

## LISTA 09: FIS670 - Métodos Computacionais da Física. (Prof. Leandro Rizzi)

Considere o método de Dinâmica Molecular para um sistema com  $N$  partículas que interagem via um potencial  $U_{ij} = U(r_{ij})$ , onde  $r_{ij}$  é a distância entre duas partículas  $i$  e  $j$ . Vimos que, dadas as condições iniciais, podemos obter as trajetórias  $\vec{r}_i$  e as velocidades  $\vec{v}_i$  utilizando o algoritmo de velocity Verlet (vide Lista 08 para detalhes).

**Condições de contorno:** assumindo que as partículas estejam em uma caixa de simulação de “volume”  $V = L^d$  com  $d$  sendo a dimensão espacial e  $L$  o lado da caixa, podemos definir condições de contorno *periódicas* fazendo [1]

$$\begin{aligned} x_i &\rightarrow x_i - L & \text{se} & \quad x_i > L/2 \\ x_i &\rightarrow x_i + L & \text{se} & \quad x_i < -L/2 \end{aligned} ,$$

sendo que essas condições também devem ser avaliadas para as outras componentes, *e.g.*  $y_i$  e  $z_i$  se  $d = 3$ . Nesse caso também é necessário avaliar as componentes do vetor  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j = \Delta x_{ij}\hat{i} + \Delta y_{ij}\hat{j} + \Delta z_{ij}\hat{k}$  para obter a distância  $r_{ij}$  correta através do *método da imagem mínima* [1], isto é,

$$\begin{aligned} \Delta x_{ij} &\rightarrow \Delta x_{ij} - L & \text{se} & \quad \Delta x_{ij} > L/2 \\ \Delta x_{ij} &\rightarrow \Delta x_{ij} + L & \text{se} & \quad \Delta x_{ij} < -L/2 \end{aligned} .$$

Evidentemente tais condições devem ser avaliadas para as outras componentes, *e.g.*  $\Delta y_{ij} = y_i - y_j$  e  $\Delta z_{ij} = z_i - z_j$ . No caso de condições de contorno *fechadas* consideramos que a partícula será refletida pelas paredes da caixa, assim

$$\begin{aligned} v_{x,i} &\rightarrow -v_{x,i} & \text{e} & \quad x_i \rightarrow L - x_i & \text{se} & \quad x_i > L/2 , \\ v_{x,i} &\rightarrow -v_{x,i} & \text{e} & \quad x_i \rightarrow -L - x_i & \text{se} & \quad x_i < -L/2 . \end{aligned}$$

Aqui devem ser avaliadas todas as componentes dos vetores velocidade  $\vec{v}_i$  e posição  $\vec{r}_i$ , mas não dos vetores  $\vec{r}_{ij}$ .

**Temperatura constante:** vimos que a “temperatura instantânea”  $T(t)$  pode ser associada à energia cinética  $K$  do sistema através da relação  $T = 2K/(dNk_B)$ . Um método para manter a temperatura constante pode ser definido considerando  $dK/dt = \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i \cdot \vec{a}_i = 0$ , condição que define um ensemble **NVT-isocinético** e pode ser obtida pelo algoritmo velocity Verlet modificando a aceleração para

$$\vec{a}_i(t) = \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} - \lambda \vec{v}_i(t) , \quad (1)$$

onde  $m_i$  é a massa da  $i$ -ésima partícula e  $\vec{F}_i(t) = \sum_{j \neq i} \vec{F}_{ij}$  a força que atua sobre ela; o segundo termo na equação acima corresponde à uma força que pode servir para manter a energia cinética fixa e, portanto, a temperatura constante. Nesse caso o coeficiente de fricção  $\lambda$  é determinado através da relação

$$\lambda = \frac{1}{2K} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i \cdot \vec{F}_i . \quad (2)$$

A desvantagem desse método é que a temperatura do sistema é definida pelas condições iniciais,  $\vec{r}_i(0)$  e  $\vec{v}_i(0)$ .

