

## INTRODUÇÃO:

A estrutura cristalina (tipo de reticulado e parâmetro de rede) de um material é determinada pela condição de menor energia potencial. Muitas vezes em simulações nós não sabemos de ante-mão nem o parâmetro de rede no equilíbrio nem a configuração de menor energia. Neste caso é necessário realizar um conjunto de cálculos chamados de "relaxação estrutural". Nestes cálculos construímos um reticulado cristalino e calculamos a energia desta estrutura para diferentes parâmetros de rede. Analisando como a energia varia em função do parâmetro de rede em diferentes estruturas podemos determinar a configuração de equilíbrio. Neste problema, nós iremos determinar o parâmetro de rede de um sólido de Lennard-Jones com estrutura CFC calculando a energia potencial do sólido para diversos parâmetros de rede. Neste problema utilizaremos "cálculos estáticos", isto é, os átomos não irão se mover ao longo da simulação.

### Passo 0: compilação dos códigos

Os códigos-fonte dos programas utilizados nesta aula estão agrupados no arquivo lab01.tar e foram desenvolvidos por Furio Ercolessi e obtidos livremente no endereço:

`http://www.fisica.uniud.it/~ercolessi/md/f90/`

Para abrir os arquivos digite os seguintes comandos no terminal:

```
tar -xvzf lab01.tar.gz
```

O programa crystal.f90 cria um arquivo de configuração com as posições dos átomos em um reticulado CFC e o programa md1.f90 é o programa de MD que utilizaremos nesta aula. Para compilar estes códigos digite no terminal:

```
gfortran -o crystal crystal.f90
gfortran -o md1 md1.f90
```

### Passo 1: configuração atômica

As posições dos átomos serão criadas com o auxílio do programa "crystal" e servem como entrada do programa "md1". Para executar o programa "crystal" você deve digitar no terminal o seguinte comando:

```
./crystal
```

O "crystal" é um programa interativo que fará algumas perguntas para gerar as posições atômicas. Como exemplo iremos criar um arquivo de com as coordenadas dos átomos em um reticulado CFC com parâmetro de rede igual a 1.3 (unidades reduzidas). Para isto utilize as seguintes opções:

- Lennard-Jones com raio de cut-off igual a 2.5 (em unidades reduzidas): 1
- Parâmetro de rede a ser utilizado: 1.3
- Número de células unitárias ao longo da direção x: 4
- Número de células unitárias ao longo da direção y: 4
- Número de células unitárias ao longo da direção z: 4
- Máximo do deslocamento das posições dos átomos: 0
- Nome do arquivo que conterá as posições dos átomos: a1.3.cry

Uma vez fornecidos os parâmetros acima ao programa teremos um arquivo em formato texto contendo as coordenadas de posição (x,y,z) de 256 átomos.

### Passo 2: cálculo da energia

O programa "md1" necessita de algumas informações para efetuar os cálculos. Este programa porém, não funciona de forma interativa e todas as informações necessárias à simulação devem estar gravadas em um arquivo de entrada, preparado pelo usuário, que apresenta o seguinte formato:

Linha 1: comentário  
Linha 2: nome do arquivo de entrada com as coordenadas dos átomos  
Linha 3: nome do arquivo de saída  
Linha 4: número de passos de integração  
Linha 5: valor do passo de integração  
Linha 6: densidade do sistema

O volume da caixa é 'rescalado' no início do cálculo para satisfazer a densidade desejada. O valor ZERO deixa a caixa inalterada (essa é a escolha mais comum)

Linha 7: tipo de simulação

Um número negativo (por exemplo -1) indica um simulação com energia constante (evolução livre). Essa é uma escolha comum, sendo usada para obter informações dinâmicas do sistema. Um valor nulo (0) ou positivo indica a temperatura T (em unidades reduzidas) a ser utilizada no cálculo com temperatura constante. Essa é a maneira utilizada pelo código para alterar a temperatura do sistema.

O arquivo "a1.3.in" (já fornecido) é um exemplo de arquivo de entrada do programa "md1":

```
Problema 01, a = 1.3
a1.3.cry
a1.3.mdl
1
0.0032
0
-1
```

De acordo com o exemplo acima, a simulação utilizará as posições dos átomos contidas no arquivo "a1.3.cry" geradas previamente (linha 2) e escreverá os resultados no arquivo "a1.3.mdl" (linha 3). Os cálculos serão realizados ao longo de 1 passo de integração (linha 4) com comprimento de 0.0032 (linha 5) com a mesma densidade (linha 6) e com energia constante (linha 7).

