

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO  
ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**IMPLEMENTAÇÃO E TESTES DE MÉTODOS MONTE CARLO PARA SIMULAÇÃO  
DE EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO**

Autor: Tiago Dias Martins

Orientador : Prof. Dr. Charles Rubber de Almeida Abreu

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo  
Junho de 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

M366i Martins, Tiago Dias  
Implementação e testes de Métodos Monte Carlo para  
simulação de equilíbrio sólido-líquido / Tiago Dias  
Martins. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Charlles Rubber de Almeida Abreu.  
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Método de Monte Carlo. 2. Equilíbrio de fase. 3.  
Termodinâmica estatística. 4. Matéria condensada -  
Simulação por computador. 5. Simulação atomística. I.  
Abreu, Charlles Rubber de Almeida. II. Universidade  
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia  
Química. III. Título.

Título em Inglês: Development and tests of Monte Carlo methods for solid-liquid  
equilibrium simulation

Palavras-chave em Inglês: Monte Carlo method, Equilibrium phase, Statistical  
thermodynamics, Condensed matter - Computer  
simulation, Atomistic simulation

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Frederico Wanderley Tavares, Munir Salomão Skaf

Data da defesa: 05-07-2011

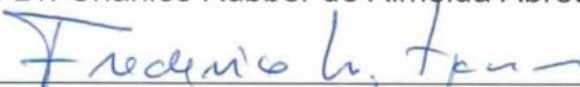
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Tiago Dias Martins e aprovada em 05 de julho de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



---

Prof. Dr. Charles Rubber de Almeida Abreu



---

Prof. Dr. Frederico Wanderley Tavares



---

Prof. Dr. Munir Salomão Skaf

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno, **Tiago Dias Martins** e orientada pelo Prof. Dr. Charles Rubber de Almeida Abreu



---

Prof. Dr. Charles Rubber de Almeida Abreu

Dedico este trabalho a meus pais – Isaías e  
Lesliane – e a meu irmão – Matheus.

*“Science is what we do when we don’t know what we  
are doing”*

*Prof. Dr. Alvaro de Rujula – Conseil Européen pour  
la Recherche Nucléaire (CERN)*

Agradeço, primeiramente, a meus pais. Sem o esforço deles eu não chegaria onde estou.

Agradeço, em especial, ao meu companheiro Rafael, por ter aguentado meus momentos de estresse e de desânimo, mas também os de felicidade e aqueles em que eu tentava explicar exaustivamente o que eu realmente fazia, e ele não entendia.

Agradeço a todos os amigos que passaram pela minha vida nessa trajetória, desde 2009: Aos amigos que conheci na ONG E-Jovem, nas disciplinas do mestrado, nos almoços no RU/RA, na Unicamp e, finalmente, ao pessoal do GDU, que nos últimos instantes desse trabalho, entraram na minha vida e a mudaram drástica e positivamente.

Agradeço ao meu orientador, o Prof. Dr. Charles Rubber de Almeida Abreu, pela sua disposição e esforço ao me orientar.

Agradeço ao CNPq, pelo auxílio financeiro ao desenvolvimento desse trabalho.

## RESUMO

O estudo a nível microscópico do Equilíbrio Sólido-Líquido (ESL) só se desenvolveu a partir do século XX e ainda existem aspectos de tal fenômeno que não são bem compreendidos, mesmo para os sistemas mais simples. Por esse motivo, é necessário que métodos eficientes para simular diretamente o ESL sejam formulados. O principal objetivo deste trabalho foi desenvolver e implementar Métodos Monte Carlo Multicanônicos para simular o ESL de sistemas de Lennard-Jones e, então, avaliar a aplicabilidade de tais métodos com base na sua eficiência. Primeiramente, buscou-se melhorar os resultados do método desenvolvido por Muguruma e Okamoto (2008), que visava amostrar a energia do sistema uniformemente e o volume com probabilidade de Boltzmann, enquanto mantinha-se fixo o número de partículas da caixa de simulação cúbica. Em seguida, uma nova abordagem foi proposta, cuja principal característica é não restringir o formato da caixa, embora a amostragem fosse realizada da mesma forma. Em ambos os métodos, a densidade de estados do sistema foi estimada usando a técnica da matriz de transições e uma abordagem de paralelização das simulações foi empregada a fim de se obter uma amostragem mais efetiva. Os resultados obtidos com o primeiro método mostraram que uma simulação como essa depende significativamente do número de partículas. Além disso, a amostragem dos estados de energia ficou presa na fase sólida. Já os resultados obtidos com a nova metodologia foram ligeiramente melhores que os obtidos com o método anterior. A amostragem para o sistema com o menor número de partículas foi equivalente para as duas fases em questão. No entanto, as simulações com sistemas maiores apresentaram o mesmo problema apontado no método anterior. A princípio, sugeriu-se a existência de uma transição polimórfica. No entanto, simulações na fase sólida com a nova metodologia apontam o contrário. Apesar dos



resultados insatisfatórios, este trabalho se constitui em um passo importante no estudo de um tema complexo, que é a previsão de Equilíbrio Sólido-Líquido utilizando métodos de simulação direta.

Palavras-chave: simulação, métodos multicanônicos, equilíbrio de fases.

## ABSTRACT

The study at the microscopic level of Solid-Liquid Equilibrium (SLE) was only developed in the 20<sup>th</sup> century and still exist some aspects of this phenomenon that are not well understood, even for the simplest systems. Therefore, it is necessary the development of efficient methods to directly simulate the SLE. The main objective of this work was to develop and implement Multicanonical Monte Carlo methods to simulate the SLE of the Lennard-Jones system and then evaluate their applicability based on efficiency. First, we sought to improve the performance of a method used by Muguruma and Okamoto (2008), which aimed to sample the system energy uniformly and the volume with the Boltzmann probability, while keeping fixed the number of particles in a cubic simulation box. Then a new approach was proposed, whose main feature was let the shape of the box free, although the sampling was performed in the same way. In both methods, the density of states of the system was estimated using the transition matrix technique and an approach for parallelization of the simulations was employed to obtain a more effective sampling. The results obtained with the first method showed that such a simulation depends on the number of particles present in the system. Moreover, the sampling of energy states got stuck in the solid phase. The results obtained with the new method were slightly better than those obtained with the previous method. The sampling for the system with the lowest number of particles was equivalent for the two phases concerned. However, simulations with larger systems presented the same problem of the previous method. At first, it was suggested the existence of a polymorphic transition. However, simulations in the solid phase with the new methodology show the opposite. Despite the unsatisfactory results, this work constitutes an

important step in studying a complex subject, which is the prediction of Solid-Liquid Equilibrium using direct simulation methods.

**Keywords:** modeling, multicanonical methods, phase equilibria.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....		<b>XXI</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....		<b>XXV</b>
<b>NOMENCLATURA</b> .....		<b>XXVII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....		<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....		<b>5</b>
2.1 Dinâmica Molecular .....		7
2.2 Métodos Monte Carlo.....		9
2.2.1 Métodos Monte Carlo Convencionais .....		10
2.2.2 Ensemble de Gibbs .....		12
2.2.3 Monte Carlo com Troca de Fases .....		14
2.2.4 Monte Carlo Multicanônico.....		17
2.2.5 Outros Métodos.....		22
2.3 Considerações Finais .....		24
<b>3 MÉTODOS MONTE CARLO</b> .....		<b>25</b>
3.1 Termodinâmica Estatística .....		25
3.1.1 Amostragem tipo Boltzmann .....		30
3.1.2 Amostragem do Tipo Não-Boltzmann.....		31
3.2 Fundamentos Matemáticos.....		34
3.2.1 Cadeias Markovianas .....		34
3.2.2 Reversibilidade Microscópica.....		36
3.3 Métodos Monte Carlo na Prática .....		38

3.3.1	Cálculo do Potencial de Interação e do Virial .....	39
3.3.1.1	Potencial de Lennard-Jones .....	40
3.3.1.2	Condições de Contorno Periódicas .....	43
3.3.1.3	Lista de Vizinhos .....	46
3.3.1.4	Correções de Longa Distância .....	47
3.3.1.4.1	Potencial de Lennard-Jones Truncado e Deslocado .....	48
3.3.2	Estimando Q: Método da Matriz de Transições .....	49
3.3.2.1	Método Monte Carlo em Paralelo .....	55
<b>4</b>	<b>MÉTODO NBS(U V N) .....</b>	<b>57</b>
4.1	Detalhes do Método .....	57
4.2	Aplicação, Resultados e Discussão .....	63
4.2.1	Simulações do Equilíbrio Sólido-Líquido .....	64
4.2.1.1	Testes preliminares .....	64
4.2.1.1.1	Simulação 1 .....	64
4.2.1.1.2	Simulações 2 e 3 .....	66
4.2.1.2	Simulação 4 .....	76
4.2.1.3	Simulações 5, 6 e 7 .....	83
4.2.2	Simulações da Fase Sólida .....	91
4.2.2.1	Simulações 8, 9 e 10 .....	91
4.3	Conclusões .....	96
<b>5</b>	<b>MÉTODO MULTIFORMA-NBS(U V N) .....</b>	<b>99</b>

