



UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ANO
2015

GRAZIELE BORTOLINI | O OSCILADOR HARMÔNICO E O GÁS DE LENNARD-JONES NA
DINÂMICA DE NOSÉ-HOOVER

A dinâmica de Nosé-Hoover em sua proposta original realiza uma amostragem estatística de um sistema de muitos corpos no ensemble canônico diretamente a partir da dinâmica do sistema. Esse sistema é acoplado a um grau de liberdade extra (sistema estendido) que desempenha o papel de um reservatório térmico. Neste trabalho, estudamos a dinâmica do sistema protótipo mínimo: o oscilador harmônico na dinâmica de Nosé-Hoover. Observamos trajetórias regulares periódicas e quase periódicas no espaço de fase para diferentes condições iniciais. O segundo sistema estudado é um gás de Argônio que interagem segundo um potencial de Lennard-Jones. Para esse sistema, observamos transições de fase, distribuições de momento e a eficiência do termostato em manter a temperatura média aproximadamente constante.

Orientador: Edgard Pacheco Moreira Amorim

Joinville, 2015

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

O OSCILADOR HARMÔNICO E O
GÁS DE LENNARD-JONES NA
DINÂMICA DE NOSÉ-HOOVER

GRAZIELE BORTOLINI

JOINVILLE, 2015

Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC)
Centro de Ciências Tecnológicas (CCT) - Departamento de
Física

GRAZIÉLE BORTOLINI

**O Oscilador Harmônico e o Gás de
Lennard-Jones na Dinâmica de Nosé-Hoover**

Joinville
2015

GRAZIÉLE BORTOLINI

**O OSCILADOR HARMÔNICO E O GÁS DE
LENNARD-JONES NA DINÂMICA DE NOSÉ-HOOVER**

Dissertação apresentada para a
obtenção do título de Mestre em
Física da Universidade do Estado de
Santa Catarina, Centro de Ciências
Tecnológicas - CCT.

Orientador: Prof. Dr. Edgard Pa-
checo Moreira Amorim

Joinville
2015

B739o

Bortolini, Graziéle

O oscilador harmônico e o gás de Lennard-Jones na dinâmica de Nosé-Hoover / Graziéle Bortolini. – 2015.

70 p.: il.; 21 cm

Orientador: Edgard Pacheco Moreira Amorim

Bibliografia: p. 61-63

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em Física, Joinville, 2015.

1. Física. 2. Dinâmica de Nosé-Hoover. 3. Oscilador Harmônico. 4. Gás de Lennard-Jones. I. Amorim, Edgard Pacheco Moreira. II. Universidade do Estado de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Física. III. Título.

CDD: 530 - 23. ed.

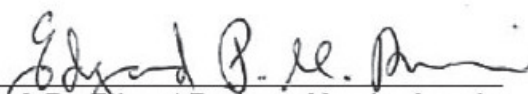
GRAZIÉLE BORTOLINI

**O OSCILADOR HARMÔNICO E UM GÁS DE LENNARD-
JONES NA DINÂMICA DE NOSÉ-HOOVER**

Dissertação apresentada ao Curso de Programa de Pós-Graduação em Física como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física na área de concentração "Física".

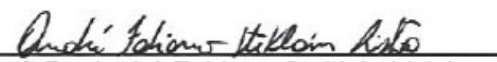
Banca Examinadora

Orientador:


Prof. Dr. Edgard Pacheco Moreira Amorim
CCT/UDESC

Membros


Prof. Dr. Daniel Vieira
CCT/UDESC


Prof. Dr. André Fabiano Steklain Lisboa
UTFPR

Joinville, SC, 20 de março de 2015.

Dedico este trabalho,

Especialmente aos meus pais Ivaldo e Eunice Bortolini e ao meu namorado Thiago Pretti, pelo apoio incondicional a minha formação.

Dedico também a todos aqueles que assim como Nelson Mandela, acreditam que: "A educação é a mais poderosa arma pela qual se pode mudar o mundo".

Agradecimentos

Durante o tempo de realização de mestrado foram inúmeras as pessoas que me auxiliaram de modo a torná-lo possível, gostaria de aqui deixar meus agradecimentos públicos a algumas delas. As pessoas que aqui não aparecerem citadas, por favor, não se sintam menos importantes para mim.

Meus mais sinceros agradecimentos aos professores do DFIS (Departamento de Física), em especial ao corpo docente da Pós-Graduação. E de forma mais especial ainda ao prof. Dr. Edgard Pacheco Moreira Amorim, que orientou-me durante o processo de mestrado, foi amigo e desdobrou-se em vinte para me auxiliar em tudo que fosse possível, fazendo por mim muito mais do que sua posição exigia.

Agradecimentos aos colegas, pela troca de experiências, apoio, dicas, pela paciência infinita de me aturar, são vários os motivos para agradecer vocês, principalmente à colega Diovana de Mello.

Por fim, mas de maneira alguma menos importante, meus infinitos agradecimentos a minha família. A minha magnífica, estupenda e maravilhosa mãe, pelo apoio e cuidado incondicional dedicados a mim, não só durante o tempo de pós, mas durante toda a minha vida. Ao meu pai, pelo excesso de cuidado e zelo. Aos meus irmãos, Diogo e Joélcio, pelo simples fato de existirem e tornarem minha vida feliz. E ao meu maravilhoso namorado, que aturou meus infinitos devaneios e insanidades, principalmente nessa reta final. Amo vocês.

Muito Obrigada!

Resumo

A dinâmica de Nosé-Hoover é determinística e reversível no tempo e realiza uma amostragem estatística de um sistema de muitos corpos no ensemble canônico diretamente a partir da dinâmica do sistema. Esse sistema é acoplado a um grau de liberdade extra (sistema estendido) que desempenha o papel de um reservatório térmico. Neste trabalho, estudamos a dinâmica do sistema protótipo mínimo: o oscilador harmônico na dinâmica de Nosé-Hoover. Observamos trajetórias regulares periódicas e quase periódicas no espaço de fase para diferentes condições iniciais. Embora, o oscilador não seja ergódico e não reproduza as médias do ensemble canônico na dinâmica de Nosé-Hoover, ao adicionarmos mais um grau de liberdade ao reservatório (cadeia de termostatos), a distribuição de momentos tende a canônica. O segundo sistema estudado é um gás de Argônio constituído de 4000 partículas que interagem segundo um potencial de Lennard-Jones. Para esse sistema, observamos transições de fase, distribuições de momento em concordância com o ensemble canônico, assim como a eficiência do termostato de Nosé-Hoover em manter a temperatura média constante.

Abstract

The Nosé-Hoover dynamics is deterministic and time-reversible and performs a statistical sampling of the canonical ensemble of a many-body system directly from the system dynamics. This system is coupled to one extra degree of freedom (extended system) acting as a heat reservoir. In this work, we study the dynamical of the prototype system: the harmonic oscillator thermalized in the Nosé-Hoover dynamics. We observe periodic and quasi periodic regular trajectories in the phase space for different initial conditions. However, the oscillator is non-ergodic and non-canonical in the Nosé-Hoover dynamics, when we add one reservoir degree of freedom (thermostats chain), the momentum distribution tends to the canonical one. The second system studied is an Argonne gas with 4000 particles which interact by means of a Lennard-Jones potential. For this system, we observe phase transitions, momentum distributions in agreement of canonical ensemble, as well, the thermostat efficiency to keep constant the average temperature.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Simulações Computacionais	1
1.2	Dinâmica Molecular em Diferentes Ensembles	3
1.3	Propostas de Termostatos	4
1.4	Organização da Dissertação	6
2	Dinâmica Molecular Clássica	7
2.1	Princípios da Dinâmica Molecular	7
2.2	Algoritmo de Verlet	9
2.3	Condições Periódicas de Contorno	10
2.4	Potencial de Lennard-Jones	12
2.4.1	Truncamento do Potencial e Correções de Longo Alcance	14
2.5	Observáveis na Dinâmica Molecular	15
2.6	<i>Ensemble</i> Estatístico	16
2.6.1	Explorando o <i>Ensemble</i> Canônico	17
2.7	Limitações da Dinâmica Molecular	19
3	Método de Nosé-Hoover	23
3.1	Dinâmica de Nosé	23
3.1.1	Equivalência entre o Método de Nosé e o <i>Ensemble</i> Canônico	25
3.2	Dinâmica de Nosé-Hoover	27
4	O Oscilador Harmônico na dinâmica de Nosé-Hoover	29
4.1	Oscilador nas Dinâmicas de Nosé e Nosé-Hoover	29
4.2	Método de Integração Numérica	31

4.3	Toróide KAM	32
4.4	Trajetórias Regulares e Periódicas	34
4.5	Conservação da Energia e Erros Numéricos	41
4.6	Cadeias de Termostatos	44
5	O Gás de Lennard-Jones na dinâmica de Nosé-Hoover	49
5.1	Sistema de Muitas Partículas: Condições Iniciais	49
5.2	Transições de Fase de um Gás de Argônio	53
5.3	Testando o Termostato de Nosé-Hoover	55
6	Conclusão e Perspectivas	59
A	Unidades de Lennard-Jones	65
B	Expressão do Virial	67

Lista de Figuras

1.1	Relação entre teoria, experimentação e simulações computacionais.	2
2.1	Diferentes etapas de uma simulação de Dinâmica Molecular, retirado de [15], com alterações.	8
2.2	(a) Representação das condições periódicas de contorno para um sistema em duas dimensões. (b) Representação do raio de corte e do critério da imagem mínima para um sistema em duas dimensões. Retirado de Allen e Tildesley [8].	11
2.3	Curva do potencial de Lennard-Jones. O parâmetro ε representa a profundidade do poço, enquanto o parâmetro σ representa a distância finita no qual o potencial entre as partículas é zero e r é a distância entre o centro dos átomos.	13
2.4	Trocas de energias entre sistema A e reservatório A' . . .	18
2.5	Dependência da função $\Omega(E)e^{-E/k_B T}$ com E para um sistema macroscópico.	19
4.1	Trajetória do espaço de fase gerada pela dinâmica de (a) Nosé para $\alpha = 1$ e $Q_0 = 0$, $P_0 = 2$, $s_0 = 1$ e $P_{s0} = 0$ e (b) Nosé-Hoover para $\alpha = 1$ e $q_0 = 0$, $p_0 = 2$ e $\xi_0 = 1$. . .	33
4.2	Projeções bidimensionais das trajetórias dos espaço de fase gerada pela dinâmica de (a) Nosé, para $\alpha = 1$ e $Q_0 = 0$, $P_0 = 2$, $s_0 = 1$ e P_{s0} e (b) Nosé-Hoover, para $\alpha = 1$ e $q_0 = 0$, $p_0 = 2$ e $\xi_0 = 0$	34

4.3	Projeções bidimensionais das trajetórias dos espaço de fase produzido para as condições iniciais $p_0 = P_0 = 1,55$ e $\alpha = 1$ nas dinâmicas de (a) Nosé e (b) Nosé-Hoover respectivamente.	35
4.4	Projeções bidimensionais das trajetórias dos espaço de fase produzido para as condições iniciais $p_0 = P_0 = 2,25$ e $\alpha = 10$ nas dinâmicas de (a) Nosé e (b) Nosé-Hoover respectivamente.	36
4.5	Projeções bidimensionais das trajetórias dos espaço de fase produzido para as condições iniciais $p_0 = P_0 = 3,16$ e $\alpha = 100$ nas dinâmicas de (a) Nosé e (b) Nosé-Hoover respectivamente.	37
4.6	Projeções bidimensionais das trajetórias dos espaço de fase produzido para as condições iniciais $p_0 = P_0 = 1,036$ e $\alpha = 100$ nas dinâmicas de (a) Nosé e (b) Nosé-Hoover respectivamente.	38
4.7	Projeções bidimensionais das trajetórias dos espaço de fase produzido para as condições iniciais $p_0 = P_0 = 1,43$ e $\alpha = 100$ nas dinâmicas de (a) Nosé e (b) Nosé-Hoover respectivamente.	39
4.8	Projeções bidimensionais das trajetórias dos espaço de fase produzido para as condições iniciais $p_0 = P_0 = 1,0085$ e $\alpha = 100$ nas dinâmicas de (a) Nosé e (b) Nosé-Hoover respectivamente.	40
4.9	À esquerda: Energia do oscilador harmônico (em preto), energia total do sistema estendido de Nosé (em vermelho) e Nosé-Hoover (em verde), quando $\alpha = 1$ e sujeita as condições iniciais $q_0 = Q_0 = 0$, $p = P_0 = 2$, $s_0 = 1$ e $P_{s0} = 0$. À direita a razão entre a energia total instantânea pela energia inicial do sistema estendido, em vermelho para Nosé e em verde para Nosé-Hoover. . . .	41

4.10	À esquerda: Energia do oscilador harmônico (em preto), energia total do sistema estendido de Nosé (em vermelho) e Nosé-Hoover (em verde) e à direita a razão entre a energia total instantânea pela energia inicial do sistema estendido, em vermelho para Nosé e em verde para Nosé-Hoover, para (a) $p_0 = P_0 = 1,55$ e $\alpha = 1$, (b) $p_0 = P_0 = 2,25$ e $\alpha = 10$ e (c) $p_0 = P_0 = 3,16$ e $\alpha = 100$. Em todos os casos: $q_0 = Q_0 = 0$, $\xi_0 = P_{s0} = 0$ e $s_0 = 1$	42
4.11	À esquerda: Energia do oscilador harmônico (em preto), energia total do sistema estendido de Nosé (em vermelho) e Nosé-Hoover (em verde) e à direita a razão entre a energia total instantânea pela energia inicial do sistema estendido, em vermelho para Nosé e em verde para Nosé-Hoover, para (d) $p_0 = P_0 = 1,036$ e $\alpha = 10$, (e) $p_0 = P_0 = 1,43$ e $\alpha = 100$ e (f) $p_0 = P_0 = 1,0085$ e $\alpha = 100$. Em todos os casos: $q_0 = Q_0 = 0$, $\xi_0 = P_{s0} = 0$ e $s_0 = 1$	43
4.12	Espaços de fase (em cima) e distribuições de momento (em baixo) para o oscilador na dinâmica de Nosé-Hoover para as condições iniciais $q_0 = 0$, $p_0 = 2$, $\xi_0 = 0$, $\eta = 1$, para α igual a 1, 10 e 100.	46
4.13	Espaços de fase (em cima) e distribuições de momento (em baixo) para o oscilador na dinâmica de MKT para as condições iniciais $q_0 = 0$, $p_0 = 2$, $\xi_0 = 0$, $\eta = 2$, para $\alpha_1 = \alpha_2$ iguais a 1, 10 e 100.	47
5.1	Representação da estrutura cristalina cúbica de face centrada. Figura retirada de [29]	51
5.2	Energia potencial pela temperatura na qual podemos observar a transição de fase entre 140K e 150K.	54
5.3	(a) Estrutura cristalina do sólido, antes do sistema relaxar, (b) após o sistema relaxar e (c) após a transição de fase no estado fluido.	55
5.4	(a) Distribuição de velocidades no início da simulação, utilizando uma distribuição uniforme para as velocidades e (b) ao fim da simulação. Observa-se que as áreas das distribuições são iguais.	56

5.5	(a) Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann, no início da simulação a uma temperatura de 50K e (b) ao fim da simulação com temperatura de 80K. Observe-se que as áreas das distribuições são iguais.	57
5.6	Flutuações da temperatura no tempo para (a) $T=70K$ e (b) $T=250K$	58

Capítulo 1

Introdução

Neste capítulo contextualizaremos a importância das simulações computacionais nos dias de hoje, dando especial ênfase na sua relação com a teoria e experimentação em física. Em seguida abordaremos aspectos gerais da dinâmica molecular, algumas de suas aplicações e qualitativamente como diferentes propostas de termostatos podem ser incorporadas às simulações de dinâmica. Por último, apresentaremos os principais objetivos desse trabalho, assim como, um roteiro da dissertação detalhando cada capítulo.

1.1 Simulações Computacionais

As simulações computacionais ou experimentos computacionais possuem um importante papel na ciência hoje em dia. Elas são feitas para otimização do tráfego em grandes cidades [1], permitem estudar o comportamento de um fármaco antes de sua síntese experimental economizando tempo e recursos [2], são usadas para entender a dispersão de epidemias [3], para prever o comportamento climático [4], compreender a dinâmica de nichos ecológicos [5], entre outros. A sua presença e utilidade são reconhecidas em diferentes áreas do conhecimento com inúmeras aplicações. Em especial, a física computacional é uma área de pesquisa da física responsável por modelar e testar conceitos físicos através de simulações computacionais [6].

Na experimentação em física, um sistema é sujeito à observação,

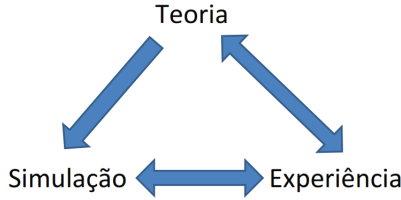


Figura 1.1: Relação entre teoria, experimentação e simulações computacionais.

realizam-se medidas e resultados numéricos são obtidos dentro da precisão experimental. Na teoria, um modelo é construído usualmente na forma de equações matemáticas e sua validade consiste na habilidade de descrever o comportamento de um sistema em certas circunstâncias físicas para as quais o modelo se aplica. Na perspectiva do experimentalista, as simulações computacionais permitem observar detalhes da dinâmica do sistema, estudar regiões não acessíveis ou que implicaria em experimentos muito caros, tais como em condições de extrema pressão e temperatura [7], além de possibilitar a interpretação de seus resultados a partir de um modelo teórico [6].

Qualquer simulação computacional é feita a partir de um modelo físico teórico descrito em forma de um algoritmo computacional. A utilização de um modelo e sua viabilidade enquanto um algoritmo, abrange desde aproximações sem comprometer a informação física do que se deseja estudar, a escolha de métodos numéricos eficientes, assim como a avaliação entre custo e benefício no que tange aos recursos computacionais e tempo disponíveis. Se o modelo escolhido for bom o suficiente, permitindo uma comparação direta do que se obtém através da simulação com o que se observa experimentalmente, essa simulação é chamada de realística [6]. Em simulações desse tipo, é comum prever novos fenômenos ao simular o que não foi medido ou que não é ainda tangível experimentalmente.

