



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

EWERTON DA SILVA COSTA

**APLICAÇÃO DE DINÂMICA MOLECULAR EM SISTEMAS COM INTERAÇÃO DE
POTENCIAIS COMPETITIVOS**

FORTALEZA

2019

EWERTON DA SILVA COSTA

APLICAÇÃO DE DINÂMICA MOLECULAR EM SISTEMAS COM INTERAÇÃO DE
POTENCIAIS COMPETITIVOS

Monografia de Bacharelado apresentada à
Coordenação da Graduação do Curso de Física,
da Universidade Federal do Ceará, como requi-
sito parcial para a obtenção do Título de Bacha-
rel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Wandemberg Paiva Fer-
reira.

Coorientador: Dr. Jorge Luiz Bezerra de
Araújo.

FORTALEZA
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S579a Silva Costa, Ewerton da.
Aplicação de Dinâmica Molecular em sistemas com interação de potenciais competitivos / Ewerton da Silva Costa. – 2019.
51 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Ciências Biológicas, Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira.
Coorientação: Prof. Dr. Jorge Luiz Bezerra de Araújo.
1. Dinâmica Molecular. 2. Potencial de Interação entre Pares. 3. Potencial de Lennard-Jones. 4. Potencial de Yukawa. I. Título.

CDD 570

EWERTON DA SILVA COSTA

APLICAÇÃO DE DINÂMICA MOLECULAR EM SISTEMAS COM INTERAÇÃO DE
POTENCIAIS COMPETITIVOS

Monografia de Bacharelado apresentada à
Coordenação da Graduação do Curso de Física,
da Universidade Federal do Ceará, como requi-
sito parcial para a obtenção do Título de Bacha-
rel em Física.

Aprovada em 17/06/2019.

BANCA EXAMINADORA

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

Dr. Jorge Luiz Bezerra de Araújo (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. André Auto Moreira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos Meus Pais e Amigos

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em especial, a minha mãe Everane Oliveira, ao meu pai Deusimar Costa e a Maria do Carmo (Tatá), a José Orlando e Débora Gomes por todo apoio proporcionado.

Ao professor Wandemberg Paiva Ferreira e ao doutor Jorge Luiz Bezerra de Araújo, pela orientação e formação durante a minha iniciação científica. Aos membros do corpo docente do Departamento de Física, pela formação acadêmica, em especial, aos professores Saulo Reis, Carlos Lenz, José Ramos, Alexandre Paschoal e Carlos William Paschoal.

Também gostaria de agradecer aos colegas do Departamento Cleiton Estevão, Israel Lima, Higor Monteiro, Edinaldo Oliveira, Michel Rodrigues e, aos colegas do GTMC, Davi Dantas, Nathanaell Sousa e Jorge Coelho.

Ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará pela infraestrutura e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho, apresentamos um breve estudo dos fundamentos da técnica de simulação computacional de dinâmica molecular. Os conteúdos que serviriam de base teórica, para o desenvolvimento deste estudo, são apresentados inicialmente e em forma resumida. Em seguida, a técnica de dinâmica molecular é descrita em detalhes, destacando-se os conceitos e passos de sua implementação operacional. Realizamos a aplicação da técnica através do estudo das configurações de equilíbrio do sistema de partículas, com potenciais de interação de pares com caráter competitivo (termos de atração e repulsão), além de recursos para um maior entendimento de estruturas e interações mecânicas de partículas a partir de potenciais de interações de pares e análise morfológica de potenciais competitivos.

Palavras-chave: Dinâmica Molecular. Potencial de Interação entre Pares. Potencial de Lennard-Jones. Potencial de Yukawa.

ABSTRACT

In this work, we briefly present, the fundamentals of the molecular dynamics computational simulation. The contents that serve as a theoretical basis for the development of this study are presented in a summary form. Next, a molecular dynamics technique is described in detail, highlighting the concepts and steps of its operational implementation. We implement an application via the study of the equilibrium configuration of the particle system, with pair interaction potentials with competitive features (terms of attraction and repulsion), as well as resources for a better understanding of the structures and interactions of particles of pair interaction potentials and the morphological analysis of competitive potentials.

Keywords: Molecular Dynamics. Pair Interaction Potentials. Lennard-Jones Potential. Yukawa Potential.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma das etapas de um programa em DM.	25
Figura 2 – Representação da Condição Periódica de Contorno para um sistema em duas Dimensões e Convenção de Mínima Imagem.	27
Figura 3 – Representação da Condição Periódica de Contorno para uma simulação de Dinâmica Molecular em duas dimensões a partir de um potencial competitivo entre atração e repulsão elétrica. As cores são pra representar tamanhos diferentes de agregados.	28
Figura 4 – Dois átomos polarizáveis próximos.	38
Figura 5 – Comportamento do potencial de interação entre pares do tipo Lennard-Jones (12-6) <i>versus</i> a distância de separação entre as partículas. Descreve-se o ponto de menor energia do potencial localizado em r_{min} e o comportamento individual dos termos repulsivo (expoente 12) e atrativo (expoente 6), além de uma representação do diâmetro σ de uma partícula isotrópica gerada pelo caráter repulsivo do potencial.	43
Figura 6 – Comportamento do potencial de interação entre pares do tipo Lennard-Jones (12-6) mais Yukawa ($\kappa = 1.0$) <i>versus</i> a distância de separação entre as partículas. Verifica-se o comportamento das curvas do potencial ao se variar o parâmetro de carga A. É observado o caráter repulsivo quando há domínio da repulsão devido a interação entre cargas ter um módulo elevado ($A = 12$), para $A = 0$, tem-se um potencial tipicamente atrativo e do tipo Lennard-Jones, os valores intermediários de A fornecem uma variedade de estruturas devido à competição do potenciais.	44
Figura 7 – Morfologia do potencial de interação	45
Figura 8 – Principais estruturas obtidas na Figura (7)-Parte 1	46
Figura 9 – Principais estruturas obtidas na Figura (7)-Parte 2	46
Figura 10 – Principais estruturas obtidas na Figura (7)-Parte 3	47

LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico 1 – Comportamento da energia por partícula em função do tempo, onde a cor vermelha indica a energia cinética, a azul a energia potencial e a preta a energia total do sistema para um para um fluido de Lennard-Jones. 32
- Gráfico 2 – Gráfico da energia total, energia cinética e energia potencial, por partícula, para um fluido de Lennard-Jones na presença de um termostato com $T^* = 0.1$. 35

LISTA DE SIGLAS

DM	Dinâmica Molecular
CPC	Condição Periódica de Contorno
FDR	Função de Distribuição Radial
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	Mecânica Newtoniana	15
2.1.1	Leis de Newton	15
2.1.2	Teorema da Conservação do Momento Linear	16
2.1.3	Energia	17
2.2	Formalismo Hamiltoniano	18
2.2.1	Uma Partícula em um Potencial Central	20
3	DINÂMICA MOLECULAR	23
3.1	Inicialização	25
3.1.1	Condições Iniciais	25
3.1.2	Condições Periódicas de Contorno	26
3.2	Equilíbrio	28
3.2.1	Algoritmo de Verlet	29
3.2.2	Algoritmo Velocity-Verlet	30
3.2.3	Dinâmica Molecular no <i>ensemble</i> N,V,E	31
3.2.4	Dinâmica Molecular no <i>ensemble</i> N,V,T	33
4	POTENCIAS DE INTERAÇÃO	36
4.1	Interação entre Pares	37
4.2	Interação de Van der Waals	38
4.3	Unidades Adimensionais	40
5	SIMULAÇÕES E RESULTADOS	42
6	CONCLUSÃO	48
	REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

As ciências naturais se esforçam para modelar os processos complexos que ocorrem na natureza, com a maior precisão possível. O primeiro passo nessa direção é a descrição da natureza ao desenvolver-se um sistema apropriado de conceitos. No entanto, em alguns casos, a mera observação não é suficiente para se encontrar os princípios fundamentais que descrevem tal fenômeno, pois a maioria dos processos são complexos e não podem ser claramente separados de outros que interagem com um determinado sistema. Só em casos excepcionalmente raros, se pode derivar leis da natureza da mera observação, como foi o caso quando Kepler descobriu as leis do movimento planetário [1]. Em vez disso, o cientista cria, se possível, as condições sob as quais o processo deve ser observado, isto é, ele conduz um experimento. Este método permite descobrir como o evento observado depende das condições escolhidas e permite inferências sobre os princípios subjacentes ao comportamento do sistema observado [2]. O objetivo é a formulação matemática dos princípios, ou seja, uma teoria dos fenômenos sob investigação, comumente utilizado pelo método científico. Nele, descreve-se como certas variáveis se comportam e como elas mudam sob certas condições ao longo do tempo. Isso é feito principalmente por meio de equações diferenciais e integrais [3, 4] que resultaram em uma codificação da descrição do sistema, ou processo, e são referidas como um modelo matemático.

Um modelo que foi confirmado não só permite a descrição precisa dos processos observados, mas também permite a previsão dos resultados de processos físicos semelhantes. Assim, a descoberta de princípios inerentes ao fenômeno a partir dos resultados das medições e experimentações, assim como a tradução desses princípios em variáveis matemáticas e equações andam de mãos dadas. As abordagens teóricas e experimentais são, portanto, mais intimamente conectadas.

Os fenômenos que podem ser investigados dessa maneira na física e na química estendem-se sobre ordens de grandezas muito diferentes. Eles podem ser encontrados desde as menores até as maiores escalas observáveis de comprimento que variam desde a faixa nanométrica (10^{-9} metros), no estudo das propriedades da matéria no nível molecular, até bilhões de metros no estudo dos aglomerados de galáxias [6] e estendem-se tanto nas escalas de tempo quanto nas escalas de massa para cada modelo estudado ou fenômeno observado.

A ampla gama dos fenômenos descritos mostra que experimentos nem sempre podem ser realizados da maneira desejada. Por outro lado, modelos que descrevem bem a natureza são frequentemente tão complicados que nenhuma solução analítica pode ser encontrada. Tomemos por exemplo o caso da equação de Van der Waals para descrever gases densos ou a equação de Boltzmann para descrever o transporte de gases rarefeitos [5]. Portanto, geralmente

se desenvolve um modelo novo e simplificado que é mais fácil de resolver. No entanto, a validade deste modelo simplificado é, em geral, mais restrita. Para derivar tais modelos, muitas vezes usa-se técnicas como métodos de média, métodos de aproximação sucessivos, métodos de correspondência, métodos assintóticos [7]. Infelizmente, muitos fenômenos importantes só podem ser descritos com modelos mais complicados.

Estas são algumas das razões pelas quais a simulação por computador emergiu como uma terceira via na ciência, além das abordagens experimental e teórica. Nos últimos anos, a simulação computacional tornou-se uma ferramenta indispensável para a investigação e previsão de processos físicos, químicos e biológicos. Neste contexto, simulação computacional significa a predição matemática de fenômenos. As equações derivadas, na maioria dos casos válidas para tempo e espaço contínuos, são consideradas em pontos discretos selecionados no tempo e espaço. A solução das equações contínuas é calculada, aproximadamente, nesses pontos selecionados. Quanto mais densamente esses pontos forem selecionados, mais precisamente a solução poderá ser aproximada.

O rápido desenvolvimento da tecnologia da computação, que levou a um enorme aumento na velocidade de processamento e ao tamanho da memória e armazenamento, permite simulações cada vez mais realistas. Além disso, podem ser consideradas situações que de outra forma não poderiam ser realizadas devido a deficiências técnicas. Por exemplo, este é o caso se é difícil ou impossível criar as condições necessárias no laboratório, se as medições só puderem ser conduzidas sob grandes dificuldades, se as experiências demorarem muito ou se ocorrerem rápido demais para serem observadas. Desta forma, as simulações por computador tornam possível o estudo de fenômenos não acessíveis experimentalmente.

A extensão natural dessa abordagem é usar um modelo matemático, em vez de físico, e executar a análise por computador. Os trabalhos mais antigos que lançaram as bases da moderna simulação foram os métodos de Monte Carlo [8], que consiste na escolha de estados aleatórios entre inúmeras possibilidades acessíveis ao sistema, e o de Dinâmica Molecular (DM) [9], que utiliza-se das equações de Newton e de informações variadas de condições iniciais do sistema, como base para a compreensão dos efeitos termodinâmicos de sistemas macroscópicos, ou seja, o comportamento de um sistema pode ser computado tendo-se, para as partes do sistema, um conjunto de condições iniciais mais forças de interação entre pares de partículas.

De maneira geral, as simulações de DM computam os movimentos de moléculas à medida que elas se movem (onde descreve-se o comportamento das posições, velocidades e orientações no decorrer do tempo), torcem-se, giram ou colidem umas com as outras. Desde que o sistema obedeça o regime clássico, as propriedades macroscópicas fornecidas pelo método de DM têm suas estimativas através do uso da mecânica estatística, que permite, a partir das propri-

idades microscópicas, a obtenção de diversas grandezas termodinâmicas como, por exemplo, volume, pressão, temperatura e calor específico [11].

Dessa forma, a dinâmica molecular consiste em resolver, numericamente, as equações clássicas de movimento para: uma coleção de átomos/partículas individuais em modelos de sólidos, líquidos e gases [10, 11]; suspensões coloidais [12]; o estudo de difusão de um gás molecular [13, 14]; o movimento de planetas ao longo de suas órbitas [15, 14]; na física da matéria condensada [16, 14] e em outras áreas como: em sistemas biológicas com simulações conformacionais de proteínas [17, 14]; modelagem do comportamento coletivo de pedestres [18, 14]; na implementação de algoritmos paralelizados [19] para ganho de desempenho nos cálculos, já que o método de DM necessita de um grande custo computacional devido sua implementação em computadores tradicionais, com uma unidade de memória central (CPU - *central memory unit*) e na implementação híbrida de CPU-GPU [20], cuja *graphics processing unit* (GPU) é uma tecnologia da computação que foi projetada com o objetivo de melhorar os videogames, criando e exibindo rapidamente imagens em um *buffer* de quadros, como telas. Essa implementação híbrida, combinada com a computação paralela, é uma nova tecnologia para executar uma ampla gama de cálculos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Assim como a mecânica quântica foi construída sobre os pilares sólidos da mecânica analítica e da física estatística, as simulações em Dinâmica Molecular aproveitam-se dessas ferramentas que são muito bem construídas para o estudante de física durante sua formação. Assim, torna-se necessário o estudo de alguns conceitos fundamentais presentes na mecânica Newtoniana, na mecânica Hamiltoniano e na Física Estatística que serão apresentados a seguir.

