

Plataforma de alto desempenho de simulações físicas  
usando métodos de baixo custo computacional

25 de março de 2019

# Parte I

## O método tight-binding

# Capítulo 1

## Equação de autovalor generalizado.

O problema de autovalor generalizado no qual se baseia o método tight-binding consiste em resolver a equação matricial

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{x} = \lambda \mathbf{S} \cdot \mathbf{x}, \quad (1.1)$$

onde a solução dos autovalores  $\lambda$  fornecem os níveis de energia de cada elétron na estrutura cristalina periódica. Com base na aproximação de dois corpos proposto por Sater-Koster[7], cada elemento da matriz  $\mathbf{H}$  consiste na probabilidade do elétron saltar de um orbital do átomo  $i$  para outro orbital do átomo  $j$  sob a ação de uma interação descrita pela hamiltoniana  $\hat{H}$  enquanto que os elementos da matriz  $\mathbf{S}$  descreve o overlap entre os orbitais  $\psi_i$  e  $\psi_j$ ,

$$h_{j_i m_i, j_j m_j} = \left\langle R(r_i); j_i, m_i \left| \hat{H} \right| R(r_j); j_j, m_j \right\rangle, \quad (1.2)$$

$$s_{j_i m_i, j_j m_j} = \langle R(r_i); j_i, m_i | R(r_j); j_j, m_j \rangle. \quad (1.3)$$

Se  $s = 0$  podemos considerar  $j \equiv l$ , onde  $l = 0, 1, 2$  e  $m = -l, \dots, 0, \dots, l$ . No entanto é comumente definir os vetores  $|l_j, m_j\rangle$  como a combinação dos orbitais que descrevem as ligações padrão  $\sigma$ ,  $\pi$  e  $\delta$ , para isso usamos a expansão

$$|l, m\rangle = \sum_{m'} d_{m'm}^l |l, m'\rangle. \quad (1.4)$$

A projeção de cada vetor  $|l, m'\rangle$  é dado pelo operador de rotação  $d_{m'm}^l(\alpha, \beta, \gamma)$  [5], onde

$$d_{m'm}^l(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha - im'\gamma} d_{m'm}^l(\beta). \quad (1.5)$$

Neste caso,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  representam os ângulos de Euler de rotação de cada orbital em um referencial absoluto. Devido a simetria cilíndrica dos orbitais atômicos, a rotação do ângulo  $\gamma$  em torno do eixo z torna o sistema invariante diante essa rotação, o que implica  $\gamma = 0$ . De acordo com Wigner, se o sistema é invariante perante a rotação  $\gamma$ , a matriz  $d_{m'm}^l(\alpha, \beta, \gamma = 0)$  é definida como

$$\begin{aligned} d_{m'm}^l(\alpha, \beta) &= e^{-im\alpha} \sum_k (-1)^{k-m+m'} \frac{\sqrt{(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')!}}{(l+m-k)!k!(l-k-m')!(k-m+m')!} \\ &\times \cos\left(\frac{\beta}{2}\right)^{2l-2k+m-m'} \sin\left(\frac{\beta}{2}\right)^{2k-m+m'}. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Portanto,  $h_{l_i m_i, l_j m_j}$  pode ser escrito como

$$\begin{aligned} h_{l_i m_i, l_j m_j} &= \sum_{m' m''} d_{m' m_i}^{l_i*}(\alpha, \beta) d_{m' m_j}^{l_j}(\alpha, \beta) \left\langle R(r_i); l_i, m'' \left| \hat{H} \right| R(r_j); l_j, m' \right\rangle, \\ &= \sum_{m'=-\min(l_i, l_j)}^{m'=\min(l_i, l_j)} d_{m' m_i}^{l_i*}(\alpha, \beta) d_{m' m_j}^{l_j}(\alpha, \beta) V_{l_i l_j m'}. \end{aligned} \quad (1.7)$$

De maneira equivalente definimos o overlap  $s_{l_i m_i, l_j m_j}$  como

$$s_{l_i m_i, l_j m_j} = \sum_{m'=-\min(l_i, l_j)}^{m'=\min(l_i, l_j)} d_{m' m_i}^{l_i*}(\alpha, \beta) d_{m' m_j}^{l_j}(\alpha, \beta) S_{l_i l_j m'}. \quad (1.8)$$

$V_{l_i l_j m'}$  e  $S_{l_i l_j m'}$  são chamados de parâmetros Slater-Koster (SK), onde  $m'$  representa as ligações  $\sigma$ ,  $\pi$  e  $\delta$  ( $V_{ss\sigma}$ ,  $V_{sp\sigma}$ ,  $V_{pp\sigma}$ ,  $V_{pd\sigma}$ ,  $V_{dd\sigma}$ ,  $V_{pp\pi}$ ,  $V_{pd\pi}$ ,  $V_{dd\pi}$  e  $V_{dd\delta}$  e  $S_{ss\sigma}$ ,  $S_{sp\sigma}$ ,  $S_{pp\sigma}$ ,  $S_{pd\sigma}$ ,  $S_{dd\sigma}$ ,  $S_{pp\pi}$ ,  $S_{pd\pi}$ ,  $S_{dd\pi}$  e  $S_{dd\delta}$ ).

Do ponto de vista prático, afim de obter uma melhor análise do sistema físico, os orbitais atômicos são comumente representados em coordenadas cartesianas ( $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ , etc), onde os vetores  $|l_j, m_j\rangle$  da Eq. 1.4 são substituídos pelas combinações

$$\begin{aligned}
|s\rangle &= |0, 0\rangle, \\
|p_x\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{2} (-|1, 1\rangle + |1, -1\rangle), \\
|p_y\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{2} i (|1, 1\rangle + |1, -1\rangle), \\
|p_z\rangle &= |1, 0\rangle, \\
|d_{xz}\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{2} (-|2, 1\rangle + |2, -1\rangle), \\
|d_{yz}\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{2} i (|2, 1\rangle + |2, -1\rangle), \\
|d_{xy}\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{2} i (-|2, 2\rangle + |2, -2\rangle), \\
|d_{x^2-y^2}\rangle &= \frac{\sqrt{2}}{2} (|2, 2\rangle + |2, -2\rangle), \\
|d_{z^2}\rangle &= |2, 0\rangle, \\
\ldots &= \ldots
\end{aligned}$$

De maneira compacta representamos na forma

$$|l\mu\rangle = \sum_{m=-l}^{m=l} c_{\mu m}^l |l, m\rangle, \quad (1.9)$$

onde  $\mu = 1, \dots, l+1$ . Portanto, as Eqs. 1.7 e 1.8 podem ser representadas com

$$\begin{aligned}
h_{l_i\mu_i, l_j\mu_j} &= \sum_{m_i=-l_i}^{m_i=l_i} \sum_{m_j=-l_j}^{m_j=l_j} c_{\mu_i m_i}^{l_i*} c_{\mu_j m_j}^{l_j} \sum_{m'=-\min(l_i, l_j)}^{m'=\min(l_i, l_j)} d_{m' m_i}^{l_i*}(\alpha, \beta) d_{m' m_j}^{l_j}(\alpha, \beta) V_{l_i l_j m'}, \\
s_{l_i\mu_i, l_j\mu_j} &= \sum_{m'=-l_i}^{m'=l_i} \sum_{m''=-l_j}^{m''=l_j} c_{\mu_i m_i}^{l_i*} c_{\mu_j m_j}^{l_j} \sum_{m'=-\min(l_i, l_j)}^{m'=\min(l_i, l_j)} d_{m' m_i}^{l_i*}(\alpha, \beta) d_{m' m_j}^{l_j}(\alpha, \beta) S_{l_i l_j m'}. \quad (1.10)
\end{aligned}$$

Além disso, após a operação de rotação no complexo conjugado  $h_{l_i\mu_i, l_j\mu_j}^* = h_{l_j\mu_j, l_i\mu_i}$  devemos aplicar a condição

$$h_{l_j l_i} = (-)^{(l_i + l_j)} h_{l_i l_j}. \quad (1.11)$$

Os parâmetros SK podem ser obtidos comparando as curvas tight-binding obtidas através da

equação de autovalor com a estrutura de bandas do cálculo DFT.

