



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
GRADUAÇÃO EM FÍSICA

PABLO RAMÓN BATISTA OLIVEIRA

DINÂMICA MOLECULAR

FORTALEZA

2016

PABLO RAMÓN BATISTA OLIVEIRA

DINÂMICA MOLECULAR

Monografia de Bacharelado apresentada à
Coordenação da Graduação do Curso de
Física, da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial para a obtenção do
Título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Wandemberg Paiva
Ferreira

FORTALEZA
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca do Curso de Física

-
- O49d Oliveira, Pablo Ramón Batista
 Dinâmica Molecular / Pablo Ramón Batista Oliveira. – 2016.
 44 f. : il. algumas color.
- Monografia (Graduação em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
 Departamento de Física, Curso de Bacharelado em Física, Fortaleza, 2016.
 Orientação: Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira.
 Inclui bibliografia.
1. Física computacional. 2. Coloides. 3. Dinâmica molecular. I. Ferreira, Wandemberg Paiva.
 II. Título.

CDD 530.0285

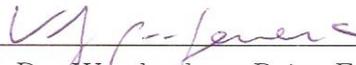
PABLO RAMÓN BATISTA OLIVEIRA

DINÂMICA MOLECULAR

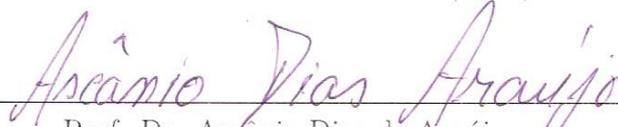
Monografia de Bacharelado apresentada à
Coordenação da Graduação do Curso de
Física, da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial para a obtenção do
Título de Bacharel em Física.

Aprovada em 28/01/2016.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Ascânio Dias de Araújo
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Dr. Diego Rabelo da Costa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

*Aos meus pais,
Carlos e Karmem*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus familiares, em especial a minha mãe Karmem Araujo Batista, ao meu pai Manoel Carlos Oliveira e ao meu irmão Carlos Walewsky Batista Oliveira, por todo apoio proporcionado.

Quero agradecer ao professor Wandemberg Paiva Ferreira, por sua orientação, paciência e dedicação, prestadas durante os anos em que fui seu aluno de iniciação científica. Gostaria de agradecer também aos demais professores do Departamento de Física da UFC, por todo conhecimento concedido durante minha formação acadêmica, em especial, aos professores André Auto, Andrey Chaves, Ascânio Dias, Carlos Alberto, Eduardo Bedê, Jeanlex Soares, José Ramos e Ricardo Renan, por suas contribuições ao meu aprendizado.

Também gostaria de agradecer aos alunos do Departamento de Física da UFC, em especial aos discentes da pós-graduação Diego Lucena, Diego Rabelo, Gabriel Oliveira, Jorge Luiz e Rafael Farias, por toda a assistência e colaboração fornecida durante as atividades de pesquisa. E a todos os colegas de graduação, em especial, Adaias Souza, Daniel Brito, Emanuel Fontelles, Fernando Almeida, Filipe Martins, João Pedro, José Bentivi, Ken Aikawa, Laura Barth, Levi Félix, Lucas Miranda, Michel Rodrigues, Nathanaell Sousa, Pedro Henrique, Raul Peixoto, Sofia Magalhães, Wendel Oliveira, entre outros, por todo o companheirismo proporcionado.

Por fim, gostaria de agradecer, ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, por toda dedicação que presta aos seus alunos, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo financiamento à pesquisa científica, realizada durante os meus anos de Iniciação Científica.

RESUMO

Existem três maneiras principais de se estudar problemas físicos que envolvem sistemas de muitos corpos. Pode-se estudar estes tipos de problemas através da análise teórica (analítica), utilizando métodos aproximativos, que são necessários devido a alta complexidade destes tipos de sistemas, ou pode-se analisar os resultados de algum arranjo experimental específico, e por último, através da modelagem matemática integrada a experimentos computacionais. Os dois primeiros métodos têm sido basicamente os pilares da ciência desde a introdução do método científico por Galileu e seus contemporâneos. No entanto, nos últimos 60 anos, a modelagem de sistemas físicos através do uso do computador, também conhecida como Física Computacional, tem sido de extrema relevância para a análise de problemas cada vez mais complexos. Diversos métodos computacionais foram desenvolvidos com a finalidade de analisar propriedades físicas (estáticas e dinâmicas) de sistemas de muitos corpos, em particular o método de Dinâmica Molecular. Neste trabalho, faz-se uma revisão do método de Dinâmica Molecular, através da apresentação de seus fundamentos e da implementação do mesmo, além de duas aplicações, em um fluido de Lennard-Jones, e em um sistema composto por partículas coloidais carregadas. Para o fluido de Lennard-Jones, serão calculados suas energias cinética, potencial e total, além da função de distribuição radial e o deslocamento quadrático médio. Para sistema composto por partículas coloidais carregadas serão calculadas suas energias, e será estudado a auto-organização do sistema em função da carga e do número de *patchys*.

Palavras-chave: Física Computacional, Colóides, Dinâmica Molecular.

ABSTRACT

There are three well established ways of studying physical problems involving many body systems. One can study these types of problems through theoretical analysis (analytical) using approximation methods, which are necessary due to the high complexity of these types of systems, or you can analyze the results of any specific experimental arrangement, and finally, through the integrated mathematical modeling to computational experiments. The first two methods have basically been the pillars of science since the introduction of the scientific method by Galileo and his contemporaries. However, in the last 60 years, modeling physical systems through the use of computers, also known as Computational Physics, has been very important for the analysis of increasingly complex problems. Several computational methods have been developed for the purpose of analyzing physical properties (both static and dynamic) of many body systems, in particular the molecular dynamics method. In this paper, we propose a presentation of the molecular dynamics method, by studying the fundamentals and the implementation thereof, as well as two applications in a Lennard-Jones fluid, and a system composed of colloidal particles charged type *patchy*. For the Lennard-Jones fluid, their kinetic, potential, and total energies are calculated, plus the radial distribution function and the mean square displacement. For the system consists of charged colloidal particles their energies are calculated and will be studied self-organization of the system as a function of charge and the number of it patchys.

Keywords: Computational Physics, Colloids, Molecular Dynamics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação o espaço de fase.	18
Figura 2 – Representação da Condição Periódica de Contorno.	22
Figura 3 – Representação das etapas do programa	24
Figura 4 – Representação da casca esférica, utilizada na função $g(r)$	28
Figura 5 – Representação das PCCP.	38
Figura 6 – Partículas com 2 sítios ativos, com carga líquida variada.	40
Figura 7 – Partículas com 3 sítios ativos, com carga líquida variada.	41

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Gráfico da função $g(r)$ para um sistema no estado sólido.	31
Gráfico 2 – Gráfico do Deslocamento Quadrático Médio para diferentes regimes difusivos.	32
Gráfico 3 – Gráfico da função $U(r)$ para o potencial de Lennard-Jones.	34
Gráfico 4 – Gráfico da energia total, energia cinética e energia potencial, para um fluido de Lennard-Jones.	36
Gráfico 5 – Gráfico da função $g(r)$ para um fluido de Lennard-Jones.	36
Gráfico 6 – Gráfico da função $W(t)$ para um fluido de Lennard-Jones.	37
Gráfico 7 – Gráfico das energias para um sistema composto por PCCP.	39

LISTA DE SIGLAS

DM	Dinâmica Molecular
CPC	Condição Periódica de Contorno
FDR	Função de Distribuição Radial
DQM	Deslocamento Quadrático Médio
PCCP	Partículas Coloidais Carregadas do Tipo <i>Patchy</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	FUNDAMENTOS	15
2.1	Mecânica Newtoniana	15
2.2	Mecânica Hamiltoniana	16
2.3	Trajétoias no espaço de fase	18
2.4	Determinação das Propriedades	19
2.5	Distribuições Fundamentais	20
2.5.1	Distribuição de Velocidades	20
2.6	Condição Periódica de Contorno	21
3	O MÉTODO DE DINÂMICA MOLECULAR	23
3.1	Inicialização	24
3.2	Equilíbrio	25
3.3	Produção	26
3.3.1	Propriedades Termodinâmicas	27
3.3.2	Propriedades Estruturais	28
3.3.2.1	Função de Distribuição Radial	28
3.3.3	Propriedades Dinâmicas	31
3.3.3.1	Deslocamento Quadrático Médio	31
4	DINÂMICA MOLECULAR - APLICAÇÕES	33
4.1	Fluido de Lennard-Jones	33
4.1.1	Unidades Adimensionais	34
4.1.2	Propriedades Estáticas de um fluido de Lennard-Jones.	35
4.1.3	Propriedades Dinâmicas de um fluido de Lennard-Jones.	37
4.2	Partículas Coloidais Carregadas do Tipo <i>Patchy</i>	38
5	CONCLUSÃO	42
	REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

A física computacional estuda através da análise numérica¹ problemas em física. As simulações computacionais estão ligadas à física teórica, que é a parte da física relacionada a descrição da natureza, através da utilização das simulações computacionais para se estudar modelos teóricos que descrevem algum aspecto da natureza. As simulações também estão conectadas à física experimental, que é a parte da física relacionada a compreensão da natureza, através do tratamento dos dados, pois deve-se tratar os dados de saída de uma simulação utilizando os mesmos métodos estatísticos utilizados na análise de experimentos. Assim a física computacional proporciona novas formas de se compreender sistemas físicos, em vez de encontrar expressões simplificadas que descrevem o comportamento destes sistemas através de aproximações, o computador é capaz de examinar, para algumas situações, o sistema original diretamente.

Tem-se desenvolvido uma grande variedade de técnicas de modelagem ao longo dos anos, alguns destes métodos são relevantes para o estudo de sistemas moleculares, como por exemplo o método de Dinâmica Molecular (DM), o método de Monte Carlo, técnicas envolvendo integrais de caminho, entre outros.[1] Através destas técnicas pode-se compreender melhor problemas antigos, como o problema de muitos corpos. O problema de muitos corpos vem originalmente da dinâmica do sistema solar, e o problema geral é insolúvel para três ou mais corpos. Quando a natureza da matéria passou a ser conhecida, a mecânica quântica assumiu o comando do mundo microscópico, tornando a situação ainda mais complicada, porque mesmo as partículas constituintes pareciam dotadas de uma existência mal definida. Mas uma parte do comportamento da matéria ainda pode ser entendida através do seu comportamento clássico, e por isto o problema de muitos corpos é fundamental para a compreensão da matéria no nível microscópico. E é tarefa do método DM encontrar soluções numéricas para este problema.[2, 3, 4]

Utilizando a mecânica estatística para se estudar sistemas em equilíbrio térmico conseguiu-se um enorme sucesso, especialmente, do ponto de vista conceitual.² No entanto existem algumas notáveis exceções, pois não há respostas quantitativas para muitos sistemas devido a grande quantidade de aproximações que deve ser feita, e mesmo assim é necessário assumir sistemas grandes, essencialmente infinitos. Uma vez fora do equilíbrio, a teoria tem muito pouco a dizer. Simulações de vários tipos, incluindo o método de DM,

¹A análise numérica resolve aproximadamente os problemas físicos, através do estudo de algoritmos que procuram uma solução numérica.