Não é exagero dizer que o desenvolvimento dos experimentos computacionais alcançado graças ao próprio desenvolvimento da capacidade de processamento computacional, alterou de forma substancial a relação entre teoria e experimento. A própria busca por simulações computacionais mais realísticas aumentou a demanda por modelos mais precisos e dispendiosos computacionalmente. Por exemplo, uma simu-

lação de dinâmica molecular nos permite obter a temperatura de fusão de um material que interage segundo um dado potencial, o que consiste num teste difícil para um modelo teórico. Portanto a simulação "traz vida" aos modelos teóricos [7] e em muitas circunstâncias conectam a teoria com a experiência (Fig. 1.1).

1.2 Dinâmica Molecular em Diferentes Ensembles

A Dinâmica Molecular (DM) é uma técnica útil para estudar propriedades mecânicas e termodinâmicas de sistemas de muitos corpos tais como sólidos, fluidos, superfícies, aglomerados atômicos, entre outros. As simulações de DM permitem obter uma relação direta entre características microscópicas (massas dos átomos constituintes do sistema, interação entre eles, geometria molecular, etc) com propriedades macroscópicas do sistema de interesse experimental tais como equação de estado, coeficientes de transporte, parâmetros de ordem estrutural, etc [8].

Em sua forma padrão, o método da DM consiste em integrar as equações clássicas do movimento para um sistema de muitos corpos mantendo o número de átomos N constante confinados em uma caixa de simulação (supercélula) de volume V fixo e a energia total E do sistema (isolado) é conservada. Isso implica que sua hamiltoniana independe do tempo e é invariante sobre translação ou rotação de todo o sistema [9]. Portanto, a amostragem estatística do sistema é feita no *ensemble* microcanônico ou NVE. É importante salientar que na DM não apenas quantidades estatísticas são obtidas, mas também quantidades dinâmicas tais como funções de correlação (no espaço e tempo) consistindo numa clara vantagem sobre métodos estocásticos tal como o método de Monte Carlo, por exemplo.

As simulações de DM realizam uma amostragem no *ensemble* microcanônico (NVE), no entanto uma amostragem nesse *ensemble* não possui uma conexão direta com o tipo de informação obtida através dos experimentos. Nas condições experimentais, normalmente o experimentalista controla a temperatura T e/ou pressão P , logo é natural pensar que uma amostragem nos *ensembles* canônico (NVT) ou isotérmico-isobárico (NPT) oferecem uma maior perspectiva de comparação experimental. Realizar uma simulação de dinâmica molecular

em outro *ensemble* que não o microcanônico, significa manter constante (em média) pelo menos uma das quantidades intensivas durante a simulação. A modificação das equações da DM com o propósito de gerar um ensemble a temperatura constante consiste num algoritmo de termostato [9].

Além da correspondência com as condições experimentais que normalmente termalizam o sistema em vez de isolá-lo, o uso do termostato pode ser motivado também para estudar processos dependentes de temperatura (obtenção de coeficientes térmicos ou transições de fase), para simular dissipação de calor, para melhorar a eficiência de uma busca conformacional (por resfriamento simulado ou *annealing*, por exemplo) ou para evitar desvios de energia causados pela acumulação de erros numéricos durante as simulações [9]. Na seção seguinte, falaremos de maneira geral sobre algumas das principais propostas de termostato da literatura, destacando as vantagens e desvantagens na utilização de cada modelo de termostato.

1.3 Propostas de Termostatos

Na literatura, existem alguns métodos [10–14] propostos para manter a temperatura de um sistema em média constante descritos em forma de um algoritmo. Os algoritmos de termostatos utilizam técnicas tais como reescalamiento de velocidade a cada passo de tempo [10], retermalização por processos de colisões estocásticas [11], acoplamento do sistema a um banho térmico [12], adição de um grau de liberdade extra (reservatório de calor) cuja interação entre o sistema é dado por escalamento das velocidades das partículas [13, 14].

Reescalar as velocidades a cada passo de tempo foi a técnica utilizada por Woodcock [10]. Esse método implica em manter a temperatura em um valor fixo, correspondente a temperatura do banho térmico, durante toda a simulação, sem permitir flutuações. Para que isso ocorra uma quantidade que depende explicitamente da temperatura é adicionado a equação de força obtida a partir das equações de movimento de Hamilton. O método de reescalar as velocidades permite que as equações de movimento sejam determinísticas, reversíveis no tempo, suaves e gera uma distribuição canônica de configurações [9, 10]. Entretanto, a dinâmica gerada por esse método tende a não ser realista, uma vez que a energia do sistema é impedida de oscilar.

A técnica de retermalização por processos de colisões estocásticas, foi proposta por Andersen em 1980 [11]. Neste método, a evolução do sistema ocorre de acordo com as equações de movimento de Hamilton com uma pequena alteração: um termo estocástico de colisão é adicionado na equação correspondente a força. Cada colisão estocástica altera instantaneamente o momento de apenas uma partícula, de forma que o momento após uma colisão é determinado aleatoriamente a partir de uma distribuição de Boltzmann com uma dada temperatura. Após todas as partículas sofrerem colisão o sistema passa a ter uma energia cinética correspondente a temperatura desejada [11]. Uma frequência de colisões pequena garante, em princípio, a geração de um ensemble canônico. Mas se essa frequência for muito pequena a distribuição canônica será alcançada apenas após muitos passos de simulação [9].

Berendsen em 1984, propôs acoplar o sistema de partículas a um banho térmico com uma dada temperatura [12]. Esse acoplamento é feito alterando a equação de movimento de Langevin, de modo que o termo relacionado ao ruído estocástico é excluído. Assim as equações de movimento do termostato de Berendsen envolvem apenas o termo da força derivada do potencial de interação entre as partículas somado a uma força dissipativa γv_i (fricção). A quantidade γ é igual para todas as partículas e depende da temperatura instantânea do sistema. Dependendo da temperatura instantânea do sistema, o banho térmico atuará amortecendo (retirando calor) ou forçando o movimento de cada partícula (fornecendo calor) através do valor instantâneo de γ .

Um dos termostatos mais utilizados e que desempenha satisfatoriamente a tarefa de reproduzir o canônico para sistemas de muitos corpos é conhecido como termostato de Nosé-Hoover. Proposto por Nosé em 1983 [13] e adaptado por Hoover no ano seguinte [14]. Nosé utilizou o método do sistema estendido, adicionando à Lagrangeana um grau de liberdade extra que desempenha o papel de reservatório térmico. Trata-se de uma dinâmica determinística e realística que possui trajetória suave e reproduz a magnitude das flutuações de temperatura de maneira correta, é reversível no tempo e, por princípio, reproduz o ensemble canônico diretamente a partir das equações de movimento do sistema estendido (sistema e reservatório). As dinâmicas de Nosé e Nosé-Hoover são descritas detalhadamente no capítulo três desta dissertação.

1.4 Organização da Dissertação

Os próximos dois capítulos são devotados a aspectos teóricos desse trabalho. No próximo capítulo, sobre Dinâmica Molecular Clássica são apresentados todos os conceitos e aspectos técnicos necessários para se realizar uma simulação de dinâmica molecular, desde seu algoritmo de integração, potencial de interação, seus domínios de validade e limitações. No terceiro capítulo, abordamos o método de Nosé-Hoover, primeiramente detalhando a proposta de Nosé de 1984 que permite realizar uma amostragem estatística de um sistema de muitos corpos no ensemble canônico diretamente a partir da dinâmica do sistema. Em seguida, apresentamos as modificações feitas por Hoover no ano seguinte que tornaram a dinâmica de passo Δt (tempo) variável de Nosé numa dinâmica de passo fixo.

No quarto capítulo, apresentamos um estudo da dinâmica do oscilador harmônico em ambas as dinâmicas de Nosé e Nosé-Hoover. Mostramos trajetórias regulares periódicas e quase periódicas no espaço de fase e alguns aspectos relacionados a melhora da ergodicidade, quando acrescentamos um grau de liberdade extra ao reservatório (cadeia de termostatos). No quinto capítulo, estudamos um gás de Argônio que interage via potencial de Lennard-Jones na dinâmica de Nosé-Hoover. Testamos a eficiência do termostato de Nosé-Hoover em descrever transições de fase, manter a temperatura em média constante, bem como, reproduzir as médias do ensemble canônico.

No último capítulo, abordaremos as conclusões e perspectivas de futuros trabalhos relacionados a essa dissertação. Nos apêndices apresentamos as unidades reduzidas de Lennard-Jones largamente utilizadas em simulações de dinâmica molecular, assim como, o desenvolvimento da expressão do Virial, necessário para o cálculo da pressão em Dinâmica Molecular.

Capítulo 2

Dinâmica Molecular Clássica

Neste capítulo serão abordados os princípios da dinâmica molecular que abrangem o algoritmo de integração numérica das equações de movimento, as condições periódicas de contorno do sistema a ser estudado e o potencial de interação entre partículas.

2.1 Princípios da Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular (DM) é uma técnica determinística de simulação computacional que consiste basicamente na integração numérica das equações clássicas do movimento de cada partícula de um dado sistema. Portanto, dado um conjunto inicial de posições e velocidades, conhecendo o potencial de interação entre as partículas e as equações de movimento que regem sua dinâmica, é possível determinar a trajetória de cada partícula e consequentemente, a evolução dinâmica do sistema, salvo pequenos erros de integração e arredondamentos [7].

Considere um sistema isolado de N partículas confinadas numa caixa de simulação (supercélula) cujo volume V é fixo e com energia total E constante cujas equações de movimento obedecem às leis de

Newton. A força total sobre uma partícula i na posição $\mathbf{r}_i$ ¹ é,

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i) = -\nabla_i \sum_{j=1}^N \phi(r_{ij}), \quad (2.1)$$

onde $\phi(r_{ij})$ é um potencial de interação de dois corpos que depende da distância $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ entre duas partículas. Essa força pode ser escrita como,

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i) = m_i \mathbf{a}_i, \quad (2.2)$$

tal que m_i é a massa da partícula e $\mathbf{a}_i$ sua aceleração. Portanto, dado um conjunto inicial de posições, podemos calcular a força total (2.1) sobre uma dada partícula i através da soma do potencial de interação entre i e todas as outras partículas do sistema. Fazendo isso para todas as partículas do sistema, obtemos todas as acelerações iniciais.

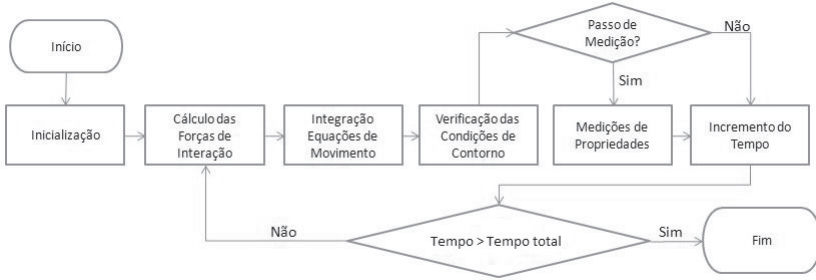


Figura 2.1: Diferentes etapas de uma simulação de Dinâmica Molecular, retirado de [15], com alterações.

Uma simulação de DM pode ser sintetizada de acordo com o fluxograma da (Fig. 2.1). Um novo passo na dinâmica, consiste na integração numérica no tempo das equações de movimento, obtendo-se assim, novas velocidades e posições num tempo posterior. Em especial, na próxima seção trataremos da técnica de integração no tempo de Verlet [16]. Após calcular as novas posições, devem se verificar as condições de contorno do problema, assunto da seção seguinte. Em seguida, pode-se realizar ou não medições das propriedades instantâneas e incrementa-se

¹Todas as grandezas vetoriais serão indicadas pela utilização do negrito.

o tempo, sucessivas vezes até o tempo total da simulação. Finalmente, através da média temporal das propriedades instantâneas, obtemos os observáveis de um sistema num dado *ensemble*.

2.2 Algoritmo de Verlet

O algoritmo de Verlet é um dos algoritmos mais utilizados em dinâmica molecular para se integrar numericamente as equações de movimento. Pode-se obter novas posições das partículas em relação ao tempo da simulação, a partir das posições e velocidades anteriores, ou seja, sabendo as posições iniciais em um tempo t , pode-se obter a posição seguinte em $t + \Delta t$ e assim, fazendo sucessivas iterações, pode-se obter a trajetória da partícula durante toda simulação [8].

Considerando um intervalo Δt discreto, a ideia do algoritmo de Verlet consiste em expandir a posição da partícula em dois instantes distintos $t + \Delta t$ e $t - \Delta t$ em uma série de Taylor:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \frac{d}{dt} \mathbf{r}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}_i(t) + \dots \quad (2.3)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \frac{d}{dt} \mathbf{r}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}_i(t) + \dots \quad (2.4)$$

Somando e subtraindo (2.3) com (2.4), desprezando os termos de ordem superior a $(\Delta t)^3$, substituindo a primeira derivada de $\mathbf{r}_i(t)$ por $\mathbf{v}_i(t)$ e a segunda por $\mathbf{a}_i(t)$, obtemos respectivamente:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = -\mathbf{r}_i(t - \Delta t) + 2\mathbf{r}_i(t) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t^2, \quad (2.5)$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}, \quad (2.6)$$

Uma forma equivalente ao algoritmo de Verlet que diminui os erros de arredondamento, chama-se esquema de Velocidade-Verlet. Neste esquema, além da posição, deve-se informar a velocidade inicial de cada partícula, assim sabendo as velocidades iniciais de todas as partículas, pode-se determinar a temperatura inicial do sistema utilizando o teorema da equipartição de energia. Este esquema pode ser sintetizado em quatro equações:

$$\begin{aligned}
\mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{\mathbf{a}_i(t)\Delta t^2}{2}, \\
\mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{a}_i(t)\Delta t}{2}, \\
\mathbf{a}_i(t + \Delta t) &= \frac{\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i(t + \Delta t))}{m_i}, \\
\mathbf{v}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\mathbf{a}_i(t + \Delta t)\Delta t}{2},
\end{aligned} \tag{2.7}$$

onde $\mathbf{F}_i$, como já visto, está associada ao potencial.

Note que em um sistema tridimensional, a cada passo de simulação estarão sendo armazenados $9N$ variáveis: $3N$ relacionadas as posições, $3N$ as velocidades e $3N$ as acelerações. Ao longo da dinâmica, deve-se sempre verificar as condições periódicas de contorno do sistema, assunto da próxima seção.

2.3 Condições Periódicas de Contorno

Independentemente do tamanho do sistema simulado, o número de átomos N que o compõe é facilmente negligenciável quando comparado ao número de átomos contidos em um ínfimo pedaço macroscópico da matéria ($\approx 10^{23}$ átomos). O baixo número de átomos no sistema simulado pode provocar efeitos de superfície significativos já que a relação entre o número de átomos de superfície comparado ao volume total é muito maior do que no sólido macroscópico.

Para um gás ou líquidos em um sistema tridimensional de N átomos, cerca de $N^{-1/3}$ destes átomos encontram-se próximos das superfícies [17]. Para sistemas reais, apenas um pequeno número desses átomos sofrerá os efeitos das bordas, entretanto o mesmo não ocorre para valores pequenos de N .

Os efeitos de superfície podem ser minimizados através de uma técnica conhecida como condições periódicas de contorno. Esta técnica consiste em replicar a caixa de simulação em todo o espaço para formar uma grade infinita de caixas idênticas, de modo que, no decorrer da simulação, quando uma partícula contida na caixa de simulação original move-se, suas imagens movem-se exatamente da mesma maneira.

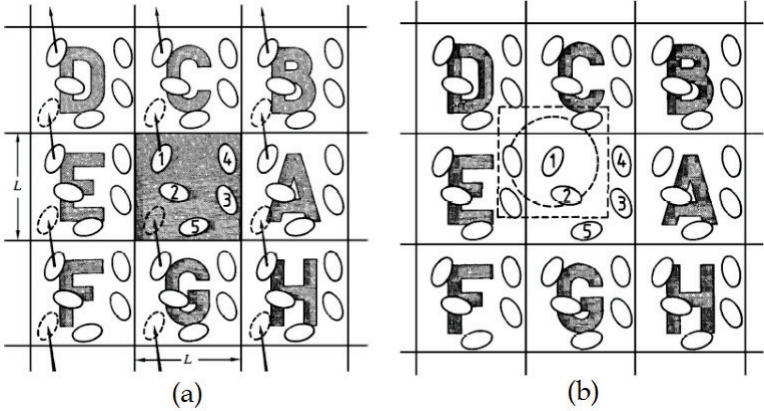


Figura 2.2: (a) Representação das condições periódicas de contorno para um sistema em duas dimensões. (b) Representação do raio de corte e do critério da imagem mínima para um sistema em duas dimensões. Retirado de Allen e Tildesley [8].

Assim caso uma das partículas deixe a caixa original, uma das suas imagens entrará pela face oposta (Fig. 2.2 - (a)).

A técnica das condições periódicas de contorno possibilita a conservação do número de partículas do sistema dentro da supercélula de volume V (consequentemente a densidade é fixa). Se os átomos contidos na caixa original estão sujeitos a um tipo de potencial que age aos pares, cada átomo irá interagir com os outros $N - 1$ contidos na caixa. Ao replicarmos a caixa em todo o espaço cada átomo além de interagir com os $N - 1$ da sua caixa interagirá com todas as outras infinitas réplicas dos átomos, inclusive suas próprias réplicas, o que resultaria em uma soma infinita de termos.