5.1	Representação do Sistema de Partículas e a Redução de <i>Lattice</i> .....	100
5.1.1	A Redução Heurística .....	107
5.1.2	Convenção de Mínima Imagem .....	110
5.2	Detalhes do Método.....	112
5.3	Aplicação, Resultados e Discussão .....	117
5.3.1	Simulações do Equilíbrio Sólido-Líquido .....	117
5.3.1.1	Simulações 12, 13 e 14 .....	117
5.3.2	Simulações da Fase Sólida.....	128
5.3.2.1	Simulações 15, 16 e 17 .....	128
5.4	Conclusões.....	131
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....</b>	<b>133</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>135</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Gibbs ensemble para equilíbrio sólido-líquido. ....	13
Figura 2.2 – Alteração de identidade de fase no método MMC com Troca de Fases. Fonte: Wilding (2009). ....	15
Figura 3.1 – Potencial de Lennard-Jones em unidades reduzidas. ....	41
Figura 3.2 – Condições de contorno periódicas e a convenção de mínima imagem. Fonte: Adaptado de Frenkel e Smit (2002). ....	44
Figura 3.3 – Potencial de Lennard-Jones truncado e deslocado em $r_c = 2,5$ (linha sólida) em comparação com o potencial de Lennard-Jones original (linha tracejada). ....	49
Figura 4.1 – Esquema de uma simulação NBS(U V N) em duas dimensões. Fonte: Adaptado de Gospodinov e Escobedo (2005). ....	60
Figura 4.2 – Série temporal da energia da SIM 1. ....	65
Figura 4.3 – Série temporal da energia para a SIM 2. ....	67
Figura 4.4 – Série temporal da energia da SIM 3. ....	68
Figura 4.5 – Frequência de observações de cada macroestado na SIM 3: (a) em escala real. (b) em escala logarítmica. ....	69
Figura 4.6 – Histograma energia-volume normalizado obtido da SIM 3. ....	71
Figura 4.7 – Logarítmo da densidade de estados estimada na SIM 3. ....	72
Figura 4.8 – Média das propriedades termodinâmicas calculadas pela Eq. (4.10), utilizando a densidade de estados estimada na SIM 3. ....	74
Figura 4.9 – “Fotografia” das estruturas das fases: (a) líquida, em $U^*/N = -5,27$ e (b) sólida, em $U^*/N = -7,38$ . ....	75
Figura 4.10 – Série temporal da energia de todos os processos da SIM 4. ....	77

Figura 4.11 – Histograma de energia obtido na SIM 4.....	78
Figura 4.12 – Média das propriedades termodinâmicas calculadas pela Eq. (4.10), utilizando a densidade de estados estimada na SIM 4. ....	79
Figura 4.13 – Função de distribuição radial do sistema Lennard-Jones para $\beta = 1.0$ e $\rho^* = 1.2$ . Fonte: van der Hoef (2000).....	82
Figura 4.14 – Série temporal da energia de todos os processos da SIM 5.....	85
Figura 4.15 – Série temporal da energia de todos os processos da SIM 6.....	86
Figura 4.16 – Série temporal da energia de todos os processos da SIM 7.....	86
Figura 4.17 – Histogramas obtidos nas SIM: (a) 5, (b) 6 e (c) 7. ....	87
Figura 4.18 – Logaritmo da densidade de estados estimado nas SIM 5, 6 e 7. ....	88
Figura 4.19 – Média das propriedades termodinâmicas calculadas pela Eq. (4.10), utilizando a densidade de estados estimada nas SIM 5, 6 e 7.....	89
Figura 4.20 – “Fotografia” da fase sólida obtidas nas: (a) SIM 5, ( $U^* / N = -5,97$ ), (b) SIM 6 ( $U^* / N = -5,90$ ) (c) SIM 7 ( $U^* / N = -5,86$ ). ....	90
Figura 4.21 – Evolução temporal e histograma das SIM (a) 8, (b) 9 e (c) 10.....	92
Figura 4.22 – Logaritmo das densidade de estados estimadas nas SIM 8, 9 e 10. ....	94
Figura 4.23 – Média das propriedades termodinâmicas calculadas pela Eq. (4.10), utilizando a densidade de estados estimada nas SIM 9, 10 e 11.....	95
Figura 4.24 – “Fotografia” da estrutura da fase sólida obtida na SIM 9 em (a) $U^*/N = -6,12$ e (b) $U^*/N = -6,50$ . ....	96
Figura 5.1 – Representação de um <i>lattice</i> em duas dimensões.....	101
Figura 5.2 – Caixa de simulação em termos da matriz <b>H</b> . ....	102



Figura 5.3 – Representação da caixa de simulação, em termos da matriz $\mathbf{H}$ , utilizada neste trabalho. ....	104
Figura 5.4 – Ilustração de um <i>lattice</i> reduzido. ....	108
Figura 5.5 – Representação geométrica do cálculo da altura da caixa de simulação. ....	111
Figura 5.6- Esquema de uma simulação M-NBS(U V N) em duas dimensões. ....	113
Figura 5.7 – Série temporal da energia para a SIM 12. ....	119
Figura 5.8 – Série temporal da energia para a SIM 13. ....	120
Figura 5.9 – Série temporal da energia para a SIM 14. ....	120
Figura 5.10 – Histogramas de energia para as SIM (a) 12, (b) 13 e (c) 14. ....	121
Figura 5.11 – Logaritmo da densidade de estados estimada nas SIM 12, 13 e 14 em comparação com os resultados das SIM 5, 6 e 7. ....	122
Figura 5.12 – Média das propriedades termodinâmicas calculadas pela Eq. (4.10), utilizando a densidade de estados estimada nas SIM 12, 13 e 14. ....	124
Figura 5.13 – Evolução temporal dos componentes da matriz $\mathbf{H}_R$ e da distância entre os planos paralelos da caixa de simulação, do processo 1 para as SIM: a) 12, b) 13 e c) 14. ....	125
Figura 5.14 – “Fotografia” da fase sólida obtidas nas SIM: (a) 12 ( $U^*/N = -6,19$ ), (b) 13 ( $U^*/N = -5,98$ ) (c) 14 ( $U^*/N = -6,14$ ). ....	127
Figura 5.15 – Evolução temporal para as SIM: a) 15, b) 16 e c) 17. ....	129
Figura 5.16 – Evolução temporal dos componentes da matriz $\mathbf{H}_R$ e da distância entre os planos paralelos da caixa de simulação, do processo 1 para as SIM: a) 15, b) 16 e c) 17. ....	130

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 4.1 – Parâmetros da Eq. (4.14) determinados em diversos trabalhos e a respectiva $P^*$ calculada .....	80
Tabela 4.2 – Parâmetros utilizados nas SIM 5, 6 e 7.....	84
Tabela 5.1 – Parâmetros das simulações do ESL realizadas com o método M-NBS(U V N).....	118

## NOMENCLATURA

### Letras Latinas

$A$	propriedade termodinâmica arbitrária
$b$	Campo conjugado
$C, D$	Acumulador
$f, \mathbf{f}$	Campo conjugado fixo
$g$	Função de distribuição radial
$H, h$	Histograma
$H_i$	Distância entre os planos paralelos da caixa de simulação na direção $i$ .
$\mathbf{H}/\mathbf{h}$	Matriz/vetor que definem as arestas da caixa de simulação
$\mathbf{H}_R/\mathbf{h}_R$	Matriz/vetor que define as arestas da caixa de simulação reduzida
$I$	Macroestado atual do sistema
$J$	Macroestado posterior do sistema
$L$	Lado da caixa de simulação
$k_b$	Constante de Boltzmann
$m$	Massa de uma partícula
$M, \mathbf{M}$	Propriedades termodinâmicas extensivas
$N$	Número de partículas
$n$	Número de simulações
$P$	Pressão

$p, \mathbf{p}$	Probabilidade, momento linear
$q$	Função de partição de um gás ideal
$Q$	Densidade de estados
$\mathbf{r}$	Coordenada espacial de uma partícula
$R$	Espaço configuracional
$r$	Raio
$\mathbf{s}, s$	Posição escalonada
$S$	Entropia
$T$	Temperatura
$U$	Energia potencial
$U(\underline{\mathbf{x}})$	Potencial de interação da configuração $\underline{\mathbf{x}}$
$\mathbf{v}$	Velocidade de uma partícula
$V$	Volume
$W$	Peso arbitrário
$w$	Virial interno
$X$	Estado
$\mathbf{x}, \mathbf{r},$	Coordenada espacial de uma partícula

**Gregas**

$\alpha$	Probabilidade de propor um movimento
$\beta$	Temperatura inversa ( $1/k_bT$ )
$\delta$	Defeito ortogonal

$\varepsilon$	Potencial de poço
$\theta_i(\beta) \times V$	Função de partição de um gás ideal
$\mu$	Potencial químico
$\xi$	Microestado atual do sistema
$\rho$	Densidade
$\sigma$	Distância para que o potencial seja igual a zero
$\Lambda$	Matriz unimodular
$\Phi$	Área superficial
$\mathbf{\Pi}, \Pi$	Matriz de transições
$\Xi$	Função de partição generalizada

### Símbolos

$\emptyset$	Vazio
$\cdot$	Derivada primeira
$\ddot{\phantom{x}}$	Derivada segunda
$-$	Fixo
$\sim$	Flutuante
$\bullet$	Produto escalar
$\sim$	Símbolo que denota matriz
$\langle \dots \rangle$	Valor médio

**Superescritos**

*	Unidade reduzida
acc	Aceitação
<i>c</i>	Configuracional
<i>I, II</i>	Índice referente a uma determinada fase
Norm	Normalizado
sh	Potencial deslocado truncado (shifted)
<i>T</i>	Total

**Subscritos**

<i>a</i>	Arbitrário
<i>b</i>	Boltzmann
<i>c</i>	corde
<i>EV</i>	Energia-volume
<i>i, j, k, m, n</i>	Índices
max	Máximo
<i>n</i>	novo
<i>nc</i>	Número de componentes
<i>np</i>	Número de propriedades
<i>o</i>	antigo
<i>R</i>	Reduzida
<i>x, y, z</i>	Coordenadas cartesianas

$\zeta$	Microestado atual do sistema
$\chi$	Microestado posterior do sistema

**Siglas**

CLD	Correção de longa distância
DM	Dinâmica molecular
ESL	Equilíbrio Sólido-Líquido
MMC	Método Monte Carlo
NBS	Non-Boltzmann Sampling
NPT	Ensemble isobárico-isotérmico
NVT	Ensemble canônico
SIM	Simulação
TSL	Transição Sólido Líquido

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

A maioria dos processos em Engenharia Química é realizada com substâncias em fase fluida (líquida ou gasosa). Por esse motivo, é grande o número de estudos sobre o comportamento e o equilíbrio de fases dessa natureza. Processos que envolvem sólidos, e o Equilíbrio Sólido-Líquido (ESL), também estão presentes em diversos setores industriais, tais como petroquímico, farmacêutico, alimentício, metalúrgico etc. No entanto, o número de estudos sobre esse tópico é bem menor.

