



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

1	Introdução	4
2	Metodologia	5
3	Potencial de interação entre partículas	6
4	Função radial de distribuição de pares	6
5	Dinâmica molecular	7
5.1	Algoritmo de Verlet	7
5.1.1	Gerador de números aleatórios	8
5.1.2	Cálculo da posição e velocidade	8
5.1.3	Energia cinética e temperatura	9
5.1.4	Cálculo da força através do potencial de Lennard-Jones e da aceleração	11
5.1.5	Reflexões nas paredes versus Condições Periódicas de Contorno	11
6	Resultados	13
7	Conclusões e Perspectivas	15

1 Introdução

É de importância para a ciência o estudo das características da matéria, e como se encontra o ordenamento espacial dos seus constituintes[1]. 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 comuns.

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. 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[1]. As simulações bidimensionais, por exigirem poucos recursos computacionais e facilitarem a visualização gráfica de certas quantidades físicas, se tornam muito convenientes. Mas neste caso faremos uma simulação tridimensional, que seria de uma caixa cúbica contendo tal elemento.

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, podemos apresentar os conceitos que servem de base para a dinâmica molecular, abordando os algoritmos a serem usados, que englobam o cálculo das posições e velocidades das partículas, da força que é entre elas que é aplicada pelo próprio potencial, podemos definir a energia cinética e temperatura do sistema e as condições periódicas de contorno e a convenção da mínima imagem.

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 σ é usado como unidade de comprimento, ϵ 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 ($r \rightarrow 0$).

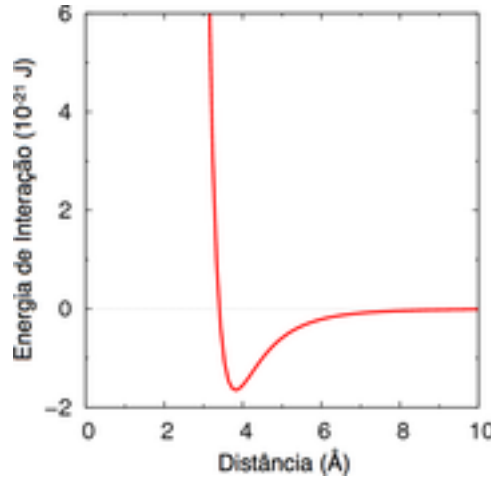


Figure 1: Potencial de Lennard-Jones para o Argônio.

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), como é mostrado na Fig. 2, 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[1].

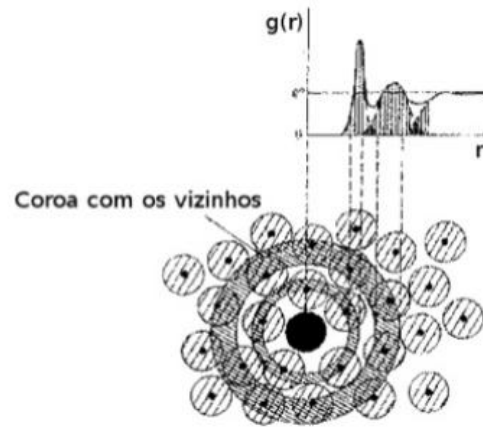


Figure 2: Uma partícula foi fixada na origem, e desenhemos as coroas circulares em relação a ela. O número de partículas em cada coroa da origem à função $g(r)$ resultante.

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 Δt 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

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

5.1.1 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, apresentado na Fig. 3. Tal gerador utiliza o tempo de máquina para que a cada vez que o programa for executado, sejam gerados numeros aleatórios diferentes dos que foram gerados nas execuções anteriores do programa. Podemos identificar também, abaixo do cálculo das velocidades e posições iniciais, um loop que tem por objetivo calcular as distâncias entre as partículas, de modo que, caso tal distância seja menor que 4\AA (distância mínima exigida para respeitar o Princípio da Exclusão de Pauli), o programa calcula uma nova posição de modo que satisfaça a condição exigida.