Uma alternativa mais rigorosa de realizar simulações no ensemble **NVT** é utilizando o termostato de Nosé-Hoover [1,2,3], onde a temperatura de equilíbrio do sistema  $T_{eq}$  pode ser estipulada no início da simulação. Um algoritmo adaptado para utilizar esse termostato, denominado **Nosé-Hoover-Verlet**, é definido pelos seguintes passos de atualização [3]:

$$\zeta(t_{n+1/2}) = \zeta(t_n) + \frac{\Delta t}{2Q} \left[ \sum_{i=1}^N \frac{m_i \vec{v}_i^2(t_n)}{2} - \frac{(dN+1)}{2} k_B T_{eq} \right] , \quad (3)$$

$$\vec{v}_i(t_{n+1/2}) = \vec{v}_i(t_n) + \frac{\Delta t}{2} \left[ \frac{\vec{F}_i(t_n)}{m_i} - \zeta(t_n) \vec{v}_i(t_n) \right] , \quad (4)$$

$$\vec{r}_i(t_{n+1}) = \vec{r}_i(t_n) + \vec{v}_i(t_{n+1/2}) \Delta t , \quad (5)$$

$$\zeta(t_{n+1}) = \zeta(t_{n+1/2}) + \frac{\Delta t}{2Q} \left[ \sum_{i=1}^N \frac{m_i \vec{v}_i^2(t_{n+1/2})}{2} - \frac{(dN+1)}{2} k_B T_{eq} \right] , \quad (6)$$

$$\vec{F}_i(t_{n+1}) \leftarrow \text{atualizadas a partir dos } \vec{r}_i(t_{n+1}) , \quad (7)$$

$$\vec{v}_i(t_{n+1}) = \left[ \vec{v}_i(t_{n+1/2}) + \frac{\Delta t}{2} \frac{\vec{F}_i(t_{n+1})}{m_i} \right] / \left[ 1 + \frac{\Delta t}{2} \zeta(t_{n+1}) \right] , \quad (8)$$

onde  $\zeta(0) = 0.0$ ,  $t_{n+1} = t_n + \Delta t$ , e o parâmetro  $Q$  é escolhido de acordo com o tipo de acoplamento entre o sistema e o reservatório térmico e determina a relaxação do sistema para a temperatura de equilíbrio  $T_{eq}$ .

**Exercício 1.** Considere um sistema com  $N = 200$  partículas (com massas  $m_p = 10^{-26}$  kg iguais) dentro de uma caixa de simulação bidimensional ( $d = 2$ ) de lado  $L = 28\sigma$  que interagem através de um potencial,

$$u(r) = \begin{cases} 4\varepsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 + 1/4], & r < r_c \\ 0, & r \geq r_c \end{cases},$$

onde  $\varepsilon$  e  $\sigma$  definem, respectivamente, as unidades de energia e de comprimento; e  $r_c = 2^{1/6}\sigma$  é o raio de corte.

