



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

**ISABEL DE CASTRO CORDEIRO**

**SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE SISTEMAS DE PARTÍCULAS VIA**  
**DINÂMICA MOLECULAR**

**FORTALEZA**

**2021**

ISABEL DE CASTRO CORDEIRO

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE SISTEMAS DE PARTÍCULAS VIA DINÂMICA  
MOLECULAR

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  
2021

ISABEL DE CASTRO CORDEIRO

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE SISTEMAS DE PARTÍCULAS VIA DINÂMICA  
MOLECULAR

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 07/04/2021.

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

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)

---

C819s Cordeiro, Isabel de Castro.  
Simulação computacional de sistemas de partículas via dinâmica molecular / Isabel de Castro Cordeiro. –  
2021.  
50 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,  
Curso de Física, Fortaleza, 2021.  
Orientação: Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira.

1. Dinâmica Molecular. 2. Sistemas bidimensionais. 3. Potencial de Lennard-Jones. I. Título.

CDD 530

---

*Aos meus pais*

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a minha família, em especial a minha mãe Francisca Leite de Castro Beneyto, e ao meu pai Juan Tomas Beneyto Paysal, pelo apoio, dedicação e confiança. Obrigada por sempre acreditarem em mim. Agradeço também a Deus pela força e resiliência durante todos os momentos difíceis.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira, pela oportunidade, comprometimento e paciência durante o período de iniciação científica. Ao meu coorientador, Dr. Jorge Luiz Bezerra de Araújo, por todos os ensinamentos e pelo empenho durante a pesquisa. Também gostaria de agradecer a todos os funcionários e professores do Departamento de Física da UFC pelo conhecimento e formação.

Além disso, agradeço aos colegas do departamento, principalmente aos meus amigos que me acompanharam durante toda a graduação: Lara Hissa, Cassimiro Albuquerque, Carlos Miguel, Cleber Silva e Vasco Stascxak. A companhia e suporte de todos foi indispensável.

Por fim, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento à pesquisa científica realizado durante a minha graduação.

## RESUMO

As técnicas de modelagem computacional são atualmente essenciais para a compreensão e resolução de problemas cada vez mais complexos e sofisticados em diversas áreas da ciência, como a química, física, biologia. As ferramentas de simulação e os modelos matemáticos e estatísticos são desenvolvidos com o objetivo de descrever os fenômenos naturais e obter as soluções adequadas para cada sistema. Nesse trabalho, apresentamos um estudo sobre o método de simulação computacional de dinâmica molecular, que fornece a dinâmica do sistema de partículas a partir da integração numérica das equações de movimento, considerando, inclusive, as interações entre as partículas. Analisamos um sistema bidimensional de partículas interagentes submetidas ao potencial de Lennard-Jones, que representa um modelo simples da interação molecular, e consiste em uma força atrativa a longo alcance e uma força repulsiva em menores distâncias. Os resultados são obtidos em função da temperatura e da densidade do sistema. A temperatura pode ser controlada no experimento computacional considerando o sistema no ensemble canônico. A densidade é controlada através do número de partículas. Avaliamos algumas propriedades físicas do sistema. Em particular, calculamos a chamada função de distribuição radial,  $g(r)$ , que está associada a auto-organização espacial das partículas e é útil na indicação da fase termodinâmica do sistema. A função  $g(r)$  também é usada para caracterizar transições estruturais.

**Palavras-chave:** Dinâmica Molecular. Sistemas bidimensionais. Potencial de Lennard-Jones.

## ABSTRACT

Computational modeling techniques are currently essential for understanding and solving increasingly complex and sophisticated problems in several areas of science, such as chemistry, physics, biology. Simulation tools and mathematical and statistical models are developed with the aim of describing natural phenomena and obtaining the appropriate solutions for each system. In this work, we present a study on the method of computational simulation of molecular dynamics, which provides the dynamics of the particle system from the numerical integration of the equations of motion, considering, also, the interactions between the particles. We analyzed a two-dimensional system of interacting particles subjected to the Lennard-Jones potential, which represents a simple model of molecular interaction, and consists of an attractive long-range force and a repulsive force over shorter distances. The results are obtained according to the temperature and density of the system. The temperature can be controlled in the computational experiment by considering the system in the canonical ensemble. The density is controlled by the number of particles. We evaluated some physical properties of the system. In particular, we calculate the so-called radial distribution function,  $g(r)$ , which is associated with the spatial self-organization of the particles and is useful in indicating the thermodynamic phase of the system. The  $g(r)$  function is also used to characterize structural transitions.

**Keywords:** Molecular dynamics. Two-dimensional systems. Lennard-Jones potential.



## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Tabela de conversão para unidades adimensionais . . . . .	30
--	----

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Sistema de cinco partículas rotuladas por $i$ ou $j = 1, 2, \dots, N$ . A partícula $i$ está sujeita a quatro forças internas, mostrado por setas sólidas e denotado por $F_{ij}$ . A partícula também está sujeita a uma força externa $F_i^{ext}$ mostrada pela seta tracejada. . . . .	16
Figura 2 – Fluxograma de um programa de Dinâmica Molecular. . . . .	25
Figura 3 – Ilustração das posições iniciais para diferentes densidades e número de partículas constante $N = 600$ . . . . .	26
Figura 4 – Esboço do potencial de Lennard-Jones para interação de pares. . . . .	28
Figura 5 – Ilustração da aplicação das Condições Periódicas de Contorno e Convenção de Mínima Imagem para um sistema bidimensional binário. . . . .	32
Figura 6 – Representação esquemática da função de distribuição radial $g(r)$ . Ao centro temos a partícula de referência. Ao redor é desenhado um anel de raio $r$ e espessura $dr$ . . . . .	39
Figura 7 – Função de distribuição radial para um sólido em azul ( $T = 50K$ ), líquido em preto ( $T = 80K$ ) e gás em vermelho ( $T = 300K$ ). Os raios são dados em unidades reduzidas do diâmetro molecular ( $\sigma = 3,822\text{\AA}$ ). . . . .	42
Figura 8 – Configurações finais de um sistema com 600 partículas e densidade $\rho = 0.2$ para diferentes valores de temperatura, no intervalo $T = 0.1 - 0.9$ . . . . .	43

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Comportamento da energia total $E$ , energia cinética $K$ e energia potencial $U$ , por partícula, para um fluido de Lennard-Jones sem atuação de termostato. . . . .	35
Gráfico 2 – Temperatura $T$ em função do tempo de simulação para diferentes parâmetros de acoplamento $\tau$ do termostato. . . . .	37
Gráfico 3 – Comportamento da energia total $E$ , energia cinética $K$ e energia potencial $U$ , por partícula, para um fluido de Lennard-Jones na presença de um termostato com $\tau = \Delta t$ . . . . .	37
Gráfico 4 – Calor específico para um sistema de 600 partículas e densidade $\rho = 0.2$ constante em função da temperatura. . . . .	44
Gráfico 5 – Função de distribuição radial para um sistema de 600 partículas e densidade $\rho = 0.2$ constante em diferentes temperaturas. . . . .	45
Gráfico 6 – Energia potencial média, de um sistema com 600 partículas, em função da temperatura para diferentes densidades. . . . .	46

## **LISTA DE SIGLAS**

CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CPC	Condições Periódicas de Contorno
DM	Dinâmica Molecular
IBM	International Business Machines
LJ	Lennard-Jones
MI	Convenção de Mínima Imagem

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO . . . . .	13
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS . . . . .	15
2.1	Mecânica Newtoniana . . . . .	15
2.1.1	Leis de Newton . . . . .	15
2.1.2	Conservação do momento linear . . . . .	16
2.1.3	Conservação da energia . . . . .	18
2.2	Termodinâmica Estatística . . . . .	20
2.2.1	Postulado fundamental . . . . .	20
2.2.2	<i>Ensemble</i> Canônico . . . . .	21
2.2.3	Teorema da equipartição . . . . .	22
2.2.4	Hipótese Ergódica . . . . .	23
3	DINÂMICA MOLECULAR . . . . .	24
3.1	Condições iniciais . . . . .	25
3.2	Potencial de Lennard-Jones . . . . .	26
3.3	Unidades adimensionais . . . . .	29
3.4	Condições Periódicas de Contorno . . . . .	30
3.5	Integração numérica . . . . .	32
3.5.1	Algoritmo de Verlet . . . . .	33
3.5.2	Velocity Verlet . . . . .	34
3.6	Termostato . . . . .	35
3.7	Propriedades de Equilíbrio . . . . .	38
3.7.1	Calor específico . . . . .	38
3.7.2	Função de distribuição radial . . . . .	39
4	RESULTADOS . . . . .	43
4.0.1	Configurações finais . . . . .	43
4.0.2	Calor específico e função de distribuição radial . . . . .	44
4.0.3	Energia potencial média . . . . .	45
5	CONCLUSÃO . . . . .	47
	REFERÊNCIAS . . . . .	48

## 1 INTRODUÇÃO

O conceito de simulação computacional iniciou-se em larga escala na década de 1940, durante e após a Segunda Guerra Mundial, como uma ferramenta para uso em computadores eletrônicos, auxiliando nos cálculos para o desenvolvimento de armas nucleares [1]. No início dos anos 1950, os computadores já estavam parcialmente disponíveis para a pesquisa científica.

A partir daí, muitos problemas físicos que não possuem solução analítica começaram a ser trabalhados através do cálculo numérico. O problema de N-corpos, por exemplo, que originou-se no estudo da dinâmica dos planetas no sistema solar, torna-se complexo demais para três ou mais corpos, mesmo sendo descrito pelas leis simples da mecânica newtoniana. Por outro lado, os líquidos, antes das simulações no computador, eram estudados através de simulações mecânicas com grandes conjuntos de esferas macroscópicas. As principais pesquisas nessa área foram desenvolvidas pelo cientista britânico J. D. Bernal, e era evidente a grande dificuldade em organizar essas bolas da mesma forma que os átomos em um líquido [1, 2].

Nesse contexto, foram desenvolvidos muitos métodos de simulação computacional, todos com o objetivo de modelar uma situação real ou hipotética em um computador para estudar o seu comportamento, ou seja, foram criadas ferramentas de investigação de fenômenos naturais por meio de algoritmos e modelos matemáticos. Modificando as variáveis, ou parâmetros, e as condições iniciais na simulação é possível realizar um experimento conduzido, realizando previsões sobre o sistema. Os resultados obtidos incluem medições que, quando analisadas, demonstram importantes efeitos qualitativos.

Com tantas possibilidades, as simulações tornaram-se fundamentais em muitas áreas, como nas ciências exatas, biológicas, engenharias e, inclusive, nas ciências humanas, por exemplo na economia e ciências sociais. No caso da física, a simulação computacional é essencial para elucidar conceitos contra-intuitivos, através de experimentos virtuais que, em alguns casos, seriam impossíveis de serem realizados na vida real. Também é possível prever propriedades de materiais que ainda nem foram sintetizados. Esses avanços na ciência foram muito relevantes para enfatizar a importância dos métodos computacionais para a resolução mais rápida e eficaz de problemas físicos. Hoje, existe uma área específica em física para esses estudos, a chamada física computacional, que é uma área interdisciplinar em ascensão que envolve os conhecimentos de física e as técnicas da ciência da computação.

Neste trabalho, abordaremos especificamente o método de Dinâmica Molecular (DM) que estuda e reproduz os fenômenos físicos a partir da dinâmica dos átomos e moléculas por meio do potencial de interação entre eles. O comportamento de um sistema é estudado

em detalhes calculando e seguindo o movimento de cada partícula que constitui o sistema. As trajetórias são usualmente determinadas pela resolução numérica das equações do movimento de Newton, porém também é possível utilizar o formalismo Hamiltoniano conforme for conveniente ao problema. Dessa forma, é possível inferir e estimar, utilizando também conceitos de mecânica estatística, as propriedades termodinâmicas do sistema mediante o seu comportamento microscópico.

As primeiras simulações de DM aconteceram por volta dos anos 50 e consistiam no estudo de sistemas gravitacionais, propriedades microscópicas da matéria, etc. Em 1956, Alder e Wainwright utilizaram um computador da International Business Machines (IBM) Corporation para examinar colisões elásticas perfeitas entre esferas rígidas [3]. Já a primeira simulação de um líquido real (argônio) foi relatada apenas em 1964 por Aneesur Rahman [4], utilizando um potencial do tipo Lennard-Jones (LJ) .

O potencial LJ foi proposto em 1924 pelo matemático John Lennard-Jones [5]. O potencial é um modelo muito conhecido que descreve de forma simplificada as interações entre os pares de partículas eletronicamente neutras, onde estes pares são considerados repulsivos a curtas distâncias e atrativos a longas distâncias. O modelo é de extrema importância em química computacional, por conta de sua capacidade genérica para modelar estruturas, e em matéria mole, especialmente no desenvolvimento de teorias para a matéria.