## 1.1 Dependência com a distância nos parâmetros Slater-Koster

Os termos da diagonal principal (onsite) são definidos como a energia média dos orbitais atômicos s e p de cada átomo individual. No entanto, o termo onsite pode apresentar uma dependência dos orbitais de átomos vizinhos. Neste trabalho, essa dependência foi descrita pela contribuição da densidade eletrônica de orbitais vizinhos desempenhados por funções gaussianas, Eq. 1.12,

$$\rho = \sum_j e^{-\lambda r_{ij}^2}. \quad (1.12)$$

Supondo que para o átomo isolado, a densidade eletrônica de cada orbital pode ser definida pela função gaussiana, que após expandir em série de potência, ou seja,

$$e^{\alpha r^2} \approx \alpha^1 + \alpha^2 \rho + \alpha^3 \rho^2, \quad (1.13)$$

uma representação dos termos onsite de cada átomo i que dependem da densidade  $\rho$  pode ser definida com boa aproximação seguindo a expressão acima. A contagem dos átomos vizinhos foi feita multiplicando a expressão acima por uma função de corte Fermi-Dirac que seleciona os átomos mais próximos, cuja proximidade possui maior influência na energia de cada átomo. Portanto, os termos onsite podem ser definidos de acordo com a Eq. 1.14,

$$h_l = \frac{\alpha_l^1 + \alpha_l^2 \rho + \alpha_l^3 \rho^2}{1 + e^{-\frac{(r_{ij} - r_c)}{\kappa}}}. \quad (1.14)$$

$r_c$  representa o raio de corte, onde a contribuição dos átomos que se encontram a maiores distâncias decai drasticamente seguindo o parâmetro  $\gamma$ . Neste trabalho adotamos os valores  $r_c = 2,5 \text{ \AA}$  e  $\kappa = 0,15 \text{ \AA}$ , o que resta quatro parâmetros distintos  $(\rho, \alpha^1, \alpha^2, \alpha^3)$  para  $h_l$ .

Os termos fora da diagonal principal (hoppings) são definidos como a probabilidade do elétron saltar do orbital de um átomo para o orbital do átomo vizinho mediante a ação de um potencial

efetivo. Neste caso, cada hopping possuem uma dependência direta com os parâmetros SK que por sua vez dependem da distância interatômica dos dois átomos, cuja transição o elétron faz e também da influência de outros orbitais ao seu redor. Afim de considerar a contribuição dos átomos mais próximos no hopping de cada átomo individual, os termos  $V_{lm}$  e  $S_{lm}$  foram multiplicados pela função Fermi-Dirac. Dessa maneira, as Eqs. 1.2 e 1.3 definem os parâmetros SK que possuem uma dependência explícita da distância interatômica,

$$V_{lm}(r) = \frac{(\beta_{lm}^1 + \beta_{lm}^3 r) e^{-\beta_{lm}^2}}{1 + e^{-\frac{(r-r_c)}{\kappa}}}, \quad (1.15)$$

$$S_{lm}(r) = \frac{(\gamma_{lm}^1 + \gamma_{lm}^3 r) e^{-\gamma_{lm}^2}}{1 + e^{-\frac{(r-r_c)}{\kappa}}}, \quad (1.16)$$

o que representa mais seis parâmetros para cada momento angular  $l$  e ligação  $m$ . No caso do grafeno, constituído por átomos de carbono contendo os orbitais s e p, temos 24 parâmetros referentes aos termos offsite e 7 referentes aos termos onsite, o que totaliza 31 parâmetros a serem determinados.

## 1.2 Diagonalização da matriz secular

Supondo o problema de autovalor generalizado, Eq. 1.1, desde que as matrizes  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{S}$  são simétricas e  $\mathbf{S}$  é considerada uma matriz positiva-definida, a Eq. 1.1 pode ser transformada após aplicar a propriedade de ortogonalidade da matriz  $\mathbf{S}$ ,  $\mathbf{S}^{-1}\mathbf{S} = 1$ , na forma

$$(\mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{H}) \cdot \mathbf{x} = \lambda \mathbf{x}, \quad (1.17)$$

onde  $\lambda$  são os autovalores da equação e podem ser obtidos após diagonalizar a matriz  $\mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{H}$ . Entretanto, apesar de  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{S}$  serem simétricas, a matriz  $\mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{H}$  não necessariamente é simétrica, o que dificulta o processo de diagonalização. Para convertê-la na forma simétrica utilizamos a decomposição de Cholesky na matriz  $\mathbf{S}$ ,

$$\mathbf{S} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{L}^T, \quad (1.18)$$

sendo  $\mathbf{L}$  a matriz diagonal inferior e  $\mathbf{L}^T$  a matriz diagonal superior. Multiplicando por  $\mathbf{L}^{-1}$  temos

$$\mathbf{L}^{-1} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{x} = \lambda (\mathbf{L}^{-1} \cdot \mathbf{L}) \cdot \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{x}, \quad (1.19)$$

$$\mathbf{L}^{-1} \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{x} = \lambda \cdot \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{x}. \quad (1.20)$$

Definindo a matriz  $\mathbf{H}$  como

$$\mathbf{H} = \mathbf{L} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{L}^T \quad (1.21)$$

temos

$$(\mathbf{L}^{-1} \cdot \mathbf{L}) \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{x} = \lambda \cdot \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{x}, \quad (1.22)$$

$$\mathbf{C} \cdot \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{x} = \lambda \cdot \mathbf{L}^T \cdot \mathbf{x}, \quad (1.23)$$

o que chega na equação de autovalor, sendo  $\mathbf{L}^T \cdot \mathbf{x}$  o seu autovetor. Sabendo que  $\mathbf{H}$  é uma matriz simétrica, para satisfazer a Eq. 1.21 obrigatoriamente  $\mathbf{C}$  também deve ser simétrica. Nessa equação,  $\lambda$  representa os mesmos autovalores da Eq. 1.1. Além do mais, a matriz  $\mathbf{C}$  pode ser obtida após resolver a equação matricial

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{Y}, \quad (1.24)$$

sendo  $\mathbf{Y}$  obtido através da equação

$$\mathbf{Y} \cdot \mathbf{L}^T = \mathbf{H}. \quad (1.25)$$

Portanto, para resolver o problema de autovalor, basta apenas diagonalizar a matriz  $\mathbf{C}$ . Entretanto, de acordo com o método tight-binding a matriz  $\mathbf{C}$  deve ser complexa e hermitiana, onde os autovalores  $\lambda$  são valores reais. Para isso  $\mathbf{C}$  definido na forma  $\mathbf{C} = \mathbf{C}_R + i\mathbf{C}_i$  onde  $\mathbf{C}_R$  e  $\mathbf{C}_i$  são matrizes reais, a equação de autovalor

$$[\mathbf{C}_R + i\mathbf{C}_i] \cdot [\mathbf{u} + i\mathbf{v}] = \lambda [\mathbf{u} + i\mathbf{v}] \quad (1.26)$$



pode ser representada na forma matricial

$$\begin{bmatrix} \mathbf{C}_R & -\mathbf{C}_i \\ \mathbf{C}_i & \mathbf{C}_R \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{u} \\ \mathbf{v} \end{bmatrix} = \lambda \begin{bmatrix} \mathbf{u} \\ \mathbf{v} \end{bmatrix}, \quad (1.27)$$

onde os valores  $\lambda$  podem ser obtidos após diagonalizar a matriz real da Eq. 1.27.

## Parte II

# Dinâmica Molecular

## Capítulo 2

# O método da Dinâmica Molecular para trabalhar sistemas moleculares e nanoestruturas

Considerando um sistema onde a necessidade de calcular os níveis de energia para uma quantidade substancial de elétrons, a solução através da Eq. 1.1 torna-se praticamente inviável do ponto de vista computacional. Nesse caso, métodos que utilizam a Mecânica Molecular como Monte Carlo e Dinâmica Molecular podem se tornar alternativas para essa situação. O princípio fundamental no qual norteia a dinâmica molecular envolve conceitos relacionados com a dinâmica dos participantes que compõe um sistema físico em nível molecular. Devido a essa característica onde as variáveis mecânicas possuem uma dependência direta com a evolução temporal do sistema, várias aplicações encontram-se embasadas nesse princípio. Portanto, a solução das equações de movimento das partículas que compõe o sistema é necessária afim de obter essas variáveis mecânicas que representam o espaço de fase. Para o sistema constituído pela quantidade suficiente de partículas, através do limite termodinâmico, a conexão com a termodinâmica pode ser estabelecida, abrangendo aplicações que englobam estudos que se enquadram em sistemas no equilíbrio e fora do equilíbrio termodinâmico. No entanto, devido as limitações da mecânica estatística, estudos fora do equilíbrio termodinâmico são difíceis de serem analisados, o que torna sistemas em equilíbrio

mais viáveis do ponto de vista teórico. Portanto, sistemas moleculares se reduzem a uma classe limitada de casos, onde certas variáveis termodinâmicas permanecem constantes no decorrer do tempo de simulação. Tais variáveis determinam o estado termodinâmico do sistema e acarretam em uma série de limitações. Para isso, essas variáveis são controladas por métodos específicos de controle, para que elas permaneçam invariantes no decorrer do tempo. O cálculo da dinâmica molecular no equilíbrio termodinâmico se baseia em três princípios básicos:

- Integrador das equações de movimento para obter as variáveis canônicas:

As variáveis canônicas posição e momento são determinadas resolvendo as equações de movimento através de algoritmos chamados integradores de movimento.