2.1 Mecânica Newtoniana

Com a mecânica, busca-se uma descrição da dinâmica de um corpo ou um sistema de partículas. Assim, a partir de um conjunto de leis físicas, que descrevem matematicamente o movimento de uma partícula ou de agregados, determinam-se conceitos fundamentais como, por exemplo, distância e tempo que, combinados, produzem definições para velocidade e aceleração de uma partícula e até mesmo um conceito do que seria massa, passando a ser discutido a partir da leis de Newton.

2.1.1 Leis de Newton

De [21], pode-se obter um enunciado das leis de Newton dado por:

- **Primeira Lei:** *Um corpo permanece em repouso ou em movimento uniforme, exceto sob a atuação de uma força.*

Uma vez que as leis físicas devem ser independentes de translações do sistema, temos um conjunto de referenciais equivalentes, os quais chamamos de inerciais, com velocidades constantes em relação um ao outro e para os quais os fenômenos físicos são observados de maneira idêntica.

Ou seja, dado um referencial inercial que, por sua vez, pode ser entendido como um referencial no qual um observador em K , que presencia um fenômeno em outro referencial K' , encontra-se em velocidade constante entre o seu referencial K e o de K' ; tem-se a seguinte relação:

$$\vec{F} \equiv \frac{d\vec{p}}{dt}, \quad (2.1)$$

onde $\vec{p} = m\vec{v}$ é o momento linear de uma partícula. Para $\vec{F} = 0$,

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = 0 \rightarrow \vec{v} = \text{constante} \quad (2.2)$$

- **Segunda Lei:** *Um corpo em um referencial inercial, sob a atuação de uma força, se move de tal forma que a taxa temporal de variação da quantidade de movimento se iguala à força.*

Dessa forma, a equação que descreve o movimento de uma partícula, que é dada pela equação 2.1, pode ser reescrita como

$$\vec{F} = m\vec{a} = m\frac{d^2\vec{r}}{dt^2}, \quad (2.3)$$

onde \vec{a} é a aceleração de uma partícula de massa m , devido à uma força resultante \vec{F} que atua sobre esta e \vec{r} é o seu vetor posição, o qual descreve quantitativamente o movimento da partícula em qualquer instante de tempo t e que, em coordenadas cartesianas, dá-se por:

$$\vec{r}(t) = (x(t), y(t), z(t)). \quad (2.4)$$

- **Terceira Lei:** *Se dois corpos exercem forças entre si, essas forças serão iguais em magnitude e direção oposta.*

Assim, se \vec{F}_{ij} é a força sobre a partícula i exercida pela partícula j , tem-se

$$\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji}. \quad (2.5)$$

Portanto, a equação que descreve o movimento da i -ésima partícula de um sistema com N partículas é, devido à segunda lei, dada por [3]

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \vec{F}_{ij} + \vec{F}_i^{ext}, \quad (2.6)$$

onde \vec{p}_i é a quantidade de movimento linear da i -ésima partícula, o somatório é feito para $j \neq i$ evitando-se que se some a força da partícula sobre ela mesma e \vec{F}_i^{ext} é a força externa atuando sobre ela.

2.1.2 Teorema da Conservação do Momento Linear

Devido a ação e a reação, que são iguais em módulo, pela terceira lei, equação 2.5, tem-se que

$$\sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N \vec{F}_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ j \neq i}}^N (\vec{F}_{ij} + \vec{F}_{ji}) = 0. \quad (2.7)$$

Logo, a equação 2.6 torna-se

$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = \vec{F}_i^{ext}. \quad (2.8)$$

Reescrevendo em termos do centro de massa, dado por

$$\vec{R} \equiv \frac{\sum_i m_i \vec{r}_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i m_i \vec{r}_i}{M}, \quad (2.9)$$

a equação 2.8 tornar-se-á

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{F}^{ext}. \quad (2.10)$$

Da relação acima, conclui-se que o momento linear de um sistema de partículas \vec{P} , depende, exclusivamente, das forças externas que atuam sobre este e, se a força externa total for nula $\vec{F}^{ext} = 0$, o momento linear total se conserva.

2.1.3 Energia

Considerando que a força \vec{F} exerça um trabalho W para que um sistema de partículas seja levado de uma configuração inicial A a uma outra configuração qualquer B , através de um deslocamento $d\vec{r}$, tem-se

$$W_{AB} = \sum_i \int_A^B \vec{F}_i \cdot d\vec{r}_i. \quad (2.11)$$

Da relação 2.3 em 2.11 e de $d\vec{v} = d\vec{r}dt$, vem que

$$W_{AB} = \sum_i \int_A^B \left[m_i \frac{d\vec{v}}{dt} \right] \cdot d\vec{v}dt = \sum_i \int_A^B d\left(\frac{1}{2} m_i v_i^2 \right), \quad (2.12)$$

onde $v^2 \equiv \vec{v} \cdot \vec{v}$ e $\frac{dv^2}{dt} = 2 \frac{d\vec{v}}{dt} \cdot \vec{v}$. Daí,

$$W_{AB} = K_A - K_B, \quad (2.13)$$

em que $K \equiv \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2$ é a energia cinética total da partículas do sistema e o trabalho será dado pela variação da energia cinética.

Partindo do pressuposto de que trata-se de um sistema conservativo, a força \vec{F} pode assumir a seguinte forma:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}U, \quad (2.14)$$

onde $\vec{\nabla} \equiv \hat{i} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{j} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{k} \frac{\partial}{\partial z}$ é o operador nabla e U a energia potencial total das partículas.

Substituindo a equação 2.14 em 2.11, obtemos

$$W_{AB} = - \sum_i \int_A^B \vec{\nabla} U \cdot d\vec{r}_i = - \int_A^B U = -U_A + U_B. \quad (2.15)$$

Igualando a equação 2.13 com a equação 2.15 tem-se que

$$K_A + U_A = K_B + U_B. \quad (2.16)$$

Então, pode-se definir a energia total de um sistema de partículas como a soma da energia cinética T com a potencial U ,

$$E = K + U, \quad (2.17)$$

que, por sua vez, será conservada se, e somente se, não houver forças dissipativas.

2.2 Formalismo Hamiltoniano

Para um sistema físico que é descrito por um sistema de N coordenadas generalizadas, as equações de movimento de Euler-Lagrange [21],

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (2.18)$$

e a quantidade $\mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i, t)$ é chamada de lagrangiana e as equações de movimento serão constituídas por um sistema de N equações com derivadas de segunda ordem, com N funções $q_i(t)$ desconhecidas. No entanto, pode-se trocar esse sistema por um com $2N$ equações de primeira ordem e $2N$ funções $q_i(t)$ e $p_i(t)$ desconhecidas.

Como a energia potencial de um sistema não tem dependência com a velocidade, tem-se que as componentes das quantidades de movimento generalizadas serão dadas por:

$$p_i \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}, \quad (2.19)$$

em que p_i também pode ser chamado de momento conjugado das coordenadas generalizadas q_i [3].

Substituindo em 2.18, as equações de movimento de Lagrange serão expressas por

$$\dot{p}_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i}. \quad (2.20)$$

Em vez de definir o estado do sistema, em um dado momento t , pelas N coordenadas $q_i(t)$ e as N velocidades \dot{q}_i , ter-se-á, a partir de então, sua caracterização pelas $2N$ variáveis $q_i(t), p_i(t); \quad i = 1, 2, \dots, N$.

O Hamiltoniano clássico do sistema será definido como [21]:

$$H(q_i, p_i, t) = \sum_{i=1}^N p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i, t), \quad (2.21)$$

onde elimina-se a dependência explícita de \dot{q}_i e escreve-se o Hamiltoniano como dependência das coordenadas generalizadas e dos momentos conjugados $H = H(q_i, p_i, t)$.

A diferencial total da função H é dada por:

$$dH = \sum_i \frac{\partial H}{\partial q_i} dq_i + \sum_i \frac{\partial H}{\partial p_i} dp_i + \frac{\partial H}{\partial t} dt. \quad (2.22)$$

Usando 2.19 e 2.22, tem-se

$$\begin{aligned} dH &= \sum_i [p_i d\dot{q}_i + \dot{q}_i dp_i] - \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} dq_i - \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} dt \\ &= \sum_i \dot{q}_i dp_i - \sum_i \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} dq_i - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} dt. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Igualando 2.22 e 2.23, vem que

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i}, \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i, \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t}. \quad (2.26)$$

Da equação 2.20 igualada à equação 2.24, torna-se possível reescrever 2.18 como

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i}. \quad (2.27)$$

Por fim, reagrupando 2.24 e 2.27, obtêm-se as equações de movimento de Hamilton-Jacobi [22]

$$\begin{aligned} \frac{dq_i}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p_i}, \\ \frac{dp_i}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Como dito, tornou-se um sistema de 2N equações diferenciais de primeira ordem para 2N funções desconhecidas, $q_i(t)$ e $p_i(t)$.

Para um sistema de N partículas ao qual estão sujeitas a um potencial $V(\vec{r}_i)$, de

acordo com 2.21:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \dot{\vec{r}}_i - \mathcal{L} \\ &= \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \cdot \dot{\vec{r}}_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\dot{\vec{r}}_i)^2 + V(\vec{r}_i). \end{aligned} \quad (2.29)$$

Escrevendo em termos das variáveis \vec{r}_i e \vec{p}_i e lembrando que $\vec{p}_i = m_i \dot{\vec{r}}_i$, tem-se

$$H(\vec{r}_i, \vec{p}_i) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{r}_i). \quad (2.30)$$

Note que, este Hamiltoniano é igual à energia total de um sistema [22]. As equações de movimento canônicas são:

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{r}_i}{dt} &= \frac{\vec{p}_i}{m_i}, \\ \frac{d\vec{p}_i}{dt} &= -\nabla_i V, \end{aligned} \quad (2.31)$$

que, por sua vez, são equivalentes às equações de Newton, 2.1.

2.2.1 Uma Partícula em um Potencial Central

Considera-se um sistema composto com uma única partícula de massa m cuja energia potencial $V(r)$ depende apenas da distância até a origem do sistema de coordenadas (um potencial radial). Em coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) , as componentes das velocidades da partícula são:

$$\begin{aligned} v_r &= \dot{r}, \\ v_\theta &= r\dot{\theta}, \\ v_\phi &= r \operatorname{sen}\theta \dot{\phi}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Então, a Lagrangiana, $\mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i, t) = T - U$, para esse problema será dada por:

$$\mathcal{L}(r, \theta, \phi; \dot{r}, \dot{\theta}, \dot{\phi}) = \frac{1}{2} m [\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \operatorname{sen}^2 \theta \dot{\phi}^2] - V(r). \quad (2.33)$$

O momento conjugado para as três variáveis r, θ, ϕ , é dado por:

$$p_r = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}} = m\dot{r}, \quad (2.34)$$

$$p_\theta = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\theta}} = mr^2\dot{\theta}, \quad (2.35)$$

$$p_\phi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\phi}} = mr^2 \text{sen}^2\theta \dot{\phi}. \quad (2.36)$$

A partir de 2.21 obtém-se o Hamiltoniano da partícula,

$$H(r, \theta, \phi; p_r, p_\theta, p_\phi) = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{1}{2mr^2} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\text{sen}^2\theta} \right) + V(r), \quad (2.37)$$

e as equações canônicas para o sistema são dadas por

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_r} = \frac{p_r}{m}, \quad (2.38)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_\theta} = \frac{p_\theta}{mr^2}, \quad (2.39)$$

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_\phi} = \frac{p_\phi}{mr^2 \text{sen}^2\theta}, \quad (2.40)$$

$$\frac{dp_r}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial r} = \frac{1}{mr^3} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\text{sen}^2\theta} \right) - \frac{\partial V}{\partial r}, \quad (2.41)$$

$$\frac{dp_\theta}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \theta} = \frac{p_\phi^2 \cos\theta}{mr^2 \text{sen}^3\theta}, \quad (2.42)$$

$$\frac{dp_\phi}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \phi} = 0, \quad (2.43)$$

onde as três primeiras equações já são dadas por 2.34 e as três últimas são as equações de movimento. Assim, considera-se o momento angular de uma partícula com respeito à origem

$$\vec{L} = \vec{r} \times m\vec{v}, \quad (2.44)$$

cujas componentes são calculadas a partir de 2.32,

$$\begin{aligned} L_r &= 0, \\ L_\theta &= -mrv_\phi = -mr^2 \text{sen}^2\theta \dot{\phi} = -\frac{p_\phi}{\text{sen}\theta}, \\ L_\phi &= mrv_\theta = mr^2\dot{\theta} = p_\theta. \end{aligned} \quad (2.45)$$

Então,

$$L^2 = p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\text{sen}^2\theta}. \quad (2.46)$$

Para o caso de força central, $\frac{d\vec{L}}{dt} = 0$, o que implicará em \vec{L} constante. De 2.37

e 2.46, é possível verificar que o Hamiltoniano H depende do momento angular e de suas variáveis, assim:

$$H(r, \theta, \phi; p_r, p_\theta, p_\phi) = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{1}{2m} L^2(\theta, p_\theta, p_\phi) + V(r). \quad (2.47)$$

Então, assumindo que o momento angular inicial da partícula é L_0 , desde que o momento angular permaneça constante, o Hamiltoniano dado em 2.47 e pela equação 2.38 será o mesmo que o de uma partícula de massa m em um problema unidimensional sujeita ao potencial efetivo dado por:

$$V_{efetivo}(r) = V(r) + \frac{L_0^2}{2mr^2}. \quad (2.48)$$

3 DINÂMICA MOLECULAR

A essência do método de DM consiste em resolver a equação de movimento de Newton, 2.3, para um conjunto fictício de átomos, cujas coordenadas e velocidades são definidas por um cálculo computacional a partir de um potencial de interação e um campo de força, ao qual define-se como cada par de partículas que interagem entre si. Ou seja, as equações de movimento fornecem as posições e as velocidades dos átomos usando um método de integração (algoritmo), que gera novas trajetórias e momentos em um intervalo de tempo longo o suficiente para que se tenha uma boa precisão [23].