Podemos observar que, no caso do cálculo das velocidades iniciais, temos os dois números aleatórios r e s associados aos ângulos θ e ϕ , que serão usados para calcular as velocidades através de coordenadas esféricas. Assim, para obtermos a posições iniciais, multiplicamos esses dois números aleatórios gerados pelo tamanho da caixa a ser definido pelo programador.

5.1.2 Cálculo da posição e velocidade

Serão utilizadas também funções do próprio algoritmo para realizar o cálculo – classicamente – do deslocamento das partículas $r(t = \Delta t)$:

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

e também sua velocidade $v(t)$:

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

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 Fig. 4.


```

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: Código para gerar números aleatórios para velocidade e posição iniciais de modo que elas sejam posicionadas a uma distância mínima uma da outra.

```

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.

5.1.3 Energia cinética e temperatura

Como podemos calcular posição e velocidade de cada partícula, como visto anteriormente, somos capazes de, a partir daí, introduzirmos um cálculo que

nos possibilita obtermos a energia cinética do sistema, como pode ser visto na eq. (6).

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

A qual podemos associar à temperatura(T) a ser descoberta através da teoria cinética dos gases, chegando a

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

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 Fig 5.

```

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: Código usado para obter a energia cinética e temperatura do sistema no decorrer do tempo estipulado para a simulação.

5.1.4 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

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

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

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

Após o cálculo do módulo da distância ter sido feito, como visto na sub-rotina mostrada na Fig. 6, 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.

5.1.5 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.7 demonstra o funcionamento das condições periódicas de contorno.

```

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 utilizados para calcular as distâncias entre as partículas, as componentes(Frx , Fry , Frz) da força $F(r)$ entre cada uma delas e as componetes($ac(a, 1)$, $ac(a, 2)$, $ac(a, 3)$ e $ac(b, 1)$, $ac(b, 2)$, $ac(b, 3)$) da aceleração.

Na Fig. 8, temos dentro de um loop, o comando IF, que é o responsável por tornar possível as condições periódicas de contorno, o qual limita o movimento das partículas à caixa de tamanho que será definido pelo programador. Quando uma partícula passa por alguma das seis faces da caixa cúbica, essa parte do código a ordena para que volte para a face oposta da caixa, cotinuando assim seu movimento de forma que não ultrapasse os limites definidos.

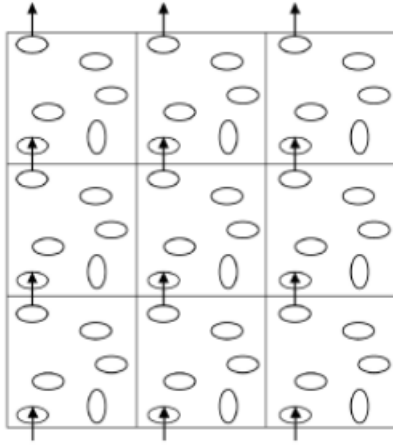


Figure 7: A célula de simulação principal é replicada, assim como as partículas que a compõem. No momento que uma partícula deixa uma célula, esta deverá aparecer na célula adjacente, conservando sua velocidade e o número de partículas em cada célula[4].

```

DO k=1, 3
  IF (rt(I,J,k) > L) THEN
    rt(I,J,k)=rt(I,J,k)-L
    rt(I,J-1,k)=rt(I,J-1,k)-L
  ENDIF
  IF (rt(I,J,k) < 0) THEN
    rt(I,J,k)=rt(I,J,k)+L
    rt(I,J-1,k)=rt(I,J-1,k)+L
  ENDIF
ENDDO

```

Figure 8: Temos acima o código que foi implementado para que fosse adicionado ao sistema, as condições periódicas de contorno.

6 Resultados

Ao produzir um código que tem por objetivo simular uma caixa com N átomos, fomos capazes de reproduzir diversas características da dinâmica desse gás como força atrativa e repulsiva entre as partículas, deslocamento, velocidade e aceleração de cada uma, energia cinética e, por fim, a temperatura do sistema.