- Campo de Força para descrever as interações entre os participantes:

As interações entre os participantes que constituem o sistema são definidos por potenciais empíricos, cujo conjunto se denomina Campo de Força.

- Ensemble estatístico afim de tratar o sistema do ponto de vista da termodinâmica:

A conexão com a termodinâmica é realizado através de algoritmos cujas função são o controle da temperatura e pressão ao longo da simulação.

A Fig. 2.1 mostra o fluxograma contendo as etapas necessárias para o desenvolvimento da Dinâmica Molecular. O primeiro bloco refere-se a etapa de inicialização. Nessa etapa, a topologia do sistema como a periodicidade da supercélula, temperatura, pressão, tempo máximo de simulação, timestep e ensemble termodinâmico são determinados pelo usuário. Os valores iniciais das coordenadas posição, velocidade de cada partícula e os vetores da rede cristalina são obtidas à partir do arquivo de entrada M3CS.md. Na inicialização, o usuário também define como deve proceder as interações entre os participantes do sistema. Após a inicialização, procede-se com a relaxação do sistema e o cálculo das variáveis canônicas através do ciclo MD. Primeiro, calcula-se as forças de cada partícula do sistema, e após essa etapa, as variáveis canônicas posição e momento são calculadas utilizando o algoritmo Velocit-Verlet (caso necessário, a velocidade das partículas e os vetores da rede cristalina são recalculados afim de reproduzir um determinado ensemble termodinâmico). Tal

procedimento se repete enquanto o tempo de simulação for menor que o tempo máximo estipulado pelo usuário no ato da inicialização. Em cada ciclo MD, valores essenciais como posição, velocidade e grandezas termodinâmicas são impressas no arquivo de saída M3CS.md, onde o usuário poderá utilizá-las para obter cálculos de autocorrelação (ACF), propriedades termodinâmicas e estruturais como função de distribuição radial.

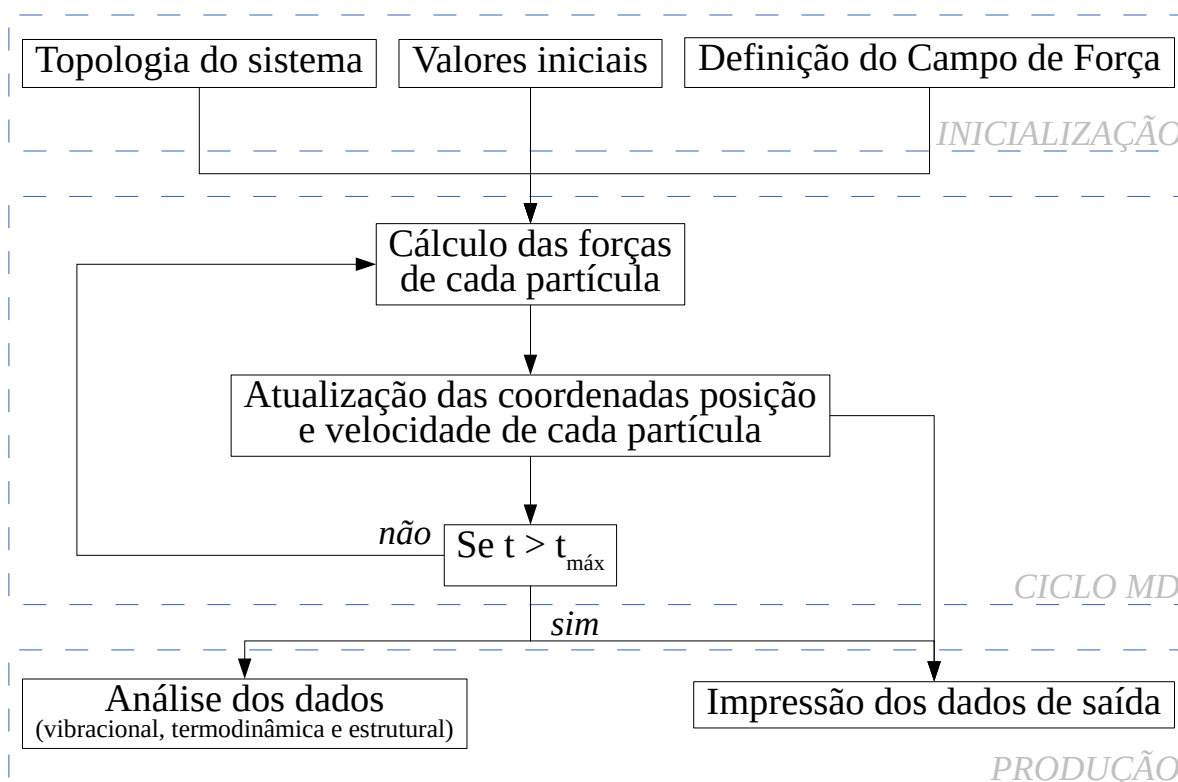


Figura 2.1: Fluxograma representando o funcionamento da dinâmica molecular.

Do ponto de vista teórico, durante cada passo do ciclo MD, não somente a posição e velocidade de cada partícula são determinadas mas também a sua força e energia potencial. Isso requer uma atualização da lista de interações intra e intermoleculares que por sua vez consome cerca de 40 % do tempo destinado em cada ciclo. Para reduzir esse consumo, neste trabalho foi utilizado a estratégia chamado lista de vizinhos de Verlet. Considerando que a interação intermolecular é de curto alcance podemos dizer com boa aproximação que apenas os átomos que se encontram até uma

certa distância,  $r_c + dr_c$ , onde  $r_c$  é chamado raio de corte, irão interagir efetivamente com o seu vizinho. Para aqueles que se encontram além do raio de corte, a sua contribuição é desconsiderada. Portanto, é construído para cada átomo do sistema uma lista de vizinhos próximos que chamamos lista de vizinhos de Verlet. A atualização da lista de Verlet é realizada a cada intervalo  $verlchk$ , onde

$$verlchk = \frac{dr_c}{\left(\mathbf{v}\delta t + \frac{\mathbf{F}}{2m}\delta t\right)}. \quad (2.1)$$

# Capítulo 3

## Unidades de medida

Para que os cálculos sejam realizados em escala atômica, neste trabalho foi padronizado as unidades de medida das grandezas fundamentais. Portanto, o programa padroniza as unidades de medida para que os todos cálculos sejam realizados no sistema de unidades atômicas (a.u.), considerados como unidades internas do sistema. No sistema de unidades atômicas, as unidades fundamentais e os fatores de conversão em relação ao sistema internacional de unidades são definidas como mostra a Tab. 3.1,

Tabela 3.1: Unidades fundamentais empregadas no sistema de unidades atômicas.

Propriedade	Símbolo	Valor correspondente no SI
Massa	$m_e$	$9.10938291 \times 10^{-31}$ kg
Carga	$e$	$1.602176565 \times 10^{-19}$ C
Momento angular	$\hbar$	$1.054571726 \times 10^{-34}$ J·s
Constante eletrostática	$K$	$8.9875517874 \times 10^9$ N·m <sup>2</sup> C <sup>-2</sup>

Para obter os fatores de conversão das grandezas físicas, basta combinar as unidades fundamentais acima, além de considerar as conversões do valores SI para as unidades de entrada fornecida pelo usuário, como mostra a Tab. 3.2. Nessa tabela, a primeira coluna mostra as unidades de entrada fornecida pelo usuário e as unidades de saída impressos no arquivo M3CS.out. A segunda coluna refere-se a conversão para a unidade u.a, onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $N_0$  o número de Avogadro.

Tabela 3.2: Unidades de entrada e saída e suas conversões para o sistema a.u.