²A mecânica estatística fornece uma descrição formal, com base na função de partição, de um sistema em equilíbrio.

ajudam a preencher as lacunas no lado do equilíbrio, mas no caso geral é somente através de simulação, principalmente a de DM, que o progresso é possível.

O método de DM consiste em considerar um sistema de N partículas pontuais que interagem entre si através de algum potencial, como por exemplo o potencial de Lennard-Jones[5]. As trajetórias destas partículas são calculadas através de um algoritmo de integração, que resolve as equações de movimento de cada partícula do sistema. Com as trajetórias das partículas no tempo, é possível efetuar o cálculo de propriedades de interesse, como a função de distribuição radial (FDR) e o deslocamento quadrático médio (DQM).

Neste trabalho será apresentado o método de DM. Para isto, estudamos os fundamentos teóricos por detrás da técnica, utilizando o conceito de trajetória no espaço de fase para interpretar a grande quantidade de dados gerado pelo programa. Em seguida apresentamos a técnica através de pormenores, separando o programa em três partes, e também comentando sobre os tipos de propriedades que podem ser calculadas. Por fim aplica-se o método em dois tipos de sistema, um fluido de Lennard-Jones[1, 5] e, um sistema composto por partículas coloidais carregadas do tipo *patchy* (PCCP)[6]. No sistema composto por um fluido de Lennard-Jones, calculamos algumas propriedades de interesse que representam as características físicas do sistema. Em posse destas informações comparamos a teoria utilizada com os resultados experimentais. Para sistemas constituídos de PCCP, investigamos a auto-organização espontânea do mesmo via análise do seu comportamento estrutural.

O fluido de Lennard-Jones foi escolhido pois é o caso mais simples no qual pode-se aplicar a técnica de DM. Isso se deve ao fato de que suas partículas constituintes são esferas de volume constante, ou seja, não podem ser deformadas, e estão sob influência do potencial de Lennard-Jones. É um potencial isotrópico, ou seja, não tem uma direção privilegiada.

O sistema composto por PCCP foi escolhido pois é um tema muito atual em física da matéria condensada. PCCP são partículas da ordem de 1 à 1000 nanômetros de diâmetro, que estão sob um potencial anisotrópico, devido ao fato de conterem deformidades em suas superfícies. Estas deformidades são conhecidas como sítios ativos. Assim, no exemplo utilizado, a carga do centro da partícula é diferente da carga de alguns pontos de sua superfície.

A auto-organização é um processo em que um sistema desordenado de componentes preexistentes constitui uma estrutura organizada ou padrão como consequência de interações específicas e locais entre os componentes constituintes. Com ela pode-se estudar como as partículas constituintes do sistema estão conectadas, e isto pode ser uti-

lizado para se obter uma maior compreensão sobre o sistema. Especificamente estudou-se a auto-organização das PCCP em função do número de sítios ativos e do valor da carga destes sítios.

2 FUNDAMENTOS

O estudo da dinâmica de um sistema de muitos corpos é fundamental para se interpretar as simulações de DM. Para um sistema de duas dimensões com 100 partículas, as simulações de DM produzem 400 valores de posição e momento para cada intervalo de tempo¹. Utilizasse o conceito de trajetória no espaço de fase para se interpretar esse conjunto de dados.

O movimento é governado pelas mecânicas Newtoniana e Hamiltoniana, onde sistemas em equilíbrio têm as trajetórias confinadas por hipersuperfícies com Hamiltoniano constante, e para sistemas isolados o Hamiltoniano representa a energia total do sistema.

Quando a simulação de DM gera o espaço de fase, as trajetórias são utilizadas para calcular as propriedades médias do sistema. O estudo das trajetórias é feito através da mecânica estatística, utilizando-se os conceitos da teoria cinética dos gases.

Este capítulo irá introduzir alguns destes conceitos, necessários ao entendimento do método de DM.

2.1 Mecânica Newtoniana

Na mecânica Newtoniana a translação de partículas é causada pela aplicação de uma força externa \vec{F}_e definida através das três leis de Newton.[7]

PRIMEIRA LEI: Existem sistemas de referência² em relação aos quais toda partícula isolada descreve um movimento retilíneo uniforme³.

SEGUNDA LEI: Em um referencial inercial o movimento de uma partícula é regido pela equação

$$\vec{F} = m\vec{a} = m \frac{d^2\vec{r}}{dt^2}, \quad (2.1)$$

onde \vec{a} é a aceleração da partícula, m sua massa e \vec{F} a força total a que está sujeita.

TERCEIRA LEI: A cada ação corresponde uma reação de igual magnitude e direção oposta, isto é, se \vec{F}_{ij} é a força sobre a partícula i exercida pela partícula j , então⁴

$$\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji}. \quad (2.2)$$

¹Este intervalo é um valor discreto muito pequeno Δt , que simula um valor infinitesimal.

²Chamados de referencial inercial.

³Ao se definir um referencial inercial define-se infinitos outros, que se movem em linha reta e com velocidade constante em relação ao primeiro.

⁴Esta é a lei de ação e reação em sua forma fraca. Em sua forma forte da lei, as forças são dirigidas ao longo da linha que une as duas partículas.

Se $\vec{F}_e = 0$, então a segunda lei (2.1) se reduz à

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \text{constante} . \quad (2.3)$$

Ou seja, se a partícula está inicialmente com uma velocidade específica, ela permanecerá com esta velocidade, até que uma força atue sobre ela.

Com as três leis de Newton, pode-se definir a energia cinética como o trabalho necessário para que possa-se mover a partícula de uma velocidade inicial (v_i) até uma velocidade final (v_f)⁵

$$W = \int_f^i \vec{F} \cdot d\vec{r} = m \int_f^i \ddot{\mathbf{r}} \cdot \dot{\mathbf{r}} dt = \int_f^i d \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) , \quad (2.4)$$

$$W = \frac{1}{2} m v_f^2 - \frac{1}{2} m v_i^2 = T_f - T_i = T , \quad (2.5)$$

onde T é a variação da energia cinética.

2.2 Mecânica Hamiltoniana

Na mecânica Newtoniana estuda-se a evolução temporal através do cálculo das forças totais sobre a partícula em cada instante de tempo tempo, utilizando a segunda lei de Newton (2.1), e resolvendo estas equações diferenciais de segunda ordem, calcula-se as posições e as velocidades das partículas. Para um sistema de duas dimensões existem $2N$ equações diferenciais de segunda ordem, onde N é o número total de partículas. Já na mecânica Hamiltoniana, a evolução temporal é obtida através do cálculo do Hamiltoniano do sistema, com isto pode-se encontrar as posições e os momentos das partículas através de duas equações diferenciais de primeira ordem, ou seja, em um sistema de duas dimensões existem $4N$ equações diferenciais de primeira ordem.[8]

Como a forma da segunda lei de Newton (2.1) é invariante temporalmente, espera-se que exista uma função das posições e dos momentos que seja constante, esta função é chamada de Hamiltoniano \mathcal{H} , assim

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \text{constante} . \quad (2.6)$$

O momento linear \mathbf{p} é definido como

$$\mathbf{p}_i = m \dot{\mathbf{r}}_i . \quad (2.7)$$

⁵Utiliza-se a notação de Newton onde a velocidade é definida por $\frac{d\vec{r}}{dt} = \dot{\mathbf{r}}$ e a aceleração $\frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \ddot{\mathbf{r}}$.

Para um sistema isolado, a grandeza conservada é a energia total E^6 . Assim o Hamiltoniano de um sistema contendo N partículas é dado por,

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2 + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) = E, \quad (2.8)$$

onde $\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)$ é a energia potencial do sistema, resultante das interações entre partículas.

Diferenciando-se a equação (2.8) tem-se

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = 0. \quad (2.9)$$

Particularmente para um Hamiltoniano que não depende explicitamente⁷ do tempo tem-se

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = 0. \quad (2.10)$$

Portanto, substituindo-se as equações (2.8) e (2.10) em (2.9), tem-se

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \frac{1}{m} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \dot{\mathbf{p}}_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i = 0. \quad (2.11)$$

O que diretamente nos dá as relações

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m} = \dot{\mathbf{r}}_i, \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} = \frac{\mathbf{r}_i}{m} = \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (2.13)$$

Substituindo a equação (2.12) em (2.9) tem-se

$$\sum_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \dot{\mathbf{p}}_i + \sum_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} = 0 \Rightarrow \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\dot{\mathbf{p}}_i. \quad (2.14)$$

As equações (2.12) e (2.14) são conhecidas como equações de Hamilton, sendo duas equações diferenciais de primeira ordem.

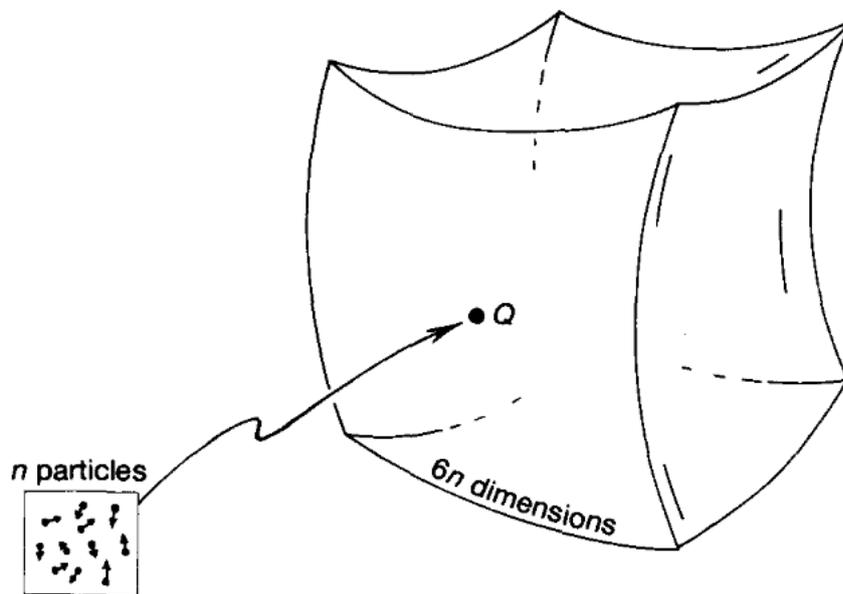
⁶Se o sistema pudesse trocar energia com a vizinhança o Hamiltoniano teria que ter termos adicionais. Nesses casos o Hamiltoniano não seria mais a energia total do sistema.

⁷Se o Hamiltoniano depender explicitamente do tempo ele não será mais uma grandeza conservada.