Estudos de ESL são geralmente de natureza experimental e empregam uma modelagem matemática utilizando a Termodinâmica Clássica (com modelos cujos parâmetros são ajustados a partir de dados experimentais). Sua principal finalidade é gerar diagramas de fases para os sistemas em questão, representando os efeitos da temperatura, pressão e composição sobre os tipos e números de fases que podem existir em equilíbrio.

Por outro lado, os mecanismos microscópicos, como os detalhes da estrutura de interface sólido-líquido, a ocorrência de polimorfismos, a cinética de solidificação/fusão, entre outros fenômenos, não são compreendidos de forma clara para diversos sistemas de interesse. A compreensão das características das transições de fase se torna especialmente complicada quando se trata de moléculas complexas ou de soluções multicomponentes.



Alguns exemplos são os diagramas de fase apresentados por Gbabode *et al.* (2008), Ventolà *et al.* (2008) e Costa *et al.* (2009a; 2009b), que apresentam ressolidificação da mistura com o aumento da temperatura (transição metatética ou catatética), polimorfismo das substâncias puras, temperatura da transição polimórfica maior que a temperatura peritética ou eutética, formação de solução sólida etc.

A necessidade de compreensão das causas e características dos fenômenos mencionados acima justifica uma investigação em escala molecular. Um estudo experimental é geralmente dispendioso por exigir métodos analíticos complexos. Assim, é interessante estudar métodos computacionais que podem ter um papel importante nessa tarefa e, ainda, apontar a maneira mais adequada de se realizar experimentos, permitindo uma aplicação mais efetiva de recursos.

Métodos computacionais destinados ao estudo de fenômenos em escala molecular compõem a área do conhecimento denominada de Simulação Molecular, que se baseia nos conceitos da Mecânica Estatística para análise e compreensão dos fenômenos simulados. Uma das vantagens de se trabalhar com Simulação Molecular é que uma vez que se possuem informações da geometria das moléculas das substâncias presentes e da interação energética entre elas, a formulação de métodos eficientes depende somente do tipo de sistema com o qual se está trabalhando.

Dentre os métodos de Simulação Molecular disponíveis na literatura, que incluem Dinâmica Molecular (DM), Dinâmica Quântica e Dinâmica Dissipativa de Partículas, os Métodos Monte Carlo (MMC) recebem grande destaque. O termo ‘Métodos’ indica que, na verdade, trata-

---

se de um conjunto de métodos de Simulação Molecular, cuja principal característica é a sua adaptação conforme as necessidades do sistema que se deseja simular. Essa versatilidade possibilitou que diversas abordagens fossem desenvolvidas ao longo dos últimos 60 anos. De fato, os estudos que envolvem métodos de Simulação Molecular também visam fornecer maneiras eficientes de se realizar simulações. A aplicação efetiva dos MMC na simulação direta do ESL é bastante recente e, apesar de promissora, necessita de diversas melhorias.

Assim, o principal objetivo deste trabalho é desenvolver e implementar métodos Monte Carlo para simulação direta de ESL buscando combinar algumas vantagens de métodos já existentes com ferramentas que ainda não foram aplicadas. Para ilustrar a aplicação da técnica, todos os testes serão realizados para partículas que interagem através do potencial de Lennard-Jones, o qual descreve satisfatoriamente o comportamento de diversos fluidos reais.

O presente texto será apresentado da seguinte forma:

No Capítulo 2 será apresentada uma revisão bibliográfica contendo uma apresentação de diversos métodos de simulação aplicados no contexto do ESL, bem como uma discussão sobre a versatilidade e as limitações de cada método. Por fim, os objetivos específicos também serão apresentados.

No Capítulo 3 serão abordados os aspectos mais comuns aos métodos Monte Carlo: a ideia geral do método, os aspectos matemáticos, sua conexão com a Mecânica Estatística e alguns tópicos acerca de sua aplicação a um sistema de partículas.

Nos Capítulos 4 a 5 serão abordados os métodos desenvolvidos e utilizados neste trabalho, com uma apresentação em detalhes sobre a sua implementação e uma discussão dos resultados da aplicação de cada técnica na determinação do ESL.

No Capítulo 6 as considerações finais serão apresentadas e, também, uma perspectiva de estudos que podem emergir deste trabalho.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Estudos em nível molecular da transição sólido-líquido (TSL) podem fornecer importantes informações sobre o mecanismo de transição e a estrutura das fases envolvidas. Estudos dessa natureza se tornaram objeto de pesquisa somente após a segunda metade do século XX, configurando um passo inicial para o aprimoramento tecnológico de diversos processos, como a fundição e o lingotamento (GARCIA, 2007).

Quando se estuda a transição sólido-líquido, procura-se obter informações principalmente acerca de dois aspectos: o comportamento cinético da nucleação e do crescimento das fases e as propriedades termodinâmicas de equilíbrio das fases presentes. Uma vez que o foco de estudo deste trabalho é o ESL, os aspectos da cinética da transição não serão abordados no texto. Informações sobre esse assunto podem ser encontradas nos livros de Zettlemoyer (1969) e Kashchiev (2000).

De maneira simples, uma simulação empregando a Dinâmica Molecular ou um Método Monte Carlo consiste em uma amostragem estatística de propriedades termodinâmicas. Insere-se um determinado número de partículas dentro de uma caixa imaginária, amostra-se o maior número possível de estados microscópicos (configurações) compatíveis com o estado termodinâmico que se pretende simular, obtêm-se informações com significância estatística e, então, calculam-se as médias das propriedades de interesse.

---

Em Simulação Molecular, geralmente se considera que os sistemas estudados são descritos pela Física Clássica. Efeitos quânticos podem ser considerados, mas como é costume simular sistemas com muitas partículas, esses efeitos não são levados em conta, já que não são importantes em muitos casos. Além disso, ainda existem limites computacionais que dificultam esse tipo de estudo.

Os trabalhos de Kirkwood e Monroe (1940, 1941) são o marco inicial no estudo microscópico do ESL. Nesses trabalhos, os autores desenvolveram uma teoria baseada em transformações de ordem-desordem (LENNARD-JONES; DEVONSHIRE, 1939) e demonstraram a presença de uma linha de TSL em sistemas de partículas esféricas, validando-a com o cálculo da TSL para o argônio.

A utilização dos métodos de Simulação Molecular em estudos de ESL se iniciou mais tarde, com os trabalhos de Alder e Wainwright (1957) e de Wood e Jacobson (1957), que estudaram esse fenômeno utilizando DM e MMC, respectivamente, para um sistema de esferas-rígidas (nos quais só há repulsão entre as moléculas).

Wood e Parker (1957) foram os primeiros a reportar a existência de uma TSL para um sistema de Lennard-Jones empregando um MMC. Como seus resultados não eram muito precisos, diversos métodos foram desenvolvidos a partir de então com o objetivo de obter resultados melhores e estudar o comportamento de sistemas complexos.

## 2.1 Dinâmica Molecular

Dinâmica Molecular é um método de Simulação Molecular, baseado na Mecânica Clássica, que se assemelha com experimentos reais em diversos aspectos. (FRENKEL; SMIT, 2002).

Um algoritmo para se realizar a simulação com a DM consiste em integrar as equações de movimento de Newton para todos os graus de liberdade das partículas presentes em um sistema (ALLEN; TILDESLEY, 1987):

$$\dot{\mathbf{x}}_i = \mathbf{p}_i / m_i \quad (2.1)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\nabla U(\mathbf{x}) \quad (2.2)$$

em que  $m_i$  é o vetor que contém o valor da massa de cada partícula,  $\mathbf{x}_i = \{\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N\}$ ,

$\dot{\mathbf{x}}_i = \{\dot{\mathbf{x}}_1, \dot{\mathbf{x}}_2, \dots, \dot{\mathbf{x}}_N\}$ ,  $\mathbf{p}_i = \{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N\}$  e  $\dot{\mathbf{p}}_i = \{\dot{\mathbf{p}}_1, \dot{\mathbf{p}}_2, \dots, \dot{\mathbf{p}}_N\}$  representam a matriz dos vetores

posição, velocidade, momento e taxa do momento de cada partícula presente no sistema.  $\nabla U(\mathbf{x})$

é o gradiente da energia potencial do sistema que é uma função exclusiva da configuração  $\mathbf{x}$ . De

maneira geral, o algoritmo da DM pode ser descrito pelas seguintes etapas:

1. Gera-se um sistema de  $N$  partículas, definindo-se as posições e as velocidades de todas as partículas presentes e condições referentes à simulação (ex.: temperatura, densidade, passo de integração, etc.);

2. Calculam-se as forças de interação entre todas as partículas e integram-se as equações do movimento de Newton, obtendo-se a nova posição e velocidade de cada partícula. Repete-se esse passo até o sistema atingir o equilíbrio;
3. Realiza-se o passo 2 até um tempo suficiente para o cálculo da média das propriedades termodinâmicas desejadas.

