

Introdução a Métodos Computacionais em Física

Módulo 8

Leonardo Cabral

17 de Outubro de 2019



Objetivos

- ▶ Estudar sistemas com muitos corpos numericamente. Neste módulo veremos sistemas:
 - ▶ com interações de curto alcance, atuando apenas entre pares de corpos;
 - ▶ com condições de contorno periódicas;
 - ▶ isolados e fechados (energia constante) ou acoplados a um banho térmico (temperatura constante).

Mais informações sobre este assunto podem ser encontradas em:

- ▶ H. Gould, J. Tobochnik and W. Christian, "An Introduction to Computer Simulations Methods: Applications to Physical systems", 3rd Ed, Cap. 8.
- ▶ M. P. Allen and D. J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids", Clarendon Press, 1987.



N partículas interagindo com potencial de curto alcance

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2} + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|),$$

Se $u(r)$ for o potencial de *Lennard-Jones*, então

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

A força entre duas partículas é dada por

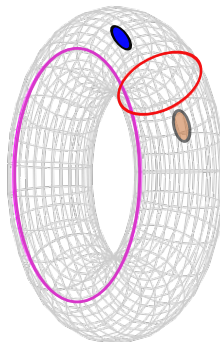
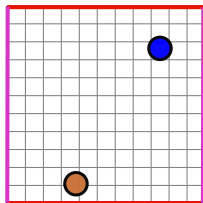
$$\mathbf{f}(r) = -\nabla U(r) = -\frac{du}{dr} \nabla r = 24\epsilon \left[2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \frac{\mathbf{r}}{r^2}$$

Tem-se $\mathbf{f} = 0$ em $r_{eq} = 2^{1/6}\sigma$. O potencial é repulsivo (atrativo) para $r < r_{eq}$ ($r > r_{eq}$).

Uma outra opção para potencial interpartícula é $u(r) = \frac{e^{-\kappa r}}{r}$.

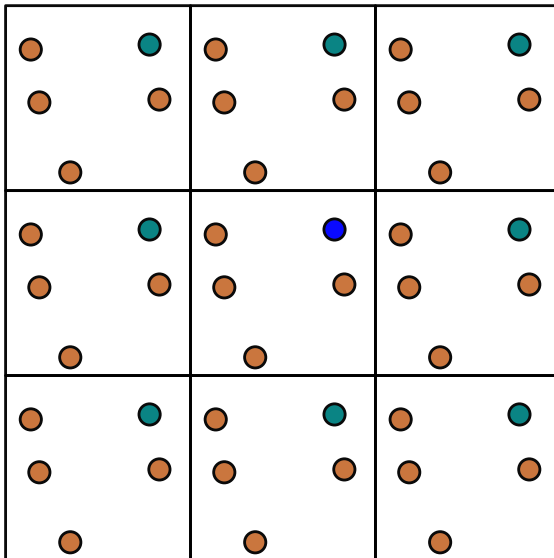


Dinâmica molecular: Condições de contorno periódicas em 2D

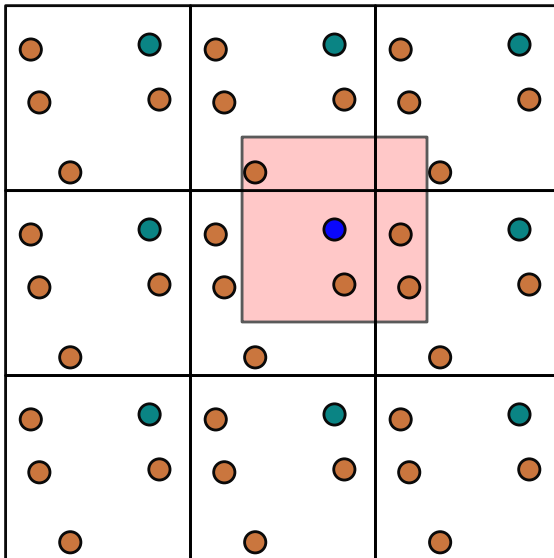


https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/81/Torus_cycles.svg/220px-Torus_cycles.svg.png