Como pode ser visto com mais detalhes em 5.1.3, podemos obter a temperatura do sistema com o passar do tempo utilizando a energia cinética calculada através da teoria cinética dos gases. Neste caso, onde utilizamos átomos de argônio que possuem uma velocidade específica (V_a) de $0.00319\text{\AA}/fs$ em temperatura ambiente, onde através do algoritmo pudemos colher gráficos onde o gás apresenta cinco(5) velocidades diferentes em função de V_a , a fim de observar o comportamento do gás. Utilizamos neste sistema 50 partículas, tempo total de $50000fs$, passo de tempo de $0.1fs$, em uma caixa com lado de 50\AA para obtermos a temperatura em Kelvin K , como visto no gráfico mostrado na Fig 9.

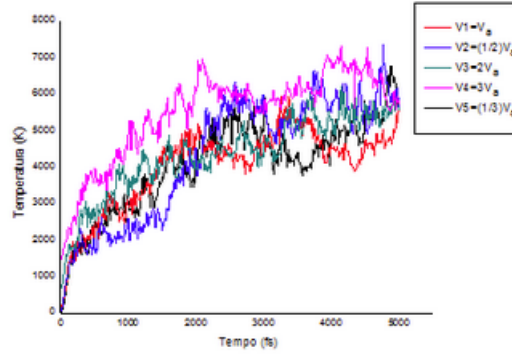


Figure 9: Gráfico representando a evolução da temperatura pelo tempo em diferentes módulos para velocidade, no caso $V_1 = V_a$, $V_2 = \frac{1}{2}V_a$, $V_3 = 2V_a$, $V_4 = 3V_a$, $V_5 = \frac{1}{3}V_a$.

Depois de ver que o sistema criado obedece às condições esperadas, ou seja, obedece às leis da física, pudemos então buscar introduzir no mesmo código um cálculo que nos daria a pressão no sistema dentro das determinadas condições, desde que pudéssemos variar essas condições para que fosse possível observar o comportamento do gás dentro de cada situação proposta. Mas, dessa vez não tínhamos mais o objetivo de dar às partículas posições iniciais aleatórias, pois assim o tamanho da caixa seria pre-determinado, como um cubo, onde em cada aresta possui o número de partículas igual ao número de espaços". Definimos d_{min} como a distância inicial entre cada átomo, L a aresta da caixa e Nar o número de partículas na aresta, para que fosse feito o seguinte cálculo da densidade ρ

Como

$$Nat = Nar^3$$

$$L = d_{min} * Nar,$$

temos que

$$\rho = \frac{Nat}{L^3} = \frac{Nar^3}{(d_{min} * Nar)^3} \quad (14)$$

assim temos que

$$\rho = \frac{1}{(d_{min})^3}. \quad (15)$$

onde podemos ver que a densidade do nosso sistema não dependerá do número de partículas mas apenas da distância d_{min} entre elas. Ao ser executado, o programa pede para que o usuário informe o tempo total " T_{total} ", o número de partículas que haverá em cada aresta do cubo " Nar ", o passo de tempo " dt ", a distância entre as partículas das arestas " d_{min} " e por fim, a velocidade inicial de cada partícula.

Diante das variáveis apresentadas, é necessário esclarecer que todas as variáveis, com exceção da distância entre as partículas para que pudesse ser criado um parâmetro a fim de observar o comportamento da pressão e da temperatura do sistema, conforme fosse se alterando a densidade

7 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 de um sistema real. O algoritmo de verlet é eficiente quando se trata de simular o movimento das partículas de um gás, possibilitando assim um estudo que envolve, força, energia cinética, temperatura, como foi visto neste relatório, e pressão em uma estrutura imersa nesse mesmo gás. Tudo o que pudemos realizar até agora é um meio no qual podemos colocar uma estrutura imersa nele, para que se possam futuramente serem estudados os efeitos que esse meio poderá causar em tais estruturas.

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.