

Sistemas Clássicos de Muitos Corpos

Uma introdução através da dinâmica molecular

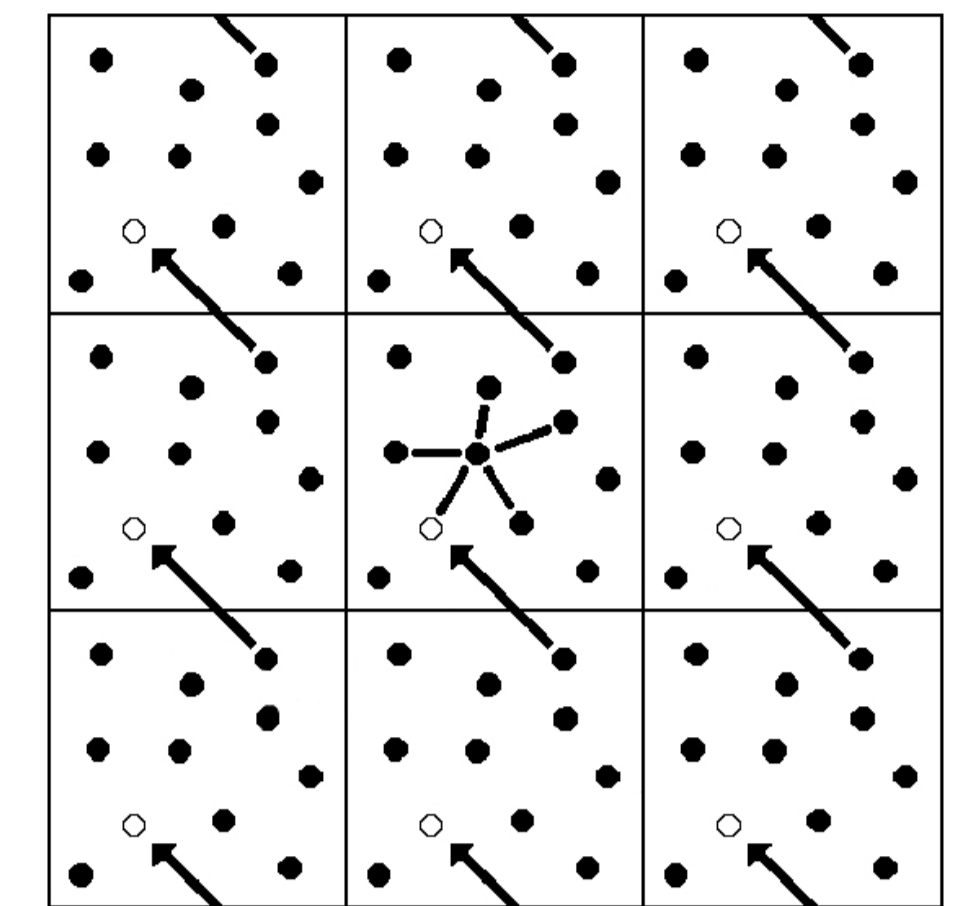


Lucas Madeira* e Silvio A. Vitiello[†]
 Instituto de Física "Gleb Wataghin" – Universidade Estadual de Campinas
 13083 - 970, Campinas - SP, Brasil

*madeira@ifi.unicamp.br †vitiello@ifi.unicamp.br

Resumo

Neste trabalho estudamos algumas das propriedades de sólidos formados por átomos de Argônio. Adotamos para descrever as interações interatômicas um potencial da forma Lennard-Jones, tanto pela sua simplicidade como pelos bons resultados que ele permite obter. O método que utilizamos para obter os resultados foi o da dinâmica molecular. A execução deste trabalho exigiu a modificação de programas existentes para calcular a função radial de pares, e a implementação de cálculos tanto à temperatura como à pressão constantes. Foi igualmente importante para a determinação dos resultados a utilização do programa MD++ da *Stanford University*. Os cálculos da função radial de pares (para sólidos, líquidos e gases) e das constantes elásticas do sistema apresentaram um bom acordo com os resultados da literatura.



Dinâmica Molecular

• As leis de Newton são aplicadas a átomos, onde fenômenos quânticos podem ser desprezados em boa aproximação, para obter a trajetória de um grande número de partículas em um certo período de tempo, e assim calcular propriedades de interesse do sistema.

