

Métodos de *Dinâmica Molecular* [1,2,3] (DM) são utilizados para obter a evolução temporal de sistemas clássicos com  $N$  partículas que interagem através de forças  $\vec{F}_{ij} = \vec{F}(r_{ij})$ , onde  $r_{ij}$  é a distância entre o par de partículas  $i$  e  $j$ . Usualmente as forças são definidas como funções contínuas determinadas a partir de energias potenciais  $U_{ij} = U(r_{ij})$ , isto é,  $\vec{F}(r) = -\nabla U(r)$ . Uma vez definidas as posições  $\vec{r}_i(0)$  e velocidades  $\vec{v}_i(0)$  para todas as partículas ( $i = 1, \dots, N$ ) no instante inicial  $t_0 = 0$  s, as velocidades  $\vec{v}_i(t_{n+1})$  e posições  $\vec{r}_i(t_{n+1})$  em um tempo posterior  $t_{n+1} = t_n + \Delta t$ , podem ser obtidas por integração numérica a partir das acelerações

$$\vec{a}_i(t_n) = \frac{\vec{F}_i(t_n)}{m_i} , \quad (1)$$

com  $m_i$  sendo a massa da  $i$ -ésima partícula e a força na  $i$ -ésima partícula dada por

$$\vec{F}_i(t_n) = \sum_{j \neq i} \vec{F}_{ij}(t_n) + \vec{F}_i^{\text{ext}} , \quad (2)$$

sendo  $\vec{F}_i^{\text{ext}}$  a soma de todas as forças externas, *e.g.* gravidade, paredes do recipiente, etc. As forças  $\vec{F}_i(t_n)$  são consideradas constantes no intervalo de tempo  $\Delta t = t_{n+1} - t_n$  e são calculadas assumindo a configuração do sistema definida pelas posições  $\vec{r}_i(t_n)$ . A partir das trajetórias das partículas é possível monitorar diversas quantidades de interesse. Por exemplo, pode-se observar a energia mecânica total das  $N$  partículas em um dado tempo  $t$ ,  $E = K + U$ , onde as contribuições cinética e potencial são dadas respectivamente por

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} \quad \text{e} \quad U = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N U_{ij} , \quad (3)$$

com  $\vec{p}_i = m_i \vec{v}_i$  e  $U_{ij} = 0$  se  $i = j$ . À princípio poderíamos considerar a integração via **método de Euler**:

$$\vec{v}_i(t_{n+1}) = \vec{v}_i(t_n) + \vec{a}_i(t_n) \Delta t \quad \text{e} \quad \vec{r}_i(t_{n+1}) = \vec{r}_i(t_n) + \vec{v}_i(t_n) \Delta t + \frac{1}{2} \vec{a}_i(t_n) \Delta t^2 ,$$

porém, além de impreciso, esse método não possui simetria por reversão temporal, isto é,  $\vec{r}_i(t_{n+1} - \Delta t) \neq \vec{r}_i(t_n)$ . Como é necessário resolver numericamente  $2dN$  equações diferenciais acopladas, com  $d$  sendo a dimensão espacial do sistema, o método de Runge-Kutta torna-se computacionalmente inviável para  $N$  grande e os métodos mais comuns utilizados para integrar as equações de Newton são baseados no *algoritmo de Verlet*.

No algoritmo de **Verlet original** consideramos  $\vec{r}_i(t_{n+1})$  e  $\vec{r}_i(t_{n-1})$  do método de Euler para obter a relação

$$\vec{r}_i(t_{n+1}) = 2\vec{r}_i(t_n) - \vec{r}_i(t_{n-1}) + \vec{a}_i(t_n) \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) , \quad (4)$$

a qual pode ser reescrita como

$$\Delta \vec{r}_i^{\text{novo}} = \Delta \vec{r}_i^{\text{antigo}} + \vec{a}_i(t_n) \Delta t^2 , \quad \text{onde} \quad \Delta \vec{r}_i^{\text{antigo}} = \vec{r}_i(t_n) - \vec{r}_i(t_{n-1}) . \quad (5)$$

Dessa maneira, temos

$$\vec{r}_i^{\text{novo}} = \vec{r}_i^{\text{antigo}} + \Delta \vec{r}_i^{\text{novo}} , \quad (6)$$

Nesse método a nova posição  $\vec{r}_i(t_{n+1})$  pode ser calculada sem o conhecimento da velocidade  $\vec{v}_i(t_n)$ . Uma estimativa para a velocidade da  $i$ -ésima partícula pode ser obtida utilizando diferenças finitas, isto é,

$$\vec{v}_i(t_n) = \frac{1}{2\Delta t} [\vec{r}_i(t_{n+1}) - \vec{r}_i(t_{n-1})] + \mathcal{O}(\Delta t^2) , \quad (7)$$

com os primeiros valores  $\vec{r}_i(t_1)$  e  $\vec{v}_i(t_1)$  podendo ser estimados pelo método de Euler.