Para a realização da simulação digite o seguinte comando:

```
./md1 < a1.3.in
```

Você deverá ver na tela o seguinte resultado:

```
#
# MD1: a minimal molecular dynamics program
#
# Problema 01, a = 1.3
# Input sample: a1.3.cry
#                                     (only positions read from file)
# Output sample: a1.3.mdl
# Number of steps:      1, time step: 0.0032, total time:      0.0032
# Number of atoms:    256
# Box size:      5.200000    5.200000    5.200000, Volume:      140.608
# Density:      1.820665 (unchanged)
# Free evolution run.
#
# Step    Temperature      Kinetic      Potential    Total Energy    Pressure
# -----
#      1      0.000000      0.000000      20.689972      20.689972      314.059390
#
# Means      0.000000      0.000000      20.689972      20.689972      314.059390
```

O programa "md1" fornece, a cada passo de tempo, os valores instantâneos de temperatura, energia cinética, energia potencial, energia total e pressão e, ao final da simulação, os valores médios destas grandezas.

Obs: Para salvar os resultados mostrados na tela em um arquivo, rode o programa md1 com o seguinte comando:

```
./md1 < a1.3.in > a1.3.log
```

Os resultados serão gravados no arquivo "a1.3.log"

### PROBLEMA 01

Utilize o programa "crystal" para gerar amostras com diferentes parâmetros de rede (variando entre 1.3 a 1.9). Para esse problema utilize 4 unidades de células unitárias para cada direção (x,y e z) e escolha o deslocamento máximo como zero. Para cada parâmetro de rede, execute o programa md1 com apenas 1 passo de integração (nosso objetivo é obter a energia potencial para cada parâmetro de rede). Utilize os exemplos e informações fornecidas nos passos 1 e 2 descritos acima para a execução dos programas "crystal" e "md1".

Calcule a energia potencial (E) do sólido de Lennard – Jones variando o parâmetro de rede (a) entre 1.4 e 1.9 e trace o gráfico de energia versus parâmetro de rede. Qual o valor do parâmetro de rede de equilíbrio para este sólido? Qual o valor da energia de coesão? Compare a energia de coesão teórica deste sólido com o resultado que você obteve e discuta estes resultados. Determine uma expressão para a energia de um sólido de Lennard – Jones com estrutura CFC em função do parâmetro de rede. Compare a curva de energia teórica com os resultados obtidos na simulação e discuta os resultados.

### PROBLEMA 02:

O objetivo deste exercício é verificar o efeito do número de átomos nos resultados do cálculo (análise de convergência). Utilize o programa "crystal" para gerar amostras com parâmetro de rede determinado no problema anterior mas utilizando agora diferentes tamanhos para a célula CFC (1x1x1, 2x2x2, ... ,7x7x7). Use o mesmo deslocamento máximo em todas as amostras (por exemplo 0.01). Para o arquivo de input utilize o modelo abaixo:

```
Problema 02
cells.cry
cells.mdl
1000
0.0032
0
-1
```

A diferença entre o exemplo acima e o arquivo de input do problema anterior é o número de passos de integração.

Trace o gráfico da temperatura, energia cinética, potencial e pressão em função do número total de átomos (ou volume da célula). Baseado nestes resultados qual o tamanho do sistema que você selecionaria para a simulação?

### PROBLEMA 03:

O objetivo deste exercício é verificar o efeito do passo de integração. Utilize o programa "crystal" para gerar uma amostra com o parâmetro de rede obtido no problema 01, com tamanho determinado no problema 02 e deslocamento inicial de 0.01. Altere o arquivo de input do programa "md1" (linha 5) e realize diferentes simulações com os seguintes passos de integração:

0.002 ; 0.005 ; 0.01 ; 0.05

Para que possamos comparar os resultados é necessário que as simulações sejam realizadas com o mesmo TEMPO TOTAL. O tempo total é obtido multiplicando-se o número total de passos com o passo de integração ( $N_{\text{STEPS}} \times \text{TIME\_STEP}$ ). Escolha o número total de passos (linha 4 do arquivo de entrada) de forma a obter o mesmo TEMPO TOTAL (digamos 200 unidades de tempo) para todos os cálculos.

Trace o gráfico dos valores instantâneos da temperatura, energias cinética, potencial e total e a pressão em função do tempo ( $\text{step} \times \text{TIME\_STEP}$ ). De que modo a escolha do passo de integração afeta a dinâmica desses sistemas?