as configurações de aglomerados que o sistema pode apresentar. Nesta dissertação abordaremos os aglomerados que possuem simetria cilíndrica. Para tal, fixamos o eixo  $z$  ao longo do vetor que liga os centros de massa das duas espécies:

$$\mathbf{d} = \mathbf{R}_{cm}^A - \mathbf{R}_{cm}^B = \frac{\sum_i^{N_A} m_i^A \mathbf{r}_i^A}{\sum_i^{N_A} m_i^A} - \frac{\sum_i^{N_B} m_i^B \mathbf{r}_i^B}{\sum_i^{N_B} m_i^B} \quad (4.14)$$

com a origem,  $z = 0$ , no centro de massa do sistema.  $\mathbf{r}_i^\mu$  é o vetor posição da partícula  $i$  de espécie  $\mu$ .

O perfil linear de densidade,  $\rho_\mu(z)$  (com  $\mu = A$  ou  $B$ ), é definido como o número de partículas de espécie  $\mu$  que estão no intervalo  $z$  e  $z + dz$  a uma distância  $r_z$  do eixo  $z$ , normalizado de maneira que  $\int \rho_\mu(z) dz = 1$ . (o *cutoff* cilíndrico,  $r_z$ , reduz a dependência do perfil linear de densidade com o formato do aglomerado [36]). Assim, o que fazemos, para calcular o  $\rho_\mu(z)$ , é projetar o vetor posição de um átomo  $i$  em relação ao centro de massa do sistema,  $\mathbf{r}_{cm_i}^\mu$ , no eixo  $z$  e avaliamos se a projeção vertical é menor que  $r_z$ .

Através do perfil linear de densidade conseguimos identificar três tipos de aglomerados:

- (i) Se  $\alpha = 1$  e  $\varepsilon^* = 1$  recuperamos o sistema que abordamos no capítulo anterior e as interações entre os átomos que formam o sistema são as mesmas. Passam a se diferenciar apenas pela “cor”, como podemos ver na figura 4.1.



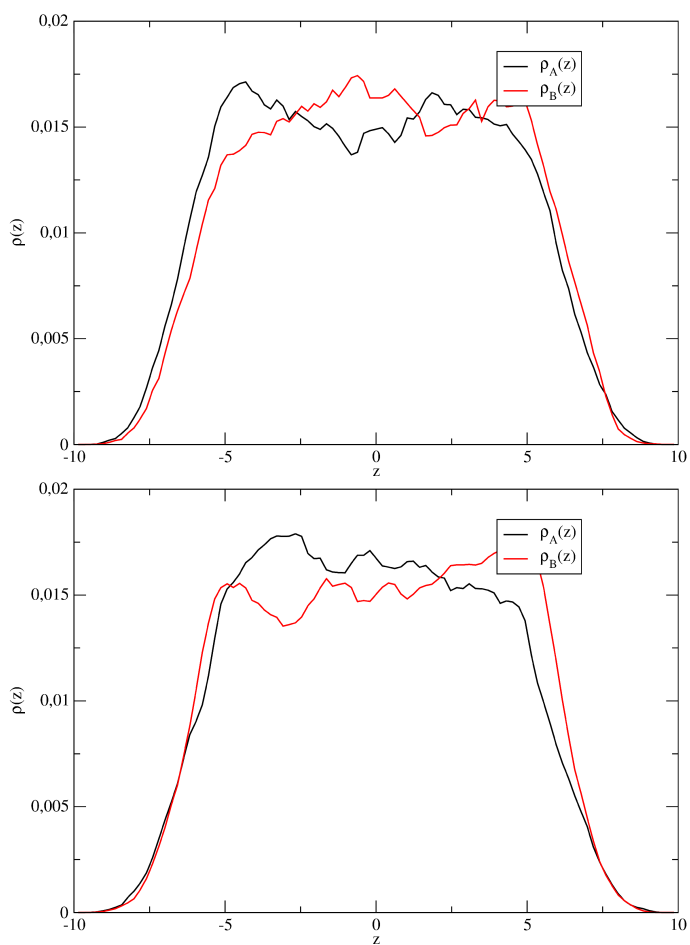


Figura 4.1:  $\rho(z)$ s obtidos através das simulações de DM (acima) e MC (abaixo).  $\alpha = 1.0$  e  $\varepsilon = 1.0$ .

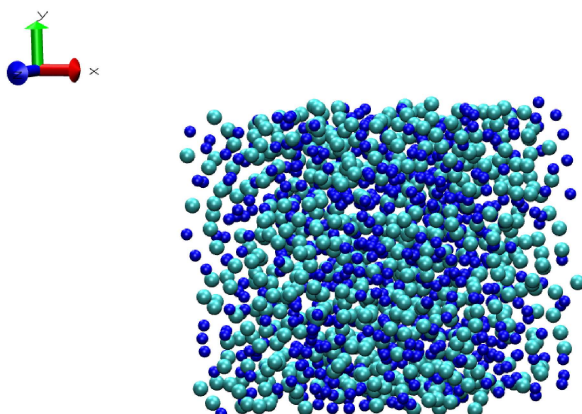


Figura 4.2: Representação visual do sistema na configuração (i) ( $\alpha = 1$  e  $\varepsilon = 1$ ), obtida através da simulação de DM.

- (ii) Se mantivermos  $\varepsilon^* = 1$  e diminuirmos  $\alpha$ , que determina a interação entre átomos de um par  $A - B$ , de forma que ela seja pequena em relação a interação entre  $A - A$  e  $B - B$ , observamos a formação de dois aglomerados separados, porém com uma interface difusa entre os dois (há uma “penetração” de átomos do tipo A no aglomerado do tipo B e vice-versa). Deste modo, obtivemos para  $(\alpha, \varepsilon^*) = (0.4, 1.0)$ , o resultado exposto na figura 4.3.

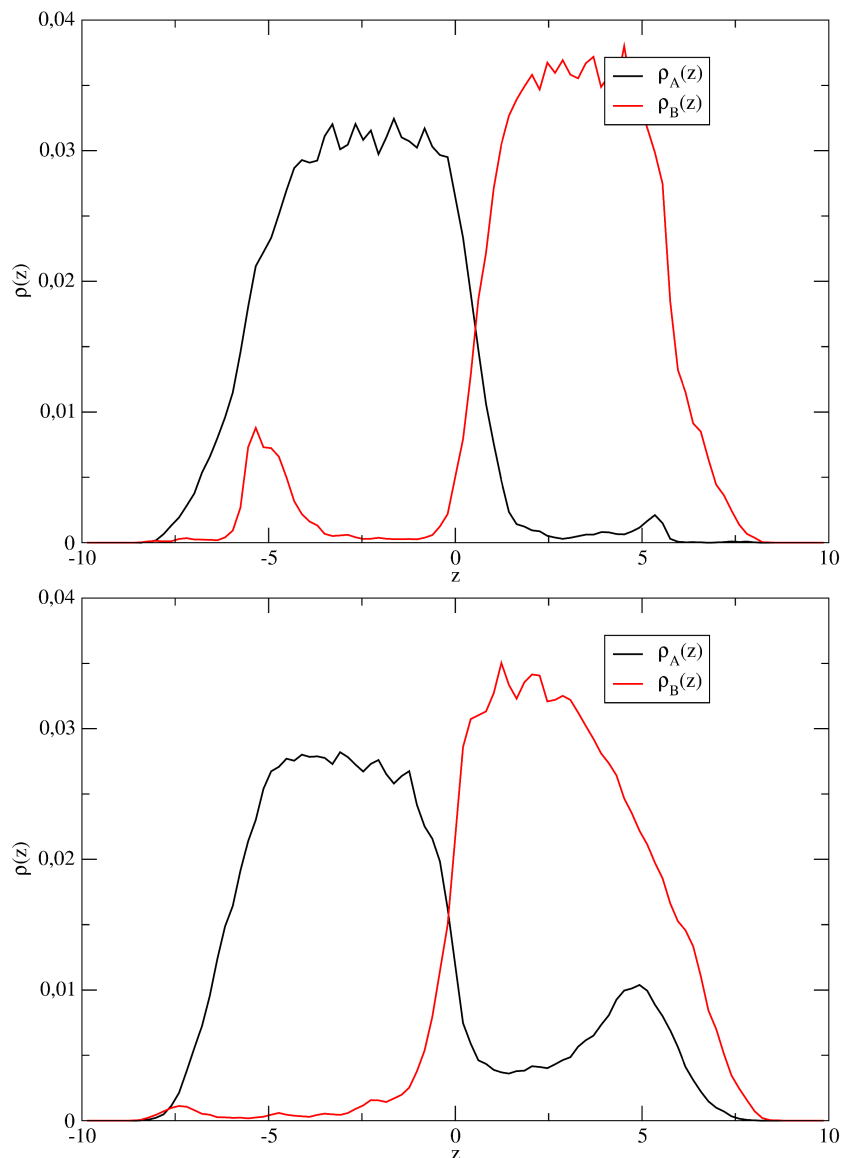


Figura 4.3:  $\rho(z)$ s obtidos através das simulações de DM (acima) e MC (abaixo).  $\alpha = 0.4$  e  $\varepsilon = 1.0$ .