Propriedade	Unidade de entrada	Unidade interna	Conversão
Comprimento	Å	$a_0$	$\left(\frac{\hbar^2}{m_e \hbar e^2}\right) [10^{-10}]$
Energia	elétron-volt	$E_h$	$\left(\frac{m_e K^2 e^4}{\hbar^2}\right) [6, 241506 \times 10^{18}]$
Pressão	atmosfera	$\left(\frac{E_h}{a_0^3}\right)$	$\left(\frac{E_h}{a_0^3}\right) [0.9872 \times 10^{-5}]$
Massa	Massa atômica	$m_e$	$\left(\frac{m_e}{N_0}\right) [10^3]$
Tempo	picosegundos	$\left(\frac{\hbar}{E_h}\right)$	$\left(\frac{\hbar}{E_h}\right) [10^{12}]$
Temperatura	Kelvin	$\frac{E_h}{k_B}$	$\frac{E_h}{k_B}$
Carga elétrica	e	$e$	$e$
Ângulo	graus	radianos	$\frac{180}{\pi}$



## Capítulo 4

### Convenção de mínima imagem

O método de dinâmica molecular geralmente é empregado em sistemas com uma quantidade limitada de átomos e moléculas que sofrem efeitos de superfície causados pela interface existente entre o líquido e o vácuo. Com o objetivo de representar sistemas reais, onde é desejado prover informações a respeito de sistemas como um todo, ou seja, no seu estado de “bulk”, tais efeitos não ocorrem. O comportamento de bulk é obtido replicando a célula primária em todas as direções, onde essas réplicas são denominadas células imagens. Essas células imagens possuem a mesma dimensão, forma e a mesma quantidade de átomos da célula primária. Assim, a célula primária pode ser expandida no espaço anulando o efeito da superfície e produzindo o estado de “bulk” que ocorre em sistemas reais ao estender as posições e momento de cada partícula da célula primária para as respectivas imagens nas células imagens. O método trata o sistema analisado como uma parte do seu estado de “bulk”, onde a região na qual está confinado denomina-se célula primária. Porém, multiplicar as células imagem afim de reproduzir um estado de bulk implica num aumento considerável do custo computacional, o que torna o cálculo inviável. Como alternativa podemos empregar o método chamado convenção de mínima imagem. Nesse método, pode-se considerar uma supercélula como dimensões suficiente grandes de modo que podemos projetar com boa aproximação apenas os átomos vizinhos que se encontram nas bordas da célula unitária. Tal procedimento é justificável se considerarmos interações de curta distância, como forças intramoleculares e Van der Waals. Para isso, no caso da célula ortorrômbica, impomos que a distância máxima entre o

átomo e seu vizinho não pode ser maior que a metade da constante de rede. Caso isso aconteça, o átomo que pode ser considerado vizinho é projetado para a imagem ao lado, e a distância relativa é modificada segundo a relação

$$\delta \mathbf{x} = \delta \mathbf{x} - a \cdot \text{int} \left( \frac{2\delta \mathbf{x}}{a} \right), \quad (4.1)$$

$$\delta \mathbf{y} = \delta \mathbf{y} - b \cdot \text{int} \left( \frac{2\delta \mathbf{y}}{b} \right), \quad (4.2)$$

$$\delta \mathbf{z} = \delta \mathbf{z} - c \cdot \text{int} \left( \frac{2\delta \mathbf{z}}{c} \right), \quad (4.3)$$

onde  $a$ ,  $b$  e  $c$  são as constantes de rede e  $\delta r$  é a distância relativa entre os átomos em questão. Entretanto, é imprescindível que as dimensões da caixa de simulação não ultrapasse o dobro do valor do raio de corte, para assim evitar a contagem de cada átomo com a sua própria imagem.

# Capítulo 5

## Campo de Força

O Campo de Força do sistema físico de interesse baseia-se num conjunto de potenciais empíricos, cuja finalidade é reproduzir os as interações intra e intermoleculares entre os átomos do sistema, devido a efeitos quânticos. No caso, a hamiltoniana do sistema pode ser definido como

$$H = K + U, \quad (5.1)$$

onde  $K$  é a energia cinética e  $U$  a energia potencial. Para um sistema contendo  $N$  partículas e  $L$  moléculas temos

$$U = \sum_l^L \sum_i^{M-1} \sum_{j<i}^M U_{ij}^{bond}(r_{ij}) + \sum_l^L \sum_i^{M-2} \sum_{j<i}^{M-1} \sum_{k<j}^M U_{jik}^{bend}(\theta_{jik}) + \sum_i^{N-1} \sum_{j<i}^N [U_{ij}^{vw}(r_{ij}) + U_{ij}^{coul}(r_{ij})]. \quad (5.2)$$

O primeiro termo refere-se a energia potencial de estiramento entre ligações intramoleculares de cada molécula  $l$ .  $U_{ij}^{bond}$  depende exclusivamente da distância relativa  $r_{ij}$  dos átomos  $i$  e  $j$  que compõem a molécula. O segundo termo refere-se a energia potencial de deformação angular. Nesse caso,  $U_{jik}^{bend}$  depende exclusivamente do ângulo  $\theta_{jik}$  entre os átomos  $i$ ,  $j$  e  $k$  que compõem cada molécula. O terceiro termo refere-se as interações intermoleculares (entre átomos de moléculas distintas) coulombiana e Van der Waals, sendo considerado de curto alcance.

## 5.1 Energia eletrostática

A interação coulombiana, como sua expressão segue a Lei de Coulomb ( $U \propto \frac{1}{r}$ ), onde o potencial decai com o inverso da distância relativa, permite que a interação entre duas partículas carregadas eletricamente continue atuando mesmo a longas distâncias. Esse efeito causa um inconveniente, onde interações entre partículas, mesmo estando a distâncias relativamente grandes continue atuando consideravelmente. Isso, por sua vez aumenta o custo computacional e o tempo de simulação. Entretanto, Ewald [3] demonstrou que a partícula carregada no meio de uma distribuição de cargas, essa partícula orienta as cargas ao seu redor de modo a surgir o efeito de blindagem, ou seja, uma distribuição de cargas de sinal contrário neutralizando o efeito coulombiano devido a carga elétrica. Ewald sugeriu que essa distribuição de carga poderia ser matematicamente representada por uma função gaussiana  $\rho$  [referencia] no qual depende da carga  $q$  e do parâmetro  $\alpha$ , que define a largura da gaussiana e está relacionado com o comportamento dielétrico do meio,

$$\rho(r) = \frac{q_i \alpha^3}{\pi^{3/2}} e^{-\alpha^2 r^2}. \quad (5.3)$$

Portanto, a energia potencial coulombiana entre partículas  $i$  e  $j$ , incluindo o efeito da distribuição de carga gaussiana ao redor da partícula  $i$ , é dado pela seguinte expressão

$$U^{coul} = \sum_i^{N-1} \sum_{j < i}^N \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \int_0^\infty q_i \rho(r) d\mathbf{r}, \quad (5.4)$$

$$= \sum_i^{N-1} \sum_{j < i}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{erfc(r_{ij})}{r_{ij}}, \quad (5.5)$$

onde  $erfc$  é a função erro complementar. Entretanto, o método proposto por Ewald sugere que a interação de longo alcance do potencial coulombiano vai além dos limites da célula unitária. Dessa maneira, o raio de alcance do potencial pode ser expandido replicando a célula unitária com condições de contorno periódica. Portanto, a Eq. 5.5 deve ser redefinida afim de incluir a

somatória n que demonstra o número de replicatividade da célula unitária,

$$U^{coul} = \sum_i^{N-1} \sum_{j < i}^N \sum_{\{n_1, n_2, n_3\}=0} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{erfc(R_{ij})}{R_{ij}}. \quad (5.6)$$

Neste caso  $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{r}_{ij} + n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$ , onde  $\mathbf{a}_i$ ,  $i = \{1, 2, 3\}$  são os vetores da célula unitária.