O método em si, foi inventado por Alder e Wainwright, em 1957, [9]. Buscava-se resolver, simultaneamente, as equações clássicas de movimento para a interação de centenas de partículas do tipo *Hard Spheres*¹ e realizar o cálculo de propriedades termodinâmicas, no equilíbrio. Além de determinar as equações de estado, cujos resultados diferiam-se dos encontrados anteriormente pelo método de Monte Carlo² que, por sua vez, não pode ser usado para se obter uma configuração completa e direta para um conjunto realista de muitas partículas.

Em um programa de DM, deve-se seguir algumas etapas que são bem definidas em [10], sendo importante mencionar que tais etapas dependem do projeto ao qual se trabalha. Aqui, emprega-se a sua utilização típica, no estudo de sistemas de partículas interagentes com potenciais de interações encontrados em diversas literaturas, onde têm-se:

◇ **Inicialização:** Onde serão criadas as condições iniciais do sistema, podendo ser pré-determinadas por um potencial de interação ou por simples escolha do programador:

- Escolhe-se o número inicial de partículas, comprimento da caixa de simulação e a densidade ou o volume do sistema;
- Define-se as posições pontuais que serão as coordenadas de cada partícula ($r_i(0)$, $i = 1, 2, \dots, N$). Estas podem ser organizadas em: rede quadrada, posições aleatórias, rede CFC, entre outros. Toma-se sempre o cuidado para que uma esfera não sobreponha outra na inicialização, pois causará uma divergência no cálculo da força e o programa terá problemas técnicos;
- Define-se a direção e a magnitude da velocidade de cada partícula, a partir de uma distribuição uniforme, de $[-1, 1]$, podendo seguir a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann [23] ou geradas aleatoriamente, desde que o reescalonamento conserve o mo-

¹O potencial $V(r) = \infty$, se $r \leq \sigma$ e $V(r) = 0$, se $r \geq \sigma$, onde σ é o diâmetro da esfera.

²Nome proposto por Metropolis [8], durante os esforços americanos de desenvolver a bomba atômica a partir da implementação de computadores para solução de problemas da mecânica estatística [24].

mento linear total;

- Define-se o caráter geométrico das partículas, podendo ser tipicamente esféricas (provenientes do potencial de interação envolvido no sistema) ou com formas geométricas exóticas, como as confeccionadas em partículas *patchy* [25] ou partículas circulares, triangulares, entre outras.
- Escolhe-se um potencial de interação, podendo ser *Softcore* ou *Hardcore*), com termos atrativos e repulsivos devido à carga ou a um campo externo. Essa etapa é definida pelos objetivos do projeto. Há diversas formas matemáticas para se caracterizar os potenciais de interação entre as partículas do sistema, conduzindo-os a uma variedade de estruturas que dependerão dos parâmetros empregados no sistema desejado.

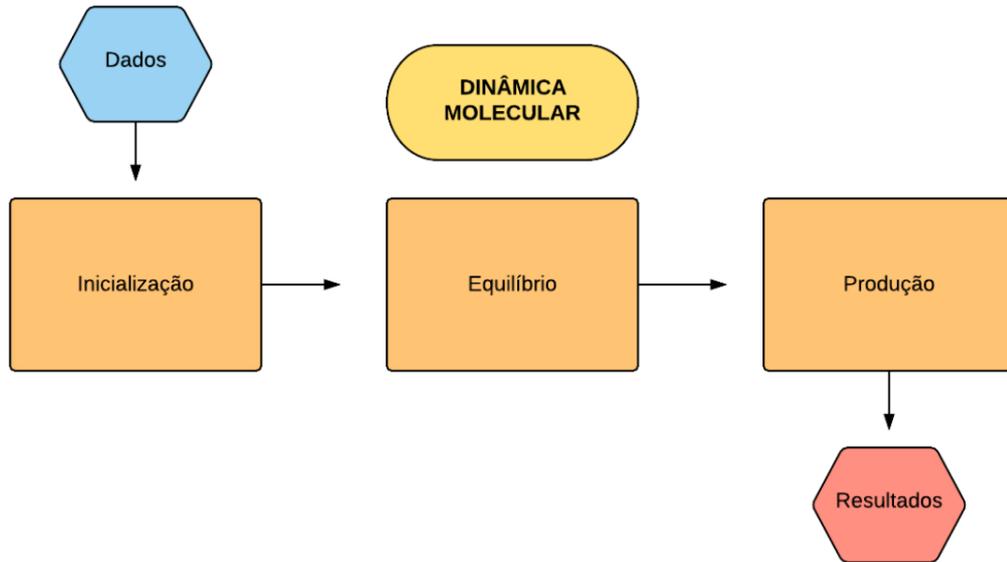
◊ **Equilíbrio:** Busca-se um tempo de simulação adequado para que a configuração de equilíbrio seja alcançada (por exemplo: energia total constante) e que esta não tenha mais nenhuma característica de sua configuração inicial. Assim, a partir do equilíbrio, pode-se calcular as propriedades desejadas. Para esse estágio de simulação, o programador deverá levar em consideração o tipo de potencial de interação, a temperatura do sistema, o número de partículas da simulação e, até mesmo, o passo de simulação Δt .

- Executa-se um *loop* de simulação, onde se atualiza as coordenadas e os momentos a partir da resolução da equação de movimento e monitora-se os parâmetros para se determinar o tempo de relaxação suficiente para chegar ao equilíbrio.

◊ **Produção:** Após o equilíbrio, torna-se necessário a medição de propriedades para caracterizar a configuração em que o sistema tenha evoluído. Assim, faz-se o cálculo de propriedades termodinâmicas e estruturais do arranjo estável do sistema de partículas.

A estratégia apresentada na Figura 1 envolve a maioria dos problemas clássicos usando DM para solução de partículas interagentes que, por sua vez, separa-se em três partes distintas, como discutido acima, cuja hierarquia é tida da seguinte forma: tem-se a inicialização do sistema; tem-se uma evolução temporal até que se atinja o equilíbrio e, por último, a fase de produção, onde se calcula as propriedades de interesse. Logo, o projeto e o algoritmo de integração, do movimento das partículas, ao serem escolhidos, definirão as propriedades relevantes para todas as etapas citadas acima, cujos detalhes serão apresentados nas seções seguintes.

Figura 1 – Fluxograma das etapas de um programa em DM.



Fonte: [26].

3.1 Inicialização

3.1.1 Condições Iniciais

Uma simulação de dinâmica atômica (molecular) começa a partir de uma configuração inicial de átomos que serão dispostos em uma célula com um parâmetro de rede específico [27] pré definido pela teoria ou por uma determinada condição que o programador deseja examinar-lá. Assim, a condição inicial, para tal simulação, consiste em determinar todas as posições, $r_i(t = 0)$, e velocidades, $v_i(t = 0)$, no tempo inicial ($t = 0$).

Neste trabalho, as posições iniciais para cada partícula foram construídas de modo que se tivesse uma rede quadrada, onde o parâmetro de rede a é construído baseando-se na largura da caixa, L , e no número de átomos, N , e é dado por:

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

onde soma-se um para que tenhamos o próximo número inteiro ao se somar com a raiz quadrada pois, para modelar um sistema realista, é importante escolher a configuração inicial com algum cuidado já que a maioria dos potenciais aumentam muito rapidamente à medida que a distância de interação r vai para zero, devido ao efeito de *core*. Sendo assim, é importante não colocar os átomos muito próximos um do outro. Por isso, frequentemente, coloca-se os átomos regularmente espaçados, em uma rede, e com velocidades iniciais aleatórias.

Na inicialização, estão presentes dois conceitos: *densidade* e *fator de ocupação*. Para uma caixa de simulação cúbica contendo N átomos, a densidade será:

$$\rho = \frac{N}{L^3}. \quad (3.2)$$

O fator de empacotamento relaciona-se com o número de esferas duras que são dispostas em um sistema de volume fixo, onde a fração máxima é dada quando as esferas estão dispostas em um empacotamento do tipo hexagonal compacto [27] e, por definição, tem-se

$$\eta = \frac{\text{Volume ocupado pelas esferas}}{\text{Volume da caixa de simulação}}. \quad (3.3)$$

Para um átomo de diâmetro σ , em três dimensões, tem-se

$$\eta = \frac{\frac{4\pi}{3}N\left(\frac{\sigma}{2}\right)^3}{L^3} = \frac{N\pi\sigma^3}{6L^3} = \frac{\rho\pi\sigma^3}{6}. \quad (3.4)$$

As velocidades iniciais são geradas aleatoriamente a partir de uma distribuição uniforme, em um intervalo $[-1, 1]$. São imediatamente transladadas por um fator de escala, que será comentado na seção 3.2.4, e reescaladas pela velocidade do centro de massa, para que o momento linear total do sistema torne-se nulo, pois

$$v_x^{nova}(i) = v_x^{antiga}(i) - \frac{1}{N} \sum_i^N v_x^{antiga}(i), \quad (3.5)$$

seguindo processo similar para as componentes y e z.

3.1.2 Condições Periódicas de Contorno

Para que os resultados da simulação aproximem-se das propriedades de um sistema de tamanho macroscópico e evitem-se erros sistemáticos devido ao tamanho pequeno do sistema de simulação, extrapola-se a simulação para um limite termodinâmico aceitável,

$$\lim_{\substack{N \rightarrow \text{grande} \\ V \rightarrow \text{grande}}} \text{simulação}(N, V \text{ fixos}) \approx \text{resultados macroscópicos}. \quad (3.6)$$

No entanto, há um acréscimo significativo no tempo de simulação, tornando-o inviável. Assim, uma técnica que soluciona esse problema é a chamada condição periódica de contorno (CPC) que, além de solucionar o número pequeno de partículas em uma simulação, também remove-se os efeitos de borda da caixa de simulação, aproximando de um sistema termodinâmico.

A técnica consiste em se manter a densidade da amostra fixa pois, ao sair da caixa de simulação original, a partícula é “criada” no lado oposto mantendo sua velocidade e características [28]. Para que isso ocorra, toma-se a célula de simulação, de comprimento L, no

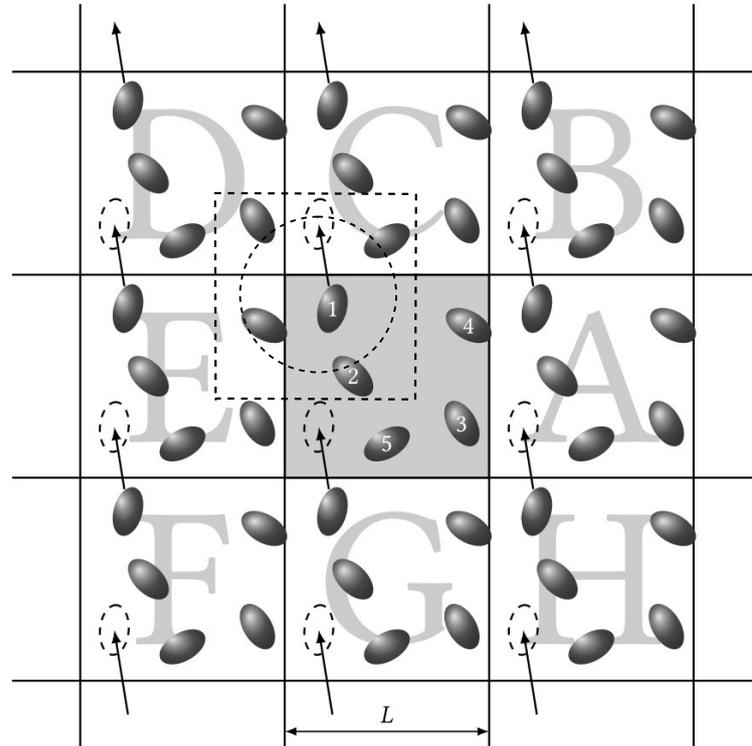
intervalo $[-\frac{L}{2}, -\frac{L}{2}]$ (centrado na origem) e translada-se a partícula que sai em uma borda da caixa por um fator de $\pm L$. Deste modo,

$$\text{se } y_i \geq \frac{L}{2} \rightarrow y_i^{\text{nov}} = y_i^{\text{antigo}} - L, \quad (3.7)$$

$$\text{se } y_i \leq -\frac{L}{2} \rightarrow y_i^{\text{nov}} = y_i^{\text{antigo}} + L, \quad (3.8)$$

onde a equação 3.7 representa a componente y da partícula que saiu à direita da célula de simulação, sendo recriada à esquerda da célula e a equação 3.8 representa o processo oposto. Sendo equivalente para as outras componentes x e z .

Figura 2 – Representação da Condição Periódica de Contorno para um sistema em duas Dimensões e Convenção de Mínima Imagem.