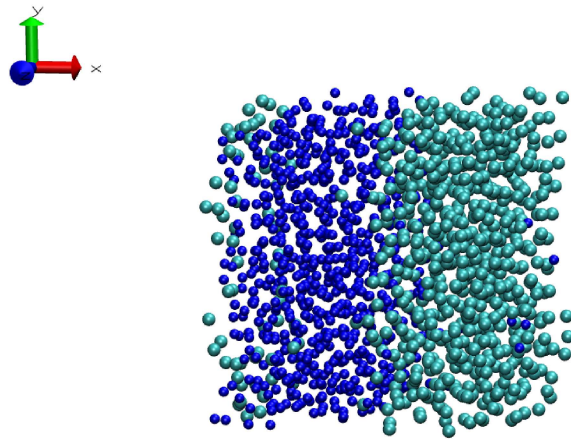
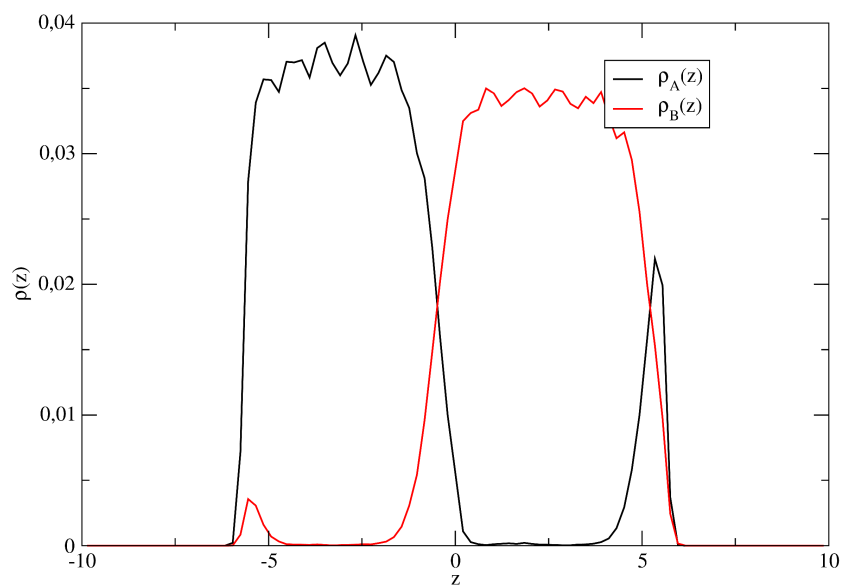


Figura 4.4: Representação visual do sistema na configuração (ii) ( $\alpha = 0.4$  e  $\varepsilon = 1$ ) obtida através da simulação de DM.

(iii) Mantendo o mesmo  $\varepsilon$  do item (ii), porém diminuindo ainda mais o acomplamento entre átomos de espécies diferentes, observamos uma segregação entre os dois aglomerados e a interface que os une diminui ainda mais. Obtivemos para  $(\alpha, \varepsilon^*)=(0.05, 1.0)$ , o resultado exposto na figura 4.5:



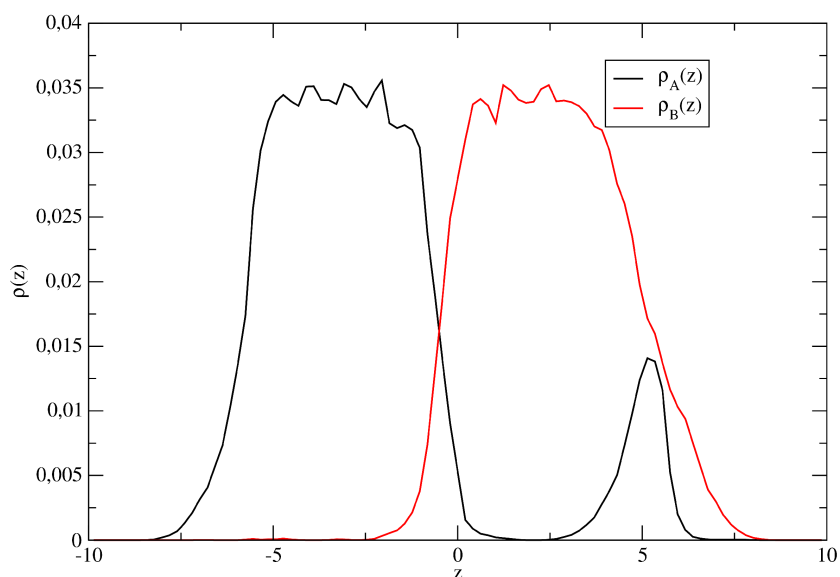


Figura 4.5:  $\rho(z)$ s obtidos através das simulações de DM (acima) e MC (abaixo).  $\alpha = 0.05$  e  $\varepsilon = 1.0$ . O pico em  $z = +5$  é efeito das condições de contorno periódicas.

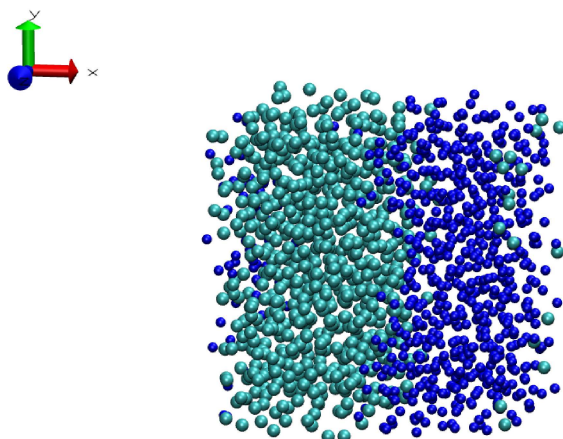


Figura 4.6: Representação visual do sistema na configuração (iii) ( $\alpha = 0.05$  e  $\varepsilon = 1$ ).

Diferentemente dos resultados expostos em [36], estes resultados são para propriedades do sistema como um todo e não apenas de aglomerados. Por isso, nossas previsões para as configurações apresentadas por este sistema não levam em conta o tipo de aglomerados moleculares que podem se formar e sim as configurações que o sistema, como um todo, pode apresentar.

Agora, avaliaremos o que acontece com os aglomerados quando variamos a temperatura,

partindo de uma situação em que os aglomerados estão separados, mas com uma interface difusa como em (ii).