Portanto, a proposta deste trabalho é introduzir os conceitos de Mecânica Clássica, para a compreensão do movimento, Mecânica Estatística, para ir da hipótese atômica às teorias do comportamento macroscópico, e a metodologia de DM necessária para modelar e analisar um sistema bidimensional de partículas clássicas submetidas ao potencial LJ. O modelo é simples, porém essencial para formar a base e os fundamentos para pesquisas mais complexas.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 Mecânica Newtoniana

A mecânica é o estudo do movimento dos corpos submetidos ou não a ação de forças. Os primeiros e principais avanços nessa área foram desenvolvidos há mais de dois mil anos pelo filósofo grego Aristóteles [6], mas seus estudos foram amplamente criticados e modificados já na Idade Média. Entretanto, apenas no início da Idade Moderna, os conceitos básicos para a mecânica clássica foram construídos pelos cientistas da época, em especial o florentino Galileu Galilei, que estudou, dentre outras coisas, objetos em queda [7] e a ideia de inércia [8]. Porém o grande responsável pela descrição matemática detalhada dos fundamentos da mecânica clássica foi o físico inglês Isaac Newton, autor do livro *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*, publicado em 1687. No livro, são formuladas as três leis do movimento que constituem a base para o entendimento da estática e da dinâmica dos corpos.

#### 2.1.1 Leis de Newton

As leis do movimento de Newton são enunciadas a seguir [9]:

- **Primeira Lei (Princípio da inércia):** Na ausência de forças, uma partícula se move com velocidade constante  $\mathbf{v}$ .

Isto é, todo corpo permanece no estado de repouso ou de movimento retilíneo uniforme em relação à um referencial inercial, ou seja, não acelerado, caso as forças resultantes sobre este sejam nulas.

- **Segunda Lei (Princípio fundamental da dinâmica):** A força resultante  $\mathbf{F}$  sobre uma partícula é igual a taxa de variação temporal do seu momento linear  $\mathbf{p}$  em um sistema de referência inercial:

$$\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \frac{d(m\mathbf{v})}{dt}, \quad (2.1)$$

onde  $\mathbf{v}$  é o vetor velocidade da partícula. Na física clássica, a massa  $m$  das partículas é, na maioria das vezes, uma constante. Então, 2.1 pode ser reescrita na forma mais usual:

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a} = m\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2}, \quad (2.2)$$

onde  $\mathbf{F}$  é a soma vetorial de todas as forças na partícula,  $\mathbf{a}$  é a aceleração da mesma e  $\mathbf{r}$  é o vetor posição.



Para o caso em que  $\mathbf{F} = 0$ , temos conseqüentemente  $\mathbf{a} = 0$  e retomamos a primeira lei. Além disso, 2.2 é também uma equação diferencial para a posição  $\mathbf{r}(t)$  da partícula, que descreve o movimento desta para qualquer instante de tempo  $t$ .

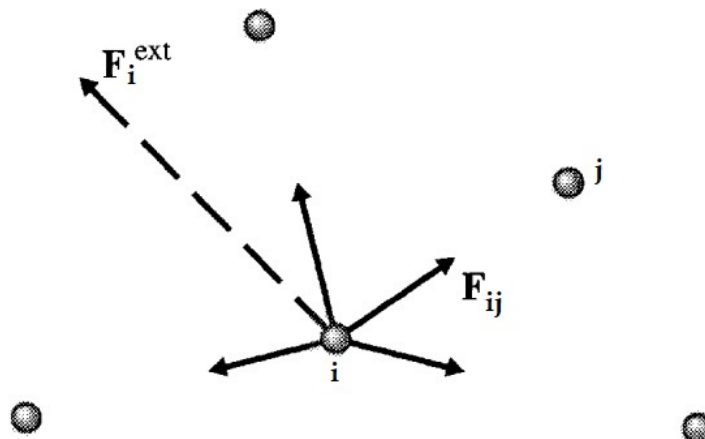
- **Terceira Lei (Princípio da ação e reação):** A toda ação há sempre uma reação de mesma intensidade e direção oposta, isto é, se  $\mathbf{F}_{ij}$  é a força sobre a partícula  $i$  exercida pela partícula  $j$ , então

$$\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji} \quad (2.3)$$

A terceira lei é fundamental para a descrição da dinâmica de sistemas de N-corpos e, independente do referencial, sempre é válida.

### 2.1.2 Conservação do momento linear

Figura 1 – Sistema de cinco partículas rotuladas por  $i$  ou  $j = 1, 2, \dots, N$ . A partícula  $i$  está sujeita a quatro forças internas, mostrado por setas sólidas e denotado por  $\mathbf{F}_{ij}$ . A partícula também está sujeita a uma força externa  $\mathbf{F}_i^{ext}$  mostrada pela seta tracejada.



Fonte: Modificada pelo autor, baseado em [9]

Considere um sistema de  $N$  partículas, as partículas são rotuladas pelos índices  $i$  ou  $j$  que podem assumir qualquer valor de  $1, 2, \dots, N$ . A massa da partícula  $i$  é  $m_i$  e seu momento  $\mathbf{p}_i$ . Cada uma das  $N - 1$  partículas do sistema exerce uma força sobre a partícula  $i$ , chamamos de  $\mathbf{F}_{ij}$ , a força em  $i$  devido a  $j$ . Ademais, pode haver uma força externa  $\mathbf{F}_i^{ext}$  aplicada na partícula  $i$ . Desse modo, a força resultante sobre a partícula  $i$  é

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} + \mathbf{F}_i^{ext}. \quad (2.4)$$

O somatório ocorre para todos os valores de  $j$ , excerto quando  $j = i$ , pois a partícula  $i$  não pode exercer uma força sobre ela mesma. O movimento da  $i$ -ésima partícula é descrito pela 2ª lei

de Newton,

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} + \mathbf{F}_i^{ext}, \quad (2.5)$$

onde  $\dot{\mathbf{p}}_i$  é a primeira derivada de  $\mathbf{p}_i$  em relação ao tempo. Este resultado é válido para cada  $i = 1, 2, \dots, N$ .

O momento total do sistema é definido como:

$$\mathbf{P} = \sum_i^N \mathbf{p}_i. \quad (2.6)$$

Diferenciando essa equação em respeito ao tempo, obtemos

$$\dot{\mathbf{P}} = \sum_i^N \dot{\mathbf{p}}_i. \quad (2.7)$$

Substituindo a equação 2.5 em 2.7,

$$\dot{\mathbf{P}} = \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} + \sum_i^N \mathbf{F}_i^{ext}. \quad (2.8)$$

O somatório duplo contém  $N(N - 1)$  termos no total. Cada termo  $\mathbf{F}_{ij}$  pode ser combinado com um par  $\mathbf{F}_{ji}$ , então

$$\sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij} = \sum_i^N \sum_{j > i}^N (\mathbf{F}_{ij} + \mathbf{F}_{ji}). \quad (2.9)$$

O somatório duplo da direita inclui apenas valores de  $i$  e  $j$  onde  $j > i$  e tem apenas a metade dos termos da esquerda. Porém, cada termo da soma entre os dois termos  $(\mathbf{F}_{ij} + \mathbf{F}_{ji})$ , pela 3ª lei de Newton (2.3), é igual a zero. Portanto, concluímos que

$$\dot{\mathbf{P}} = \sum_i^N \mathbf{F}_i^{ext} \equiv \mathbf{F}^{ext}. \quad (2.10)$$

A taxa de variação do momento total depende somente da força externa líquida do sistema. Em particular, se a força externa for nula, o momento linear total  $\mathbf{P}$  do sistema é conservado.

Esse resultado é válido independentemente da natureza e complexidade das interações entre os componentes do sistema, inclusive é válido na relatividade e mecânica quântica [9]. Além disso, pelo processo inverso, se o princípio da conservação do momento for verdadeiro para todos os sistemas multipartículas, então a 3ª lei de Newton também deve ser verdadeira. Isto significa que a conservação do momento e a 3ª lei são equivalentes.

### 2.1.3 Conservação da energia

A análise da conservação de energia é mais complicada do que a discussão correspondente sobre o momento linear. A energia existe em muitas formas diferentes: cinética, potencial, térmica. De fato, os processos de transformação de energia dificultam a compreensão sobre sua conservação.

A energia cinética de uma única partícula de massa  $m$  que viaja com velocidade  $v$  é definida da seguinte forma:

$$K = \frac{1}{2}mv^2, \quad (2.11)$$

onde a velocidade  $v$  é a magnitude  $\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$  do vetor velocidade  $\mathbf{v}$ . Supondo que ocorra uma mudança no valor da energia durante um deslocamento infinitesimal de um ponto  $\mathbf{r}$  até um ponto vizinho  $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ . A derivada no tempo de  $K$  é dado por

$$\frac{dK}{dt} = \frac{1}{2}m \frac{d(\mathbf{v} \cdot \mathbf{v})}{dt} = m\dot{\mathbf{v}} \cdot \mathbf{v}. \quad (2.12)$$

Pela 2ª lei, o fator  $m\dot{\mathbf{v}}$  é igual à força resultante  $\mathbf{F}$  na partícula, de modo que

$$\frac{dK}{dt} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}. \quad (2.13)$$

Multiplicando ambos os lados dessa equação por  $dt$ , e substituindo a relação  $\mathbf{v}dt = d\mathbf{r}$  em 2.13, encontramos

$$dK = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}. \quad (2.14)$$

O termo a direita,  $\mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}$ , é definido como o trabalho realizado pela força  $\mathbf{F}$  para realizar o deslocamento  $d\mathbf{r}$ . Esse é o teorema do trabalho-energia para um deslocamento infinitesimal, onde a mudança na energia cinética da partícula em seu caminho entre dois pontos vizinhos é igual ao trabalho realizado pela força resultante à medida que ela se move.

Para generalizar esse conceito, considere agora um caminho maior executado pela partícula, de um ponto inicial 1 até um ponto final 2. No limite em que todos os deslocamentos  $d\mathbf{r}$  efetuados tendem a zero, integramos os dois lados da equação 2.14

$$\int_1^2 dK = \int_1^2 \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}. \quad (2.15)$$

Essa integral é chamada integral de linha, uma generalização para a integral em uma dimensão, e geralmente depende do caminho que a partícula seguiu para chegar do ponto 1 até o ponto 2. A integral de linha à direita é definida como o trabalho  $W(1 \rightarrow 2)$  feito pela força  $\mathbf{F}$  para se deslocar entre os pontos 1 e 2 ao longo de um determinado caminho  $C$ .

O resultado final é o importante teorema da mecânica clássica (também válido na mecânica relativística), o teorema do trabalho-energia, segundo o qual o trabalho  $W$  realizado

ao longo de um caminho  $C$  sobre um corpo de massa  $m$  por uma força  $\mathbf{F}$  é igual à variação da energia cinética desse corpo.

$$W = \int_C \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = K_f - K_i \equiv \Delta K. \quad (2.16)$$

Sempre que o trabalho for nulo, a energia cinética final  $K_f$  será igual à energia cinética inicial  $K_i$  e, conseqüenteente, será conservada.

Nesse momento, é conveniente escrever a força resultante como sua energia potencial correspondente. As forças que podem ser escritas desse modo são chamadas de forças conservativas. Para que uma força seja conservativa, ela deve depender exclusivamente da posição  $r$  do objeto sobre o qual atua ( $\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{r})$ ). Mais do que isso, o trabalho feito por uma força conservativa, para conectar determinados dois pontos, deve ser sempre o mesmo, independente do caminho escolhido para percorrê-lo.

Assumindo que a força resultante  $\mathbf{F}$  é uma força conservativa, podemos escrever

$$\mathbf{F} = -\nabla V, \quad (2.17)$$

onde  $\nabla \equiv \frac{\partial}{\partial x}\hat{x} + \frac{\partial}{\partial y}\hat{y} + \frac{\partial}{\partial z}\hat{z}$  é o operador vetorial gradiente e  $V$  é a energia potencial total das partículas. Substituindo 2.17 na equação 2.16, obtemos

$$W = - \int_C \nabla V \cdot d\mathbf{r} = - \int_C dV = V_i(r) - V_f(r). \quad (2.18)$$

Pelo teorema trabalho-energia, podemos reorganizar essa expressão e obtermos

$$K_i + V_i(r) = K_f + V_f(r), \quad (2.19)$$

onde a soma da energia cinética e da energia potencial é uma quantidade conservada. O resultado dessa soma é a energia mecânica, ou total, do sistema.

$$E = K + V. \quad (2.20)$$

Em um sistema isolado de muitas partículas, as funções  $K$  e  $V$  devem variar a todo momento, mas de tal forma que a sua soma seja sempre constante, e isso sempre será verdade desde que as forças atuantes sobre elas sejam conservativas, ou seja, possam ser expressas através do gradiente de uma função escalar.

A conservação de energia é uma característica comum em teorias físicas. Na matemática, é entendida como uma consequência do teorema de Noether [10], que afirma que toda simetria de uma teoria física tem uma lei de conservação associada a ela. No caso, se existe simetria temporal nos fenômenos físicos, então a quantidade conservada é a energia. Caso contrário, sistemas com energia potencial dependente do tempo não possuem conservação de

energia, a menos que seja considerado a troca de energia com outros sistemas externos.