No entanto, em determinados sistemas, a periodicidade pode ser problemática, com o aumento do custo computacional. Mas o efeito de blindagem, devido a distribuição gaussiana pode por sua vez atenuar a interação coulombiana à medida que a distância aumenta, o que permite reduzir a interação efetiva do potencial até uma determinada distância denominada raio de corte,  $r_c$ . Considerando que o potencial pode tender a zero no limite  $r \rightarrow r_c$ , o potencial coulombiano pode ser redefinido na forma[9]

$$V^{coul}(r) = \begin{cases} v(r), & r \leq r_c \\ 0, & r > r_c \end{cases}. \quad (5.7)$$

Afim de evitar a discontinuidade do potencial e de seu gradiente quando  $r = r_c$ , devemos incluir um termo adicional na expressão. Temos assim

$$U_{ij}^{coul}(r_{ij}) = \begin{cases} q_i q_j \left[ \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{r_c} + \frac{1}{r_c^2} (r_{ij} - r_c) \right], & r_{ij} \leq r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases}. \quad (5.8)$$

Sabendo que  $\mathbf{F}_j = -\left(\frac{1}{r} \frac{d}{dr} V_{ij}\right) \mathbf{r}_{ij}$  temos para a força devido a Lei de Coulomb atuando na partícula j

$$\mathbf{F}_j(r_{ij}) = \begin{cases} q_i q_j \left( \frac{1}{r_{ij}^2} - \frac{1}{r_c^2} \right), & r_{ij} \leq r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases}, \quad (5.9)$$

onde também vale a relação  $\mathbf{F}_i = -\mathbf{F}_j$  e  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ . Frennel e colabores [4] incluíram no termo da energia potencial uma função de amortecido afim de acelerar a convergência da função e diminuir os efeitos devido a flutuações na energia próximo ao raio de corte. A Eq. 5.10 mostra a expressão utilizada para definir a contribuição coulombiana para a energia potencial, e a Eq. 5.11 a expressão

da força atuando na partícula j devido ao potencial coulombiano,

$$U_{ij}^{coul}(r_{ij}) = \begin{cases} q_i q_j \left[ \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} - \frac{\text{erfc}(\alpha r_c)}{r_c} + \left( \frac{\text{erfc}(\alpha r_c)}{r_c^2} - \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{(-\alpha^2 r_c^2)}}{r_c} \right) (r_{ij} - r_c) \right], & r_{ij} \leq r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (5.10)$$

$$\mathbf{F}_j(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \left[ \left( \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}^2} - \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{(-\alpha^2 r_{ij}^2)}}{r_{ij}} \right) \left( \frac{\text{erfc}(\alpha r_c)}{r_c^2} - \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{(-\alpha^2 r_c^2)}}{r_c} \right) \right] \mathbf{r}_{ij}, & r_{ij} \leq r_c \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (5.11)$$

$\text{erfc}$  é a função erro complementar, para reproduzir o efeito de blindagem que está atuando na partícula i.

## 5.2 Energia de Van der Waals

No caso da interação de Van der Waals entre partículas de moléculas distintas, consideramos o potencial de Lennard Jones. Portanto, a sua contribuição para a energia potencial e para a força  $\mathbf{F}_j$  atuando na partícula j podem ser definidas pelas Eqs. 5.12 e 5.13,

$$U^{vw}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (5.12)$$

$$\mathbf{F}_j = \frac{24\varepsilon}{r_{ij}^2} \left[ 2 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \mathbf{r}_{ij}, \quad (5.13)$$

Neste caso,  $\varepsilon$  representa a energia de equilíbrio e  $\sigma$  o alcance do caroço repulsivo entre os pares de partículas.

## 5.3 Termos intramoleculares

### 5.3.1 Energia intramolecular de estiramento e deformação.

No caso da interação intramolecular de estiramento, foi sugerido o potencial harmônico

$$\begin{aligned} U^{bond}(r_{ij}) &= \frac{k}{2}(r_{ij} - r_0)^2, \\ \mathbf{F}_j &= -k(r_{ij} - r_0). \end{aligned}$$

Onde  $k$  representa o modo de vibração e  $r_0$  a distância de equilíbrio entre as partículas  $i$  e  $j$ . Para a interação intramolecular de deformação angular, o potencial harmônico também foi utilizado, como mostra a equação abaixo

$$U^{bend}(\theta_{jik}) = \frac{k}{2}(\theta_{jik} - \theta_0)^2, \quad (5.14)$$

onde

$$\theta_{jik} = \cos^{-1} \left( \frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ik}}{r_{ij}r_{ik}} \right). \quad (5.15)$$

Onde  $r_{ij}$  e  $r_{ik}$  definem a distância relativa entre os átomos  $i$  e  $j$  e  $i$  e  $k$  de cada molécula e  $\theta_0$  o ângulo de equilíbrio. Através do gradiente  $\mathbf{F} = -\nabla U^{bend}$  obtemos a contribuição para a força da partícula  $j$ ,

$$\begin{aligned} \nabla_j U^{bend} &= \frac{\partial U^{bend}}{\partial \theta} \nabla_j \theta, \\ \frac{\partial U^{bend}}{\partial \theta} &= k(\theta_{jik} - \theta_0), \\ \nabla_j \theta &= -\frac{1}{\sin \theta_{jik}} \left[ \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ij}r_{ik}} - \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \cos \theta_{jik} \right]. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Calculando  $\mathbf{F}_k$  de maneira análoga, e sabendo que  $\mathbf{F}_i = -(\mathbf{F}_j + \mathbf{F}_k)$  encontramos a contribuição para a força das partículas i, j e k de cada molécula,

$$\mathbf{F}_l = \frac{k(\theta_{jik} - \theta_0)}{\text{sen}\theta_{jik}} \left[ (\delta_{lj} - \delta_{li}) \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ij}r_{ik}} + (\delta_{lk} - \delta_{li}) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}r_{ik}} - \cos\theta_{jik} \left[ (\delta_{lj} - \delta_{li}) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} + (\delta_{lk} - \delta_{li}) \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}^2} \right] \right], \quad (5.17)$$

sendo  $\delta$  representado pela delta de Kronecker e  $l = \{i, j, k\}$ .

### 5.3.2 Energia intramolecular de Torção.

Para a interação intramolecular de deformação angular, o potencial harmônico também foi utilizado, como mostra a equação abaixo

$$U^{\text{torção}}(\phi) = \frac{k}{2}(\phi_{ijkn} - \phi_0)^2, \quad (5.18)$$

onde

$$\phi_{ijkn} = \cos^{-1} \left[ \frac{(\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}) \cdot (\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn})}{|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}| |\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn}|} \right]. \quad (5.19)$$

Onde  $\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}$  define o vetor normal ao plano ijk paralelo aos vetores  $\mathbf{r}_{ij}$  e  $\mathbf{r}_{jk}$  e  $\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn}$  e vetor normal ao plano jkn paralelo aos vetores  $\mathbf{r}_{jk}$  e  $\mathbf{r}_{kn}$ .  $\phi_0$  o ângulo de equilíbrio.

Através do gradiente  $\mathbf{F}_l = -\nabla_l U^{\text{torção}}$  obtemos a contribuição para a força da partícula  $l$ , onde

$$\nabla_l U^{\text{torção}} = -\frac{1}{\text{sen}(\phi_{ijkn})} \frac{\partial U(\phi_{ijkn})}{\partial \phi_{ijkn}} \nabla_l B(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{jk}, \mathbf{r}_{kn}), \quad (5.20)$$

onde  $l = \{i, j, k, n\}$  e

$$B(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{jk}, \mathbf{r}_{kn}) = \frac{(\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}) \cdot (\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn})}{|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}| |\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn}|}. \quad (5.21)$$



O gradiente de B nos fornece

$$\begin{aligned}\nabla_l B(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{jk}, \mathbf{r}_{kn}) &= \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}| |\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn}|} \nabla_l [(\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}) \cdot (\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn})] + \\ &+ (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}) \cdot (\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn}) \nabla_l \left[ \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}| |\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn}|} \right],\end{aligned}\quad (5.22)$$

$$\begin{aligned}\nabla_l B(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{jk}, \mathbf{r}_{kn}) &= \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}| |\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn}|} \nabla_l [(\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}) \cdot (\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn})] + (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}) \cdot (\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn}) \times \\ &\times \left[ \frac{1}{|\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn}|} \nabla_l [|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}|^{-1}] + \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}|} \nabla_l [|\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn}|^{-1}] \right],\end{aligned}\quad (5.23)$$

$$\begin{aligned}\nabla_l B(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{jk}, \mathbf{r}_{kn}) &= \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}| |\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn}|} \nabla_l [(\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}) \cdot (\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn})] + \frac{(\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}) \cdot (\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn})}{|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}| |\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn}|} \times \\ &\times \left[ -\frac{1}{2|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}|^2} \nabla_l [|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}|^2] - \frac{1}{2|\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn}|^2} \nabla_l [|\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn}|^2] \right],\end{aligned}\quad (5.24)$$

$$\begin{aligned}\nabla_l B(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{jk}, \mathbf{r}_{kn}) &= \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}| |\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn}|} \nabla_l [(\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}) \cdot (\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn})] - \\ &- \frac{\cos(\phi_{ijkn})}{2} \left[ \frac{1}{|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}|^2} \nabla_l [|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}|^2] + \frac{1}{|\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn}|^2} \nabla_l [|\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn}|^2] \right].\end{aligned}\quad (5.25)$$

Portanto, o problema em resolver o gradiente  $\nabla B$  se resume em resolver os gradientes  $\nabla [|\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}|^2]$ ,  $\nabla [|\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn}|^2]$  e  $\nabla [(\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{r}_{jk}) \cdot (\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{r}_{kn})]$ .