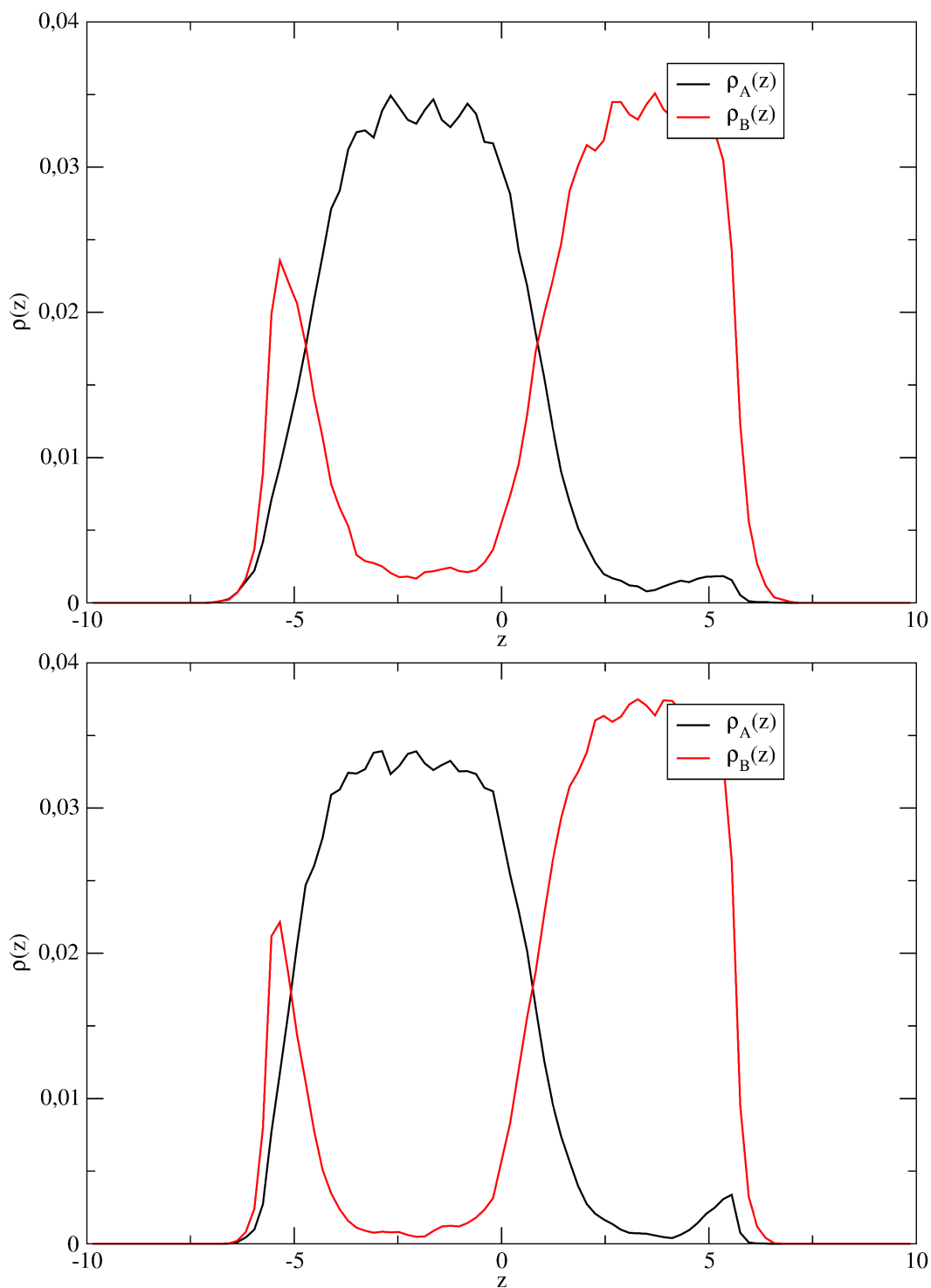


Figura 4.7:  $\rho(z)$ s obtidos através das simulações de DM (acima) e MC (abaixo).  $\alpha = 0.4$  e  $\varepsilon = 1.0$  e temperatura  $T = 1.30$ .

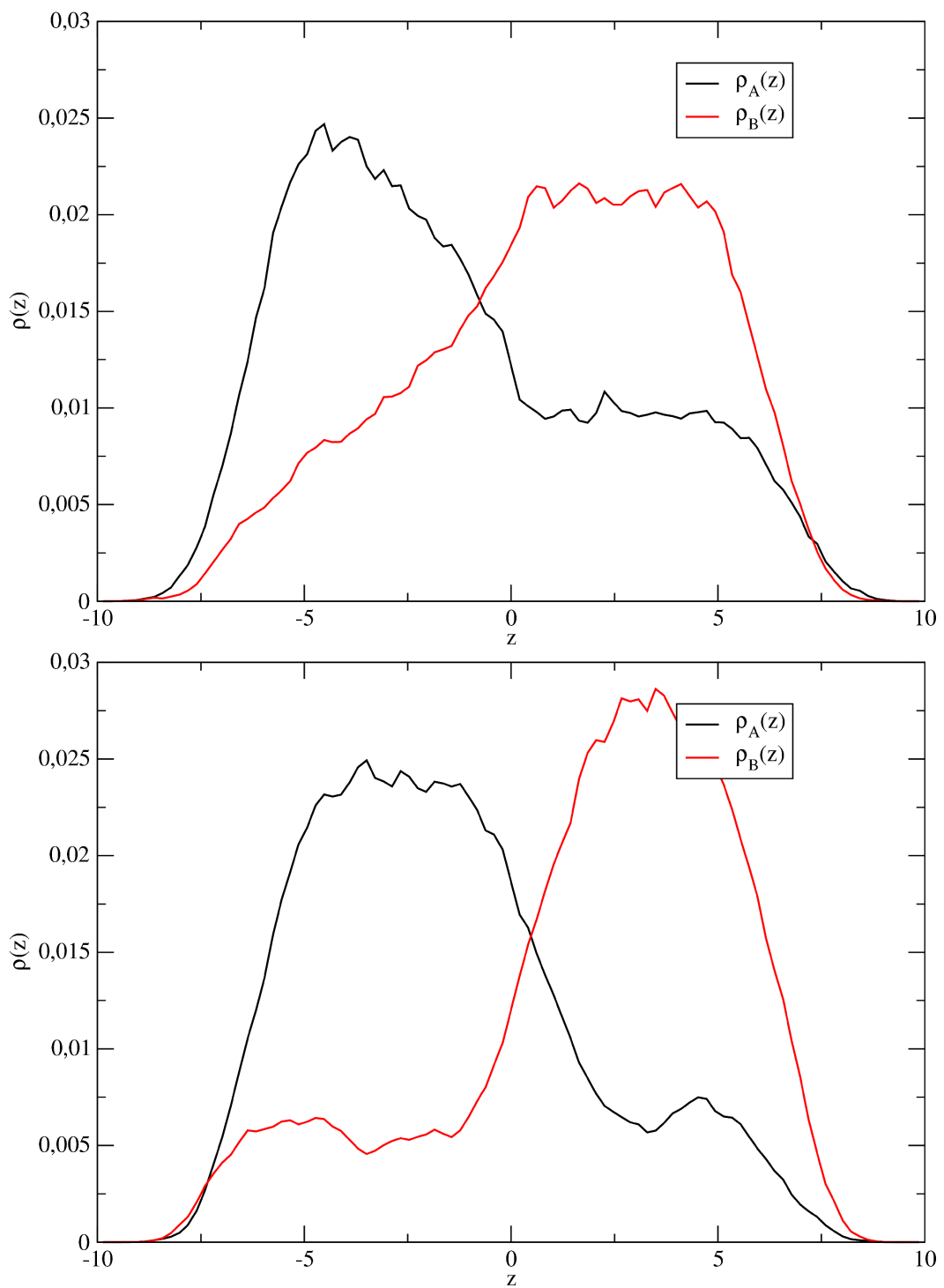


Figura 4.8:  $\rho(z)$ s obtidos através das simulações de DM (acima) e MC (abaixo).  $\alpha = 0.4$  e  $\varepsilon = 1.0$  e temperatura  $T = 1.70$ .

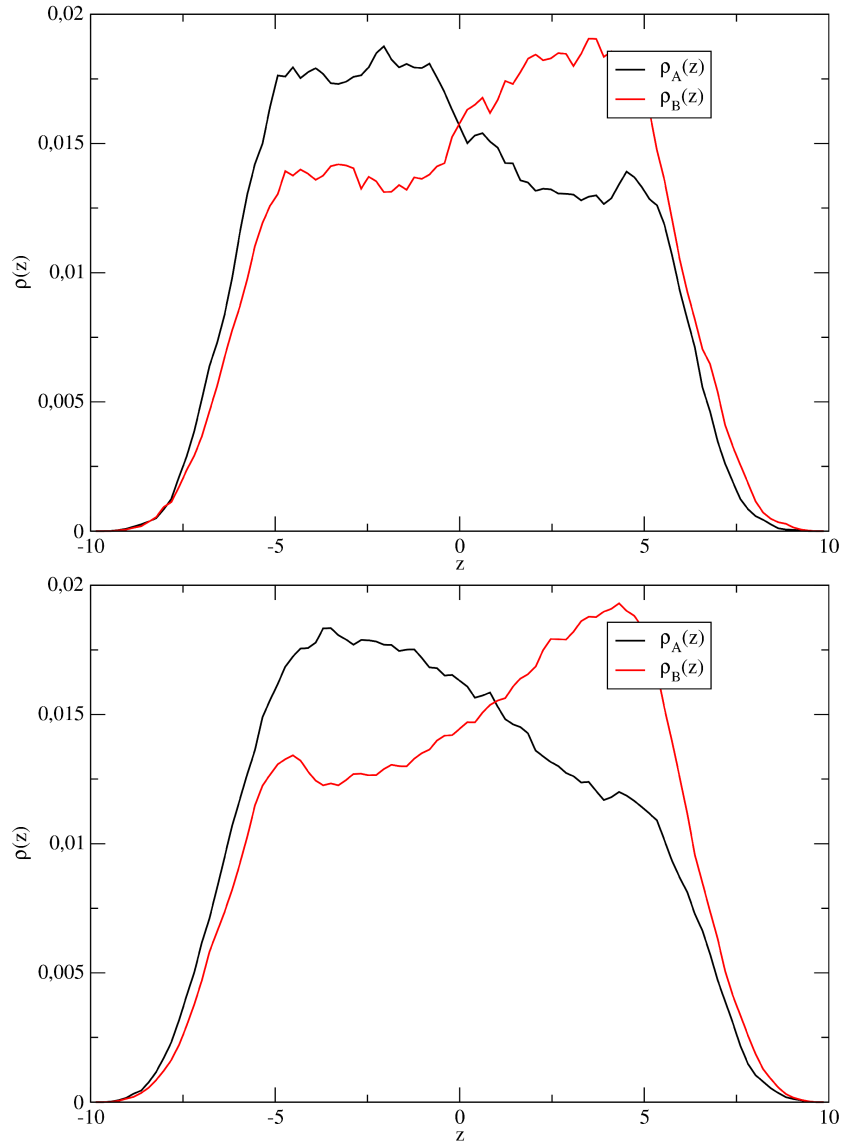


Figura 4.9:  $\rho(z)$ s obtidos através das simulações de DM (acima) e MC (abaixo).  $\alpha = 0.4$  e  $\varepsilon = 1.0$  e temperatura  $T = 2.10$ .