Na prática essa soma infinita não ocorre, pois em geral limitamos o alcance do potencial, possibilitando que a interação vá a zero quando a separação entre os átomos ultrapasse uma determinada distância conhecida como raio de corte (R_C). Sendo assim a interação seria limitada apenas aos átomos que encontram-se a uma distância menor do que o raio de corte R_C [8]. O R_C utilizado normalmente é menor que as dimensões da supercélula (Fig. 2.2 - (b)).

O "critério da imagem mínima"² permite que apenas as partículas que estão de dentro do círculo pontilhado (Fig. 2.2 - (b)) interajam com a partícula no centro, independente se as partículas interagentes estão na mesma célula ou em uma célula-imagem. O raio deste círculo é o raio de corte R_C . Na prática, deve-se avaliar qual é a menor distância entre os átomos. Num sistema tridimensional, em todas as direções, existe duas distâncias possíveis entre átomos, d_x (y ou z) dentro da supercélula e $L_x - d_x$ (y ou z), com L_x sendo o tamanho da caixa na direção x. Deverá ser computada no potencial, somente a interação de menor distância.

2.4 Potencial de Lennard-Jones

Uma área muito importante da física computacional dedica-se a modelar potenciais para diferentes problemas. A escolha do potencial está diretamente relacionada ao tipo de problema que se deseja estudar. Por exemplo, o potencial de Lennard-Jones[7] é um potencial de dois corpos amplamente empregado para descrever o comportamento de gases nobres como argônio [18]. Potenciais de muitos corpos tais como Stillinger-Weber [19] ou Tersoff [20] são usados para semicondutores. O potencial de Cleri-Rosato [21] para ligas metálicas. Cada potencial é descrito por parâmetros empíricos ou obtidos a partir de cálculos de primeiros-princípios.

Proposto por Sir John Edward Lennard-Jones, o potencial de Lennard-Jones modela a interação atrativa-repulsiva entre um par de átomos e, é definido pela seguinte equação:

$$\phi^{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.8)$$

Quando próximos, um par de átomos se sujeita a interações atrativas ou repulsivas que estão associadas a distância de separação entre eles, representada na equação pelo parâmetro r . Os parâmetros ϵ e σ são escolhidos de modo a ajustar as propriedades físicas do material, alguns de seus valores podem ser encontrados na Tabela 2.1. O gráfico do potencial de Lennard-Jones pode ser observado na (Fig. 2.3).

Em grandes distâncias prevalece a interação atrativa que os átomos exercem entre si, que corresponde ao termo $-(\sigma/r)^6$, esse é o termo

²Traduzido do termo inglês "Minimum image conversion".

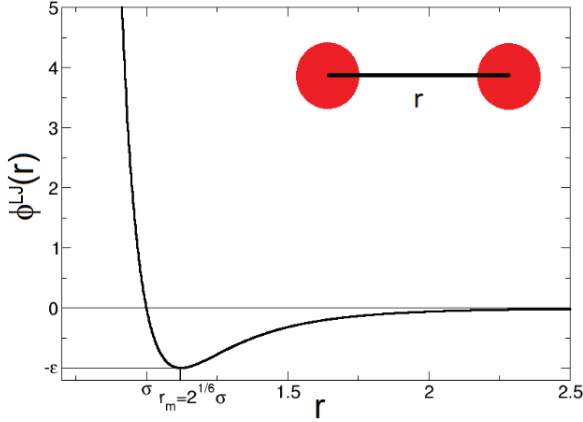


Figura 2.3: Curva do potencial de Lennard-Jones. O parâmetro ε representa a profundidade do poço, enquanto o parâmetro σ representa a distância finita no qual o potencial entre as partículas é zero e r é a distância entre o centro dos átomos.

que fornece coesão ao sistema e é originada das forças de *Van der Waals*. Quando submetidos a pequenas distâncias prevalece a interação de natureza repulsiva, termo $(\sigma/r)^{12}$, relacionada à sobreposição de orbitais eletrônicos (princípio de exclusão de Pauli) [7].

Tabela 2.1: Parâmetros do potencial de Lennard-Jones para alguns gases nobres. Retirado de Ashcroft & Mermin [22].

	Ne	Ar	Kr	Xe
$\varepsilon(\text{eV})$	0,0031	0,0104	0,0140	0,0200
$\sigma(\text{\AA})$	2,74	3,40	3,65	3,98

Observa-se que o parâmetro σ corresponde à distância em que o potencial intermolecular é nulo, enquanto ε corresponde a profundidade do poço de potencial, ou seja, seu valor mínimo. Este mínimo de potencial é atingido quando a separação intermolecular é $r = 2^{1/6}\sigma$.

Quando utilizamos o potencial de Lennard-Jones em simulações é habitual trabalhar com sistemas de unidades onde $\varepsilon = 1$ e $\sigma = 1$, tal sistema de unidades é conhecido como unidades reduzidas ou unidades

de Lennard-Jones. Mais detalhes sobre unidades reduzidas podem ser vistos no *Apêndice A*.

2.4.1 Truncamento do Potencial e Correções de Longo Alcance

Como visto na seção anterior, ao calcularmos o potencial, como por exemplo, o potencial de Lennard-Jones, estabelecemos um raio de corte R_C e desprezamos a interação entre átomos cuja separação é maior ou igual ao R_C estabelecido. Usar esse artifício reduz consideravelmente o tempo de simulação, uma vez que o número de pares de átomos separados a uma distância r cresce com r^2 [7] tornando-se rapidamente um grande número.

Entretanto, ao truncar o potencial cria-se uma descontinuidade na energia potencial do sistema, sempre que a distância entre as duas partículas ultrapassa o raio de corte. A fim de evitar esse problema, uma pequena mudança no potencial é feita, de modo a suavizar o potencial na medida que r aproxima-se de R_c , dessa forma, o potencial vai a zero suavemente e não cai abruptamente (descontinuidade).

$$V(r) = \begin{cases} \phi^{LJ}(r) - \phi^{LJ}(R_c), & \text{se } r < R_c; \\ 0, & \text{se } r \geq R_c. \end{cases} \quad (2.9)$$

Para o potencial de Lennard-Jones os raios de truncamento mais utilizados são em torno de $2,5\sigma$ a $3,2\sigma$.

Quantidades físicas são afetadas pela utilização do potencial truncado, pois a parte correspondente ao longo alcance é perdida. Para um sistema de várias partículas e com condições periódicas de contorno ao longo de cada direção, é comum a adição de uma constante afim de corrigir tais quantidades. Para o potencial de Lennard-Jones, a correção de longo alcance ³ para energia e pressão [7] é:

$$E_{LRC}^* = (8/9)\pi N \rho^* R_c^{*-9} - (8/3)\pi N \rho^* R_c^{*-3} \quad (2.10)$$

$$P_{LRC}^* = (32/9)\pi \rho^{*2} R_c^{*-9} - (16/3)\pi \rho^* R_c^{*-3} \quad (2.11)$$

Na equação acima ρ representa a densidade do sistema, R_c o raio de corte e o símbolo $*$ indica a utilização dos parâmetros com unidades reduzidas [8].

³Long-range correction (LRC)

2.5 Observáveis na Dinâmica Molecular

Na sua forma usual, o método da DM realiza uma amostragem estatística de um sistema no *ensemble* microcanônico (NVE). No entanto, existem diferentes formas de fazer uma amostragem em outros *ensembles* a partir de modificações na própria dinâmica do sistema. Dessa forma, outra definição atribuída a DM recorre à mecânica estatística, onde as quantidades físicas são representadas por médias distribuídas de acordo com um algum *ensemble*, ou ainda, trata-se de uma forma de obter configurações distribuídas de acordo com alguma função de distribuição estatística [7].

Na DM, a partir do comportamento dinâmico microscópico é possível obter as propriedades macroscópicas observáveis de um sistema de muitas partículas (suficientemente grande) com a aplicação da mecânica estatística. Algumas grandezas instantâneas são facilmente obtidas via DM, tais como as energias (potencial, cinética e total), pressão e temperatura.

A energia potencial U total instantânea do sistema é associada com a configuração espacial das partículas num dado momento ao exercerem forças umas sobre as outras,

$$U = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \phi(\mathbf{r}_{ij}), \quad (2.12)$$

onde o somatório é feito aos pares de partículas e $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$.

Já a energia cinética K instantânea total é definida como o somatório da energia cinética das N partículas que constituem o sistema num dado momento, isto é

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2. \quad (2.13)$$

A pressão é definida em termos da expressão do virial,

$$PV = Nk_B T - \frac{1}{d} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle, \quad (2.14)$$

já a temperatura instantânea do sistema é definida pelo *teorema da equipartição de energia* [24], tal que

$$T = \frac{2K}{dNk_B} \quad (2.15)$$

com d sendo a dimensionalidade do sistema nas equações acima. A definição da expressão do virial encontra-se no *Apêndice B*.

Os observáveis físicos de um sistema são representados de acordo com a mecânica estatística, por médias distribuídas de acordo com um *ensemble* [8]. Portanto, sendo $\mathcal{A}(t)$ o valor instantâneo de uma grandeza estatística qualquer, é razoável assumir que a propriedade observável $\mathcal{A}_{obs}$ é o valor médio que $\mathcal{A}(t)$ assumiu ao longo da simulação e pode ser obtido através da relação:

$$\mathcal{A}_{obs} = \langle \mathcal{A} \rangle_{tempo} = \frac{1}{N_T} \sum_{t=1}^{N_T} \mathcal{A}(t) \quad (2.16)$$

onde t é tempo de cada passo da simulação e N_T é o número de passos que constituem o tempo total da simulação. A equação acima estabelece que o tempo total da simulação deve ser muito maior que o tempo de relaxação da grandeza estatística analisada. Cada grandeza possui tempo de relaxação próprio e quando próximo a transições de fase a tendência do sistema é levar um tempo maior para relaxar. Considerar esse aspecto no tempo total da simulação afim de obter corretamente a grandeza estatística é essencial [7].

Deste modo é possível caracterizar as propriedades de um sistema completamente, partindo de detalhes microscópicos de cada partícula através da DM, ou em nível macroscópico a partir da Mecânica Estatística.

2.6 Ensemble Estatístico

Embora seja necessário apenas a posição, a velocidade, e a forma de interação de cada partícula para descrever perfeitamente sua trajetória, existem ainda um conjunto de configurações do sistema que se torna necessário para análise de certas propriedades. Por exemplo, quando uma das variáveis analisada é o trabalho realizado pelo sistema, é importante que as configurações iniciais permitam que o volume da célula de simulação varie, caso ao contrário, não será possível analisar a variável desejada.

Quando se prepara a simulação é necessário estabelecer as variáveis do sistema que permanecerão constantes e as que poderão alterar durante o tempo de simulação, de acordo com aquilo que desejasse estudar. Existem conjuntos de configurações já pré-estabelecidas de propriedades que serão mantidas constantes e que representam o estado do sistema, os *ensembles* [8].

A especificação do valor atual dos parâmetros N , V , E define o macroestado de um determinado sistema. Em um nível molecular, no entanto, um grande número de possibilidades existe pois, em geral, haverá vários diferentes caminhos em que o macroestado (N , V , E) pode ser obtido. Cada um desses (diferentes) caminhos especifica um microestado, de um sistema. Dessa forma podemos definir ensemble como a coleção de microestados acessíveis ao sistema [23].

Os *ensembles* mais comuns são: o *microcanônico* (NVE), trata-se de um conjunto de configurações onde o número de partículas N , o volume V e a energia total E do sistema são mantidas constantes durante a amostragem estatística (simulação); já o *ensemble canônico* (NVT) caracteriza-se por manter constante o número de partículas N , volume V e a temperatura T ; o *isobárico-isotérmico* (NPT) mantém constante o número de partículas N , pressão P e temperatura T e o *ensemble grand-canônico* (μ VT) cuja finalidade é manter o potencial químico μ , temperatura T e volume V constantes [24].

2.6.1 Explorando o *Ensemble* Canônico

As configurações do *ensemble* canônico (NVT) são utilizadas para descrever um sistema A que não está isolado, mas em contato com outro sistema, a princípio com muito mais graus de liberdade do que ele, conhecido como reservatório térmico A' .

No sistema A suas paredes são impermeáveis, fixas e diatérmicas [24], desse modo o número de partículas que o compõe é fixo, o volume constante mas ocorrem trocas de calor com o reservatório, tal que sua temperatura mantém-se igual à do reservatório.

O foco da simulação em um *ensemble* canônico está nas propriedades do sistema A , um sistema não conservativo. Entretanto vale ressaltar que o sistema estendido, constituído pelo sistema A e o reservatório A' , é conservativo e encontra-se no *ensemble* microcanônico. Desse modo, toda energia perdida em A é absorvida em A' e vice-versa, essa troca de energia resulta em flutuações térmicas sobre o sistema A ,

e praticamente nenhuma sobre A' , pois o reservatório possui mais graus de liberdade [24].

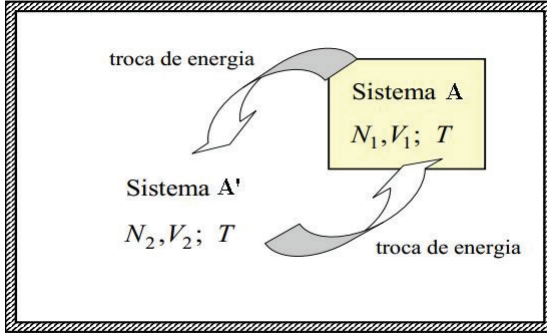


Figura 2.4: Trocas de energias entre sistema A e reservatório A' .

A densidade de probabilidade de um sistema submetido ao *ensemble* canônico é proporcional a $\exp\left[-\frac{E}{k_B T}\right]$ e a função partição é definida como

$$Z_c = \sum_r \exp\left[-\frac{E_r}{k_B T}\right] \quad (2.17)$$

onde a soma é sobre os estados r . Ou ainda, para um sistema de N partículas,

$$Z_c = \frac{1}{N!} \int d\mathbf{p} \int d\mathbf{r} \exp\left[-\frac{E(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{k_B T}\right] \quad (2.18)$$

Para o *ensemble* canônico todos os valores de energia são permitidos e as flutuações de energia são diferentes de zero. A probabilidade $P(E)$ que o sistema A tenha energia em um pequeno intervalo entre E e $E + \delta E$ é simplesmente obtida adicionando as probabilidades de todos os estados cuja energia reside neste intervalo, ou seja,

$$P(E) = \sum_r P_r \quad (2.19)$$

onde r é tal que $E < E_r < E + \delta E$. Mas de acordo com o postulado fundamental da estatística, todos estes estados são igualmente prováveis e caracterizados essencialmente pelo mesmo fator exponencial $e^{-E/k_B T}$, portanto, é preciso apenas multiplicar a probabilidade de encontrar A

em um desse estados pelo número $\Omega(E)$ de estados nesse intervalo de energia [24]

$$P(E) = C\Omega(E)\exp\left[\frac{-E}{k_B T}\right] \quad (2.20)$$

A medida que o sistema A fica maior (embora ainda muito menor que A'), o número de estados $\Omega(E)$ é uma função de E que cresce rapidamente. A presença do fator $e^{-E/k_B T}$ faz decrescer rapidamente, resultando em um máximo o produto de $\Omega(E)e^{-E/k_B T}$.

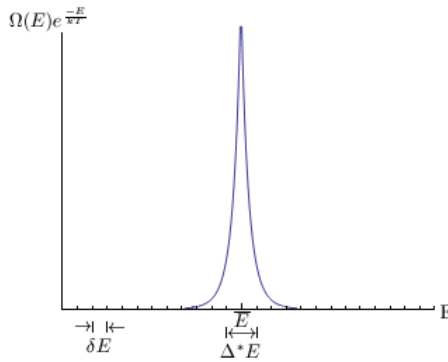


Figura 2.5: Dependência da função $\Omega(E)e^{-E/k_B T}$ com E para um sistema macroscópico.

Quanto maior é A mais rapidamente $\Omega(E)$ aumenta com a E , e mais nítido este máximo em $P(E)$ se torna. A expressão 2.20 é válida, não importa quão pequena A seja.

2.7 Limitações da Dinâmica Molecular

Umas das questões mais recorrentes é o uso de uma força clássica, ou seja, o uso da lei de Newton para descrever o movimento de átomos, quando se sabe que sistema em níveis atômicos obedecem as leis da Mecânica Quântica em vez de leis clássicas.

Um simples teste de validade da aproximação clássica é baseado no comprimento de onda térmico de Broglie, definido como,

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi^2\hbar^2}{Mk_BT}} \quad (2.21)$$

com M sendo a massa atômica e T a temperatura do sistema. A aproximação clássica é justificável se $\Lambda \ll a$, com a sendo a separação média entre átomos vizinhos. Entretanto vale ressaltar que efeitos quânticos se tornam importantes em qualquer sistema onde a temperatura T é suficientemente baixa, e nesses casos os resultados da DM clássica falham.

Outra limitação apresentada é o realismo da simulação por DM. As forças são responsáveis pelo movimento dos átomos (partículas) que constituem o sistema, tanto no sistema físico real quanto no simulado, dessa forma uma simulação será realística, ou seja, imitará o comportamento do sistema real, apenas nos casos em que as forças interatômicas são similares as que os átomos reais experimentariam quando dispostos na mesma configuração.

Como vimos na seção 2.1, forças são usualmente obtidas como gradiente de uma função potencial, que depende exclusivamente da posição das partículas. Dessa forma, o realismo de uma simulação dependerá do potencial escolhido e de sua habilidade de reproduzir o comportamento do sistema sob as condições impostas na simulação.

Uma limitação interessante está relacionada com o tempo e o tamanho da célula de simulação, quando muitos átomos estão presentes na simulação, estas limitações podem se tornar importantes. Para uma boa simulação é necessário que seu tempo total seja muito maior que o tempo de relaxação da quantidade em que se está interessado. Vale ressaltar que diferentes quantidades têm tempos de relaxação diferentes e que sistemas tendem a ficar mais lentos quando próximos a transição de fase, e ainda não é incomum casos em que propriedades físicas tenham um tempo de relaxação muito maior que o tempo realizável de uma simulação [7].

