



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO - MEC  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ - UFPI  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO - PRPPG  
COORDENADORIA GERAL DE PESQUISA - CGP  
PROGRAMA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA - PIBIC - UFPI  
CAMPUS UNIVERSITÁRIO MINISTRO PETRÔNIO PORTELA -  
BLOCO 06 - BAIRRO ININGA CEP: 64049-550 - TERESINA-PI -  
BRASIL - FONE: (86) 3215-5564 - FONE/FAX: (86) 3215-5560

## **Estudo computacional do efeito do meio compressor em nanotubos de carbono.**

Orientando: Antonio Lívio de Sousa Cruz - Física - DF - UFPI.

Orientador: Prof. Dr. Acrísio Lins de Aguiar - DF - UFPI.

Teresina - PI.

,

Fevereiro de 2017

## Resumo

Temos por objetivo estudar os efeitos do meio compressor em nanotubos de carbono, ou seja, a pressão que um fluido pode exercer nesta nanoestrutura de carbono em questão. Simulações computacionais serão usadas para o estudo do ordenamento espacial dessa matéria, sendo o algoritmo de Verlet o responsável pelo cálculo da dinâmica molecular de um fluido dentro de um sistema. Utilizaremos o algoritmo, primeiramente, para simular o movimento de um número arbitrário de partículas que irão representar as partículas que compõem o gás de argônio. Em seguida, adicionamos ao código um gerador de números aleatórios e as condições periódicas de contorno para que o sistema se aproxime ao máximo do real, para depois introduzirmos o potencial de Lenard-Jones, o que nos dará a força entre as partículas, a aceleração de cada uma delas, a energia cinética e a temperatura do sistema.

# Contents

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Potencial de interação entre partículas</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>Função radial de distribuição de pares</b>	<b>6</b>
<b>5</b>	<b>Dinâmica molecular</b>	<b>7</b>
5.1	Algoritmo de Verlet . . . . .	7
5.2	Gerador de números aleatórios . . . . .	8
5.2.1	Cálculo da posição e velocidade . . . . .	9
5.2.2	Energia cinética e temperatura . . . . .	9
5.2.3	Cálculo da força através do potencial de Lennard-Jones e da aceleração . . . . .	10
5.3	Reflexões nas paredes versus Condições Periódicas de Contorno	12
<b>6</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>13</b>

# 1 Introdução

É de importância para a ciência o estudo das características da matéria, como por exemplo, os seus estados sólido, líquido e gasoso, e como se encontra o ordenamento espacial dos seus constituintes. A simulação feita por computadores é um método utilizado para compreender as propriedades dessa matéria.

No método da dinâmica molecular, as leis de Newton são aplicadas em átomos ou moléculas – desprezando os efeitos quânticos – para que seja obtida a trajetória de um certo número de partículas em um dado tempo, e assim calcular as propriedades de interesse do sistema. As simulações computacionais são importantes também por poderem reproduzir cenários difíceis, ou até mesmo impossíveis de serem reproduzidos por experimentos.

Uma das ferramentas que podemos utilizar para investigar o ordenamento do sistema é a função radial de pares. Neste trabalho iremos ilustrar o cálculo desta função  $g(r)$  para o Argônio bidimensional. Os aspectos essenciais deste sistema são razoavelmente bem capturados pelo modelo Lennard-Jones. A descrição de fluidos e sólidos, em algumas situações, deve ser feita em duas dimensões como, por exemplo, quando estão sendo investigados filmes finos. As simulações bidimensionais, por exigirem poucos recursos computacionais e facilitarem a visualização gráfica de certas quantidades físicas, se tornam muito convenientes.

## 2 Metodologia

Daremos início a uma introdução ao potencial que descreve a interação entre as partículas, o potencial de Lenard-Jones. A seguir discutiremos a teoria sobre a função radial de pares  $g(r)$ . Logo após, apresentaremos o conceitos que servem de base para a dinâmica molecular, abordando os algoritmos a serem usados, as condições periódicas de contorno e a convenção da mínima imagem. Seguiremos com os resultados obtidos. E, por fim, apresentaremos os resultados obtidos.

### 3 Potencial de interação entre partículas

Considerando que trabalharemos com um sistema de  $N$  partículas onde sua dinâmica pode ser tratada de forma clássica. A interação entre as partículas depende da distância entre elas, logo, o potencial de Lennard-Jones descreve essas interações para diversos sistemas reais e será adotado

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

sendo que  $\sigma$  é usado como unidade de comprimento,  $\epsilon$  como de energia,  $r$  é a distância entre as partículas e usando  $m$  como parâmetro de massa. Na Fig. 1 podemos ver esse potencial parametrizado para o Argônio, no qual podemos observar a parte atrativa, onde a energia tende a 0(zero) e a distância é crescente, e a repulsia, onde ( $r \rightarrow 0$ ).