Através dos resultados expostos nas figuras 4.7, 4.8 e 4.9 podemos observar a dependência da espessura da interface com a temperatura. Isto se deve ao fato de a energia relacionada à variação entropia devido a mistura,

$$\Delta E_{mis}^S = k_B T [x \log(x) + (1-x) \log(1-x)], \quad (4.15)$$

passar a ser preponderante sobre a interação quando a temperatura aumenta. Isto leva o sistema a adotar uma configuração como a de (i).

### 4.2.2 Função de Distribuição Radial

Como vimos nos capítulos anteriores, a função de distribuição radial,  $g(r)$ , nos dá uma idéia da organização medida esfericamente em torno de um átomo. Por conta disto, estudaremos o efeito que a escala de energia entre átomos de espécies diferentes,  $\epsilon^*$ , tem sobre esta organização. Para medir esta propriedade, fixamos uma espécie de átomo como centro atômico e calculamos a  $g(r)$  para pares do tipo  $A-A$ ,  $B-B$  e  $A-B$ .

Apresentaremos os resultados que obtivemos variando  $\alpha$  e mantendo os outros parâmetros fixos, utilizando ambas as técnicas simulacionais.

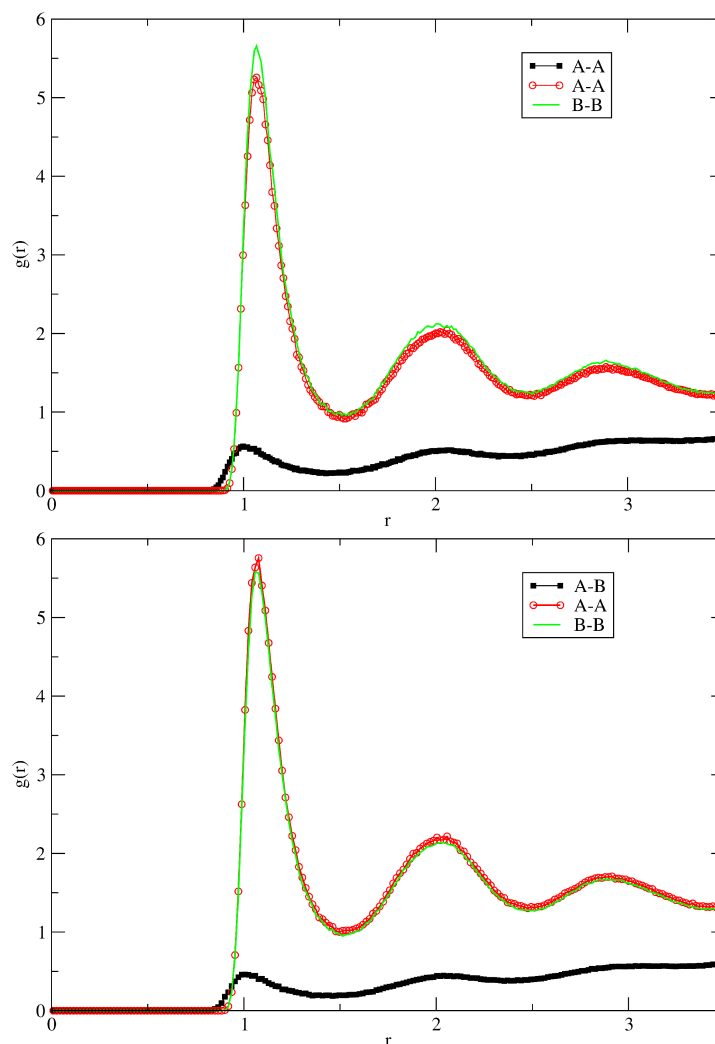


Figura 4.10:  $g(r)$  para  $\alpha = 0.2$  obtidas através da simulação de DM (acima) e MC (abaixo).



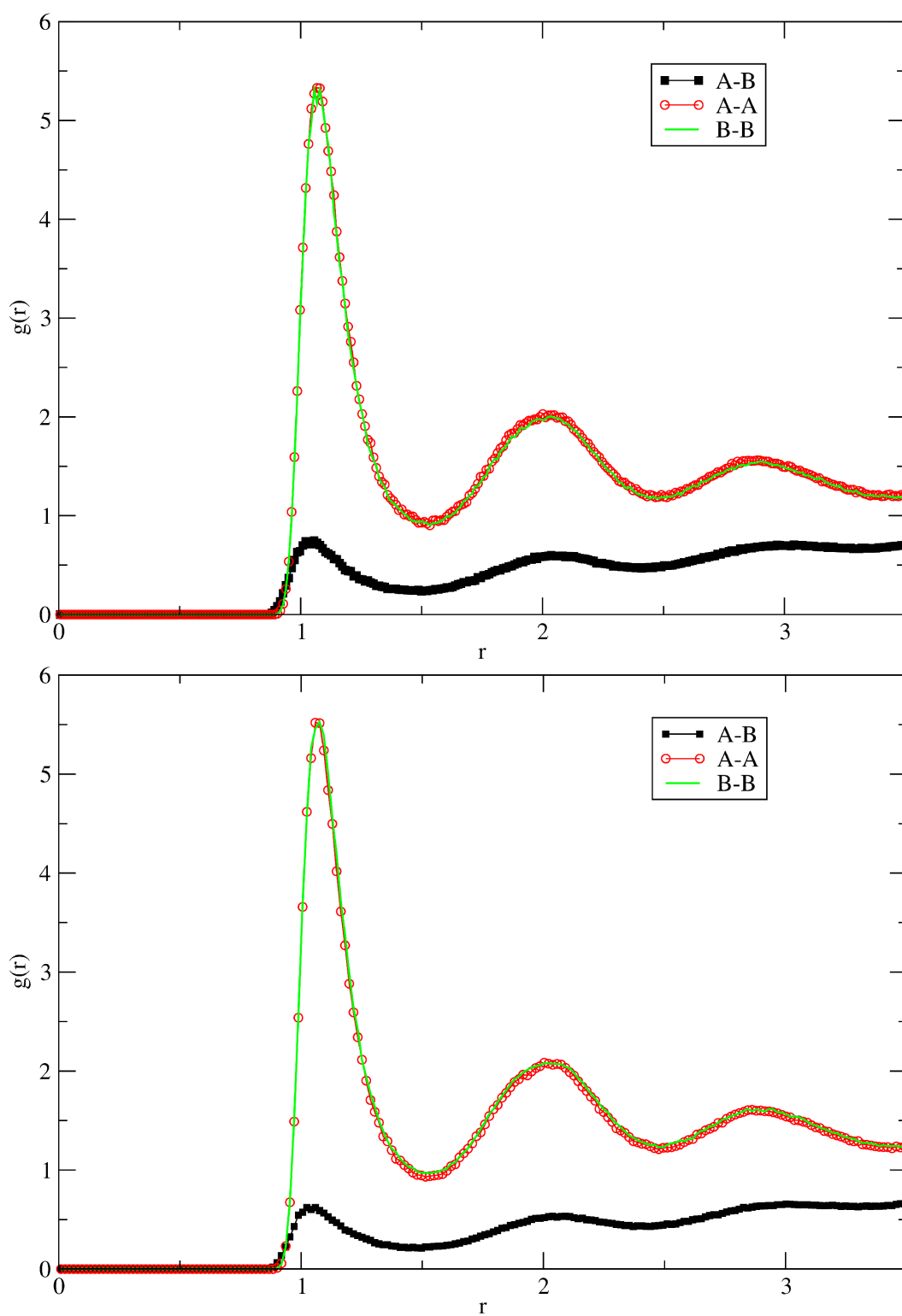


Figura 4.11:  $g(r)$  para  $\alpha = 0.4$  obtidas através da simulação de DM (acima) e MC (abaixo).