Potencial de Interação

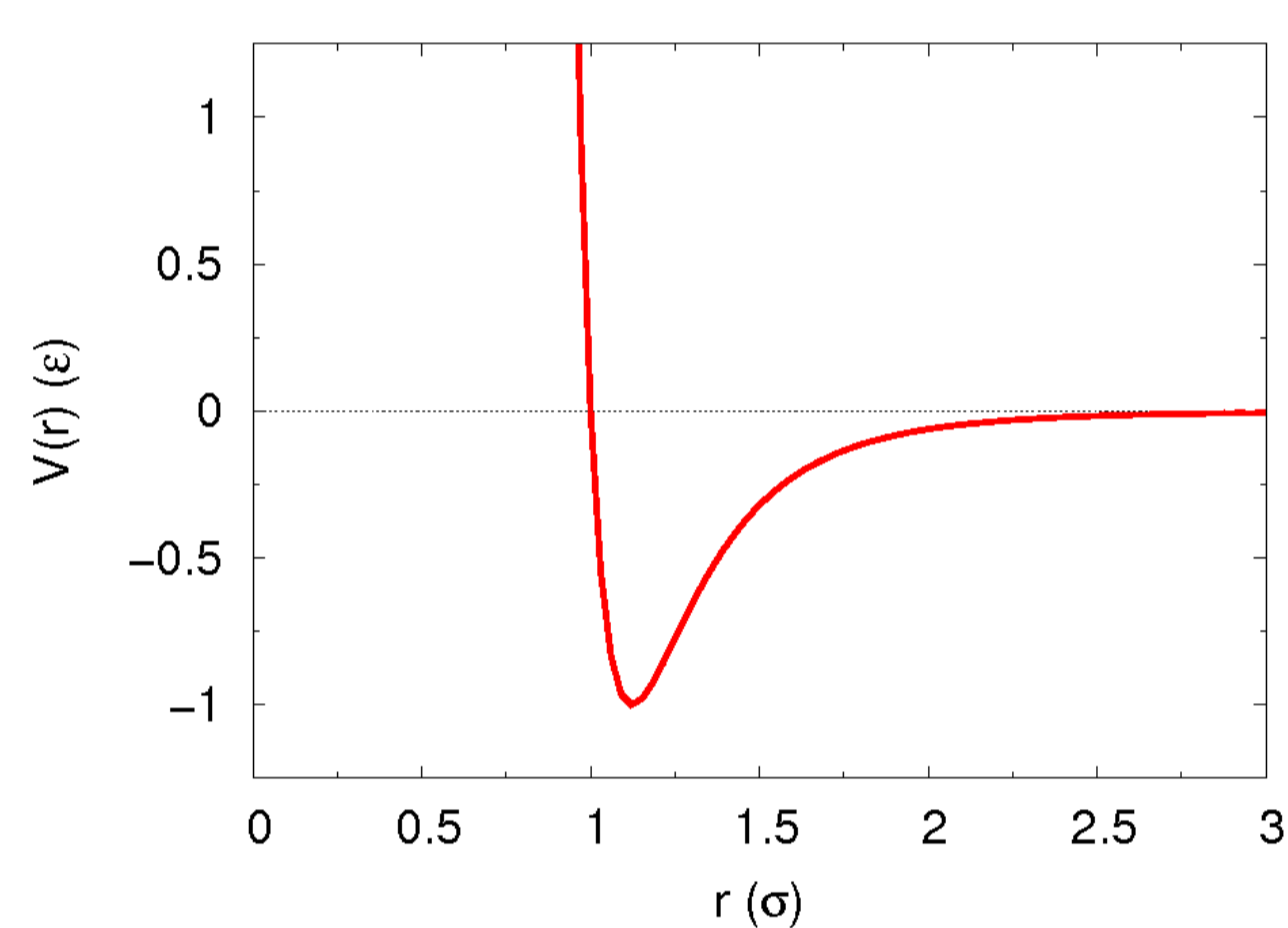


Figura 1: Potencial de Lennard-Jones (unidades reduzidas)

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (1)$$

Unidades Reduzidas

Tabela 1: k é a constante de Boltzmann, igual a $1,38 \cdot 10^{-23} J/K$. A unidade de pressão é dada para um sistema de duas dimensões. Os valores das unidades no SI para o Argônio são apresentados na terceira coluna [1].

Quantidade	Unidade	Valor para o Argônio
Comprimento	σ	$3,4 \cdot 10^{-10} m$
Energia	ϵ	$1,65 \cdot 10^{-21} J$
Massa	m	$6,69 \cdot 10^{-26} kg$
Tempo	$\sigma(m/\epsilon)^{1/2}$	$2,17 \cdot 10^{-12} s$
Velocidade	$(\epsilon/m)^{1/2}$	$1,57 \cdot 10^2 m/s$
Força	ϵ/σ	$4,85 \cdot 10^{-12} N$
Pressão	ϵ/σ^2	$1,43 \cdot 10^{-2} N.m^{-1}$
Temperatura	ϵ/k	$120 K$

Função Radial de Distribuição de Pares

• Medida de correlação entre as partículas de um sistema de muitos corpos.
 • Densidade local: número médio de partículas entre r e $r + dr$ é $\rho g(r) dr$

$$\rho \int_0^{L/2} g(r) 2\pi r dr = N - 1. \quad (2)$$

Algoritmo Numérico

$$x_{n+1} = x_n + v_n \Delta t + \frac{1}{2} a_n (\Delta t)^2, \quad (3)$$

$$v_{n+1} = v_n + \frac{1}{2} (a_{n+1} + a_n) \Delta t, \quad (4)$$

$$\mathbf{F}(r) = -\nabla V(r) = \frac{24\epsilon}{r} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \hat{r}. \quad (5)$$