Para que não haja problemas com o tamanho, é necessário comparar o tamanho da célula de simulação com o comprimento de correlação da função espacial de interesse. Nas proximidades da transição de fase o comprimento de correlação pode aumentar ou até mesmo divergir, e seus resultados não são confiáveis quando comparados com o tamanho da célula. Problemas de tamanho podem ser facilmente contornados com um método conhecido como "*Dimensionamento de tamanho fi-*

*nito*⁴, que consiste em avaliar uma propriedade física A utilizando várias células com tamanhos L diferentes e ajustando o resultado em seguida com a relação

$$A(L) = A_0 + \frac{c}{L^n} \quad (2.22)$$

usando A_0 , c e n como parâmetros de ajuste.

Outra limitação pode estar associada ao uso de algoritmos de integração no tempo, pois estes são baseados em métodos de diferenças finitas, que consiste em discretizar o tempo de tal forma que o intervalo Δt considerado seja muito menor do que o tempo total da simulação. Esses métodos são aproximados e possuem erros associados a eles [7].

Os métodos de diferenças finitas são geralmente baseados na expansão da série Taylor truncada em algum termo, gerando assim um erro associado a esse truncamento. Este erro não depende da implementação, sendo intrínseco ao algoritmo, pode ser reduzido, embora nunca evitado, diminuindo Δt [7]. Outra forma de erro é conhecida como erros de arredondamentos, proveniente do número finito de dígitos utilizados na aritmética computacional.

⁴Traduzido do termo inglês "finite size scaling".

Capítulo 3

Método de Nosé-Hoover

Nesse capítulo, apresentaremos a dinâmica de Nosé, proposta em 1983, demonstrando que sua formulação produz configurações no *ensemble* canônico. Em seguida, mostraremos as alterações feitas por Hoover às equações de movimento de Nosé tornando-a uma dinâmica de passo de tempo fixo.

3.1 Dinâmica de Nosé

Nosé propôs um método que realiza uma amostragem das configurações no canônico de um sistema diretamente a partir das equações de movimento. Na sua proposta, ele descreveu um sistema estendido dado por um sistema físico de N partículas com coordenadas $\mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2, \dots, \mathbf{Q}_N$ em um dado volume fixo V e potencial de interação $\phi(\mathbf{Q})$ que interage com um grau de liberdade extra s adimensional que atua como um reservatório de calor. A interação entre o sistema e o reservatório é dado por um escalamento das velocidades das partículas, ou seja $\mathbf{v}_i = s\dot{\mathbf{Q}}_i$ com $\mathbf{v}_i$ é considerado a velocidade real da partícula. A Lagrangeana do sistema estendido, composto pelas N partículas mais o grau de liberdade s , é escrita como,

$$\mathcal{L} = \sum_i \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\mathbf{Q}}_i^2 - \phi(\mathbf{Q}) + \frac{M}{2} \dot{s}^2 - (dN + 1)k_B T \ln s \quad (3.1)$$

onde $dN + 1$ corresponde ao número de graus de liberdade do sistema estendido, com d sendo a dimensionalidade e N o número de partículas

do sistema, k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura na qual o sistema deve entrar em equilíbrio com o reservatório para realizar a amostragem no *ensemble* canônico. O parâmetro M tem unidade de *(energia).(tempo)²* e determina a escala de tempo da flutuação da temperatura. A escolha de uma energia potencial do tipo $(dN + 1)k_B T \ln s$ para o reservatório possibilita que as médias do ensemble canônico sejam recuperadas e o termo $M\dot{s}^2/2$ possibilita a construção de uma equação dinâmica para o reservatório [13].

As equações do movimento para o sistema e reservatório são derivadas das equações de Euler-Lagrange,

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{Q}}_i &= \mathbf{P}_i / (m_i s^2) \\ \dot{\mathbf{P}}_i &= - \frac{\partial \phi}{\partial \dot{\mathbf{Q}}_i} \\ \dot{s} &= P_s / M \\ \dot{P}_s &= \sum_i \mathbf{P}_i^2 / (m_i s^3) - (dN + 1)k_B T / s.\end{aligned}\tag{3.2}$$

As equações de movimento de Nosé são suaves, determinísticas e de tempo reversível [9]. $\mathbf{P}_i$ corresponde ao momento da partícula em $\mathbf{Q}_i$, enquanto P_s corresponde ao momento do grau de liberdade extra s .

As quantidades conservadas do sistema estendido são a Hamiltoniana

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_i s^2} + \phi(\mathbf{Q}) + \frac{P_s^2}{2M} + (dN + 1)k_B T \ln s,\tag{3.3}$$

o momento total

$$\mathbf{P} = \sum_i \mathbf{P}_i = \sum_i (m_i s^2 \dot{\mathbf{Q}}),\tag{3.4}$$

e momento angular total

$$\mathbf{M} = \sum_i \mathbf{Q}_i \times \mathbf{P}_i = \sum_i \mathbf{Q}_i \times (m_i s^2 \dot{\mathbf{Q}}_i).\tag{3.5}$$

Nosé considerou que para obter as quantidades dinâmicas, a variável s pode ser interpretada como escalamento para o passo de tempo Δt nas simulações. O passo de tempo real $\Delta t'$ é obtido por $\Delta t' = \Delta t / s$, portanto o comprimento do passo de tempo na dinâmica de Nosé é variável [13].

3.1.1 Equivalência entre o Método de Nosé e o *Ensemble* Canônico

A função partição Z para N partículas idênticas é obtida pela integração da função de distribuição $\rho(\mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2, \dots)$ sobre todo o espaço de fase.

O sistema estendido composto pelo sistema físico de interesse e o reservatório produz configurações no *ensemble* microcanônico com $dN+1$ graus de liberdade, e a função de distribuição $\rho(\mathbf{P}, \mathbf{Q}, P_s, s)$ é expressa como $\delta(H - E)$, em que δ representa a função delta de Dirac.

Portanto, sendo $d\mathbf{P} = d\mathbf{P}_1 d\mathbf{P}_2 \dots d\mathbf{P}_N$ e $d\mathbf{Q} = d\mathbf{Q}_1 d\mathbf{Q}_2 \dots d\mathbf{Q}_N$, a função partição do sistema estendido pode ser escrita como,

$$Z = \int dP_s \int ds \int d\mathbf{P} \int d\mathbf{Q} \delta(\mathcal{H} - E). \quad (3.6)$$

Sendo o Hamiltoniano do sistema estendido é definido por 3.3

A função partição do sistema estendido adquire a forma,

$$Z = \int dP_s \int ds \int d\mathbf{P} \int d\mathbf{Q} \delta \left[\sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_i s^2} + \phi(\mathbf{Q}) + \frac{P_s^2}{2M} + (dN + 1)k_B T \ln s - E \right]. \quad (3.7)$$

Efetua-se duas trocas de variáveis, de modo que $\mathbf{P}'_i = \mathbf{P}_i/s$ e $\mathbf{Q}'_i = \mathbf{Q}$, dessa forma o elemento de volume $d\mathbf{P}d\mathbf{Q}$ assume a forma $s^{dN} d\mathbf{P}'d\mathbf{Q}'$. Portanto,

$$Z = \int dP_s \int d\mathbf{Q}' \int d\mathbf{P}' \int ds s^{dN} \delta \left[\sum_i \frac{\mathbf{P}'_i^2}{2m_i} + \phi(\mathbf{Q}') + \frac{P_s^2}{2M} + (dN + 1)k_B T \ln s - E \right]. \quad (3.8)$$

Usando a relação de equivalência para a função delta de Dirac. $\delta[f(s)] = \delta[s - s_0]/f'(s_0)$, com s_0 sendo o zero da função $f(s)$. Sendo $f(s)$ para o nosso sistema definido como

$$f(s) = \sum_i \frac{\mathbf{P}'_i^2}{2m_i} + \phi(\mathbf{Q}') + \frac{P_s^2}{2M} + (dN + 1)k_B T \ln s - E. \quad (3.9)$$

Temos então,

$$s_0 = \exp \left\{ \frac{-1}{(dN+1)k_B T} \left[\sum_i \frac{\mathbf{P}'_i{}^2}{2m_i} + \phi(\mathbf{Q}') + \frac{P_s^2}{2M} - E \right] \right\} ,$$

$$f'(s_0) = \frac{(dN+1)k_B T}{s} \quad (3.10)$$

De maneira que a equação 3.8, passa a ser escrita como

$$Z = \int dP_s \int d\mathbf{Q}' \int d\mathbf{P}' \int \frac{s^{dN+1}}{(dN+1)k_B T} \times$$

$$\times \delta \left[s - \exp \left\{ \frac{-1}{(dN+1)k_B T} \left(\sum_i \frac{\mathbf{P}'_i{}^2}{2m_i} + \phi(\mathbf{Q}') + \frac{P_s^2}{2M} - E \right) \right\} \right] ds. \quad (3.11)$$

Utilizando a propriedade da delta $\int \delta[s - s_0]f(s)ds = f(s_0)$, com $f(s) = s^{dN+1}$ e $f(s_0) = s_0^{dN+1}$, teremos

$$Z = \int dP_s \int d\mathbf{Q}' \int d\mathbf{P}' \frac{1}{(dN+1)k_B T} \times$$

$$\times \left[\exp \left\{ \frac{-1}{(dN+1)k_B T} \left(\sum_i \frac{\mathbf{P}'_i{}^2}{2m_i} + \phi(\mathbf{Q}') + \frac{P_s^2}{2M} - E \right) \right\} \right]^{dN+1}. \quad (3.12)$$

Considerando $H_0(\mathbf{P}', \mathbf{Q}') = \sum_i \mathbf{P}'_i{}^2/2m_i + \phi(\mathbf{Q}')$, a função partição pode ser escrita como

$$Z = \frac{1}{(dN+1)k_B T} \exp \left\{ \frac{E}{k_B T} \right\} \times$$

$$\times \int \exp \left\{ \frac{-P_s^2}{2Mk_B T} \right\} dP_s \int d\mathbf{Q}' \int d\mathbf{P}' \exp \left\{ \frac{-H_0(\mathbf{P}', \mathbf{Q}')}{k_B T} \right\}. \quad (3.13)$$

Sendo $Z_c = \int d\mathbf{Q}' \int d\mathbf{P}' \exp[-H_0(\mathbf{P}', \mathbf{Q}')/k_B T]$ a função partição do sistema no canônico e resolvendo a integral em P_s obtemos

$$Z = \frac{1}{(dN+1)} \left(\frac{2\pi M}{k_B T} \right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{E}{k_B T} \right\} Z_c \quad (3.14)$$

Dessa forma, vemos que a função partição do sistema estendido é proporcional a função partição do sistema no *ensemble* canônico. Uma vez que as médias do sistema dependem da função partição, observamos que pelas médias amostradas do sistema estendido no microcanônico é possível realizar uma amostragem do sistema no canônico.

3.2 Dinâmica de Nosé-Hoover

O uso do sistema estendido com um tempo de escala variável não é intuitivo e a amostragem de uma trajetória cujo passo de tempo é desigual é um tanto impraticável para investigar as propriedades dinâmicas de um sistema [9]. Como mostrado por Nosé [13] e Hoover [14], o acoplamento de equações de primeira ordem toma uma forma mais simples se o tempo de escala é reduzido por s , assim $dt = \frac{dt'}{s}$. O grupo de equações (3.2) podem ser expressas como derivadas do novo tempo, introduzindo assim uma versão livre do escalamento do tempo.

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{Q}}_i &= \mathbf{P}_i/ms \\ \dot{\mathbf{P}}_i &= -s \frac{\partial \phi}{\partial \mathbf{Q}_i} = s\mathbf{F}(\mathbf{Q}_i) \\ \dot{s} &= sP_s/M \\ \dot{P}_s &= \sum_i \mathbf{P}_i^2/(ms^2) - (dN + 1)k_B T.\end{aligned}\tag{3.15}$$

Um ano após a publicação de Nosé, Hoover [14] propôs uma adaptação as equações de movimento de Nosé para o *ensemble* canônico. A variável s pode ser eliminada das equações (3.15) reescrevendo as equações de evolução das coordenadas segundo a seguinte troca de variáveis:

$$\begin{aligned}\mathbf{q}_i &= \mathbf{Q}_i, \\ \mathbf{p}_i &= m_i \dot{\mathbf{q}}_i = \mathbf{P}_i/s, \\ \xi &= \frac{d \ln s}{dt} = \frac{P_s}{M}.\end{aligned}\tag{3.16}$$

A distribuição dos espaços de fase resultantes das equações (3.16) é canônica, e de uma maneira que evita o escalamento do tempo. Redefinimos $p = m\dot{\mathbf{q}}_i$ e substituímos $(dN + 1)$ por dN e obtemos,

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{q}}_i &= \mathbf{p}_i/m_i \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}(\mathbf{q}_i) - \xi \mathbf{p}_i \\ \dot{\xi} &= \frac{\sum_i \mathbf{p}_i^2/m_i - (dN)k_B T}{M}.\end{aligned}\tag{3.17}$$

Desse modo a Hamiltoniana proposta por Hoover adquire a forma

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \phi(\mathbf{q}) + (dN)k_B T \int_0^t \xi(t') dt' + \frac{M\xi^2}{2}.\tag{3.18}$$

Observa-se que tanto para as equações (3.2) de Nosé, quanto para as equações (3.17) de Hoover, é necessário a utilização de algum método de integração numérica para se obter a posição das partículas em relação ao tempo da simulação.

Capítulo 4

O Oscilador Harmônico na dinâmica de Nosé-Hoover

Neste capítulo, estudaremos o oscilador harmônico submetido as dinâmicas de Nosé e Nosé-Hoover, analisaremos as trajetórias regulares periódicas e quase periódicas para diferentes condições iniciais. Em seguida, analisaremos o erro numérico e a conservação da energia para cada uma das dinâmicas. Por último, acrescentaremos mais um grau de liberdade ao reservatório, a fim de testar a proposta de Martyna, Klein e Tuckeman (MKT) conhecida como cadeias de termostatos de Nosé-Hoover, obtendo a distribuição de momentos neste caso.

4.1 Oscilador nas Dinâmicas de Nosé e Nosé-Hoover

O método de Nosé-Hoover[13, 14] foi originalmente concebido para simular propriedades termodinâmicas de sistemas físicos de muitas partículas no *ensemble* canônico, diretamente a partir de sua dinâmica. De forma a entender mais profundamente as implicações dinâmicas do método, é essencial estudar sua aplicação ao sistema protótipo mais simples possível: o oscilador harmônico em uma dimensão [25].

O hamiltoniano do oscilador harmônico unidimensional na dinâmica

de Nosé, com $m = k = 1$, $k_B T = 1$ e $(dN + 1) = dN$, é definido como,

$$\mathcal{H}_N = \frac{P^2}{2s^2} + \frac{Q^2}{2} + \alpha \frac{P_s^2}{2} + \ln s. \quad (4.1)$$

Portanto, trata-se de um sistema de quatro variáveis temporais independentes: a coordenada Q , o momento P , coordenada s e o momento P_s . Observa-se que $\alpha = 1/M$. Cada uma dessas quatro variáveis obedece a uma equação diferencial (primeira ordem) de movimento, são elas:

$$\begin{aligned} \dot{Q} &= P/s^2, \\ \dot{P} &= -Q, \\ \dot{s} &= \alpha P_s \\ \dot{P}_s &= \frac{1}{s} \left[\frac{P^2}{s^2} - 1 \right]. \end{aligned} \quad (4.2)$$

Reescalando o tempo pela variável s , de modo que $dt_{\text{novo}} = dt_{\text{antigo}}/s$, as equações de movimento de Nosé para o sistema em questão adquirem a forma,

$$\begin{aligned} \dot{Q} &= P/s, \\ \dot{P} &= -sQ, \\ \dot{s} &= s\alpha P_s \\ \dot{P}_s &= \left[\frac{P^2}{s^2} - 1 \right]. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Fazendo a seguinte mudança de variável: $q = Q$, $p = \dot{q} = P/s$ e $\xi = d \ln s / dt = \alpha P_s$, obtemos o hamiltoniano de Nosé-Hoover,

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2} + \frac{q^2}{2} + \int_0^t \xi(t') dt' + \frac{\xi^2}{2\alpha}, \quad (4.4)$$

onde temos três variáveis temporais independentes: a coordenada q , o momento p e o coeficiente de fricção ξ que obedecem as seguintes equações de movimento:

$$\dot{q} = p$$

$$\begin{aligned}\dot{p} &= -q - \xi p, \\ \dot{\xi} &= \alpha(p^2 - 1)\end{aligned}\tag{4.5}$$

Observe que se $\xi < 0$ o oscilador comporta-se como um oscilador forçado, se $\xi > 0$ o oscilador comporta-se como um oscilador amortecido.

Na próxima seção, apresentaremos o método de integração numérica para estudar algumas trajetórias regulares do oscilador harmônico nas dinâmicas de Nosé e Nosé-Hoover, assim como os critérios para estabelecer um passo Δt adequado para a dinâmica.