Uma variação eficiente do algoritmo de Verlet bastante utilizada é o algoritmo **velocity Verlet**, definido pela seguinte sequência de atualizações [1]:

$$\vec{v}_i(t_{n+1/2}) = \vec{v}_i(t_n) + \frac{\vec{a}_i(t_n) \Delta t}{2} , \quad (8)$$

$$\vec{r}_i(t_{n+1}) = \vec{r}_i(t_n) + \vec{v}_i(t_{n+1/2}) \Delta t , \quad (9)$$

$$\vec{a}_i(t_{n+1}) = \vec{F}_i(t_{n+1})/m_i , \quad (10)$$

$$\vec{v}_i(t_{n+1}) = \vec{v}_i(t_{n+1/2}) + \frac{\vec{a}_i(t_{n+1}) \Delta t}{2} , \quad (11)$$

Dependendo do tipo de implementação das simulações de MD, *i.e.* condições iniciais, vínculos, forças externas, etc, é possível obter médias de grandezas no equilíbrio em um determinado ensemble. Por exemplo, para um sistema isolado,  $\vec{F}^{\text{ext}} = \vec{0}$ , e fechado,  $M = \sum_i m_i$  constante, temos o ensemble microcanônico com  $N$  e  $E$  constantes, assim

a temperatura do sistema  $\langle T \rangle_E$  pode ser obtida a partir da energia cinética  $K$  (vide Eq. 3) como uma média (sobre o tempo) da “temperatura instantânea”

$$T(t_n) = \frac{2}{dNk_B} K, \quad (12)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

**Exercício 1.** Considere uma partícula ( $N = 1$ ) de massa  $m = 1$  submetida ao potencial de Morse definido por  $U_{\text{ext}}(r) = -D \{1 - [1 - \exp(-a(r - r_e))]^2\}$ , com os parâmetros  $D = 1$ ,  $a = 1$ ,  $m = 1$  e  $r_e = 0$  (vide Lista 04). Escreva subrotinas que implementem as atualizações de  $r(t)$  e  $v(t)$  dos métodos de Verlet original e velocity Verlet a partir das condições iniciais  $r(0) = r_0 = 0$  e  $v(0) = -\sqrt{(2/m)|E - U(r_0)|}$ , com energia mecânica  $E = -0.8$ .

a) Grafique  $r(t)$  e  $v(t)$  obtidos por esses dois métodos junto com o resultado obtido pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem para o intervalo  $t \in [0, 100]$  com  $\Delta t = 0.01$ . Também inclua gráficos com os erros absolutos (em relação à solução exata) em função do tempo para cada um dos métodos.

b) Faça gráficos das energias cinética  $K$ , potencial  $U$  e mecânica  $E$  em função do tempo.

**Exercício 2.** Considere uma cadeia unidimensional com  $N$  osciladores harmônicos descritos pela hamiltoniana [4]

$$\mathcal{H} = K + U = \frac{1}{2m} \sum_{j=0}^{N-1} p_j^2 + \frac{m\Omega^2}{2} \sum_{j=0}^{N-1} (u_j - u_{j+1})^2, \quad (13)$$

onde  $u_j(t) = x_j(t) - x_j^0$  é o deslocamento do  $j$ -ésimo oscilador em relação à posição de equilíbrio  $x_j^0$  e  $\kappa = m\Omega^2$  define a constante elástica das molas. Por simplicidade, consideramos  $\kappa = 1$  e  $m = 1$ , assim  $\Omega^2 = 1$  e  $p_j = v_j$ . Assuma condições de contorno periódicas, isto é,  $u_j(t) = u_{j+N}(t)$  e  $v_j(t) = v_{j+N}(t)$ , de modo que o sistema seja fechado e isolado.

a) Obtenha a expressão analítica para a força  $F_k = -dU/du_k$  no  $k$ -ésimo oscilador e implemente um programa que utilize o método velocity Verlet para gerar  $u_j(t)$  e  $v_j(t)$  a partir das condições iniciais,  $u_j(0)$  e  $v_j(0)$  ( $j = 0, \dots, N-1$ ).