Dinâmica molecular: Condições de contorno periódicas em 2D



Dinâmica molecular: Condições de contorno periódicas em 2D



Elabore um programa que simule $N \sim 100$ partículas interagentes

- ▶ Utilize unidades normalizadas, i.e.,

$$\begin{aligned}r &\rightarrow r/\sigma \\E &\rightarrow E/\epsilon \\f &\rightarrow f/(\epsilon/\sigma) \\m &\rightarrow m/m_0 \quad (m_0 \approx 10^{-25} \text{ kg}) \\v &\rightarrow v/\sqrt{m_0/\epsilon} \\t &\rightarrow t/(\sigma\sqrt{m_0/\epsilon})\end{aligned}$$

- ▶ Utilize um método simplético ou de maior precisão (e.g., Verlet ou Runge-Kutta).
- ▶ Visualize a execução de seu programa. Para isto, você pode utilizar a biblioteca OpenGL. Ou salvar as posições das partículas em diferentes instantes de tempo e fazer uma animação depois.
- ▶ Deve-se ter cuidado na inicialização dos dados. Posições muito próximas das partículas podem produzir grandes erros numéricos e instabilidade no programa.
- ▶ Escolha um passo de tempo Δt razoável, i.e., nem grande (de modo a introduzir erros de truncamento grandes), nem muito pequeno (para evitar erros de arredondamento e demora na execução do programa).



Considere referencial do centro de massa

- ▶ Calcule a posição, \mathbf{r}_{CM} , e a velocidade, \mathbf{v}_{CM} , do centro de massa. Faça transformação de referencial para o do centro de massa.

Implemente condições de contorno periódicas

- ▶ Célula unitária simples: retangular (2d); Ortorrômbica ou cúbica (3d).
- ▶ Posições das partículas dentro da célula unitária, i.e.,

$$|x_i| < L_x/2, \quad |y_i| < L_y/2, \quad |z_i| < L_z/2$$

- ▶ Interações entre partículas dentro da célula unitária centrada em uma das partículas, i.e., $\mathbf{f}(r_{ij})$, onde $r_{ij}^2 = \sum_{\alpha} x_{ij,\alpha}^2$,

$$x_{ij,\alpha} = \begin{cases} x_{i,\alpha} - x_{j,\alpha}, & \text{se } |x_{i,\alpha} - x_{j,\alpha}| < L_{\alpha}/2 \\ x_{i,\alpha} - x_{j,\alpha} - L_{\alpha}, & \text{se } x_{i,\alpha} - x_{j,\alpha} > L_{\alpha}/2 \\ x_{i,\alpha} - x_{j,\alpha} + L_{\alpha}, & \text{se } x_{i,\alpha} - x_{j,\alpha} < -L_{\alpha}/2 \end{cases}$$

- ▶ Considere situações com baixa densidade de partículas e com alta densidade de partículas. Que tipos de configurações você observa?



Temperatura do sistema

- ▶ Calcule a temperatura efetiva do sistema a partir da energia cinética das partículas:

$$k_B T = \frac{1}{(N-1)D} \sum_{i=1}^N m_i \langle v_i^2(t) \rangle,$$

onde $D = 2$ ($D = 3$) para sistema 2d (3d) e o termo $(N-1)$ no denominador se deve ao sistema estar no referencial do centro de massa.

Energia do sistema

- ▶ Verifique se a energia (assim como a temperatura) se mantém constante (podem haver variações aleatórias em torno de um valor médio).
- ▶ Como você poderia modificar seu programa a fim de se manter em uma dada temperatura prescrita? Tente fazer isto.