## 5.4 Tersoff

As ligações entre átomos de carbono e hidrogênio estão relativamente presentes em certas estruturas como hidrocarbonetos e depende por assim dizer, do meio. Tersoff [8] propôs um modelo onde as ligações covalentes entre dois átomos são desempenhadas por um termo de repulsão e outro de atração. Tersoff procurou incluir os efeitos do meio sob a ação do potencial no qual está inserido. Assim, nesse modelo o caráter atrativo da ligação química pode variar dependendo do número de ligações que o átomo compartilha e o número de átomos vizinhos em cada ligação. A Eq. 5.26

mostra a função que desempenha o pontencial, no qual se baseia o modelo de Tersoff,

$$U^{Tersoff} = \sum_i U_i^{Tersoff}, \quad (5.26)$$

$$U_i^{Tersoff} = \sum_{j \neq i} f_c(r_{ji}) [V_R(r_{ji}) - \bar{b}_{ij} V_A(r_{ji})]. \quad (5.27)$$

$V_R$  representa o termo de repulsão do potencial e  $V_A$  e termo de atração.  $\bar{b}_{ij}$  mede a intensidade do termo de atração, no qual depende do número de ligações compartilhadas por cada átomo da estrutura. O programa M3CS adota o modelo Tersoff adaptado para hidrocarbonetos proposto por Brenner [6]. De acordo com Brenner, os termos de atração e repulsão são desempenhados por funções semelhantes ao potencial de Morse,

$$V_R(r) = \frac{D}{S-1} e^{-\sqrt{2S}\beta(r-R_e)}, \quad (5.28)$$

$$V_A(r) = \frac{DS}{S-1} e^{-\sqrt{\frac{2}{S}}\beta(r-R_e)}, \quad (5.29)$$

enquanto que

$$\bar{b}_{ij} = \frac{1}{2} (b_{ij} + b_{ji}). \quad (5.30)$$

$f_c$  é a função de corte, cujo papel é restringir a ação do potencial apenas para os primeiros vizinhos,

$$f_c(r) = \begin{cases} 1, & r \leq R_1 \\ \left[1 + \frac{1}{2} \cos \left( \pi \frac{r-R_1}{R_2-R_1} \right) \right], & R_1 < r \leq R_2 \\ 0, & r > R_2 \end{cases}. \quad (5.31)$$

$b_{ij}$  é o termo responsável por reproduzir a energia de ligação, comprimento de ligação e energia de formação entre átomos de carbono e hidrogênio.  $b_{ij}$  depende exclusivamente da distribuição entre os átomos vizinhos e a ligação C-C e C-H, representado pela variável  $\theta_{jik}$ , o ângulo formado entre os átomos i, j e k, Eq. 5.15. A Eq. 5.32 representa o termo  $b_{ij}$  e sua dependência com o ângulo

$\theta_{jik}$  inserido em  $g(\theta_{jik})$ ,

$$b_{ij}(r_{ik}, \theta_{jik}) = \left( 1 + \sum_{k \neq j} g(\theta_{jik}) f_c(r_{ik}) \right)^{-\delta}, \quad (5.32)$$

$$g(\theta_{jik}) = a_0 \left( 1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{d_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos(\theta_{jik}))^2} \right). \quad (5.33)$$

Os parâmetros  $R_1, R_2, D, \beta, S, R_e, a_0, c_0, d_0$  e  $\delta$  são fornecido pelo usuário no início da simulação.

A força atuando em cada átomo  $i$  pode ser calculada através da expressão

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i U_i^{Tersoff}, \quad (5.34)$$

$$= \sum_{j \neq i} - [f_c(r) \nabla_i (V_R(r) - \bar{b}_{ij} V_A(r)) + (V_R(r) - \bar{b}_{ij} V_A(r)) \nabla_i f_c(r)], \quad (5.35)$$

$$= \sum_{j \neq i} - [f_c(r) \nabla_i V_R(r) - f_c(r) \nabla_i [\bar{b}_{ij} V_A(r)] + (V_R(r) - \bar{b}_{ij} V_A(r)) \nabla_i f_c(r)], \quad (5.36)$$

$$= \sum_{j \neq i} - [f_c(r) \nabla_i V_R(r) - f_c(r) \bar{b}_{ij} \nabla_i V_A(r) - f_c(r) V_A(r) \nabla_i \bar{b}_{ij} + (V_R(r) - \bar{b}_{ij} V_A(r)) \nabla_i f_c(r)], \quad (5.37)$$

$$= \sum_{j \neq i} - [f_c(r) (\nabla_i V_R(r) - \bar{b}_{ij} \nabla_i V_A(r)) + (V_R(r) - \bar{b}_{ij} V_A(r)) \nabla_i f_c(r) - f_c(r) V_A(r) \nabla_i \bar{b}_{ij}], \quad (5.38)$$

onde

$$\nabla V_R(r) = \frac{1}{r} \left[ -\frac{D\beta\sqrt{2S}}{S-1} e^{-\sqrt{2S}\beta(r-R_e)} \right] \mathbf{r}, \quad (5.39)$$

$$\nabla V_A(r) = \frac{1}{r} \left[ -\frac{D\beta\sqrt{2S}}{S-1} e^{-\sqrt{\frac{2}{S}}\beta(r-R_e)} \right] \mathbf{r}, \quad (5.40)$$

$$\nabla f_c(r) = \begin{cases} 0, & r \leq R_1 \\ -\frac{\pi}{2r(R_2-R_1)} \text{sen} \left( \pi \frac{r-R_1}{R_2-R_1} \right) \mathbf{r}, & R_1 < r \leq R_2 \\ 0, & r > R_2 \end{cases} \quad (5.41)$$

Observe que  $\mathbf{r}_{ji} = -\mathbf{r}_{ij}$ . A derivação de  $\bar{b}_{ij}$  é relativamente mais complicado, pois devemos consi-

derar a variável  $\theta_{jik}$  que depende implicitamente de  $\mathbf{r}_{ij}$ . Calculando o gradiente em  $\bar{b}_{ij}$  temos

$$\nabla_i \bar{b}_{ij}(r_{ik}, \theta_{jik}) = -\delta \bar{b}_{ij}^{-1} \nabla_i \left[ 1 + \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{jik}) \right], \quad (5.42)$$

$$= -\delta \bar{b}_{ij}^{-1} \sum_{k \neq i, j} [g(\theta_{jik}) \nabla_i f_c(r_{ik}) + f_c(r_{ik}) \nabla_i g(\theta_{jik})]. \quad (5.43)$$

O primeiro termo fornece  $g(\theta_{jik})$  e  $\nabla_i f_c(r_{ik})$  que seguem as Eqs. 5.33 e 5.41. Calculando o gradiente de  $g(\theta_{jik})$  obtemos o segundo termo,

$$\nabla_i g(\theta_{jik}) = -\frac{2 \sin \theta_{jik} (1 + \cos \theta_{jik}) a_0 d_0^2}{[d_0^2 + (1 + \cos \theta_{jik})^2]^2} \nabla_i \theta_{jik}, \quad (5.44)$$

onde  $\nabla \theta$  é obtido à partir da Eq. 5.16. Temos assim

$$\nabla_i g(\theta_{jik}) = \frac{2 (1 + \cos \theta_{jik}) a_0 d_0^2}{[d_0^2 + (1 + \cos \theta_{jik})^2]^2} \left[ \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ij} r_{ik}} + \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij} r_{ik}} - \cos \theta_{jik} \left( \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} + \frac{\mathbf{r}_{ik}}{r_{ik}^2} \right) \right], \quad (5.45)$$

sendo  $l = \{i, j, k\}$  e  $k \neq \{i, j\}$ . Portanto, a força atuando no conjunto  $\{i, j, k\}$  pode ser calculada à partir da soma dos termos da Eq. 5.38.