Condições Periódicas de Contorno e Convenção da Mínima Imagem

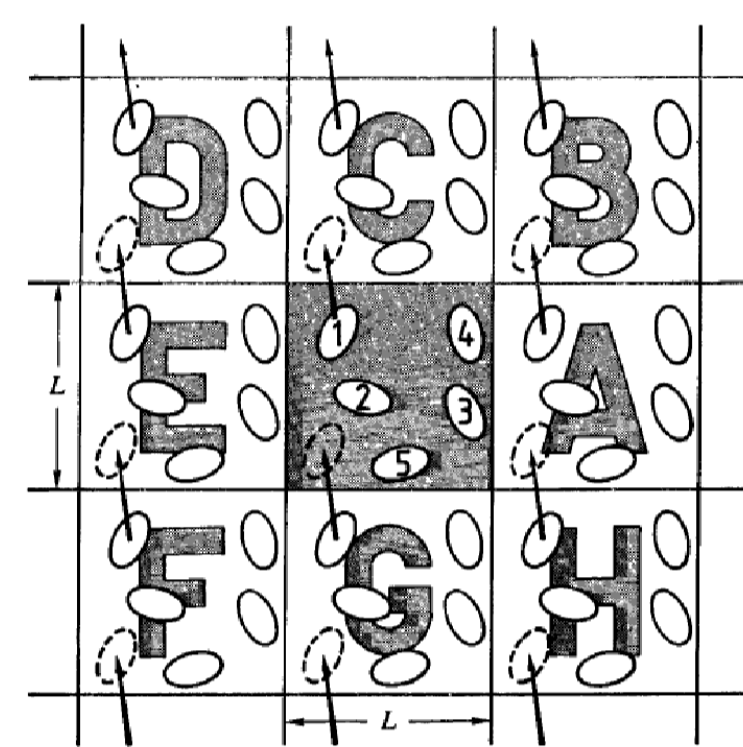


Figura 2: Sistema periódico bidimensional [2]. A caixa central é replicada (A,B,C,D,E,F,G,H), bem como a posição relativa das 5 partículas. Cada vez que um átomo "sai" da caixa de simulação, ele "entra" na caixa adjacente, de tal forma que o número de partículas permanece constante na célula de simulação. Cada partícula interage apenas com as que estão em uma distância menor que $L/2$.

Grandezas Termodinâmicas

$$P(t)A = NkT(t) + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij}(t) \cdot \mathbf{F}_{ij}(t), \quad (6)$$

$$kT(t) = \frac{1}{2(N-1)} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(t), \quad (7)$$