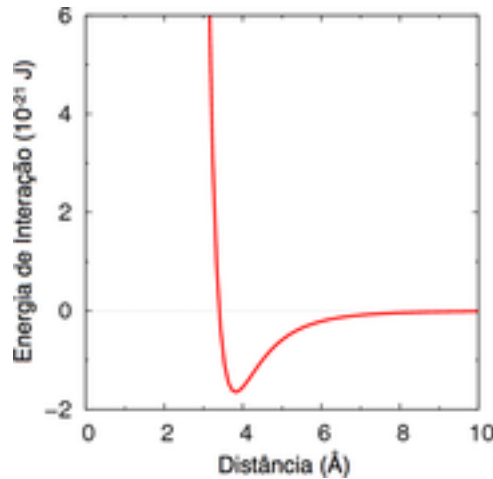


Figure 1: Potencial de Lennard-Jones para o Argônio.

### 4 Função radial de distribuição de pares

A função radial de distribuição de pares é uma medida de correlação entre as partículas de um sistema de muitos corpos. Escolhendo uma das partículas como referencial(origem), pode-se obter o número médio de partículas a uma distância de  $r$  a  $r + dr$ , que é  $\rho g(r)dr$ , sendo que  $g(r)$  é a função radial de distribuição de pares, que funciona como uma "densidade local", ou seja, quando  $g(r) = 1$  essa é a densidade média do sistema, quando a função

adquire valores mais altos a densidade local é maior, e quando adquire valores menores a densidade é menor que a média.

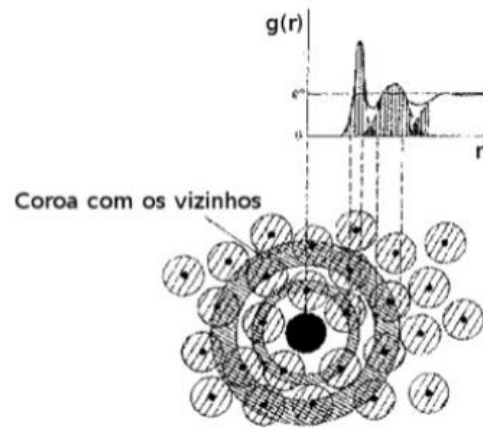


Figure 2: Uma partícula foi fixada na origem, e desenhamos as coroas circulares em relação a ela. O número de partículas em cada coroa da origem à função  $g(r)$  resultante.

## 5 Dinâmica molecular

### 5.1 Algoritmo de Verlet

Para computar as trajetórias das  $N$  partículas e realizar a simulação de dinâmica molecular, é necessário um algoritmo capaz de:

- resolver numericamente as equações de Newton;
- calcular as posições e velocidades das partículas em um instante  $t$  e  $t + dt$ ;
- de permitir o uso de um  $\Delta t$  relativamente grande;
- calcular as trajetórias clássicas com precisão;
- conservar energia e *momentum*;
- *ser reversível no tempo*;
- *ser computacionalmente não dispendioso*.

Para o cálculo das trajetórias através do algoritmo de verlet serão utilizadas as equações de Newton para posição

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

e para velocidade

$$v_{n+1} = v_n + \frac{1}{2} (a_{n+1} + a_n) (\Delta t). \quad (3)$$

## 5.2 Gerador de números aleatórios

Para que o sistema simulado seja o mais próximo do real, foi vista a necessidade de inserir um código que fosse capaz de gerar números aleatórios para as posições e velocidades iniciais de cada partícula. Tal gerador utiliza o tempo de máquina para que a cada vez que o programa for executado, sejam gerados numeros aleatórios diferentes dos que forem gerados nas próximas execuções.

Podemos observar que, no caso do cálculo das velocidades iniciais, temos os dois números aleatórios  $r$  e  $s$  associados aos ângulos  $\theta$  e  $\phi$ , que serão usados para calcular as velocidades através de coordenadas esféricas.

### 5.2.1 Cálculo da posição e velocidade

Serão utilizadas também funções do próprio algoritmo para realizar o cálculo – classicamente – do deslocamento das partículas:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 + O(\Delta t)^4 \quad (4)$$

e também,

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t}, \quad (5)$$

onde ambas as equações (4) e (5) serão utilizadas diretamente nos cálculos feitos na linguagem de programação Fortran(90), que foi a utilizada para realizar a simulação em questão, representado na imagem abaixo.