# Capítulo 6

## Dinâmica molecular no equilíbrio termodinâmico

### 6.1 Pressão e temperatura

A temperatura de um sistema molecular contendo  $N$  partículas pode ser obtida através da teoria cinética dos gases,

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 = \frac{f}{2} k_B T, \quad (6.1)$$

$$T = \frac{2}{k_B f} K. \quad (6.2)$$

$f$  representa o número de graus de liberdade, onde  $f = 3(N - N_{fx} - 1)$ , sendo  $N$  o número total de átomos e  $N_{fx}$  o número de átomos fixos. No cálculo de  $f$  também foi subtraído o valor 3, devido ao fato que o momento do centro de massa do sistema é zero em qualquer ocasião. No caso da pressão, ela pode ser calculada através do teorema virial,

$$\begin{aligned} P &= \frac{N k_B T}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \sum_{i \leq j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_j \right\rangle, \\ &= \frac{1}{3V} [2K + W], \end{aligned} \quad (6.3)$$

onde

$$W = \sum_i \sum_{i \leq j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_i + W_{corr} \quad (6.4)$$

representa a soma das contribuições dos termos viriais referentes as interações entre as partículas e o termo de correção  $W_{corr}$  devido ao efeito de truncamento do potencial, onde

$$W_{corr} = \frac{1}{3V} \frac{2\pi}{V} \sum_i \sum_{i \leq j} N_i N_j \int_{r_c}^{\infty} g(r) r^3 \frac{dV_{ij}(r)}{dr} dr, \quad (6.5)$$

$$= \frac{2\pi}{3V^2} \sum_i \sum_{i \leq j} N_i N_j \int_{r_c}^{\infty} r^3 \frac{dV_{ij}(r)}{dr} dr. \quad (6.6)$$

$V(r)$  representa o potencial definido pelo Campo de Força,  $N$  o número de partículas de cada espécie e  $V$  o volume da supercélula. Nesse caso, podemos considerar  $g(r) \approx 1$  quando  $r \geq r_c$ . O primeiro termo da Eq. 6.3 refere-se a equação do gás ideal, que representa a média das colisões entre as partículas e as paredes da caixa de simulação.

## 6.2 O ensemble microcanônico

Em sistemas isolados onde a energia e o volume também são invariantes denominamos ensemble microcanônico (NVE) e nenhum controle é utilizado durante o processo de simulação, uma vez que a MD por definição representa um sistema isolado onde a energia se conserva durante o processo. As variáveis posição e momento são obtidas resolvendo as equações de Hamilton,

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v}, \quad (6.7)$$

$$\frac{d\mathbf{H}}{dt} = \frac{\mathbf{F}}{m}, \quad (6.8)$$

onde  $\mathbf{F}$  é a força atuante em cada partícula,  $m$  a massa,  $\mathbf{r}$  a posição de cada partícula e  $\mathbf{v}$  a sua velocidade.  $H$  é a hamiltoniana do sistema adiabático, dado pela Eq. 6.9,

$$H = K + V, \quad (6.9)$$

onde  $V$  representa a energia potencial de acordo com o Campo de Força. Porém, no caso do sistema contendo  $N$  partículas, é necessário resolver  $3N$  equações de segunda ordem, o que torna a solução praticamente inviável do ponto de vista computacional. Porém, é possível obter esses valores ao longo do tempo usando o artifício proposto por Verlet[1]. Consideramos inicialmente a expansão em Série de potência da velocidade em um instante intermediário  $t_n + \frac{1}{2}\delta t$ ,

$$\mathbf{v}(t_n + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{v}(t_n) + \frac{1}{2} \left. \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} \right|_{t_n} \delta t + \frac{1}{2 \cdot 2!} \left. \frac{d^2\mathbf{v}(t)}{dt^2} \right|_{t_n} \delta t^2 + \dots, \quad (6.10)$$

$$= \mathbf{v}(t_n) + \frac{1}{2} \left[ \left. \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} \right|_{t_n} \delta t + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\mathbf{v}(t)}{dt^2} \right|_{t_n} \delta t^2 + \dots \right]. \quad (6.11)$$

Identificando  $\frac{\mathbf{F}}{m} = \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt}$  temos

$$\mathbf{v}(t_n + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{v}(t_n) + \frac{1}{2m} \left[ \mathbf{F}(t_n) + \frac{1}{2} \left. \frac{d\mathbf{F}(t)}{dt} \right|_{t_n} \delta t + \dots \right] \delta t. \quad (6.12)$$

Se  $\delta t \ll 1$  podemos considerar

$$\mathbf{v}(t_n + \frac{1}{2}\delta t) \approx \mathbf{v}(t_n) + \frac{1}{2m} \mathbf{F}(t_n) \delta t. \quad (6.13)$$

No caso da velocidade no instante posterior  $t_n + \delta t$ , temos

$$\mathbf{v}(t_n + \delta t) = \mathbf{v}(t_n) + \left. \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} \right|_{t_n} \delta t + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\mathbf{v}(t)}{dt^2} \right|_{t_n} \delta t^2 + \dots, \quad (6.14)$$

$$= \mathbf{v}(t_n) + \frac{1}{2m} \mathbf{F}(t_n) \delta t + \frac{1}{2m} \left[ \mathbf{F}(t_n) + \left. \frac{d\mathbf{F}(t)}{dt} \right|_{t_n} \delta t + \dots \right] \delta t, \quad (6.15)$$

Expandindo a força  $\mathbf{F}$  em torno do instante  $t_n$  temos

$$\mathbf{F}(t_n + \delta t) = \mathbf{F}(t_n) + \left. \frac{d\mathbf{F}(t)}{dt} \right|_{t_n} \delta t + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2\mathbf{F}(t)}{dt^2} \right|_{t_n} \delta t^2 + \dots. \quad (6.16)$$

Portanto

$$\mathbf{v}(t_n + \delta t) = \mathbf{v}(t_n) + \frac{1}{2m} \mathbf{F}(t_n) \delta t + \frac{1}{2m} \mathbf{F}(t_n + \delta t) \delta t. \quad (6.17)$$

Comparando as Eqs. 6.13 e 6.17 obtém-se a solução exata que define a evolução da velocidade a cada intervalo de tempo  $\delta t$ , Eq. 6.18,

$$\mathbf{v}(t_n + \delta t) = \mathbf{v}(t_n) + \frac{1}{2}\delta t \mathbf{F}(t_n) + \frac{1}{2m}\mathbf{F}'(t_n)\delta t. \quad (6.18)$$

No caso da posição de cada partícula, podemos também expandir em série de potências na forma

$$\mathbf{r}(t_n + \delta t) = \mathbf{r}(t_n) + \left. \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} \right|_{t_n} \delta t + \frac{1}{2!} \left. \frac{d^2\mathbf{r}(t)}{dt^2} \right|_{t_n} \delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^4), \quad (6.19)$$

onde consideramos a evolução da posição  $\mathbf{r}$  de cada partícula no instante  $t_n$  para o instante posterior  $t_n + \delta t$ . Identificando o termo  $\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt}$  e utilizando a Eq. 6.13 temos a expressão exata que define a evolução da posição de cada partícula a cada intervalo de tempo  $\delta t$ , Eq. 6.20,

$$\mathbf{r}(t_n + \delta t) = \mathbf{r}(t_n) + \mathbf{v}(t_n) \delta t. \quad (6.20)$$

As Eqs. 6.18 e 6.20 representam o esquema proposto por Verlet para obter as variáveis canônicas sem a necessidade de resolver diretamente as equações de movimento do sistema em questão.

Entretanto, ao recalcular a posição de cada partícula é imprescindível considerar os limites da célula unitária. Para isso, empregamos as condições de contorno periódica, assim garantimos que todos os átomos se encontram dentro dos limites da célula unitária a cada passo da simulação. No caso da célula ortorrômbica, as posições atômicas são redefinidas segundo a equação abaixo,

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}(t) - a \cdot \text{nint} \left( \frac{\mathbf{x}(t)}{a} \right), \quad (6.21)$$

$$\mathbf{y}(t) = \mathbf{y}(t) - b \cdot \text{nint} \left( \frac{\mathbf{y}(t)}{b} \right), \quad (6.22)$$

$$\mathbf{z}(t) = \mathbf{z}(t) - c \cdot \text{nint} \left( \frac{\mathbf{z}(t)}{c} \right), \quad (6.23)$$

onde  $a$ ,  $b$  e  $c$  são as constantes de rede. A Fig. 1 mostra o algoritmo que define a estratégia de Verlet para obter a posição e velocidade de cada partícula a cada instante de tempo.