2.3 Trajetórias no espaço de fase

Uma forma de visualizar a evolução temporal de um sistema clássico é através das equações de Hamilton, onde utiliza-se o conceito de espaço de fase. No espaço de fase, cada coordenada x_i e momento p_i , referentes a partícula i , é descrita como um eixo do espaço, ou seja, para cada tempo t existe um ponto no espaço de fase que representa todo o sistema (ver Figura 1).[9] Para um sistema de duas dimensões com N partículas, o espaço de fase terá $4N$ eixos, enquanto que para um sistema com três dimensões espaciais, o espaço de fase contém $6N$ eixos perpendiculares uns aos outros.

Figura 1 – Representação o espaço de fase.



Fonte: Retirado de [9]. O ponto Q , no espaço de fase, representa todo o estado de um sistema físico tridimensional, em um determinado instante de tempo.

Pode-se calcular as trajetórias do espaço de fase através da mecânica Newtoniana, equação (2.1), ou através da mecânica Hamiltoniana, equações (2.12) e (2.14). Ou seja, em simulações de DM a cada passo de tempo todo o sistema é representado por um ponto no espaço de fase.

2.4 Determinação das Propriedades

Através da teoria cinética dos gases pode-se calcular propriedades macroscópicas, como a equação de estado de um gás, através do movimento microscópico das partículas [10]. Assim, em particular, pode-se interpretar uma propriedade A como uma função $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$, que depende da posição de um ponto no espaço de fase. Em um intervalo de tempo, o sistema descreve uma trajetória no espaço de fase, com isto pode-se calcular um valor médio A_m da função $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$, como sendo

$$A_m = \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} A(\mathbf{r}^N(\tau), \mathbf{p}^N(\tau)) d\tau . \quad (2.15)$$

Para um intervalo de tempo muito grande tem-se

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} A(\mathbf{r}^N(\tau), \mathbf{p}^N(\tau)) d\tau . \quad (2.16)$$

Devido as constantes colisões entre partículas, os valores das propriedades podem flutuar. Isto ocorre pois as posições e os momentos são alterados a cada instante de tempo, um exemplo é a energia cinética E_k . Um exemplo de propriedade que não flutua, se o sistema estiver isolado, é a energia total do sistema. Este valor é constante pois ele é a soma de duas propriedades que flutuam com a mesma magnitude, o que cancela uma a outra⁸

$$E = E_k(\mathbf{p}^N) + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) = \text{constante} . \quad (2.17)$$

Tem-se que, a média da energia cinética é proporcional a temperatura do sistema,[11] dado por

$$\langle E_k \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} E_k(\mathbf{p}^N(\tau)) d\tau = \frac{3}{2} N k T , \quad (2.18)$$

onde N é o número de partículas, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Como computacionalmente, não existe um tempo t infinito, deve-se estipular um tempo tal que a propriedade que se deseja medir não se altere. Uma maneira de se estipular este valor limite é, colocando um tempo que seja algumas vezes o múltiplo do tempo de relaxação do sistema⁹. Para diferentes sistemas, existem diferentes tempos de relaxação.

⁸As flutuações ocorrem em uma escala de tempo menor que 10^{-12} s.

⁹Tempo de relaxação é o tempo necessário para que o sistema entre em equilíbrio. Nesse estado, não há fluxos de matéria ou de energia, não há mudanças de fase e não há potenciais desequilibrados (ou forças motrizes), dentro do sistema.

2.5 Distribuições Fundamentais

No equilíbrio os valores de posição e de momento das partículas obedecem uma determinada distribuição. Estas distribuições são representadas por $N(\mathbf{r}, \mathbf{p})d\mathbf{r}d\mathbf{p}$, que representa a média do número de partículas com o vetor posição entre \mathbf{r} e $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$, e vetor momento entre \mathbf{p} e $\mathbf{p}+d\mathbf{p}$.

Integrando sobre todos os valores de posição e momento, tem-se

$$\int \int N(\mathbf{r}, \mathbf{p})d\mathbf{r}d\mathbf{p} = N, \quad (2.19)$$

onde N é o número total de partículas.

2.5.1 Distribuição de Velocidades

A distribuição de velocidades é dado por $N(\mathbf{p})d\mathbf{p}$, que representa a média de partículas que possuem o vetor de momento entre \mathbf{p} e $\mathbf{p}+d\mathbf{p}$, sem levar em conta sua posição. Para uma energia como a equação (2.17), onde a energia é separável em uma parte que depende da velocidade e em outra que depende das posições, a distribuição de velocidades obedece a lei de Maxwell-Boltzmann[12]

$$N(\mathbf{p}) = \int N(\mathbf{r}, \mathbf{p})d\mathbf{r} = \frac{N}{C} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT}\right), \quad (2.20)$$

onde k é a constante de Boltzmann e C depende da normalização. Para a teoria cinética dos gases a distribuição de Maxwell-Boltzmann é um resultado fundamental¹⁰. [11]

Utilizando $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$, a fração de partículas com velocidade entre \mathbf{v} e $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ é dado por

$$f(\mathbf{v}d\mathbf{v}) = \frac{N(\mathbf{v})d\mathbf{v}}{N} = \frac{1}{C} \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) d\mathbf{v}. \quad (2.21)$$

Como as componentes das velocidades são independentes e obedecem, no caso de duas dimensões, a relação $v^2 = v_x^2 + v_y^2$, elas podem ser escritas como

$$f(v_x)dv_x = \frac{N(v_x)dv_x}{N} = \frac{1}{C_x} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x. \quad (2.22)$$

Obedecendo a equação (2.19), encontra-se que

$$C_x = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x. \quad (2.23)$$

Assim,

$$f(v_x)dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) dv_x. \quad (2.24)$$

¹⁰E de forma mais geral, para a mecânica estatística (Ensemble Canônico).

Esta distribuição é conhecida como distribuição de Maxwell-Boltzmann para as velocidades. É uma distribuição gaussiana, com desvio padrão $\sigma = (kT/m)^{\frac{1}{2}}$. A média quadrática das componentes das velocidades tem o mesmo desvio padrão

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \sigma^2 = \frac{kT}{m} . \quad (2.25)$$

Cada componente da média da energia cinética $\langle E_k \rangle$ produz a mesma contribuição à temperatura, isto é conhecido como a equipartição da energia cinética.[11]

Com a distribuição de Maxwell-Boltzmann pode-se encontrar o valor médio de qualquer função que dependa somente das velocidades, como sendo

$$\langle A(v_x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} A(v_x) f(v_x) dv_x . \quad (2.26)$$

2.6 Condição Periódica de Contorno

Em simulações de DM com poucas partículas, por exemplo 100 partículas, existem muitos efeitos de borda, causados pela interação entre as partículas e as paredes do sistema. Para simular um sistema com um número muito grande de partículas, sem aumentar extremamente o esforço computacional, utiliza-se a condição periódica de contorno (CPC).[13]

A CPC consiste em simular um sistema sem bordas e com um número muito grande de partículas. Para isto, cria-se cópias idênticas da célula básica¹¹ (Figura 2). Estas cópias são transladadas de forma a se tornarem vizinhos da célula básica, formando assim um sistema macroscópico da substância. Assim a célula básica funciona como uma pequena porção, com volume V do sistema como um todo.

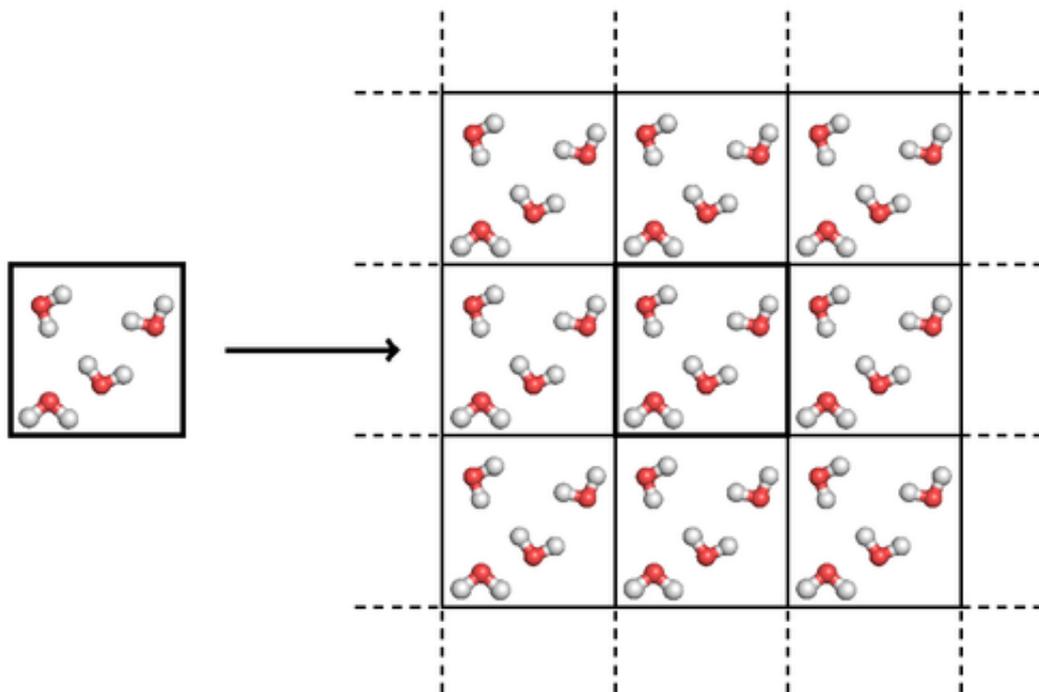
Computacionalmente implementa-se a CPC transladando-se as partículas que saem do intervalo 0 à L , por exemplo, para a posição da partícula n , se $x_n > L \Rightarrow x_n = x_n - L$ ou $x_n < 0 \Rightarrow x_n = x_n + L$, faz-se isto para todos os componentes do vetor posição \mathbf{r} . O número de cópias da célula básica depende do alcance das forças entre as partículas. Para forças de curto alcance, como no modelo de Lennard-Jones, geralmente precisa-se somente das cópias que estão coladas na célula base.

A CPC restringe o estudo da DM à fenômenos de curta duração e curto alcance¹². Para propriedades de equilíbrio, particularmente propriedades termodinâmicas, existe evidência que os efeitos de CPC são muito pequenos, podendo ser ignorados.[14, 15]

¹¹Célula básica é a parte do sistema onde estão as N partículas simuladas.

¹²Porém estas limitações já estavam impostas devido ao número pequeno de partículas simuladas.

Figura 2 – Representação da Condição Periódica de Contorno.



Fonte: Retirado de www.texample.ne em 18/12/2015. Representação da CPC, mostrando que o sistema é formado por múltiplos da célula básica.