O algoritmo descrito pelos passos 1-3 é usado quando se quer simular um sistema com energia total constante. Existem outras abordagens para simular sistemas que consideram temperatura constante ou temperatura e pressão constantes. Essas técnicas são bastante empregadas. No entanto, foge ao escopo deste trabalho entrar em detalhes sobre sua implementação. Maiores informações podem ser obtidas nos livros de Allen e Tildesley (1987) e Frenkel e Smit (2002).

A DM de equilíbrio foi utilizada no estudo de TSL em diversos trabalhos que podem ser encontrados na literatura (ALDER; WAINWRIGHT, 1957; TEPPER; BRIELS, 2001; MORRIS; SONG, 2002; AN *et al.*, 2006; BAI; LI, 2006; EGOROV *et al.*, 2006; MARTINS *et al.*, 2010) e recentemente, utilizando conceitos de Termodinâmica de Não-Equilíbrio (GE *et al.*, 2003; EIKE *et al.*, 2005; EIKE; MAGINN, 2006; WANG; SADUS, 2006; AHMED; SADUS, 2009, 2010).

Fenômenos tais como a transição sólido-líquido, ocorrem em escalas de tempo muito maiores que aquelas características da dinâmica de colisões atômicas. Por esse motivo, a implementação da DM inviabiliza a simulação e o estudo de sistemas mais complexos, como os que possuem moléculas com grandes cadeias e a presença de diferentes grupos funcionais. Essas

deficiências podem ser supridas combinando-se, ao método convencional, abordagens do tipo multicanônica e troca de réplicas. Também há métodos específicos para estudos de eventos raros que utilizam a Dinâmica Molecular, tais como *Transition Path Sampling* e *Forward Flux Sampling* (ESCOBEDO *et al.*, 2009) Outra alternativa é implementar um Método Monte Carlo.

## 2.2 Métodos Monte Carlo

As limitações existentes nas simulações de DM para estudar ESL podem ser suplantadas utilizando-se algum método Monte Carlo. De fato, o termo não se refere a um método específico, mas a uma classe de métodos baseados na teoria de probabilidades e de processos estocásticos (FRENKEL; SMIT, 2002). Essa abordagem surgiu na década de 1950 e vem se intensificando nos últimos anos, principalmente devido à grande evolução dos computadores e ao desenvolvimento de métodos de simulação cada vez mais eficientes (ABREU; ESCOBEDO, 2006).

O primeiro MMC foi desenvolvido por Metropolis *et al.* (1953) e foi aplicado no estudo de relações entre pressão e volume de sistemas de esferas rígidas. Porém, o estudo de TSL somente se iniciou com o trabalho de Wood e Jacobson (1957), que sugeriram a ocorrência de uma TSL para esse tipo de sistema utilizando um MMC.

A vantagem de se utilizar MMC em relação aos outros métodos de Simulação Molecular é devida a uma característica peculiar à metodologia: para amostrar diferentes configurações, não é necessário visitar estados intermediários que sejam fisicamente coerentes,

---



desde que as configurações inicial e final de um determinado passo tenham o significado físico apropriado. Isso torna os MMC uma técnica bastante flexível, podendo ser aplicados de diversas formas, conforme o problema em questão (o que não ocorre na DM, na qual é necessário integrar as equações das Leis de Newton).

A idéia geral dos MMC é gerar um conjunto de partículas dentro de uma caixa de simulação e replicar esta caixa a fim de simular um sistema infinito. Em seguida, propor movimentos às partículas ou modificações na caixa de simulação principal (que também são realizados nas réplicas), e aceitá-los ou rejeitá-los conforme uma dada probabilidade que se relaciona com preceitos de Termodinâmica Estatística.

### 2.2.1 Métodos Monte Carlo Convencionais

O primeiro MMC proposto é o que considera um sistema em que o número de partículas ( $N$ ), o volume ( $V$ ) e a temperatura ( $T$ ) são fixos – denominado de ensemble canônico ou MMC-NVT (METROPOLIS *et al.*, 1953). Nessa metodologia, as posições e orientações das partículas são alteradas ao longo da simulação para amostrar o sistema.

Pode-se, também, considerar que o sistema possui o número de partículas ( $N$ ), a pressão ( $P$ ) e a temperatura ( $T$ ) fixos – denominado de ensemble isobárico-isotérmico ou MMC-NPT. Nesse tipo de abordagem, além dos movimentos das partículas, diferentes volumes também são amostrados para simular processos de expansão/compressão do sistema.

Apesar de serem utilizadas com frequência, essas abordagens falham quando se trata da descrição de transições de fase. Isso ocorre porque:

- i) Em um ensemble canônico, a possibilidade de se observar transições de fase durante a simulação é muito baixa. Eventos de transição de fase sólido-líquido ocorrem em escalas de tempo muito maiores que os movimentos moleculares e, por isto, é pouco provável que aconteçam durante uma simulação como essa. Em outras palavras, a barreira de energia livre que separa uma fase da outra é muito alta, o que torna a região de transição pouco provável de ser amostrada (problema de ergodicidade). Além disso, se o sistema contiver poucas partículas, a TSL não poderá ser observada devido à periodicidade artificial do sistema.
- ii) De acordo com a Regra das Fases de Gibbs, existe uma única condição NPT na qual pode se observar o ESL. Uma vez fixos  $P$  e  $T$ , é pouco provável que tal condição seja aquela escolhida para se realizar a simulação.

A primeira tentativa de se obter com precisão a linha de ESL para o sistema de Lennard-Jones foi realizada por Streett *et al.* (1974), que empregaram o MMC-NVT em tal tarefa. Os resultados obtidos pelos autores mostraram a presença de um *loop* de Van der Waals no diagrama de fases, indicando que uma TSL ocorre no intervalo de temperaturas e densidade consideradas pelos autores. Além disso, as simulações realizadas corroboram o item (i) acima: dos vários testes que os autores realizaram, muitos apresentaram configurações de equilíbrio diferentes para uma mesma condição de temperatura e densidade.

Mais recentemente, Martins *et al.* (2010) realizaram um estudo sistemático comparando o desempenho do MMC-NVT e da DM na descrição do ESL de partículas de Lennard-Jones. Porém, não apresentaram um resultado acurado das propriedades de equilíbrio.

Devido às limitações para simular o ESL usando os ensembles NVT e NPT, houve necessidade do desenvolvimento de outras técnicas a fim de se realizar tal tarefa. Algumas delas serão abordadas nas seções subsequentes.

### 2.2.2 Ensemble de Gibbs

Uma alternativa para realizar a simulação direta do ESL é utilizar o MMC no Ensemble de Gibbs. Essa abordagem foi originalmente desenvolvida por Panagiotopoulos (1987) e, desde então, vem sendo aprimorada e utilizada para simulação de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido para vários sistemas com interações diferentes (BROVCHENKO *et al.*, 2005; WEI; EDWARD, 2008; CHIALVO; HORITA, 2009; MAERZKE *et al.*, 2009).

O objetivo principal desse método é eliminar a presença da interface entre as fases em equilíbrio na caixa de simulação considerando-se duas caixas, sendo uma fase em cada caixa (conforme ilustrado na Figura 2.1). Para isso, mantêm-se fixos o número total de moléculas ( $N^T = N^I + N^{II}$ ) e o volume total das caixas, ( $V^T = V^I + V^{II}$ ). Além disso, determina-se o valor da temperatura ( $T$ ) em que se deseja avaliar o ESL.

Nesse método, a amostragem do sistema é realizada fazendo as seguintes modificações nas caixas de simulação:

- Movimento das partículas dentro da sua respectiva caixa de simulação;
- Inserção/remoção de partículas de uma caixa, transferindo-as para a outra;
- Modificações no volume das caixas de simulação, considerando  $V^T = V^I + V^{II} = \text{constante}$ .

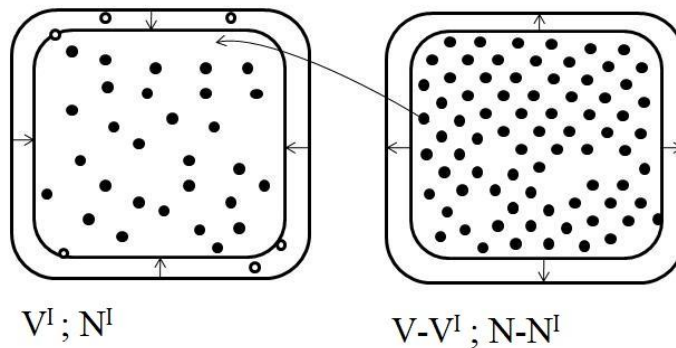


Figura 2.1 – Gibbs ensemble para equilíbrio sólido-líquido.