## 2.2 Termodinâmica Estatística

As simulações computacionais são experimentos virtuais que tem o objetivo de estudar sistemas com muitas partículas, que são impossíveis de serem estudados analiticamente. Entretanto, em DM, obtemos as posições e as velocidades instantâneas de todas as partículas, e estas informações não são acessíveis na pesquisa experimental. Porém, a partir de uma abordagem estatística, a DM reflete diretamente as médias temporais observadas em experimentos reais. Portanto, conseguimos derivar as propriedades dos materiais em termos das características de suas partículas constituintes e das interações entre elas, ou seja, relacionamos as propriedades macroscópicas com o comportamento microscópico, utilizando conceitos de mecânica estatística de equilíbrio.

### 2.2.1 Postulado fundamental

No estudo da termodinâmica estatística, é essencial diferenciar claramente microestados e macroestados. Um microestado é uma configuração microscópica detalhada de um estado termodinâmico que o sistema pode ocupar com uma certa probabilidade. Já os macroestados são as propriedades macroscópicas, que são os resultados observados de configurações microscópicas, como temperatura, pressão, volume. Usualmente um determinado macroestado é definido e especificado da seguinte forma: um conjunto de valores de energia, número de partículas e volume de um sistema fechado. Desta forma, os microestados são diferentes maneiras possíveis do sistema atingir um mesmo macroestado.

Com isso em mente, existe um pressuposto fundamental na mecânica estatística, chamado postulado fundamental, que afirma que um sistema em equilíbrio, sobre um período prolongado de tempo, não tem preferência por qualquer um de seus microestados disponíveis. Isso implica que, para um sistema em equilíbrio, o macroestado que pode resultar do maior número de microestados é também o mais provável do sistema. Essa suposição demonstra nossa ignorância a respeito do estado microscópico do sistema [11]. Podemos, assim, esperar que o sistema, ao evoluir no seu espaço de fase, irá passar mais tempo no macroestado com maior número de microestados associados. Consequentemente, podemos aplicar o método de DM, pois é possível estudar o comportamento médio de um sistema de muitas partículas simplesmente computando a evolução natural no tempo desse sistema e calculando a média das quantidades de interesse por um tempo suficientemente longo.

- **Postulado Fundamental em termodinâmica estatística:** Em um sistema isolado em equilíbrio, com energia fixa, todos os microestados acessíveis são igualmente prováveis.

### 2.2.2 Ensemble Canônico

Um ensemble é uma coleção de todas as configurações possíveis de um sistema, onde os estados são diferentes microscopicamente, mas o estado macroscópico é igual. De forma que, sabendo os microestados, podemos deduzir os macroestados. Os ensembles descrevem diferentes fenômenos e conjuntos, caracterizados por parâmetros macroscópicos variados, e consideram diferentes aspectos e particularidades de cada sistema. Cada ensemble está associado a uma função de partição, que é uma grandeza que descreve as propriedades estatísticas de um sistema em equilíbrio termodinâmico. As variáveis termodinâmicas são sempre expressas em termos da função de partição do sistema.

Nesse trabalho, trabalhamos com um tipo de sistema chamado ensemble canônico, onde consideramos o sistema em contato com um reservatório térmico por meio de uma parede diatérmica, fixa e impermeável. Nesse sistema, a temperatura  $T$ , o volume e o número de partículas constituintes são fixos.

Define-se a função de partição canônica como a soma efetuada sobre os estados microscópicos:

$$Z = \sum_j \exp(-\beta E_j), \quad (2.21)$$

onde  $E_j$  é a energia do sistema no particular microestado  $j$  ( $j = 1, 2, 3, \dots$ ) e  $\beta$  é convenientemente definida como

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T}, \quad (2.22)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann. A função de partição 2.21 é dependente da temperatura  $T$  e dos níveis de energia  $E_1, E_2, E_3, \dots$  do microestado. As energias são funções de outras variáveis termodinâmicas, geralmente do volume  $V$  do número de partículas  $N$  [11]. Por meio dessas dependências, é possível criar modelos sobre as componentes microscópicas de um sistema e, a partir da função de partição, calcular todas as propriedades termodinâmicas.

A função de partição tem um significado estatístico muito relevante, pois está associada à normalização da probabilidade  $P_j$  de encontrar o sistema num determinado estado microscópico  $j$ . A probabilidade  $P_j$  é dada por

$$P_j = \frac{\exp(-\beta E_j)}{\sum_k \exp(-\beta E_k)} = \frac{\exp(-\beta E_j)}{Z}. \quad (2.23)$$

Este é o fator de Boltzmann normalizado, que é um fator de ponderação que determina a probabilidade relativa de um estado  $j$ , num sistema com múltiplos estados em equilíbrio termodinâmico a temperatura  $T$  [12]. A função de partição  $Z$  faz o papel de constante de normalização,

garantindo a adição das probabilidades:

$$\sum_j P_j = \frac{1}{Z} \sum_j \exp(-\beta E_j) = \frac{1}{Z} Z = 1. \quad (2.24)$$

De fato,  $Z$  é responsável por equacionar como as probabilidades são divididas entre os diferentes estados, de acordo com suas energias individuais.

### 2.2.3 Teorema da equipartição

Para medir qualquer quantidade observável em uma simulação de DM, devemos ser capazes de expressar esta quantidade em função das posições e das velocidades das partículas no sistema. Uma definição adequada para a temperatura de um sistema clássico de muitos corpos é obtida através do teorema da equipartição, que é uma fórmula geral que relaciona a temperatura de um sistema com a sua energia média.

A formulação original do teorema pode ser mostrada utilizando a distribuição de probabilidade de Maxwell-Boltzmann [13]:

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right), \quad (2.25)$$

para a velocidade de uma partícula de massa  $m$  em um sistema tridimensional. A distribuição de Maxwell-Boltzmann descreve o comportamento aleatório das partículas em um dado sistema, por meio de uma distribuição dos módulos de suas velocidades em equilíbrio térmico.

O movimento aleatório das partículas, devido as colisões entre elas e com as paredes do sistema, provoca flutuações na energia cinética. Entretanto, essa variação sempre ocorre em torno de um valor médio constante. A energia cinética média de uma partícula é dada pela seguinte fórmula:

$$\langle K \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \int_0^\infty \frac{1}{2} m v^2 f(v) dv \quad (2.26)$$

Substituindo a expressão 2.25 e resolvendo essa integral por partes, obtemos

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (2.27)$$

Em particular, para cada grau de liberdade, temos uma contribuição de  $\frac{1}{2} k_B T$ . De um modo geral, esses graus de liberdade estão associados às variáveis generalizadas quadráticas no Hamiltoniano. Assim, em um sistema de  $N$  partículas em  $d$  dimensões, temos  $n = dN - d$  graus de liberdade, devido ao momento linear total constante. Na simulação, usamos essa equação para definir a temperatura do sistema. Portanto, a medida que a energia cinética flutua, o mesmo

ocorre com a temperatura instantânea:

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i(t)^2}{k_B n}. \quad (2.28)$$

## 2.2.4 Hipótese Ergódica

Os conceitos de mecânica estatística são introduzidos no sentido de permitir o cálculo de grandezas médias macroscópicas (como consequência das interações microscópicas entre as partículas) que caracterizam o estado termodinâmico do sistema. No entanto, as médias obtidas na mecânica estatística são calculadas sobre um ensemble. Por outro lado, a dinâmica molecular trata da evolução natural das partículas, seguindo a dinâmica real no espaço de fase do sistema. Desse modo, a dinâmica no ensemble não deve ser necessariamente igual à descrita pela dinâmica molecular.

Para o ensemble canônico, no qual a temperatura  $T$  e o número da partículas  $N$  são fixos, a média de equilíbrio de alguma quantidade  $G$  é expressa em termos de integrais do espaço de fase envolvendo a energia potencial  $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$

$$\langle G \rangle = \frac{\int G(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{\int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}, \quad (2.29)$$

onde  $\{\mathbf{r}_i | i = 1, \dots, N\}$  são as coordenadas. Essa média corresponde a uma série de medições sobre um conjunto de sistemas independentes.

A hipótese ergódica relaciona a média do ensemble às medições realizadas para um único sistema de equilíbrio durante o curso de sua evolução natural, e determina que ambos os tipos de medição devem produzir o mesmo resultado. A simulação de DM segue a dinâmica de um único sistema e produz médias da seguinte forma:

$$\langle G \rangle = \frac{1}{M} \sum_{\mu=1}^M G_{\mu}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.30)$$

ao longo de uma série de medições  $M$  realizadas à medida que o sistema evolui. Supondo que a amostragem seja suficientemente completa para capturar o comportamento característico do sistema, as duas médias serão idênticas. Dessa forma, calcular a média de funções das coordenadas e momentos de muitas partículas, pela hipótese ergódica, é equivalente a calcular essa quantidade por média temporal por um tempo suficientemente longo, para que o sistema possa percorrer todos os pontos do espaço de fase de forma representativa.

Portanto, o princípio da ergodicidade define que a média de todas as coordenadas do espaço de fase inicial é equivalente à média das coordenadas do espaço de fase evoluídas no tempo.



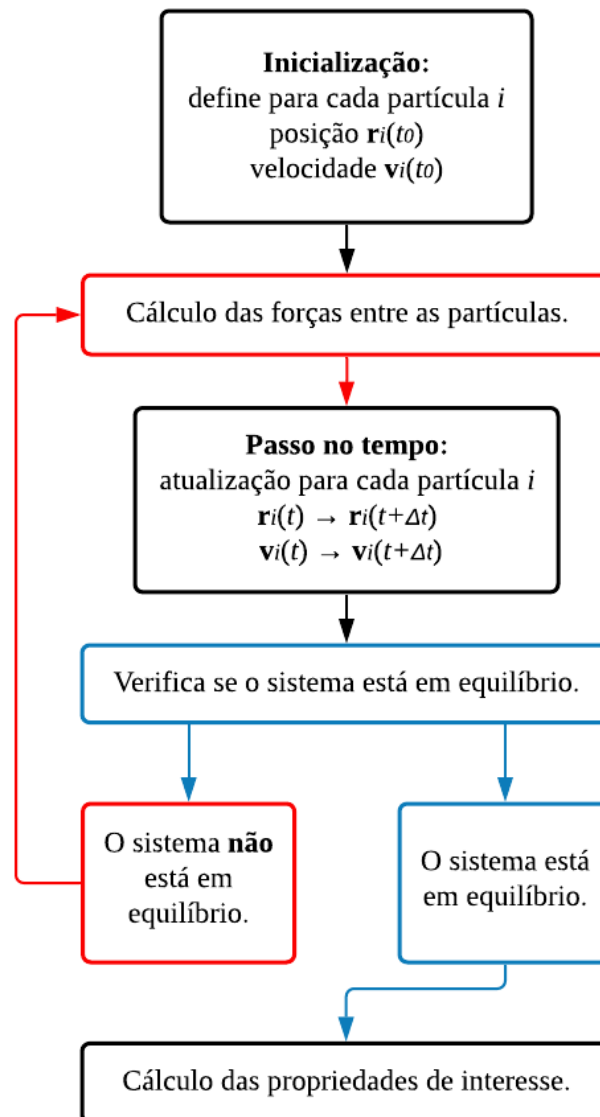
### 3 DINÂMICA MOLECULAR

O método de dinâmica molecular consiste em estudar e analisar numericamente sistemas físicos por meio da evolução temporal da dinâmica de múltiplas partículas que compõem o sistema. O movimento de um conjunto de átomos ou moléculas é descrito a partir da construção de um modelo para as interações entre eles, estipulando potenciais interatômicos ou campos de força. Os potenciais mais comuns são baseados em pesquisas na área de mecânica molecular, onde a mecânica clássica é utilizada para descrever a interação partícula - partícula, reproduzindo propriedades estruturais importantes. Dessa forma, as trajetórias são estabelecidas a partir de uma aproximação clássica, onde consideramos os átomos como partículas pontuais que seguem a dinâmica newtoniana. Esta abordagem é mais eficiente no ponto de vista computacional, pois precisamos de um grande número de partículas para obter resultados representativos.

A simulação de DM assume forças instantâneas, ou seja, com velocidade infinita de propagação, e ignora o princípio da incerteza da mecânica quântica, pois determinamos a posição e o momento de cada partícula para cada instante de tempo. Portanto, os fenômenos estudados aqui são aqueles em que efeitos relativísticos não são observados e os efeitos quânticos podem, se necessário, ser incorporados como correções semiclássicas [14].

Os detalhes do algoritmo podem variar conforme o sistema estudado, porém, em geral, para simular um sistema clássico de  $N$  partículas, começamos o programa com as posições e as velocidades iniciais, e então aplicamos repetidamente um ciclo para atualizar a posição e a velocidade de cada partícula em cada instante de tempo até atingir uma configuração de equilíbrio. O estado de equilíbrio é alcançado após um tempo de simulação apropriado e quando o sistema está estável, por exemplo com energia total constante. Para cada passo de tempo, calculamos as forças em todas as partículas, a partir de um potencial escolhido, e integramos as equações do movimento de Newton [15]. Por fim, após o equilíbrio ser atingido, calculamos e medimos as propriedades de interesse.