- Calcule a força  $F(r) = -\nabla u(r)$  e grafique o potencial adimensional  $u(r)/\varepsilon$  e a aceleração  $a(r) = F(r)/m_p$ , dada em  $\text{\AA}/\text{ps}^{-2}$ , no intervalo  $r \in [0.95\sigma, 1.5\sigma]$  para  $\varepsilon = 10^{-20}$  J e  $\sigma = 1 \text{\AA}$ .
- Obtenha as componentes da força  $\vec{F}_{kj} = F(r_{kj})\hat{r}_{kj}$  que uma partícula  $j$  exerce sobre a  $k$ -ésima partícula em função das coordenadas das suas posições  $x_k, y_k, x_j$  e  $y_j$  (lembre-se que o versor<sup>1</sup> é definido como  $\hat{r}_{kj} = \vec{r}_{kj}/|\vec{r}_{kj}|$ ).
- Plote a configuração inicial do sistema definida no arquivo `config.dat` onde as quatro colunas representam, respectivamente,  $x_i, y_i, v_{x,i}$  e  $v_{y,i}$ , com as posições dadas em  $\text{\AA}$  e as velocidades em  $\text{\AA}/\text{ps}$ . Obtenha e grafique o histograma não normalizado  $H(v)$  das velocidades iniciais  $v = |\vec{v}|$  considerando subintervalos  $\Delta v = 1 \text{\AA}/\text{ps}$ .
- Considerando condições de contorno fechadas, implemente um programa utilizando o algoritmo velocity Verlet para obter as trajetórias das partículas no ensemble  $NVE$  considerando  $\Delta t = 0.001$  ps com o tempo máximo  $t_{\max} = 10^3$  ps. Forneça gráficos da evolução temporal das energias mecânica  $E^* = E/\varepsilon$ , potencial  $U^* = U/\varepsilon$ , cinética  $K^* = K/\varepsilon$ , do momento linear total adimensional  $P^* = (\Delta t/\sigma m_p)|\sum_i m_i \vec{v}_i|$ , da temperatura reduzida  $T^* = k_B T/\varepsilon$  e da pressão reduzida  $p^* = p\sigma^d/\varepsilon$ , onde a “pressão instantânea” pode ser definida como [1]

$$p = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{3V} \sum_i^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij} \quad . \quad (9)$$

Obtenha os histogramas  $H(v)$  utilizando as velocidades das partículas observadas após um período de termalização  $t_{\text{term}} < t < t_{\max}$ , isto é, quando as grandezas observadas estiverem flutuando ao redor de um valor.

- Refaça o item (d) com condições de contorno periódicas. Discuta diferenças observadas nas grandezas medidas.
- Refaça o item (e) mas com o ensemble  $NVT$ -isocinético. Discuta diferenças observadas nas grandezas medidas.
- Refaça o item (e) no ensemble  $NVT$  mas agora utilizando o algoritmo de Nosé-Hoover-Verlet com  $T_{\text{eq}}^* = k_B \langle T_{\text{eq}} \rangle / \varepsilon$  obtida no item (e). Teste vários valores de  $Q$ , *i.e.* diferentes ordens de grandeza em relação à  $\Delta t$ , discutindo a diferença entre o comportamento do sistema para cada um deles. Comente a diferença entre os resultados obtidos no item (f).
- Utilize o programa do item (g) para obter as propriedades médias do sistema (*i.e.* energias, temperatura e pressão) para diferentes valores de temperatura  $T_{\text{eq}}$  e volume, *e.g.*  $(T_{\text{eq}}^* = 0.95\tilde{T}, L = 28\sigma)$ ,  $(T_{\text{eq}}^* = 1.05\tilde{T}, L = 28\sigma)$ ,  $(T_{\text{eq}}^* = \tilde{T}, L = 32\sigma)$ ,  $(T_{\text{eq}}^* = 0.95\tilde{T}, L = 32\sigma)$  e  $(T_{\text{eq}}^* = 1.05\tilde{T}, L = 32\sigma)$ , com  $\tilde{T} = T_{\text{eq}}^*$  utilizado no item (g). Além de mostrar histogramas  $H(v)$ , faça gráficos da evolução temporal e médias (após termalização) das grandezas. Discuta o que ocorre com as grandezas medidas quando impomos essas mudanças de temperatura e de densidade/volume no sistema.

## Referências:

- [1] Allen & Tildesley, Computer Simulation of Liquids (Clarendon Press, Oxford, 1991).
- [2] F. J. Vesely. Computational Physics: An Introduction (2<sup>nd</sup> ed., Springer, 2001).
- [3] <http://www2.ph.ed.ac.uk/~dmarendu/MVP/MVP03.pdf>
- [4] C. Scherer. Métodos Computacionais da Física (2<sup>nd</sup> ed., 2010).

<sup>1</sup>Note que aqui adotamos a notação da ref. [1], onde  $\vec{r}_{kj} = \vec{r}_k - \vec{r}_j$ , de maneira consistente como definido nas condições de contorno.