O ensemble NPT

• Barostato: reescala as distâncias

$$\mu = \left[1 - \frac{\Delta t}{\tau} (P_t - P_0) \right]^{1/2}, \quad (8)$$

• Termostato: reescala as velocidades

$$\lambda = \sqrt{\frac{4NkT}{\sum_i m v_i^2}}, \quad (9)$$

Resultados

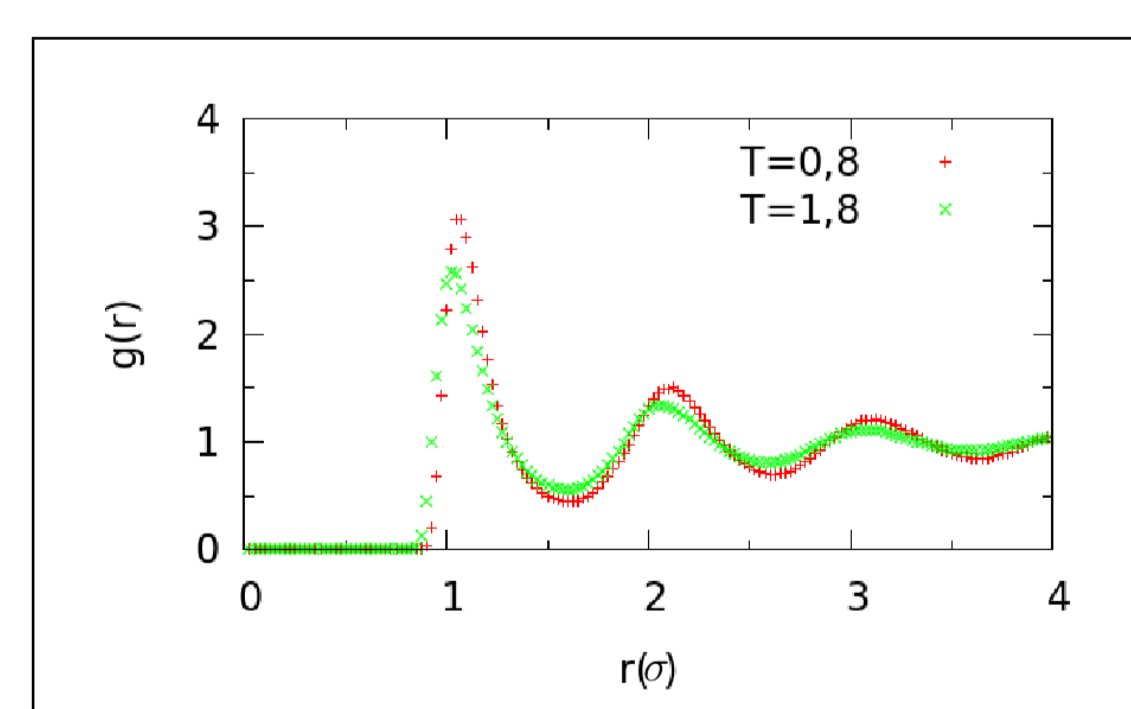


Figura 3: Gráfico $g(r)$ versus r ; $\rho=0,84$ (fase sólida)

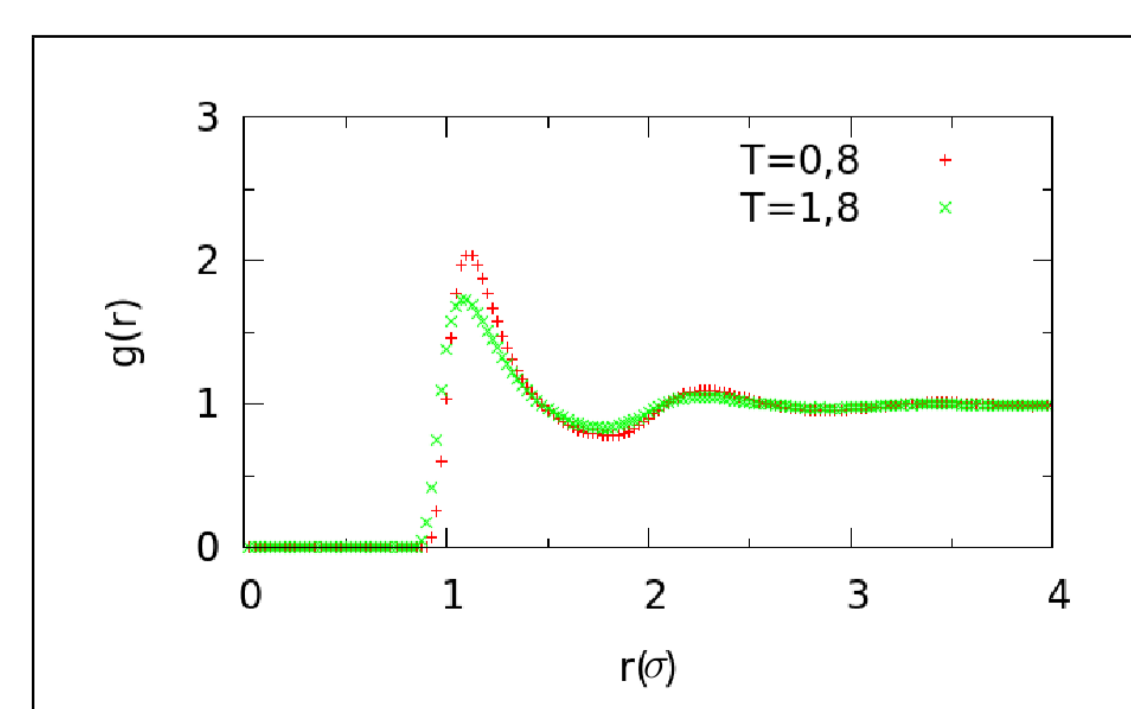


Figura 4: Gráfico $g(r)$ versus r ; $\rho=0,5$ (fase líquida)