3 O MÉTODO DE DINÂMICA MOLECULAR

As primeiras simulações de DM foram realizadas por Alder e T. E. Wainwright [2], nos anos 50, para observar as interações entre esferas duras com o propósito de estudar o conhecimento paradoxo da reversibilidade: Um sistema clássico de muitas partículas é governado microscopicamente pelas equações temporais reversíveis, enquanto que a descrição macroscópica (Termodinâmica) do mesmo sistema está baseada em processos irreversíveis. Muitos resultados importantes sobre o comportamento de líquidos simples vieram destes estudos. O próximo grande avanço veio de Rahman [16], em 1964, quando este criou a primeira simulação utilizando um potencial realístico para o argônio líquido. A primeira simulação de DM, de um sistema real, foi feita por Rahman e Stillinger [17] para simular água líquida, em 1974.

O método de DM simula um sistema físico composto por muitos corpos, através de uma descrição microscópica. Esta descrição pode ser expressa através da mecânica Hamiltoniana, ou da mecânica Newtoniana. Neste capítulo, será apresentado uma descrição através das equações de Newton para o movimento. O sistema apresentado neste capítulo, é um conjunto microcanónico¹, ou seja, o sistema é composto de um número N fixo de partículas, tem volume constante e sua energia total é conservada.

O programa de DM pode ser separado em três partes distintas, estando estas três partes associadas cronologicamente. Primeiramente tem-se a **inicialização** do sistema. Em seguida espera-se o sistema entrar em **equilíbrio**, e por último a **produção**, onde se calcula as propriedades de interesse.

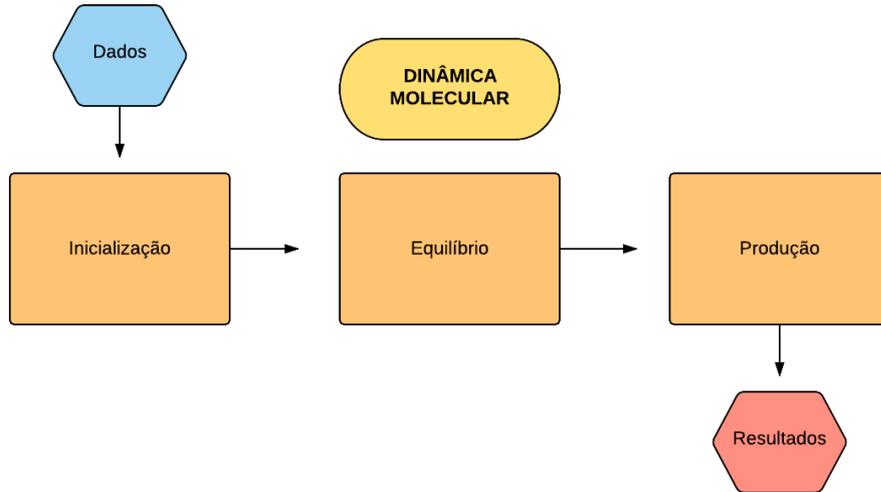
A inicialização depende do sistema à ser simulado, diferentes conjuntos de dados iniciais irão produzir sistemas diferentes. No problema básico de DM os dados iniciais são as posições e velocidades do sistema. As posições são pontos na célula básica e as velocidades são definidas através da distribuição de Boltzmann.

O sistema depois da fase de inicialização não está em um estado de equilíbrio, portanto deixa-se o sistema evoluir por o tempo, através da integração do movimento em cada instante. O equilíbrio é alcançado se o sistema estabiliza os valores da energia cinética média e da energia potencial média.

O tempo necessário para o sistema alcançar o equilíbrio é chamado de tempo de relaxação, um tempo de relaxação muito grande requer um número muito grande de passos.

¹Define-se um conjunto microcanónico como um sistema fechado, de composição constante, adiabático e rígido.

Figura 3 – Representação das etapas do programa



Fonte: Elaborado pelo autor. Fluxograma que representa as etapas de um programa de Dinâmica Molecular

Na última parte do programa, calcula-se as propriedades de interesse ao longo de uma das trajetórias do espaço de fase.

3.1 Inicialização

Para os programas estudados neste trabalho, as posições foram distribuídas uniformemente ao longo da célula base. Cada partícula iniciou-se a uma distância a uma das outras, esta distância foi calculada baseando-se na largura da caixa L e do número total de partículas N

$$a = \frac{L}{\sqrt{N} + 1} . \quad (3.1)$$

As velocidades foram inicializadas aleatoriamente, através de funções que geram números aleatórios. Em seguida retira-se um fator de escala fs , de forma a adaptar as velocidades à distribuição de Maxwell para as velocidades (Equação 2.24). Sabe-se que em um sistema no equilíbrio térmico a média das velocidades é dada pela relação, equação (2.25)[5]

$$\langle v_{\alpha}^2 \rangle = \frac{kT}{m} , \quad (3.2)$$

onde v_{α} é uma componente da velocidade. Assim pode-se representar a temperatura instantânea $T(t)$ do sistema como

$$kT(t) = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{\alpha,i}^2}{N} , \quad (3.3)$$

onde $v_{\alpha,i}$ é uma componente da velocidade da partícula i . Com isto, pode-se ajustar a temperatura instantânea de modo a deixá-la com um valor constante T . Dessa maneira

o fator de escala é dado por

$$f s_\alpha = \sqrt{\frac{kNT}{\sum_{i=1}^N m v_{\alpha,i}^2}}, \quad (3.4)$$

onde $f s_\alpha$ é o fator de escala para as componentes α da velocidade.

3.2 Equilíbrio

Como dito anteriormente, o sistema não está em equilíbrio pois os valores para as posições não são naturais, ou seja, foram colocadas 'à mão' no programa. Para se alcançar o equilíbrio, integra-se as equações de movimento até que a variação das energias em torno de suas médias, sejam mínimas.

Para um sistema com muitos corpos, e no conjunto microcânico, o Hamiltoniano do sistema é dado pela equação (2.8). A energia potencial, nos casos estudados, é dado pela interação entre pares de partículas, ou seja, o potencial $U(r_{ij})$ é a energia potencial, dado pela interação da partícula i com a partícula j . Portanto o Hamiltoniano pode ser escrito como

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2 + \sum_{i<j} U(r_{ij}), \quad (3.5)$$

onde r_{ij} é a distância entre a partícula i e a partícula j .

Utilizando a mecânica Newtoniana, tem-se da segunda lei de Newton (2.1), uma equação diferencial de segunda ordem, dado por

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \frac{1}{m} \sum_{i \neq j}^N \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_{ij}). \quad (3.6)$$

Para que esta equação seja resolvida analiticamente deve-se integrar duas vezes a equação, de um tempo inicial t_i à um tempo final t_f , para que assim possa-se encontrar os valores para as posições e velocidades de cada partícula. Além disto, é necessário que se conheça os valores das posições iniciais e velocidades iniciais, conhecidas como condições iniciais.

Existem vários algoritmos que resolvem numericamente equações diferenciais de segunda ordem. Para os programas deste trabalho foi utilizado o algoritmo de Verlet[18]. Assim para a primeira derivada da posição, encontra-se

$$\frac{dr_\alpha(t - \Delta t)}{dt} = \frac{r_\alpha(t) - r_\alpha(t - \Delta t)}{\Delta t}, \quad (3.7)$$

onde r_α é a componente α do vetor posição \mathbf{r} , e Δt é um passo de tempo, discreto e muito

pequeno. Para a segunda derivada tem-se

$$\frac{d^2 r_\alpha(t - \Delta t)}{dt^2} = \frac{1}{\Delta t^2} [r_\alpha(t + \Delta t) + r_\alpha(t - \Delta t) - 2r_\alpha(t)] . \quad (3.8)$$

Substituindo a equação (3.9) em (3.7) encontra-se, para o caso particular de $r_\alpha(t) = x(t)$

$$x_i(t + \Delta t) = 2x_i(t) - x_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m} F_i , \quad (3.9)$$

onde, F_i é a força total sob à partícula i . Ou seja, para que se possa calcular as novas posições utilizando o algoritmo de Verlet, deve-se conhecer as posições nos dois tempos anteriores.

Para o cálculo das velocidades foram utilizados as posições da partícula em dois tempos diferentes. A equação para a velocidade instantânea da partícula é dada por

$$v_i(t) = \frac{x_i(t + \Delta t) - x_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} . \quad (3.10)$$

Com o valor da velocidade pode-se encontrar o valor da energia cinética do sistema E_k . Verificando as variações da energia cinética e da energia potencial, com o tempo, consegue-se estimar o valor para o tempo de relaxação. Assim, no momento em que a variação é mínima² afirmou-se que o sistema entrou em equilíbrio.

3.3 Produção

Nesta parte do programa calcula-se as propriedades de interesse do sistema. Estas propriedades são escolhidas de forma à comparar com dados experimentais, assim os programas de DM podem ser utilizados para descrever sistemas físicos reais, e também para testar alguma teoria que se tem sobre o sistema. Com o programa de DM pode-se estudar propriedades estáticas e dinâmicas.

Exemplos de propriedades estáticas são as propriedades termodinâmicas e propriedades estruturais do sistema. Exemplos de propriedades termodinâmicas são, a temperatura do sistema T , a pressão P e a capacidade térmica à volume constante C_v . Um exemplo de propriedade estrutural do sistema é a FDR, que será descrita mais para frente.

Mesmo em um sistema em equilíbrio, como é o caso do sistema estudado, existem propriedades dinâmicas. Isto parece uma contradição pois propriedades macroscópicas com dependência temporal estão ligados à comportamentos fora do equilíbrio. Mas estes comportamentos, com dependência temporal, estão ligados à pequenas perturbações no sistema, e estes fenômenos podem ser descritos por estas propriedades dinâmicas

²No fluido de Lennard-Jones considerou-se uma variação mínima da ordem de 0,3 em unidades de energia.

de sistemas em equilíbrio. Um exemplo é o DQM, que é uma propriedade que fornece informações sobre a difusão das partículas no sistema.

3.3.1 Propriedades Termodinâmicas

As propriedades termodinâmicas podem ser divididas em três tipos de função, funções do Hamiltoniano, funções de resposta e funções que não são medidas diretamente da simulação.

Como exemplos das funções que dependem diretamente do Hamiltoniano do sistema, podemos citar a energia E , a pressão P e a temperatura T . Estas funções dependem somente das posições e dos momentos das partículas para serem calculados.

A temperatura do sistema, como foi descrito anteriormente, pode ser medida através da energia cinética do sistema, através da equação (3.3),

$$T(t) = \frac{1}{kN} \sum_{i=1}^N mv_{\alpha,i}^2 = \frac{2}{kN} E_k , \quad (3.11)$$

onde E_k é a energia cinética. Assim pode-se calcular a temperatura para cada instante de tempo do sistema, utilizando somente os momentos das partículas.

Existem muitas maneiras de calcular a pressão de um sistema de muitos corpos, por exemplo uma que é baseada na equação do virial³ para a pressão[5]

$$P = \rho kT + \frac{1}{Vd} \left\langle \sum_{i<j} \mathbf{F}(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle , \quad (3.12)$$

onde ρ é a densidade do sistema e d a dimensão do sistema, no caso estudado $d = 2$.