Figura 2 – Fluxograma de um programa de Dinâmica Molecular.



Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.1 Condições iniciais

A etapa da inicialização consiste em ler os parâmetros iniciais (temperatura, densidade, número de partículas) e, conforme apresentado na introdução desse capítulo, uma simulação de DM começa sempre com as configurações de posição  $\mathbf{r}_i(t_0)$  e velocidade  $\mathbf{v}_i(t_0)$  de cada partícula. As propriedades de equilíbrio do sistema não devem depender da escolha das posições iniciais, todas as configurações razoáveis são, em princípio, aceitáveis. Em todo caso, as partículas não devem ser colocadas em posições que resultem em uma sobreposição entre elas.

Uma escolha apropriada para as posições iniciais é começar com as partículas nos locais de uma rede regular, como uma rede quadrada ou cúbica simples, igualmente espaçadas

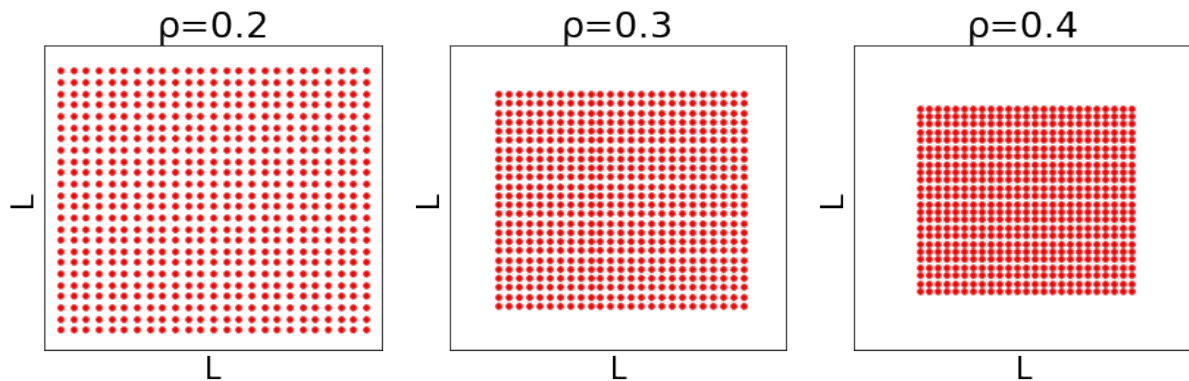
para corresponder a densidade desejada. Nesse trabalho, simulamos um sistema bidimensional, então atribuímos uma distância fixa  $a$  entre as partículas, conforme a largura  $L$  da caixa e o número de partículas  $N$

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

Nessas condições, temos que a densidade do sistema é dada por

$$\rho = \frac{N}{L^2}. \quad (3.2)$$

Figura 3 – Ilustração das posições iniciais para diferentes densidades e número de partículas constante  $N = 600$ .



Fonte: Elaborada pelo autor

As velocidades iniciais são atribuídas aleatoriamente em um intervalo de  $[-1,1]$ , e também são ajustadas para garantir que o centro de massa do sistema esteja em repouso e o momento linear total seja nulo, assim evitando qualquer fluxo geral. O ajuste é feito subtraindo a velocidade do centro de massa das velocidades iniciais e multiplicando por um fator de escala para que a temperatura do sistema seja a temperatura inicial escolhida.

### 3.2 Potencial de Lennard-Jones

Os potenciais de interação podem incluir apenas interações de pares, interações de três partículas ou mesmo interações de muitas partículas. Por simplicidade, consideraremos apenas as forças conservativas entre pares de partículas  $i$  e  $j$ , onde cada par é tratado de forma independente e a energia potencial total pode ser calculada através da soma das contribuições de energia entre cada par. Nesse caso, as forças são calculadas em pares individuais de partículas e assumimos que as partículas vizinhas não afetam a força entre o par. Logo, as interações são dadas por um potencial da forma

$$V = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N V_{ij}. \quad (3.3)$$

Em especial, usaremos o potencial de Lennard-Jones

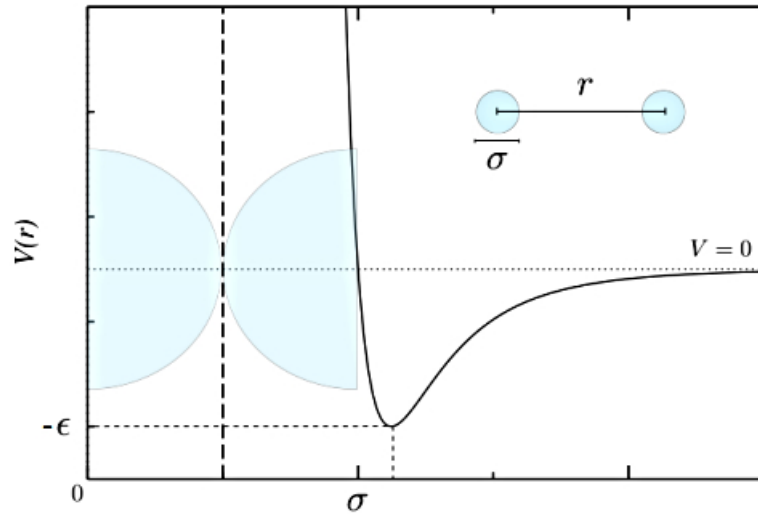
$$V_{ij} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (3.4)$$

onde  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  é a distância entre a partícula  $i$ , na posição  $\mathbf{r}_i$ , e a partícula  $j$ , na posição  $\mathbf{r}_j$ ,  $\epsilon$  é uma unidade de energia característica e  $\sigma$  define a escala de comprimento. Estes parâmetros podem ser ajustados para reproduzir dados experimentais ou podem ser calculados a partir da física ou química quântica.

As duas principais características de uma força intermolecular são: as partículas são resistentes a compressão, então a força deve ser repulsiva em pequenas distâncias (tipicamente, o diâmetro da partícula adicionado de uma fração do seu valor); Os átomos devem se unir no estado líquido e sólido e, para isso, é necessário que exista uma força atrativa [14]. Na equação 3.4, o termo atrativo  $(\sigma/r)^6$ , demonstrado em 1930 [16], é responsável pela força de van der Waals, devido a uma interação dipolo-dipolo entre átomos neutros, onde há a polarização mútua entre eles, e age em longas distâncias. A força repulsiva é um efeito da mecânica quântica e está relacionado ao princípio de exclusão de Pauli, que impede a sobreposição dos orbitais eletrônicos [17], e deveria depender exponencialmente da distância, porém o termo  $(\sigma/r)^{12}$  é uma aproximação adequada e mais conveniente para facilitar os cálculos. O potencial LJ pode ser generalizado usando expoentes arbitrários em vez de 12 e 6, mas nesse trabalho trataremos exclusivamente da forma clássica.

A vantagem do potencial de Lennard-Jones é que ele pode ser usado para simular diferentes sistemas em cenários distintos, e por isso é considerado um modelo de arquétipo para interações entre átomos e moléculas simples. Os gases nobres, por exemplo, são descritos pelo potencial com excelente precisão. As partículas podem representar átomos, moléculas, colóides e ajustando corretamente a densidade e a temperatura do sistema, é possível obter as partículas no estado sólido, líquido ou gasoso. Pela sua simplicidade matemática, o potencial é amplamente utilizado em estudos sobre a matéria desde o início da simulação computacional [18, 19] e segue sendo um modelo frequentemente utilizado.

Figura 4 – Esboço do potencial de Lennard-Jones para interação de pares.



Fonte: [17].

Na Figura 4, em primeiro lugar, podemos observar o caráter repulsivo do potencial LJ a curtas distâncias, onde  $\sigma$  pode ser interpretado como o diâmetro da partícula e  $\epsilon$  é a profundidade do poço de potencial, pois o mínimo do potencial ocorre em  $r_{min} = 2^{1/6}\sigma$  e  $V(r_{min}) = -\epsilon$ . Em seguida, notamos que a atração entre as partículas só é relevante a distâncias intermediárias, pois o potencial tende a zero conforme  $r$  aumenta e, conseqüentemente, os pares de partículas não interagem a distâncias infinitas.

Nesse sentido, para diminuir o esforço computacional, o potencial LJ pode ser truncado em uma distância limite  $r_c$

$$V_{ij} = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], & \text{se } r_{ij} < r_c \\ 0, & \text{se } r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (3.5)$$

onde, dada uma caixa de simulação de largura  $L$ , habilmente escolhemos  $r_c = L/2$ .

A força correspondente a  $V_{ij}$  é dada por

$$\mathbf{F} = -\nabla V(r), \quad (3.6)$$

onde  $\nabla = \frac{\partial}{\partial x}\hat{x} + \frac{\partial}{\partial y}\hat{y} + \frac{\partial}{\partial z}\hat{z}$  é o operador vetorial gradiente. Portanto, a força que a partícula  $j$  exerce na partícula  $i$  é

$$\mathbf{F}_{ij} = \begin{cases} \left( \frac{48\epsilon}{\sigma^2} \right) \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^8 \right] \mathbf{r}_{ij}, & \text{se } r_{ij} < r_c \\ 0, & \text{se } r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (3.7)$$

onde  $\mathbf{r}_{ij}$  representa o vetor entre a partícula  $i$  e a partícula  $j$ . O cálculo da força é a parte

mais demorada de uma simulação de DM. Nesse modelo, consideramos interações aditivas de pares, então temos que considerar a contribuição para a força na partícula devido a todos os seus vizinhos dentro do raio de corte  $r_c$ . Se o sistema tem  $N$  partículas, então teremos no máximo  $N(N - 1)/2$  pares de partículas diferentes, cada um com uma força associada.

Dessa forma, a equação do movimento para a partícula  $i$  é obtida a partir da 2ª lei de Newton

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}} \mathbf{F}_{ij}, \quad (3.8)$$

onde a soma é sobre todas as partículas próximas, exceto ela mesma, e  $m$  é a massa da partícula. São exatamente essas equações que devem ser integradas numericamente para encontrar a trajetória de todas as partículas no sistema.

### 3.3 Unidades adimensionais

As quantidades calculadas em uma simulação de DM são muito pequenas, por isso introduzimos um conjunto de unidades adimensionais, em termos das quais todas as quantidades físicas serão expressas. Assim, temos as equações do movimento simplificadas e um único modelo descreve problemas em diferentes escalas. Uma vez que as propriedades do sistema são medidas em unidades adimensionais, elas podem ser dimensionadas para unidades físicas apropriadas para cada problema.

Para o modelo LJ (3.4), definimos  $\sigma$ ,  $m$  e  $\epsilon$  como as unidades de comprimento, massa e energia, respectivamente. Isto significa que fazemos as seguintes substituições:

$$\begin{aligned} \text{Comprimento: } r &\rightarrow \sigma r \\ \text{Energia: } E &\rightarrow \epsilon E \\ \text{Tempo: } t &\rightarrow \sigma \sqrt{\frac{m}{\epsilon}} t \end{aligned} \quad (3.9)$$

Usando essa notação, podemos reescrever as equações do movimento

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = 48 \sum_{j(\neq i)} (r_{ij}^{-14} - \frac{1}{2} r_{ij}^{-8}) \mathbf{r}_{ij}. \quad (3.10)$$

A energia potencial e a energia cinética adimensionais por partícula são dadas por

$$V = \frac{4}{N} \sum_{i < j}^N (r_{ij}^{-12} - r_{ij}^{-6}) \quad (3.11)$$

$$K = \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i^2. \quad (3.12)$$

A unidade de temperatura é  $\epsilon/k_B$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann, e uma vez que cada grau de liberdade contribui com  $k_B T/2$  para a energia cinética, conforme definido pelo teorema da equipartição, a temperatura de um sistema com  $d$  dimensões é dado por

$$T = \frac{1}{dN} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i^2. \quad (3.13)$$

Definimos  $k_B = 1$ . Rigorosamente, do total de  $dN$  graus de liberdades,  $d$  são eliminados pela conservação do momento, mas se  $N$  for um número grande, podemos ignorar esse detalhe.

Agora, todas as grandezas do sistema podem ser escritas em função do comprimento característico  $\sigma$ , da massa  $m$  e da escala de energia  $\epsilon$ .

Tabela 1 – Tabela de conversão para unidades adimensionais

Quantidade	Equação
Comprimento	$r' = \frac{r}{\sigma}$
Tempo	$t' = \sqrt{\frac{\epsilon}{m\sigma^2}} t$
Força	$F' = \frac{\sigma F}{\epsilon}$
Energia	$E' = \frac{E}{\epsilon}$
Temperatura	$T' = \frac{k_B T}{\epsilon}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.4 Condições Periódicas de Contorno

O objetivo das simulações é modelar a estrutura e a dinâmica das partículas e produzir resultados que assemelham-se à experimentos reais. Porém, sistemas infinitos e finitos são diferentes e, infelizmente, não é possível modelar conjuntos muito grandes em um computador. A maioria dos programas de DM contém cerca de  $10^3$ - $10^6$  partículas, enquanto a constante de Avogrado (número de átomos por mol de uma determinada substância) é da ordem de  $10^{23}$ . Então, questiona-se quão grande um sistema relativamente pequeno deve ser para reproduzir o comportamento de um sistema macroscópico, ou infinito.