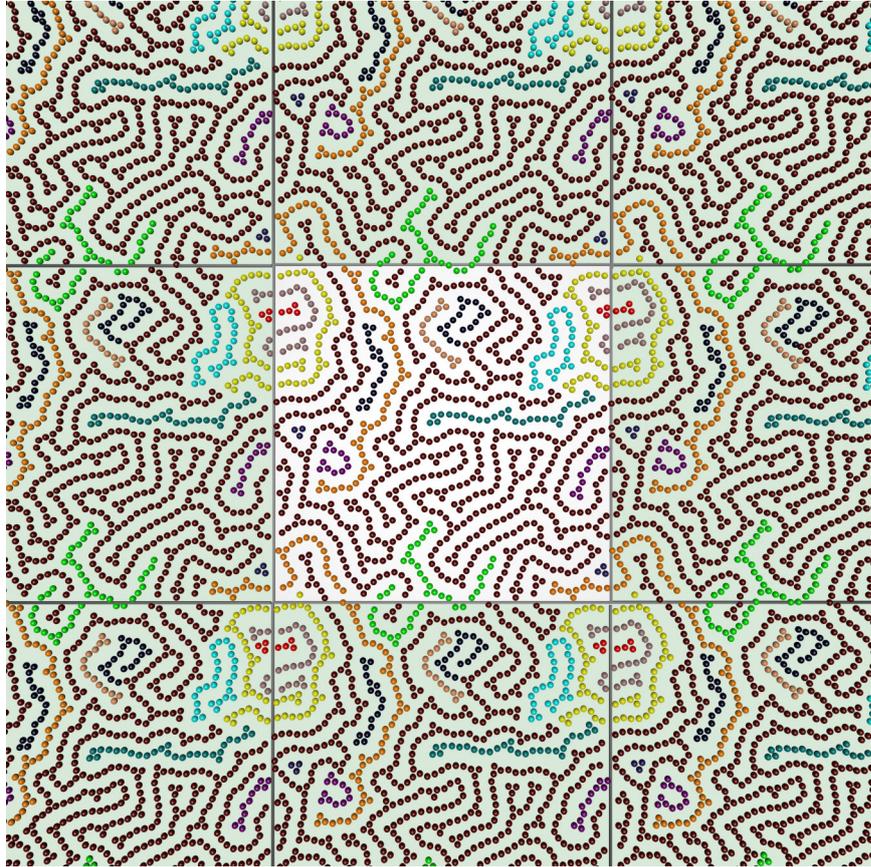
Fonte: Modificada pelo autor, baseado em [29].

Como mostrado na figura 2, com a criação de réplicas da simulação original, contendo partículas fictícias, é possível remover os efeitos de borda da caixa e ter-se um sistema infinito. O uso da convenção de mínima imagem é devido a alguns potenciais serem de curto alcance, sendo possível definir-se um raio de corte de interação r_c tendo em vista que a partir desse valor a contribuição do potencial se torna desprezível.

Desta forma, tem-se o equivalente a um sistema em que há nove caixas de simulação

cercando a principal, como mostrada na Figura 3.

Figura 3 – Representação da Condição Periódica de Contorno para uma simulação de Dinâmica Molecular em duas dimensões a partir de um potencial competitivo entre atração e repulsão elétrica. As cores são pra representar tamanhos diferentes de agregados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2 Equilíbrio

Por ser um método numérico, as simulações em DM têm como objetivo resolver as equações de movimento partindo do pressuposto que as variáveis de integração possam ser escritas em intervalos discretos de tempo [28]. Assim, para uma função genérica $f(r(t), t)$, expandindo-a em serie de Taylor em torno de Δt , tem-se

$$f[r(t + \Delta t), t + \Delta t] \approx f(r(t), t) + \frac{f'(r(t), t)\Delta t}{1!} + \frac{f''(r(t), t)\Delta t^2}{2!} + \mathcal{O}(\Delta t^3). \quad (3.9)$$

Considerando até a primeira ordem da expansão

$$f[r(t + \Delta t), t + \Delta t] = f(r(t), t) + f'(r(t), t)\Delta t. \quad (3.10)$$

Considerando-se que os intervalos são regulares e crescentes, tem-se $t_{n+1} = t_n + 1 \times \Delta t$,

$$f'_n = \frac{f(r_{n+1}, t_{n+1}) - f_n}{\Delta t}, \quad (3.11)$$

que é chamado de **Método de Euler**.

No entanto, trata-se de um método que soluciona apenas equações ordinárias de primeira ordem e as equações diferenciais do formalismo newtoniano, 2.3, são de segunda ordem. Para resolvê-las, pode-se utilizar as técnicas que serão apresentadas asseguir.

3.2.1 Algoritmo de Verlet

O método mais simples de diferenças finitas que tem sido amplamente utilizado em dinâmica foi usado pela primeira vez por Verlet [30] e conhecido na literatura como o método de Verlet. O algoritmo é uma combinação de duas expansões em série de Taylor, sendo que a primeira consistem em uma expansão para a posição em um tempo ascendente, $t + \Delta t$:

$$r(t + \Delta t) \approx r(t) + \frac{dr(t)}{dt} \frac{\Delta t}{1!} + \frac{d^2r(t)}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2!} + \frac{d^3r(t)}{dt^3} \frac{\Delta t^3}{3!} + \mathcal{O}(\Delta t^4), \quad (3.12)$$

e outra na forma descendente, com $t - \Delta t$:

$$r(t - \Delta t) \approx r(t) - \frac{dr(t)}{dt} \frac{\Delta t}{1!} + \frac{d^2r(t)}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2!} - \frac{d^3r(t)}{dt^3} \frac{\Delta t^3}{3!} + \mathcal{O}(\Delta t^4). \quad (3.13)$$

Somando-se os termos das expansões acima, tem-se

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{d^2r(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4), \quad (3.14)$$

que é conhecido como o algoritmo de Verlet para posição [10] e o termo correspondente à aceleração ($\frac{d^2r(t)}{dt^2}$) é obtido a partir das interações de pares ou da segunda lei de Newton 2.3.

Para se estimar a velocidade, há a possibilidade de se utilizar o método de Euler, equação 3.11, ou a partir da diferença de 3.12 por 3.13, até primeira ordem,

$$v(t) \equiv \frac{dr(t)}{dt} \approx \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t}, \quad (3.15)$$

que passa a ser um método das diferenças centrais, onde se perde o primeiro valor e o último.

Desta forma, o método oferece simplicidade e uma boa estabilidade para um tempo de simulação suficientemente grande, mas necessita de um tratamento especial para se obter os valores de $r(t - \Delta t)$ e $v(t - \Delta t)$, na inicialização; além de relacionar-se apenas posição e aceleração, em 3.14, o que não é indicado quando se trabalha com temperatura constante, devido a sua necessidade de correção na velocidade e a dependência direta da posição para com

essa correção.

3.2.2 Algoritmo Velocity-Verlet

Um algoritmo para integração, em DM, necessita garantir a conservação da energia. Desta forma, uma técnica que soluciona a problema do reescalonamento das velocidades, no método Verlet, e que, por sua vez, garante a conservação da energia é o método Velocity-Verlet [10], também conhecido como *leapfrog* [23].

Reescrevendo a equação 3.12 ao se considerar que $v(t) = \frac{dr(t)}{dt}$ e que $a(t) = \frac{d^2r(t)}{dt^2}$,

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{a(t)}{2}\Delta t^2. \quad (3.16)$$

A posição da partícula dependerá diretamente da sua velocidade, a qual será determinada a seguir. Tomando uma expansão em série de Taylor para $v(t + \Delta t)$, até segunda ordem, tem-se

$$v(t + \Delta t) = v(t) + a(t)\Delta t + \frac{da(t)}{dt} \frac{\Delta t^2}{2}. \quad (3.17)$$

Da equação 3.11 obtém-se

$$\frac{da(t)}{dt} = \frac{a(t + \Delta t) - a(t)}{\Delta t}. \quad (3.18)$$

Substituindo 3.18 em 3.17, tem-se

$$\begin{aligned} v(t + \Delta t) &= v(t) + a(t)\Delta t + \left[\frac{a(t + \Delta t) - a(t)}{\Delta t} \right] \frac{\Delta t^2}{2}, \\ v(t + \Delta t) &= v(t) + [a(t + \Delta t) + a(t)] \frac{\Delta t}{2}. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Em resumo, as equações do método Velocity-Verlet, na forma discreta, são:

$$x_{i+1} = x_i + v_i\Delta t + a_i \frac{\Delta t^2}{2}, \quad (3.20)$$

$$v_{i+1} = v_i + [a_{i+1} + a_i] \frac{\Delta t}{2}. \quad (3.21)$$

A implementação deste método consiste em duas etapas, onde, na primeira, tem-se a inicialização e cálculo da forças internas e externas do sistema e integra-se para se descobrir $r(t)$ em função de $\frac{F(t)}{m}$ e $v(t)$ atualizando as novas posições. O segundo passo consiste em calcular a força a partir das novas posições $F(t + \Delta t)$ e determinar as novas velocidades das partículas.

3.2.3 Dinâmica Molecular no *ensemble* N,V,E

Para um sistema isolado termodinamicamente, uma unidade conservada é a energia total E , que é a energia cinética combinada com a energia potencial das moléculas. Assim, para um sistema com número fixo de partículas N e volume constante, a energia total do sistema será dado pelo Hamiltoniano

$$H(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 + U(\vec{r}^N) = E. \quad (3.22)$$

Considerando partículas com simetria esférica (átomos), para um conjunto de N átomos sob um potencial intermolecular representado por $U(\vec{r}^N)$, onde a notação \vec{r}^N representa o conjunto de vetores que localiza o centro de massa do átomos, $\vec{r}^N = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ e define a configuração do sistema. É comum a utilização de uma energia potencial de interação de pares $u(r_{ij})$ de partículas isoladas,

$$U(r^N) = \sum_{i < j} \sum u(r_{ij}), \quad (3.23)$$

onde r_{ij} é a distância entre os átomos i e j . Desde que não haja uma força dissipativa atuando sobre o sistema, as forças internas se conserva e a força sobre a partícula i é dada por

$$\vec{F}_i(t) = m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = - \frac{\partial U(\vec{r}^N)}{\partial \vec{r}_i}, \quad (3.24)$$

pois em um sistema conservativo tem-se que $\vec{F} = -\vec{\nabla}U$.

No entanto, faz-se a utilização da CPC, para a representação de um sistema termodinâmico, mas será que é possível afetar a conservação da energia devido a descontinuidade translacional?

Para esferas duras, como não há dependência da energia potencial de interação entre os átomos, há apenas colisões, ou seja, há dependência apenas da energia cinética total do conjunto de partículas. Como a CPC não afeta o momento, não haverá distúrbios no cálculo da energia total que, por sua vez, se manterá constante no tempo. Todavia, no caso geral, um sistema realista possui um potencial de interação. Assim, para um partícula n , em um sistema como esse, a energia total será dada por

$$E_{atual} = \frac{m}{2} \sum_{i \neq n}^N v_i^2 + U_{total} + \frac{m}{2} v_{n,atual}^2 + U_{n,atual}, \quad (3.25)$$

onde U_{total} é a energia das $N - n$ partículas do sistema, $U_{total} = U - U_n$, com U_n sendo a

energia da partícula n ,

$$U_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{j \neq n} u(r_{nj} - \alpha L), \quad (3.26)$$

onde L é o comprimento da caixa de simulação e α é a caixa virtual devido à CPC.

Ao deixar a caixa primária, as condições de contorno, 3.7 e 3.8, são aplicadas e a nova energia total será

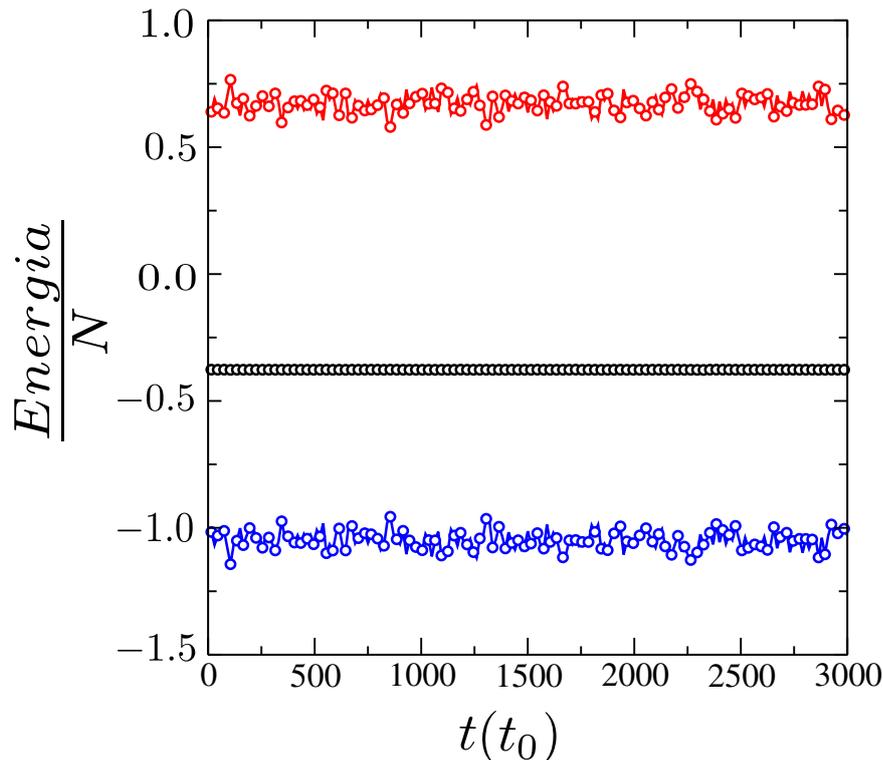
$$E_{futura} = \frac{m}{2} \sum_{i \neq n}^N v_i^2 + U_{total} + \frac{m}{2} v_{n,futura}^2 + U_{n,futura}. \quad (3.27)$$

Note que os dois primeiros termos de 3.27 não envolvem a partícula n e não são afetados. Mas, da sessão 3.1.2, sabe-se que cada imagem de n tem a mesma velocidade que a n real e a mesma energia potencial. Assim,

$$E_{atual} = E_{futura}. \quad (3.28)$$

Por isso, conclui-se que quando há partículas reais e virtuais, a energia total do sistema não é afetada pela CPC e, portanto, para uma simulação de DM, onde considera-se um potencial de interação, a energia total se conserva. Para um número fixo de partículas e volume constante, tem-se como resultado de simulação o gráfico 1.