Um exemplo de função de resposta termodinâmica é a capacidade térmica à volume constante C_v . Este tipo de função mostra como uma quantidade termodinâmica muda em resposta à mudança em outras quantidades. C_v mede a mudança na energia interna do sistema, em resposta a mudança na temperatura e com volume constante.

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) . \quad (3.13)$$

No artigo de Lebowitz et al.[19], mostra-se como se obtém a flutuação da energia em um ensemble microcanônico. Esta expressão é dada por

$$\frac{C_v}{Nk} = \frac{3}{2} \left[1 - \frac{2}{3NT^2} \langle (\delta E_c)^2 \rangle \right]^{-1} , \quad (3.14)$$

onde δE_c é a flutuação da energia cinética.

³A equação do virial é uma equação do estado do sistema, que quantifica gases reais.

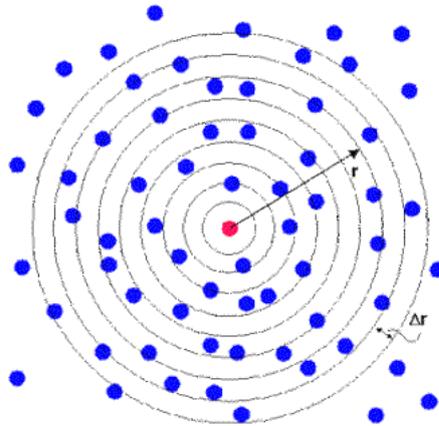
A entropia S e as energias livres de Helmholtz F e de Gibbs G , são exemplos de funções que não são medidas diretamente da simulação, isto é, estas propriedades não podem ser expressas como simples médias de funções que dependem somente do momento e da posição das partículas do sistema. Para estes tipos de funções existem técnicas diferentes à serem utilizadas.[5][20]

3.3.2 Propriedades Estruturais

A estrutura estática de um sistema pode ser descrito pela FDR $g(r)$, que descreve a distribuição espacial das partículas a partir de uma partícula central. A FDR é importante, pois em experimentos de espalhamento de raios-X e de nêutron, em fluidos simples, e em experimentos de espalhamento de luz em suspensões coloidais, consegue-se tirar informações sobre a $g(r)$ [5]. Além disto a FDR é utilizada em teorias de mecânica estatística para substâncias densas.[20] Portanto pode-se comparar os valores numéricos de $g(r)$ com os valores experimentais.

3.3.2.1 Função de Distribuição Radial

Figura 4 – Representação da casca esférica, utilizada na função $g(r)$.



Fonte: <http://www.ccp5.ac.uk> retirado em 17/12/2015. O raio da casca esférica é dado pelo vetor \mathbf{r} e Δr é a espessura da casca.

A densidade média $\rho(\mathbf{r})$ a uma distância \mathbf{r} , de um líquido simples ou de uma suspensão coloidal, é definido como

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho g(\mathbf{r}) , \quad (3.15)$$

onde ρ é a densidade média de um fluido. A função $g(r)$ é conhecida como função de distribuição radial. A FDR mede a organização das partículas ao redor uma das outras. Ela é proporcional a probabilidade de se encontrar duas partículas separadas por uma

distância $r + \Delta r$. Ela é definida como[1]

$$\rho g(\mathbf{r}) = \frac{2}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{j>i} \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}] \right\rangle , \quad (3.16)$$

onde $\rho = N/V$, \mathbf{r}_{ij} é a distância entre o centro das duas partículas i e j , e $\delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}]$ é a função delta de Kronecker, que é dado por

$$\delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}] = \begin{cases} 1, & \text{se } i = j, \\ 0, & \text{se } i \neq j. \end{cases} \quad (3.17)$$

Em uma substância homogênea e uniforme, a organização estrutural das partículas dependem somente da distância r entre as partículas, e é independente da orientação do vetor de separação \mathbf{r} , assim a equação 3.17 é reduzida à

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i} \delta[r - r_{ij}] \right\rangle . \quad (3.18)$$

Devido ao duplo somatório, esta equação contém $N(N - 1)$ termos, mas como a distância r_{ij} é invariante em relação as trocas de índice i e j , então somente $\frac{1}{2}N(N - 1)$ destes termos são únicos, assim pode-se escrever

$$\rho g(r) = \frac{2}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{j>i} \delta[r - r_{ij}] \right\rangle . \quad (3.19)$$

A normalização da FDR é obtida integrando-se sob todas as separações entre duas partículas, assim

$$\rho \int g(r) dr = \frac{2}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \int \delta[r - r_{ij}] dr \right\rangle . \quad (3.20)$$

Sabe-se que a integral do lado direito da equação, sobre todos os valores de r , é dado por

$$\int \delta[r - r_{ij}] dr = 1 . \quad (3.21)$$

Assim chega-se à

$$\rho \int g(r) dr = N - 1 \approx N . \quad (3.22)$$

Esta equação, mostra que existem $N - 1$ partículas ao redor de uma partícula qualquer. Ela também nos dá uma interpretação estatística para a função $g(r)$, em que a expressão

$$\frac{\rho}{N - 1} g(r) V(r, \Delta r) , \quad (3.23)$$

é a probabilidade de se achar uma partícula com o centro dentro de uma casca esférica de raio r e espessura Δr , com a esfera centrada em outra partícula. Aqui $V(r, \Delta r)$ é o volume da casca esférica de espessura Δr . A FDR mostra como a presença de uma partícula influencia na posição das partículas vizinhas e em uma média temporal. Para distâncias menores que o diâmetro de uma partícula, tem-se que $g(r) = 0$, pois uma partícula não pode ocupar o mesmo espaço que outra. E para grandes distâncias, em um fluido, uma partícula não deve influenciar na posição de outra, assim tem-se $g(r) = 1$, pois a densidade deve se manter uniforme.

Para obter a expressão para $g(r)$ numericamente, reescreve-se a equação (3.21) utilizando uma casca esférica de espessura Δr , portanto

$$\rho \sum_{\Delta r} g(r) V(r, \Delta r) = \frac{2}{N} \sum_{\Delta r} \left\langle \sum_i^N \sum_{j>i} \delta[r - r_{ij}] \right\rangle . \quad (3.24)$$

Sabe-se que o duplo somatório em (3.25) representa uma operação de contagem [5], onde

$$\sum_i^N \sum_{j>i} \delta[r - r_{ij}] = N(r, \Delta r) , \quad (3.25)$$

onde $N(r, \Delta r)$ diz quantas partículas estão com o centro dentro da casca esférica de raio r e espessura Δr . Tem-se portanto que

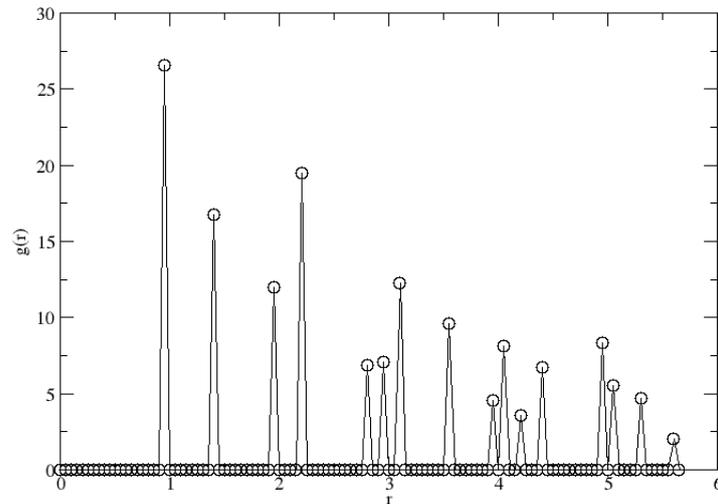
$$g(r) = \frac{\langle N(r, \Delta r) \rangle}{\frac{1}{2} N \rho V(r, \Delta r)} . \quad (3.26)$$

Para um determinado número M de passos, tem-se que

$$\langle g(r) \rangle = \frac{1}{M} \frac{\sum_{k=1}^M \langle N_k(r, \Delta r) \rangle}{\frac{1}{2} N \rho V(r, \Delta r)} , \quad (3.27)$$

onde N_k é a função $N(r, \Delta r)$ no tempo t_k .

A FDR é uma função da densidade e da temperatura do sistema. Em simulações computacionais a FDR é um indicador do estado do sistema, podendo ser utilizado para caracterizar o material simulado, por exemplo o Gráfico 1, que mostra a FDR para um sistema composto por partículas que estão separadas por uma distância fixa a das partículas vizinhas, ou seja, este gráfico simula um sistema cristalino. A FDR toma a forma da função delta de Kronecker para determinados valores de r , e com isto podemos concluir que existem probabilidades muito altas de se encontrar uma partícula a uma determinada distância fixa, enquanto que para outras distâncias a probabilidade é nula.

Gráfico 1 – Gráfico da função $g(r)$ para um sistema no estado sólido.

Fonte: Elaborado pelo autor. Sistema composto por partículas que estão separadas por uma distância fixa a das partículas vizinhas.

3.3.3 Propriedades Dinâmicas

Em DM, simula-se partículas que estão colidindo umas com as outras, e uma observação da trajetória de uma determinada partícula mostra que o movimento é errático e randômico. Apesar de não existir uma direção privilegiada, a partícula não permanece na mesma posição indefinidamente. A informação de quanto uma partícula se movimentou em um determinado intervalo de tempo é importante para se estudar os processos de transporte em um determinado material.

3.3.3.1 Deslocamento Quadrático Médio

O deslocamento quadrático médio $w(t)$ é a medida da distância média que uma determinada partícula viaja. Ela é definida como

$$w_i(t) = \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle . \quad (3.28)$$

Nesta equação, o vetor posição $\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)$ corresponde ao deslocamento que partícula i faz em um intervalo de tempo t , e tira-se a média da magnitude quadrática deste vetor sobre muitos destes intervalos de tempo.

Pode-se também tirar uma média sobre todas as partículas, assim

$$W(t) = \frac{1}{N} \sum_i^N w_i = \frac{1}{N} \sum_i^N \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle . \quad (3.29)$$

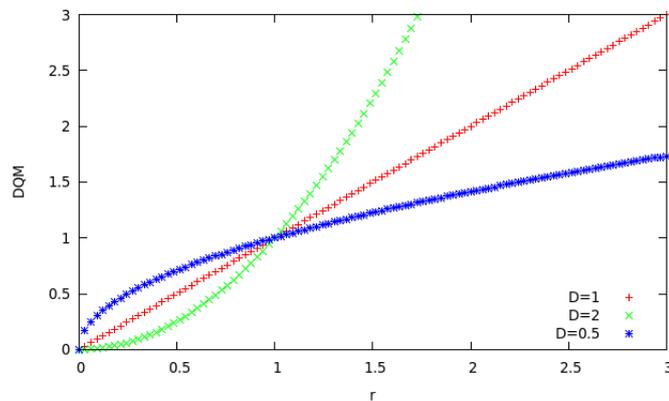
O DQM $W(t)$ é uma quantidade muito relevante para a análise de um sistema de muitas partículas, pois acaba por fornecer informações sobre a difusão das partículas no sistema.[5] A função $W(t)$ é uma grandeza sempre positiva e não nula.