Para minimizar esse problema, podemos construir um sistema limitado, mas livre de fronteiras, aplicando as condições periódicas de contorno (CPC). O sistema central é rodeado por cópias idênticas e periódicas dele mesmo, ilustrado na Figura 5. Essa repetição ignora as paredes físicas da caixa e o sistema torna-se análogo a um sistema infinito. Desse modo, uma partícula que deixa a região de simulação por meio de uma determinada borda imediatamente reentra na região pela face oposta, de tal forma que a densidade permanece constante. Isto significa que temos um vínculo cíclico entre as extremidades da caixa.

Estes efeitos devem ser considerados no cálculo da força entre as partículas e na

integração numérica das equações do movimento. Após cada etapa de integração, as coordenadas devem ser verificadas e, se alguma partícula tiver se movido para fora da região da caixa, suas coordenadas precisam ser ajustadas para trazê-la de volta para dentro. Sendo assim, seja uma célula de simulação de comprimento  $L$ , a coordenada  $x$  é definida dentro de um intervalo  $[-\frac{L_x}{2}, \frac{L_x}{2}]$ , onde  $L_x$  é o tamanho da caixa na direção  $x$ , admitimos as seguintes condições sobre a posição  $r_{ix}$  de uma dada partícula:

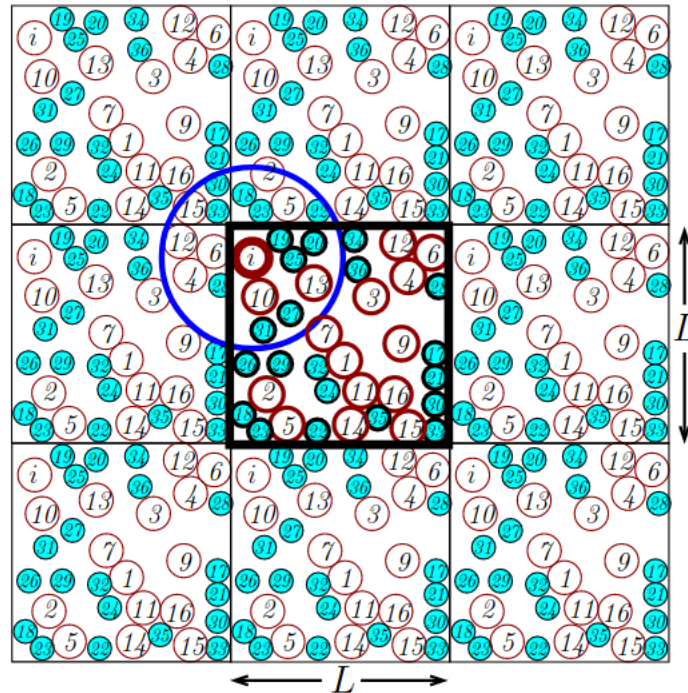
- se  $r_{ix} \geq \frac{L_x}{2}$ , substitua por  $r_{ix} - L_x$
- se  $r_{ix} \leq -\frac{L_x}{2}$ , substitua por  $r_{ix} + L_x$

Além disso, devido ao potencial LJ ser de curto alcance e ter uma contribuição desprezível a partir do raio de corte  $r_c$ , apenas as partículas situadas a uma distância  $r_c$  de uma fronteira interagem com as partículas de uma cópia adjacente do sistema, ou seja, com as partículas perto da fronteira oposta. O efeito da periodicidade no cálculo das forças aparece justamente na determinação das componentes da distância entre pares de partículas e para isso usamos a Convenção de Mínima Imagem (MI), que determina que somente a interação com a imagem mais próxima é incluída no cálculo das forças. Por exemplo, na Figura 5, a distância entre a partícula  $i$  e a partícula  $j = 12$  seria  $r_{ij} \geq r_c$  sem usar as condições periódicas, pois 12 está muito distante e fora do círculo azul. Porém, utilizando CPC, temos que  $r_{ij} \leq r_c$ , porque a partícula periódica de 12 mais acercada está logo acima da partícula  $i$  dentro do limite de interação.

Vale ressaltar que só podemos utilizar as condições periódicas de contorno porque o potencial de Lennard-Jones é um potencial de curto alcance. Caso contrário, são necessárias técnicas mais avançadas para lidar com potenciais de longo alcance, como o Potencial de Coulomb.



Figura 5 – Ilustração da aplicação das Condições Periódicas de Contorno e Convenção de Mínima Imagem para um sistema bidimensional binário.



Fonte: [15]

### 3.5 Integração numérica

Para encontrar a trajetória de  $N$  partículas na simulação de DM, precisamos integrar  $d \times N$  equações diferenciais, assumindo que as variáveis de integração podem ser escritas em intervalos discretos de tempo [21]. Para isso, necessitamos de um algoritmo que seja capaz de integrar numericamente as equações do movimento de Newton, de calcular as posições e as velocidades das partículas em cada instante de tempo  $t$  e em um instante  $t + \Delta t$  com boa precisão e que não seja computacionalmente dispendioso [22]. Ademais, deve conservar o momento linear e ser reversível no tempo, assim como a dinâmica newtoniana, para garantir a conservação de energia [1].

Os algoritmos são baseados no método de diferenças finitas, que consiste na realização de uma expansão em série de Taylor em torno de um determinado ponto. Os erros intrínsecos ao método estão relacionados aos erros de truncamento, que dependem da precisão com a qual a solução numérica se aproxima da solução real da equação, e aos erros de arredondamento, que englobam todos os erros devido a implementação computacional [23], por exemplo o número de dígitos usados na aritmética dos computadores.

Em geral, o êxito de um algoritmo de integração depende do passo de tempo  $\Delta t$  usado na simulação. Um passo muito pequeno diminui os erros de truncamento, pois aproxima a variável discreta à variável contínua, mas aumenta os erros de arredondamento, porque exige

mais cálculos. Por outro lado, um passo grande diminui os erros de arredondamento (poucos cálculos), porém aumenta muito os erros de truncamento devido a evolução do estado do sistema em intervalos de tempo muito distantes entre si. Por isso, é importante escolher um valor intermediário e propício, de forma que a combinação de ambos os erros se minimize [24].

### 3.5.1 Algoritmo de Verlet

O algoritmo de Verlet é um método numérico popularizado por Loup Verlet em 1967 no cálculo da trajetória de partículas em simulações computacionais [25]. O método propõe uma solução direta para as equações do movimento, deduzida através da combinação de duas expansões em série de Taylor da posição  $\mathbf{r}(t)$  de uma dada partícula. Expandindo em  $\mathbf{r}(t + \Delta t)$  sobre  $\mathbf{r}(t)$ , temos

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\ddot{\mathbf{r}}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{3!}\dddot{\mathbf{r}}(t)\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4). \quad (3.14)$$

De forma semelhante, expandimos em  $\mathbf{r}(t - \Delta t)$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \dot{\mathbf{r}}(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\ddot{\mathbf{r}}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{3!}\dddot{\mathbf{r}}(t)\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4). \quad (3.15)$$

Quando somamos as duas expressões, cancelamos todos os termos ímpares e obtemos a estimativa para a posição da partícula no instante de tempo  $t + \Delta t$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \ddot{\mathbf{r}}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4). \quad (3.16)$$

O erro de truncamento na posição é da ordem de  $\mathcal{O}(\Delta t^4)$ , pois negligenciamos os termos de quarta ordem e superiores. Podemos substituir a segunda derivada na posição pela 2ª lei de Newton, logo

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) \approx 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}(t))}{m}\Delta t^2. \quad (3.17)$$

Nota-se que a relação é independente da velocidade, o que torna o algoritmo insensível ao uso de termostatos, que é uma ferramenta cujo objetivo é controlar a temperatura de um determinado sistema por meio do reescalonamento das velocidades. No entanto, é possível obter as velocidades subtraindo-se as equações 3.14 e 3.15

$$\dot{\mathbf{r}}(t) = \mathbf{v}_i(t) \approx \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (3.18)$$

O algoritmo de Verlet é reversível no tempo, simples de ser implementado e estável para passos de tempo relativamente grandes. Entretanto, é necessário armazenar as posições das partículas por três intervalos de tempo consecutivos, o que demanda muita memória computacional. Ademais, nesse trabalho, queremos estudar sistemas cujas propriedades dependem

fortemente da temperatura. Por esses motivos, ele não será adotado.

### 3.5.2 Velocity Verlet

O *Velocity Verlet* [26] é uma implementação mais sofisticada do método Verlet, descrito anteriormente, que inclui explicitamente a velocidade em cada etapa de tempo. Para demonstrá-lo, tomamos novamente a expansão em série de Taylor da posição

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3), \quad (3.19)$$

onde sabemos que  $\dot{\mathbf{r}}(t) = \mathbf{v}_i(t)$  e  $\ddot{\mathbf{r}}(t) = \mathbf{a}(t)$ . Substituindo essas expressões, encontramos a seguinte relação

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3). \quad (3.20)$$

Nesse processo, para encontrar a posição futura de cada partícula é necessário saber a velocidade da mesma no instante de tempo atual. Portanto, para determinar as velocidades a cada instante de tempo, expandimos agora em  $\mathbf{v}(t + \Delta t)$  sobre  $\mathbf{v}(t)$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\dot{\mathbf{a}}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3). \quad (3.21)$$

Precisamos desenvolver uma expressão para  $\dot{\mathbf{a}}(t)$  em termos das quantidades conhecidas. Isto pode ser feito expandindo  $\mathbf{a}(t + \Delta t)$

$$\mathbf{a}(t + \Delta t) = \mathbf{a}(t) + \dot{\mathbf{a}}(t)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2). \quad (3.22)$$

Simplificando essa expressão e substituindo em 3.21

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta t)}{2}\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3). \quad (3.23)$$

A forma discreta das expressões para a posição e velocidade do método Velocity Verlet, são:

$$x_{n+1} = x_n + v_n\Delta t + \frac{a_n}{2}\Delta t^2, \quad (3.24)$$

$$v_{n+1} = v_n + \frac{a_n + a_{n+1}}{2}\Delta t, \quad (3.25)$$

sendo que o índice  $n$  denota as quantidades no instante atual e  $n + 1$  no instante seguinte, após uma interação de tempo  $\Delta t$ . As acelerações  $a_n$  são determinadas pela equação 3.8 e, como no nosso sistema de unidades a massa é unitária, a aceleração será numericamente igual à força.

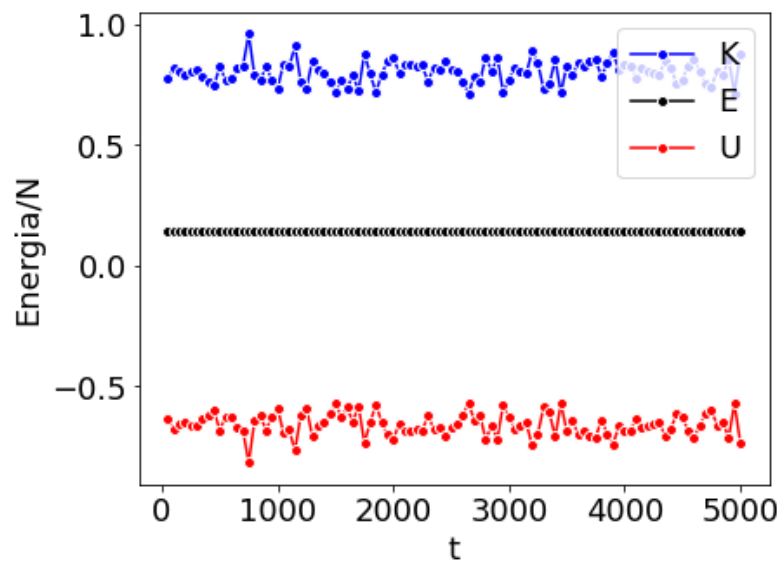
O algoritmo Velocity Verlet é reversível no tempo, garante a conservação de energia e é bastante preciso para interações pequenas de tempo. Além disso, ele requer menos memória do computador, porque apenas um conjunto de posições, forças e velocidades precisa

ser transportado de cada vez.

### 3.6 Termostato

A técnica de DM discutida até agora é responsável por estudar a evolução natural no tempo de um sistema clássico de partículas em um determinado volume. Nessas simulações, a energia total, ou mecânica, é conservada. Isto corresponde a um processo adiabático, ou seja, isolado sem troca de calor ou matéria com o meio. Esse conjunto é chamado ensemble microcanônico (NVE), onde são contantes o número de partículas  $N$ , o volume  $V$  e a energia  $E$ . Essa configuração é usada para representar os possíveis estados de um sistema mecânico que tem uma energia total especificada, porém, na prática, não corresponde a uma situação realista, pois em um sistema físico real existem muitas incertezas na energia, devido a fatores não controlados na preparação do experimento.

