



**ANDRÉ DUARTE BORBA**

***DINÂMICA MOLECULAR NO ENSEMBLE  
CANÔNICO***

FORTALEZA- CE, BRASIL

15 de fevereiro de 2013

**ANDRÉ DUARTE BORBA**

***DINÂMICA MOLECULAR NO ENSEMBLE  
CANÔNICO***

Monografia apresentada para obtenção do Grau  
de Bacharel em Física pela Universidade Fede-  
ral do Ceará.

Orientador:

**WANDEMBERG PAIVA FERREIRA**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
CENTRO DE CIÊNCIAS**

**FORTALEZA- CE, BRASIL**

15 de fevereiro de 2013

Monografia de Projeto Final de Graduação sob o título “*DINÂMICA MOLECULAR NO ENSEMBLE CANÔNICO*”, defendida por ANDRÉ DUARTE BORBA e aprovada 15 de fevereiro de 2013, em Fortaleza, Estado do Ceará pela banca examinadora constituída pelos professores:

---

Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira  
Universidade Federal Do Ceará

---

Prof. Dr. André Auto Moreira  
Universidade Federal Do Ceará

---

Prof. Dr. Felipe de Freitas Munarin  
Universidade Federal Do Ceará

# *Resumo*

O método de Dinâmica Molecular (DM) é um dos principais métodos computacionais de simulação para sistemas físicos.

Como o próprio nome sugere, o método de DM é baseado na análise da dinâmica das moléculas, para isso calculamos as equações de movimento das partículas constituintes do sistema físico através de integração numérica. Esta técnica tem sido utilizada prolongadamente para tratar ensembles microcanônicos (energia constante), entretanto, experimentalmente, é mais comum o controle da temperatura do sistema.

Portanto, o objetivo principal deste trabalho é compreender melhor e expor uma abordagem unificada do método de DM no ensemble canônico (temperatura constante) baseando-se no artigo de Nosé [1].

# *Abstract*

The Molecular Dynamics (MD) method is one of the main computational methods for simulation of physical systems.

As its name suggests, the method of MD is based on analysis of the dynamics of molecules, for this, we calculate the equations of motion of the constituent particles of the physical system through numerical integration. This technique has been used prolonged to treat microcanonical ensembles (constant energy), however, experimentally, it is more common the temperature control of system.

Therefore, the main objective of this work is better understand and expose a unified method of DM in canonical ensemble (constant temperature) based on the Nosé's article [1].

# *Lista de Ilustrações*

Figura 1: Potencial de Lennard-Jonnes pág-12

Figura 2: Banho Térmico pág-18

## *Lista de Tabelas*

- Tabela 1: Relação entre os métodos do SE e método do vínculo. Pág-43
- Tabela 2: O número de variáveis independentes. Pág-43
- Tabela 3: Valores apropriados do parâmetro  $g$  na função potencial para  $s$ ,  $gkT \ln s$ . Pág-44

À minha família.

# *Agradecimentos*

Primeiramente, e acima de tudo, gostaria de agradecer a Deus que em todo meu trajeto na universidade, me guiou e me deu forças para terminar este curso de graduação.

Ao meu orientador, Professor Dr. Wandemberg Paiva Ferreira, pelo comprometimento e por ter me cedido uma oportunidade de bolsa de iniciação científica no departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, na qual pude colher muitos frutos para o meu aprendizado.

À minha mãe, Ana Célia Duarte, e ao meu Pai, Percy Borba, que sempre me apoiaram nos estudos e acreditaram no meu sucesso.

À minha noiva Inair de Abreu Silva, por ter me ajudado e embelezado minha trajetória na universidade.

À minha tia Maria Auxiliadora Xavier Duarte Oliveira, que por muitos anos custeou os meus estudos e sempre acreditou no meu potencial como estudante.

Ao Professor Dr. Nildo Loiola Dias, por ter me concedido um cargo como monitor do departamento de Física da Universidade Federal do Ceará por mais de 2 anos, onde pude aprender muito e desenvolver meu lado docente.

Aos meus amigos (Wendell, Thiago, Jessé, Everton, Enedilton, Thaís, Tede, Rafael, Adriano, Wellington e Felipe) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará por termos estudado cooperativamente para alcançar nosso objetivo principal, a formatura e pelo companheirismo e momentos de alegria.

Ao meu amigo Marcel Pordeus e ao meu primo Francisco Duarte Oliveira, pela grande ajuda com o presente trabalho.

Aos Professores Doutores José Ramos Gonçalves, Raimundo Nogueira da Costa Filho, Humberto de Andrade Carmona e Euclimar Passos da Silva por terem ministrado as disciplinas de Mecânica Quântica, Eletromagnetismo, Métodos Numéricos e Física Matemática, das quais me empenhei ao máximo.

# *Sumário*

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	p. 10
1.1	Introdução . . . . .	p. 11
<b>2</b>	<b>Mecânica Clássica</b>	p. 13
2.1	Formalismo Lagrangeano e Hamiltoniano . . . . .	p. 14
<b>3</b>	<b>Mecânica Estatística</b>	p. 17
3.1	Ensemble Canônico . . . . .	p. 18
3.1.1	Ensemble Canônico . . . . .	p. 18
3.1.2	Flutuações na energia no ensemble canônico . . . . .	p. 19
<b>4</b>	<b>Dinâmica Molecular no Ensemble Canônico</b>	p. 21
4.1	Dinâmica Molecular À Temperatura Constante . . . . .	p. 22
4.1.1	O método do sistema estendido . . . . .	p. 22
4.1.2	O Método do Vínculo . . . . .	p. 32
4.1.3	Ensemble à temperatura e pressão constantes (TP) . . . . .	p. 37
<b>5</b>	<b>Comentários finais</b>	p. 42
5.1	Comparação Entre O Método Do Sistema Estendido E O Método Do Vínculo. . . . .	p. 43
<b>6</b>	<b>Conclusão</b>	p. 45
6.1	Conclusão . . . . .	p. 46
	<b>Referências Bibliográficas</b>	p. 48

# *1 Introdução*

*“A mente que se abre a uma nova ideia  
jamais retorna ao seu  
tamanho original.”*

Albert Einstein

## 1.1 Introdução

Historicamente, o surgimento do método de simulação computacional foi difundindo como nenhuma outra ferramenta havia sido em computação. A simulação computacional em Dinâmica Molecular (DM) começou sendo utilizada como ferramenta de auxílio às máquinas eletrônicas computacionais que tinham sido desenvolvidas durante e depois da segunda guerra mundial. Essas máquinas foram desenvolvidas na época para fazerem simulações complexas de armamentos nucleares. Somente por volta de 1950 que os computadores eletrônicos tornaram-se de uso não militar.

O primeiro artigo sobre simulação de DM foi escrito por Alder e Wainwright em 1957 [2], como diziam em seu trabalho publicado: "O método consiste em resolver exatamente e simultaneamente as equações clássicas de movimento de várias centenas de partículas por meio de computadores eletrônicos rápidos", basicamente o que se faz em simulação de DM é resolver a segunda lei de Newton para um número muito grande de partículas constituintes de um dado sistema. Desde a segunda guerra mundial que a simulação em DM vem se desenvolvendo e hoje em dia é uma ferramenta valiosa para os físicos contemporâneos. O método de DM é muito versátil podendo ser estendido a diversos sistemas da natureza onde o número de equações do movimento a serem resolvidas é muito grande. O método se torna muito viável em grandes Clusters otimizando os resultados das simulações.

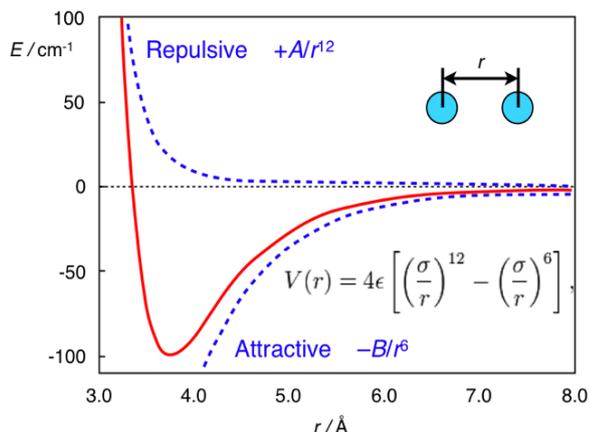
A metodologia da DM é fundamentada nos princípios da Mecânica Clássica e fornece informações sobre o comportamento dinâmico das partículas individuais que compõem o sistema. Para se obter as propriedades de interesse, a aplicação da mecânica estatística é requerida, a qual tem a função de calcular os observáveis macroscópicos (pressão, energia interna, volume, temperatura, entropia etc...), a partir dos microscópicos. Uma das grandes vantagens do método é capacidade de resolução de muitas equações de movimento simultaneamente podendo prever a posição e velocidade de cada partícula em um passo muito pequeno (com grande precisão) dependendo do método de acumulação.

As interações entre pares de átomos podem ser descritas por exemplo por potenciais compostos pelos termos eletrostático e de van der Waals, representados respectivamente pelos potenciais de Coulomb:

$$V_{ele} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1.1)$$

e o de Lennard-Jones (Figura 1):

Figura 1: Potencial de Lennard-Jones.