---

**Algoritmo 1:** Integrador de movimento Velocity Verlet

---

```
início
  se Primeiro passo então
    | Cálculo das Forças  $\mathbf{F}(t)$ 
  fim
  para Átomo  $i$  faça
    |  $\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i}\mathbf{F}_i(t)\delta t;$ 
    |  $\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\delta t)\delta t$ 
  fim
  para Átomo  $i$  faça
    |  $\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{a} \cdot \text{nint}\left(\frac{\mathbf{r}_i(t + \delta t)}{\mathbf{a}}\right)$ 
  fim
  Cálculo das Forças,  $\mathbf{F}(t + \delta t);$ 
  para Átomo  $i$  faça
    |  $\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}\frac{\mathbf{F}_i(t + \delta t)}{m_i}\delta t$ 
  fim
   $t \rightarrow t + \delta t$ 
fim
```

---

## 6.3 O ensemble canônico

No caso do ensemble canônico, onde deseja-se fixar não somente o volume mas a temperatura, as velocidades são redefinidas incluindo um parâmetro de rescalonamento  $\chi$  da velocidade,

$$\mathbf{v}(t) = \chi(t)\mathbf{v}(t). \quad (6.24)$$

Um dos métodos empregados para o ajuste da velocidades das partículas, foi adotada por Berendsen[2]. Nele, a temperatura instantânea é ajustada para a temperatura desejada  $T_e$  utilizando a Eq. 6.25,

$$\chi(t) = \sqrt{1 + \frac{\delta t}{\tau_T} \left( \frac{0.5fk_B T_e}{K} - 1 \right)}, \quad (6.25)$$

onde  $\tau_T$  representa o ajuste definido pelo usuário. As variáveis canônicas podem ser obtidas de maneira similar daquela utilizada na seção anterior. Portanto, o algoritmo Velocity Verlet é adaptado incluindo o parâmetro  $\chi$  no cálculo das velocidade no instante  $t_n + \delta t$ ,

$$\mathbf{v}(t_n + \delta t) = \chi(t) \left[ \mathbf{v}(t_n + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2m}\mathbf{F}(t_n + \delta t)\delta t \right]. \quad (6.26)$$

---

**Algoritmo 2:** Integrador Velocity Verlet adaptado para o ensemble Canônico.

---

```
início
  se Primeiro passo então
    | Cálculo das Forças  $\mathbf{F}(t)$ 
  fim
  para Átomo i faça
    |  $\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i}\mathbf{F}\delta t;$ 
    |  $\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\delta t)\delta t$ 
  fim
  para Átomo i faça
    |  $\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t + \delta t) - \mathbf{a} \cdot \text{nint}\left(\frac{\mathbf{r}_i(t+\delta t)}{\mathbf{a}}\right)$ 
  fim
  Cálculo das Forças,  $\mathbf{F}(t + \delta t);$ 
  para Átomo i faça
    |  $\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2m_i}\mathbf{F}_i(t + \delta t)\delta t$ 
  fim
  Cálculo da energia cinética,  $K = \sum_i \frac{1}{2}m_i v_i^2;$ 
  Cálculo do parâmetro de escalonamento  $\chi(t + \delta t);$ 
  para Átomo i faça
    |  $\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \chi(t + \delta t)\mathbf{v}_i(t + \delta t)$ 
  fim
   $t \rightarrow t + \delta t$ 
fim
```

---

Assim, a velocidade de cada partícula é redefinida de acordo com o parâmetro  $\chi$ , e para a posição, mantém-se a Eq. 6.20. A Fig. 2 mostra o esquema Velocity Verlet adaptado para o ensemble canônico.

## 6.4 O ensemble de Gibbs

No caso do esemble de Gibbs, onde deseja-se fixar a temperatura e pressão, o volume e a forma da célula unitária são ajustados dinamicamente através de algoritmos chamados termostato para o controle da temperatura e barostato para o controle da pressão. Assim como no ensemble Canônico, para redefinir a temperatura do sistema incluímos um parâmetro de escalonamento no cálculo da velocidade, onde as Eqs. 6.25 e 6.26 continuam válidas. Para o ajuste da pressão, podemos redefinir

o volume  $V$  e dos parâmetros de rede  $\mathbf{a}$  da célula unitária através de um parâmetro  $\eta$ ,

$$V(t) = \eta(t)^3 V(t), \quad (6.27)$$

$$\mathbf{a} = \eta(t) \mathbf{a}, \quad (6.28)$$

onde Berendesen[2] propôs uma fórmula para o parâmetro  $\eta$ , no qual depende de  $\tau_p$  definido inicialmente pelo usuário,

$$\eta(t) = \left[ 1 + \frac{\beta \delta t}{\tau_p} (p(t) - p_e) \right]^{1/3}. \quad (6.29)$$

No entanto, ao ajustar o formato da célula unitária é necessário redefinir as posições de cada partícula afim de acompanhar a sua expansão ou contração. De acordo com a Eq. 6.20 temos

$$\mathbf{r}(t_n + \delta t) = \eta(t) \mathbf{r}(t_n) + \mathbf{v}(t_n + \frac{1}{2} \delta t) \delta t. \quad (6.30)$$

Nessa expressão  $p_e$  define a pressão desejada e  $p(t)$  a pressão instantânea, calculada a cada passo da simulação.  $\beta$  é uma constante, cujo valor foi determinado como sendo  $4,9 \times 10^{\{-5\}} \text{ atm}^{-1}$ . A Fig. 3 mostra o esquema Velocity Verlet adaptado para o ensemble de Gibbs.

---

**Algoritmo 3:** Integrador Velocity Verlet adaptado para o ensemble de Gibbs.

---

**início**

**se** *Primeiro passo* **então**

    | Cálculo das Forças  $\mathbf{F}(t)$

**fim**

  Cálculo do parâmetro  $\eta(t)$ ;

**para** *Átomo i* **faça**

    |  $\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i}\mathbf{F}_i(t)\delta t$ ;

    |  $\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \eta(t)^{1/3}\mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\delta t)\delta t$

**fim**

  Redefinindo vetores da célula unitária,  $\mathbf{a}(t + \delta t) = \eta(t)^{1/3}\mathbf{a}(t)$ ;

  Redefinindo volume da célula unitária,  $V(t + \delta t) = \eta(t)V(t)$ ;

**para** *Átomo i* **faça**

    |  $\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{a}(t + \delta t) \cdot \text{nint}\left(\frac{\mathbf{r}(t + \delta t)}{\mathbf{a}(t + \delta t)}\right)$

**fim**

  Cálculo das Forças,  $\mathbf{F}(t + \delta t)$ ;

**para** *Átomo i* **faça**

    |  $\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2m_i}\mathbf{F}_i(t + \delta t)\delta t$

**fim**

  Cálculo da energia cinética,  $K = \sum_i \frac{1}{2}m_i v_i^2$ ;

  Cálculo do parâmetro  $\chi(t + \delta t)$ ;

**para** *Átomo i* **faça**

    |  $\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \chi(t + \delta t)\mathbf{v}_i(t + \delta t)$

**fim**

$t \rightarrow t + \delta t$

**fim**

---

# Referências Bibliográficas

- [1] M P Allen and D J Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, New York, NY, USA, 1989.
- [2] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, 81(8):3684–3690, oct 1984.
- [3] P. P. Ewald. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Annalen der Physik*, 369(3):253–287, jan 1921.
- [4] Christopher J. Fennell and J. Daniel Gezelter. Is the Ewald summation still necessary? Pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics. *The Journal of Chemical Physics*, 124(23):234104, jun 2006.
- [5] A. Grüneis, C. Attaccalite, L. Wirtz, H. Shiozawa, R. Saito, T. Pichler, and A. Rubio. Tight-binding description of the quasiparticle dispersion of graphite and few-layer graphene. *Physical Review B*, 78(20):205425, nov 2008.
- [6] Kaveh Samadikhah, Ragnar Larsson, Faranak Bazooyar, and Kim Bolton. Continuum-molecular modelling of graphene. *Computational Materials Science*, 53(1):37–43, feb 2012.
- [7] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Physical Review*, 94(6):1498–1524, 1954.
- [8] J. Tersoff. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Physical Review B*, 39(8):5566–5568, mar 1989.

- [9] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot, and J. Eggebrecht. Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise r-1 summation. *The Journal of Chemical Physics*, 110(17):8254, apr 1999.