4.2 Método de Integração Numérica

Para estudar o movimento do oscilador harmônico nas dinâmicas de Nosé e Nosé-Hoover, usaremos o esquema *Velocidade-Verlet* como método de integração numérica. Portanto, temos as seguintes equações de movimento:

$$\begin{aligned}q(t + \Delta t) &= q(t) + \dot{q}(t)\Delta t + [-q(t) - \xi(t)\dot{q}(t)]\frac{\Delta t^2}{2} \\ \dot{q}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) &= \dot{q}(t) + [-q(t) - \xi(t)\dot{q}(t)]\frac{\Delta t}{2} \\ s\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) &= s(t) + s(t)\xi(t)\frac{\Delta t}{2} \\ \xi\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) &= \xi(t) + \alpha[\dot{q}^2(t) - 1]\frac{\Delta t}{2} \\ s(t + \Delta t) &= s\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + s\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\xi\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\frac{\Delta t}{2} \\ \xi(t + \Delta t) &= \xi\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \alpha\left[\dot{q}^2\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) - 1\right]\frac{\Delta t}{2} \\ \dot{q}(t + \Delta t) &= \frac{\dot{q}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) - q(t + \Delta t)\frac{\Delta t}{2}}{1 + \xi(t + \Delta t)\frac{\Delta t}{2}}\end{aligned}\tag{4.6}$$

Observe que considerando $q = Q$, $p = \dot{q} = P/s$ e $\xi = d \ln s / dt = \alpha P_s$, pelo algoritmo acima conseguimos evoluir todas as variáveis de

ambas as dinâmicas. O parâmetro ξ é o responsável por mediar as trocas de energia entre o reservatório e o sistema. Portanto, das equações acima observa-se que o oscilador harmônico nas dinâmicas de Nosé e Nosé-Hoover depende de um parâmetro simples, o parâmetro de acoplamento α . Iterando numericamente as equações (4.6) determina-se toda a evolução temporal do sistema em ambas as dinâmicas.

O algoritmo de Velocidade-Verlet tem erros de truncamento para posição e velocidade da ordem de $(\Delta t)^2$ e $(\Delta t)^4$, respectivamente. Portanto, é necessário escolher de maneira adequada o passo Δt de forma a garantir que a energia total permaneça constante ao longo de toda simulação da dinâmica. No trabalho de Posch *et al*, os autores utilizaram o método predictor-corrector de Hamming de ordem 4 com um passo de tempo $\Delta t = 10^{-3}$ [25]. Ambos os algoritmos obtêm posições e velocidades a partir da expansão de Taylor entretanto, o *Predictor-Corrector* expande a série de Taylor até a ordem de $(\Delta t)^5$ [7].

Vimos pelas simulações realizadas que um passo $\Delta t = 10^{-3}$ implica numa diferença de mais de 50% entre o valor da Hamiltoniana inicial e a obtida após 2×10^4 passos de tempo, para um dos casos analisados na dinâmica de Nosé-Hoover. Já para $\Delta t = 10^{-4}$, vimos uma diferença pouco maior que 5% para o caso mais crítico entre os estudados, após 2×10^5 passos de tempo. No último caso para $\Delta t = 10^{-5}$, vimos uma discrepância mínima entre a Hamiltoniana inicial comparada a final após 2×10^6 passos de tempo, em torno de 0,5%. Portanto, para as trajetórias regulares quase periódicas (toróide) usamos $\Delta t = 10^{-4}$ e 2×10^6 passos de tempo, já para as trajetórias regulares e periódicas usamos $\Delta t = 10^{-5}$ e 2×10^6 passos de tempo.

4.3 Toróide KAM

A integração numérica das equações de movimento do oscilador harmônico na dinâmica de Nosé-Hoover determina a cada intervalo de tempo Δt , a posição $q(t)$ e momento $p(t)$ do oscilador e um grau de liberdade $\xi(t)$ do reservatório. Logo, a trajetória no espaço de fase é tridimensional. A atribuição de um determinado valor para q , p e ξ define um ponto $P(q, p, \xi)$ no espaço de fase, correspondente a um microestado do sistema. A mudança dos valores de x , p e ξ durante a evolução do sistema resulta em outros pontos $P(x', p', \xi')$ no espaço de fase ao longo de uma trajetória determinada pela dinâmica desse sistema.

O sistema estendido (oscilador harmônico e reservatório) em ambas as dinâmicas, encontra-se no *ensemble* microcanônico e os hamiltonianos de Nosé $H(Q, P, s, P_s)$ e Nosé-Hoover $H(q, p, \xi)$, não dependem explicitamente do tempo sendo, dessa forma, constante e numericamente igual a energia total E do sistema estendido. Essa igualdade é o que define uma superfície de energia no espaço de fase.

O oscilador harmônico clássico no microcanônico gera uma elipse como trajetória no espaço de fase. Quando submetido a dinâmica de Nosé ou Nosé-Hoover, a adição do grau de liberdade extra modifica o espaço de fase do oscilador harmônico de duas para três dimensões. Desse modo a elipse é transformada em um toróide KAM (Kolmogorov-Arnold-Moser) com trajetória regular e quase periódica (Fig. 4.1) para pequenos valores da perturbação α . O parâmetro de perturbação α controla o fluxo de energia trocado entre o oscilador e o reservatório, atribuindo um valor muito alto para α trajetórias caóticas podem ser produzidas [25].

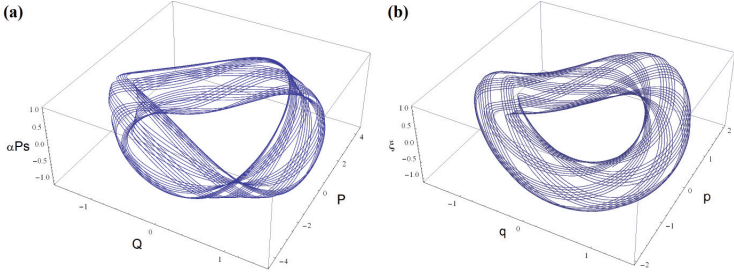


Figura 4.1: Trajetória do espaço de fase gerada pela dinâmica de (a) Nosé para $\alpha = 1$ e $Q_0 = 0$, $P_0 = 2$, $s_0 = 1$ e $P_{s0} = 0$ e (b) Nosé-Hoover para $\alpha = 1$ e $q_0 = 0$, $p_0 = 2$ e $\xi_0 = 1$.

Na Fig. 4.2 observamos as projeções bidimensionais do espaço de fase da Fig. 4.1. Pelas projeções bidimensionais, fica nítido que em geral as trajetórias dos espaços de fase produzidas pelas dinâmicas de Nosé e Nosé-Hoover são regulares e quase periódicas. As trajetórias podem ser interpretadas como oscilações em torno de uma trajetória regular, de modo similar a oscilador sujeito a uma força externa, ora amortecido ora forçado.

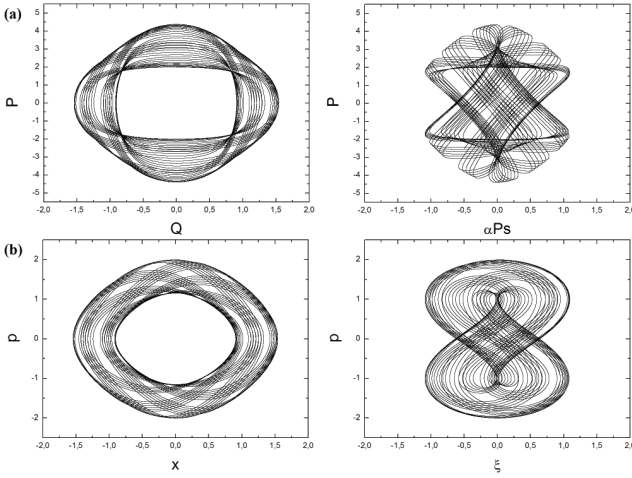


Figura 4.2: Projeções bidimensionais das trajetórias do espaço de fase gerada pela dinâmica de (a) Nosé, para $\alpha = 1$ e $Q_0 = 0$, $P_0 = 2$, $s_0 = 1$ e P_{s0} e (b) Nosé-Hoover, para $\alpha = 1$ e $q_0 = 0$, $p_0 = 2$ e $\xi_0 = 0$.

Para determinados conjuntos de configurações iniciais, foram observadas trajetórias regulares e periódicas no espaço de fase. Na seção seguinte são apresentados seis casos distintos.

4.4 Trajetórias Regulares e Periódicas

O oscilador harmônico foi submetido a ambas as dinâmicas de Nosé e Nosé-Hoover. Variando as condições iniciais do sistema, em seis casos distintos, foi possível observar os espaços de fase produzidos e caracterizar a dinâmica do oscilador. Em todos os casos, o oscilador parte das seguintes condições iniciais fixas para todos os casos: $Q_0 = 0$ e $s_0 = 1$ de modo a evitar a singularidade do potencial na dinâmica de Nosé e também, $q_0 = 0$ e $\xi_0 = 0$ na dinâmica de Nosé-Hoover. Dessa forma toda a energia inicial do sistema é em forma de energia cinética. Ou seja, apenas os valores do momento inicial p_0 (ou P_0) e do parâmetro α diferem entre os casos analisados. Lembrando que o parâmetro α corresponde a $1/M$, que indica a escala de tempo das flutuações de energia. Dessa forma, observamos que os diferentes valores de momento

inicial e de α são os responsáveis pelas diferentes trajetórias no espaço de fase.

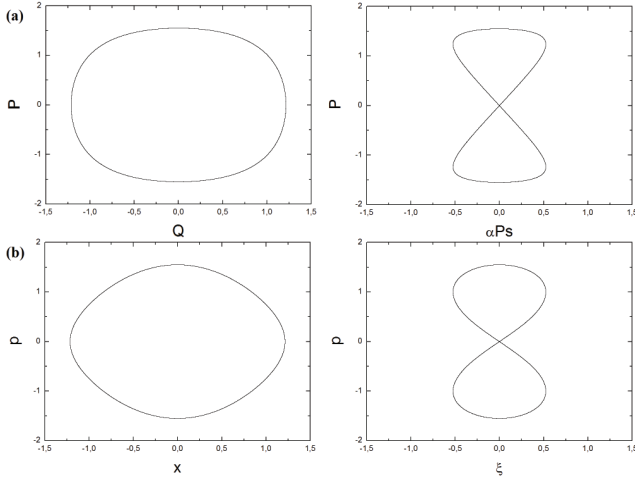


Figura 4.3: Projeções bidimensionais das trajetórias dos espaço de fase produzido para as condições iniciais $p_0 = P_0 = 1,55$ e $\alpha = 1$ nas dinâmicas de (a) Nosé e (b) Nosé-Hoover respectivamente.

No primeiro caso analisado foram atribuídos os valores de $P_0 = p_0 = 1,55$ e de $\alpha = 1$. Nas duas dinâmicas, inicialmente o sistema possui apenas energia cinética, pois inicia em seu valor de potencial nulo, de modo que a velocidade, e consequentemente o momento, possui valor máximo, em torno de 1,55. Ao decorrer da trajetória a energia cinética é cedida, de modo que transcorridos aproximadamente $1,4 \times 10^5$ passos o sistema passa a ter momento nulo e máximo de potencial, ou seja, um valor de q máximo de aproximadamente 1,21. Diferentemente de um oscilador harmônico simples (isolado), nem toda energia cinética transformou-se em energia potencial, o que mostra que a energia do oscilador pode variar recebendo ou cedendo energia para o reservatório. No entanto, o baixo valor de α combinado a baixa energia cinética inicial, quando comparado aos outros casos, faz com que o sistema e o reservatório troquem uma baixa quantidade de energia a cada passo de tempo, gerando dessa forma um espaço de fase muito similar ao do oscilador harmônico no microcanônico (Fig. 4.3).

As trajetórias produzidas nos espaços de fase são regulares, mas não são fechadas, ou seja, o oscilador visita aproximadamente o mesmo conjunto de pontos de forma periódica. Posição e momento, em ambos os casos (Nosé e Nosé-Hoover) oscilam com o mesmo período, algo em torno de $5,58 \times 10^5$ passos. Assim, durante a simulação, posição e momento oscilaram aproximadamente 3,5 vezes. O período de ξ é aproximadamente metade do período da posição ou do momento, de maneira que ξ oscila o dobro em relação a eles, e durante todo o tempo de simulação oscila pouco mais de 7 vezes. Sua amplitude varia de $-0,5$ a $0,5$. É por meio da variável ξ que o oscilador se conecta com o reservatório, assim, quando $\xi < 0$ o oscilador recebe energia do reservatório, quando $\xi > 0$ ocorre o inverso.

O segundo caso possui momento inicial de $p_0 = P_0 = 2,25$ e $\alpha = 10$. O período de oscilação das posições é igual ao período do momento em Nosé, quanto em Nosé-Hoover, aproximadamente igual a $3,25 \times 10^5$ passos. A atribuição de um valor maior para α , em relação ao caso anterior, contribui para o aumento da amplitude de ξ (Fig. 4.4). A posição e os momentos oscilam pouco mais de 6 vezes durante o tempo de simulação, a variável ξ oscila um pouco mais que o dobro disso.

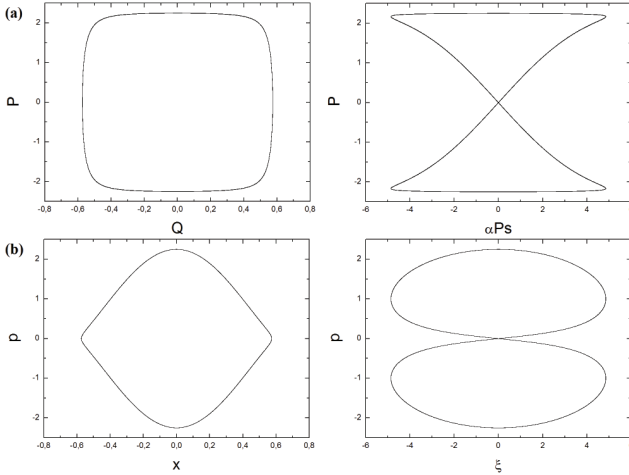


Figura 4.4: Projeções bidimensionais das trajetórias dos espaço de fase produzido para as condições iniciais $p_0 = P_0 = 2,25$ e $\alpha = 10$ nas dinâmicas de (a) Nosé e (b) Nosé-Hoover respectivamente.

O terceiro caso consiste em atribuir os valores de $p_0 = P_0 = 3,16$ para o momento inicial e de $\alpha = 100$. As projeções produzidas na dinâmica lembram as produzidas nos primeiros dois casos analisados, em especial o segundo (Fig. 4.5). A amplitude de oscilação para a posição é pequena, com um período próximo a $1,36 \times 10^5$ passos. A variável ξ oscila com um período de aproximadamente $6,6 \times 10^4$ passos, metade do período de oscilação da posição ou do momento, assim, oscila o dobro em relação as outras variáveis para o intervalo total da simulação. As várias oscilações de ξ indicam a constante alteração no fluxo de calor, hora deslocando-se do reservatório para o sistema e hora realizando o processo inverso.

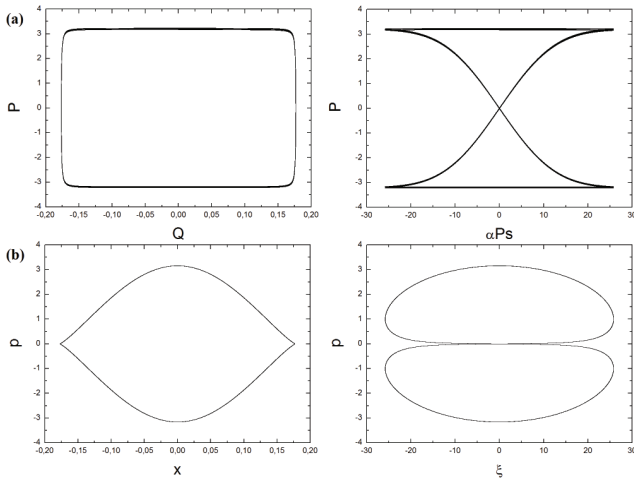


Figura 4.5: Projeções bidimensionais das trajetórias do espaço de fase produzido para as condições iniciais $p_0 = P_0 = 3,16$ e $\alpha = 100$ nas dinâmicas de (a) Nosé e (b) Nosé-Hoover respectivamente.

No quarto caso, $p_0 = P_0 = 1,036$ enquanto $\alpha = 10$. Observa-se que as projeções bidimensionais produzidas nas dinâmicas de Nosé e Nosé-Hoover, pela primeira vez diferem de maneira considerável. Embora o momento na dinâmica Nosé tenha perdido o carácter senoidal, não existem oscilações em torno de seus valores de máximo ou mínimo, quando trata-se da dinâmica de Nosé-Hoover, é possível observar a existência de oscilações intermediárias em torno dos mínimos e máximos

do potencial. Tais oscilações são evidentes no espaço de fase (Fig. 4.6). O período para a posição, o momento de Nosé e Nosé-Hoover, e da variável ξ ocorrem todos por volta do passo $1,4 \times 10^6$ da simulação. A baixa velocidade atribuída ao sistema gerou uma certa instabilidade na variável ξ , que oscilou durante todo percurso entre os pontos de máximo e mínimo $\pm 5,3$, gerando vários máximos e mínimos locais durante a trajetória no espaço de fase.

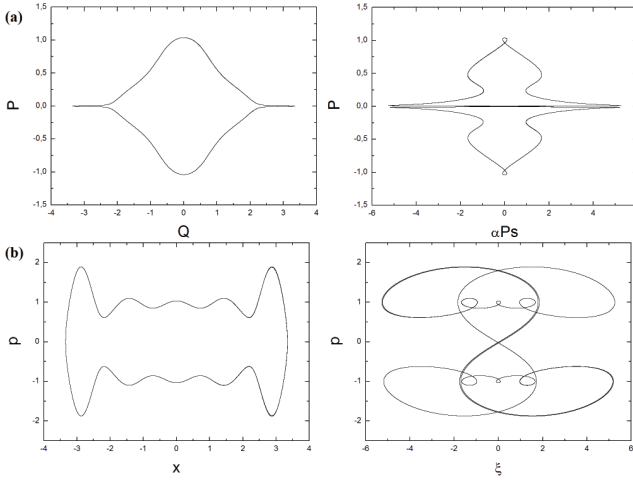


Figura 4.6: Projeções bidimensionais das trajetórias dos espaço de fase produzido para as condições iniciais $p_0 = P_0 = 1,036$ e $\alpha = 100$ nas dinâmicas de (a) Nosé e (b) Nosé-Hoover respectivamente.

No quinto caso, $p_0 = P_0 = 1,43$ e $\alpha = 100$. Verifica-se que o espaço de fase produzido nas dinâmicas de Nosé e Nosé-Hoover para essas condições é similar ao produzido no caso anterior. Dessa forma algumas das características observadas no caso anterior repetem-se para esse caso (Fig. 4.7). O período de oscilação das posições e momentos, para ambos os termostatos, é de aproximadamente 8500 passos, enquanto que a oscilação para ξ é próxima a 4500 passos.