b) Assumindo que o sistema tenha  $N = 128$  osciladores, obtenha (grafique) a evolução temporal das energias mecânica  $E$ , cinética  $K$ , potencial  $U$ , da temperatura  $T$  (eq. 12, com  $k_B = 1$  e  $d = 1$ ) e do momento linear total  $P = \sum_j mv_j$  no intervalo  $t \in [0, 1000]$  com  $\Delta t = 0.01$ . Considere as condições iniciais definidas no arquivo `inicial1.dat`, o qual possui duas colunas ( $u_j, v_j$ ) com  $j = 1, \dots, N$ .

c) Refaça o item (b) utilizando as condições iniciais do arquivo `inicial2.dat`. Discuta o comportamento do sistema enfatizando eventuais diferenças de comportamento entre os dois casos.

d) Tal como descrito na ref. [4], considere que o sistema possa ser subdividido em dois subsistemas: um com  $N_S = 28$  osciladores e outro com  $N_B = N - N_S = 100$  osciladores, i.e.  $k = 0, \dots, 27$  pertence à  $S$  e  $k = 28, \dots, 128$  pertence à  $B$ . Considerando as condições iniciais do arquivo `inicial1.dat`, grafique a evolução temporal das temperaturas para cada subsistema,  $T_B$  e  $T_S$  (utilizando eq. 12 com  $k_B = 1$  e  $d = 1$ ), e também das energias mecânicas por oscilador:  $E_B/N_B$  e  $E_S/N_S$ . Note que  $E = E_S + E_B + E_{SB}$ , onde a contribuição  $E_{SB}$  inclui dois termos de energia potencial de osciladores que estão nas interfaces entre os subsistemas  $B$  e  $S$ . Discuta o que ocorre em termos da *equipartição da energia*  $E/N$  entre os dois sistemas.

e) Repita os itens (b) e (d) considerando as condições iniciais do arquivo `inicial3.dat`. Comente as diferenças entre os resultados das duas simulações enfatizando a relação com o *teorema do virial*.

**Exercício 3.** Simule a passagem de um cometa de massa  $M_H = 2.2 \times 10^{14}$  kg próximo à uma estrela de massa  $M_S = 2.0 \times 10^{30}$  kg supondo a estrela parada na origem do sistema e considerando que a força que a estrela exerce no cometa seja dada pela lei de gravitação de Newton:  $\vec{F}(r) = -GM_S M_H \hat{r}/r^2$ , com  $G = 6.67408 \times 10^{-20} \text{ km}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$  e a distância  $r$  dada em quilômetros (km). Note que o versor  $\hat{r}$  pode ser escrito como  $\vec{r}/|\vec{r}|$ .

a) Utilizando o método de velocity Verlet, obtenha a trajetória do cometa  $\vec{r}(t) = x(t)\hat{i} + y(t)\hat{j}$  e sua velocidade  $\vec{v}(t) = v_x(t)\hat{i} + v_y(t)\hat{j}$  dado que  $\vec{r}(0) = 8.80 \times 10^7 \hat{i} + 0.00 \hat{j}$  (km) e  $\vec{v}(0) = 0.00 \hat{i} - 54.62 \hat{j}$  (km/s). Inclua gráficos de  $x(t)$  por  $y(t)$  e de  $v_x(t)$  por  $v_y(t)$ . Comente como você escolheu o valor de  $\Delta t$ .

b) Grafique as energias  $E$ ,  $K$  e  $U$  e também o módulo do momento angular do cometa  $L = |\vec{L}|$  com  $\vec{L} = \vec{r} \times (M_H \vec{v})$ .

c) A trajetória do cometa é uma órbita fechada? Se sim, obtenha numericamente o período  $\tau$ , em anos, dessa órbita a partir da sua trajetória (compare com o resultado teórico esperado).

## Referências:

- [1] F. J. Vesely. Computational Physics: An Introduction (2<sup>nd</sup> ed., Springer, 2001).
- [2] C. Scherer. Métodos Computacionais da Física (2<sup>nd</sup> ed., Livraria da Física, 2010).
- [3] [http://www.eng.buffalo.edu/~kofke/ce530/Text/Basic\\_MD.doc](http://www.eng.buffalo.edu/~kofke/ce530/Text/Basic_MD.doc)
- [4] Jin *et al.*, New J. Phys. 15 (2013) 033009.