Tem-se que, para longos períodos de tempo, o DQM é dado pela lei de potência, da forma [1]

$$W(t) \sim K_\alpha t^D, \quad (3.30)$$

onde, K_α é o coeficiente de difusão generalizado, e D é o expoente de difusão. Por exemplo, no caso da relação de Einstein da teoria cinética, tem-se $D = 1$, e K_α é o coeficiente de difusão normal.

Gráfico 2 – Gráfico do Deslocamento Quadrático Médio para diferentes regimes difusivos.



Fonte: Elaborado pelo autor. Deslocamento quadrático médio (DQM) para sistemas com diferentes regimes difusivos. Partículas que difundem livremente ($D=1$) apresentam como característica $W(t) \sim t$. Partículas cujo difusão é dificultada por obstáculos ($D=0,5$) ou estão confinados a uma determinada área tem como característica $W(t) \sim t^{D<1}$. Partículas com um fluxo direcionado ($D=2$) ou sendo transportadas apresentam $W(t) \sim t^{D>1}$.

4 DINÂMICA MOLECULAR - APLICAÇÕES

Neste capítulo, serão mostrados duas aplicações da técnica de DM: um sistema composto por um fluido de Lennard-Jones, e um sistema composto por partículas coloidais carregadas do tipo *Patchy*. Os dois se diferenciam devido, principalmente, à mudança no potencial de interação entre as partículas.

4.1 Fluido de Lennard-Jones

Um modelo que pode ser utilizado para representar um sistema, que pode estar em um dos três estados da matéria, sólido, líquido e gasoso, é o modelo de partículas esféricas que interagem entre si. Para estudar este modelo, precisa-se de um potencial de interação entre as partículas que seja isotrópico. O potencial precisa apresentar uma resistência a compressão, ou seja, o volume das esferas devem se manter constantes, e precisa de uma componente de atração para um determinado intervalo de distância, para que sejam simulados líquidos e sólidos.

Estas propriedades podem ser descritas através do potencial de Lennard-Jones. Este é um potencial de interação entre duas partículas, dado por

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], & \text{se } r_{ij} < r_c, \\ 0, & \text{se } r_{ij} \geq r_c, \end{cases} \quad (4.1)$$

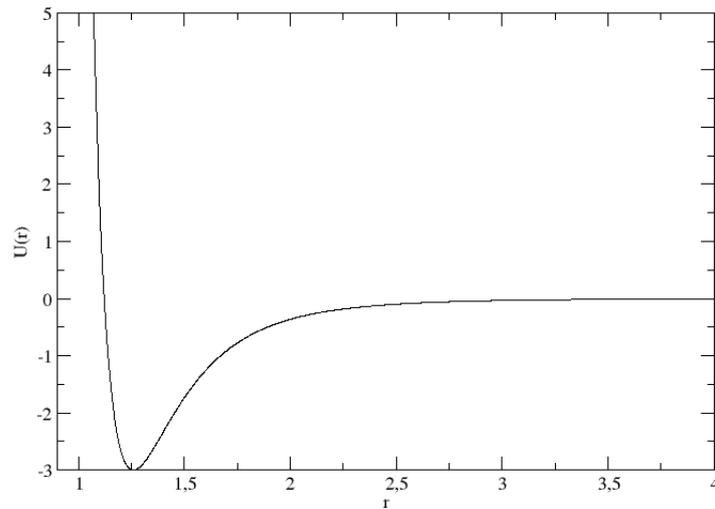
onde $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ é a distância entre as partículas i e j , o parâmetro ϵ determina a força da interação, e σ define a escala de distância, geralmente está associado ao raio da partícula. A parte repulsiva, corresponde ao efeito de esfera dura, ou seja, o volume da partícula esférica não pode ser alterado, isto faz com que duas partículas não possam ocupar o mesmo espaço. A parte atrativa, vem da interação de van der Waals, devido as correlações eletrônicas.[21] O Gráfico 3 mostra este potencial.

A força correspondente a $U(r_{ij})$ é dada por

$$F = -\nabla U(r). \quad (4.2)$$

Assim a força que a partícula j exerce sobre a partícula i , é dada por

$$F_{ij} = \begin{cases} \frac{48}{\sigma^2} \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right], & \text{se } r_{ij} < r_c, \\ 0, & \text{se } r_{ij} \geq r_c, \end{cases} \quad (4.3)$$

Gráfico 3 – Gráfico da função $U(r)$ para o potencial de Lennard-Jones.

Fonte: Elaborado pelo autor. Nota-se que a medida que o valor de r se aproxima do diâmetro $\sigma = 1$ da partícula esférica, o potencial tende ao infinito, e para valores muito grandes de r , o potencial tende a 0. Nota-se, também que, para os valores $1,2 < r < 3,5$ o potencial é atrativo.

Com esta equação, pode-se utilizar a segunda lei de Newton para se encontrar as equações do movimento

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i = \sum_{j=1; j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} . \quad (4.4)$$

4.1.1 Unidades Adimensionais

Nesta seção será introduzido um conjunto de unidades adimensionais em termos das quantidades físicas de interesse. Existem muitas razões para utilizar estas unidades, como por exemplo a habilidade de trabalhar com valores numéricos que não são muito distantes das unidades, em vez de utilizar valores extremamente pequenos que são característicos de sistemas na escala molecular. Outro benefício das unidades adimensionais é que as equações de movimento são simplificadas pois alguns parâmetros que definem o modelo são absorvidos pelas unidades. A principal razão para a utilização de tais unidades é relacionado com a noção geral de escalonamento, pois um único modelo pode descrever toda uma classe de problemas, e uma vez que as propriedades foram medidas em unidades adimensionais pode-se facilmente dimensionar para as unidades físicas apropriadas à cada problema.

Para programas de DM aplicados a potenciais parecidos ao potencial de Lennard-Jones as unidades adimensionais mais adequadas são definidas através da escolha de σ ,

m e ϵ para serem as unidades de distância, massa e energia, respectivamente, e faz-se a substituição para a distância $r \rightarrow r\sigma$, para a energia $e \rightarrow e\epsilon$ e o tempo $t \rightarrow t\sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$. Assim a equação de movimento, em unidades adimensionais é

$$\ddot{\mathbf{r}} = 48 \sum_{i \neq j} (r_{ij}^{-14} - \frac{1}{2}r_{ij}^{-8}) \mathbf{r}_{ij} . \quad (4.5)$$

As energias cinética e potencial, em unidades adimensionais por partícula, é dado por

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

$$U = \frac{4}{N} \sum_{1 \leq i < j \leq N} (r_{ij}^{-12} - r_{ij}^{-6}) . \quad (4.7)$$

A unidade de temperatura é dada por ϵ/k , tomando $k = 1$, tem-se

$$T = \frac{1}{N} \sum_i \mathbf{v}_i^2 . \quad (4.8)$$

As unidades adimensionais foram utilizadas nas simulações do fluido de Lennard-Jones e no sistema composto por PCCP.

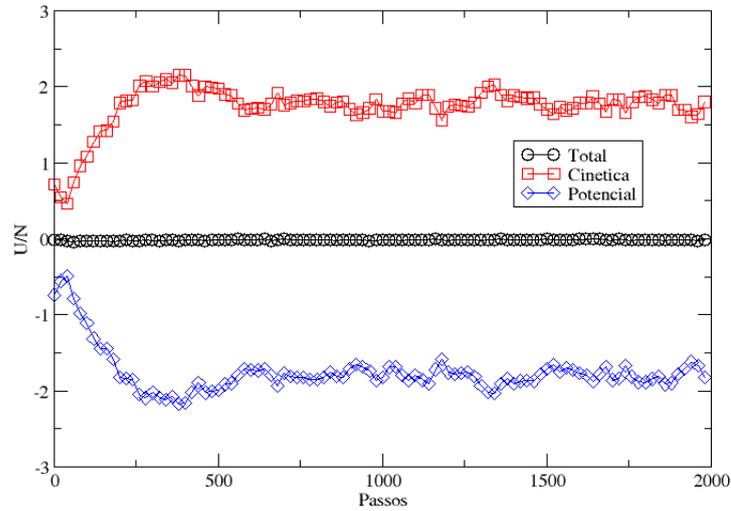
4.1.2 Propriedades Estáticas de um fluido de Lennard-Jones.

O programa utilizado consistia em um sistema com $N = 108$ partículas esféricas sob o potencial de Lennard-Jones em uma rede quadrada, com temperatura inicial $T = 0,728$ e densidade $\rho = 0,8442$. O raio de corte utilizado foi de $r_c = 11,31$, que é a largura da caixa onde o sistema está incluído.

O Gráfico 4 mostra a evolução temporal das médias das energias total E , energia cinética E_k e da energia potencial U . Percebe-se que, a energia total permanece constante ao longo do tempo, não mostrando nenhuma variação durante toda a simulação. As energias cinética e potencial mudam muito rapidamente no começo da simulação. Esta parte da simulação corresponde a fase de equilíbrio, mas depois de um determinado tempo estas energias oscilam ao redor de um único valor, sendo o valor de equilíbrio das energias. Deste gráfico, nota-se que é necessário um número de ≈ 500 passos para o sistema entrar em equilíbrio.

No Gráfico 5, mostra-se o valor da FDR $g(r)$ para este sistema. Nota-se que à distância $r = 1$ a função tem um pico, e logo em seguida a função decai, e oscila, ao redor do valor $g(r) = 1$. Estas características da FDR mostram que o sistema consiste de um

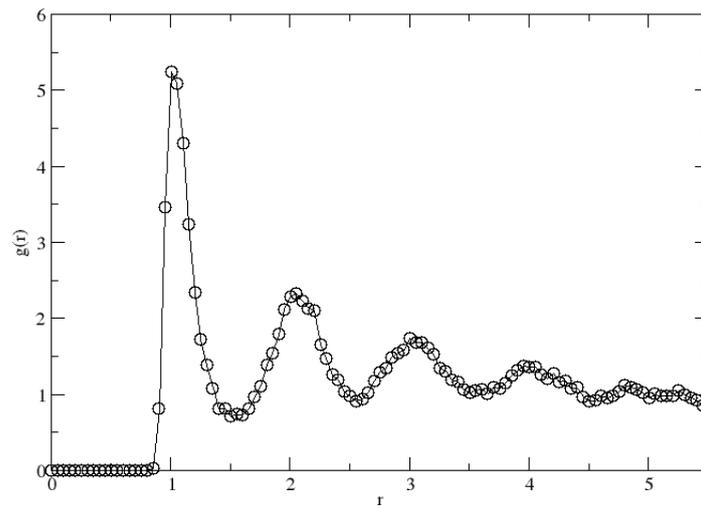
Gráfico 4 – Gráfico da energia total, energia cinética e energia potencial, para um fluido de Lennard-Jones.