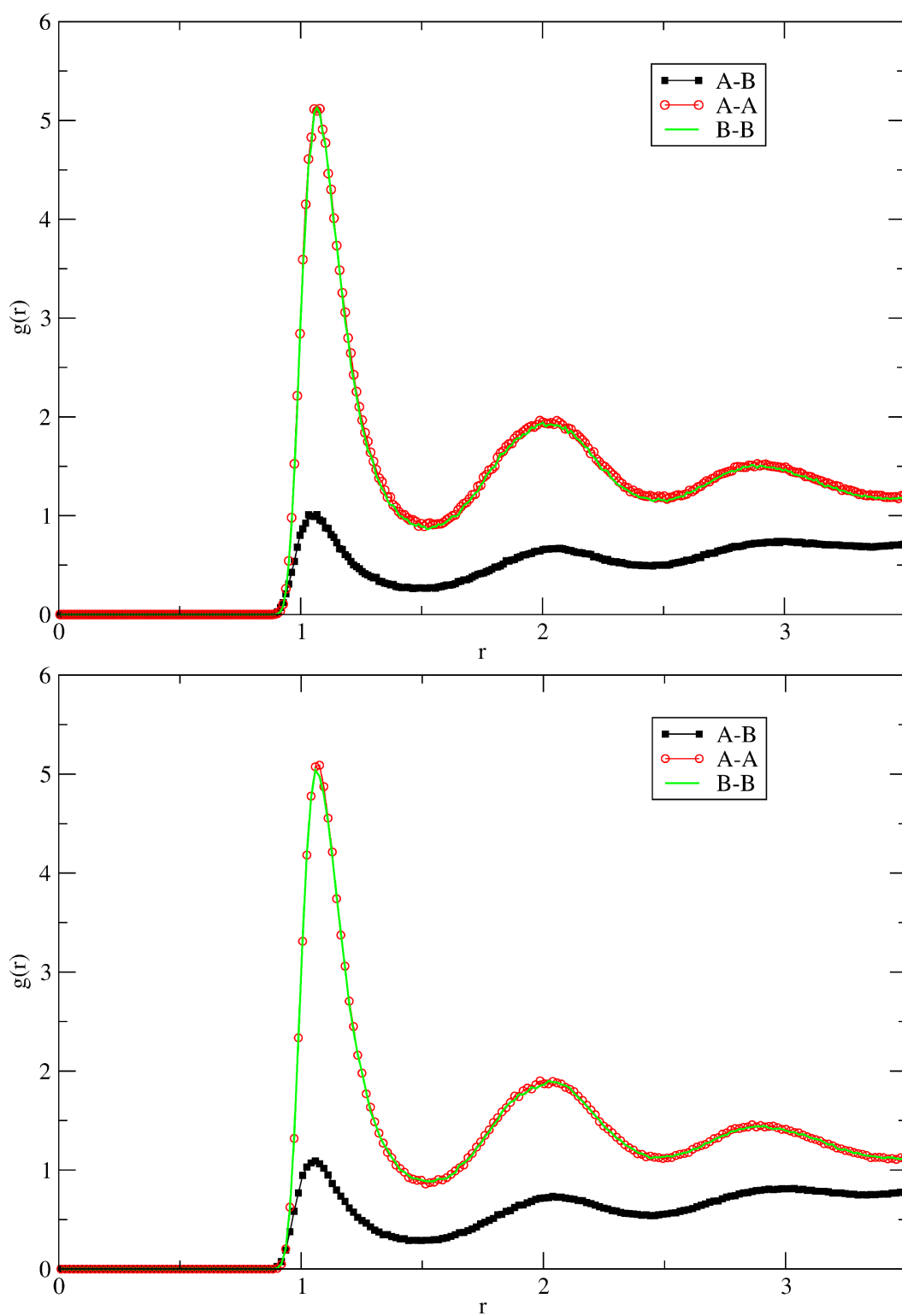


Figura 4.12:  $g(r)$  para  $\alpha = 0.6$  obtidas através da simulação de DM (acima) e MC (abaixo).

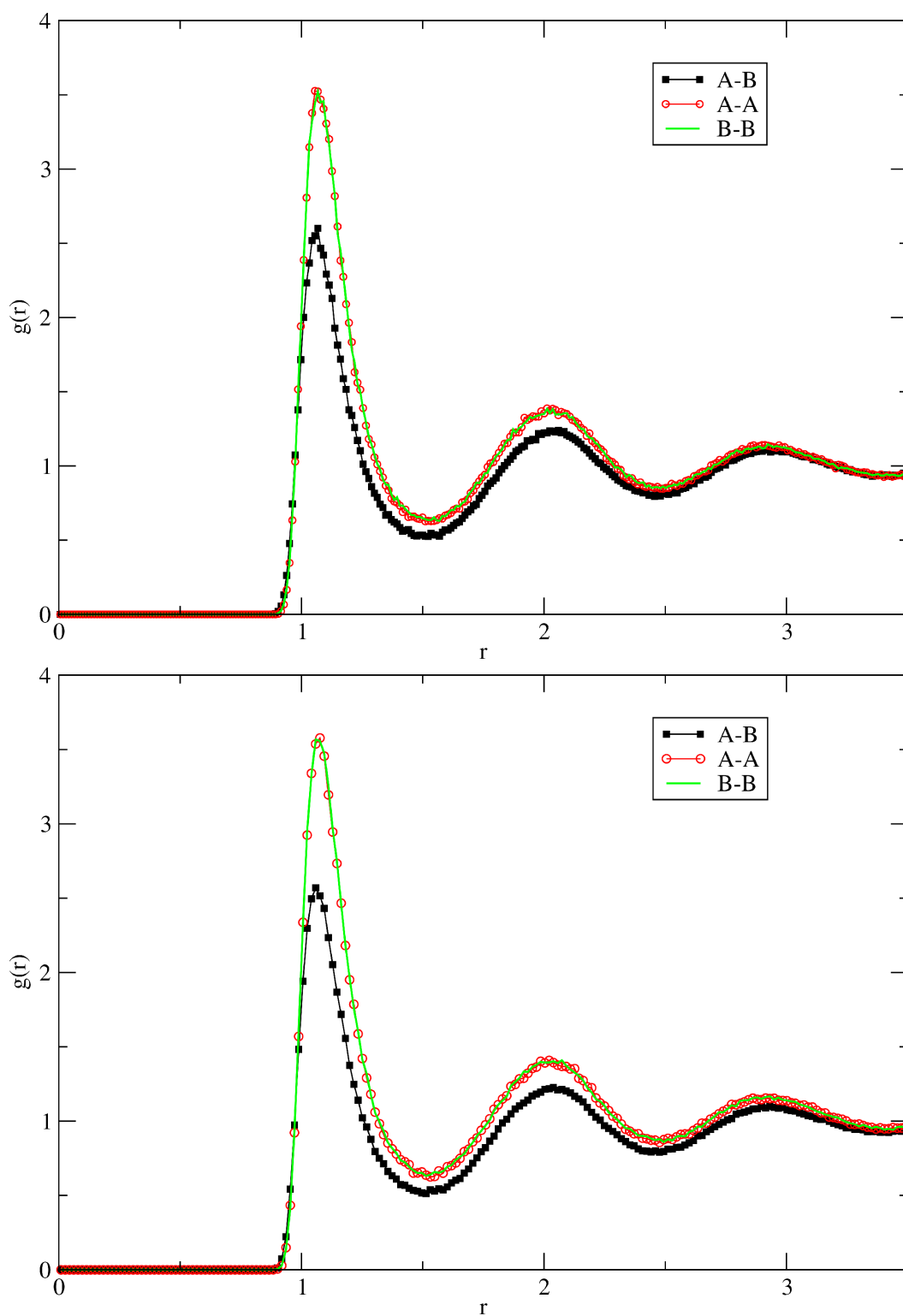


Figura 4.13:  $g(r)$  para  $\alpha = 0.8$  obtidas através da simulação de DM (acima) e MC (abaixo).