### 5.2.2 Energia cinética e temperatura

Se temos uma velocidade para cada partícula, podemos facilmente, visto que temos também a massa atômica do argônio, descobrir a energia cinética do sistema

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i |v_i(t) \cdot v_i(t)|, \quad (6)$$



```

DO a=1, Na

    call random_seed(size=k)
    allocate(seed(1:k))
200 call date_and_time(values=values)

    seed(:) = (a*5)*values(8)
    call random_seed(put=seed)
    call random_number(r)

    seed(:) = (a*500)*values(8)
    call random_seed(put=seed)
    call random_number(s)

    theta=r*PI
    phi=s*2*PI

    w0(a,1) = modw0*SIN(theta)*COS(phi)
    w0(a,2) = modw0*SIN(theta)*SIN(phi)
    w0(a,3) = modw0*COS(theta)

    pt(a,1) = r*B
    pt(a,2) = s*B
    pt(a,3) = r*s*B

    DO j=1,a-1
        xij=pt(a,1)-pt(j,1)
        yij=pt(a,2)-pt(j,2)
        zij=pt(a,3)-pt(j,3)
        d=sqrt(xij**2+yij**2+zij**2)
        IF(d.lt.4.0) GO TO 200
    END DO

    write(*,*) 'PARTICULA',a, 'ESTA OK!!'
    write(*,*) w0(a,1), w0(a,2), w0(a,3), pt(a,1), pt(a,2), pt(a,3)
    DEALLOCATE(seed)
ENDDO
RETURN
END SUBROUTINE

```

Figure 3:

```

rt(I,J,1)=2*rt(I,J-1,1)-rt(I,J-2,1)+at(I,1)*(dt**2)
rt(I,J,2)=2*rt(I,J-1,2)-rt(I,J-2,2)+at(I,2)*(dt**2)
rt(I,J,3)=2*rt(I,J-1,3)-rt(I,J-2,3)+at(I,3)*(dt**2)

vt(I,1)=(rt(I,J,1)-rt(I,J-2,1))/(2*dt)
vt(I,2)=(rt(I,J,2)-rt(I,J-2,2))/(2*dt)
vt(I,3)=(rt(I,J,3)-rt(I,J-2,3))/(2*dt)

```

Figure 4: Cálculo da posição( $rt$ ) e da velocidade( $vt$ ), através das equações (4) e (5), utilizando Fortran 90.

a qual podemos associar à temperatura( $T$ ) a ser descoberta através da teoria cinética dos gases, onde temos que

$$E_c = \frac{3}{2} N K_b T, K_b = 1,38064852 \times 10^{-23} \frac{m^2 kg}{s^2 K} \quad (7)$$

onde  $K_b$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura do sistema e  $N$  o número de avogadro, mas que na linguagem Fortran 90 irá representar o numero de partículas. Podemos daí, isolar a temperatura, obtendo

$$T = \frac{1}{3 N K_b} \sum_{i=1}^N m_i |v_i(t) \cdot v_i(t)|, \quad (8)$$

de onde fazemos as converções de  $m \rightarrow \text{\AA}$ ,  $s \rightarrow fs$  e  $kg \rightarrow amu$ , onde chegamos à seguinte equação

$$T = \frac{E_c \times 2000000}{3 \times N \times 0.831445935} \quad (9)$$

que em linguagem Fortran 90 é demonstrada na imagem abaixo.

```
Ec=0
Te=0
DO i=1, Nat
  Ec=Ec+0.5*m*(vt(i,1)*vt(i,1)+vt(i,2)*vt(i,2)+vt(i,3)*vt(i,3))
ENDDO

E=Ec*103.6426958

Te=(Ec*2000000)/(Nat*3*0.831445935)
```

Figure 5:

### 5.2.3 Cálculo da força através do potencial de Lennard-Jones e da aceleração

Tal força pode ser obtida através do gradiente do potencial de interação como mostrado na equação

$$F(r) = -\nabla V(r) = \frac{24\epsilon}{r} \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \hat{r}, \quad (10)$$

onde podemos perceber que foi necessário o cálculo da distância entre cada partícula.

As componentes da acelerações  $a_n$  são obtidas através da Segunda Lei de Newton, utilizando massa atômica do argônio e as componentes da força