No último caso analisado, $p_0 = P_0 = 1,0085$ e $\alpha = 100$. É possível observar que a amplitude de oscilação da posição aumenta em relação aos dois casos anteriores e não é possível estabelecer uma proporção entre a diminuição do momento e aumento da amplitude de oscilação da

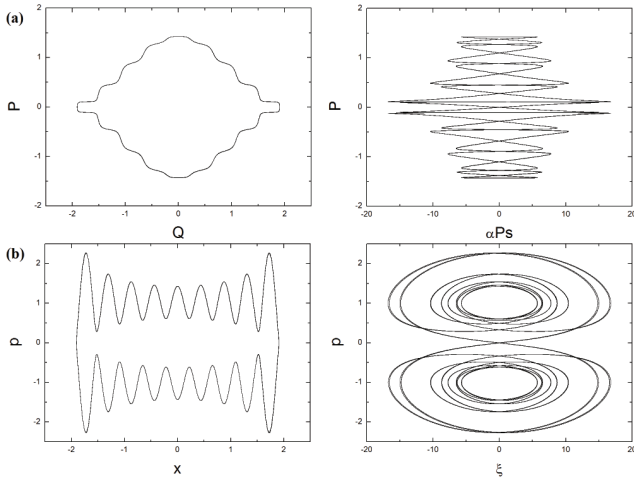


Figura 4.7: Projeções bidimensionais das trajetórias do espaço de fase produzido para as condições iniciais $p_0 = P_0 = 1,43$ e $\alpha = 100$ nas dinâmicas de (a) Nosé e (b) Nosé-Hoover respectivamente.

posição, observa-se apenas que quanto menor o momento inicial, para um mesmo valor de α , maior a amplitude. O número de oscilações da posição diminui, e seu período passa a ser em torno de $1,7 \times 10^6$ passos. De modo semelhante os momentos tem período em torno de $1,7 \times 10^6$ passos. O escalamento do momento de Nosé por $s(t)$, evita que o momento oscile em torno dos valores de máximo e mínimo como ocorre para o momento de Nosé-Hoover. (Fig. 4.8)

O parâmetro ξ nessas dinâmicas é um dos parâmetros mais interessantes para se analisar. Por possuir influência direta no momento, a alteração em seu período de oscilação traz alterações imediatas no período do momento. Nos três primeiros casos, observamos um padrão regular de oscilação para ξ e conseqüentemente para os momentos, com picos de oscilação bem definidos e sem oscilações intermediárias. Nos outros três casos, ξ não tem oscilações bem definidas, gerando também momentos sem oscilações bem definidas.

Os valores escolhidos buscaram reproduzir alguns aspectos interessantes das dinâmicas de Nosé e Nosé-Hoover, como a periodicidade dos espaços de fase. Dessa maneira foi possível interpretar a influência que

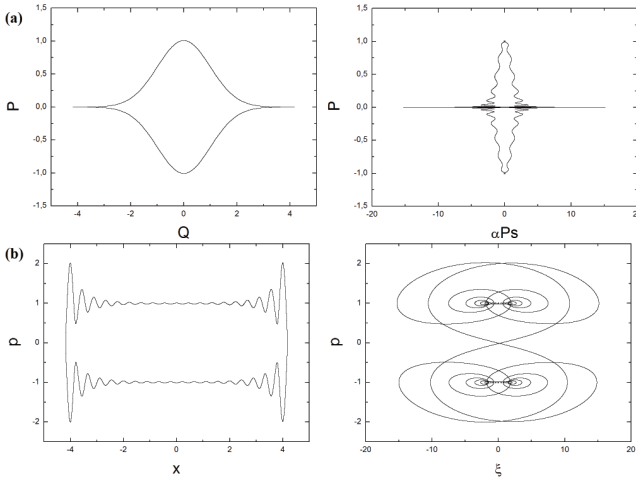


Figura 4.8: Projeções bidimensionais das trajetórias dos espaço de fase produzido para as condições iniciais $p_0 = P_0 = 1,0085$ e $\alpha = 100$ nas dinâmicas de (a) Nosé e (b) Nosé-Hoover respectivamente.

a o momento inicial e o parâmetro α possuem sobre a dinâmica do sistema.

Embora tenham sido apresentadas apenas as trajetórias de espaço de fase regulares periódicas e quase periódicas, a partir das mesmas equações de movimento apresentadas em (4.3) e (4.5), é possível obter também trajetórias caóticas, basta fornecer ao sistema condições iniciais distintas das mostradas aqui ou para α suficientemente grande, dessa forma obtemos ilhas de regularidade em meio a um mar de caos [25].

Embora as dinâmicas de Nosé e Nosé-Hoover foram formuladas para reproduzir as médias do *ensemble* canônico, para o oscilador isso não ocorre. Em 1992, foi proposto por Martyna, Klein e Tuckerman uma alteração na dinâmica de Nosé-Hoover, com propósito de incluir não apenas um único termostato variável, mas uma cadeia de termostatos variáveis, as Cadeias de Nosé Hoover. Essa alteração na dinâmica, segundo os autores, fornece uma distribuição canônica, onde o formalismo de Nosé-Hoover falha. [26]

4.5 Conservação da Energia e Erros Numéricos

A adição de um grau de liberdade extra nas dinâmicas de Nosé e Nosé-Hoover possibilitou que a energia total do oscilador flutue, enquanto a energia do sistema estendido (oscilador e reservatório) é mantida constante, de modo que toda energia perdida pelo oscilador é absorvida pelo reservatório e vice-versa.

A evolução das coordenadas $p(t)$, $q(t)$ e $\xi(t)$ (ou $P(t)$, $Q(t)$, $s(t)$ e $P_s(t)$) é feita mediante a integração das equações de movimento pelo algoritmo de Velocidade-Verlet, um algoritmo baseado na expansão da série de Taylor truncada em $(\Delta t)^2$ para posição e $(\Delta t)^4$ para velocidade. Esse truncamento produz um erro intrínseco ao algoritmo, que pode ser reduzido diminuindo Δt mas nunca evitado.

Foram analisados a energia do oscilador e o erro associado ao sistema estendido ao longo da trajetória para as condições iniciais propostas na seção anterior e para a condição inicial do toróide KAM (seção 4.3).

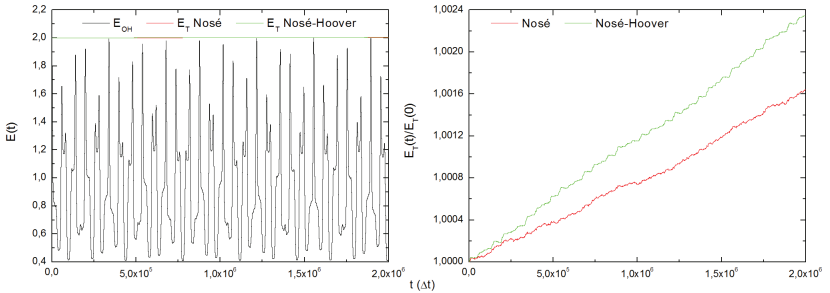


Figura 4.9: À esquerda: Energia do oscilador harmônico (em preto), energia total do sistema estendido de Nosé (em vermelho) e Nosé-Hoover (em verde), quando $\alpha = 1$ e sujeita às condições iniciais $q_0 = Q_0 = 0$, $p = P_0 = 2$, $s_0 = 1$ e $P_{s0} = 0$. À direita a razão entre a energia total instantânea pela energia inicial do sistema estendido, em vermelho para Nosé e em verde para Nosé-Hoover.

Como trata-se de um espaço de fase quase periódico, observa-se que as oscilações na energia do oscilador também são quase periódicas. A energia do oscilador é sempre positiva, e quando somada com a energia

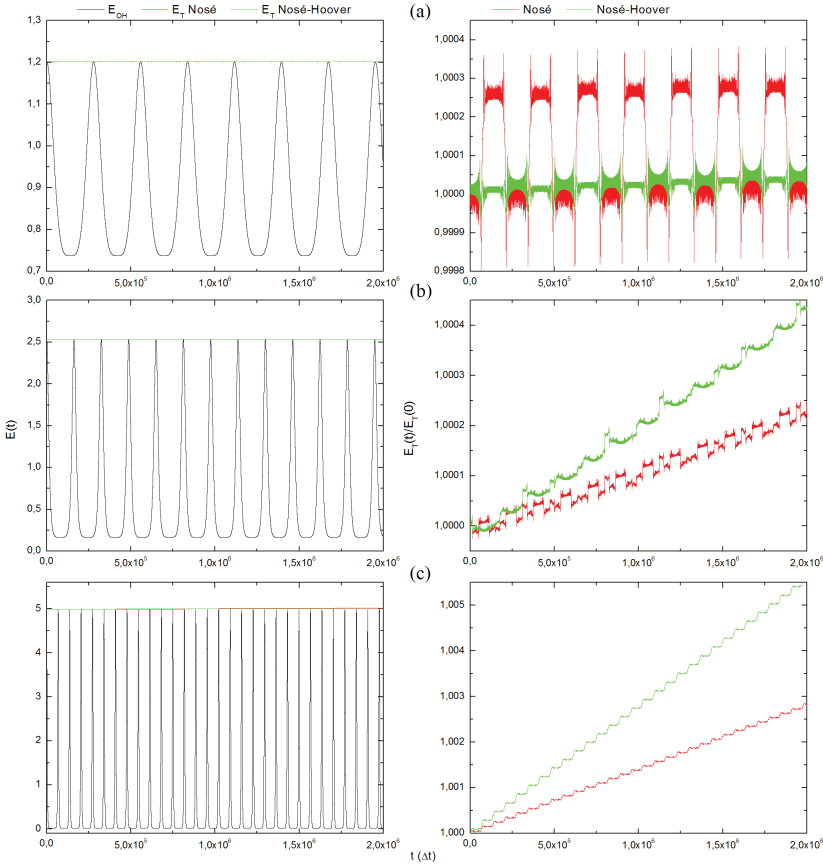


Figura 4.10: À esquerda: Energia do oscilador harmônico (em preto), energia total do sistema estendido de Nosé (em vermelho) e Nosé-Hoover (em verde) e à direita a razão entre a energia total instantânea pela energia inicial do sistema estendido, em vermelho para Nosé e em verde para Nosé-Hoover, para (a) $p_0 = P_0 = 1,55$ e $\alpha = 1$, (b) $p_0 = P_0 = 2,25$ e $\alpha = 10$ e (c) $p_0 = P_0 = 3,16$ e $\alpha = 100$. Em todos os casos: $q_0 = Q_0 = 0$, $\xi_0 = P_{s0} = 0$ e $s_0 = 1$.

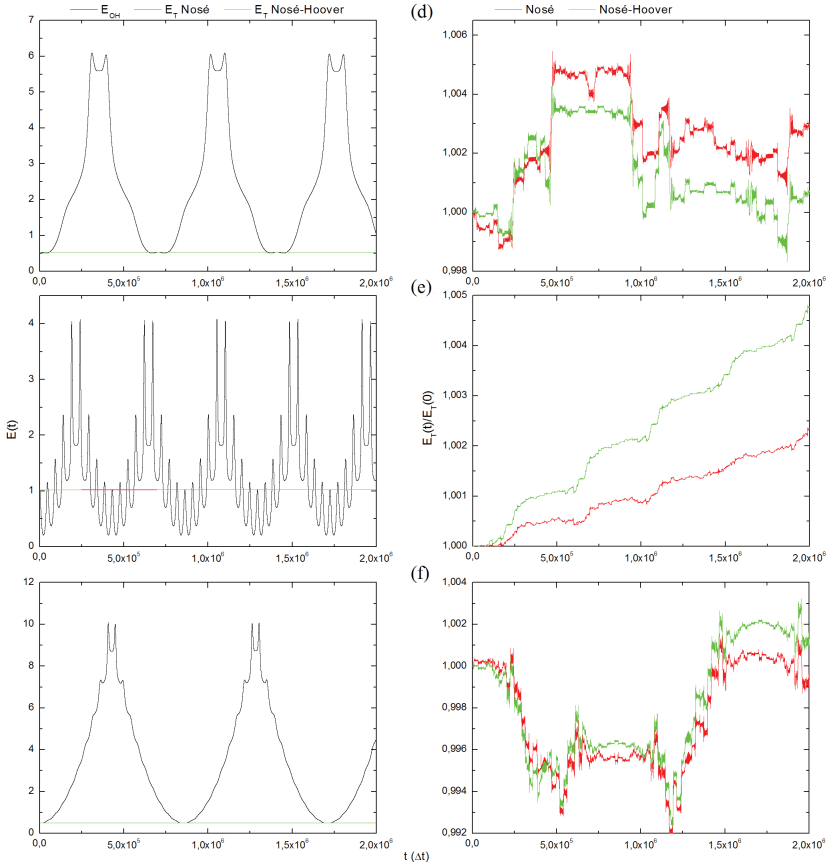


Figura 4.11: À esquerda: Energia do oscilador harmônico (em preto), energia total do sistema estendido de Nosé (em vermelho) e Nosé-Hoover (em verde) e à direita a razão entre a energia total instantânea pela energia inicial do sistema estendido, em vermelho para Nosé e em verde para Nosé-Hoover, para (d) $p_0 = P_0 = 1,036$ e $\alpha = 10$, (e) $p_0 = P_0 = 1,43$ e $\alpha = 100$ e (f) $p_0 = P_0 = 1,0085$ e $\alpha = 100$. Em todos os casos: $q_0 = Q_0 = 0$, $\xi_0 = P_{s0} = 0$ e $s_0 = 1$.

do reservatório (energia total do sistema estendido) é também sempre positiva, mantêm-se aproximadamente constante e igual a 2. Observa-se que, para esse caso, o erro na energia do sistema estendido associado a dinâmica de Nosé e de Nosé-Hoover acumula-se conforme o sistema evolui, sendo o erro produzido pela dinâmica de Nosé-Hoover maior que o produzido pela dinâmica de Nosé. Ainda assim, o valor da energia do sistema estendido difere do valor inicial, em torno de 0,16% para Nosé e 0,24% para Nosé-Hoover, após 2×10^6 passos.

Observa-se na Fig. 4.10 que para os três primeiros casos simulados a energia do oscilador é sempre menor ou igual a energia total do sistema estendido e em nenhum dos três casos apresentados, essa energia atinge valores negativos. Dos três primeiros casos analisados, apenas o caso (a), em que $\alpha = 1$ o erro associado ao termostato de Nosé é maior que o erro associado a Nosé-Hoover. Para o caso (a) os erros analisados oscilam em torno de um valor médio, enquanto para os casos (b) e (c) o erro acumula-se ao longo dos 2×10^6 passos de evolução do sistema.

Algo similar ocorre na análise das energias para os três últimos casos analisados (Fig. 4.11). Em dois desses casos o oscilador atinge valores menores que a energia total do sistema estendido, embora em nenhum dos três casos a energia da partícula atinja valores negativos. Em contrapartida, para que a energia do sistema estendido seja constante, é necessário nos três casos que a energia do reservatório apresente valores negativos, de modo que os pontos máximos de energia da partícula representem os pontos mínimos de energia do reservatório.

4.6 Cadeias de Termostatos

Na formulação em que foram propostas, para um sistema de muitos graus de liberdade, as dinâmicas de Nosé e Nosé-Hoover reproduzem as médias do *ensemble* canônico, no entanto isso não ocorre para sistemas com poucos graus de liberdade. O sistema requer alterações em sua dinâmica para que uma variedade maior de pontos do espaço de fase seja visitado e assim reproduzir as distribuições do canônico [27].

Em 1992, Martyna, Klein, e Tuckerman [26] propuseram uma alteração das equações de movimento de Nosé-Hoover, alteração essa que seguindo os próprios autores, fornece uma distribuição canônica, onde o formalismo de Nosé-Hoover falha: para sistemas pequenos. Nessa proposta não apenas um termostato é adicionado ao sistema, mas uma

cadeia de termostatos variáveis, a fim de melhorar a ergodicidade do sistema. As equações de movimento do método da cadeia de Nosé-Hoover podem ser expressas como,

$$\begin{aligned}
 \dot{\mathbf{q}}_i &= \mathbf{p}_i/m_i, \\
 \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}(\mathbf{q}_i) - \frac{\xi \mathbf{p}_i}{M}, \\
 \dot{\xi} &= \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - Nk_B T \right] - \xi \frac{\zeta_2}{M_2}, \\
 &\vdots \\
 \dot{\zeta}_j &= \left[\frac{\zeta_{j-1}^2}{M_{j-1}} - k_B T \right] - \zeta_j \frac{\zeta_{j+1}}{M_{j+1}}, \\
 \dot{\zeta}_\eta &= \left[\frac{\zeta_{\eta-1}^2}{M_{\eta-1}} - k_B T \right].
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

O parâmetro ζ sendo o controle de temperatura configuracional (ruído). A variável η fornece o número de termostatos adicionados a cadeia. Quando $\eta = 1$, o sistema estendido possui apenas um termostato e a nova dinâmica equivale a dinâmica de Nosé-Hoover [26], quando $\eta = 2$, o sistema estendido recebe mais um termostato, e consequentemente um grau de liberdade a mais.

Para um oscilador harmônico, com $m = k = 1$, $k_B T = 1$ e $\eta = 2$, considerando ainda $\alpha_1 = 1/M_1$ e $\alpha_2 = 1/M_2$, as equações de movimento para esse sistema são:

$$\begin{aligned}
 \dot{q} &= p; \\
 \dot{p} &= -q - \alpha_1 \xi p; \\
 \dot{\xi} &= p^2 - 1 - \alpha_2 \zeta \xi; \\
 \dot{\zeta} &= \alpha_1 \xi^2 - 1.
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Observa-se que quando $\eta = 2$ o sistema passa a ter dois termostatos e o sistema ganha uma equação de movimento a mais em relação a dinâmica de Nosé-Hoover. Esse "novo" termostato não possui influência direta na dinâmica da partícula, sua influência é na equação de movimento relacionada a ξ (reservatório).