Gráfico 1 – Comportamento da energia por partícula em função do tempo, onde a cor vermelha indica a energia cinética, a azul a energia potencial e a preta a energia total do sistema para um para um fluido de Lennard-Jones.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.4 Dinâmica Molecular no *ensemble* N,V,T

O *ensemble* microcanônico é composto por uma coleção de cópias de sistemas isolados de qualquer ambiente, onde cada sistema do *ensemble* é caracterizado por valores fixos do número de partículas N , volume V e energia total E . Além disso, como todos os membros do *ensemble* têm o mesmo Hamiltoniano $H(x)$, a distribuição do espaço de fase do sistema é uniforme sobre a hipersuperfície de energia constante $H(x) = E$ e zero fora desta [4]. Portanto, todo o *ensemble* pode ser gerado por um sistema dinâmico evoluindo de acordo com as equações de movimento de Hamilton, 2.28, e, para um tempo infinito, ele visitará todos os pontos na hipersuperfície de energia constante [5]. Sob esse pressuposto, um cálculo de dinâmica molecular pode ser usado para gerar uma distribuição microcanônica como a da seção 3.2.3.

No entanto, a principal desvantagem do *ensemble* microcanônico é que as condições de energia total constante não são aquelas em que os experimentos são realizados. É, portanto, importante desenvolver *ensembles* que tenham diferentes conjuntos de controle sobre outras variáveis termodinâmicas, para refletir configurações experimentais mais comuns. O *ensemble* canônico é um exemplo. Suas variáveis termodinâmicas são: número de partícula N constante; volume V constante e temperatura T constante, que caracterizam um sistema em contato térmico com uma fonte infinita de calor [4].

Assim, controlar a temperatura e avaliar a qualidade das trajetórias geradas são questões cruciais em qualquer simulação de dinâmica molecular. Como as velocidades devem obedecer à distribuição de Boltzmann, para que haja uma garantia de que a energia seja compartilhada igualmente ao longo de todos os graus de liberdade do sistema [5], somente um sorteio aleatório não satisfará essa condição. Por isso, torna-se necessário a implementação de correções impostas as velocidades das partículas que, por sua vez, ocorrerá através de um termostato.

Em 1980, Andersen [31] sugeriu que outros *ensemble*, além do microcanônico, poderiam ser gerados por DM, a fim de melhor simular as condições experimentais. A prescrição de Andersen foi bastante simples: durante a simulação, uma partícula é escolhida aleatoriamente e sua velocidade é extraída da distribuição apropriada de Maxwell-Boltzmann. Embora formalmente correto, o termostato de Andersen não se tornou popular. Supostamente, a baixa eficiência era a culpa, bem como o fato de que descontinuidades nas trajetórias foram introduzidas [32]. Outro tipo de dinâmica estocástica que leva a uma distribuição NVT é a dinâmica de Langevin. Tal dinâmica não é frequentemente usada porque não tem uma quantidade conservada associada, o passo de tempo de integração é difícil de controlar, e as trajetórias perdem seu significado físico a menos que o coeficiente de atrito seja pequeno [15, 32].

Para que um sistema atinja um dada temperatura, a partir de um acoplamento com

um banho térmico, multiplica-se as velocidades por um fator λ ,

$$\vec{v}'_i = \lambda \vec{v}_i. \quad (3.29)$$

Em particular, a relação entre a temperatura imposta T_B , para representar a temperatura do banho térmico, e a energia cinética por partícula é dada por

$$k_B T = m \{v_i^2\}, \quad (3.30)$$

onde m é a massa da partícula e v_i é a i -ésima componente da velocidade e λ é dado por

$$\lambda = \sqrt{\frac{T_B}{T}}. \quad (3.31)$$

Apesar de conduzir o sistema à temperatura desejada T_B , tal reescalonamento não estabelece um controle do grau de acoplamento com o banho térmico existente em situações físicas reais e, por isso, mostra-se muitas vezes inadequado. No entanto, para situações em que deseja-se analisar a situação de equilíbrio, com tempo de relaxação curto e pequenas flutuações é bem empregado.

Uma maneira alternativa é proposta por Berendsen [33] ao assumir um acoplamento fraco a um reservatório externo, onde as velocidades são escalonadas a cada passo de tempo de simulação, de modo que a taxa de mudança de temperatura é proporcional à diferença de temperatura

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} [T_B - T(t)], \quad (3.32)$$

onde τ é o parâmetro de acoplamento que determina o acoplamento entre o sistema e o banho térmico e o fator de escalonamento é dado por [34]

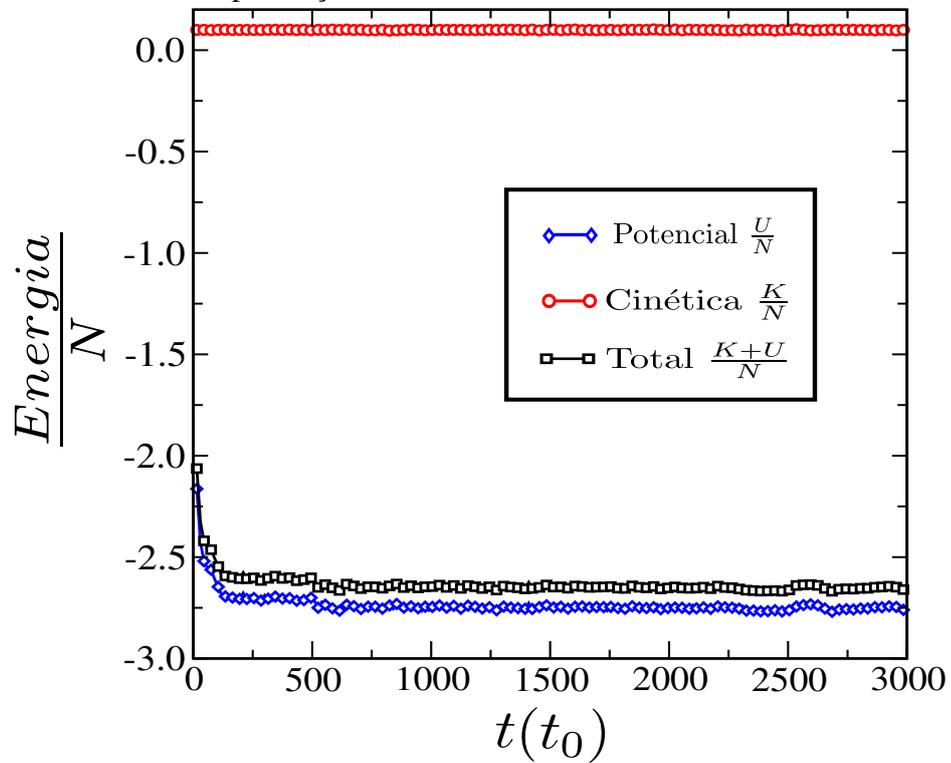
$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left[\frac{T_B}{T(t)} - 1 \right]}, \quad (3.33)$$

onde Δt representa o passo do tempo de integração. Quanto maior for τ , mais fraco é o acoplamento, levando mais tempo para atingir uma determinada temperatura T_B e quando $\tau = \Delta t$, o termostato passa a ser um simples reescalonamento de velocidades 3.31.

Como exemplo da aplicação de um termostato, tem-se o gráfico 2, para um fluido de Lennard-Jones (12-6)³ e temperatura do banho térmico em unidades de DM dado por $T^* = 0.1$, com energia cinética em vermelho, potencial em azul e total em preto.

³Será abordado na sessão seguinte

Gráfico 2 – Gráfico da energia total, energia cinética e energia potencial, por partícula, para um fluido de Lennard-Jones na presença de um termostato com $T^* = 0.1$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4 POTENCIAS DE INTERAÇÃO

Uma das características mais marcantes da auto-organização é formação de padrões espontâneos [6, 35]. As morfologias observadas, além de fascinantes, possuem um grande potencial para aplicações tecnológicas como, por exemplo: monocamadas, filmes magnéticos, monocamadas lipídicas, cristais líquidos, filmes poliméricos[36] e em suspensões coloidais [12].

As suspensões coloidais, por sua vez, são objetos em nano e microescala, em um fluido. Os coloides estão presentes em larga escala nas formulações químicas, farmacêuticas e alimentícias e tornam-se cada vez mais importantes em aplicações de alto nível, incluindo bio-sensores, nano-padronização e como veículo na administração de medicamentos.

Ao abordar a simulação de um sistema complicado, pode haver uma variedade de tipos atômicos a serem considerados e várias centenas de potenciais intra e intermoleculares diferentes para se adequar. Nesse contexto, uma forma funcional para a descrição das interações entre as partículas é a utilização de um potencial que descreva, de forma satisfatória, as características intra e intermoleculares através de um potencial de interação entre pares [29, 10] ou através de um campo de força (muito utilizado em mecânica molecular [15]) que, por sua vez, descreveram a energia potencial de uma coleção de átomos ao se ter a combinação de parâmetros que determinam a configuração do sistema (ligações, ângulos, torções e características de pares não ligados).

Assim, em um representação geral, tem-se

$$\begin{aligned}
 U = & \sum_{\text{ligações}} \frac{1}{2} k_r (r_{ij} - r_0)^2 + \sum_{\text{ângulos}} \frac{1}{2} k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 + \sum_{\text{torções}} \sum_n k_{\phi,n} \cos(n\phi_{ijkl} + \delta_n) \\
 & + \sum_i \sum_{j>i} \left[\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{A_{ij}}{r_{ij}^n} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^m} \right]. \quad (4.1)
 \end{aligned}$$

O primeiro termo na equação 4.1 é uma soma sobre todas as ligações, com um comprimento de ligação de equilíbrio r_0 e existirá um termo para cada par de átomos diretamente conectados. Em alguns campos de força, o potencial harmônico pode ser substituído por uma forma funcional mais realista, como o potencial Morse, ou as ligações podem ser fixadas em seus valores de equilíbrio [29]. O segundo termo é uma soma sobre todos os ângulos de ligação, para cada conjunto de três átomos conectados i, j, k . O terceiro termo é a soma de todas as torções envolvendo quatro átomos conectados i, j, k, l . Em princípio, esta é uma expansão em funções trigonométricas com valores diferentes de n (isto é, o número de mínimos em uma rotação de 2π em torno da ligação $j-k$). O quarto termo é uma soma sobre interações não relacionadas

(entre moléculas e dentro de moléculas). Em particular, descreve as interações eletrostáticas de repulsão e a competição entre forças atrativas $\left(-\frac{B_{ij}}{r_{ij}^\alpha}\right)$ de curto alcance decorrente de interações dipolares (que será discutido, na seção 4.2, uma motivação para $\alpha = 6$) e de caráter puramente isotrópico e repulsivo $\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{2\alpha}}$.

4.1 Interação entre Pares

O estado microscópico de um sistema pode ser especificado em termos das posições e movimentos de um conjunto consistente de partículas: os átomos e as moléculas, onde o Hamiltoniano H de um sistema de N partículas será escrito como uma soma de funções de energia cinética e potencial, para o conjunto de coordenadas \vec{q}_i e momento \vec{p}_i de cada átomo i . Assim, de forma condensada tem-se

$$H(q, p) = K(p) + U(q). \quad (4.2)$$

É comum que Hamiltoniano represente a energia interna total do sistema e tenha como energia cinética K sua representação usual (como a discutida no decorrer deste trabalho). No entanto, a energia potencial U contém informações interessantes sobre interações intermoleculares, pois, ao supor que U seja razoavelmente bem definida, é possível construir, a partir de H , uma equação de movimento (no formalismo hamiltoniano, lagrangiano ou newtoniano) que governa a evolução temporal do sistema e todas as suas propriedades mecânicas.

Considere o caso de um sistema contendo N átomos. A energia potencial pode ser dividida em termos que podem depender das coordenadas de átomos individuais, pares, trios, entre outros:

$$U = \sum_i u_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} u_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (4.3)$$

A notação $\sum_i \sum_{j>i}$ indica um somatório sobre todas os pares distintos i e j , sem que estes sejam contados duas vezes ($j > i$). O primeiro termo na equação 4.3, $u_1(\vec{r}_i)$, representa os efeitos de um campo externo ao sistema e os termos remanescentes representam os de interação entre as partículas, sendo o segundo termo, u_2 , o que representa a interação de pares, o mais importante.

Tem-se que o potencial de pares depende apenas da magnitude da separação entre as partículas, $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}| = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. Na maioria dos casos, a aproximação de pares fornece uma boa descrição das propriedades de fluidos, pois os efeitos médios de interação podem ser representados pela definição de um potencial de par "efetivo"[29]. Para fazer isso, a equação

4.3 torna-se

$$U \approx \sum_i u_i(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2^{eff}(r_{ij}). \quad (4.4)$$

Portanto, ao reescrever a equação 4.1, como base na equação 4.4 e [10], para uma representação geral de uma simulação de partículas isotrópicas, devido a um potencial de interação entre pares em um sistema com N átomos, tem-se a seguinte estrutura:

$$H = \sum_i \frac{mv_i^2}{2} + 4\epsilon \sum_i \sum_{j>i} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{2\alpha} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^\alpha \right] + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_i U^{ext}(\vec{r}_{ij}), \quad (4.5)$$

onde as constantes A e B são escritas em função do diâmetro dos átomos σ e a energia de coesão ϵ , dados por: $A = 4\epsilon\sigma^{2\alpha}$ e $B = 4\epsilon\sigma^\alpha$.