Esses passos são realizados até que a condição de equilíbrio se estabeleça, ou seja,  $T^I = T^{II}$ ,  $P^I = P^{II}$  e  $\mu^I = \mu^{II}$ , sendo que  $\mu$  é o potencial químico.

No entanto, quando se trabalha com TSL, a utilização do Ensemble de Gibbs torna-se comprometida, pois a concentração de vacâncias que possibilitam a inserção de partículas na fase sólida é baixa e torna necessário um número grande de partículas para que tais espaços passem a existir (FRENKEL; SMIT, 2002).

Escobedo (1998, 1999) desenvolveu uma técnica que executa ‘modificações virtuais’ em uma simulação utilizando o Método Monte Carlo no Ensemble de Gibbs e a denominou de

Monte Carlo no Ensemble de Gibbs Virtual. Nesse algoritmo, uma vez proposta uma modificação (que são as mesmas do método que o originou), não haverá alterações na configuração da caixa de simulação mesmo se tal mudança for aceita.

Com o objetivo de contornar o problema de inserção de moléculas em uma fase densa, Shetty e Escobedo (2002) aplicaram uma variante da metodologia desenvolvida por Escobedo (1998, 1999) que consistia em movimentos virtuais (seja inserção de partículas ou alteração do volume) em uma das caixas e movimentos reais na outra caixa. Os autores utilizaram esse método para estudar transições líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido do sistema de Lennard-Jones. Os resultados obtidos mostraram que: i) a convergência do método era mais eficiente em relação ao método original e ii) os valores das propriedades de equilíbrio calculadas foram próximos aos reportados por Agrawal e Kofke (1995) em todos os casos, mesmo quando a estimativa inicial da densidade em cada fase possuía um valor distante daquele correspondente ao de equilíbrio.

### **2.2.3 Monte Carlo com Troca de Fases**

O método Monte Carlo com Troca de Fases é uma alternativa para simulação direta de ESL. Nesse método, trabalha-se com uma única caixa de simulação e se define previamente a estrutura das fases que se pretende simular. Essa estrutura é chamada fase de referência. Assim, posições das partículas são calculadas através da soma entre os vetores que definem o *lattice* dessa fase (fase de referência) e os respectivos deslocamentos em relação a esse *lattice*.

Os passos de uma simulação com esse método são:

- Modificação na posição de uma partícula;
- Expansão/contração no volume da caixa de simulação;
- Alteração da identidade da fase de referência (Figura 2.2);
- Alterações do vetor deslocamento das partículas.

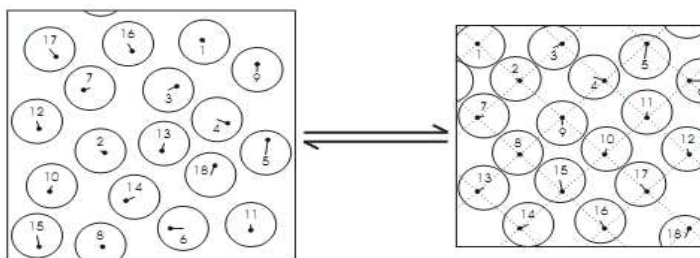


Figura 2.2 – Alteração de identidade de fase no método MMC com Troca de Fases. Fonte: Wilding (2009).

Duas fases são igualmente prováveis de se observar quando o passo de alteração de identidade das fases não provocar sobreposições de partículas.

Bruce *et al.* (1997) desenvolveram essa metodologia com a finalidade de calcular a diferença de energia livre entre as fases cúbica de face centrada (FCC, do inglês *face-centered-cubic*) e hexagonal compacta (HCP, do inglês *hexagonal closed-packed*) para o sistema de esferas rígidas.

Wilding e Bruce (2000) foram os primeiros a utilizar o MMC com Troca de Fases para estudar o ESL do sistema de esferas rígidas. Os autores mostraram que o método era capaz

de simular o ESL e os resultados apresentados pelos autores estavam de acordo com valores de outros trabalhos da literatura. Posteriormente, Jackson *et al.* (2002) o aplicaram para estudar o ESL entre essas duas fases cristalinas.

Errington (2004) adaptou o método de Wilding e Bruce (2000) para estudar o ESL do sistema de Lennard-Jones, avaliando efeitos de tamanho da caixa de simulação e duas formas diferentes de se considerar as correções de longa distância (usuais e baseadas na distância da partícula mais próxima em um *lattice* perfeito (JACKSON *et al.*, 2002)). Os resultados obtidos pelos autores mostraram que há grande influência das correções de longa distância e sugeriram que outros estudos eram necessários para avaliar sistematicamente os efeitos de tamanho da caixa. Os valores das pressões de equilíbrio eram comparáveis aos obtidos por Agrawal e Kofke (1995), embora ligeiramente menores. Os autores atribuíram essa diferença ao estado de referência utilizado (esferas rígidas), que apresenta pressões de saturação altas em relação ao sistema de Lennard-Jones.

McNeil-Watson e Wilding (2006) generalizaram a aplicação de Errington (2004) e realizaram diversas simulações com o objetivo de obter a linha de ESL para o sistema de Lennard-Jones, avaliando sistematicamente efeitos de tamanho da caixa. Os resultados que os autores obtiveram mostraram que o número de partículas na caixa de simulação influencia os valores das propriedades de equilíbrio, principalmente para baixas temperaturas. Além disso, confirmaram a diferença em relação aos resultados reportados por Agrawal e Kofke (1995), corroborando o que foi previamente publicado por Errington (2004).

Em aplicações mais recentes, o MMC com Troca de Fases foi utilizado para descrever as propriedades de ESL de fluidos polidispersos com baixo grau de dispersão (WILDING, 2009) e no estudo da distribuição de fases cristalinas em partículas polidispersas (SOLLICH; WILDING, 2010).

Apesar dos vários estudos com o MMC com Troca de Fases, esse método possui uma desvantagem significativa em relação a outros MMC: a necessidade de se impor previamente a estrutura da fase sólida cujos parâmetros de equilíbrio se pretendem obter. Diversos estudos mostraram que mesmo para sistemas simples, mais de uma estrutura sólida pode se formar (CHOI *et al.*, 1993; BRUCE *et al.*, 1997; JACKSON *et al.*, 2002). Limitar-se a uma determinada estrutura pode significar uma perda de informações importantes sobre o sistema estudado.

#### **2.2.4 Monte Carlo Multicanônico**

Berg e Neuhaus (1991) propuseram uma nova abordagem, cujo objetivo principal é eliminar o problema de ergodicidade presente nas simulações com os métodos convencionais, permitindo que regiões com baixa probabilidade de amostragem, tais como regiões de transições de fase, possam ser visitadas mais frequentemente. A técnica proposta por tais autores é denominada Método Multicanônico.

No método de Berg e Neuhaus (1991), o número de partículas e o volume da caixa de simulação e uma faixa de energia total a ser amostrada são fixos. O objetivo principal do método é visitar com frequência igual todos os estados de energia pertencentes à faixa pré-determinada.



Para isso, a cada estado de energia deve ser associado um peso arbitrário na amostragem. O problema é que *a priori* não se conhecem tais valores e a informação necessária é obtida iterativamente através do próprio método. Ao fim da simulação, esses pesos são ponderados de modo a se obter uma relação com a Termodinâmica Estatística, já que na realidade o valor da probabilidade para cada estado é diferente. Os movimentos necessários para amostrar esses estados são os mesmos do MMC-NVT.

A vantagem desse método é que, no final de uma simulação, é possível calcular as propriedades médias de um sistema para qualquer condição termodinâmica condizente com a faixa de energia amostrada. Mais detalhes serão abordados no Capítulo 3.

As técnicas multicanônicas também compreendem uma classe de MMC da qual emergem diversas possibilidades para a amostragem estatística, que podem ser adaptadas a cada sistema de interesse. O desenvolvimento dos Métodos Multicanônicos contribuiu para o surgimento de diversos métodos modernos capazes de investigar transições de fases. Primeiramente, foi possível simular de forma quantitativa transições líquido-vapor (YAN *et al.*, 2002). Porém, apenas recentemente é que se tem conseguido simular satisfatoriamente a coexistência das fases sólida e líquida.

O ESL do argônio foi estudado com o método de Berg e Neuhaus (1991) por Muguruma *et al.* (2004), que modelaram a substância com o potencial de Lennard-Jones. Nesse trabalho, foram considerados estados de energia que correspondiam à faixa de temperatura de 60 K a 250 K. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que o método foi capaz de detectar o ponto de ESL a uma temperatura de 150 K e que a fase sólida possui uma estrutura FCC.

---

Dependendo do sistema com o qual se quer trabalhar, estimar os pesos empregando o método de Berg e Neuhaus (1991) pode ser uma tarefa bastante demorada. Por isso, Wang e Landau (2001) propuseram uma modificação para se estimar esses pesos com o objetivo de acelerar a simulação. Em contraste do método original, que atualiza as informações obtidas depois de um determinado número de passos, o método de Wang e Landau faz essa atualização a cada passo (seguindo uma regra que é previamente estabelecida e que depende de como a amostragem é realizada). Isso faz com que todos os estados pertencentes à faixa de energia estudada sejam visitados mais rapidamente. Ao decorrer da simulação, essa regra de atualização é modificada gradualmente até que os valores dos pesos se tornam constantes.