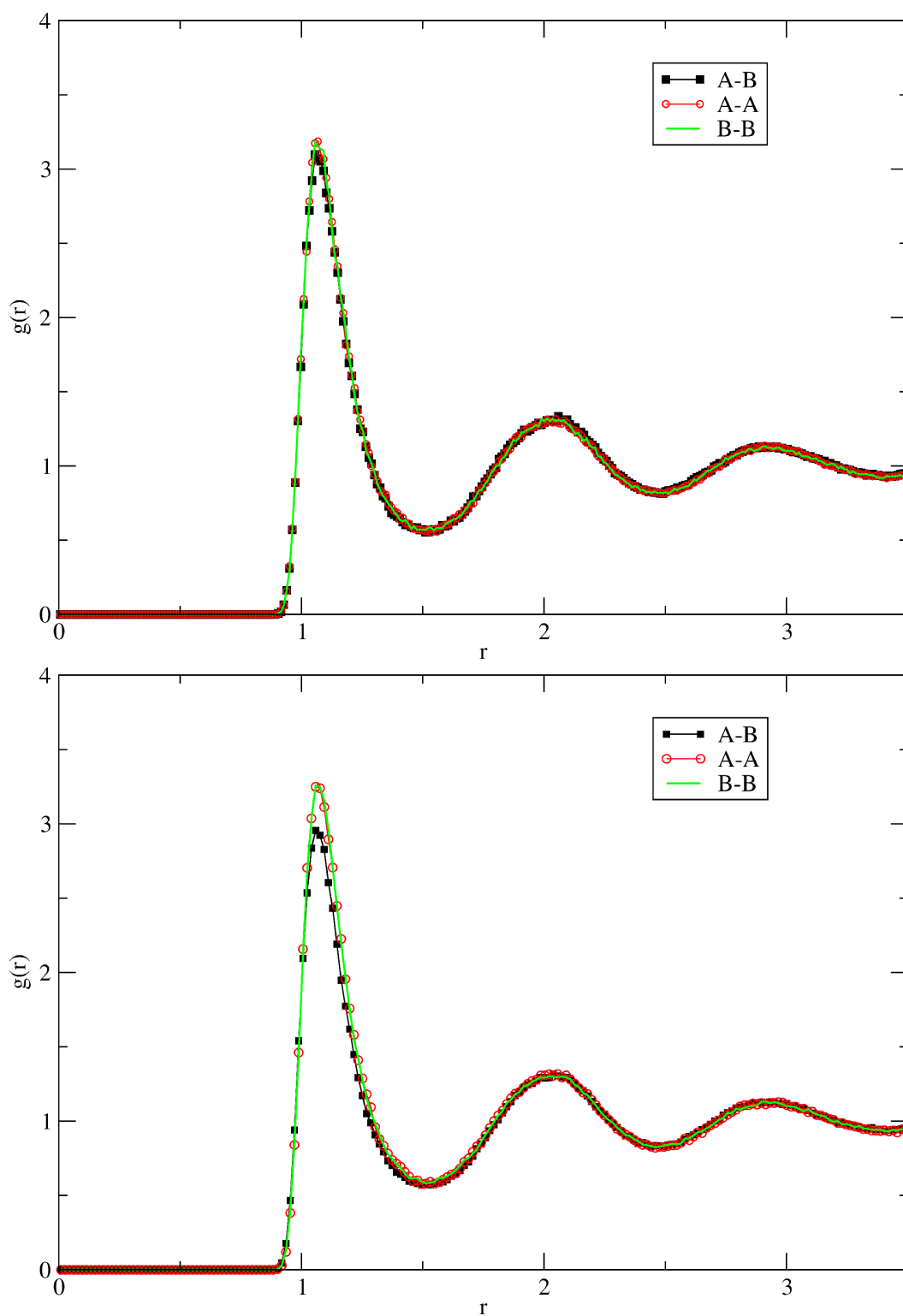


Figura 4.14:  $g(r)$  para  $\alpha = 1.0$  obtidas através da simulação de DM (acima) e MC (abaixo).

Podemos ver nas figuras 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14 que, conforme aumentamos  $\alpha$ , a  $g(r)$  dos pares  $A - B$  se aproxima da  $g(r)$  dos átomos de mesma espécie. Isto corrobora o resultado

que expusemos na figura 4.1, pois as interações passam a ter a mesma escala, e, assim, não há mais diferenciação entre as espécies. Por outro lado, quando  $\alpha$  é pequeno comparado com  $\varepsilon^*$ , a diferenciação é grande e isto se manifesta na  $g(r)$ , que, devido ao fato de os aglomerados estarem separados, mostra que os pares AB estão mais “espalhados”. Isto faz com que os picos da  $g(r)$  fiquem mais largos. Na figura 4.15, separamos os resultados da  $g(r)$  apenas para pares AB de modo a evidenciar este efeito.

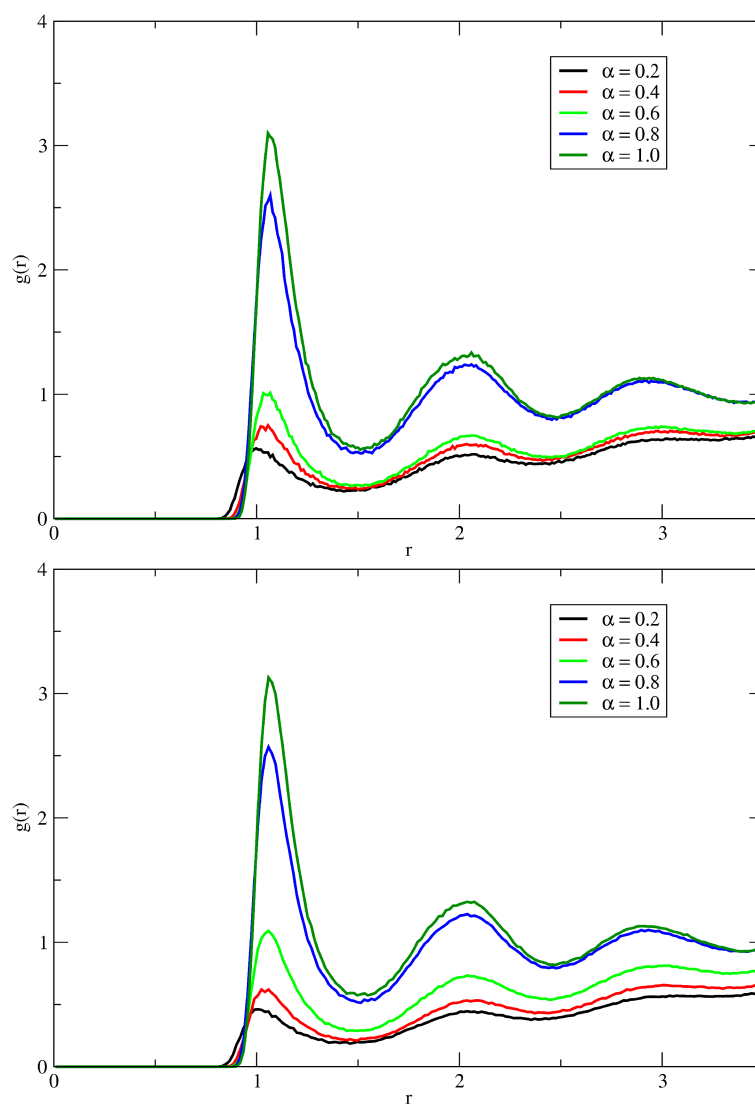


Figura 4.15:  $g(r)$  para  $\alpha = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$  e  $1.0$  obtidas através da simulação de DM (acima) e MC (abaixo).

## 5 *Conclusões e Perspectivas Futuras*

No presente trabalho, buscamos estudar as duas principais técnicas simulacionais para o estudo de sistemas moleculares, Monte Carlo (MC) e a Dinâmica Molecular (DM). O estudo comparativo realizado nos permitiu mostrar a equivalência de ambas as técnicas para o cálculo de propriedades de equilíbrio dos sistemas que abordamos.

Pudemos observar que, para regiões próximas à transição de fase de primeira ordem, o acordo entre as técnicas diminui. Isto faz com que as mesmas indiquem diferentes temperaturas de transição. Vimos que isto se deve a uma espécie de histerese manifestada pelo sistema nas vizinhanças da temperatura de transição. O tempo de relaxação, medido através do parâmetro de ordem translacional  $|\rho(\mathbf{k})|$ , demonstra este efeito.

De posse das ferramentas simulacionais estudadas ao longo deste trabalho, foi possível estudar as propriedades estruturais de um sistema um pouco mais elaborado, como a mistura binária de fluidos de L-J. Este estudo nos permitiu observar o comportamento estrutural deste sistema como função da escala de energia de pares de espécies diferentes,  $\alpha$ . Caracterizamos três tipos de configurações possíveis para este sistema, com o uso do perfil linear de densidade  $\rho_\mu(z)$ . Avaliamos a dependência da espessura da interface de separação entre os aglomerados com a temperatura, para um  $\alpha$  fixo, e vimos que esta aumenta com a temperatura até que o sistema esteja misturado de modo que não hajam mais aglomerados. Vimos que a função de distribuição radial,  $g(r)$ , pode servir como uma ferramenta para caracterização da configuração estrutural que o sistema apresenta.

Temos como perspectivas para novos trabalhos utilizar ambas as técnicas simulacionais para implementar simulações no ensemble isobárico isotérmico, e realizar o estudo comparativo feito

neste trabalho para este novo ensemble. Outra perspectiva é reproduzir o resultado apresentado por J.J. Nicolas [37] para a obtenção de uma equação de estado para o fluido de L-J. Após isto, tentar utilizar esta mesma metodologia para obter uma equação de estado para a mistura de fluidos de L-J.