Aqui,  $\epsilon$  é a profundidade do potencial entre a barreira atrativa e a repulsiva e  $\sigma$  é a distância finita na qual o potencial interpartícula é zero. Ambos são parâmetros ajustados experimentalmente ou por cálculos teóricos. No caso das interações eletrostáticas,  $q_i$  e  $q_j$  correspondem à magnitude das cargas pontuais de cada par de átomos (partículas),  $r_{ij}$  a distância entre as cargas,  $\epsilon_0$  a permissividade do espaço livre e  $\epsilon_r$  a constante dielétrica relativa do meio.

O método de DM vem sendo aplicado para tratar ensembles microcanônicos (energia constante), entretanto, no ramo experimental, é mais comum o controle da temperatura do sistema. Diversas abordagens para o método de DM à temperatura constante foram criadas no final do século XX, dentre as principais temos a de Nosé [1], Hoover [3], Evans e Morriss [4] e Haile e Gupta [5]. Dentro da abordagem do método de DM, estamos interessados em descobrir a famosa função de distribuição  $\rho$ .

A proposta do trabalho presente é examinar, entender e comparar esses métodos estabilizando um formalismo unificado para suas derivações, mas antes de entrar no estudo desses métodos será feita uma breve revisão de mecânica clássica e de mecânica estatística.

## **2**    *Mecânica Clássica*

## 2.1 Formalismo Lagrangeano e Hamiltoniano

Na formulação Lagrangeana da mecânica clássica, um sistema que possui  $n$  graus de liberdade possui  $n$  equações do movimento da forma:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0. \quad (2.1)$$

As equações acima são conhecidas como equações de Lagrange, onde  $L$  é o Lagrangeano do sistema e as  $q_i$ 's são as coordenadas generalizadas. Como essas equações são de segunda ordem, o movimento do sistema é determinado quando  $2n$  valores iniciais são conhecidos. Podemos representar o estado de um sistema físico por um ponto em um espaço  $n$ -dimensional de configurações cujas coordenadas são as  $n$  coordenadas generalizadas  $q_i$ .

Fisicamente, na abordagem Lagrangeana, um sistema com  $n$  graus de liberdade independentes é um problema em  $n$  variáveis independentes  $q_i(t)$ .

No formalismo Hamiltoniano não pode haver equações de vínculos entre as coordenadas. Se as  $n$  coordenadas não são independentes, um conjunto reduzido de  $m$  coordenadas, com  $m < n$ , deve ser usado para a formulação do problema.

A formulação Hamiltoniana é baseada em um outro ponto de vista. Procuramos descrever o movimento em termos de equações de primeira ordem. Desde que o número de condições iniciais do movimento sejam  $2n$ , deve haver então  $2n$  equações de primeira ordem independentes expressas em termos de  $2n$  variáveis independentes. Definindo então o momentum conjugado  $p_i$  através da seguinte equação:

$$p_i = \frac{\partial L(q_j, \dot{q}_j, t)}{\partial \dot{q}_i}. \quad (2.2)$$

As quantidades  $(q, p)$  são conhecidas como variáveis canônicas ou par canônico. Do ponto de vista matemático, as variáveis  $q$ 's e  $\dot{q}$ 's podem ser tratadas como variáveis distintas. Nas equações de Lagrange, equação (2.1), a derivada parcial de  $L$  com respeito a  $q_i$  significa uma derivada tomada com todos os outros  $q$ 's e  $\dot{q}$ 's constantes, o mesmo ocorre na derivada de  $L$  em relação a  $\dot{q}_i$ . Então, para sairmos do formalismo Lagrangeano para o Hamiltoniano teríamos que transformar :

$$(q, \dot{q}, t) \longrightarrow (q, p, t),$$

onde  $p$  é relacionado a  $q$  e a  $\dot{q}$  pela equação (2.2).

Começamos por escrever o diferencial da Lagrangeana,  $L(q, \dot{q}, t)$ , como:

$$dL = \frac{\partial L}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial t} dt. \quad (2.3)$$

Substituindo o resultado da eq.(2.2) na eq.(2.1) ficamos:

$$\dot{p}_i = \frac{\partial L}{\partial q_i}, \quad (2.4)$$

juntando o resultado acima com o da eq.(2.2) na eq.(2.3) obtemos:

$$dL = \dot{p}_i dq_i + p_i d\dot{q}_i + \frac{\partial L}{\partial t} dt. \quad (2.5)$$

O Hamiltoniano  $H(q, p, t)$  é gerado por uma transformação de Legendre:

$$H(q, p, t) = \dot{q}_i p_i - L(q, \dot{q}, t), \quad (2.6)$$

cujo diferencial é:

$$dH = \dot{q}_i dp_i - \dot{p}_i dq_i - \frac{\partial L}{\partial t} dt, \quad (2.7)$$

mas como  $H$  é uma função  $H(q, p, t)$  podemos escrever também:

$$dH = \frac{\partial H}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} dp_i + \frac{\partial H}{\partial t} dt. \quad (2.8)$$

Comparando as equações (2.7) e (2.8) obtemos as  $2n + 1$  relações:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad (2.9)$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial L}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial t}. \quad (2.11)$$

As equações (2.9), (2.10) e (2.11) são conhecidas como equações de Hamilton (equações do movimento). Uma das grandes vantagens de usar a abordagem Hamiltoniana é obtenção de apenas equações de primeira ordem, e sabemos também, da mecânica clássica, que em alguns casos onde as equações que definem as coordenadas generalizadas não dependem explicitamente do tempo e as forças forem derivadas de um potencial conservativo, o Hamiltoniano passa a ser a

energia total do sistema físico de interesse, outra vantagem é abrir mão do cálculo vetorial pois trabalhamos apenas com grandezas escalares.

### ***3 Mecânica Estatística***

## 3.1 Ensemble Canônico

### 3.1.1 Ensemble Canônico

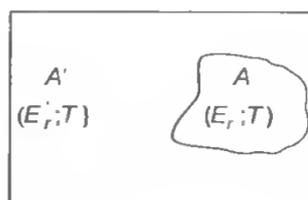
O microestado de um dado sistema clássico, em um tempo  $t$ , pode ser definido especificando a posição e o momento instantâneo de todas as partículas constituintes do sistema. Deste modo, se o número de partículas do sistema for  $N$ , a definição de um microestado requer a especificação de  $3N$  coordenadas de posição  $q_1, q_2, \dots, q_{3N}$  e  $3N$  coordenadas de momentum  $p_1, p_2, \dots, p_{3N}$ .

Geometricamente, o conjunto de coordenadas  $(q_i, p_i)$ , onde  $i = 1, 2, \dots, 3N$ , pode ser considerado como um ponto em um espaço de dimensão  $6N$ . Esse espaço é mais conhecido como espaço de fase. As coordenadas  $q_i$  e  $p_i$  são funções do tempo  $t$  e as equações (2.9) e (2.10) nos mostram como elas variam com o tempo.

Com a passagem do tempo, o par  $(q_i, p_i)$ , que define o microestado do sistema, sofre uma mudança contínua. A representação do sistema em um espaço de fase será dada então por uma curva cuja direção é dada pelo vetor velocidade  $\vec{v} = (\dot{q}_i, \dot{p}_i)$ .

No Ensemble Canônico, o número de partículas, a temperatura e o volume do sistema são constantes (tratamos um sistema imerso em um banho térmico). Consideramos um dado sistema  $A$ , imerso em um grande reservatório de calor  $A'$  (conforme abaixo na Figura 2).

Figura 2: Banho Térmico.



Nesse Ensemble a função de partição é dada por:

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int dr^N \exp[-\beta u(r^N)], \quad (3.1)$$

onde  $\lambda = \sqrt{h^2 / (2\pi m k_B T)}$  é o comprimento de onda de de Broglie e  $\beta = (kT)^{-1}$ . A integral é tomada sobre todo o espaço de fases.

Da função de partição, segue-se que a probabilidade de encontrar a configuração  $r^N$  é dada por:

$$P(r^N) \propto e^{[-\beta u(r^N)]}. \quad (3.2)$$

As duas equações acima são as equações básicas para uma simulação em um ensemble canônico.

O objetivo principal no estudo do ensemble canônico é obter a função densidade do espaço de fases  $\rho(p^N, q^N)$ . Onde a notação  $(p^N, q^N)$  representa  $(p_1, \dots, p_N, q_1, \dots, q_N)$ . Sabemos da literatura (ver "Pathria, R. K. (1996) Statistical Mechanics, 2ª ed cap-03") que a função densidade no ensemble canônico é dada por:

$$\rho(p^N, q^N) = e^{-H(p^N, q^N)/kT}. \quad (3.3)$$

### 3.1.2 Flutuações na energia no ensemble canônico

Sabemos que o ensemble canônico possui sistemas de várias energias, e a grande parte deles com energia próxima à média de  $H$ .