Mastny e de Pablo (2005) utilizaram o método de Wang e Landau para realizar uma simulação que amostrava uniformemente a energia total e o volume do sistema, com  $N$  fixo. Para isso, os autores realizaram simulações com o MMC-NPT, separadamente para as fases sólida e líquida, a fim de determinar a região em que as regiões de  $U$  e  $V$  amostradas se sobrepunham. Em seguida, utilizaram o referido método para se determinar a linha de ESL do sistema de Lennard-Jones e de um modelo para cloreto de sódio (NaCl). Os autores mostraram que seus resultados foram semelhantes aos reportados na literatura para os dois sistemas testados. Apesar disso, o método apresenta uma grande desvantagem: a necessidade do conhecimento prévio dos valores de temperatura e pressão de TSL dos sistemas que se pretende estudar.

Chopra *et al.* (2006) empregaram o método de Wang e Landau para estudar a TSL do sistema de Lennard-Jones, amostrando de forma multicanônica um parâmetro de ordem orientacional (STEINHARDT *et al.*, 1983) que se relaciona diretamente com as fases líquida e

---

sólida. Os autores realizaram as simulações em uma condição NPT fixa, inicialmente correspondente a uma estimativa da TSL para tal sistema e, em seguida, aplicaram extrapolações da própria simulação a fim de obter uma descrição mais precisa. Além disso, estudaram os efeitos de tamanho da caixa e do subresfriamento na estrutura do núcleo crítico (correspondente ao máximo da energia livre) na formação da fase sólida.

Os resultados obtidos pelos autores mostraram que: i) os efeitos de tamanho da caixa são significantes em um sistema como esse (as estimativas da temperatura de coexistência para a maior e menor caixa apresentaram uma diferença de 11%), ii) durante a nucleação, a interface sólido-líquido do núcleo possui uma estrutura predominantemente cúbica de corpo centrado (BCC, do inglês *body centered cubic*), porém formando uma fase sólida estável com estrutura FCC – o que está de acordo com outros estudos encontrados na literatura (TEN WOLDE *et al.*, 1995; SHEN; OXTOBY, 1996) e iii) o caráter BCC do núcleo crítico aumenta diretamente com grau de subresfriamento.

Muguruma *et al.* (2007) empregaram o método previamente utilizado no trabalho de Muguruma *et al.* (2004) para investigar o ESL do argônio para uma faixa de temperatura entre 50 K e 200 K. Nesse estudo, os autores utilizaram um número maior de partículas, correções de longa distância usuais, além de outras modificações em relação ao trabalho anterior. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que a TSL ocorre a uma temperatura de 130 K e pressão de 0.3 GPa e, além disso, um polimorfismo entre duas estruturas sólidas foi detectado a uma temperatura de 60 K.

Muguruma e Okamoto (2008) aplicaram um método multicanônico para estudar o ESL do argônio no qual a amostragem era realizada seguindo-se a restrição  $P^* / T^* = \text{constante}$ , em que o asterisco indica unidades reduzidas (detalhes podem ser encontrados na Seção 3.3.1). Para isso, mantinha-se fixo o número de partículas, amostrava-se uniformemente uma faixa de energia total e o volume do sistema era amostrado com probabilidade equivalente à do método NPT. Isso implica que os resultados do método correspondam a uma faixa de temperaturas e pressões diferentes. Além disso, os autores utilizaram uma técnica de reponderamento de histogramas que permite que os resultados de uma simulação possam ser extrapolados para condições próximas àquela que foi simulada. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que o método é capaz de detectar uma TSL na faixa de energia testada e que a fase sólida possui uma estrutura do tipo FCC. Além disso, a predição do ESL fora da condição testada mostrou que a extrapolação dos resultados não afetou significativamente a precisão dos resultados.

O método utilizado por Muguruma e Okamoto (2008) é diretamente aplicável a substâncias puras ou a misturas com composição definida. Porém, não seria o mais adequado para determinar a composição em que ocorre o equilíbrio de fases de uma determinada mistura. Uma das possibilidades de se estudar esse tipo de sistema foi contemplada no trabalho de Abreu e Escobedo (2006) e possui um grande potencial de aplicações no estudo de ESL. Nessa abordagem o volume do sistema é fixo, a energia do sistema é amostrada uniformemente e o número de partículas de cada componente pode variar. Na literatura, ainda não foi encontrada uma aplicação de um MMC desse tipo.

Apesar dos diversos trabalhos encontrados, ainda há controvérsias sobre a precisão dos métodos na determinação das propriedades de equilíbrio e no fornecimento de informações detalhadas acerca do comportamento microscópico das transições, como foi abordado nos trabalhos de Errington (2004), McNeil-Watson e Wilding (2006) e Mastny e de Pablo (2007).

### 2.2.5 Outros Métodos

Além dos métodos citados acima, existem trabalhos em que se aplicaram outras abordagens para estudar o ESL, porém comparativamente menos exploradas.

Okabe *et al.* (2001) empregaram o método chamado “Monte Carlo com Trocas de Réplicas” (do inglês *Replica Exchange Monte Carlo*) em um ensemble isobárico-isotérmico para estudar o ESL do sistema de Lennard-Jones. Tal método é também denominado *Hyperparallel Tempering*. Nesse método são realizadas  $n$  simulações NPT em paralelo, cada uma com  $N$ ,  $P_n$  e  $T_n$  fixos. Deslocamentos de partículas, alteração de volume e troca de configurações de partículas entre dois processos (mantendo-se as propriedades termodinâmicas de cada sistema fixas) são os movimentos executados. No final da simulação, obtém-se uma matriz com as probabilidades de transição entre dois estados  $i$  e  $j$ , para um espaço configuracional que compreende uma faixa ampla de temperaturas e pressões. Uma peculiaridade desse trabalho é que a caixa de simulação não é cúbica durante toda a simulação. Os autores empregaram a abordagem utilizada por Lill e Broughton (1994) na qual a forma da caixa também passa a ser amostrada aleatoriamente. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que a técnica é melhor se comparada à técnicas de

simulação NPT convencional e pode ser aplicada na determinação da TSL. Com esse método, a fase sólida formada apresentava uma estrutura FCC.

Em um trabalho recente, Odriozola (2009) utilizou uma versão semelhante desse método para avaliar a sua aplicabilidade no estudo de TSL de esferas rígidas. Nesse método, cada réplica possuía o mesmo valor de  $N$  e  $V$ .

Chakraborty *et al.* (2004) empregaram a abordagem que posteriormente foi aplicada por Chopra *et al.* (2006), para estudar a TSL dos sistemas de partículas de Morse e de Lennard-Jones. A diferença entre os métodos utilizados é que no trabalho Chakraborty *et al.* (2004) a amostragem do parâmetro de ordem orientacional é executada utilizando-se um método Monte Carlo denominado de *Umbrella Sampling*.

Esse método foi idealizado por Torrie e Valleau (1977) com o objetivo de amostrar dois espaços configuracionais com pelo menos uma propriedade diferente (ex. energia livre) em uma única simulação. Isso pode ser feito amostrando-se a região entre os dois estados com pesos arbitrários e positivos. Assim, em uma única simulação se consegue amostrar os dois espaços configuracionais, mesmo que estejam separados por algum tipo de barreira energética. O desenvolvimento do *Umbrella Sampling* tem ligação direta com o desenvolvimento dos métodos multicanônicos.

Os resultados obtidos por Chakraborty *et al.* (2004) mostraram que, para os dois sistemas estudados, efeitos de tamanho da caixa e os diferentes tipos de interações energéticas são importantes na determinação das condições do equilíbrio e nas propriedades da transição.

### 2.3 Considerações Finais

Ainda existem diversas outras dificuldades inerentes à aplicação de MMC no estudo de TSL devido a ambas as fases serem condensadas e pela possibilidade de existência de diferentes estruturas cristalinas metaestáveis. Por esse motivo, é bastante recente o desenvolvimento de métodos precisos para esse tipo de estudo, sendo que ainda há espaço para muitas melhorias.

Dentro desse contexto, os objetivos específicos deste trabalho são:

- Implementar o método de Muguruma e Okamoto (2008), visando reproduzir e analisar de forma sistemática os resultados obtidos pelos autores, reavaliando parâmetros como efeito de borda, truncamento do potencial de interação etc;
- Implementar um método que incorpore uma metodologia baseada naquela utilizada por Lill e Broughton (1994), de modo que alterações no formato da caixa de simulação sejam possíveis visando evitar a observação de estruturas metaestáveis;
- Calcular as propriedades termodinâmicas das fases coexistentes no ESL;
- Obter subsídios para uma descrição microscópica da estrutura das fases sólida e líquida e dos estados de transição;

## CAPÍTULO 3

### MÉTODOS MONTE CARLO

Os Métodos Monte Carlo surgiram formalmente no fim da década de 1940 e início da década de 1950 (METROPOLIS; ULAM, 1949; METROPOLIS *et al.*, 1953) como uma alternativa para modelagem e simulação de sistemas com muitos graus de liberdade. Essas técnicas podem ser aplicadas para estudar diversos problemas envolvendo Física Estatística, Mecânica Quântica etc, em que soluções analíticas ainda são um grande desafio.

Nesta seção será apresentada a conexão desses métodos com a Mecânica Estatística, bem como os fundamentos matemáticos nos quais todos os Métodos Monte Carlo são baseados. Em seguida, também serão apresentados tópicos comuns a todos os MMC, exemplificando sua aplicação para simulação de um sistema de partículas.