Fonte: Elaborado pelo autor. Energia total, cinética e potencial por partícula U/N , como função do número de passos, para um fluido de Lennard-Jones com $N = 108$ partículas, temperatura $T = 0,728$ e densidade $\rho = 0,8442$.

líquido denso.

Gráfico 5 – Gráfico da função $g(r)$ para um fluido de Lennard-Jones.

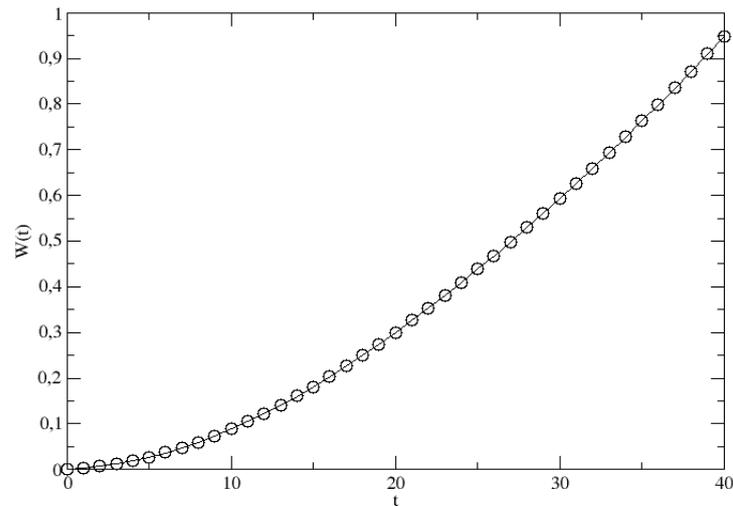


Fonte: Elaborado pelo autor. Mostra $g(r)$ para um fluido de Lennard-Jones com $N = 108$ partículas, temperatura $T = 0,728$ e densidade $\rho = 0,8442$.

4.1.3 Propriedades Dinâmicas de um fluido de Lennard-Jones.

O Gráfico 6 mostra o DQM $W(t)$ em função de um intervalo de tempo. O tempo máximo de simulação é de $\tau = 40$ da simulação. Percebe-se que, no limite de tempo muito grande o gráfico tem um comportamento linear, o que condiz com a equação (3.27) com $D = 1$, o que condiz com a difusão normal.

Gráfico 6 – Gráfico da função $W(t)$ para um fluido de Lennard-Jones.



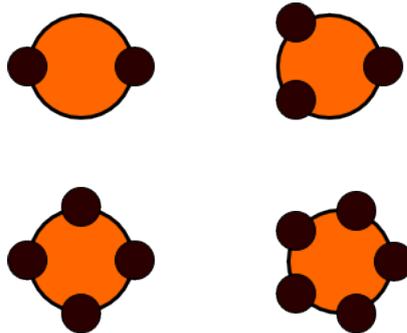
Fonte: Elaborado pelo autor. Mostra $W(r)$ para um fluido de Lennard-Jones com $N = 108$ partículas, temperatura $T = 0,728$ e densidade $\rho = 0,8442$, para um intervalo de tempo $\tau = 40$.

4.2 Partículas Coloidais Carregadas do Tipo *Patchy*

Como um segundo exemplo, estudou-se a auto-organização ¹ de um sistema bi-dimensional de partículas coloidais carregadas do tipo *Patchy* (PCCP), caracterizadas por uma carga no centro da partícula coloidal e sítios ativos com carga oposta localizados na superfície do colóide. Originalmente, partículas patchy são caracterizadas por sítios ativos distribuídos de forma não homogênea sobre sua superfície. Além disso, as interações são de curto alcance atrativas.[6] Especificamente estudou-se a auto-organização das PCCP em função do número de sítios ativos e da intensidade da interação entre os sítios ativos e a carga central.

Como modelo utilizou-se um sistema bi-dimensional contendo N PCCP. Cada partícula possui p *patches* (sítios ativos) distribuídos sobre sua superfície, Figura 5. Condições periódicas de contorno foram consideradas, de modo a evitar efeitos de borda.

Figura 5 – Representação das PCCP.



Fonte: Dissertação de Mestrado [22]. Partículas com $p = 2, 3, 4$ e 5 , sítios ativos.

Cada PCCP é caracterizada por uma carga central Q (positiva) e os sítios ativos pontuais com uma carga negativa q . Assim, pode-se definir a carga líquida de cada PCCP como $c = Q - p \cdot q$. A interação de pares é do tipo Yukawa[23, 24], com uma repulsão do tipo esfera dura, ou seja

$$U(r_{ij}) = \frac{Q^2}{\epsilon} \sum \frac{e^{-kr_{++}}}{r_{++}} + \frac{q^2}{\epsilon} \sum \frac{e^{-kr_{--}}}{r_{--}} - \frac{Qq}{\epsilon} \sum \frac{e^{-kr_{+-}}}{r_{+-}} + h \left(\frac{\sigma}{r_{++}} \right)^{12}, \quad (4.9)$$

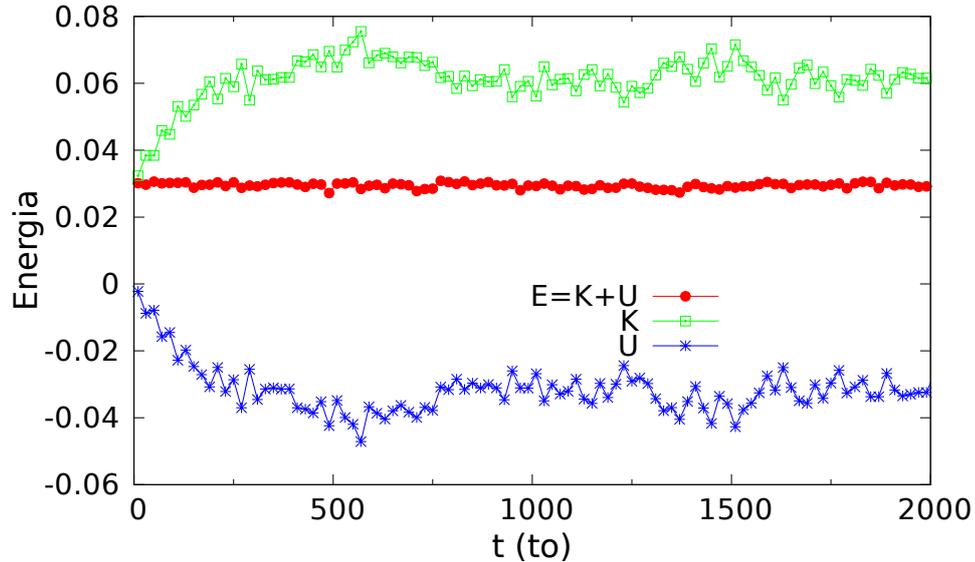
onde r_{++} é a distância entre as cargas positivas, r_{--} é a distância entre as cargas negativas, e r_{+-} é a distância entre uma carga positiva e uma negativa. O parametro ϵ determina a força da interação e σ define a escala de distância, da mesma forma como na equação (4.1) para o potencial de Lennard-Jones.

No Gráfico 7 tem-se as energias total E , cinética E_k e potencial U , para $N = 900$ partículas, com $p = 2$ *patches* separados por um ângulo de 180° entre si, uma densidade

¹É a propriedade que sistemas com N partículas tem de apresentar comportamentos que não são previsíveis, onde se conhece somente as interações entre as partículas.

$\rho = 0.3$ e temperatura constante. Percebe-se novamente que, a energia total permanece constante durante todo o andamento da simulação, enquanto que as energias potencial e cinética mudam de valor rapidamente no início do programa até $t \approx 1000$ (tempo de equilíbrio), para em seguida oscilar em torno de um valor constante.

Gráfico 7 – Gráfico das energias para um sistema composto por PCCP.



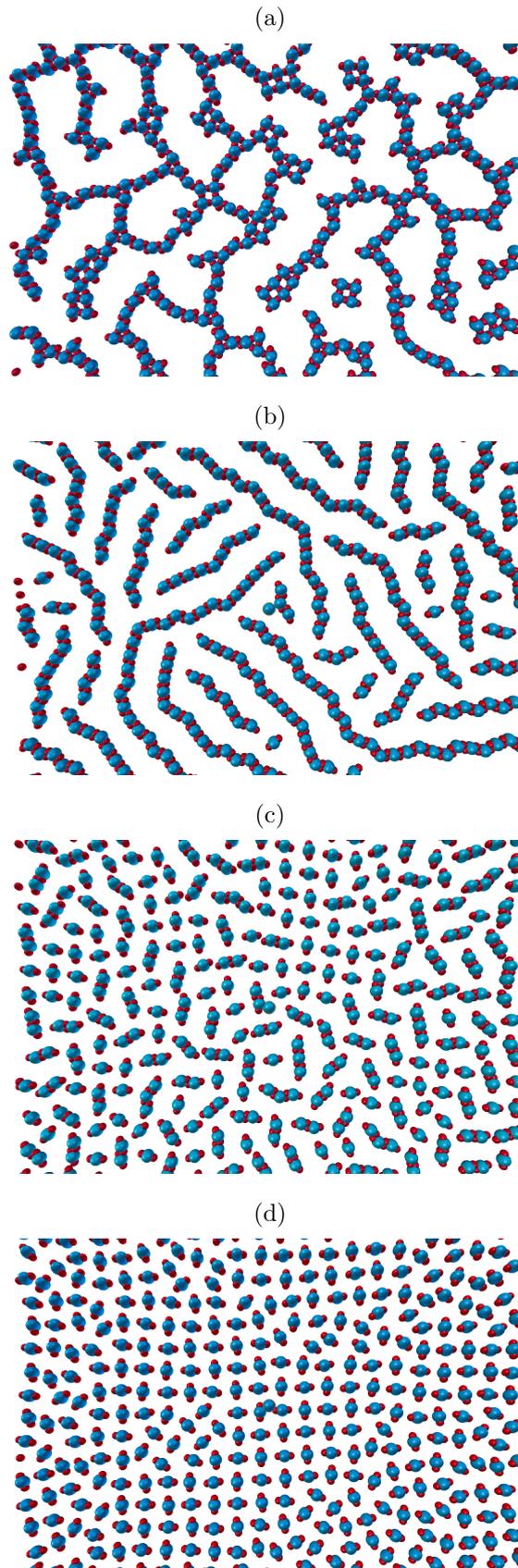
Fonte: Elaborado pelo autor. Variação das energias total E , cinética K e potencial U , para um sistema composto por PCCP, em um intervalo de tempo $t = 2000$.