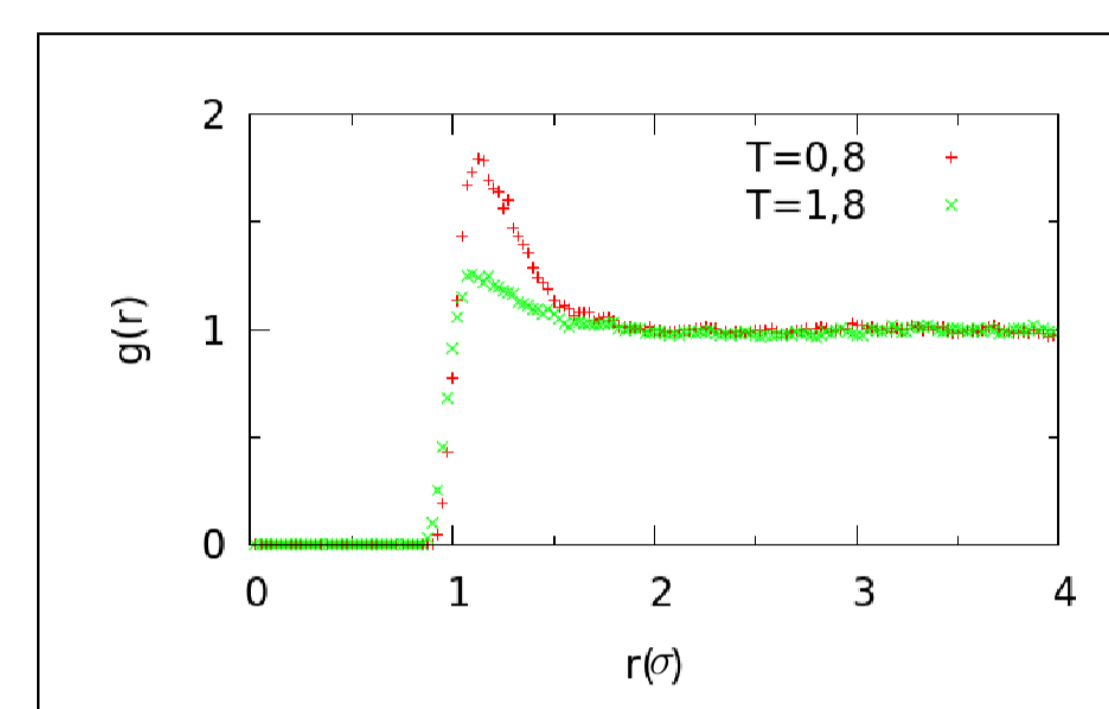


Figura 5: Gráfico $g(r)$ versus r ; $\rho=0,03$ (fase gasosa)

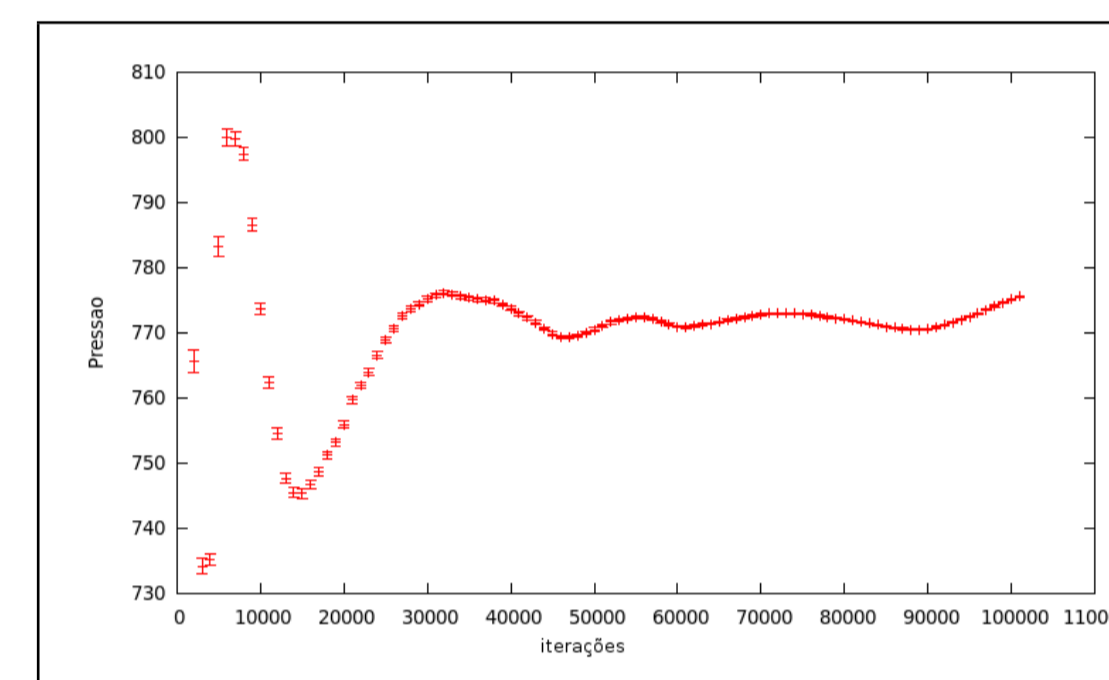


Figura 6: Gráfico $P \times$ iterações; $T=0,8$; $\rho=0,03$; $P_t=770$; $\tau=10$