Gráfico 1 – Comportamento da energia total  $E$ , energia cinética  $K$  e energia potencial  $U$ , por partícula, para um fluido de Lennard-Jones sem atuação de termostato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em muitas situações é mais prudente controlar a temperatura da simulação, pois a temperatura é um parâmetro relevante para a descrição e compreensão de vários fenômenos naturais, como as mudanças de estado físico e a auto-organização de estruturas [28]. O ensemble canônico (NVT) caracteriza um sistema em contato com um reservatório térmico, onde ocorrem trocas de calor com o objetivo de manter a temperatura constante. Na simulação, as paredes são impermeáveis, fixas e diatérmicas, desse modo o número de partículas  $N$ , o volume  $V$  e a temperatura  $T$  se mantêm constantes. O termostato é justamente a ferramenta responsável por realizar o acoplamento da caixa de simulação ao banho térmico externo de temperatura constante de referência  $T_0$ .

Existem diferentes algoritmos que empenham-se em simular o ensemble canônico [29, 30, 31], e a sua eficácia está diretamente relacionada ao tamanho do sistema, a escolha do termostato e dos respectivos parâmetros, ao passo e ao integrador. Nesse trabalho, aplicamos o termostato de Berendsen, desenvolvido em 1984 por Herman Berendsen e outros cientistas [32]. O algoritmo atua reescalando as velocidades das partículas, de forma a tornar a energia cinética condizente com a temperatura do reservatório. Assim, o termostato suprime as flutuações da energia cinética e, por esse motivo, não é capaz de gerar resultados consistentes com o conjunto canônico para sistemas pequenos. Entretanto, para sistemas grandes, da ordem de centenas ou milhares de átomos/moléculas, os resultados são aproximadamente corretos para a maioria das propriedades [33]. Além disso, ele é uma excelente ferramenta para compreender aspectos teóricos do controle das simulações.

Para que o sistema atinja uma determinada temperatura, a partir de um acoplamento com um banho térmico, multiplica-se as velocidades das partículas pelo fator  $\lambda$ ,

$$\mathbf{v}'_i = \lambda \mathbf{v}_i. \quad (3.26)$$

dado por

$$\lambda = \sqrt{\frac{T_0}{T(t)}}. \quad (3.27)$$

Considerando que sistemas físicos não possuem uma brusca variação de temperatura e exibem um controle no grau de acoplamento com o reservatório térmico, alternativamente, Berendsen assume um acoplamento fraco. Nesse caso, a temperatura do sistema é corrigida de forma que a diferença entre as temperaturas decaia exponencialmente com alguma constante de tempo  $\tau$

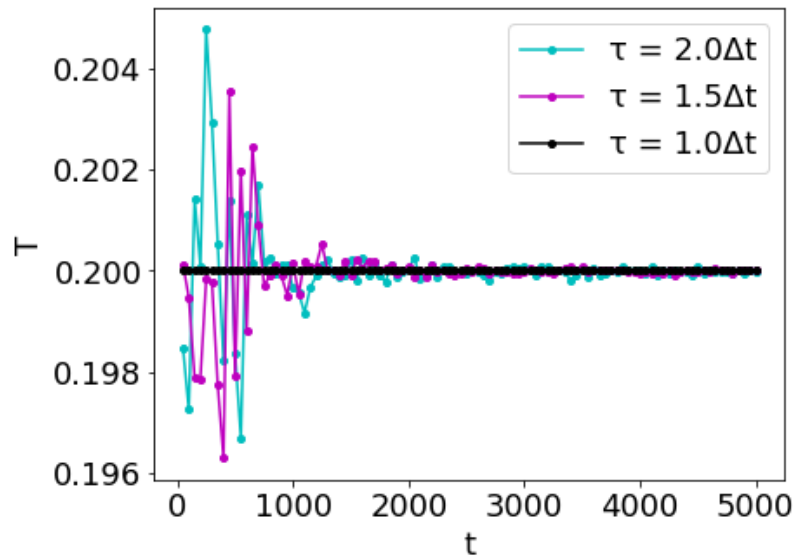
$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{T_0 - T(t)}{\tau}. \quad (3.28)$$

Assim, o fator de escalonamento é dado por

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left[ \frac{T_0}{T(t)} - 1 \right]}, \quad (3.29)$$

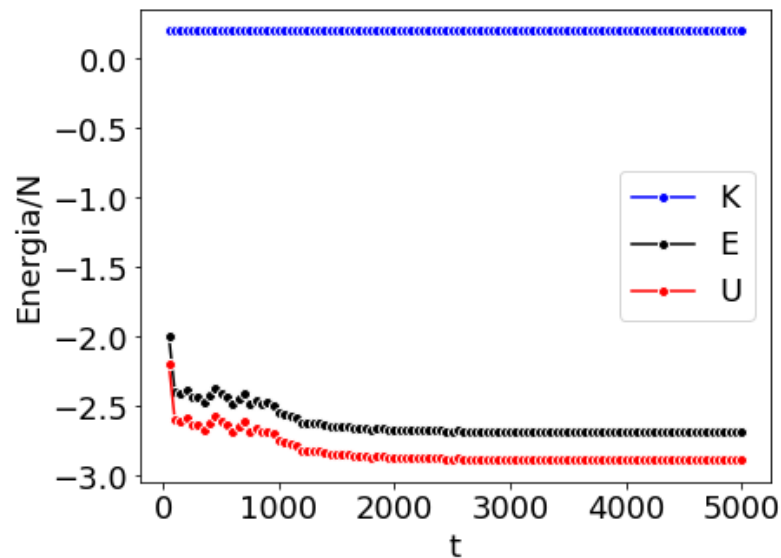
onde  $\Delta t$  é o passo de tempo de integração. O fator de acoplamento  $\tau$  é definido pelo usuário, quanto maior, mais fraco o acoplamento, demorando mais tempo para alcançar a temperatura desejada. Nesse trabalho, estudamos situações em que deseja-se analisar o sistema em equilíbrio, com tempo de relaxação curto, então a equação 3.27 (equivalente a 3.29 com  $\tau = \Delta t$ ) será suficiente.

Gráfico 2 – Temperatura  $T$  em função do tempo de simulação para diferentes parâmetros de acoplamento  $\tau$  do termostato.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 3 – Comportamento da energia total  $E$ , energia cinética  $K$  e energia potencial  $U$ , por partícula, para um fluido de Lennard-Jones na presença de um termostato com  $\tau = \Delta t$ .



Fonte: Elaborado pelo autor.

No Gráfico 3, observamos uma variação na energia total, enquanto a energia cinética permanece constante, decorrente da modulação da temperatura através do termostato. Porém, após um certo período de tempo, o sistema entra em equilíbrio termodinâmico e a energia não sofre mais variações significativas. Nesse ponto, as propriedades macroscópicas do sistema podem ser medidas.

### 3.7 Propriedades de Equilíbrio

O objetivo principal de um programa de DM é calcular as propriedades de equilíbrio dos sistemas clássicos de muitos corpos. Após um tempo de simulação adequado, que depende do potencial adotado, da temperatura e da densidade do sistema, a configuração de equilíbrio é alcançada. No estado de equilíbrio, todas as propriedades são independentes do tempo, não existem fluxos macroscópicos de matéria ou de energia, seja dentro de um sistema ou entre sistemas. A partir daí, escolhemos e medimos as propriedades de interesse que serão investigadas, para realizar comparações com experimentos reais e modelos teóricos. Em particular, examinamos propriedades termodinâmicas e estudos de estrutura e organização espacial.

#### 3.7.1 Calor específico

As funções de resposta revelam como as grandezas termodinâmicas simples respondem à variação nos mensuráveis, geralmente pressão ou temperatura. Logo, são quantidades que podem ser derivadas. O calor específico a volume constante, por exemplo, mede como a energia interna responde a uma mudança isométrica, que ocorre quando se mantém o volume contante, na temperatura [34],

$$C_V = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V. \quad (3.30)$$

Em outras palavras, a quantidade de calor necessária para alterar a temperatura a volume constante.

Considerando o ensemble canônico, a energia interna de um sistema flutua aleatoriamente sobre o valor médio no tempo  $\langle E \rangle$ . Então, o valor esperado da energia total pode ser expresso como

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_j P_j E_j = \frac{1}{Z} \sum_j E_j \exp(-\beta E_j) \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z, \end{aligned} \quad (3.31)$$

onde  $P_j$  é a probabilidade que o sistema ocupa no microestado  $j$ ,  $Z$  é a função de partição canônica e  $\beta = 1/k_B T$ .

Agora, podemos calcular o valor de  $C_V$

$$C_V = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = \frac{1}{k_B T^2} \left[ \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \right], \quad (3.32)$$

onde usamos a regra da cadeia para diferenciação. Veja que,

$$\langle E^2 \rangle = \sum_j E_j^2 \exp(-\beta E_j) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}. \quad (3.33)$$

Finalmente, podemos reescrever a expressão 3.32 em função de 3.31 e 3.33

$$C_V = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2}. \quad (3.34)$$

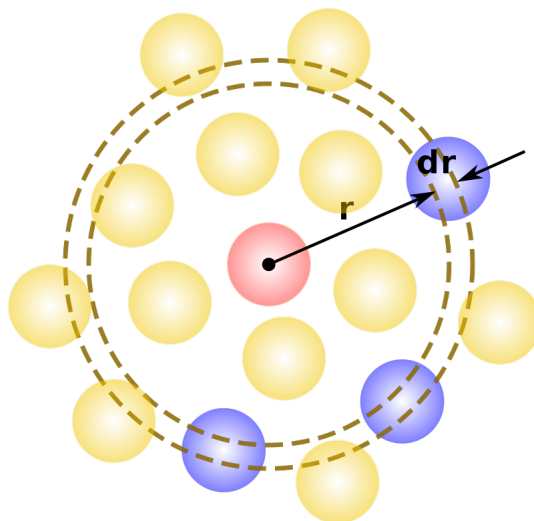
Isso significa que, se pudermos medir as flutuações em  $E$  ao longo do tempo, podemos usar isso para encontrar o calor específico. A variação do calor específico com o aumento ou com a redução da temperatura do sistema sugere uma transição de fase do sistema. A mudança brusca no valor do calor específico, em uma determinada temperatura, indica uma mudança de estado físico da matéria, de líquido para sólido, ou sólido para gasoso.

### 3.7.2 Função de distribuição radial

A função de distribuição radial  $g(\mathbf{r})$  é uma das ferramentas que podemos utilizar para investigar a estrutura e o ordenamento de sistemas por meio de uma descrição da distribuição espacial das partículas a partir de uma partícula central. A função é uma medida de correlação estrutural de pares e determina, em média, a probabilidade de encontrar uma partícula a uma dada distância  $r$  em relação a outra posicionada na origem [24]. Uma vez que a DM fornece as posições de partículas individuais como funções do tempo,  $g(r)$  pode ser calculada a partir de suas trajetórias.

Escolhendo-se arbitrariamente uma das partículas como referência, temos que o número médio de partículas entre uma distância  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ , é de  $\rho g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ , onde  $\rho$  é a densidade de partículas.

Figura 6 – Representação esquemática da função de distribuição radial  $g(r)$ . Ao centro temos a partícula de referência. Ao redor é desenhado um anel de raio  $r$  e espessura  $dr$ .



Fonte: [35]



A função de distribuição radial é matematicamente definida como [34]:

$$\rho g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle, \quad (3.35)$$

onde  $N$  é o número total de partículas do sistema,  $\mathbf{r}_{ij}$  representa o vetor entre o centro de duas partículas  $i$  e  $j$ , os colchetes angulares representam uma média temporal e  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij})$  é a função delta de Dirac, dada por

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) = \begin{cases} \infty, & \text{se } \mathbf{r} = \mathbf{r}_{ij} \\ 0, & \text{se } \mathbf{r} \neq \mathbf{r}_{ij}. \end{cases} \quad (3.36)$$

Para substâncias uniformes e homogêneas, o arranjo estrutural das partículas é isotrópico, então é independente da orientação do vetor de separação  $\mathbf{r}$  e depende apenas da distância  $r$  entre elas. Além disso, por conta do somatório duplo, temos  $N(N-1)$  termos para serem calculados. Entretanto, a distância  $r_{ij}$  é invariante sob a troca dos índices, isto é,  $r_{ij} = r_{ji}$ , então somente  $\frac{1}{2}N(N-1)$  destes termos são únicos. Logo, podemos reescrever 3.35 como

$$\rho g(r) = \frac{2}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{j>i}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle. \quad (3.37)$$

A condição de normalização de  $g(r)$  é obtida integrando ambos os lados da equação 3.37 sobre todos os valores de separação possíveis entre duas partículas

$$\rho \int g(r) d\mathbf{r} = \frac{2}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{j>i}^N \int \delta(r - r_{ij}) d\mathbf{r} \right\rangle, \quad (3.38)$$

e, pela definição de  $\delta$  sobre todos os valores de  $r$ ,  $\int \delta(r - r_{ij}) dr = 1$ :

$$\rho \int g(r) d\mathbf{r} = N - 1. \quad (3.39)$$

Essencialmente, essa equação demonstra que existem  $N-1$  partículas ao redor de uma dada partícula qualquer. Como normalmente o valor de  $N$  é muito grande em simulações de DM, poderíamos facilmente assumir  $N-1 \approx N$ . No caso do potencial LJ, esperamos que  $g(r) \rightarrow 0$  quando  $r \rightarrow 0$ , pois as partículas não podem se sobrepor [22].