Alguns métodos para especificar temperatura T_0 :

- ▶ Reescalamento das velocidades: fator $\lambda = \sqrt{T_0/T}$. A cada passo de integração há variação de temperatura $\Delta T = (\lambda^2 - 1) T(t)$.
- ▶ Termostato de Berendsen: velocidades reescaladas de acordo com taxa:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T(t)}{\tau}, \quad \tau \text{ é o parâmetro de acoplamento com o banho térmico}$$

Fator de reescalonamento dado por:

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left[\frac{T_0}{T} - 1 \right].$$

- ▶ Termostato de Andersen
- ▶ Termostato de Nosé-Hoover.
- ▶ Dinâmica de Langevin.



Alguns métodos para especificar temperatura T_0 :

- ▶ Reescalamento das velocidades.
- ▶ Termostato de Berendsen.
- ▶ Termostato de Andersen
- ▶ Termostato de Nosé-Hoover: acoplamento ao banho térmico é realizado adicionando graus de liberdade associados ao banho na dinâmica.
Requer integrar equações de movimento associadas ao banho térmico.
Insere um termo de viscosidade que depende da temperatura e de outros parâmetros.
- ▶ Dinâmica de Langevin: Insere uma força estocástica produzida pelo acoplamento ao banho térmico. Esta força (aleatória) tem distribuição gaussiana com média zero e variância proporcional à temperatura.



Alguns métodos para especificar temperatura T_0 :

- ▶ Reescalamento das velocidades:
Fácil de implementar
Não satisfaz requisitos para gerar distribuição canônica.
- ▶ Termostato de Berendsen:
Fácil de implementar
Não satisfaz requisitos para gerar distribuição canônica.
- ▶ Termostato de Andersen:
Reproduz distribuição canônica.
Falha no cálculo de grandezas dinâmicas.
- ▶ Termostato de Nosé-Hoover:
Reproduz distribuição canônica.
Resultados não físicos em alguns sistemas.
- ▶ Dinâmica de Langevin:
Reproduz distribuição canônica.
Cuidado ao calcular de grandezas dinâmicas (mesmo que acontece no termostato de Andersen).



Termostato de Andersen

- ▶ Interação com o banho térmico se dá com uma frequência ν .
- ▶ A cada passo de tempo e para cada partícula, sorteie um número aleatório ($0 \leq r \leq 1$) e compare com $\nu\Delta t$. Se $r < \nu\Delta$ então a partícula “colide com partículas do banho térmico” e adquire velocidade aleatória de acordo com uma distribuição gaussiana de média 0 e variância T (temperatura).
- ▶ Pode-se mostrar que reproduz o ensemble canônico.
- ▶ Como há perda de correlação das velocidades durante a simulação (pois variações aleatórias são introduzidas), fornece resultados incorretos no cálculo de grandezas dinâmicas (tais como coeficiente de difusão).
- ▶ Método satisfatório para se atingir a temperatura desejada ao se iniciar a simulação da dinâmica molecular. Depois de se atingir o equilíbrio térmico, o cálculo de grandezas dinâmicas é realizado utilizando a dinâmica molecular usual, no ensemble microcanônico.



Implemente o termostato de Andersen. Utilize sistema com condições de contorno periódicas.

- ▶ Escolha um valor de temperatura para o qual se deseje que o sistema simulado atinja.
- ▶ Descreça a temperatura rapidamente e lentamente. O que você encontra em cada uma das situações?
- ▶ Teste valores diferentes para a frequência de interação com o banho térmico. O que você observa?
- ▶ Execute seu programa para atingir uma temperatura em que as partículas se movam distâncias menores que a distância entre partículas. Você consegue observar uma rede cristalina?
- ▶ Um meio para detectar se o sistema está no estado líquido ou sólido é calcular o desvio quadrático médio, $\langle u^2 \rangle$, onde $\mathbf{u} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_{eq}$ e \mathbf{r}_{eq} são as posições de equilíbrio em uma rede cristalina. O critério de Lindemann estabelece que a temperatura de fusão ocorre quando $\sqrt{\langle u^2 \rangle} \sim 0.1a - 0.4a$, onde a é o espaçamento da rede. Você consegue determinar a temperatura de fusão no sistema simulado? Se sim, qual é a temperatura encontrada?