De modo a demonstrar que a adição desse novo termostato altera as distribuições de momento, tendendo-as para uma distribuição canônica, primeiro observamos o espaço de fase e a distribuição de momentos do oscilador harmônico na dinâmica de Nosé-Hoover com as seguintes condições iniciais: $q_0 = 0$, $p_0 = 2$, $\xi_0 = 0$ e $\eta = 1$, para α igual a 1, 10 e 100 respectivamente (Fig. 4.12).

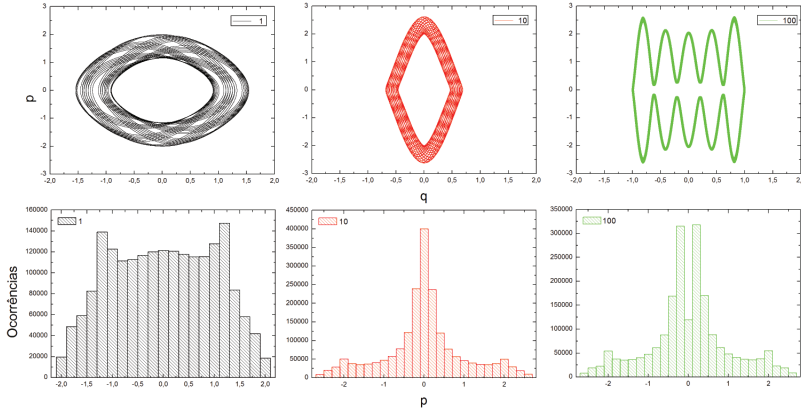


Figura 4.12: Espaços de fase (em cima) e distribuições de momento (em baixo) para o oscilador na dinâmica de Nosé-Hoover para as condições iniciais $q_0 = 0$, $p_0 = 2$, $\xi_0 = 0$, $\eta = 1$, para α igual a 1, 10 e 100.

Observa-se que as distribuições do momento do oscilador não são similares a distribuição gaussiana característica do *ensemble* canônico, em nenhum dos casos apresentados. Ao adicionar mais um termostato, podemos observar que uma maior variedade de pontos do espaço de fase foram visitados, e a distribuição de probabilidades do momento para a nova dinâmica tende a uma distribuição de momentos muito similar à do canônico (Fig. 4.13).

Dessa forma para estudos mais rigorosos de sistemas envolvendo poucas partículas, adicionar dois ou mais termostatos a dinâmica, produz resultados melhores para reproduzir o *ensemble* canônico [27].

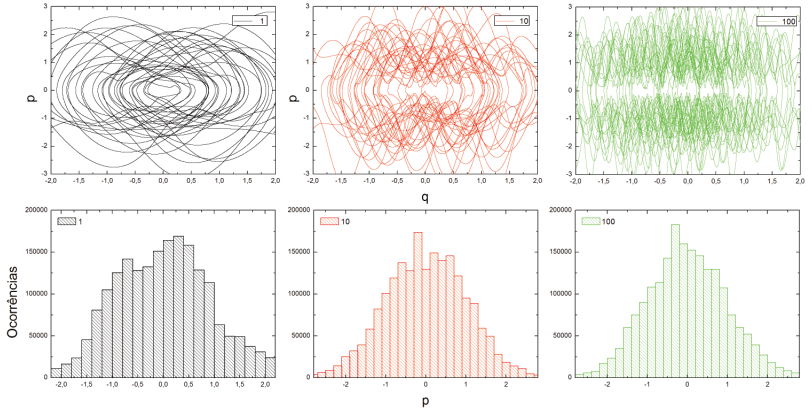


Figura 4.13: Espaços de fase (em cima) e distribuições de momento (em baixo) para o oscilador na dinâmica de MKT para as condições iniciais $q_0 = 0$, $p_0 = 2$, $\xi_0 = 0$, $\eta = 2$, para $\alpha_1 = \alpha_2$ iguais a 1, 10 e 100.

Capítulo 5

O Gás de Lennard-Jones na dinâmica de Nosé-Hoover

Neste capítulo, vamos estudar utilizando os princípios da dinâmica molecular um gás de Argônio que interage via potencial de Lennard-Jones observando transições de fase e submetendo-o a diferentes distribuições de velocidades iniciais para observar o comportamento do termostato de Nosé-Hoover.

5.1 Sistema de Muitas Partículas: Condições Iniciais

A segunda etapa deste trabalho consiste em submeter um sistema de muitas partículas à dinâmica de Nosé-Hoover, fazendo uma amostragem de sua energia potencial média em função da temperatura para observar transições de fase sólido-líquido e líquido-vapor de um ponto de vista microscópico e macroscópico. A interação entre partículas é modelada pelo potencial de Lennard-Jones (LJ) cuja parametrização nos permite simular o comportamento de um gás de Argônio e modela a interação atrativa-repulsiva entre um par de átomos. A interação atrativa entre os átomos prevalece em grandes distâncias, enquanto a

pequenas distâncias prevalece a interação de natureza repulsiva. [7]. Maiores detalhes sobre o potencial de Lennard-Jones são encontrados na seção 2.4.

O Argônio (*Ar*) foi descoberto por Sir William Ramsay e Lord Rayleigh em 1894, na Escócia. Ele foi isolado por análise do resíduo obtido por remoção de azoto, oxigênio, dióxido de carbono, água e de ar limpo. Seu nome vem da palavra grega "Argos" que significa "inativo". O argônio é um elemento bastante utilizado pois serve como atmosfera protetora para o crescimento de cristais de silício e germânio, lasers, lâmpadas elétricas e fluorescentes, tubos de fotografias, tubos de incandescência, soldagem, corte e como um gás de proteção para outras substâncias [28].

O primeiro passo da simulação é fornecer os parâmetros que especificam o sistema e sua evolução dinâmica, tais como as posições e velocidades iniciais de todos os átomos, a parametrização de LJ, passo de tempo Δt e tempo total de simulação. As posições iniciais do sistema são atribuídas de acordo com a estrutura cristalina do elemento que compõe o gás. Para um sólido de Argônio, as partículas serão distribuídas de acordo com uma estrutura cúbica de face centrada (Fig. 5.1).

A estrutura cúbica de face centrada (CFC) contém um átomo em cada vértice do cubo e um átomo no centro de cada uma das faces do cubo. Assim, cada célula unitária contém quatro átomos (um átomo do vértice e três das faces). Cada átomo do vértice de uma célula é compartilhado com as outras sete células vizinhas (Fig. 5.1), apenas $1/8$ de cada átomo do vértice pertence a célula unitária, dessa forma os vértices contribuem com apenas um átomo. Os átomos das faces, por sua vez, são compartilhados, cada qual, com a célula vizinha à sua face, de maneira que apenas metade do átomo presente em cada face pertence a célula unitária.

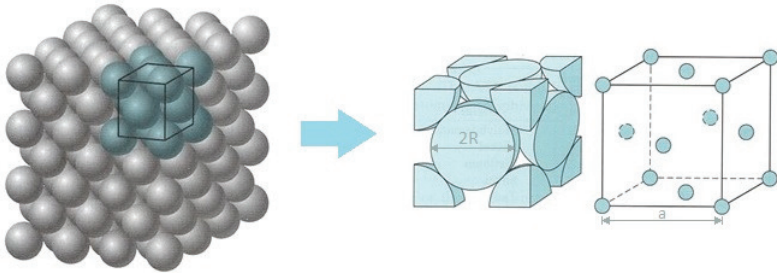


Figura 5.1: Representação da estrutura cristalina cúbica de face centrada. Figura retirada de [29]

No sistema estudado, foram distribuídos 4000 átomos em uma supercélula de aresta fixa em $10a$, tal que $a = 5,256 \text{ \AA}$ [28] é o parâmetro de rede da estrutura CFC e corresponde a uma densidade de 1596 kg m^{-3} ou 0,95 em unidades reduzidas (Apêndice A). Portanto, como a separação média entre átomos vizinhos é $a/\sqrt{2} \sim 3,8881 \text{ \AA}$ e sabendo que a massa do Argônio é 39,948 amu, podemos estimar o comprimento de onda térmico de De Broglie $\Lambda \sim 0,7 \text{ \AA}$ para $T = 50K$ que é muito menor que a separação média entre vizinhos o que nos permite usar a aproximação clássica nesse sistema para essa temperatura (ou maiores).

A distribuição das velocidades iniciais das partículas do sistema pode ser feita de diferentes maneiras. No estudo das transições de fase, ao obter a curva calórica, partimos de uma distribuição gaussiana de Maxwell-Boltzmann (MB) cuja dispersão $\sqrt{T}$ (em unidades reduzidas, veja Apêndice A) corresponda a temperatura desejada (aproximadamente a temperatura média da amostragem). Portanto, desde o início da dinâmica, evita-se a troca de calor entre reservatório e sistema (fora do equilíbrio térmico) que contribuiria com uma amostragem da energia fora do *ensemble* canônico.

Um erro bastante comum em relação a distribuição de velocidades é atribuir a todas as velocidades iniciais o valor zero, o que respeita a condição de que a média das velocidades seja zero, como deseja-se, mas faz com que o sistema inicial esteja estático. Uma vez que o sistema está submetido ao potencial de Lennard-Jones cada partícula estará sujeita a uma força, e consequentemente a uma aceleração. Entretanto, todas as partículas terão a mesma aceleração e consequentemente o gás

se deslocará (no centro de massa) e não conservará o momento linear total. Esse efeito, é conhecido como *Cubo de gelo voador*¹.

Para caracterizar a interação dos átomos de Argônio via potencial de LJ é necessário fornecer os parâmetros do potencial σ e ϵ típicos do elemento (tabela [2.1]). Como discutido anteriormente na teoria, o potencial de LJ é um potencial de interação aos pares, ou seja, a energia potencial total a cada passo da dinâmica será dada como uma soma entre o potencial de interação entre cada átomo e todos os outros $N - 1$ átomos que constituem o gás, sem que haja repetição de pares.

O próximo passo da simulação após inicializar o sistema fornecendo posições e velocidades iniciais, é o cálculo das forças sobre todas as partículas. As forças são derivadas do potencial de interação entre as partículas, nesse caso o potencial de LJ e obtém-se a aceleração instantânea de cada partícula. E assim, por meio das equações de movimento encontram-se novos valores de posição e velocidade. A posição e velocidade, fornecem novos valores de energia cinética, energia potencial e aceleração. Novos valores de aceleração, via equação de movimento geram, novos valores de posição e velocidade. Esse *loop* se repete até que o número total de passos da simulação seja alcançado. Para as simulações aqui apresentadas esse *loop* repetiu-se por 10^4 passos. Ao fim de cada simulação é possível calcular os valores médios das variáveis desejadas (Fig. 2.1).

A escolha do passo de tempo Δt mais adequado para se usar numa simulação de dinâmica molecular não é uma tarefa simples. Se o Δt escolhido for muito pequeno, diminui-se o erro numérico, mas pode levar um tempo total de simulação muito grande até relaxar a grandeza a ser observada. O ideal é que o Δt forneça um erro numérico do observável dentro do erro (resolução) experimental e o tempo total computacional de simulação seja factível. Para a observação das transições de fase foi escolhido um passo de tempo $\Delta t = 10^{-14}s$ e um tempo total de simulação de 3×10^4 passos de modo a evitar qualquer um dos problemas listados.

¹*Flying ice cube.*

5.2 Transições de Fase de um Gás de Argônio

Foram realizadas amostragens para diferentes temperaturas, e consequentemente de velocidades, mantendo as condições iniciais de posição, número de partículas N , número de passos, Δt e alguns parâmetros característicos do Argônio. Os valores da energia potencial, energia cinética e temperatura do sistema foram medidos em todos os passos da simulação.

Então, foram realizadas médias temporais das variáveis amostradas sobre as diferentes realizações. As temperaturas foram variadas de $70K$ a $250K$, de 10 em $10K$. Para a região entre as temperaturas $T = 140K$ e $T = 150K$, variamos de 1 em $1K$.

Em cada simulação realizada, o sistema parte de uma estrutura de rede cristalina regular até o equilíbrio, após alguns passos de simulação. Como nos primeiros passos o sistema ainda está se estabilizando os valores das variáveis obtidas nesse primeiro intervalo devem ser excluídos da amostragem utilizada para o cálculo da média. O sistema simulado necessitou de aproximadamente $2,7\%$ dos 3×10^4 passos de simulação realizados para atingir a estabilidade, dessa forma os primeiros 800 passos foram desprezados.

Uma vez que as medidas das energias são realizadas a cada passo de tempo, e suas médias são facilmente obtidas é possível construir uma curva calórica, definida como a relação entre a sua energia potencial e a temperatura do sistema para uma dada densidade. A partir da curva calórica é possível determinar o intervalo de temperatura na qual ocorre a transição de fase, que devido à perda da estrutura cristalina, corresponde a uma descontinuidade de energia.

As barras de erros presentes na (Fig. 5.2) foram obtidas a partir do desvio padrão médio. Observa-se, que a energia potencial cresce com a temperatura, uma vez que o aumento da temperatura aumenta o grau de agitação das moléculas. Observa-se que a função é linear tanto para altas temperatura, quanto para baixas temperaturas. As transições de fase do Argônio são muito próximas, para as condições da CNTP², a fusão ocorre a temperatura de $83,8$ K enquanto a temperatura de ebulição é de $87,3$ K. Para a densidade utilizada, as transições ocorrem entre $\sim 140K$ e $150K$. Nesse intervalo, a amostragem foi feita para tem-

²Condições Normais de Temperatura e Pressão.

peratura de 1 em 1K, isso possibilitou visualizar as transições de fase, uma vez que na curva calórica é possível observar descontinuidades, nas temperaturas nas quais ocorrem as transições de fase.

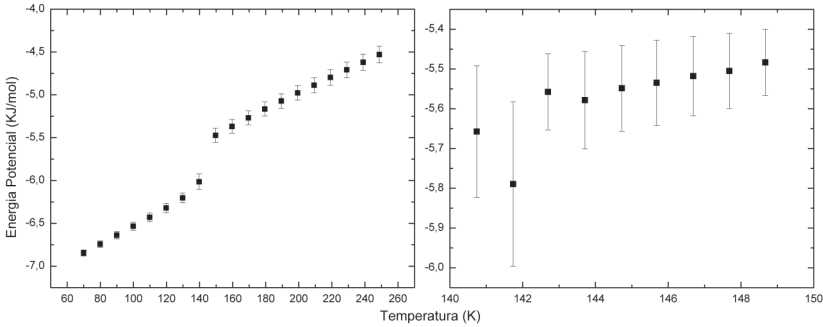


Figura 5.2: Energia potencial pela temperatura na qual podemos observar a transição de fase entre 140K e 150K.

Quando o sistema está na fase sólida, as partículas estão distribuídas em uma rede cristalina, o movimento de cada partícula é restrito a uma região em torno da posição de equilíbrio, de modo que o deslocamento quadrático médio, oscila em torno de sua posição de equilíbrio. Quando na fase líquida, o deslocamento quadrático médio aumenta e o movimento das partículas não fica mais confinado em torno de sua posição de equilíbrio, ou seja perde-se a ordem cristalina.

O programa de visualização utilizado para analisar a estrutura do sistema foi o Visual Molecular Dynamics (VMD)³, é possível observar, a partir da (Fig. 5.3), a diferença entre a estrutura do sistema no estado sólido e no estado líquido. Em (Fig. 5.3 - (a)), indica as posições iniciais dos átomos assim que distribuídas, observa-se que nesse momento o sistema ainda não está relaxado. Em (Fig. 5.3 - (b)), as partículas estão organizadas em uma estrutura regular, pode-se observar claramente o plano em que as partículas estão organizadas. Após a transição de fase, é perdida a ordem cristalina (Fig. 5.3 - (c)).

³Distribuído gratuitamente pela University of Illinois at Urbana-Champaign, localizado no site: <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>

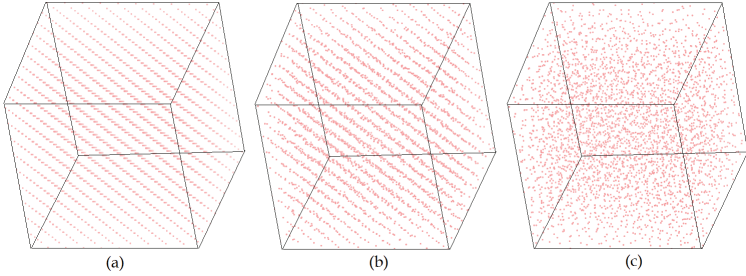


Figura 5.3: (a) Estrutura cristalina do sólido, antes do sistema relaxar, (b) após o sistema relaxar e (c) após a transição de fase no estado fluido.

5.3 Testando o Termostato de Nosé-Hoover

No estudo das transições de fase, usamos uma distribuição de velocidades iniciais de MB partindo da temperatura desejada a ser amostrada. No entanto, um bom teste para uma dinâmica que se propõe a funcionar como um termostato e reproduzir as médias no *ensemble* canônico, é partir de uma outra temperatura e/ou outro tipo de distribuição de velocidades para observar se ela evolui para uma distribuição adequada e, em quantos passos de dinâmica (tempo). A fim de realizar este teste, partimos de uma distribuição de MB em uma temperatura inicial diferente da temperatura a ser atingida, assim como de uma distribuição de velocidades uniforme.

Observa-se que para ambas distribuições, a média das velocidades está em zero, como deseja-se, mas o sistema inicial não encontra-se estático. É evidente, pelas (Figs. 5.4 e 5.5) que nem todas os átomos do gás tem a mesma velocidade inicial, há átomos lentos e átomos extremamente rápidos. A utilização da distribuição de MB possibilita que a energia cinética média por átomo do gás seja diretamente proporcional a sua temperatura absoluta (equipartição de energia).