#### 3.1 Termodinâmica Estatística

Em Mecânica Estatística, um conjunto de propriedades termodinâmicas  $\mathbf{M}$  gera um ensemble específico, que é o conjunto de estados microscópicos acessível por tal sistema. O objetivo de um Método Monte Carlo é calcular propriedades termodinâmicas macroscópicas por meio do cálculo da média dessas propriedades em um ensemble (HILL, 1960). Na prática, isso é realizado especificando-se previamente algumas propriedades que permanecerão fixas e outras que flutuarão, durante uma simulação, e então, realizando-se uma amostragem estatística dos

---



estados microscópicos acessíveis a tal ensemble, promovendo modificações nas propriedades que flutuam.

Para proporcionar uma aplicação direta desse tópico em cada método empregado neste trabalho, uma abordagem generalizada baseada nos trabalhos de Escobedo (2001) e Abreu e Escobedo (2006) será apresentada. Antes de seguir em frente, é importante definir alguns conceitos:

- **Microestado** de um sistema é uma configuração  $\xi$  com suas respectivas propriedades, tais como volume, número e posições das partículas etc;
- **Macroestado** é uma coleção de microestados que possui um conjunto de propriedades comuns definidas;
- **Densidade de estados ou degenerescência** é a função que informa o número de microestados pertencentes a cada macroestado;
- **Propriedades mecânicas** são aquelas que dependem exclusivamente do microestado em que o sistema se encontra;
- $\mathbf{M} = \{M_1, M_2, M_3, \dots, M_{np}\}$  é um conjunto de propriedades termodinâmicas extensivas independentes que definem um sistema arbitrário. A representação entrópica da termodinâmica permite descrever um sistema relacionando sua entropia configuracional com todas as propriedades de  $\mathbf{M}$  tal que  $S^c = S^c(\mathbf{M})$ ;
- Cada propriedade termodinâmica extensiva,  $M_i$ , pode ser associada a um campo conjugado,  $b_i$ , definido como:

$$b_i = \frac{1}{k_b} \left. \frac{\partial S^c}{\partial M_i} \right|_{M_{i,j \neq i}} \quad (3.1)$$

em que  $k_b$  é a constante de Boltzmann.

Um sistema molecular pode ser definido pelo conjunto  $\mathbf{M} = \{U, V, N_1, \dots, N_{nc}\}$ . Para tal sistema, pode-se escrever uma equação diferencial para a entropia configuracional como:

$$\frac{1}{k_b} dS^c = \beta dU + \beta P dV - \sum_{i=1}^{nc} \beta \mu_i^c dN_i \quad (3.2)$$

em que  $\beta = 1/(k_b T)$  e  $\beta \mu_i^c = \beta \mu_i + \ln \theta_i(\beta)$  é o potencial químico configuracional da substância  $i$ .  $\theta_i(\beta)$  é definido de modo que o produto  $\theta_i(\beta) \times V$  seja a função de partição de uma partícula da substância  $i$  no estado de gás ideal. Da Eq. (3.2), verifica-se que as propriedades  $\mathbf{b} = \{\beta, \beta P, -\beta \mu_1^c, \dots, -\beta \mu_{nc}^c\}$  são os campos conjugados a  $\mathbf{M} = \{U, V, N_1, \dots, N_{nc}\}$ , respectivamente.

Como foi mencionado no início desta seção, antes de se iniciar uma simulação com um MMC, é necessário definir em qual ensemble estatístico a amostragem será realizada, ou seja, das propriedades que pertencem ao conjunto  $\mathbf{M}$ , escolher quais propriedades permanecerão constantes e quais flutuarão durante uma simulação. Denotam-se por  $\bar{\mathbf{M}}$  e  $\tilde{\mathbf{M}}$  os conjuntos de propriedades de  $\mathbf{M}$  que serão mantidas fixas e flutuantes, respectivamente, e  $\mathbf{f}$  o conjunto de campos conjugados a  $\tilde{\mathbf{M}}$ , que também é mantido fixo. De acordo com a Eq. (3.2), uma vez determinado  $\tilde{\mathbf{M}}$ , o conjunto  $\mathbf{f}$  é diretamente especificado. Assim, um ensemble estatístico pode ser totalmente determinado conhecendo-se  $\mathbf{f}$  e  $\bar{\mathbf{M}}$ .

É importante mencionar que as deduções que se seguem são exclusivas para um ensemble isotérmico, ou seja, aquele em que  $\beta \in \mathbf{f}$  e  $U \in \tilde{\mathbf{M}}$ .

Um sistema termodinâmico real não acessa todos os microestados acessíveis a ele com a mesma probabilidade. De fato, existe uma probabilidade de se observar cada microestado que pode ser escrita na forma generalizada:

$$p_{\xi} \propto q_{\xi}(\bar{\mathbf{M}}, \tilde{\mathbf{M}}, \beta) e^{-\mathbf{f} \cdot \tilde{\mathbf{M}}} \quad (3.3)$$

em que:

$$q_{\xi}(\bar{\mathbf{M}}, \tilde{\mathbf{M}}, \beta) = \left\{ \prod_{i=1}^{nc} \frac{V^{N_i}}{N_i!} \right\} \left\{ \prod_{\substack{i=1 \\ N_i \in \tilde{\mathbf{M}}}}^{nc} [\theta_i(\beta)]^{N_i} \right\} \quad (3.4)$$

é a função de partição de um gás ideal (ESCOBEDO, 2001) e o símbolo '!' denota um produto escalar, tal que  $\mathbf{f} \cdot \tilde{\mathbf{M}} = \sum_j f_j \tilde{M}_j$ . Na equação acima,  $V$  e  $N$  podem pertencer a qualquer um dos subconjuntos de  $\mathbf{M}$ .

A probabilidade dada pela Eq. (3.3) pode ser normalizada da seguinte forma:

$$p(\xi | \mathbf{f}, \bar{\mathbf{M}}) = \frac{q_{\xi}(\bar{\mathbf{M}}, \tilde{\mathbf{M}}, \beta) e^{-\mathbf{f} \cdot \tilde{\mathbf{M}}}}{\Xi(\mathbf{f}, \bar{\mathbf{M}})} \quad (3.5)$$

em que:

$$\Xi(\mathbf{f}, \bar{\mathbf{M}}) = \sum_{\xi} q_{\xi}(\bar{\mathbf{M}}, \tilde{\mathbf{M}}, \beta) e^{-\mathbf{f} \cdot \tilde{\mathbf{M}}} \quad (3.6)$$

é chamada de função de partição generalizada. É essa a informação que se procura quando se trabalha com Termodinâmica Estatística, pois é ela a relação fundamental que descreve completamente o sistema ao qual ela corresponde.

Para facilitar o equacionamento, pode-se desmembrar  $q$  em dois fatores:

$$q_{\xi}(\bar{\mathbf{M}}, \tilde{\mathbf{M}}, \beta) = \tilde{q}_{\xi}(\bar{\mathbf{M}}, \tilde{\mathbf{M}}) \times \bar{q}(\bar{\mathbf{M}}, \beta) \quad (3.7)$$

dos quais somente  $\tilde{q}$  depende de propriedades flutuantes.

Substituindo a Eq. (3.7) na Eq. (3.6), a função de partição passa a ser:

$$\Xi(\mathbf{f}, \bar{\mathbf{M}}) = \bar{q}(\bar{\mathbf{M}}, \beta) \sum_{\xi} \tilde{q}_{\xi}(\bar{\mathbf{M}}, \tilde{\mathbf{M}}) e^{-\mathbf{f} \cdot \tilde{\mathbf{M}}} \quad (3.8)$$

Substituindo a equação acima na Eq. (3.5), tem-se que a probabilidade de se observar uma configuração  $\xi$  é:

$$p(\xi | \mathbf{f}, \bar{\mathbf{M}}) = \frac{\tilde{q}_{\xi}(\bar{\mathbf{M}}, \tilde{\mathbf{M}}) e^{-\mathbf{f} \cdot \tilde{\mathbf{M}}}}{Z(\mathbf{f}, \bar{\mathbf{M}})} \quad (3.9)$$

em que o numerador é o peso de Boltzmann e  $Z(\mathbf{f}, \bar{\mathbf{M}}) = \sum_{\xi} q_{\xi}(\tilde{\mathbf{M}}, \bar{\mathbf{M}}) e^{-\mathbf{f} \cdot \tilde{\mathbf{M}}}$ . É importante salientar que  $p$  não depende de  $\bar{q}(\bar{\mathbf{M}}, \beta)$ , de modo que não é necessário se conhecer  $\theta_i(\beta)$  para realizar uma simulação, uma vez que  $\mu_i^c$  é a propriedade especificada.

O objetivo de uma simulação com um MMC é calcular a média de uma ou mais propriedades termodinâmicas  $A$  para um dado ensemble definido por  $\mathbf{f}$  e  $\bar{\mathbf{M}}$ . Esse valor é definido por (ABREU; ESCOBEDO, 2006):

---

$$\langle A \rangle = \sum_{\xi} A_{\xi} \times p(\xi | \mathbf{f}, \bar{\mathbf{M}}) \quad (3.10)$$

Substituindo a Eq. (3.9) na Eq. (3.10), obtém-se:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{\xi} A_{\xi} \tilde{q}_{\xi}(\bar{\mathbf{M}}, \tilde{\mathbf{M}}) e^{-\mathbf{f} \cdot \tilde{\mathbf{M}}}}{\sum_{\xi} \tilde{q}_{\xi}(\bar{\mathbf{M}}, \tilde{\mathbf{M}}) e^{-\mathbf{f} \cdot \tilde{\mathbf{M}}}} \quad (3.11)$$

### 3.1.1 Amostragem tipo Boltzmann

O cálculo da média de propriedades termodinâmicas por meio de um método Monte Carlo é efetuado realizando-se a amostragem dos estados compatíveis com o sistema que se pretende estudar. Uma alternativa é amostrar de forma aleatória e uniforme tais estados. Quanto maior o número de amostras, melhor é a estimativa das propriedades que se pretende calcular.