A expressão 3.39 sugere a interpretação probabilística para a função de distribuição radial, em que

$$\frac{\rho}{N-1} g(r) V(r, \Delta r), \quad (3.40)$$

é a probabilidade de encontrar uma partícula dentro de uma casca esférica de volume  $V(r, \Delta r)$ , raio  $r$  e espessura  $\Delta r$ , com a esfera centrada em uma outra partícula. A função de distribuição radial mostra como a presença de uma partícula influencia, em média, as posições das suas

vizinhas. Consequentemente, partículas muito distantes não devem influenciar na posição umas das outras, então a densidade será uniforme e  $g(r) \rightarrow 1$ .

Encontramos uma solução numérica para  $g(r)$  como um histograma, reescrevendo a equação 3.38 usando uma espessura de casca pequena, mas finita,  $\Delta r$ ,

$$\rho \sum_{\Delta r} g(r) V(r, \Delta r) = \frac{2}{N} \sum_{\Delta r} \left\langle \sum_i^N \sum_{j>i}^N \delta(r - r_{ij}) \Delta \mathbf{r} \right\rangle. \quad (3.41)$$

O somatório duplo representa uma operação de contagem, assim definimos o número de partículas  $N(r, \Delta r)$  que estão com o centro dentro da esfera de raio  $r$  e espessura  $\Delta r$ :

$$N(r, \Delta r) = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \delta(r - r_{ij}) \Delta \mathbf{r}. \quad (3.42)$$

Substituindo essa relação em 3.41, obtemos

$$g(r) = \frac{\langle N(r, \Delta r) \rangle}{\frac{1}{2} N \rho V(r, \Delta r)}. \quad (3.43)$$

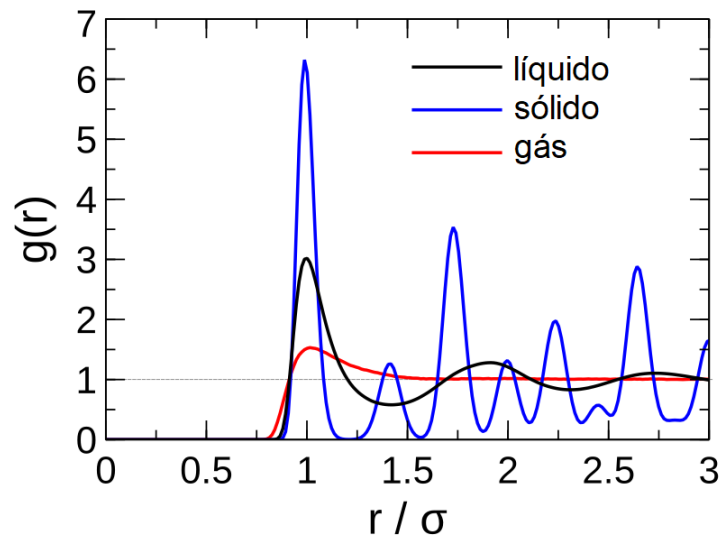
Para um total de  $M$  passos na simulação, escrevemos a média temporal explicitamente

$$g(r) = \frac{\sum_{k=1}^M N_k(r, \Delta r)}{M(\frac{1}{2} N) \rho V(r, \Delta r)}, \quad (3.44)$$

onde  $N_k(r, \Delta r)$  é o resultado da operação de contagem (3.42) no tempo  $t_k$ . O valor da espessura da casca  $\Delta r$  deve ser escolhido com cautela, pois deve ser pequeno o suficiente para identificar características importantes de  $g(r)$ , mas deve ser grande o suficiente para fornecer uma população de amostragem apropriada para desenvolver resultados estatisticamente confiáveis.

A organização estrutural de um sistema pode ser analisada através da função  $g(r)$  em determinadas condições de densidade e temperatura. Por esse motivo, a função é um forte indicador do estado físico do sistema, sendo utilizada para caracterizar diferentes materiais. Além disso,  $g(r)$  pode ser obtida experimentalmente por difração de raios X [36], por exemplo. O que possibilita a utilização da ferramenta para a comparação e reconhecimento dos resultados da simulação em relação aos dados experimentais.

Figura 7 – Função de distribuição radial para um sólido em azul ( $T = 50K$ ), líquido em preto ( $T = 80K$ ) e gás em vermelho ( $T = 300K$ ). Os raios são dados em unidades reduzidas do diâmetro molecular ( $\sigma = 3,822\text{\AA}$ ).

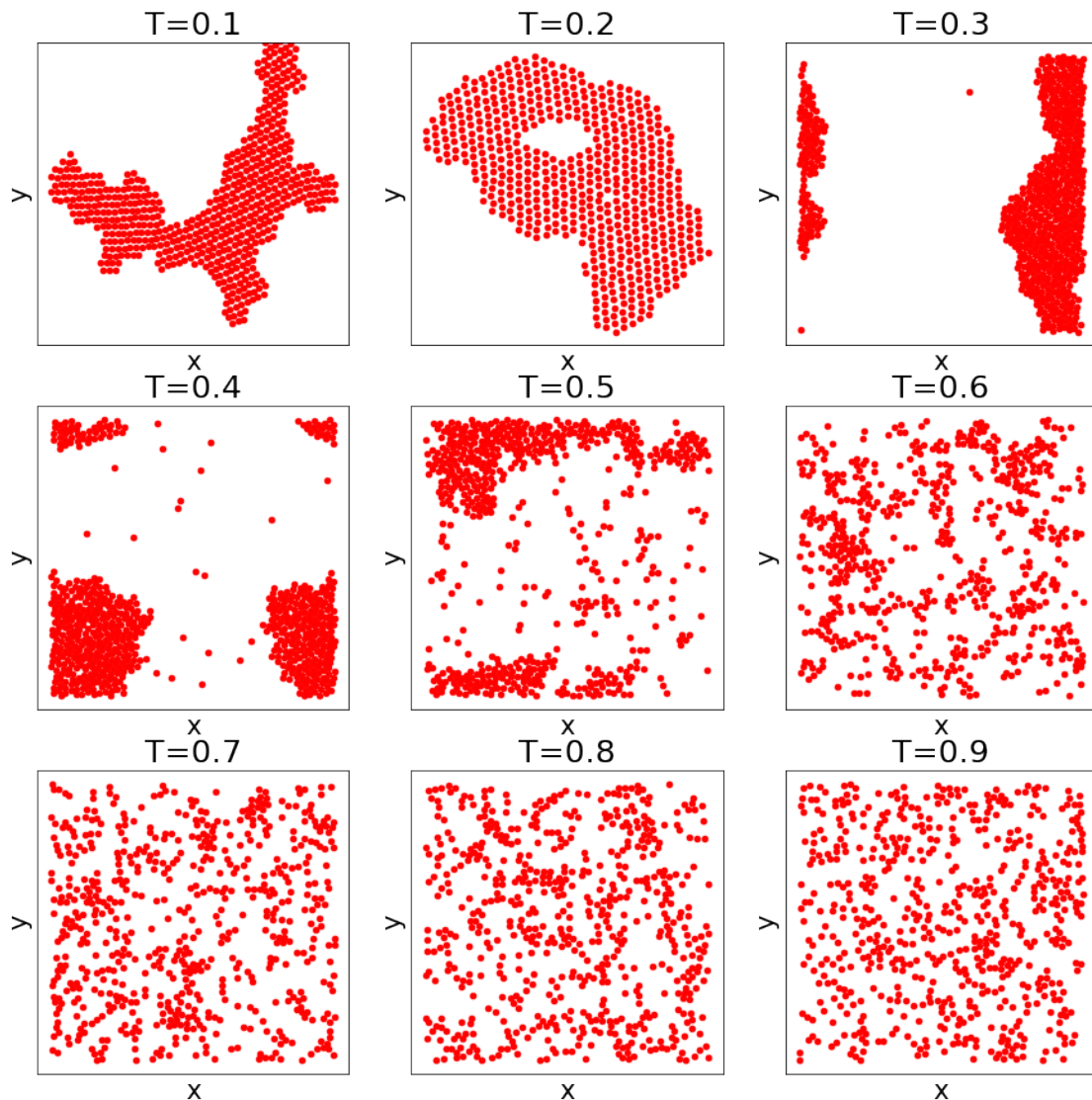


A função  $g(r)$  é plotada como um gráfico da separação interatômica  $r$ . Na Figura 7, o composto no estado sólido apresenta picos estreitos correspondentes à posições bem definidas, indicando um alto grau de ordenação. As partículas estão limitadas a se moverem em torno de suas posições de equilíbrio [24]. O material líquido possui picos largos apenas nas distâncias dos primeiros vizinhos. No caso de um gás, a função tende a uma constante convenientemente normalizada para 1.

## 4 RESULTADOS

### 4.0.1 Configurações finais

Figura 8 – Configurações finais de um sistema com 600 partículas e densidade  $\rho = 0.2$  para diferentes valores de temperatura, no intervalo  $T = 0.1 - 0.9$ .



Fonte: Elaborada pelo autor.

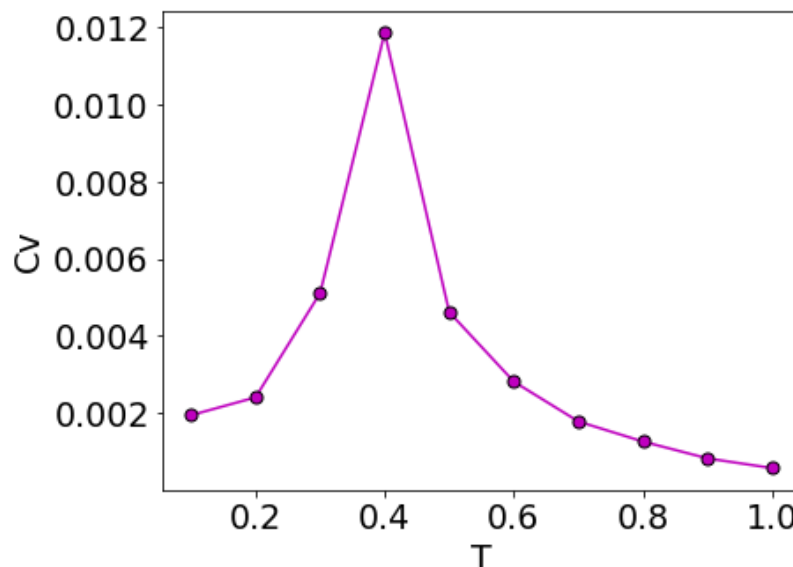
A Figura 8 apresenta as configurações finais obtidas para um sistema de 600 partículas, densidade  $\rho = 0.2$  e para diversos valores de temperatura. A partir da sua análise, podemos observar a mudança estrutural do sistema conforme o aumento da temperatura. Desse modo, é possível avaliar a estabilidade das estruturas às mudanças de temperatura. Para temperaturas menores ou iguais a  $T = 0.4$ , o sistema possui um ordenamento estrutural, por meio da formação de aglomerados. Esses aglomerados são produzidos devido a baixa energia cinética

das partículas em comparação ao potencial imposto pelas partículas vizinhas, induzindo os estados ligados do sistema. Para temperaturas superiores a  $T = 0.4$ , percebe-se uma mudança notável na organização das partículas, devido ao aumento da energia cinética. Observamos que o aglomerado formado anteriormente se desfaz e as partículas passam a se mover livremente pela caixa de simulação.

#### 4.0.2 Calor específico e função de distribuição radial

As mudanças estruturais mostradas na seção anterior sugerem uma transição de fase termodinâmica. Para constatar esses indícios, analisamos o comportamento do calor específico em função da temperatura do sistema. No Gráfico 4, observa-se que, inicialmente, a função possui um comportamento monotônico crescente até a temperatura  $T = 0.4$ . Todavia, a partir desse ponto, existe uma mudança repentina no comportamento da curva do calor específico, que agora decresce com o aumento da temperatura. Essa descontinuidade da função indica justamente a mudança de estado físico da matéria [17].

Gráfico 4 – Calor específico para um sistema de 600 partículas e densidade  $\rho = 0.2$  constante em função da temperatura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para compreender a mudança de fase do sistema, é interessante analisar o gráfico da função de distribuição radial para temperaturas intermediárias. O cálculo de  $g(r)$  é capaz de medir o ordenamento das partículas no sistema, permitindo associar o estado da matéria para cada temperatura. O Gráfico 5 mostra a função para três temperaturas distintas  $T = 0.2$ ,  $T = 0.5$  e  $T = 0.6$ .