O fator quatro, que aparece na segunda equação, é proveniente do potencial de Mie [37]. Onde

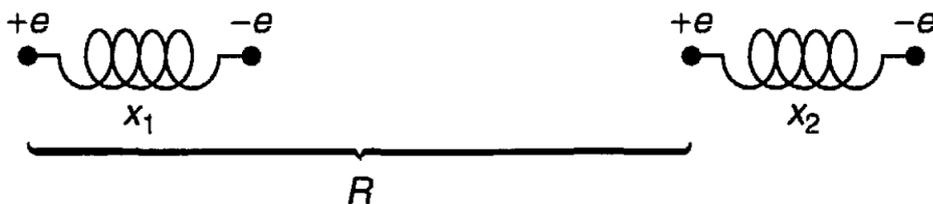
$$\Gamma = \left(\frac{n}{n-m} \right) \left(\frac{n}{m} \right)^{\frac{m}{n-m}}. \quad (4.6)$$

Quando tem-se $n = 2\alpha$ e $m = \alpha$, Γ torna-se igual à quatro e chega-se a um potencial muito utilizado em simulação de DM que é o de Lennard-Jones ($2\alpha - \alpha$) [38]. É possível achar uma valor pra α devido aos momentos de dipolos induzidos que surge nas forças de van der Waals, tópico discutido na sessão seguinte

4.2 Interação de Van der Waals

O que aconteceria se dois átomo neutros, a uma distância R, fossem polarizados devido a um campo elétrico externo? Pode-se pensar que haveria um momento de dipolo induzido em cada átomo que, por sua vez, geraria uma atração fraca, devido à polarização, mesmo não havendo força atuando entre eles. Para representar esse sistema, imagina-se cada átomo contendo um elétron (com massa m e carga $-e$) ligado ao núcleo (com carga e) por uma mola de constante elástica k [39].

Figura 4 – Dois átomos polarizáveis próximos.



Fonte: Griffiths, David J - Introduction to quantum mechanics. 2011. Pág.: 211.

Ao adotar-se que o núcleo está parado devido a sua massa ser muito maior que a massa do elétron, o Hamiltoniano para esse sistema será dado por

$$H^0 = \frac{1}{2m}p_1^2 + \frac{1}{2}kx_1^2 + \frac{1}{2m}p_2^2 + \frac{1}{2}kx_2^2, \quad (4.7)$$

e a interação Coulombiana entre os átomos será

$$H' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{R-x_1} - \frac{e^2}{R+x_2} + \frac{e^2}{R-x_1+x_2} \right), \quad (4.8)$$

onde o primeiro termo corresponde à interação núcleo-núcleo, o segundo é a interação entre o núcleo do átomo 2 e o elétron do átomo 1, o terceiro é a interação entre o núcleo do átomo 1 e o elétron do átomo 2 e o último termo é a interação entre os elétrons.

Supondo que $|x_1|$ e $|x_2|$ sejam menores do que R , tem-se que

$$\frac{1}{R-x} = \frac{1}{R} \left(1 - \frac{x}{R}\right)^{-1} = \frac{1}{R} \left[1 + \left(\frac{x}{R}\right) + \left(\frac{x}{R}\right)^2 + \dots\right]. \quad (4.9)$$

Então,

$$\begin{aligned} H' &\approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left\{ 1 - \left[1 + \left(\frac{x}{R}\right) + \left(\frac{x}{R}\right)^2\right] - \left[1 - \left(\frac{x}{R}\right) + \left(\frac{x}{R}\right)^2\right] + \right. \\ &\quad \left. + \left[1 + \left(\frac{x_1-x_2}{R}\right) + \left(\frac{x_1-x_2}{R}\right)^2\right] \right\} \\ &\approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left\{ -\frac{(x_1-x_2)}{R} + \frac{(x_1-x_2)}{R} - \frac{(x_1^2+x_2^2)}{R} + \frac{(x_1^2+x_2^2)}{R} - \frac{2x_1x_2}{R^2} \right\} \\ &\approx -\frac{e^2x_1x_2}{2\pi\epsilon_0 R^3}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

O Hamiltoniano total do sistema será

$$H = H^0 + H' = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2) + \frac{1}{2}k(x_1^2 + x_2^2) - \frac{e^2x_1x_2}{2\pi\epsilon_0 R^3}. \quad (4.11)$$

Fazendo $x_{\pm} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 \pm x_2)$ e $p_{\pm} \equiv \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 \pm p_2)$ ao substituir em 4.11 vem que

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m}(p_+^2 + p_-^2) + \frac{1}{2}k(x_+^2 + x_-^2) - \frac{1}{2} \frac{e^2(x_+^2 - x_-^2)}{2\pi\epsilon_0 R^3} \\ H &= \left\{ \frac{p_+^2}{2m} + \frac{1}{2} \left(k - \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 R^3} \right) x_+^2 \right\} + \left\{ \frac{p_-^2}{2m} + \frac{1}{2} \left(k + \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 R^3} \right) x_-^2 \right\}, \end{aligned} \quad (4.12)$$

ou seja, o Hamiltoniano total divide-se em dois Hamiltonianos do tipo oscilador harmônico.

Tomando $\omega_+ = \sqrt{\frac{k}{m} - \frac{e^2}{2m\pi\epsilon_0 R^3}}$ e $\omega_- = \sqrt{\frac{k}{m} + \frac{e^2}{2m\pi\epsilon_0 R^3}}$, a energia no estado fundamental ($n = 0$) para esse Hamiltoniano, devido à equação de Schrödinger, é

$$E = \frac{\hbar}{2}(\omega_+ + \omega_-). \quad (4.13)$$

Sem a interação Coulombiana, tem-se que $E_0 = \hbar\omega_0$, em que $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$. Supondo que $k \gg \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 R^3}$ a partir de uma expansão em Série de Taylor tem-se

$$\begin{aligned} \omega_{\pm} &= \sqrt{\frac{k}{m}} \left(1 \mp \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 R^3 k}\right)^{\frac{1}{2}} \equiv \omega_0 (1 \mp \epsilon)^{\frac{1}{2}} \\ \omega_{\pm} &\approx \omega_0 \left[1 \mp \frac{\epsilon}{2} - \frac{\epsilon^2}{8} + \dots\right] \\ \omega_{\pm} &\approx \omega_0 \left[1 \mp \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 R^3 m\omega_0^2}\right) - \frac{1}{8} \left(\frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 R^3 m\omega_0^2}\right)^2\right]. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Então, definindo $\Delta U \equiv E - E_0$, tem-se

$$\begin{aligned} \Delta U &= \frac{\hbar}{2}(\omega_+ + \omega_-) - \hbar\omega_0 \\ \Delta U &= \hbar\omega_0 - \frac{\hbar\omega_0}{8} \left(\frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 R^3 m\omega_0^2}\right)^2 - \hbar\omega_0 \\ \Delta U &= -\frac{\hbar}{2m^2\omega_0^3} \left(\frac{e^2}{2\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{R^6}. \end{aligned} \quad (4.15)$$

Logo, há um potencial de atração entre os átomos polarizáveis que é proporcional à sexta potência inversa. Isso é chamado de interação de van der Waals entre dois átomos neutros.

4.3 Unidades Adimensionais

Na busca de simplificar os parâmetros de uma simulação e poder ter-se uma escala de comparação com valores reais, o programador efetua um ajuste das equações que descrevem a energia do sistema, para grandezas adimensionais. Assim, a energia para uma partícula i , devido a 4.5, será

$$E_i = \frac{mv_i^2}{2} + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_i}{r_i}\right)^{2\alpha} - \left(\frac{\sigma}{r_i}\right)^\alpha \right] + \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + U_{ext}. \quad (4.16)$$

Tomando como parâmetro a variável ϵ , que representa a energia de ligação do potencial de Lennard-Jones, figura 5, tem-se

$$\frac{E_i}{\epsilon} = \frac{mv_i^2}{2\epsilon} + 4 \left[\left(\frac{\sigma}{r_i} \right)^{2\alpha} - \left(\frac{\sigma}{r_i} \right)^\alpha \right] + \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_i} + \frac{U_{ext}}{\epsilon}. \quad (4.17)$$

Assim, as unidades adimensionais surgirão ao se definir $E'_i = \frac{E_i}{\epsilon}$; $r' = \frac{r}{\sigma}$; $A = \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon}$ (novo parâmetro de carga); $U'_{ext} = \frac{U_{ext}}{\epsilon}$; $t' = \frac{t}{t_0}$ e $v' = \frac{vt_0}{\sigma}$. Logo,

$$E' = \frac{m\sigma^2}{t_0^2\epsilon} \frac{m'v_i'^2}{2} + 4 \left[\left(\frac{1}{r'_i} \right)^{2\alpha} - \left(\frac{1}{r'_i} \right)^\alpha \right] + \frac{A}{r'_i} + U'_{ext}, \quad (4.18)$$

e a unidade de tempo de simulação t_0 poderá ser deduzida pela seguinte consideração:

$$\frac{m\sigma^2}{t_0^2\epsilon} = 1 \rightarrow t_0 = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}}. \quad (4.19)$$

Por fim, checka-se se as leis de movimento continuam válidas. Desta forma, pela equação 2.3 tem-se

$$\frac{m_0\sigma}{t_0^2} m' \frac{d^2 r'_i}{dt'^2} = \frac{\epsilon}{\sigma} F'_i \rightarrow m' \frac{d^2 r'_i}{dt'^2} = \frac{\epsilon t_0^2}{m\sigma^2} F'_i, \quad (4.20)$$

pois, $F_i = -\nabla_j U_{ij}$. Assim, tomando o termo que multiplica F'_i igual a um, recupera-se a unidade de tempo t_0 , definida em 4.19, e as equações de movimento passam a ser:

$$m' \frac{d^2 r'_i}{dt'^2} = F'_i. \quad (4.21)$$

5 SIMULAÇÕES E RESULTADOS

A técnica de DM, apresentada no capítulo 3, descreve um algoritmo para a evolução da posição de uma partícula em função do tempo, quando esta é submetida a um campo de forças que pode ser proveniente de outras partículas ou de um campo externo. O potencial de interação pode ser totalmente fictício, principalmente quando a intenção é descrever possíveis interações diversas e busca-se, apenas, estruturas atípicas; ou pode ter uma boa aproximação com os potenciais que descrevem a interação de átomos, moléculas ou células e bactérias. Que são determinados por experimentos em laboratório ou com o objetivo de obter resultados mais próximos a modelos realísticos encontrados na natureza.

O primeiro caso, normalmente, é utilizado para apresentar movimentos incomuns na natureza. Esse tipo de abordagem é bastante utilizado em sistemas de jogos eletrônicos ou em vídeos de publicidades, com a principal intenção de apresentar a “arte” que existe no movimento em si. Muitas vezes, esses tipos de trabalhos mostram similaridades morfológicas se comparados com sistemas de partículas biológicas, os quais possuem uma difícil abordagem matemática para serem descritos. Por outro lado, sintonizar o potencial de interação, para descrever um modelo mais realista, é de fundamental importância na caracterização de sistemas interagentes. No caso em que se tenha os reais parâmetros do potencial de interação, esse sistema pode ser simulado e terá a função de prever situações de difícil acesso para uso experimental.

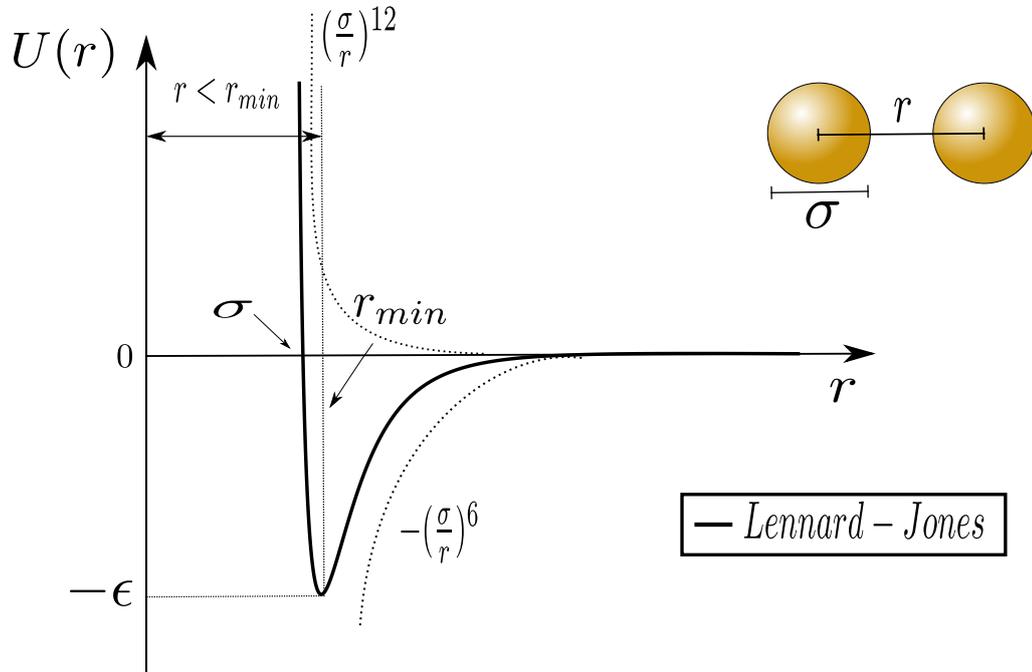
A intenção desse capítulo é apresentar os resultados possíveis para um modelo de interação de partículas, a partir de um potencial com características atrativas - o de Lennard-Jones [38], figura 5, e outro tipicamente repulsivo - o potencial de Yukawa [40], em um sistema bidimensional. As forças entre as partículas são derivadas do potencial de interação dados por

$$U_{ij} = 4 \left[\left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^6 \right] + A \frac{\exp(-\kappa r_{ij})}{r_{ij}}, \quad (5.1)$$

onde r_{ij} é a separação entre as partículas i e j e está adimensionalizado em termos do diâmetro da partícula σ e da energia de interação ϵ . Nesse potencial, há três termos que representam forças centrais. O primeiro $(\frac{1}{r^{12}})$ indica um termo *soft-core* para exclusão de volume, impedindo que partículas não adentrem umas nas outras, o segundo termo $(-\frac{1}{r^6})$, descrito na seção 4.2, pela equação 4.15, é um termo que representa forças de depleção de curto alcance; e o último termo $(\frac{\exp(-\kappa r_{ij})}{r})$ representa uma repulsão entre as partículas onde o alcance é controlado pelo parâmetro κ , que representa o parâmetro do meio ao qual o sistema é diluído, e sua intensidade é manipulada pelo valor de A , que representa o parâmetro de carga. Esse potencial é amplamente utilizado para simular sistemas de partículas coloidais onde a sintonização

dos parâmetros envolvidos, dependendo da densidade e da temperatura do sistema, produzirão diversas estruturas encontradas na natureza. De forma geral, o potencial descrito na equação (5.1) pode ter caráter puramente atrativo, puramente repulsivo e competitivo de curto e longo alcance, como visto na figura 6. Essa diversidade é o que garante sua importância, produzindo variadas morfologias estruturais.