A energia interna total de um sistema físico de interesse é por definição a média da energia sobre o ensemble, ou seja, usando a função de partição obtemos:

$$U = \langle H \rangle = \frac{\int d^N p d^N q H e^{-\beta H(p^N, q^N)}}{\int d^N p d^N q e^{-\beta H(p^N, q^N)}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z. \quad (3.4)$$

Podemos calcular as flutuações de energia através da expressão:

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = -\frac{\int d^N p d^N q H^2 e^{-\beta H(p^N, q^N)}}{\int d^N p d^N q e^{-\beta H(p^N, q^N)}} + \frac{\left( \int d^N p d^N q H^2 e^{-\beta H(p^N, q^N)} \right)^2}{\left( \int d^N p d^N q e^{-\beta H(p^N, q^N)} \right)^2} = -\langle H^2 \rangle + \langle H \rangle^2, \quad (3.5)$$

então a variância será:

$$-\langle H^2 \rangle + \langle H \rangle^2 = \langle (U - H)^2 \rangle = -\frac{\partial U}{\partial \beta}. \quad (3.6)$$

Pela regra da cadeia, obtemos:

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial U}{\partial T} = -kT^2 \frac{\partial U}{\partial T}, \quad (3.7)$$

e também:

$$\frac{\partial U}{\partial T} = C_V, \quad (3.8)$$

finalmente, podemos chegar ao seguinte resultado:

$$-\langle H^2 \rangle + \langle H \rangle^2 = \langle (U - H)^2 \rangle = kT^2 C_V. \quad (3.9)$$

Se formos analisar no limite termodinâmico, no caso geral, em que  $C_V > 0$ . Consideramos que  $\langle H \rangle \propto N$  e  $C_V \propto N$ , no limite macroscópico, ou seja, para  $N \gg 1$ ,

$$\frac{\sqrt{\langle (U - H)^2 \rangle}}{\langle H \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (3.10)$$

ou seja, para um  $N \gg 1$  todos os constituintes do ensemble têm energia interna igual a  $\langle H \rangle$ .

## **4 *Dinâmica Molecular no Ensemble Canônico***

## 4.1 Dinâmica Molecular À Temperatura Constante

### 4.1.1 O método do sistema estendido

#### A) Formulação usando variáveis virtuais

Começamos por um método que tem por objetivo ser mais conveniente para obter a função de distribuição de equilíbrio do sistema. No método do SE (Sistema Estendido), um grau de liberdade adicional  $s$  é introduzido e atua como um sistema externo sob o sistema físico de  $N$  partículas, com coordenadas  $q'_i$ , massas  $m_i$  e energia potencial  $\phi(q')$ . Introduzimos também as variáveis virtuais (coordenada  $q_i$ , momento  $p_i$  e tempo  $t$ ) que são relacionadas às variáveis reais ( $q'_i, p'_i, t'$ ) usando as equações:

$$q'_i = q_i, \quad (4.1)$$

$$p'_i = \frac{p_i}{s}, \quad (4.2)$$

$$t' = \int^t \frac{dt}{s}. \quad (4.3)$$

A velocidade real ( $dq'_i/dt'$ ) é também expressada através de uma forma escalar na formulação de variável virtual:

$$\frac{dq'_i}{dt'} = s \frac{dq'_i}{dt} = s \frac{dq_i}{dt} \quad (4.4)$$

Uma interpretação simples dessas transformações é como se o tempo fosse reescalado por  $dt' = dt/s$ .

O Hamiltoniano de sistemas estendidos de partículas e variável  $s$ , em termos das variáveis virtuais, é postulado como sendo :

$$H = \sum_i p_i^2 / 2m_i s^2 + \phi(q) + p_s^2 / 2Q + gkT \ln s, \quad (4.5)$$

onde  $p_s$  é o momento conjugado de  $s$ ;  $k$  é a constante de Boltzmann;  $Q$  é um parâmetro que possui dimensão de  $\text{energia} \cdot (\text{tempo})^2$ ;  $T$  é a temperatura do banho térmico;  $g$  é um parâmetro que é essencialmente igual ao número de graus de liberdade do sistema físico, entretanto, seu

valor exato será escolhido de forma a caracterizar exatamente uma distribuição canônica no equilíbrio. O fato do potencial relativo a variável  $s$  ser proporcional a  $\ln s$  é essencial para produzir o ensemble canônico.

Assumindo que o formalismo Hamiltoniano pode ser aplicado à eq.(4.5) com as variáveis virtuais, as equações do movimento serão:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i s^2}, \quad (4.6)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial \phi}{\partial q_i}, \quad (4.7)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q}, \quad (4.8)$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial s} = \left( \sum_i \frac{p_i^2}{m_i s^2} - gkT \right) / s. \quad (4.9)$$

Escrevendo no formalismo Lagrangeano, ou seja, substituindo o valor de  $p_i$  da eq.(4.6) na eq.(4.7) temos :

$$\frac{d}{dt} \left( m_i s^2 \frac{dq_i}{dt} \right) = -\frac{\partial \phi}{\partial q_i} \quad (4.10)$$

Aplicando a derivada acima , pela regra do produto, obtemos:

$$m_i s^2 \frac{d^2 q_i}{dt^2} + m_i \frac{dq_i}{dt} 2s \frac{ds}{dt} = -\frac{\partial \phi}{\partial q_i} \quad (4.11)$$

ou melhor:

$$\frac{d^2 q_i}{dt^2} = -\frac{1}{m_i s^2} \frac{\partial \phi}{\partial q_i} - \frac{2}{s} \frac{ds}{dt} \frac{dq_i}{dt} \quad (4.12)$$

substituindo o valor de  $p_s$  da eq.(4.8) e de  $p_i$  da eq.(4.6) na eq.(4.9) ficamos com:

$$\frac{d}{dt} \left( Q \frac{ds}{dt} \right) = \left[ \sum_i s^2 \left( \frac{dq_i}{dt} \right)^2 / m_i - gkT \right] / s. \quad (4.13)$$

Calculando a quantidade  $\frac{dH}{dt}$ , pela regra da cadeia:

$$\frac{dH}{dt} = \sum_i \left( \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} + \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} \right) + \frac{\partial H}{\partial p_s} \frac{dp_s}{dt} + \frac{\partial H}{\partial t} \frac{ds}{dt} = 0.$$

Vemos que o Hamiltoniano  $H$  não depende explicitamente do tempo, logo ele é uma constante do movimento. Outras duas quantidades também são conservadas no método, o momentum total  $\sum_i p_i$  e o momentum angular total  $\sum_i q_i \times p_i$ . Devido ao potencial  $\phi(q)$  e pela conservação do momentum linear e angular, temos:

$$\sum_i \frac{\partial \phi(q)}{\partial q_i} = 0$$

e

$$\sum_i q_i \times \frac{\partial \phi}{\partial q_i} = 0.$$

Entretanto, devemos ressaltar que em uma de simulação com condições periódicas de contorno o momentum angular não é conservado.

Por causa da conservação do momentum e do momentum angular, o ensemble produzido pelo método da DM é ligeiramente diferente do ensemble usual da mecânica estatística.

A função de partição  $Z$  para  $N$  partículas idênticas é obtida por integração da função de distribuição no equilíbrio  $\rho(x_1, x_2, \dots)$  sobre todo o espaço de fase.

Ou seja,

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int dx_1 \int dx_2 \dots \rho(x_1, x_2, \dots), \quad (4.14)$$

onde  $h$  é a constante de Planck e  $x_i$  é a  $i$ -ésima coordenada generalizada. A projeção da função de distribuição no equilíbrio do espaço  $(x_1, x_2)$  sobre o espaço  $(x_1)$  é realizada por integração com respeito a variável  $x_2$ ,

$$\rho(x_1) = \int dx_2 \rho(x_1, x_2). \quad (4.15)$$

Particularmente, precisamos de uma função de distribuição  $\rho(p', q')$  que é projetada do sistema estendido sobre o sistema físico de interesse.

No sistema estendido, o Hamiltoniano da eq.(4.5) é conservado. Portanto, esse método produz um ensemble microcanônico e a função de distribuição  $\rho(p, q, p_s, s)$  é expressa como

$\delta(H - E)$ , onde  $\delta(x)$  é a função delta de Dirac.

Usando a seguinte notação:  $dp = dp_1 dp_2 \dots dp_N$  e  $dq = dq_1 dq_2 \dots dq_N$ , e também:

$$H_0(p, q) = \sum_i p_i^2 / 2m_i + \phi(q).$$

A função de partição é:

$$Z = \int dp_s \int ds \int dp \int dq \times \delta [H_0(p/s, q) + p_s^2 / 2Q + gkT \ln s - E]. \quad (4.16)$$

Daqui em diante as constantes da eq.(4.14) serão omitidas tratando-se apenas a parte substancial das integrais.

Os momentos virtuais  $p_i$  e as coordenadas  $q_i$  são transformados nas variáveis reais através de  $p'_i = p_i/s$  e  $q'_i = q_i$ . Neste caso o elemento infinitesimal de volume é  $dpdq = s^{3N} dp' dq'$ . Então ficamos com:

$$Z = \int dp_s \int dp' \int dq' \int s^{3N} ds \delta [H_0(p', q') + p_s^2 / 2Q + gkT \ln s - E]. \quad (4.17)$$

Uma vez que o argumento da função  $\delta$  na equação acima tem apenas um zero como função da variável  $s$ , podemos empregar a seguinte relação de equivalência:

$$\delta [f(s)] = \frac{\delta(s - s_0)}{|f'(s_0)|}, \quad (4.18)$$

onde  $s_0$  é o zero de  $f(s)$ .