## *APÊNDICE A – Formalismos de Nosé e Nosé-Hoover*

Como vimos no capítulo 2, a lagrangiana estendida em que o esquema de Nosé-Hoover se baseia é dada por

$$\mathcal{L}_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \dot{\tilde{s}}^2 \tilde{r}_i^2 - \mathcal{U}(\tilde{\mathbf{r}}) + \frac{Q}{2} \dot{\tilde{s}}^2 - \frac{L}{\beta} \ln \tilde{s}. \quad (\text{A.1})$$

Os momentos conjugados a  $\tilde{\mathbf{r}}_i$  e a  $\tilde{s}$  são:

$$\tilde{\mathbf{p}}_i \equiv \frac{\partial \mathcal{L}_{Nose}}{\partial \dot{\tilde{r}}_i} = m_i \dot{\tilde{s}}^2 \tilde{r}_i \quad (\text{A.2})$$

e

$$p_{\tilde{s}} \equiv \frac{\partial \mathcal{L}_{Nose}}{\partial \dot{\tilde{s}}} = Q \dot{\tilde{s}}. \quad (\text{A.3})$$

Isto faz com que o hamiltoniano do sistema estendido ganhe uma coordenada adicional  $\tilde{s}$ .

$$\mathcal{H}_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{\tilde{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i \tilde{s}^2} + \mathcal{U}(\tilde{\mathbf{r}}) + \frac{p_{\tilde{s}}^2}{2Q} + L \frac{\ln \tilde{s}}{\beta} \quad (\text{A.4})$$

Este sistema estendido gera um ensemble microcanônico de  $6N + 2$  graus de liberdade. A função de partição neste ensemble (considerando apenas o vínculo de conservação de energia) é

$$\begin{aligned} Z_{Nose} &= \frac{1}{N!} \int d\tilde{p}_{\tilde{s}} d\tilde{s} d^N \tilde{\mathbf{p}} d^N \tilde{\mathbf{r}} \delta(E - \mathcal{H}_{Nose}) \\ &= \frac{1}{N!} \int dp_{\tilde{s}} d\tilde{s} d^N \mathbf{p} d^N \tilde{\mathbf{r}} \tilde{s}^{3N} \delta \left[ \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{U}(\tilde{\mathbf{r}}) + \frac{p_{\tilde{s}}^2}{2Q} + \frac{L}{\beta} \ln \tilde{s} - E \right], \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

onde introduzimos

$$\mathbf{p} = \frac{\tilde{\mathbf{p}}}{\tilde{s}}. \quad (\text{A.6})$$



Vamos definir

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \tilde{\mathbf{r}}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{U}(\tilde{\mathbf{r}}). \quad (\text{A.7})$$

Usando a propriedade da função  $\delta$  para um função contínua e diferenciável,  $h(\tilde{s})$ ,

$$\delta[h(\tilde{s})] = \frac{\delta(\tilde{s} - \tilde{s}_0)}{|h'(\tilde{s}_0)|}, \quad (\text{A.8})$$

onde  $h(\tilde{s})$  tem uma única raiz igual a  $\tilde{s}_0$ . Se substituirmos esta propriedade na equação (A.5) e utilizarmos a equação (A.6), encontramos a seguinte função de partição:

$$\begin{aligned} Z_{Nose} &= \frac{1}{N!} \int dp_{\tilde{s}} d\tilde{s} d^N \mathbf{p} d^N \tilde{\mathbf{r}} \frac{\beta \tilde{s}^{3N+1}}{L} \delta \left\{ \tilde{s} - \exp \left[ -\beta \frac{\mathcal{H}(\mathbf{p}, \tilde{\mathbf{r}}) + p_{\tilde{s}}^2/2Q - E}{L} \right] \right\} \\ &= \frac{1}{N!} \frac{\beta \exp[E(3N+1)/L]}{L} \int dp_{\tilde{s}} \exp \left[ -\beta \frac{3N+1}{L} p_{\tilde{s}}^2/2Q \right] \\ &\times \int d^N \mathbf{p} d^N \tilde{\mathbf{r}} \exp \left[ -\beta \frac{3N+1}{L} \mathcal{H}(\mathbf{p}, \tilde{\mathbf{r}}) \right] \\ &= C \frac{1}{N!} \int d^N \mathbf{p} d^N \tilde{\mathbf{r}} \exp \left[ -\beta \frac{3N+1}{L} \mathcal{H}(\mathbf{p}, \tilde{\mathbf{r}}) \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Se fizermos uma simulação neste ensemble estendido, a média de uma função de estado  $A(\mathbf{p}, \tilde{\mathbf{r}})$  será dada por

$$\langle A \rangle_{\tilde{t}} = \lim_{\tilde{\tau} \rightarrow \infty} \frac{1}{\tilde{\tau}} \int_0^{\tilde{\tau}} d\tilde{t} A(\tilde{\mathbf{p}}(\tilde{t})/\tilde{s}(\tilde{t}), \tilde{\mathbf{r}}(\tilde{t})) \equiv \langle A(\tilde{\mathbf{p}}/\tilde{s}, \tilde{\mathbf{r}}) \rangle_{Nose}. \quad (\text{A.10})$$

Escolhendo  $L = 3N + 1$ , esta média de ensemble,  $\langle A(\tilde{\mathbf{p}}/\tilde{s}, \tilde{\mathbf{r}}) \rangle_{Nose}$ , reduz-se á média canônica:

$$\begin{aligned} \langle A(\tilde{\mathbf{p}}/\tilde{s}, \tilde{\mathbf{r}}) \rangle_{Nose} &\equiv \frac{\int d^N \mathbf{p} d^N \tilde{\mathbf{r}} A(\mathbf{p}, \tilde{\mathbf{r}}) \exp \left[ -\beta \frac{3N+1}{L} \mathcal{H}(\mathbf{p}, \tilde{\mathbf{r}}) \right]}{d^N \mathbf{p} d^N \tilde{\mathbf{r}} \exp \left[ -\beta \frac{3N+1}{L} \mathcal{H}(\mathbf{p}, \tilde{\mathbf{r}}) \right]} \\ &= \frac{\frac{1}{N!} \int d^N \mathbf{p} d^N \tilde{\mathbf{r}} A(\mathbf{p}, \tilde{\mathbf{r}}) \exp \left[ -\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}, \tilde{\mathbf{r}}) \right]}{Z_N(V, T)} \\ &= \langle A(\tilde{\mathbf{p}}/\tilde{s}, \tilde{\mathbf{r}}) \rangle_{NVT}. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

A amostragem da equação (A.10) é feita em múltiplos inteiros do passo de tempo  $\tilde{\Delta t}$ , o qual corresponde a passos de tempo reais que não são constantes. Também é possível fazer uma amostragem em tempo real. Neste caso, calculamos uma média diferente. Ao invés da equação

(A.10), definimos

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt A [\tilde{\mathbf{p}}(t)/\tilde{s}(t), \tilde{\mathbf{r}}(t)]. \quad (\text{A.12})$$

Os tempos de medidas reais e virtuais  $\tau$  e  $\tilde{\tau}$ , respectivamente, relacionam-se através de

$$\tau = \int_0^{\tilde{\tau}} d\tilde{t} 1/\tilde{s}(\tilde{t}). \quad (\text{A.13})$$

Então, para a equação (A.12),

$$\begin{aligned} & \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt A [\tilde{\mathbf{p}}(t)/\tilde{s}(t), \tilde{\mathbf{r}}(t)] \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\tilde{\tau}}{\tau} \frac{1}{\tilde{\tau}} \int_0^{\tilde{\tau}} d\tilde{t} A [\tilde{\mathbf{p}}(\tilde{t})/\tilde{s}(\tilde{t}), \tilde{\mathbf{r}}(\tilde{t})] / \tilde{s}(\tilde{t}) \\ &= \frac{\lim_{\tilde{\tau} \rightarrow \infty} \frac{1}{\tilde{\tau}} \int_0^{\tilde{\tau}} d\tilde{t} A [\tilde{\mathbf{p}}(\tilde{t})/\tilde{s}(\tilde{t}), \tilde{\mathbf{r}}(\tilde{t})] / \tilde{s}(\tilde{t})}{\lim_{\tilde{\tau} \rightarrow \infty} \frac{1}{\tilde{\tau}} \int_0^{\tilde{\tau}} d\tilde{t} 1/\tilde{s}(\tilde{t})} \\ &= \langle A [\tilde{\mathbf{p}}(\tilde{t})/\tilde{s}(\tilde{t}), \tilde{\mathbf{r}}(\tilde{t})] / \tilde{s}(\tilde{t}) \rangle / \langle 1/\tilde{s}(\tilde{t}) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Se considerarmos novamente a função de partição (A.5), podemos escrever, para a média no ensemble,

$$\begin{aligned} \frac{\langle A [\tilde{\mathbf{p}}(\tilde{t})/\tilde{s}(\tilde{t}), \tilde{\mathbf{r}}(\tilde{t})] / \tilde{s}(\tilde{t}) \rangle}{\langle 1/\tilde{s}(\tilde{t}) \rangle} &= \frac{\left\{ \frac{\int d^N \mathbf{p} d^N \tilde{\mathbf{r}} A(\mathbf{p}, \tilde{\mathbf{r}}) \exp[-\beta \frac{3N}{L} \mathcal{H}(\mathbf{p}, \tilde{\mathbf{r}})]}{\int d^N \mathbf{p} d^N \tilde{\mathbf{r}} \exp[-\beta \frac{3N+1}{L} \mathcal{H}(\mathbf{p}, \tilde{\mathbf{r}})]} \right\}}{\left\{ \frac{\int d^N \mathbf{p} d^N \tilde{\mathbf{r}} \exp[-\beta \frac{3N}{L} \mathcal{H}(\tilde{\mathbf{p}}, \tilde{\mathbf{r}})]}{\int d^N \mathbf{p} d^N \tilde{\mathbf{r}} \exp[-\beta \frac{3N+1}{L} \mathcal{H}(\mathbf{p}, \tilde{\mathbf{r}})]} \right\}} \\ &= \frac{\int d^N \mathbf{p} d^N \tilde{\mathbf{r}} A(\mathbf{p}, \tilde{\mathbf{r}}) \exp[-\beta \frac{3N}{L} \mathcal{H}(\mathbf{p}, \tilde{\mathbf{r}})]}{\int d^N \mathbf{p} d^N \tilde{\mathbf{r}} \exp[-\beta \frac{3N}{L} \mathcal{H}(\mathbf{p}, \tilde{\mathbf{r}})]} \\ &= \langle A(\tilde{\mathbf{p}}/\tilde{s}, \tilde{\mathbf{r}}) \rangle_{NVT}. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Portanto, para que tenhamos uma amostragem em passos de tempo iguais, temos que utilizar  $L = 3N$ .