A Figura 6 apresenta configurações representativas do sistema com dois sítios ativos e diferentes valores da carga líquida de cada PCCP. Pode-se notar que a medida que a carga líquida aumenta o sistema fica composto por monômeros, o mesmo acontece quando a carga dos sítios ativos é maior, como o caso $c = -1$.

A Figura 7 apresenta configurações representativas de um sistema contendo PCCP com $p = 3$ sítios ativos separados por um ângulo de 120° entre si, e diferentes valores de carga líquida. Pode-se notar que o sistema com carga líquida neutra forma grandes aglomerados, enquanto que o sistema com $c=2$ forma pequenos aglomerados.

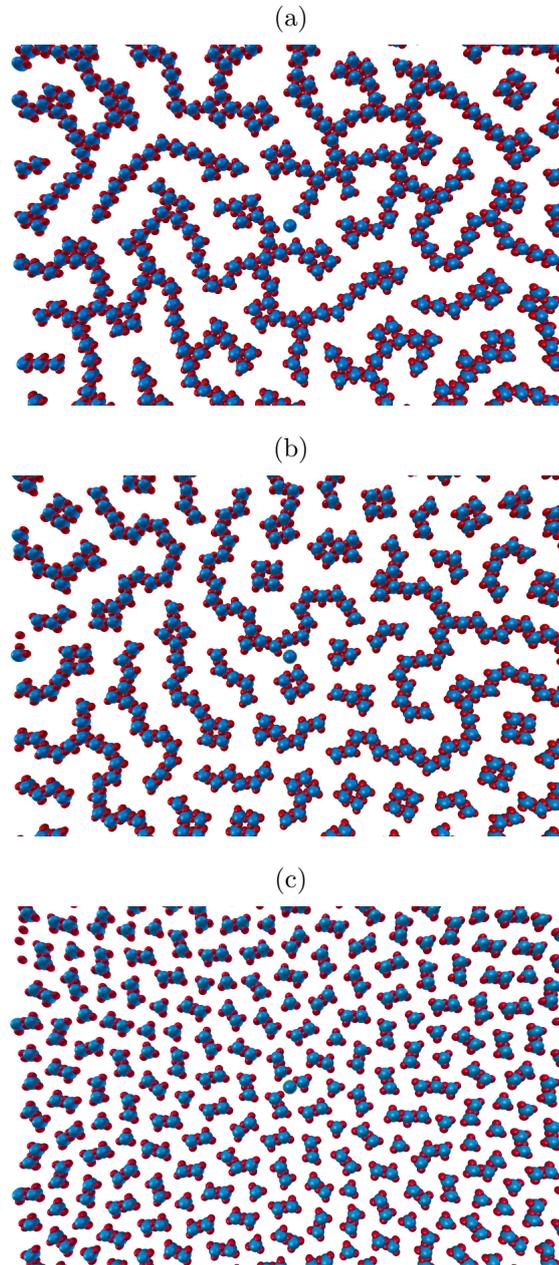
Com estes resultados, pode-se concluir que as configurações obtidas não são simétricas em relação à carga líquida da PCCP. Existe a tendência de formar monômeros quando $|c|$ aumenta, devido ao aumento da repulsão entre as PCCP's. Um valor alto da carga líquida estabiliza os monômeros em uma estrutura cristalina que depende do sinal da carga líquida. Esta propriedade é interessante, visto que propriedades óticas e mecânicas em geral estão fortemente associadas à estrutura cristalina.[25]

Figura 6 – Partículas com 2 sítios ativos, com carga líquida variada.



Fonte: Elaborado pelo autor. Partículas com 2 sítios ativos, com carga líquida (a) $c = 1$, (b) $c = 2$, (c) $c = 3$ e (d) $c = -1$.

Figura 7 – Partículas com 3 sítios ativos, com carga líquida variada.



Fonte: Elaborado pelo autor. Partículas com 3 sítios, com carga líquida (a) $c=0$, (b) $c=1$ e (c) $c=2$.

5 CONCLUSÃO

A técnica de simulação de dinâmica molecular (DM), é um dos métodos de física computacional mais difundidos, com aplicações variadas, como em ciência dos materiais, biofísica e bioquímica. O presente trabalho teve como objetivos apresentar os fundamentos da técnica de DM, alguns métodos que podem ser utilizados para medir propriedades típicas do sistema e a implementação do método em dois sistemas específicos.

Nos fundamentos da técnica, mostrou-se como os dados retirados de um código de DM podem ser representados como trajetórias no espaço de fase, e que pode-se utilizar tanto a mecânica Newtoniana como a mecânica Hamiltoniana para encontrar as velocidades e posições do sistema. Também mostrou-se que a partir da distribuição de velocidades pode-se chegar a uma relação com a temperatura do sistema, notando-se que a temperatura está correlacionada à energia cinética das partículas. Além disto, apresentou-se o conceito de condições periódicas de contorno, que é utilizada para retirar-se efeitos de borda, e para simular um sistema com um número muito grande de partículas.

No capítulo associado à implementação da DM, separou-se a técnica em três partes distintas, a inicialização, o equilíbrio e a produção. Durante a inicialização definiu-se as posições e as velocidades das partículas, em seguida pelo fato das partículas não estarem em equilíbrio, deixa-se com que elas se movam de acordo com a segunda lei de Newton para cada intervalo de tempo, até que as energias cinética e potencial variem em torno de um valor médio, neste estágio pode-se começar a calcular as propriedades de interesse.

Os sistemas escolhidos, para a implementação da técnica foram o fluido de Lennard-Jones e um sistema composto por partículas coloidais carregadas do tipo *patchy*. No fluido de Lennard-Jones, mostrou-se que a técnica de DM pode ser utilizada para retirar propriedades estáticas e dinâmicas do sistema, as propriedades calculadas foram as energias do sistema, a função de distribuição radial e o deslocamento quadrático médio, estas propriedades são importantes pois no caso da função de distribuição radial pode ser comparada à valores experimentais, e no caso do deslocamento quadrático médio é utilizada para calcular propriedades dinâmicas como a difusão. No sistema composto por partículas coloidais carregadas do tipo *patchy*, mostrou-se que a auto-organização do sistema depende do número de sítios e da carga líquida das partículas, além disso notou-se que a partir da manipulação da carga, pode-se alterar a estrutura cristalina, isto é importante pois propriedades óticas e mecânicas estão geralmente associadas à estrutura cristalina.

REFERÊNCIAS

- [1] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press Inc., New York (2004).
- [2] B. J. Alder; T. E. Wainwright, *Phase Transition for a Hard Sphere System*. The Journal of Chemical Physics, v. 27, n. 5, p. 1208-1209, 1957. Disponível em: (<http://scitation.aip.org>). Acesso em: 6 Jan. 2016.
- [3] S. J. Aarseth, *Gravitational N -Body Simulations*, Cambridge University Press Inc., New York (2003)
- [4] E. Bertschinger, *Simulations of Structure Formation in The Universe*. Annual Review of Astronomy and Astrophysics, v. 36, p. 599-654, 1998. Disponível em: (<http://www.annualreviews.org>). Acesso em: 6 Jan. 2016.
- [5] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*, John Wiley & Sons Inc., New York (1992)
- [6] E. Bianchi; R. Blaak; C. N. Likos, *Patchy colloids: state of the art and perspectives*. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 13, n. 14, p. 6397-6410, 2010. Disponível em: (<http://pubs.rsc.org>). Acesso em: 18 Dez. 2015.
- [7] N. A. Lemos, *Mecânica Analítica*, Editora Livraria da Física, São Paulo (2007).
- [8] L. Landau; E. Lifchitz, *Mecânica*, Editora Hemus, São Paulo (2004).
- [9] R. Penrose, *The Emperor's New Mind*, Oxford University Press Inc., New York (1989).
- [10] H. M. Nussenzveig, *Curso de Física Básica 2*, Edgard Blücher, São Paulo (2002).
- [11] S. R. A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo (2005).
- [12] S. Chapman; T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*, Cambridge University Press Inc., New York (1970).
- [13] D. W. Heermann, *Computer Simulation Methods*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York (1990).
- [14] L. R. Pratt; S. W. Haan. *Effects of periodic boundary conditions on equilibrium properties of computer simulated fluids. I*. The Journal of Chemical Physics, v. 74, n. 3, p. 1864-1872, 1981. Disponível em: (<http://scitation.aip.org>). Acesso em: 8 Dez. 2015.
- [15] L. R. Pratt; S. W. Haan. *Effects of periodic boundary conditions on equilibrium properties of computer simulated fluids. II. Application to simple liquids*. The Journal of Chemical Physics, v. 74, n. 3, p. 1873-1876, 1981. Disponível em: (<http://scitation.aip.org>). Acesso em: 8 Dez. 2015.

- [16] A. Rahman, *Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon*. Physical Review, v. 136, n. 2A, p. 405-411, 1964. Disponível em: (<http://journals.aps.org>). Acesso em: 28 Jan. 2016.
- [17] A. Rahman and F. H. Stillinger. *Molecular Dynamics Study of liquid Water*. The Journal of Chemical Physics, v. 55, n. 7, p. 3336-3359, 1971. Disponível em: (<https://www.princeton.edu>). Acesso em: 28 Jan. 2016.
- [18] L. Verlet. *Computer 'Experiments' on Classical Fluids*. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. Physical Review, v. 159, n. 1, p. 98-103, 1967. Disponível em: (<http://journals.aps.org>). Acesso em: 9 Dez. 2015.
- [19] J. L. Lebowitz; J. K. Percus; L. Verlet *Ensemble Dependence of Fluctuations with Application to Machine Computations*. Physical Review, v. 153, n. 1, p. 251-254, 1967. Disponível em: (<http://journals.aps.org>). Acesso em: 17 Dez. 2015.
- [20] D. Frenkel; B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, Academic Press, California (2002).
- [21] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, Rio de Janeiro (2006).
- [22] J. L. Bezerra, *Auto-Organização de Partículas Patchy Carregadas*. 2014. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Centro de Ciências, Fortaleza, 2014.
- [23] H. Yukawa, *On the Interaction of Elementary Particles*. I. Physico-Mathematical Society of Japan, v. 17, p. 48-57, 1935. Disponível em: (<https://www.jstage.jst.go.jp>). Acesso em: 12 Jan. 2016.
- [24] J.S. Rowlinson, *The Yukawa potential*. Elsevier Science Publishers, v. 156, n. 1, p. 15-34, 1989. Disponível em: (<http://www.sciencedirect.com>). Acesso em: 12 Jan. 2016.
- [25] E. Bianchi; C. N. Likos; G. Kahl, *Self-Assembly of Heterogeneously Charged Particles under Confinement*. ACS Nano, v. 7, n. 5, p. 4657-4667, 2013. Disponível em: (<http://pubs.acs.org>). Acesso em: 19 Dez. 2015.