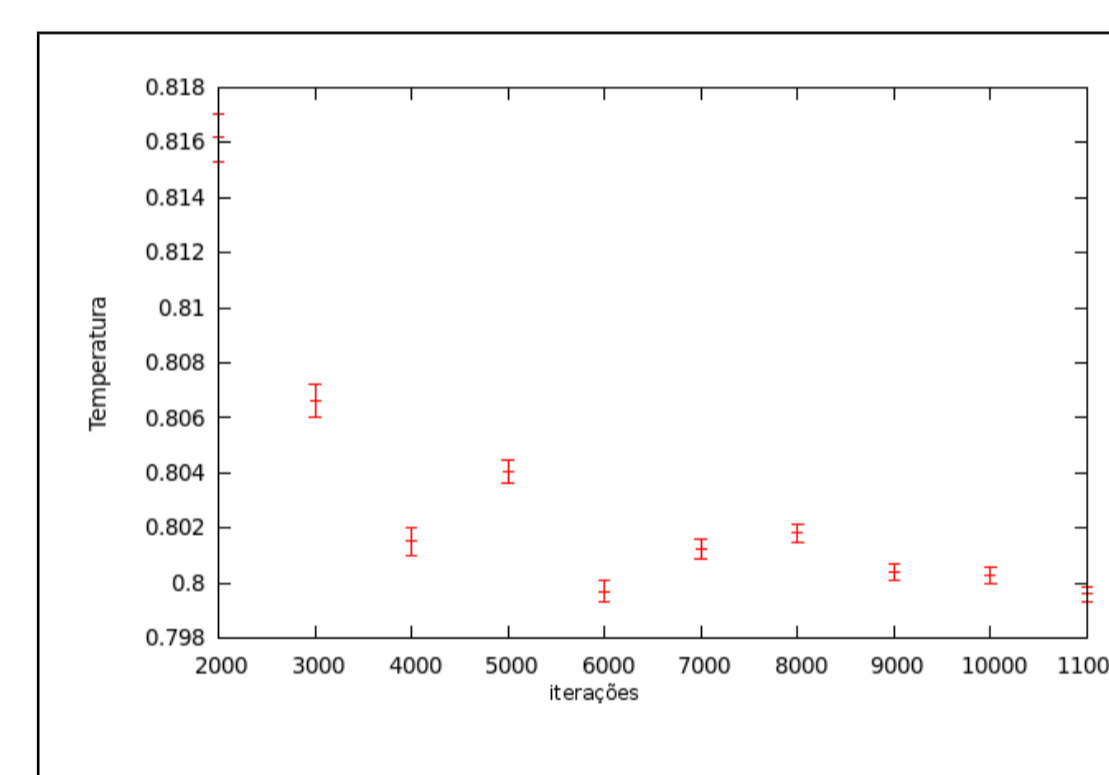


Figura 7: Gráfico $T \times$ iterações; $T=0,8$; $\rho=0,84$

Elasticidade

Tabela 2: As três constantes elásticas independentes de um cristal cúbico e as relações com as tensões e deformações.

	e_{xx}	e_{yy}	e_{zz}	e_{yz}	e_{zx}	e_{xy}
X_x	C_{11}	C_{12}	C_{12}	0	0	0
Y_y	C_{12}	C_{11}	C_{12}	0	0	0
Z_z	C_{12}	C_{12}	C_{11}	0	0	0
Y_z	0	0	0	C_{44}	0	0
Z_x	0	0	0	0	C_{44}	0
X_y	0	0	0	0	0	C_{44}

Cálculo das Constantes Elásticas para o Argônio

• Programa MD++ [3]

Resultados para $T=0K$

$$\mathcal{H}\{\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i\} = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \mathcal{V}(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (10)$$

- $C_{11} = 4,36 \pm 0,01$ GPa
- $C_{12} = 2,52 \pm 0,01$ GPa
- $C_{44} = 2,4306 \pm 0,0001$ GPa

Resultados para Temperatura Finita [4]