## ***APÊNDICE B – Lista de Vizinhos***

O cálculo das forças de interação entre pares é, sem dúvida, a atividade que consome mais tempo durante a simulação. Como o número de pares é  $\frac{1}{2}N(N-1)$ , quanto maior o número de moléculas do sistema, mais demorada será a simulação. Com o intuito de otimizar este cálculo, introduzimos listas de vizinhos para restringir a busca por pares que possuam  $r_{ij} < r_c + dr_c$ . O sucesso desta abordagem se dá devido à lenta mudança no ambiente microscópico do sistema, fazendo com que uma lista de vizinhos seja válida durante alguns passos, tipicamente entre 10 e 20 [20], mesmo para um  $dr_c$  pequeno. O fato de a lista conter pares que estejam separados por distâncias além do alcance da interação assegura que, durante essa sequência de passos, não apareçam pares que já não estejam listados. Apresentamos em (1) um pseudo-código para construção desta lista.

No pseudo-código (1),  $numViz$  é uma estimativa do número de vizinhos que um átomo possui dentro de uma esfera de raio  $r_c + dr_c$ ,

$$numViz = \frac{4\pi}{3}\rho(r_c + dr_c)^3.$$

```

início
   $i = 0;$ 
   $j = 0;$ 
  enquanto  $i < N$  faça
    enquanto  $j < numViz$  faça
       $listViz[i][j] = 0;$ 
       $i \leftarrow i + 1;$ 
       $j \leftarrow j + 1;$ 
    fim
  fim
   $i = 0;$ 
   $j = 0;$ 
  enquanto  $i < N - 1$  faça
     $j = i + 1;$ 
    enquanto  $j < N$  faça
       $dr.x = mol[i].x - mol[j].x;$ 
       $dr.y = mol[i].y - mol[j].y;$ 
       $dr.z = mol[i].z - mol[j].z;$ 
      se  $dr.x \geq 0.5 * L_x$  então
         $dr.x \leftarrow dr.x - L_x;$ 
        se  $dr.x \leq 0.5 * L_x$  então
           $dr.x \leftarrow dr.x + L_x;$ 
        fim
      fim
      se  $dr.y \geq 0.5 * L_y$  então
         $dr.y \leftarrow dr.y - L_y;$ 
        se  $dr.y \leq 0.5 * L_y$  então
           $dr.y \leftarrow dr.y + L_y;$ 
        fim
      fim
      se  $dr.z \geq 0.5 * L_z$  então
         $dr.z \leftarrow dr.z - L_z;$ 
        se  $dr.z \leq 0.5 * L_z$  então
           $dr.z \leftarrow dr.z + L_z;$ 
        fim
      fim
       $rr = (dr.x * dr.x + dr.y * dr.y + dr.z * dr.z)^2;$ 
      se  $rr < (r_c + dr_c)^2$  então
         $listViz[i][0] \leftarrow listViz[i][0] + 1;$ 
         $listViz[i][listViz[i][0]] \leftarrow j;$ 
         $listViz[j][0] \leftarrow listViz[j][0] + 1;$ 
         $listViz[j][listViz[j][0]] \leftarrow i;$ 
      fim
    fim
  fim
fim

```

**Algoritmo 1:** Pseudo-código para gerar a lista de vizinho dos  $N$  átomos que constituem o sistema.

## *Referências Bibliográficas*

- [1] ONSAGER L., Phys. Rev. **65**, 117 (1944)
- [2] HUANG, K., **Statistical Mechanics**. 2. ed. Cambridge, Massachusetts: Jonh Wiley Sons, 1987
- [3] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J.. **Computer Simulation of Liquids**. New York: Oxford University Press, 1989
- [4] LONDON F., Z. Physik **63**, 245 (1930)
- [5] SAKURAI, J. J.. **Modern Quantum Mechanics**. Los Angeles: Addison Wesley; Rev Sub Edition, 1993
- [6] TORTON, S. T.; MARION, J. B.. **Classical Mechanics of Particles and Systems**. 5. ed.: Brooks Cole, 2003
- [7] COUTINHO, K., “Método de Monte Carlo Aplicado à Simulação de Líquidos”, no Livro de Resumos da VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, 2000, pp. 48-73
- [8] JONES, J. E., Proc. R. Soc. Lond. A **106**, 463-477 (1924)
- [9] VAN DER WAALS, J. D., Nobel Lecture, December 12 (1910)
- [10] Department Of Chemistry Of Purdue University. **London Dispersion**. Disponível em: <http://www.chem.purdue.edu/gchelp/liquids/disperse2.html>  
Acesso em: 23/02/2010
- [11] KEESOM, W. H., Proc. Acad. Sci. Amsterdam **18**, 636 (1915); Phys. Z. **22**, 129 (1921)
- [12] DEBYE, P., Phys. Z. **21**, 178 (1920); **22**, 302 (1921)
- [13] COUTINHO, Kaline. **Modelo Discreto de Solvente. Solvatocromismo no Espectro de Absorção Molecular**. 1997. 91 f. Tese (Doutorado) - USP, São Paulo, 1997.
- [14] PATHRIA, R. K..**Statistical Mechanics**. 2. ed.: Butterworth-Heinemann, 1996
- [15] FELLER, W.. **An Introduction to Probability Theory and Its Applications**. 3. ed.: Jonh Wiley & Sons, 1968
- [16] METROPOLIS N. *et al.*, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953)
- [17] TOMÉ, T.; DE OLIVEIRA, M. J., **Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade**: Edusp, São Paulo, 2001

- [18] FRENKEL, D.; SMIT, B.. **Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications**: Academic Press, 2002
- [19] JHONSON, J. K. *et al.*, *Molecular Physics* **78**, 591-618 (1993)
- [20] RAPAPORT, D. C., **The Art of Molecular Dynamics Simulation** 2. ed.: Cambridge University Press, 2004
- [21] ALDER, B. J.; WAINRIGHT, T. E., *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957); **31**, 429 (1959)
- [22] RAHMAN, A., *Phys. Rev.* **136A**, 405 (1964)
- [23] HEERMANN, D. W., **Computer Simulations on Theoretical Physics**: Springer-Verlag, 1986
- [24] HAILE, J. M., **Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods**: Jonh Wiley & Sons, 1992
- [25] ANDERSEN, H. C., *J. Chem. Phys.* **72**, 2384-2393 (1980)
- [26] NOSÉ, S., *Mol. Phys.* **52**, 255-268 (1984)
- [27] HOOVER, W. G., *Phys. Rev. A* **31**, 1695-1697 (1985)
- [28] Instituto de Química Física Rocasolano. **The DL\_POLY\_2 User Manual**. Disponível em: <http://hidra.iqfr.csic.es/man/dlpoly/USRMAN>  
Acesso em: 25/11/2009
- [29] HANSEN, J. P.; MCDONALD, I. R., **Theory of Simple Liquids** 3. ed.: Academic Press, NY, 2006
- [30] VERLET, L., *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967)
- [31] MARTINS, A. S.; SEIXAS, C. X. S.; DOS SANTOS, L. B.; RIOS, P. R., **Comparison Between Molecular Dynamics and Monte Carlo Descriptions of Solid-Liquid Phase-Transition of Lennard-Jones Fluids**, “aceito para publicação no International Journal of Modern Physics C”.
- [32] CHOKAPPA, D. K.; CLANCY P., *Mol. Phys.* **61**, 597-615 (1987)
- [33] YEOMANS, J. M., **Statistical Mechanics of Phase Transitions.**: Clarendon Press, NY, 1992
- [34] ROWLINSON, J. S., **Liquids and Liquid Mixtures.**: Butterworth Scientific, London, 1982
- [35] HIRSCHFELDER, J. O.; CURTIS, C. F.; BIRD, R. B., **Molecular Theory of Gases and Liquids**: Wiley, New York, 1954
- [36] CLARKE, A. S.; KAPRAL, R.; PATEY, G. N., *J. Chem. Phys.* **101** (3), 2432-2445 (1994)
- [37] NICOLAS, J. J.; GUBBINS, K. E.; STREETT, W. B.; TILDESLEY, D. J., *Mol. Phys.* **37** (5), 1429-1454 (1979)

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)