Embora as simulações tenham sido realizadas no *ensemble* canônico, também conhecido como *ensemble* NVT, por manter constante, durante a simulação, o número de partículas, o volume e a temperatura do sistema, observa-se flutuações na temperatura, de modo que apenas se mantém em média constante (Fig. 5.6).

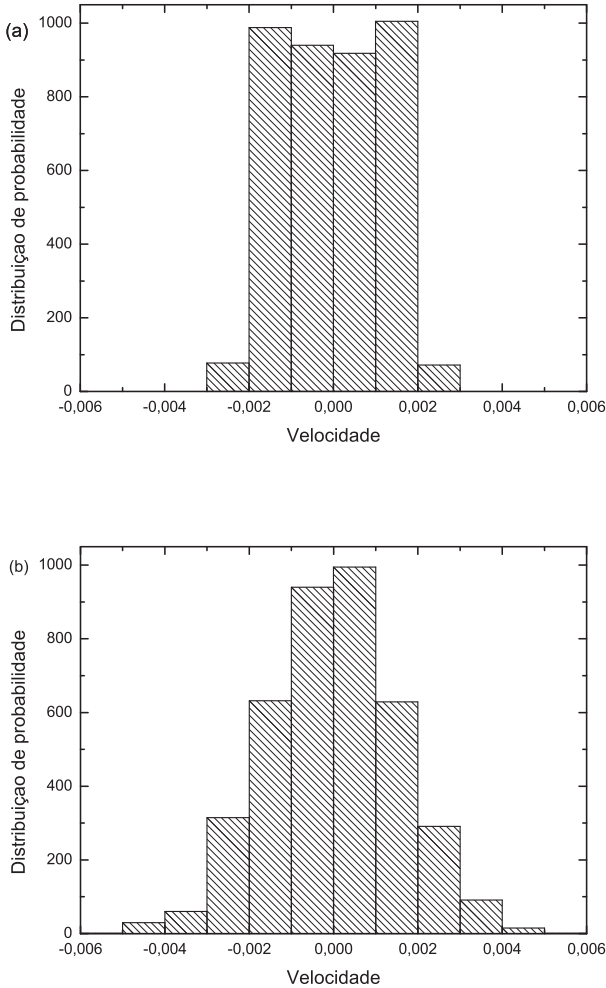


Figura 5.4: (a) Distribuição de velocidades no início da simulação, utilizando uma distribuição uniforme para as velocidades e (b) ao fim da simulação. Observa-se que as áreas das distribuições são iguais.

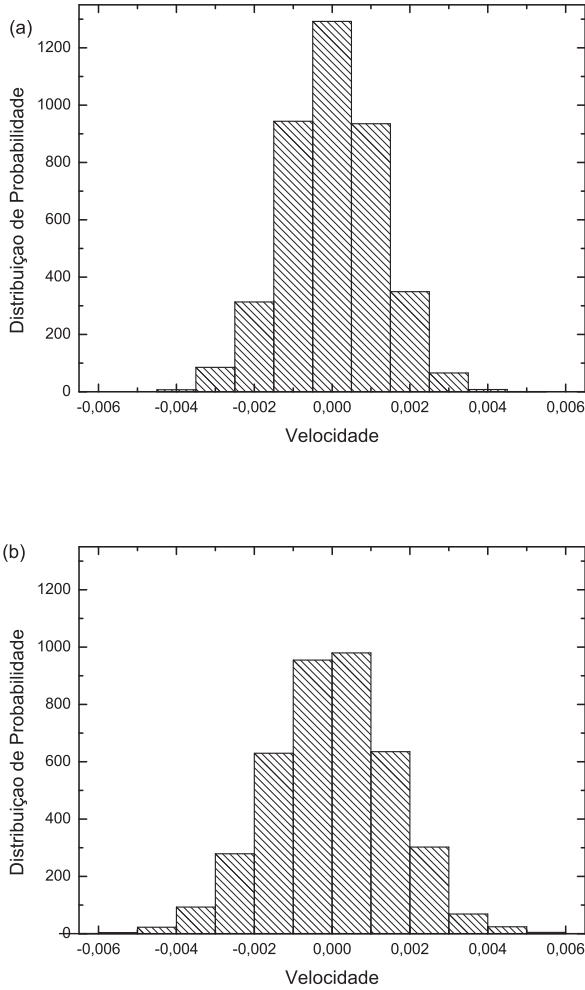


Figura 5.5: (a) Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann, no início da simulação a uma temperatura de 50K e (b) ao fim da simulação com temperatura de 80K. Observa-se que as áreas das distribuições são iguais.

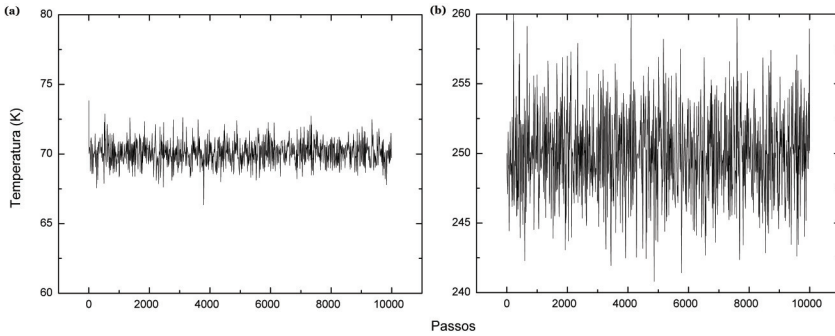


Figura 5.6: Flutuações da temperatura no tempo para (a) $T=70\text{K}$ e (b) $T=250\text{K}$.

A adição de um reservatório ao sistema possibilita que sua energia varie. O sistema estendido, constituído do sistema de partículas e reservatório, encontra-se no *ensemble* microcanônico (NVE) e sua energia total é conservada. Portanto toda energia cedida pelo sistema é absorvida pelo reservatório e vice-versa. É comum, nas simulações, medir a energia total do sistema estendido, em cada passo de tempo para checar se a energia é constante no tempo.

Capítulo 6

Conclusão e Perspectivas

Neste trabalho, mostramos todas as técnicas envolvidas para estudar um sistema de muitas partículas utilizando dinâmica molecular e fizemos uma revisão teórica do método de Nosé-Hoover. A dinâmica de Nosé-Hoover é determinística e reversível no tempo e realiza uma amostragem estatística no *ensemble* canônico de um sistema de muitos corpos a partir da sua dinâmica. Esse sistema é acoplado a um grau de liberdade extra (sistema estendido) que desempenha o papel de um reservatório térmico. Estudamos dois sistemas diferentes na dinâmica de Nosé-Hoover: o oscilador harmônico e um gás de Lennard-Jones.

Em um trabalho publicado sobre o oscilador harmônico na dinâmica de Nosé-Hoover, os autores consideram que: "o oscilador harmônico clássico unidimensional é qualitativamente um problema muito mais complexo do que é o gás ideal. A interação entre a frequência fundamental de oscilação e a frequência associada com a variável s do banho térmico conduz a uma ampla variedade de trajetórias regulares e não-tão-regulares"[25].

Para o oscilador harmônico na dinâmica de Nosé-Hoover, observamos as trajetórias regulares em meio as trajetórias caóticas no espaço de fase para diferentes condições iniciais e parâmetros α [25], assim como, suas propriedades estatísticas. Em especial, vimos que a distribuição de momentos de algumas trajetórias quase-periódicas não correspondem a uma distribuição gaussiana. Portanto, o oscilador harmônico na dinâmica de Nosé-Hoover não reproduz as médias do oscilador canônico ou precisaria de um tempo infinito para que isso ocorresse [25].

Em 1992, foi proposto por Martyna, Klein e Tuckerman (MKT) uma alteração na dinâmica de Nosé-Hoover, com o propósito de incluir não apenas um único termostato variável, mas uma cadeia de termostatos de Nosé-Hoover. Essa alteração na dinâmica, segundo os autores, fornece uma distribuição canônica, onde o formalismo de Nosé-Hoover falha [26].

Observamos que para as mesmas condições iniciais nas quais o oscilador harmônico na dinâmica de Nosé-Hoover exibe trajetórias regulares e quase-periódicas, a adição de um termostato extra segundo a abordagem MKT, já é o suficiente para que a distribuição de momentos fique bem próxima da canônica. Dessa forma para estudos mais rigorosos de sistemas envolvendo poucas partículas, adicionar um ou mais termostatos a dinâmica do reservatório (banho térmico), produz uma amostragem melhor no *ensemble* canônico. No entanto, até que ponto a adição de termostatos torna ergódico sistemas de poucos graus de liberdade, ainda é um problema em aberto [27].

O segundo sistema estudado é um gás de Argônio com 4000 átomos que interagem segundo um potencial de Lennard-Jones. Para esse sistema, observamos transições de fase, assim como a eficiência do termostato de Nosé-Hoover em manter a temperatura em média aproximadamente constante e observamos distribuições de momento em concordância com o *ensemble* canônico.

Uma das características interessantes do termostato de Nosé-Hoover observados no capítulo anterior, está relacionada com a distribuição das velocidades do sistema. Observou-se que independente da distribuição inicial utilizada ser uniforme ou de Maxwell-Boltzman (gaussiana) partindo de uma temperatura diferente da desejada, passado o tempo de relaxação do sistema, a distribuição de velocidade evolui para uma distribuição Gaussiana de dispersão proporcional a $\sqrt{T}$ onde T é a temperatura desejada.

Podemos concluir que o termostato de Nosé-Hoover cumpre a função de gerar uma distribuição de configurações canônicas para os momentos para um gás de Lennard-Jones e as informações dinâmicas obtidas do sistema são realísticas com trajetórias suaves e correta magnitude das flutuações de temperatura [9]. No entanto, ainda é assunto atual de debate se termostatos hamiltonianos descrevem corretamente fenômenos de transporte de calor [30] oferecendo uma nova perspectiva de investigações futuras.

Referências Bibliográficas

- [1] HELBING, D. Traffic and related self-driven many-particle systems. **Reviews of Modern Physics**, n.73, p. 1067 - 1141, 2001.
- [2] JORGENSEN, W.L. The many roles of computation in drug discovery. **Science**, v.303 n.5665, p. 1813 - 1818, 2004.
- [3] NEWMAN, M. E. J. Spread of epidemic disease on networks. **Physical Review E**, v.66, 2002.
- [4] GIORGI, F.; MEARNES, L.O. Approaches to the simulation of regional climate change: A review. **Reviews of Geophysics**, v. 29, p. 191 - 216, 1991.
- [5] Hirzel, A. H. et al. Ecological-niche factor analysis: How to compute habitat-suitability maps without absence data? **Ecology**, v. 83, p. 2027 - 2036, 2002.
- [6] AMORIM, E. P. M. Estudo da evolução dinâmica de nanofios de cobre e ouro. 2006. 90p. Dissertação - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas. Campinas/SP, 24/03/2006.
- [7] ERCOLESSI, Furio. **A molecular dynamics primer**. Spring College in Computational Physics, Trieste, 1997.
- [8] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer simulations of liquids**. Oxford University Press, Oxford, 1987.
- [9] HÜNENBERGER, Philippe H. Thermostat algorithms for Molecular dynamics simulation. **Advances in Polymer Science**, n.173, p. 105 - 148, 2005.

- [10] WOODCOCK, L. V. Isothermal molecular dynamics calculations for liquid salt. **Chemical Physics Letters**, n.10, p. 257 - 261, 1971.
- [11] ANDERSEN, Hans C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. **The Journal of Physical Chemistry**, v.72, n.4, p. 2384 - 2393, 1980.
- [12] BERENDSEN, H. J. C. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. **The Journal of Physical Chemistry**, v.80, n.8, p. 3684 - 3690, 1984.
- [13] NOSÉ, Shüichi. A Molecular dymanis methof for simulations in the canonical ensemble. **Molecular Physics**, v. 100, n.1, p. 1991-1998, 2002.
- [14] HOOVER, William G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. **Physical Review A**, v.31, n.3 p. 1695 - 1697, 1985.
- [15] SABINO, Thales L. R. et al. Simulação de Dinâmica Molecular usando o potencial de Lennard-Jones. Disponível em: <<http://www.gcg.ufjf.br/pub/doc29.pdf>>. Acesso em: 15 fev. 2015
- [16] VERLET, Loup. Computer "experiments"on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. **Physical Review**, v.159, n.1, p. 98 - 103, 1967.
- [17] FRENKEL, Daan; SMIT, Berend. **Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications**. Academic Press, San Diego, 1996.
- [18] RAHMAN, A. Correlations in the motion od atoms in liquid Argon. **Physical Review Letters** , A405, 1964.
- [19] STILLINGER, F. H.; WEBER, T. A. Local Order and Structural Transitions in Amorphous Metal-Metalloid Alloys. **Physical Review B**, 1954-1963 ,1985.
- [20] TERSOFF, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems Phys. **Physical Review B**, 6991-7000, 1988.

- [21] CLERI, F.; ROSATO, V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. **Physical Review B**, n.48, 22-33, 1993.
- [22] ASHCROFT, N. W. MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Brooks/Cole, Belmont, 1976.
- [23] PATHRIA R. K. BEALE, P. D. **Statistical Mechanics**. Academic Press, Massachusetts, 2011
- [24] REIF, **F. Fundamentals of statistical and thermal physics**. McGraw-Hill Book Company, Nova York, 1965.
- [25] POSCH, Harald A.; HOOVER, Willian G.; VESELY, Franz J. Canonical dynamics of Noséoscillator: Stability, order, and chaos. **Physical Review A**, v.33, n.6 p. 4253 - 4265, 1986.
- [26] MARTYNA, Glenn J.; KLEIN, Michel L.; Tuckerman, Mark. Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. **The Journal of Physical Chemistry**, n.97, p. 2635 - 2543, 1992.
- [27] HOOVER, W. G.; HOOVER, C. G. Ergodicity of a Time-Reversibly Thermostated Harmonic Oscillator and the 2014 Ian Snook Prize. **Computational Methods in Science and Technology**, n.20, p. 87 - 92, 2014.
- [28] Argon: the essentials. Disponível em <<http://www.webelements.com/argon/>> Acesso em: 15 fev. 2015
- [29] Estrutura Cristalina. Disponível em <<http://pt.slideshare.net/leandrobarbosadasilva547/estrutura-cristalina-16558324>> Acesso em: 26 de fev de 2015.
- [30] HOOVER, W. G.; HOOVER, C. G. Hamiltonian thermostats fail to promote heat flow. **Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation** n.18, p. 3365 - 3372, 2013

Apêndice A

Unidades de Lennard-Jones

Para sistemas compostos por apenas um tipo de molécula, é comum utilizar a massa da molécula em unidade Fundamental, ou seja $m = 1$. Desta forma, o momento e a velocidade dos átomos são iguais, assim como a força e a aceleração. Se o sistema está submetido ao potencial de Lennard-Jones, descrito pelos parâmetros ε e σ , outras unidades fundamentais, como energia e posição, podem ser redefinidas. A partir disso, outras quantidades não fundamentais são facilmente redefinidas também, de modo que todas as unidades após transformadas tornam-se adimensionais [8]. Algumas destas transformações de variáveis podem ser observadas na (Tab. A).

	Lennard-Jones	Reduzida
Massa	$m^*=1$	$m^*=1$
Distância	$x^*=x/\sigma$	
Temperatura	$T^*=T.k_b/\varepsilon$	$T^*=T.k_b/\varepsilon$
Força	$F^*=F.\sigma/\varepsilon$	$F^*=F.\sigma/\varepsilon$
Tempo	$t^*=(\varepsilon/m.\sigma^2)^{1/2}.t$	$t^*=(\varepsilon/m.\sigma^2)^{1/2}.t$
Energia	$E^*=E/\varepsilon$	$E^*=E/\varepsilon$
Pressão	$p^*=p.\sigma^3/\varepsilon$	$p^*=p.\sigma^3/\varepsilon$
σ	$\sigma^*=1$	$\sigma^*=1$
ε	$\varepsilon^*=1$	$\varepsilon^*=1$
Densidade		$\rho^*=\rho.\sigma^3$

Tabela A.1: Transformação de unidades para um sistema de unidades reduzidas. Tabela retirada de [8].

Apêndice B

Expressão do Virial

A pressão em uma simulação de dinâmica molecular é medida com base na *Expressão do Virial de Clausius* [7],

$$W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{Total} \quad (\text{B.1})$$

Com $\mathbf{F}_i^{Total}$ sendo a força total que atua no átomo i . A média estatística $\langle W \rangle$ da maneira usual, quando trata-se de médias em trajetórias de Dinâmica Molecular.

$$\langle W \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t d\tau \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i(\tau) \cdot m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(\tau) \quad (\text{B.2})$$

Integrando por partes

$$\langle W \rangle = - \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t d\tau \sum_{i=1}^N m_i |\dot{\mathbf{r}}_i(\tau)|^2 \quad (\text{B.3})$$

Pela equipartição de energia obtemos

$$\langle W \rangle = -dNk_B T \quad (\text{B.4})$$

Com d sendo a dimensionalidade do sistema, N o número de partículas, e k_B a constante de Boltzmann.

Entretanto, podemos considerar a força total que age em uma partícula composta de duas contribuições; da força interna $\mathbf{F}_i$, derivada da interação interatômica; e da força externa $\mathbf{F}_i^{Externa}$.

$$\mathbf{F}_i^{Total} = \mathbf{F}_i + \mathbf{F}_i^{Externa} \quad (\text{B.5})$$

A força externa é exercida pelas paredes da caixa de simulação. Considerando as partículas em uma caixa paralelepípeda de lado L_x , L_y , e L_z , com uma das suas quinas na origem do sistema de coordenadas, e volume $V = L_x L_y L_z$. A contribuição de $\langle W^{Externa} \rangle$, podem ser obtidas a partir de (B.1).

$$\langle W^{Externa} \rangle = L_x(-PL_y L_z) + L_y(-PL_x L_z) + L_z(-PL_x L_y) = -dPV \quad (\text{B.6})$$