Na eq.(4.17) vemos que  $f(s) = [H_0(p', q') + p_s^2 / 2Q + gkT \ln s - E]$ , para calcularmos o zero de  $f(s)$  devemos fazer  $f(s) = 0$ , assim:

$$f(s) = [H_0(p', q') + p_s^2 / 2Q + gkT \ln s - E] = 0,$$

ou seja,

$$H_0(p', q') + p_s^2 / 2Q + gkT \ln s_0 - E = 0,$$

isolando  $s_0$ , ficamos com:

$$s_0 = \exp[(E - H_0(p', q') - p_s^2 / 2Q) / gkT]. \quad (4.19)$$

Calculando agora a derivada  $f'(s)$ :

$$f'(s) = \frac{d}{ds} \left[ H_0(p', q') + p_s^2/2Q + gkT \ln s - E \right],$$

chegando a:

$$f'(s) = gkT \frac{1}{s}. \quad (4.20)$$

Usando os resultados das equações (4.18), (4.19) e (4.20) na eq.(4.17) deduzimos:

$$Z = \frac{1}{gkT} \int dp_s \int dp' \int dq' \int s^{3N+1} ds \delta(s - \exp[(E - H_0(p', q') - p_s^2/2Q)/gkT]), \quad (4.21)$$

usando a propriedade da função delta:

$$\int f(s) \delta(s - s') ds = f(s'), \quad (4.22)$$

e usando o resultado dessa expressão na eq.(4.21), podemos resolver a integral em  $ds$ , onde  $s_0 = \exp[E - H_0(p', q') - p_s^2/2Q]/gkT$  e  $f(s) = s^{3N+1}$ . Obtemos então:

$$Z = \frac{1}{gkT} \int dp_s \int dp' \int dq' (\exp[E - H_0(p', q') - p_s^2/2Q]/gkT)^{3N+1}. \quad (4.23)$$

Organizando um pouco mais:

$$Z = \frac{1}{gkT} \exp \left[ \left( \frac{3N+1}{g} \right) E/kT \right] \int dp_s \times \exp \left[ - \left( \frac{3N+1}{g} \right) p_s^2/2QkT \right] \int dp' \int dq' \\ \times \left[ - \left( \frac{3N+1}{g} \right) H_0(p', q')/kT \right]. \quad (4.24)$$

Se fizermos a escolha  $g = 3N + 1$ , a função de partição do sistema estendido é equivalente àquela do ensemble canônico a menos de uma constante, ou seja:

$$Z = C \int dp' \int dq' \exp[-H_0(p', q')/kT],$$

e a função de distribuição no equilíbrio é:

$$\rho(p', q') = \exp[-H_0(p', q')/kT]. \quad (4.25)$$

Com a hipótese quasi-ergódica que relaciona a média temporal ao longo da trajetória do ensemble médio, as médias de quaisquer quantidades estáticas expressas como função de  $p_i/s$  e  $q_i$  ao longo da trajetória determinada pelas equações do movimento, são exatamente aquelas do ensemble canônico:

$$\lim_{t_0 \rightarrow +\infty} \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} A(p/s, q) dt = \langle A(p/s, q) \rangle = \left\langle A(p', q') \right\rangle_c, \quad (4.26)$$

onde  $\langle \dots \rangle$  e  $\langle \dots \rangle_c$  representam a média do ensemble no sistema estendido e no ensemble canônico, respectivamente. A primeira equivalência na equação acima é alcançada por pontos de dados de amostragem em múltiplos inteiros da unidade de tempo virtual  $\Delta t$ . Nós chamamos isso de amostragem de tempo virtual. Nessa amostragem, o intervalo de tempo real de cada passo de tempo é desigual. Se nós usarmos intervalos iguais em tempo real  $t'$  com  $t_1 = \int_0^{t_0} dt/s$  (podemos usar uma interpolação ou o método das equações na variável real), o resultado é uma média ponderada:

$$\begin{aligned} \lim_{t_1 \rightarrow +\infty} \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} A(p/s, q) dt' &= \lim_{t_1 \rightarrow +\infty} \frac{t_0}{t_1} \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} A(p/s, q) \frac{dt}{s}, \\ &= \left[ \lim_{t_0 \rightarrow +\infty} \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} A(p/s, q) \frac{dt}{s} \right] / \left( \lim_{t_0 \rightarrow +\infty} \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} \frac{dt}{s} \right), \\ &= \langle A(p/s, q)/s \rangle / \left\langle \frac{1}{s} \right\rangle. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Da comparação com a equação (4.17), encontramos que se nós escolhermos  $g = 3N$ , a média ponderada no sistema estendido é idêntica a  $\left\langle A(p', q') \right\rangle_c$ . Na amostragem de tempo virtual,  $g$  deveria ser  $3N + 1$  e na amostragem de tempo real,  $g$  deve ser  $3N$ .

## B) Equações Nas Variáveis Reais

O método que primeiro foi apresentado foi o das variáveis virtuais. Contudo, nas simulações de Dinâmica Molecular, precisamos usar a variável tempo em sua escala real e não virtual, lembrando que na abordagem real possuímos a desvantagem de trabalhar com equações que não são mais canônicas, como veremos adiante.

As equações do movimento [equações: (4.6) a (4.9)] podem ser transformadas nas equações para variáveis reais usando  $q'_i = q_i$ ,  $p'_i = p_i/s$ ,  $t' = \int^t dt/s$ ,  $s' = s$  e  $p'_s = p_s/s$ :

$$\frac{dq'_i}{dt'} = s \frac{dq_i}{dt} = s \frac{dq_i}{dt} = s \frac{p_i}{m_i s^2} = \frac{p'_i}{m_i}, \quad (4.28)$$

$$\begin{aligned}\frac{dp'_i}{dt'} &= s \frac{dp'_i}{dt} = s \frac{d}{dt}(p_i/s) = \frac{dp_i}{dt} - \frac{1}{s} \frac{ds}{dt} p_i, \\ &= -\frac{\partial \phi}{dq'_i} - s' p'_s p'_i / Q,\end{aligned}\quad (4.29)$$

$$\frac{ds'}{dt'} = s \frac{ds'}{dt} = s \frac{ds}{dt} = s'^2 p'_s / Q,\quad (4.30)$$

$$\begin{aligned}\frac{dp'_s}{dt'} &= s \frac{dp'_s}{dt} = s \frac{d}{dt}(p_s/s) = \frac{dp_s}{dt} - \frac{1}{s} \frac{ds}{dt} p_s, \\ &= \left( \sum_i p_i'^2 / m_i - gkT \right) / s' - s' p_s'^2 / Q.\end{aligned}\quad (4.31)$$

As equações agora não são mais canônicas pois as equações (4.29) e (4.31) possuem um termo a mais de força.

A quantidade  $H$  da eq.(4.5) em termos das variáveis reais será dada por:

$$H' = \sum_i p_i'^2 / 2m_i + \phi(q') + s'^2 p_s'^2 / 2Q + gkT \ln s',\quad (4.32)$$

isso não pode ser considerado um Hamiltoniano, já que as equações do movimento não podem ser obtidas dele, essa é a desvantagem de usarmos as variáveis reais. Entretanto, a quantidade  $H'$  também é conservada, já que não depende explicitamente de  $t'$ :

$$\frac{dH'}{dt'} = \sum_i \left( \frac{\partial H'}{\partial p'_i} \frac{dp'_i}{dt'} + \frac{\partial H'}{\partial q'_i} \frac{dq'_i}{dt'} \right) + \frac{\partial H'}{\partial p'_s} \frac{dp'_s}{dt'} + \frac{\partial H'}{\partial s'} \frac{ds'}{dt'} = 0.\quad (4.33)$$

Substituindo o valor de  $p'_i$  da eq.(4.28) e o valor de  $p'_s$  da eq.(4.30) na eq.(4.29) para obtermos a forma Lagrangeana:

$$\frac{d}{dt'} \left( m_i \frac{dq'_i}{dt'} \right) = -\frac{\partial \phi}{\partial q'_i} - s' \frac{Q}{s'^2} \frac{ds'}{dt'} m_i \frac{dq'_i}{dt'} \frac{1}{Q},$$

agora, multiplicando membro a membro da equação acima por  $s'$  e passando o último termo para o lado esquerdo da equação teremos:

$$m_i s' \frac{d}{dt'} \left( \frac{dq'_i}{dt'} \right) + m_i \frac{ds'}{dt'} \frac{dq'_i}{dt'} = -s' \frac{\partial \phi}{\partial q'_i},$$

é fácil ver que o lado esquerdo da equação acima representa uma derivada do produto do tipo:

$$\frac{d}{dx}(a.b) = b \frac{da}{dx} + a \frac{db}{dx},$$

então, ficamos com:

$$\frac{d}{dt'} \left( m_i s' \frac{dq'_i}{dt'} \right) = -s' \frac{\partial \phi}{\partial q'_i}, \quad (4.34)$$

que é a forma Lagrangeana.