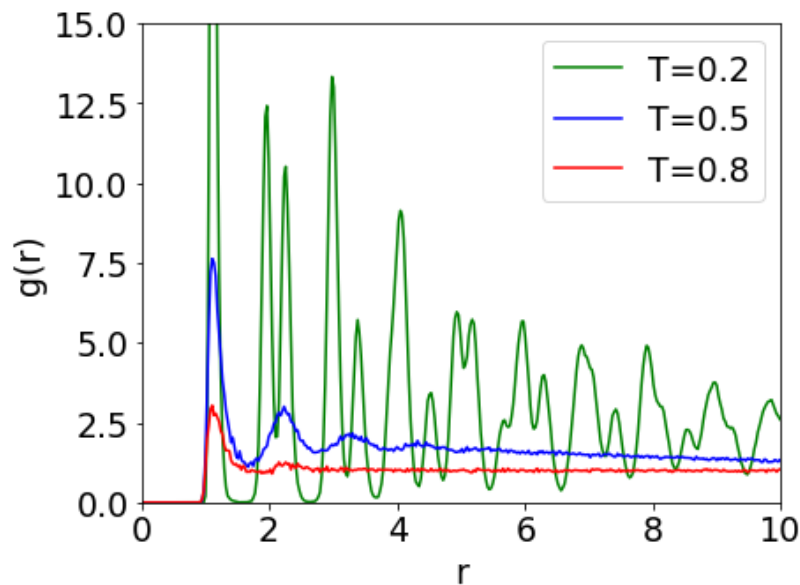
Em  $T = 0.2$ , observamos os picos periódicos da função, onde as posições dos máximos estão em concordância com os valores esperados teoricamente. O primeiro pico deve

possuir o mesmo valor do mínimo do potencial de interação  $r_{min}$ , o segundo em  $\sqrt{3}r_{min}$ , o terceiro em  $2r_{min}$ , e assim sucessivamente ( $\sqrt{7}r_{min}, 3r_{min}, \dots$ ). Como estamos usando o potencial de LJ, o mínimo ocorre em  $r_{min} = 2^{1/6}\sigma \approx 1.12$ . Nessa temperatura, observa-se um ordenamento de curto e longo alcance, característico de sólidos, devido a posição das partículas serem altamente correlacionadas.

Para um temperatura de  $T = 0.5$ , os picos ainda apresentam uma certa proporção, demonstrando que ainda existe uma ordenação de curto alcance do sistema. Porém, quando temos uma temperatura superior  $T = 0.6$ , observamos que o segundo máximo apresenta uma alargamento considerável, enquanto o terceiro máximo desapareceu. Esse comportamento é assimilado à líquidos.

A partir dessa análise, conclui-se que a transição de fase, comprovada na descontinuidade do calor específico, é, na verdade, uma mudança do estado sólido para o estado líquido.

Gráfico 5 – Função de distribuição radial para um sistema de 600 partículas e densidade  $\rho = 0.2$  constante em diferentes temperaturas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

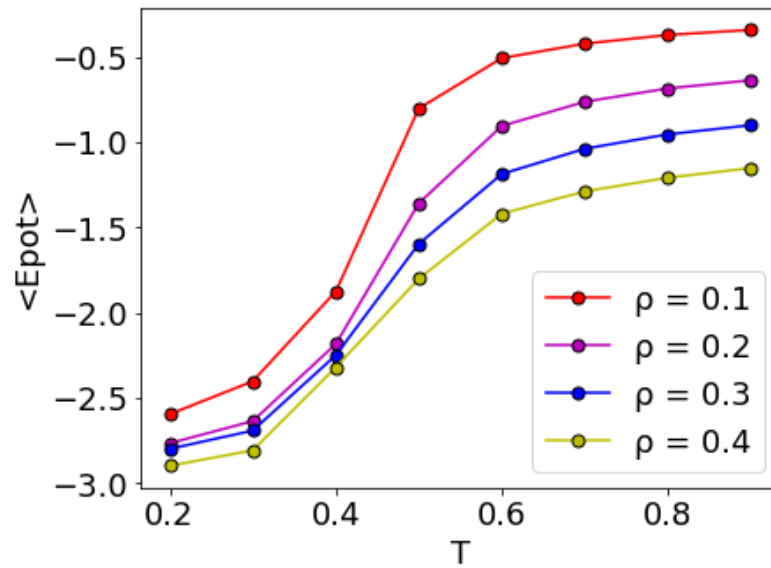
### 4.0.3 Energia potencial média

Medições de energia são muito simples de serem calculadas, por isso também é comum utilizar a energia potencial média para identificar transições de fase no sistema. Além disso, também é interessante para analisar as propriedades gerais do sistema, que confirmam os modelos físicos nos quais as simulações computacionais foram baseadas.

No Gráfico 6, analisamos a energia potencial média em função da temperatura de sistemas com diferentes densidades. Verificamos que o comportamento do gráfico é sempre crescente, como esperado, pois quanto a maior a temperatura do sistema, maior será a sua ener-

gia interna. Além disso, observamos que quanto maior a densidade, menor serão as médias da energia potencial. Isso se deve ao caráter atrativo do potencial LJ (3.4), pois quanto maior a densidade  $\rho$ , conseqüentemente, menor a distância entre as partículas, mais negativo será o potencial. Por fim, nota-se que o valor médio da energia potencial passa a crescer consideravelmente em  $T = 0.4$  e, posteriormente, se estabiliza em um crescimento linear para temperaturas mais altas. Essa temperatura de transição é a mesma para todas as densidades analisadas e é exatamente o ponto de fusão analisado anteriormente.

Gráfico 6 – Energia potencial média, de um sistema com 600 partículas, em função da temperatura para diferentes densidades.



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 5 CONCLUSÃO

Os métodos computacionais tratam de problemas cuja complexidade impede a dedução de soluções analíticas. A física computacional introduz essas ferramentas interdisciplinares como uma terceira abordagem, além da física teórica e experimental, para resolver problemas. Nesse trabalho, apresentamos os fundamentos da técnica de dinâmica molecular, desenvolvendo os algoritmos utilizados na simulação, e deduzimos os principais resultados para as propriedades de um sistema de partículas bidimensional, submetido ao potencial de interação de Lennard-Jones.

Discutimos os fundamentos teóricos essenciais para o entendimento completo do método. A princípio apresentamos os conteúdos de mecânica clássica newtoniana, necessários para compreender o movimento das partículas, e as leis de conservação associadas. Em seguida, introduzimos os conceitos de mecânica estatística que seriam utilizados para determinar as propriedades termodinâmicas do sistema.

Sobre a implementação do programa de dinâmica molecular, abordamos em detalhes os procedimentos realizados e os algoritmos adotados para modelar o sistema de partículas. Desde as condições iniciais do sistema, a escolha do potencial de interação, etc., até o uso do termostato. Logo depois, demonstramos as propriedades de equilíbrio de interesse.

Por meio da aplicação do potencial de Lennard-Jones via dinâmica molecular, conseguimos estimar propriedades importantes do sistema e verificar características relevantes sobre seu comportamento. Os resultados obtidos foram calor específico, função de distribuição radial e energia potencial média. A partir da análise desses resultados, estudamos as transições de fase do sistema. Devido a mudança no ordenamento das partículas conforme o aumento da temperatura, constatamos que as partículas possuem uma organização característica para cada fase.



## REFERÊNCIAS

- [1] Frenkel, D.; Smith, B. *Understanding Molecular Simulation: from algorithms to applications*. 2. ed. Academic Press, 2001.
- [2] Bernal, J.D. *The structure of liquids*. The Bakerian lecture, 1962.
- [3] Alder, B.J.; Wainwright, T.E. *Molecular dynamics by electronic computers*. Proc. of the Int. Symp. on Statistical Mechanical Theory of Transport Processes (Brussels, 1956). Interscience, Wiley, New York, 1958.
- [4] Rahman, A. *Correlations in the motion of atoms in liquid argon*. Phys. Rev., 1964.
- [5] Lennard-Jones, J. *On the determination of molecular fields.—I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature*. Proceedings of the Royal Society of London, 1924.
- [6] Dugas, R. *A History of Mechanics*. Courier Corporation, 1988.
- [7] Drake, S. *Galileo at Work: His Scientific Biography*. Dover Pubns, 1995.
- [8] Galilei, G. *Discorsi e dimostrazioni matematiche, intorno à due nuove scienze*. 1638.
- [9] Taylor, John R. *Classical Mechanics*. 4. ed. University Science Books, 2004.
- [10] Noether, E.; Tavel, M. A. *Invariant Variation Problems*. Nachr. D. König. Gesellsch. D. Wiss. Zu Göttingen, Math-phys. Klasse, 235-257, 1918.
- [11] Salinas, Sílvia R. A. *Introdução a física estatística*. 2. ed. EDUSP, 2013.
- [12] Kittel, C.; Kroemer, H. *Thermal Physics*. 2. ed. Freeman Co.: New York, 1980.
- [13] McQuarrie, D. A. *Statistical Mechanics*. rev 2. ed. University Science Books. pp. 121–128, 2000.
- [14] Rapaport, D. C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. 2. ed. Cambridge University Press, 2013.
- [15] Vollmayr-Lee, K. *Introduction to molecular dynamics simulations*. American Journal of Physics, v. 88, n. 5, 401–422, 2020.
- [16] Eisenschitz, R.; London, F. *Über das Verhältnis der van der Waalschen Kräfte zu den homöopolaren Bindungskräften*. Z. Physik 60, 491–527, 1930.
- [17] Bonfim, F. M. *Modelagem computacional de sistemas bidimensionais de partículas interagentes via potencial de Lennard-Jones: Uma introdução à dinâmica molecular*. Monografia - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Campus Crateús. Curso de Graduação em Licenciatura em Física. Crateús - CE, 2018.
- [18] Wood, W. W.; Parker, F. R. *Monte Carlo Equation of State of Molecules Interacting with the Lennard-Jones Potential. I. A Supercritical Isotherm at about Twice the Critical Temperature*. The Journal of Chemical Physics. 27 (3): 720–733, 1957.

- [19] Rosenbluth, Marshall N.; Rosenbluth, Arianna W. *Further Results on Monte Carlo Equations of State*. The Journal of Chemical Physics. 22 (5): 881–884, 1954.
- [20] Tuckerman, Mark E. *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*. Oxford University Press, USA, 2010.
- [21] Costa, E. S. *Aplicação de dinâmica molecular em sistemas com interação de potenciais competitivos*. Monografia - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física. Curso de Graduação em Bacharelado em Física. Fortaleza - CE, 2019.
- [22] Madeira, Lucas; Vitiello, Silvio A. *A função de distribuição radial de pares para sistemas Lennard-Jones bidimensionais*. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 34, n. 4, 4303, 2012.
- [23] Camarão, D. L. *Propriedades difusivas de sistemas clássicos confinados*. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física. Mestrado em Física. Fortaleza - CE, 2011.
- [24] Oliveira, Rita de Cássia M. T. *Simulação por dinâmica molecular de óxidos alcalino-terrosos*. Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física. Doutorado em Física. São Carlos - SP, 2006.
- [25] Verlet, L. *Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*. Physical Review. 159 (1): 98–103, 1967.
- [26] Swope, William C.; Andersen, H. C.; Berens, P. H.; Wilson, K. R. *A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters*. The Journal of Chemical Physics. 76 (1): 648, 1982.
- [27] Gibbs, J. W. *Elementary Principles in Statistical Mechanics*. New York: Charles Scribner's Sons, 1902.
- [28] Glansdorff, P.; Prigogine, I. *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*. London: Wiley-Interscience, 1971.
- [29] Andersen, H. C. *Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature*. The Journal of Chemical Physics. 72 (4): 2384, 1980.
- [30] Nosé, S. *A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods*. Journal of Chemical Physics. 81 (1): 511–519, 1984.
- [31] Hoover, William G. *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*. Phys. Rev. A. 31 (3): 1695–1697, 1985.
- [32] Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. *Molecular dynamics with coupling to an external bath*. Journal of Chemical Physics. 81 (8): 3684–3690, 1984.
- [33] Carvalho, G. A. U. *Avaliação do Uso de Técnicas de MMGBSA na Triagem Virtual de Bibliotecas de Ligantes para o Desenvolvimento de Fármacos contra Leishmania amazonensis e Leishmania chagasi*. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal da Paraíba,

Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química. Mestrado em Química. João Pessoa - PB, 2011.

- [34] Haile, J. M. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. 1. ed. Wiley-Interscience, 1992.
- [35] Domínio Público. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=59646882>. Acesso em: 18 de Março de 2021.
- [36] Souza, S. M. *Caracterização estrutural, térmica e óptica da liga semicondutora  $Ga_2Se_3$  e da liga intermetálica  $Co_xNb_{1-x}$  amorfa produzidas por Mechanical Alloying*. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Curso de Pós-Graduação em Física. Mestrado em Física. Florianópolis - SC, 2006.
- [37] Christopher Rowley - Own work, CC BY-SA 4.0. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=44617468>. Acesso em: 18 de Março de 2021.