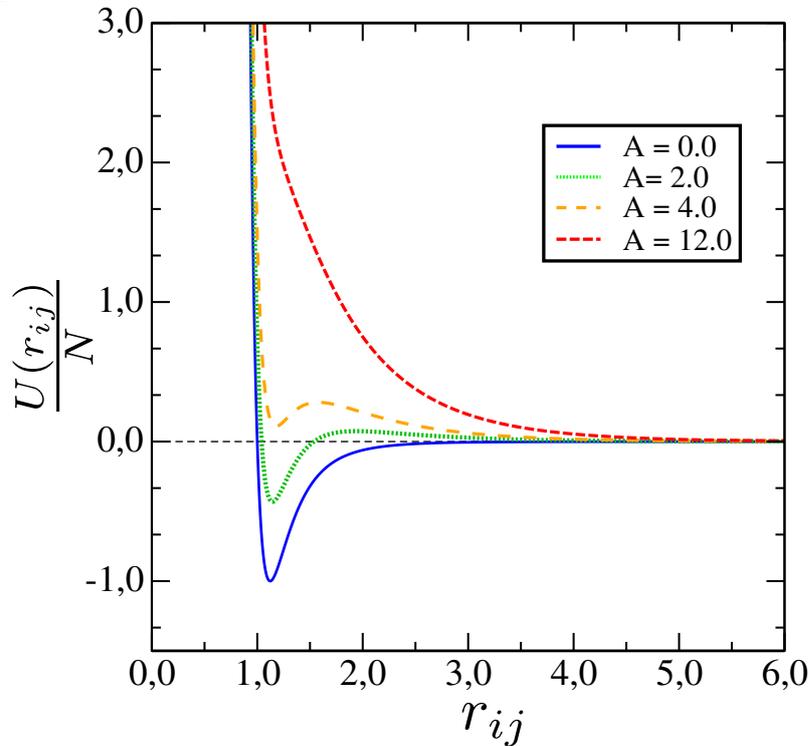
Figura 5 – Comportamento do potencial de interação entre pares do tipo Lennard-Jones (12-6) *versus* a distância de separação entre as partículas. Descreve-se o ponto de menor energia do potencial localizado em r_{min} e o comportamento individual dos termos repulsivo (expoente 12) e atrativo (expoente 6), além de uma representação do diâmetro σ de uma partícula isotrópica gerada pelo caráter repulsivo do potencial.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim, será apresentado, de forma sistemática, os resultados para simulações de DM com um passo de tempo $\Delta t = 0,01t_0$, onde $t_0 = \sigma\sqrt{\frac{m}{\epsilon}}$, sob condições de temperatura constante usando o termostato de Berendsen, equação 3.33, com temperatura fixada em $T = 0,01T_0$, onde $T_0 = \frac{\epsilon}{k_b}$. As $N = 900$ partículas são inicializadas em uma rede quadrada, na qual a densidade ρ do sistema é escolhida previamente, em uma caixa quadrada de lado $L = \sqrt{\frac{N}{\rho}}$, no intervalo $[-L/2, L/2]$ no plano cartesiano XY . O sistema evolue com 0,01 passos de integração até atingir o estado de equilíbrio. Após alcançado esse tempo, uma quantidade de 2×10^5 passos é feito o cálculo das propriedades de interesse para diversos valores de densidade e de sintonização dos possíveis valores de A .

Figura 6 – Comportamento do potencial de interação entre pares do tipo Lennard-Jones (12-6) mais Yukawa ($\kappa = 1.0$) versus a distância de separação entre as partículas. Verifica-se o comportamento das curvas do potencial ao se variar o parâmetro de carga A . É observado o caráter repulsivo quando há domínio da repulsão devido a interação entre cargas ter um módulo elevado ($A = 12$), para $A = 0$, tem-se um potencial tipicamente atrativo e do tipo Lennard-Jones, os valores intermediários de A fornecem uma variedade de estruturas devido à competição do potenciais.

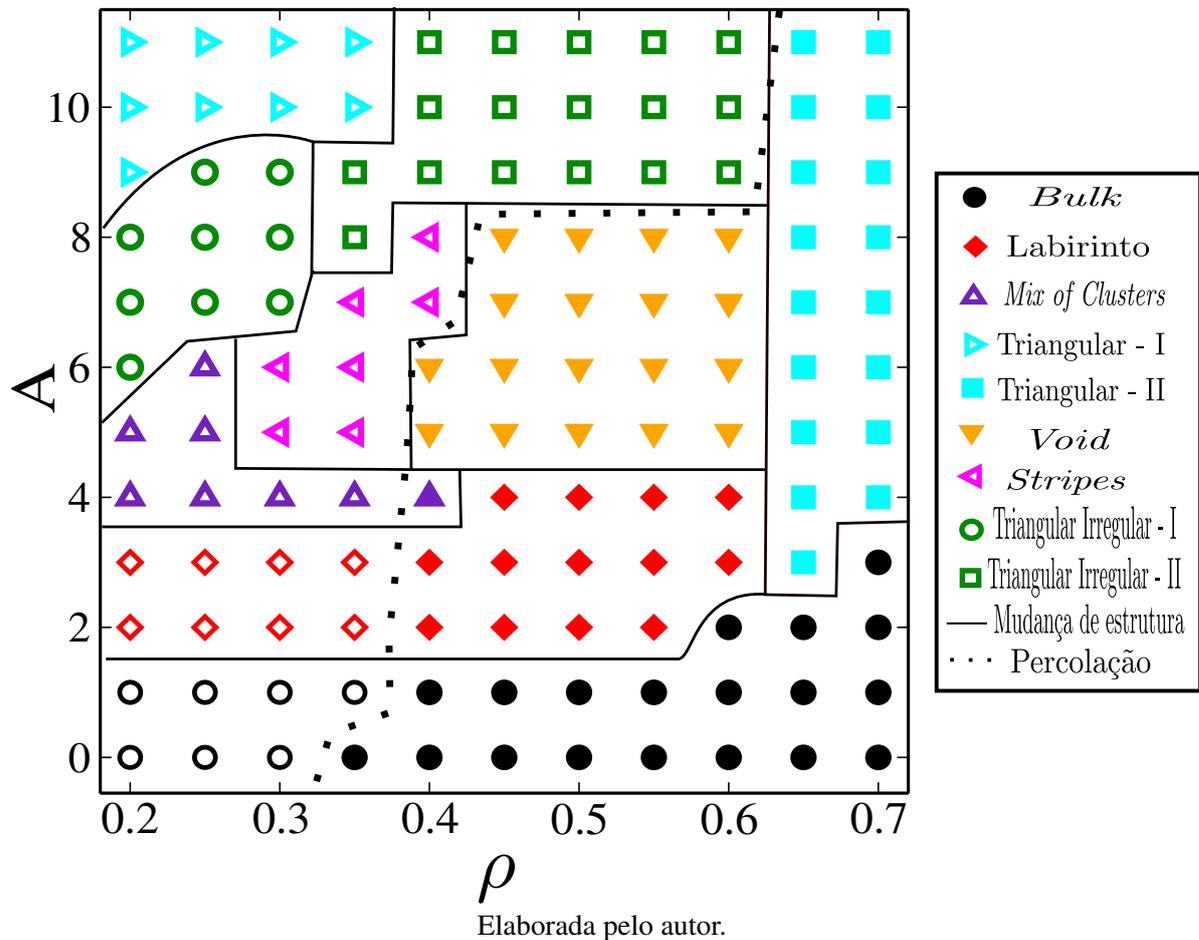


Fonte: Elaborada pelo autor.

Dessa forma, apresenta-se na Figura (7) um diagrama de morfologia estrutural que resume todos os resultados obtidos para esse sistema com $\kappa = 1$ fixado. As 9 estruturas encontradas são caracterizadas a partir de análises visuais da posição das partículas, nas condições finais de simulação, além da observação de parâmetros estruturais calculados por médias no tempo. Elas são resumidas como:

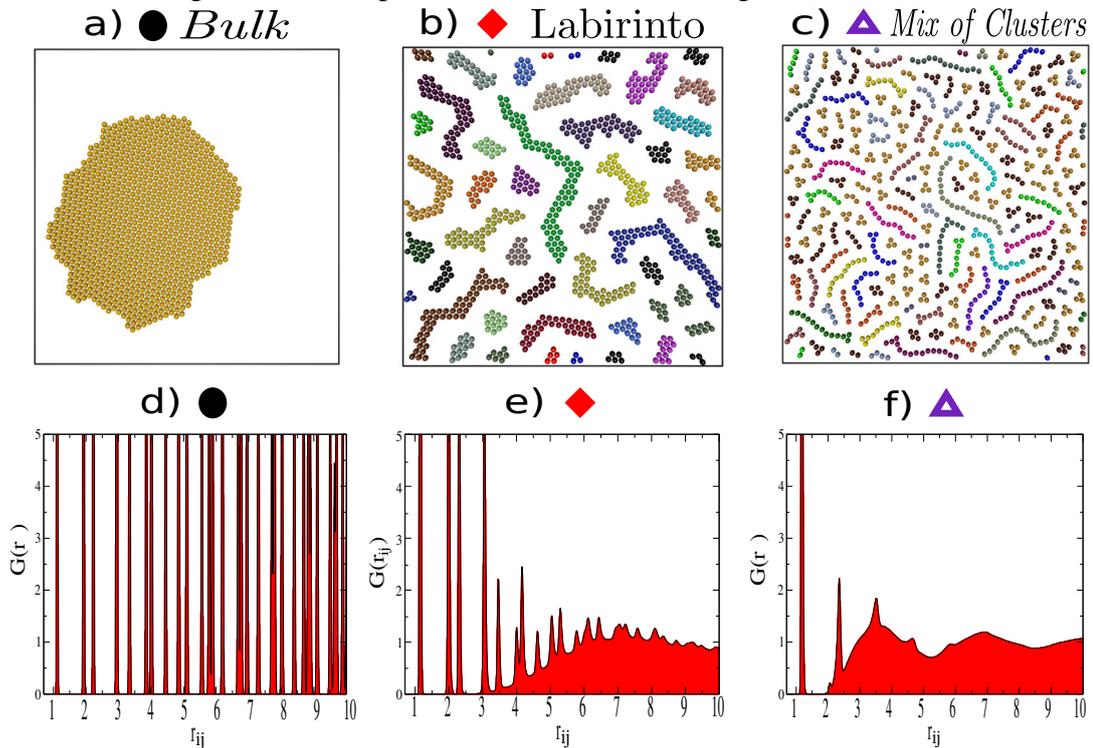
- *Bulk*: Aglomerados massivos de partículas ligadas. Essa estrutura é caracterizada por conter um aglomerado dominante no sistema onde o número de coordenação média é $\langle N_b \rangle \approx 6$.
- *Labirinto*: Estrutura formada por diversos aglomerados similares a cadeias longas e espessas. O nome da estrutura se dá pela similaridade visual com respeito aos espaços vazios entre os aglomerados.
- *Mix of Cluster*: Mistura de aglomerados de diversos tamanhos e formas. Geralmente são alongados mas não tão espessos como os encontrados na estrutura *Labirinto*.