Podemos deduzir também uma outra equação, substituindo o valor de  $p'_s$  da eq.(4.30) e o valor de  $p'_i$  da eq.(4.28) na eq.(4.31) obtemos:

$$\frac{d}{dt'} \left( \frac{Q ds'}{s'^2 dt'} \right) = \left( \sum_i \left( m_i \frac{dq'_i}{dt'} \right)^2 / m_i - gkT \right) / s' - \frac{Q}{s'^3} \left( \frac{ds'}{dt'} \right)^2,$$

multiplicando membro a membro da equação acima por  $s'$  e passando o último termo para o lado esquerdo da equação ficamos com:

$$s' \frac{d}{dt'} \left( \frac{Q ds'}{s'^2 dt'} \right) + s' \frac{Q}{s'^3} \left( \frac{ds'}{dt'} \right)^2 = \sum_i \left( m_i \frac{dq'_i}{dt'} \right)^2 / m_i - gkT,$$

calculando a derivada acima e simplificando a expressão, podemos usar a seguinte relação:

$$\frac{d}{dt'} \left( \frac{Q ds'}{s' dt'} \right) = \sum_i \left( m_i \frac{dq'_i}{dt'} \right)^2 / m_i - gkT. \quad (4.35)$$

que também está na forma Lagrangeana.

O Lagrangeano da formulação em tempo real está relacionado com o original pela relação:

$$L' = s(L + E), \quad (4.36)$$

$E$  é o valor conservado de  $H$  da eq.(4.5). Essas equações são resolvidas em tempo real, então  $g$  deve ser  $g = 3N$ .

### C) Outros potenciais para a variável $s$

Podemos construir outra classe de métodos de DM à temperatura constante substituindo o potencial para  $s$ , por exemplo por  $gkTs^n$  [onde  $n > 0$ , com  $n$  um inteiro e  $g = (3N - n + 1)/n$ ]. A função de distribuição no equilíbrio pode ser rapidamente obtida de forma similar:

$$Z = \int dp_s \int ds \int dp \int dq \times \delta [H_0(p/s, q) + p_s^2/2Q + gkTs^n - E]. \quad (4.37)$$

A equação acima representa a função de partição para um potencial da variável  $s$  do tipo  $gkTs^n$  à menos de uma constante. Transformando as variáveis virtuais em reais e introduzindo o elemento infinitesimal de volume, analogamente em (4.17) teremos:

$$Z = \int dp_s \int dp' \int dq' \int ds \cdot s^{3N} \times \delta [H_0(p', q') + p_s^2/2Q + gkTs^n - E], \quad (4.38)$$

podemos calcular, para  $f(s) = [H_0(p', q') + p_s^2/2Q + gkTs^n - E]$ :

$$f(s) = [H_0(p', q') + p_s^2/2Q + gkTs^n - E] = 0,$$

ou seja,

$$H_0(p', q') + p_s^2/2Q + gkTs_0^n - E = 0,$$

calculando  $s_0$  ficamos com:

$$s_0 = \left[ \left( E - H_0(p', q') - \frac{p_s^2}{2Q} \right) \frac{1}{gkT} \right]^{\frac{1}{n}}, \quad (4.39)$$

precisamos calcular também a derivada  $f'(s)$ :

$$\begin{aligned} f'(s) &= \frac{d}{ds} [H_0(p', q') + p_s^2/2Q + gkTs^n - E], \\ &= ngkTs^{n-1}, \end{aligned}$$

agora, aplicando o resultado da eq.(4.18) chegamos a:

$$Z = \frac{1}{ngkT} \int dp_s \int dp' \int dq' \left[ \left( E - H_0(p', q') - \frac{p_s^2}{2Q} \right) / gkT \right]^{\frac{3N-n+1}{n}}. \quad (4.40)$$

Podemos então extrair a função de distribuição no equilíbrio :

$$\rho(p', q', p_s) = \left[ (E - H_0(p', q') - p_s^2/2Q) / gkT \right]^{\frac{3N-n+1}{n}} \times h[E - H_0(p', q') - p_s^2/2Q], \quad (4.41)$$

onde a função  $h(\zeta)$  é a função "Heaviside" ou mais popularmente chamada de função degrau. A função degrau é definida como sendo:

$$h(\zeta) = \begin{cases} 0 & \text{se } \zeta < 0 \\ 1 & \text{se } \zeta \geq 0 \end{cases}$$

Neste caso faz-se necessário a introdução da função degrau para limitarmos o raio de integração no espaço de fase, já que a escolha do potencial  $gkTs^n$  é positivamente semi-definida, para alguma região do espaço de fase  $(p', q', p_s)$ , a equação  $H = E$  não possui solução real para a variável  $s$ .

Com a suposição mais favorável, para  $\langle s^n \rangle = 1$ , o valor total de energia é  $E = \langle H_0(p/s, q) \rangle + \langle p_s^2/2Q \rangle + gkT$ . Definindo:

$$H_1 = \langle H_0(p/s, q) \rangle - H_0(p', q') + \langle p_s^2/2Q \rangle - p_s^2/2Q,$$

a eq.(4.41) toma a forma:

$$\rho(p', q', p_s) = (1 + H_1/gkT)^g \cdot h(gkT + H_1),$$

nota-se que a distribuição para a variável  $p_s$  não pode ser separada das de  $p'$  e  $q'$ . Considerando então a seguinte expressão:

$$g \ln \left( 1 + \frac{a}{g} \right),$$

fazendo uma expansão com relação a  $\frac{1}{g}$  obtemos:

$$g \ln \left( 1 + \frac{a}{g} \right) = a - \frac{a^2}{2g} + \frac{a^3}{3g^2} + \dots,$$

então, podemos aproximar  $\rho$  por:

$$\rho = \exp[H_1/kT - \frac{1}{2}(H_1/kT)^2/g]. \quad (4.42)$$

Desde que  $H_1$  seja uma quantidade da ordem de  $N^{\frac{1}{2}}$ , o termo de maior contribuição do

desvio de  $\rho$  da distribuição canônica é da ordem de  $N^{-\frac{1}{2}}$ .

Como podemos ver da derivação da função de distribuição no equilíbrio [equações (4.17) e (4.21)], ela é relacionada à função inversa do potencial para  $s$ :

$$\begin{aligned}\rho(p', q', p_s) &= \int s^{3N} ds \delta[H'' + f(s) - E], \\ &= \int s^{3N} ds \delta(s - s_0) / f'(s_0) = s_0^{3N} / f'(s_0).\end{aligned}$$

$s_0$  satisfaz a relação  $f(s_0) = E - H''$ , logo,  $s_0 = f^{-1}(E - H'')$ .  $H''$  é a parte do Hamiltoniano  $H$  [eq.(4.5)] que é independente de  $s$ . Portanto, a forma logarítmica é essencial para produzir a distribuição canônica.

## 4.1.2 O Método do Vínculo

### A) Formulação usando variáveis virtuais

A função de distribuição no espaço dos momenta é geralmente simples e a contribuição desse termo pode ser facilmente calculada no ensemble canônico. Entretanto, qualquer método que gere a distribuição canônica pode ser útil em algumas situações. O vínculo aqui proposto é limitar a energia cinética total do sistema:

$$\sum_i m_i \left( \frac{dq'_i}{dt'} \right)^2 = \frac{g}{2} kT. \quad (4.43)$$

Portanto, as flutuações da energia cinética total do sistema são suprimidas devido a imposição desse vínculo. O Hamiltoniano [Eq.(2.5)] do sistema é:

$$H = \sum_i p_i^2 / 2m_i s^2 + \phi(q) + p_s^2 / 2Q + gkT \ln s,$$

é vinculado pelas condições [5]:

$$\frac{\partial H}{\partial s} = - \left[ \sum_i p_i^2 / 2m_i s^2 - gkT \right] / s = 0, \quad (4.44)$$

e

$$\frac{\partial H}{\partial p_s} = p_s / Q = 0. \quad (4.45)$$

A eq.(4.45) é trivial, daqui em diante o termo  $p_s^2/2Q$  será ignorado do Hamiltoniano. As equações do movimento para  $q_i$  e  $p_i$  mantêm a mesma forma das equações (4.6) e (4.7):

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} = p_i/m_i s^2, \quad (4.46)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial \phi}{\partial q_i}, \quad (4.47)$$

entretanto, o valor de  $s$  deve ser determinado pela condição da equação (4.44):

$$s = \left[ \left( \sum_i p_i^2/m_i \right) / gkT \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (4.48)$$

O Hamiltoniano da eq.(4.5) ainda é conservado. A função de partição nesse caso é :

$$\begin{aligned} Z &= \int ds \int dp \int dq \cdot \delta[H_0(p/s, q) + gkT \ln s - E] \times \delta \left\{ s - \left[ \left( \sum_i p_i^2/m_i \right) / gkT \right]^{\frac{1}{2}} \right\}, \\ &= \int ds \int dp \int dq \delta[H_0(p/s, q) + gkT \ln s - E] s gkT \times \delta(s^2 gkT/2 - \sum_i p_i^2/2m_i). \end{aligned}$$

Usando as transformações  $p'_i = p_i/s$  e  $q'_i = q_i$ , podemos chegar a :

$$\begin{aligned} Z &= \left[ \int dp' \delta \left( \sum_i p_i'^2/2m_i - gkT/2 \right) \right] \int dq' \int s^{3N-1} ds \cdot gkT \times \delta[gkT/2 + \phi(q') + gkT \ln s - E], \\ &= \left[ \int dp' \delta \left( \sum_i p_i'^2/2m_i - gkT/2 \right) \right] \int dq' \times \exp \left\{ -\frac{3N}{g} [gkT/2 + \phi(q') - E]/kT \right\}. \end{aligned}$$

Com  $g = 3N$ , nós obtemos a seguinte função de distribuição no equilíbrio:

$$\rho(p', q') = \delta \left( \sum_i p_i'^2/2m_i - gkT/2 \right) \exp[-\phi(q')/kT]. \quad (4.49)$$

Observamos que as equações (4.46) - (4.48) produzem uma distribuição canônica no espaço

de coordenadas. Notando que se tivermos uma amostragem de tempo real,  $g$  deve ser  $3N - 1$ .