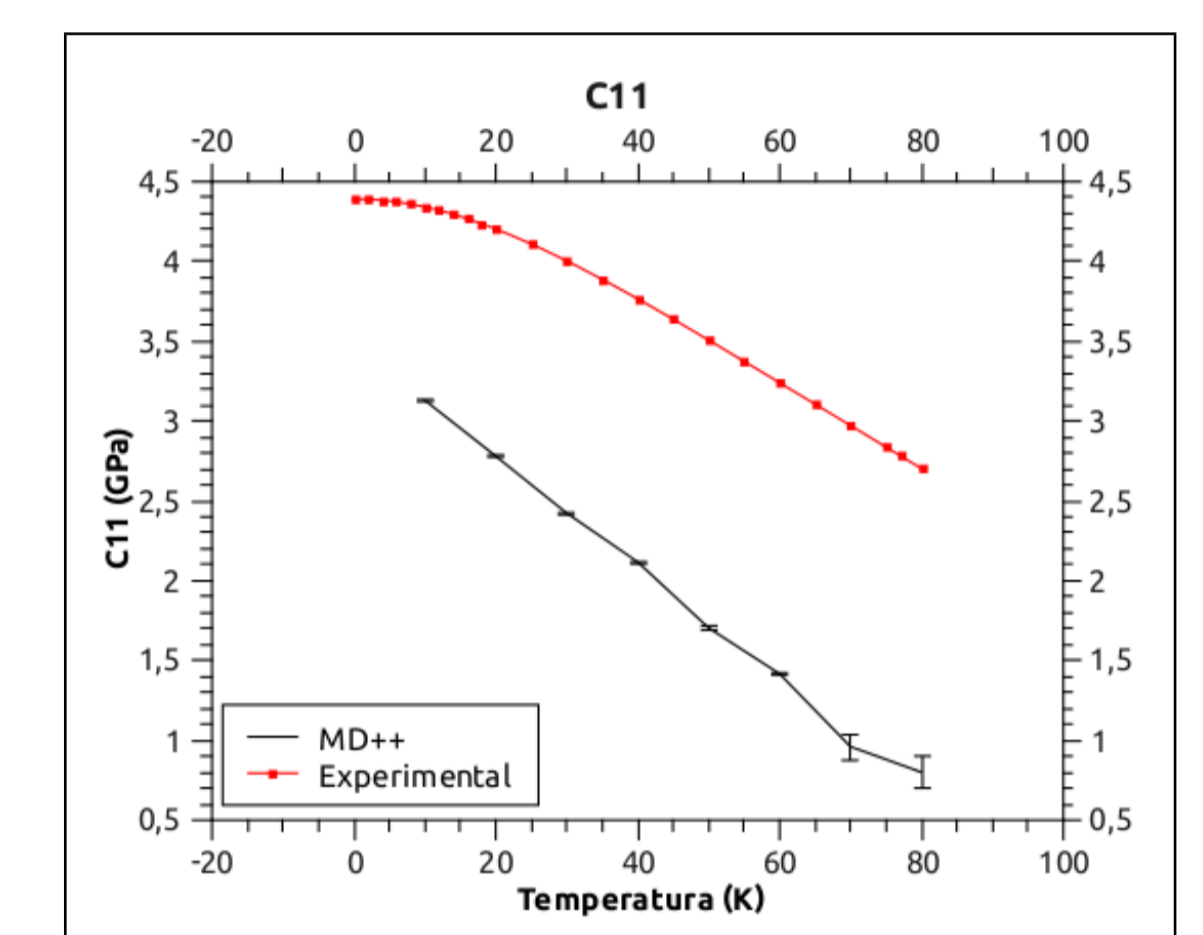


Figura 8: Constante Elástica C_{11}

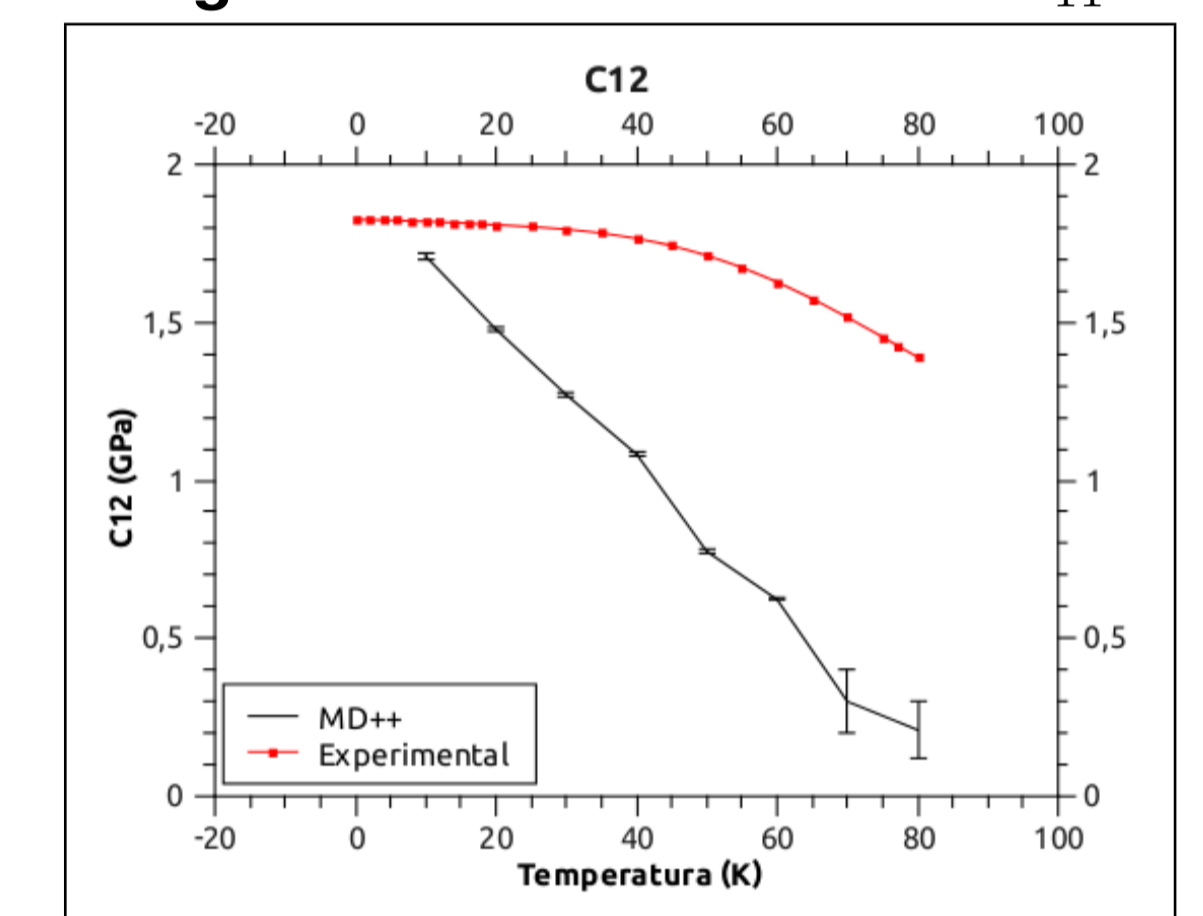


Figura 9: Constante Elástica C_{12}

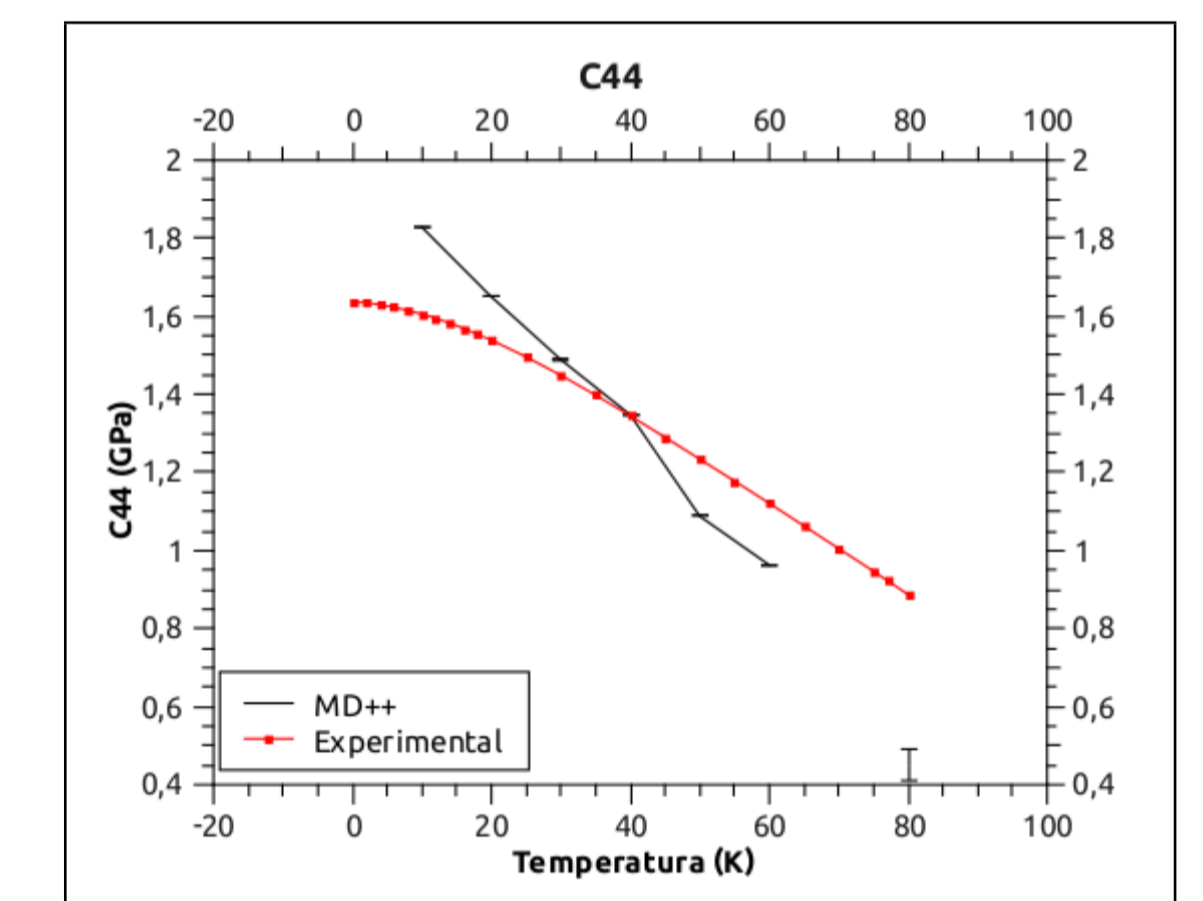


Figura 10: Constante Elástica C_{44}

Conclusão

Obtivemos resultados satisfatórios para o termostato e o barostato, muito utilizados no chamado *ensemble* NPT. A função radial de distribuição de pares foi minuciosamente estudada, levando a resultados com alta concordância com a literatura.

Com relação às propriedades elásticas do Argônio, adquirimos um embasamento teórico que permitiu compreender o cálculo das constantes elásticas através do sofisticado programa de dinâmica molecular MD++ [3]. Os resultados das constantes elásticas à temperatura finita e para $T=0K$ apresentaram concordância com os dados experimentais da literatura e, também, de outras simulações de dinâmica molecular.

Agradecimentos

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] J. Tobochnik, *An Introduction to Computer Simulation Methods: Applications to Physical Systems* (2006).
- [2] M.P. Allen e D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids* (1973).
- [3] <http://micro.stanford.edu/~caiwei/Forum/2004-12-12-MD++/> http://micro.stanford.edu/wiki/MD++_Manuals
- [4] G.J. Keeler e D.N. Batchelder. Measurement of the elastic constants of argon from 3 to 77 degrees k. *Journal of Physics C Solid State Physics*, 3:510–522, 1970.