$$a_n^x = \frac{F(r)^x}{m} \quad (11)$$

$$a_n^y = \frac{F(r)^y}{m} \quad (12)$$

$$a_n^z = \frac{F(r)^z}{m} \quad (13)$$

```

SUBROUTINE vetores(st,Na,ac,mar)
INTEGER :: a, b, Na
REAL(KIND=8), DIMENSION(:, :) , INTENT(INOUT) :: st(Na,3), ac(Na,3)
REAL(KIND=16) :: stmod, stabx, staby, stabz, sig, eps, Frx, Fry, Frz, acx, acy, acz, acmod
REAL(KIND=16) :: mar

sig=3.41
eps=0.01
DO a=1, Na
  ac(a,1)=0.
  ac(a,2)=0.
  ac(a,3)=0.
ENDDO

DO a=1, Na-1
  DO b=a+1, Na

    stabx=st(a,1)-st(b,1)
    staby=st(a,2)-st(b,2)
    stabz=st(a,3)-st(b,3)
    stmod=sqrt((stabx)**2+(staby)**2+(stabz)**2)

    Frx=((24.*eps)/stmod)*(2.*(sig/stmod)**12 - (sig/stmod)**6)*(stabx/stmod)
    Fry=((24.*eps)/stmod)*(2.*(sig/stmod)**12 - (sig/stmod)**6)*(staby/stmod)
    Frz=((24.*eps)/stmod)*(2.*(sig/stmod)**12 - (sig/stmod)**6)*(stabz/stmod)

    ac(a,1)=ac(a,1)+(1./mar)*Frx
    ac(a,2)=ac(a,2)+(1./mar)*Fry
    ac(a,3)=ac(a,3)+(1./mar)*Frz

    ac(b,1)=ac(b,1)-(1./mar)*Frx
    ac(b,2)=ac(b,2)-(1./mar)*Fry
    ac(b,3)=ac(b,3)-(1./mar)*Frz

  ENDDO
ENDDO
RETURN
END SUBROUTINE

```

Figure 6: Na subrotina, acima podemos verificar que os loops utilizado para as distâncias entre as partículas, a força  $F(r)$  entre cada uma delas e sua aceleração.

Após o cálculo do módulo da distância ter sido feito, como visto na subrotina na imagem acima, podemos chegar à força, esta que pela segunda Lei de Newton nos possibilitará chegar à aceleração de cada partícula, para que

o cálculo das velocidades utilizando o algoritmo de verlet possa ser efetuado com completude.

### 5.3 Reflexões nas paredes versus Condições Periódicas de Contorno

Ao realizar uma simulação de um sistema físico com uma ordem de  $10^2 - 10^6$  partículas, pode-se observar um efeito indesejado causado pelas superfícies da caixa de simulação[2]. Esse fato demonstra que considerar a reflexão das partículas nas "paredes" do sistema se torna inapropriado, e como forma de extinguir esses efeitos causados pelas bordas, admitiu-se as condições periódicas de contorno[3]. Um resultado disto é que sempre que uma partícula deixa a célula de simulação, é substituída por outra com exatamente a mesma velocidade e que entra pela face da célula oposta, um efeito rotativo[4]. Assim, o número de partículas na célula é conservado, de maneira que o sistema total forma um contínuo. Além disso, nenhuma partícula sente qualquer efeito de superfície, pois esses são removidos completamente. A Fig.4 demonstra o funcionamento das condições periódicas de contorno.

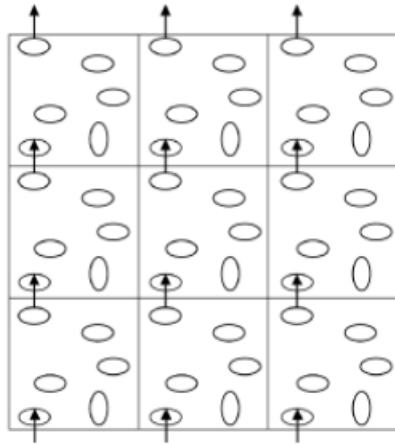


Figure 7: A célula de simulação principal é replicada, assim como as partículas que a compõem. No momento que uma partícula deixa uma célula, esta deverá aparecer na célula adjacente, conservando sua velocidade e o número de partículas em cada célula[4].

## 6 Conclusões e Perspectivas

Diante do que foi proposto neste relatório de dinâmica molecular, pode-se concluir que o estudo do potencial de interação entre partículas e a função radial de pares é essencial para quem deseja realizar uma simulação. O algoritmo de verlet é eficiente quando se trata de simular o movimento das partículas de um gás, possibilitando assim um estudo que envolve pressão em uma estrutura imersa nesse mesmo gás. Tudo o que foi visto aqui serve como base para um estudo mais aprofundado sobre o efeito do meio compressor em nanotubos de carbono, podendo, assim, ser visto como uma introdução.

## References

- [1] MADEIRA, Lucas. A função radial de distribuição de pares para sistemas Lennard-Jones bidimensionais, 2012;
- [2] NAMBA, A. M; DA SILVA, V. B. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos, 2008;
- [3] M. P. Allen and D. J. Tildesley. Computer Simulation of Liquids (Clarendon Press, Oxford, 1989);
- [4] OLIVERIA, R. C. M. T. Transformação estrutural induzida por pressão: um estudo por dinâmica molecular, 2002.