### B) Formulação usando variáveis reais

Assim como procedemos na seção 4.1.1-B, faremos agora a abordagem usando a formulação nas variáveis virtuais para o método do vínculo.

As equações para as variáveis reais  $q'_i$ ,  $p'_i$  e  $t'$  são:

$$\frac{dq'_i}{dt'} = s \frac{dq_i}{dt} = \frac{p_i}{m_i s} = \frac{p'_i}{m_i}, \quad (4.50)$$

$$\begin{aligned} \frac{dp'_i}{dt'} &= s \frac{d}{dt} \left( \frac{p_i}{s} \right) = s \left[ p_i \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{s} \right) + \frac{1}{s} \frac{dp_i}{dt} \right], \\ &= s \left[ p_i \frac{d}{ds} \left( \frac{1}{s} \right) \frac{ds}{dt} + \frac{1}{s} \frac{dp_i}{dt} \right] = \frac{dp_i}{dt} - \frac{p_i}{s} \frac{ds}{dt} = -\frac{\partial \phi}{\partial q'_i} - p'_i \frac{ds}{dt}. \end{aligned} \quad (4.51)$$

Essas equações são equivalentes as (4.28) e (4.29). A derivada  $\frac{ds}{dt}$  é obtida via diferenciação da eq.(4.44):

$$\sum_i 2 \frac{p_i}{m_i} \frac{dp_i}{dt} = 2s \frac{ds}{dt} gkT,$$

calculando para  $\frac{ds}{dt}$  :

$$\frac{ds}{dt} = \left[ \sum_i \frac{p_i}{sm_i} \frac{dp_i}{dt} \right] \frac{1}{gkT},$$

substituindo o valor de  $\frac{dp_i}{dt}$  da eq.(4.47) e usando o resultado  $\frac{p_i}{s} = p'_i$  na equação acima, ficamos com:

$$\frac{ds}{dt} = - \left( \sum_i \frac{\partial \phi}{\partial q'_i} \frac{p'_i}{m_i} \right) / gkT, \quad (4.52)$$

substituindo o valor de  $\frac{p'_i}{m_i}$  da eq.(4.28) na equação acima obtemos:

$$\frac{ds}{dt} = - \left( \sum_i \frac{\partial \phi}{\partial q'_i} \frac{dq'_i}{dt'} \right) / gkT,$$

pela própria definição de derivada de  $\phi(q')$  chegamos finalmente a:

$$\frac{ds}{dt} = - \left( \sum_i \frac{\partial \phi}{\partial q_i'} \frac{dq_i'}{dt'} \right) / gkT = - \frac{d\phi}{dt'} / gkT. \quad (4.53)$$

Se definirmos um parâmetro  $\alpha = \frac{ds}{dt}$ , as equações (4.49) e (4.51) ficam idênticas as equações do método HLME [3, 4, 18–21]. Essas equações são baseadas em tempo real de amostragem, então se escolhermos  $g = 3N - 1$  nós recuperamos a distribuição canônica. Nos artigos originais, [3, 19]  $g = 3N$  foi usado.

Como mostrado acima, o método HLME é equivalente ao método do SE com a adição do vínculo dado pela eq.(4.44).

### C) Outro método de vínculo

Qualquer outra escolha para a função potencial de  $s$  na forma logarítmica na eq.(4.5) acarreta em um ensemble diferente da forma canônica. Como um exemplo, nós derivamos a função de distribuição no equilíbrio do método de Haile e Gupta [5].

O Hamiltoniano inicial é ( $s$  corresponde 1-  $\xi$  de [5]):

$$H = \sum_i p_i^2 / 2m_i s + \phi(q) + \frac{gkTs}{2}. \quad (4.54)$$

Com o seguinte vínculo imposto:

$$\frac{\partial H}{\partial s} = - \sum_i p_i^2 / 2m_i s^2 + \frac{gkT}{2} = 0, \quad (4.55)$$

ou melhor:

$$s = \left[ \left( \sum_i p_i^2 / m_i \right) / gkT \right]^{\frac{1}{2}},$$

as equações do movimento são:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{p_i}{m_i s} = \frac{p_i'}{m_i}, \quad (4.56)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = - \frac{\partial \phi}{\partial q_i}. \quad (4.57)$$

O momento  $p_i' = p_i/s$  é considerado com sendo o momento real. Essas equações são idênticas as tradicionais equações de escalonamento do momento [22, 23]. A função de partição

é:

$$Z = \int ds \int dp \int dq \delta \left[ \sum_i p_i^2 / 2m_i s + \phi(q) + \frac{gkTs}{2} - E \right] \times \delta \left\{ s - \left[ \sum_i (p_i^2 / m_i) gkT \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

Com a transformação  $p'_i = p_i/s$ , temos:

$$\begin{aligned} Z &= \left[ \int dp' \delta \left( \sum_i p_i'^2 / 2m_i - gkT/2 \right) \right] \int dq \int s^{3N-1} ds \times \delta [gkTs + \phi(q) - E], \\ &= \left[ \int dp' \delta \left( \sum_i p_i'^2 / 2m_i - gkT/2 \right) \right] \int dq \times \{ [E - \phi(q)] / gkT \}^{3N-1} h [E - \phi(q)]. \quad (4.58) \end{aligned}$$

Assumindo o caso mais favorável:  $\langle s \rangle$ ,  $g = 3N - 1$ , e  $E = gkT + \langle \phi \rangle$ , a função de distribuição no equilíbrio desse método é:

$$\rho(p', q) = \delta \left( \sum_i p_i'^2 / 2m_i - gkT/2 \right) \times \{ 1 + [\langle \phi \rangle - \phi(q)] / gkT \}^g \times h [gkT + \langle \phi \rangle - \phi(q)]. \quad (4.59)$$

Da mesma forma que foi exposto no método do sistema estendido, a equação acima desvia-se de  $\exp[-\phi(q)/kT]$  pela ordem de  $N^{-\frac{1}{2}}$ . A parte coordenada de  $\rho(p', q)$  da equação acima é similar a função de distribuição no equilíbrio de um ensemble microcanônico projetado sobre o espaço de coordenadas:

$$\begin{aligned} \rho_{mc}(q) &= \int dp \cdot \delta \left( \sum_i p_i^2 / 2m_i + \phi - E \right), \\ &= \int dR \cdot \delta(R^2 + \phi - E) \int dp \cdot \delta \left[ R - \left( \sum_i p_i^2 / 2m_i \right)^{\frac{1}{2}} \right], \\ &= C \int dR \cdot R^{3n-1} \delta(R^2 + \phi - E), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= C' \int dR. R^{3N-2} \delta[R - (E - \phi)^{\frac{1}{2}}], \\
&= C' (E - \phi)^{\frac{3N}{2}-1} = C'' \left(1 + \frac{\langle \phi \rangle - \phi}{3NkT/2}\right)^{\frac{3N}{2}-1},
\end{aligned}$$

onde  $R$  é o raio da esfera de  $3N$  dimensões e  $E = \frac{3}{2}NkT + \langle \phi \rangle$ . Portanto, a diferença entre o ensemble canônico e o ensemble gerado pelo método *HG* [5] é da mesma ordem como esperávamos entre o ensemble microcanônico e o ensemble canônico. A correção do ensemble da ordem de  $N^{-1}$  para as quantidades de primeira ordem (energia, ...) e aquelas relacionadas as fórmulas de flutuação (capacidade térmica, compressibilidade, ...) são geralmente esperados [24, 25]. Por exemplo, a flutuação da energia potencial no método *HG* é:

$$\langle (\delta\phi)^2 \rangle = N(kT)^2 3c_v^*/(3 + c_v^*) + O(1), \quad (4.60)$$

onde  $c_v^* = (1/Nk)(d\langle \phi \rangle/dt)$  é a capacidade térmica da parte coordenada.