Figura 7 – Morfologia do potencial de interação



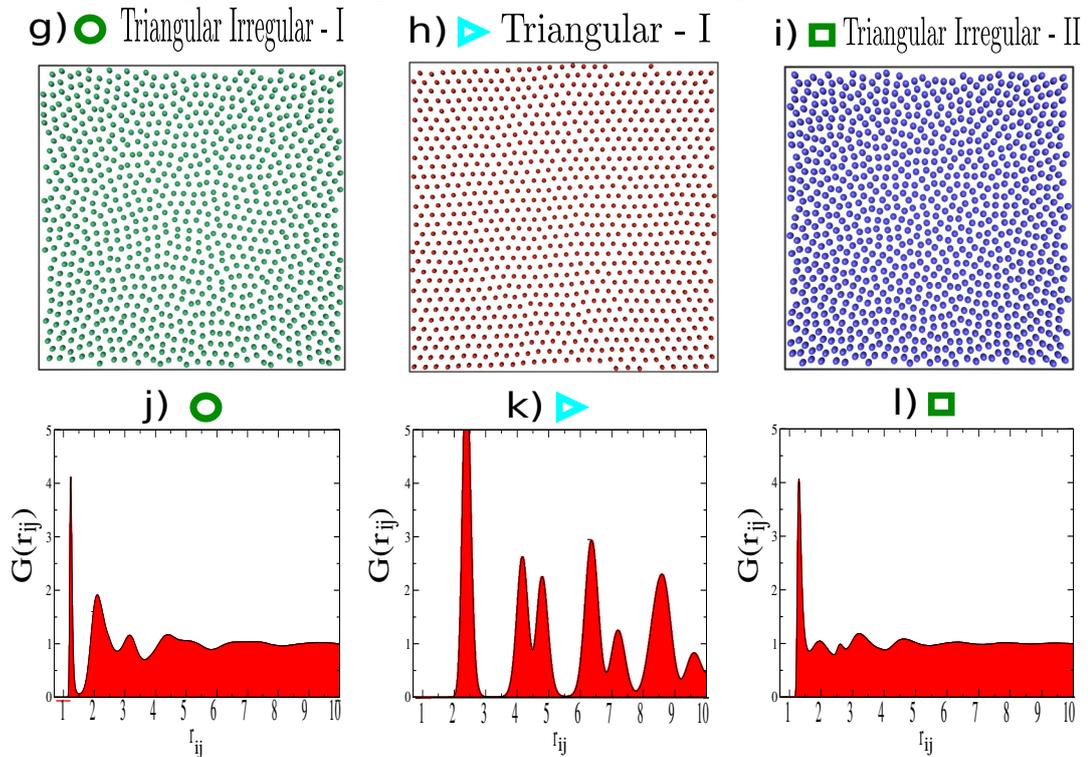
- *Triangular I*: Estrutura formada essencialmente por monômeros onde a interação repulsiva é dominante, formando uma rede triangular de partículas.
- *Triangular II*: Similar a estrutura *Triangular I*, porém com maior densidade local de partículas.
- *Void*: Estrutura de partículas ligadas com padrão posicional onde o número de coordenação $\langle N_b \rangle \approx 3$. Diferente do *Bulk*, essa estrutura se destaca pelos espaços vazios presentes no seu aglomerado dominante.
- *Stripes*: Aglomeração de cadeias lineares formando domínios de fases de partículas.
- *Triangular Irregular I*: Possui a mesma característica de uma rede triangular formada por monômeros, mas os picos do $g(r)$ não estão bem definidos como em *Triangular I*.
- *Triangular Irregular II*: Possui a mesma característica de *Triangular Irregular I*, mas tem um comportamento de fluido.

Figura 8 – Principais estruturas obtidas na Figura (7)-Parte 1



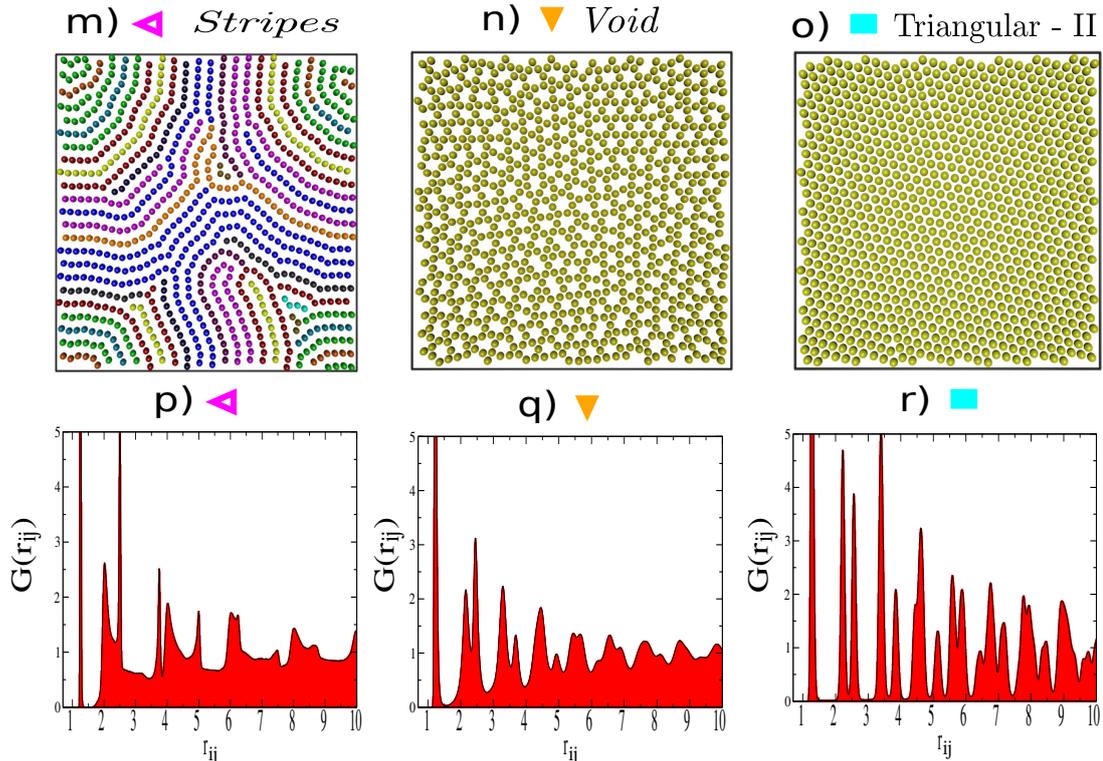
Estruturas: (a)-(c) *Bulk*, *Labirinto* e *Mix of Cluster*; Abaixo de cada estrutura, em (d)-(f), estão representados as funções de distribuição radiais $g(r)$.

Figura 9 – Principais estruturas obtidas na Figura (7)-Parte 2



Estruturas: (g)-(i) *Triangular Irregular I*, *Triangular I* e *Triangular Irregular II*. Abaixo de cada estrutura, em (j)-(l), estão representados as funções de distribuição radiais $g(r)$.

Figura 10 – Principais estruturas obtidas na Figura (7)-Parte 3



Estruturas: (m)-(o) *Stripes*, *Voids* e *Triangular II*. Abaixo de cada estrutura, em (p)-(r), estão representadas as funções de distribuição radiais $g(r)$.

As Figuras (8) apresentam exemplos das configurações finais obtidas em destaque. Para cada estrutura mencionada um gráfico é adicionado apresentando a função de distribuição radial $g(r)$ do sistema estudado. Dessa forma, é possível verificar a estabilidade posicional da estrutura além de verificar a distância médias entre os seus primeiros vizinhos. Nessa etapa, define-se aglomeração como sendo a ligação entre partículas vizinhas separadas por uma distância $r \leq r_{cluster} = 1,3\sigma$. Esse critério é visual e colabora com a maioria dos resultados obtidos pela função $g(r)$ no qual $g(r_{cluster})$ representa o primeiro mínimo da função após o primeiro pico. Assim, dependendo da densidade e do parâmetro de interação A , o sistema, previamente formado por aglomerados, expande-se cobrindo a maior parte da caixa de simulação onde pode ser encontrado um aglomerado dominante que “toca” partes opostas da caixa de simulação. Nesse caso, dizemos que o aglomerado dominante está percolado. Na Figura (7) essa condição é apresentada por símbolos preenchidos onde há uma linha guia de separação entre as estruturas percoladas e não-percoladas. As estruturas percoladas são, somente encontradas para sistemas de partículas ligadas. Em especial, para as estruturas: *Triangular II*, *Voids*, *Labirinto*, *Bulk* e *Mix of cluster*.

6 CONCLUSÃO

A utilização de métodos computacionais tornam-se cada vez mais presente na solução de problemas que apresentam uma maior complexidade de ser resolvidos analiticamente. Na física o uso dessas ferramentas, através de algoritmos numéricos, possibilitam a ampliação da relação entre física teórica e física experimental, mostrando-se como um instrumento de auxílio na busca de soluções plausíveis. 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 coloides.

O presente trabalho teve como objetivo apresentar os fundamentos da técnica de DM e abordar, de forma mais ampla, a implementação de um potencial de interação entre pares a uma simulação de dinâmica molecular, além de se verificar a morfologia de um potencial competitivo.

Nos fundamentos do trabalho, foram discutidos de forma analítica os principais assuntos relacionados ao movimento de sistema de partículas integrantes, verificando que as mesmas possuem suas trajetórias regidas na mecânica newtoniana, para encontrar as velocidades e posições do sistema, além da fundamentação teórica promoveu-se uma abordagem dos princípios de conservação e o formalismo Hamiltoniano, assim como uma técnica pra se justificar a correção de energia de partículas polarizáveis. Da mesma forma, mostrou-se a relação entre a velocidade média das partículas e a temperatura do sistema, verificada por meio do teorema da equipartição e como é feita a adimensionalização de uma simulação e as energias que descrevem a interação.

Os sistemas escolhidos, para a implementação da técnica de DM foram o fluido de Lennard-Jones e o potencial de Yukawa, onde analisou-se as estruturas formadas por um potencial competitivo.

REFERÊNCIAS

- [1] Tossato, Claudemir Roque, and Pablo Rubén Mariconda. "The method of astronomy following Kepler." *Scientiae Studia* 8.3 (2010): 339-366.
- [2] Numerical Simulation in Molecular Dynamics: Numerics, Algorithms, Parallelization, Applications. By M. Griebel, S. Knapek, and G. Zumbusch. Springer, Berlin, 2007.
- [3] Lemos, Nivaldo A. *Mecânica analítica* / Nivaldo A. Lemos. 2. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
- [4] Salinas, Sílvio R.A. *Introdução à Física Estatística*/Sílvio R. A. Salinas. -2. ed. 1. reimpr. - São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo. 2005. -(Acadêmica: 9).
- [5] Reif, Frederick. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. Waveland Press, 2009.
- [6] Halley, Julianne D., and David A. Winkler. "Consistent concepts of self-organization and self-assembly." *Complexity* 14.2 (2008): 10-17.
- [7] Holtje, H. D., Sippl, W., Rognan, D., & Folkers, G. (2003). *Molecular modeling* (Vol. 5). Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- [8] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, E. Teller, Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, *Journal of Chemical Physics* 21, 1087 (1953).
- [9] 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.
- [10] Haile, J. M., et al. "Molecular dynamics simulation: elementary methods." *Computers in Physics* 7.6 (1993): 625-625.
- [11] Frenkel, Daan, and Berend Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. Vol. 1. Elsevier, 2001.
- [12] Isa, L., *et al.* "Two-dimensional assemblies of soft repulsive colloids confined at fluid interfaces." *europhys. lett.* 119.2 (2017): 26001.
- [13] KHARLAMOV, G. V.; ZHILKIN, S. V. The molecular dynamics simulation of self-diffusion in gases and liquids. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 899, n. 5, p. 052009, 2017.
- [14] Bonfim, Fernanda Miranda. *MODELAGEM COMPUTACIONAL DE SISTEMAS BIDIMENSIONAIS DE PARTÍCULAS INTERAGENTES VIA POTENCIAL DE LENNARD-JONES: UMA INTRODUÇÃO À DINÂMICA MOLECULAR*. Fernanda Miranda Bonfim. Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Ceará, Departamento de Física, Curso de Licenciatura em Física, Crateús, 2018.
- [15] Griebel, Michael, Stephan Knapek, and Gerhard Zumbusch. "Numerical simulation in molecular dynamics, vol. 5 of *Texts in Computational Science and Engineering*." (2007).

- [16] VARNEY, C. N.; SELLIN, K. A. H.; WANG, Q. Z.; FANGOHR, H.; E., B. Hierarchical structure formation in layered superconducting systems with multi-scale inter-vortex interactions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 25, n. 41, p. 415702, 2013.
- [17] PATODIA¹, S.; BAGARIA¹, A.; CHOPRA, D. Molecular dynamics simulation of proteins: A brief overview. *J. Phys. Chem. Biophys.*, v. 4, p. 166, 2014.
- [18] HELBING, D.; MOLNÁR, P. Social force model for pedestrian dynamics. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 51, p. 4282–4286, May 1995.
- [19] Plimpton, S. (1995). Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1), 1–19.
- [20] Loukatou, Styliani, et al. "Molecular dynamics simulations through GPU video games technologies." *Journal of Molecular Biochemistry* 3.2 (2014): 64.
- [21] Thornton, Stephen T., and Jerry B. Marion. *Dinâmica clássica de partículas e sistemas*. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- [22] Taylor, John R. *Classical mechanics*. University Science Books, 2005.
- [23] Rapaport, Dennis C., and Dennis C. Rapaport Rapaport. *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge university press, 2004.
- [24] Van Der Waals, Johannes Diderik, and John Shipley Rowlinson. *On the continuity of the gaseous and liquid states*. Courier Corporation, 2004.
- [25] Zhang, Zhenli, and Sharon C. Glotzer. "Self-assembly of patchy particles." *Nano Letters* 4.8 (2004): 1407-1413.
- [26] Oliveira, Pablo Ramón Batista. *Dinâmica Molecular / Pablo Ramón Batista Oliveira. Monografia (Graduação em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Curso de Bacharelado em Física, Fortaleza, 2016.*
- [27] Kittel, Charles, Paul McEuen, and Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*. Vol. 8. New York: Wiley, 1976.
- [28] Bezerra, Jorge Luiz . *Auto-Organização de Partículas Patchy Carregadas / Jorge Luiz Bezerra de Araújo. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Centro de Ciências, Fortaleza, 2014.*
- [29] Allen, Michael P., and Dominic J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 2017.
- [30] L. Verlet, "Computer 'Experiments' on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules," *Phys. Rev.*, 159, 98 (1967).
- [31] H. Andersen, *Molecular dynamics simulation at constant pressure and/or temperature*, *J. Chem. Phys.*, 72 (1980), pp. 2384–2393.
- [32] Bussi, G., Donadio, D., & Parrinello, M. (2007). Canonical sampling through velocity rescaling. *The Journal of Chemical Physics*, 126(1), 014101.