### 4.1.3 Ensemble à temperatura e pressão constantes (TP)

#### A) O método do sistema estendido

Combinado com o método de DM à pressão constante de Anderson [6], o ensemble canônico do método de DM pode ser facilmente estendido para o ensemble à temperatura e pressão constantes [26]. Usamos aqui a formulação para uma dilatação uniforme dada por Anderson [6], mas a extensão para a forma generalizada do método de simulação à pressão constante por Parrinello e Rahman pode ser derivado de uma forma similar [7–9]. No ensemble *TP*, as variáveis virtuais  $(q, p_i, s, V, t)$  são relacionadas as variáveis reais  $(q'_i, p'_i, s, V, t')$  via escalonamento das coordenadas por  $V^{\frac{1}{3}}$  e escalando o tempo por  $s$  (onde  $V$  é o volume de uma célula de DM), a saber:

$$q'_i = V^{\frac{1}{3}} q_i, \quad (4.61)$$

$$p'_i = \frac{p_i}{V^{\frac{1}{3}} s}, \quad (4.62)$$

$$t' = \int^t \frac{dt}{s}. \quad (4.63)$$

Os valores das componentes das coordenadas escalares  $q_i$  são limitadas num raio de 0 a 1. O Hamiltoniano é da forma:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i V^{\frac{2}{3}} s^2} + \phi(V^{\frac{1}{3}} q) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s + \frac{p_v^2}{2W} + P_{ex} V, \quad (4.64)$$

onde  $p_v$  é o momentum conjugado de  $V$ ,  $W$  é a massa por volume em movimento,  $P_{ex}$  é a pressão externa medida.

Então, as equações do movimento serão:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i V^{\frac{2}{3}} s^2}, \quad (4.65)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial \phi}{\partial q_i} = -\frac{\partial \phi}{\partial q'_i} V^{\frac{1}{3}}, \quad (4.66)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q}, \quad (4.67)$$

$$\frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial s} = \left[ \sum_i \frac{p_i^2}{m_i V^{\frac{2}{3}} s^2} - gkT \right] / s, \quad (4.68)$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_v} = \frac{p_v}{W}, \quad (4.69)$$

usando a regra da cadeia para a seguinte notação  $u = V^{\frac{1}{3}} q$  obtemos:

$$\frac{dp_v}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial V} = \left[ \frac{p_i^2}{m_i V^{\frac{2}{3}} s^2} / 3V - \frac{\partial \phi}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial v} \right] - P_{ex},$$

mas,  $q_i = q'_i$ :

$$= \left[ \frac{p_i^2}{m_i V^{\frac{2}{3}} s^2} - \frac{\partial \phi}{\partial q'_i} q'_i \right] / 3V - P_{ex}. \quad (4.70)$$

Podemos escrever essas equações na forma Lagrangeana:

$$\frac{d}{dt} \left( m_i V^{\frac{2}{3}} s^2 \frac{dq_i}{dt} \right) = -\frac{\partial \phi}{\partial q_i} = -\frac{\partial \phi}{\partial q'_i} V^{\frac{1}{3}}, \quad (4.71)$$

$$\frac{d}{dt} \left( Q \frac{ds}{dt} \right) = \left[ \sum_i V^{\frac{2}{3}} \frac{s^2}{m_i} \left( \frac{dq_i}{dt} \right)^2 - gkT \right] / s, \quad (4.72)$$

$$\frac{d}{dt} \left( W \frac{dV}{dt} \right) = \left\{ \sum_i \left[ V^{\frac{2}{3}} s^2 \left( \frac{dq_i}{dt} \right)^2 / m_i - \frac{\partial \phi}{\partial q_i} q_i' \right] \right\} / 3V - P_{ex}. \quad (4.73)$$

A função de distribuição no equilíbrio é obtida da mesma forma como nas seções anteriores. Definindo  $H_0(p, q) = \sum_i p_i^2 / 2m_i + \phi(q)$  como antes, então:

$$Z = \int dp_v \int dV \int dp_s \int ds \int dp \int dq \delta \left[ H_0(p/V^{\frac{1}{3}}s, V^{\frac{1}{3}}q) + p_s^2/2Q + gkT \ln s + p_v^2/2W + P_{ex}V - E \right].$$

Usando o resultado das equações (4.57) e (4.58) ficamos com:

$$Z = \int dp_v \int dV \int dp_s \int dp' \int dq' \int s^{3N} ds \delta \left[ H_0(p', q') + p_s^2/2Q + gkT \ln s + p_v^2/2W + P_{ex}V - E \right]. \quad (4.74)$$

Nesse caso temos que :

$$f(s) = H_0(p', q') + p_s^2/2Q + gkT \ln s + p_v^2/2W + P_{ex}V - E,$$

calculando o zero de  $f(s)$ , ou seja, fazendo  $f(s) = 0$  :

$$H_0(p', q') + p_s^2/2Q + gkT \ln s_0 + p_v^2/2W + P_{ex}V - E = 0,$$

isolando o termo em  $s_0$ :

$$gkT \ln s_0 = -H_0(p', q') - p_s^2/2Q - p_v^2/2W - P_{ex}V + E,$$

finalmente:

$$s_0 = \exp \left[ (-H_0(p', q') - p_s^2/2Q - p_v^2/2W - P_{ex}V + E) / gkT \right], \quad (4.75)$$

e

$$f'(s) = \frac{d}{ds} [f(s)] = gkT/s,$$

usando agora o resultado da identidade (4.18) e o resultado da eq.(4.71) na eq.(4.70), ficamos com a seguinte expressão para a função de partição (a menos de uma constante):

$$= \int dp_v \int dV \int dp_s \int dp' \int dq' \exp \left[ - \left( \frac{3N+1}{g} \right) (H_0 + p_s^2/2Q + p_v^2/2W + P_{ex}V - E) / kT \right],$$

as integrais em  $dp_s$  e em  $dp_v$  podem facilmente ser resolvidas, ficamos com (a menos de uma constante):

$$= \int dV \int dp' \int dq' \exp \left[ - \left( \frac{3N+1}{g} \right) (H_0(p', q') + P_{ex}V) / kT \right]. \quad (4.76)$$

Para uma amostragem de tempo virtual, com  $g = 3N + 1$ , a função de distribuição no equilíbrio é:

$$\rho(p', q', V) = \exp \left[ -(H_0(p', q') + P_{ex}V) / kT \right], \quad (4.77)$$

e as médias de qualquer função de  $p'$ ,  $q'$  e  $V$  são idênticas àquelas nos do ensemble TP:

$$\lim_{t_0 \rightarrow \infty} \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} A(p/V^{1/3}s, V^{1/3}q, V) dt,$$

por definição:

$$\begin{aligned} &= \left\langle A(p/V^{1/3}s, V^{1/3}q, V) \right\rangle, \\ &= \left\langle A(p', q', V) \right\rangle_{TP}, \end{aligned} \quad (4.78)$$

nesse caso, para uma amostragem de tempo real,  $g$  deve ser  $3N$  para produzir o ensemble TP.

## B) O método do vínculo

As equações para o método do vínculo são as (4.61) e (4.62) e os vínculos são:

$$\frac{\partial H}{\partial s} = - \left( \sum_i p_i^2 / m_i V^{2/3} s^2 - gkT \right) / s = 0, \quad (4.79)$$

$$\frac{\partial H}{\partial V} = - \left[ \sum_i \left( p_i^2 / m_i V^{2/3} s^2 - \frac{\partial \phi}{\partial q_i} q_i' \right) - 3P_{ex}V \right] / 3V = 0, \quad (4.80)$$

$$\frac{\partial H}{\partial p_s} = p_s/Q = 0, \quad (4.81)$$

$$\frac{\partial H}{\partial p_v} = p_v/W = 0. \quad (4.82)$$

Usando a função de partição da eq.(4.72) e substituindo os vínculos obtidos acima ficamos com (a menos de uma constante):

$$Z = \int dp' \delta \left( \sum_i p'_i/2m_i - gkT/2 \right) \int dV \int dq' \times \exp \left\{ - \left( \frac{3N}{g} \right) \left[ gkT/2 + \phi(q') + P_{ex}V \right] /kT \right\} \\ \times \delta \left[ \left( gkT - \sum_i \frac{\partial \phi}{\partial q'_i} q'_i \right) /3 - P_{ex}V \right], \quad (4.83)$$

para uma amostragem de tempo virtual temos que  $g = 3N$  e para uma amostragem real  $g = 3N - 1$ . As equações para as variáveis reais ( $p'_i = p_i/V^{1/2}s$ ,  $q'_i = V^{1/3}q_i$ , e  $t' = \int dt/s$ ) são:

$$\frac{dq'_i}{dt'} = p'_i/m_i + \left( \frac{1}{3V} \frac{dV}{dt'} \right) q'_i, \quad (4.84)$$

e

$$\frac{dp'_i}{dt'} = - \frac{\partial \phi}{\partial q'_i} - \left( \frac{1}{3V} \frac{dV}{dt'} \right) p'_i - \left( \frac{ds}{dt} \right) p'_i. \quad (4.85)$$

As derivadas  $\frac{ds}{dt}$ ,  $\frac{1}{3V} \frac{dV}{dt'}$ , são obtidas via diferenciação das equações (4.75) e (4.76),

$$\frac{ds}{dt} + \frac{1}{3V} \frac{dV}{dt'} = - \left( \sum_i \frac{\partial \phi}{\partial q'_i} \frac{p'_i}{m_i} \right) /gkT, \quad (4.86)$$

e

$$\frac{1}{3V} \frac{dV}{dt'} = - \left( \sum_i \frac{\partial \phi}{\partial q'_i} \frac{p'_i}{m_i} + \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 \phi}{\partial q'_i \partial q'_j} q'_j \frac{p'_i}{m_i} \right) / \left( 9P_{ex}V + \sum_i \frac{\partial \phi}{\partial q'_i} q'_i + \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 \phi}{\partial q'_i \partial q'_j} q'_i q'_j \right). \quad (4.87)$$

Se definirmos  $\alpha = ds/dt$  e  $\varepsilon = \frac{1}{3V} \frac{dV}{dt'}$ , as equações (4.80) à (4.83) são idênticas as equações dadas por Evans e Morris [4, 21] exceto que nessa derivação a energia cinética total  $\sum_i p_i^2/2m_i$ , deve-se ter a escolha  $(3N - 1)kT/2$  e não  $3NkT/2$ .

## **5** *Comentários finais*

## 5.1 Comparação Entre O Método Do Sistema Estendido E O Método Do Vínculo.

Os métodos de DM para os ensembles à temperatura constante e ensemble à temperatura e pressão constantes foram tratados nas seções (4.1.1) até (4.1.3). A relação entre essas equações são apresentadas na tabela abaixo.

Tabela 1: Relação entre os métodos do SE e método do vínculo.

	Método Do Sistema Estendido		Método Do Vínculo
Equações Nas Variáveis Virtuais	Seção(4.1.1-A), Nosé equações (4.5) à (4.13)	→ Vínculo Equação (4.44) →	Seção(4.1.2-A) equações (4.44) à (4.48)
	↓ Transformação Equações (4.1) à (4.3) ↓		↓ Transformação Equações (4.1) à (4.3) ↓
Equações Nas Variáveis Reais	Seção(4.1.1-B) equações (4.28) à (4.35)		Seção(4.1.3-B), HLME equações (4.50) à (4.53)

O método HLME [3, 4, 18–21] e o método de Evans-Morris [4, 21] foram derivados como um caso especial do método do SE [26].

Outros métodos, exceto os mencionados aqui e o de Anderson [6] não aparentam dar uma distribuição rigorosamente canônica.

Os métodos foram apresentados primeiramente em uma formulação para variáveis virtuais, e então transformados para o caso de variáveis reais. A formulação usando variáveis virtuais é a grande "sacada" para o método de DM à temperatura constante.

O número de variáveis independentes são listados na tabela abaixo.

Tabela 2: O número de variáveis independentes.

	Método Do Sistema Estendido	Mecânica Estatística	Método do Vínculo
Ensemble Canônico	$6N + 1$ ( $6N - 5$ )	$6N$	$6N - 1$ ( $6N - 7$ )
Ensemble TP	$6N + 3$ ( $6N - 3$ )	$6N + 1$	$6N - 1$ ( $6N - 7$ )

As escolhas apropriadas para os valores do parâmetro  $g$  em função da energia potencial para a variável  $s$ ,  $gkT \ln s$ , são listadas na tabela abaixo (Esses valores dependem da natureza do método e do tipo de amostragem):

Tabela 3: Valores apropriados do parâmetro  $g$  na função potencial para  $s$ ,  $gkT \ln s$ .

	Método do Sistema Estendido	Método do Vínculo
Amostragem em tempo virtual	$3N+1$	$3N$
Amostragem em tempo real	$3N$	$3N-1$

## **6**    *Conclusão*

## 6.1 Conclusão

O método de DM à temperatura constante é muito importante, já que em laboratório é um ambiente mais fácil de se obter o controle.

Usando o formalismo de variáveis virtuais, observamos que essa formulação era a melhor opção para desemborcarmos na equivalência com o ensemble estatístico de interesse.

Vimos que no método do *SE* a forma logarítmica no potencial devido à *s* era essencial para produzir a distribuição canônica de interesse.

Vimos também que qualquer outra escolha para a função potencial de *s* na forma logarítmica na eq.(4.5) acarreta em um ensemble diferente da forma canônica.

Fomos capazes de entender e compreender melhor esses formalismos gerados pelas abordagens de Nosé, Hoover, Evans e Morriss e outra por Haile e Gupta.

Com esse trabalho, conseguimos absorver o rigor matemático por trás do método de DM e obter uma melhor assimilação das ferramentas utilizadas em DM e seu embasamento teórico para que futuramente a aplicação computacional seja realizada.

*“Nada se cria, nada se perde, tudo se transforma.”*

Lavoisier

## *Referências Bibliográficas*

- [1] S. Nosé, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, no. 1, pp. 511–519, 1984.
- [2] B. J. Alder and T. E. Wainwright, “Studies in molecular dynamics. i. general method,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 31, no. 2, pp. 459–466, 1959.
- [3] W. G. Hoover, A. J. C. Ladd, and B. Moran, “High-strain-rate plastic flow studied via nonequilibrium molecular dynamics,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 48, pp. 1818–1820, Jun 1982.
- [4] D. J. Evans and G. Morriss, “Isothermal-isobaric molecular dynamics,” *Chemical Physics*, vol. 77, no. 1, pp. 63–66, 1983.
- [5] J. M. Haile and S. Gupta, “Extensions of the molecular dynamics simulation method. ii. isothermal systems,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 79, no. 6, pp. 3067–3076, 1983.
- [6] H. C. Andersen, “Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 72, no. 4, pp. 2384–2393, 1980.
- [7] M. Parrinello and A. Rahman, “Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 1196–1199, Oct 1980.
- [8] M. Parrinello and A. Rahman, “Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method,” *Journal of Applied Physics*, vol. 52, no. 12, pp. 7182–7190, 1981.
- [9] S. Nosé and M. Klein, “Constant pressure molecular dynamics for molecular systems,” *Molecular Physics*, vol. 50, no. 5, pp. 1055–1076, 1983.
- [10] M. Parrinello, A. Rahman, and P. Vashishta, “Structural transitions in superionic conductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, pp. 1073–1076, Apr 1983.
- [11] S. Nosé and M. L. Klein, “Structural transformations in solid nitrogen at high pressure,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, pp. 1207–1210, Apr 1983.
- [12] S. Nosé and M. L. Klein, “A study of solid and liquid carbon tetrafluoride using the constant pressure molecular dynamics technique,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 78, no. 11, pp. 6928–6939, 1983.
- [13] R. W. Impey, S. Nosé, and M. L. Klein, “Polymorphic phase transitions in alkali cyanide crystals,” *Molecular Physics*, vol. 50, no. 1, pp. 243–246, 1983.
- [14] D. Lévesque, J.-J. Weis, and M. L. Klein, “New high-pressure phase of solid  $^4\text{He}$  is bcc,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, pp. 670–673, Aug 1983.

- [15] R. G. Munro and R. D. Mountain, “Phase relations and properties of lithium via molecular dynamics,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, pp. 2261–2263, Aug 1983.
- [16] D. Heyes, “Molecular dynamics at constant pressure and temperature,” *Chemical Physics*, vol. 82, no. 3, pp. 285 – 301, 1983.
- [17] W. G. Hoover, D. J. Evans, R. B. Hickman, A. J. C. Ladd, W. T. Ashurst, and B. Moran, “Lennard-jones triple-point bulk and shear viscosities. green-kubo theory, hamiltonian mechanics, and nonequilibrium molecular dynamics,” *Phys. Rev. A*, vol. 22, pp. 1690–1697, Oct 1980.
- [18] A. J. C. Ladd and W. G. Hoover, “Plastic flow in close-packed crystals via nonequilibrium molecular dynamics,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, pp. 1756–1762, Aug 1983.
- [19] D. J. Evans, “Computer “experiment” for nonlinear thermodynamics of couette flow,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 78, no. 6, pp. 3297–3302, 1983.
- [20] D. J. Evans, W. G. Hoover, B. H. Failor, B. Moran, and A. J. C. Ladd, “Nonequilibrium molecular dynamics via gauss’s principle of least constraint,” *Phys. Rev. A*, vol. 28, pp. 1016–1021, Aug 1983.
- [21] D. J. Evans and G. Morriss, “The isothermal/isobaric molecular dynamics ensemble,” *Physics Letters A*, vol. 98, no. 8–9, pp. 433–436, 1983.
- [22] L. Woodcock, “Isothermal molecular dynamics calculations for liquid salts,” *Chemical Physics Letters*, vol. 10, no. 3, pp. 257–261, 1971.
- [23] W. G. Hoover, “Atomistic nonequilibrium computer simulations,” *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 118, no. 1–3, pp. 111 – 122, 1983.
- [24] J. L. Lebowitz, J. K. Percus, and L. Verlet, “Ensemble dependence of fluctuations with application to machine computations,” *Phys. Rev.*, vol. 153, pp. 250–254, Jan 1967.
- [25] D. C. Wallace and G. K. Straub, “Ensemble corrections for the molecular-dynamics ensemble,” *Phys. Rev. A*, vol. 27, pp. 2201–2205, Apr 1983.
- [26] S. Nosé, “A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble,” *Molecular Physics*, vol. 52, no. 2, pp. 255–268, 1984.

Pathria, R. K. (1996) *Statistical Mechanics*, 2<sup>a</sup> ed. (Pergamon Press, Oxford).

Reif, F.(1965) *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (McGraw-Hill, New York).

Goldstein, H. (1980) *Classical Mechanics*, 2<sup>a</sup> ed. (Addison-Wesley, Reading, MA)

Frenkel, D. (1996) *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, San Diego).