No entanto, essa escolha aleatória de estados pode não ser a melhor forma de se realizar tal amostragem. Isso ocorre porque, nesse caso, o método passa a maior parte do tempo em uma região do espaço de fases na qual o valor das propriedades não é representativo para o sistema em questão. Por esse motivo, uma escolha mais conveniente seria amostrar o espaço de fases de maneira não uniforme, escolhendo mais pontos onde o valor das propriedades é representativo e poucos pontos onde esses valores são negligenciáveis. No final da amostragem, o cálculo da média precisa ser reponderado de modo a corrigir essa tendência (ABREU, 2004).

Nos primeiros métodos Monte Carlo desenvolvidos, que aqui serão denominados de convencionais (ex. canônico, isotérmico-isobárico, grande-canônico etc), a amostragem dos

---

estados configuracionais é realizada utilizando a Eq. (3.9) como fator de ponderação. Essa função se torna conveniente nesses casos, porque o peso de Boltzmann atinge valores elevados nas regiões em que o valor das propriedades termodinâmicas é representativo (FRENKEL; SMIT, 2002; ABREU, 2004). Em outras palavras, a probabilidade de se observar tal estado é maior.

Em uma simulação com um método Monte Carlo convencional,  $\langle A \rangle$  é simplesmente média aritmética de  $A$  de todos os microestados visitados, porque a amostragem é realizada segundo a própria distribuição de probabilidade das propriedades de  $\tilde{M}$ .

### 3.1.2 Amostragem do Tipo Não-Boltzmann

Como mencionado na Seção 2.2.4, os Métodos Multicanônicos surgiram na tentativa de se resolver problemas de ergodicidade que métodos convencionais normalmente apresentam (principalmente quando se trata de TSL), amostrando com peso arbitrário uma ou mais propriedades flutuantes do sistema. Tal método é denominado Multicanônico ou de Amostragem Não-Boltzmann (NBS – do inglês *Non-Boltzmann Sampling*).

Para simplificar a representação de cada método de simulação, Abreu e Escobedo (2006) propuseram a seguinte nomenclatura:

Nome do método = NBS(Propriedades amostradas com probabilidade arbitrária |  
 Propriedades amostradas com probabilidade de Boltzmann |  
 Propriedades que se mantêm fixas)

É importante notar que métodos convencionais também podem ser representados com essa nomenclatura, com o seguinte formato:

---

Nome do método = NBS( $\emptyset$  | Propriedades amostradas com probabilidade Boltzmann |  
Propriedades que se mantêm fixas)

De acordo com esta nomenclatura, o método de Berg e Neuhaus (1991) poderia ser referenciado como NBS( $U | \emptyset | V, N$ ), já que a energia potencial do sistema é amostrada com probabilidade uniforme (arbitrária),  $V$  e  $N$  são mantidos fixos e não existem propriedades amostradas segundo a probabilidade de Boltzmann.

A Eq. (3.9) pode ser re-escrita para representar a probabilidade de um método NBS. Denotam-se por  $\tilde{\mathbf{M}}_a$  e  $\tilde{\mathbf{M}}_b$  os subconjuntos de  $\tilde{\mathbf{M}}$  que serão amostrados com peso arbitrário e de Boltzmann, respectivamente, e por  $\mathbf{f}_a$  e  $\mathbf{f}_b$  os respectivos campos conjugados. Assim, tem-se:

$$\mathbf{f} \cdot \tilde{\mathbf{M}} = \mathbf{f}_a \cdot \tilde{\mathbf{M}}_a + \mathbf{f}_b \cdot \tilde{\mathbf{M}}_b \quad (3.12)$$

Em uma simulação NBS, a probabilidade de amostrar uma configuração  $\xi$  é dada por uma relação semelhante à Eq. (3.9), mas substituindo-se  $e^{-\mathbf{f}_a \cdot \tilde{\mathbf{M}}_a}$  por  $W(\tilde{\mathbf{M}}_a)$ , ou seja,

$$p(\xi | \mathbf{f}_b, \tilde{\mathbf{M}}) = \frac{\tilde{q}(\tilde{\mathbf{M}}_b) W(\tilde{\mathbf{M}}_a) e^{-\mathbf{f}_b \cdot \tilde{\mathbf{M}}_b}}{\sum_{\xi} \tilde{q}(\tilde{\mathbf{M}}_b) W(\tilde{\mathbf{M}}_a) e^{-\mathbf{f}_b \cdot \tilde{\mathbf{M}}_b}} \quad (3.13)$$

Na equação acima, os pesos  $W$  são independentes dos campos  $\mathbf{f}_a$  e cada variável do conjunto  $\tilde{\mathbf{M}}_a$  pode ser amostrada com um peso  $W$  diferente. Em uma simulação do tipo multicanônica, normalmente não se conhece *a priori* os valores de  $W(\tilde{\mathbf{M}}_a)$ , de modo que seu valor precisa ser calculado iterativamente. Detalhes desse cálculo serão abordados na Seção 3.3.2.

No caso de uma simulação multicanônica, a amostragem não é realizada de acordo com a distribuição de probabilidade do sistema de estudo e as configurações amostradas precisam ser reponderadas de modo a fornecer o valor correto de  $\langle A \rangle$ . Nesse caso, a Eq. (3.11) pode ser reescrita em uma forma mais conveniente:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_I e^{-f_a \cdot \tilde{\mathbf{M}}_a} \sum_{\xi \in I} A_\xi \tilde{q}(\bar{\mathbf{M}}, \tilde{\mathbf{M}}) e^{-f_b \cdot \tilde{\mathbf{M}}_b}}{\sum_I e^{-f_a \cdot \tilde{\mathbf{M}}_a} \sum_{\xi \in I} \tilde{q}(\bar{\mathbf{M}}, \tilde{\mathbf{M}}) e^{-f_b \cdot \tilde{\mathbf{M}}_b}} \quad (3.14)$$

em que  $I$  é o conjunto de microestados  $\xi$  que possuem o mesmo valor da propriedade  $\tilde{\mathbf{M}}_a$ . A equação acima pode ser desmembrada fazendo-se:

$$A_I = \frac{\sum_{\xi \in I} A_\xi \tilde{q}_\xi(\bar{\mathbf{M}}, \tilde{\mathbf{M}}) e^{-f_b \cdot \tilde{\mathbf{M}}_b}}{Q_I} \quad (3.15)$$

a média da propriedade  $A$  em cada macroestado  $I$  e o denominador

$$Q_I = \sum_{\xi \in I} \tilde{q}_\xi(\bar{\mathbf{M}}, \tilde{\mathbf{M}}) e^{-f_b \cdot \tilde{\mathbf{M}}_b} \quad (3.16)$$

é diretamente relacionado à função de partição desse macroestado e, conseqüentemente, com a sua Densidade de Estados. Rearranjando-se os termos, pode-se, então, re-escrever a Eq. (3.15) da seguinte forma:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_I A_I e^{-f_a \cdot \tilde{\mathbf{M}}_a} Q_I}{\sum_I e^{-f_a \cdot \tilde{\mathbf{M}}_a} Q_I} \quad (3.17)$$



Estimando-se com acurácia  $Q_l$  e  $A_l$ , pode-se empregar a Eq. (3.17) para calcular  $\langle A \rangle$  em um intervalo de valores para os campos  $\mathbf{f}_a$  com o qual os valores de  $Q_l$  sejam compatíveis. A princípio, esses valores podem ser estimados utilizando-se qualquer MMC. No entanto, devido aos problemas de ergodicidade dos métodos convencionais, os métodos multicanônicos são normalmente utilizados para realizar tal tarefa.

## 3.2 Fundamentos Matemáticos

A principal característica dos MMC é que a aleatoriedade é utilizada para calcular a média de propriedades de um sistema. Isso significa que, durante uma simulação, qualquer movimento proposto precisa ter caráter aleatório. Uma simulação Monte Carlo pode ser entendida como um processo estocástico: ela consiste em amostrar uma coleção de variáveis aleatórias ( $\xi_n$ ) que pertencem a um conjunto chamado de espaço de estados (em Termodinâmica Estatística é denominado espaço de fases). Existem diversas formas de se realizar tal processo, sendo que a mais utilizada nos Métodos Monte Carlo é a chamada Cadeia Markoviana (KASTNER, 2010).

### 3.2.1 Cadeias Markovianas

Em Termodinâmica Estatística, o cálculo de propriedades é realizado por meio de um somatório (ou integração) em todo um espaço de estados  $R$ , que geralmente é muito grande

---

mesmo para os menores sistemas. Em um MMC, o que se faz é substituir esse somatório por outro, em toda uma Cadeia de Markoviana que é uma parte de  $R$ .

Uma Cadeia Markoviana pertence a uma classe de processos estocásticos denominada sem memória: uma vez que se está no estado  $\xi_o$ , a probabilidade ( $\Pi$ ) de se observar um estado  $\xi_n$  só depende do estado atual. Os estados que foram visitados anteriormente não influenciam nessa transição. A definição formal de uma Cadeia Markoviana é escrita da seguinte forma:

$$\Pi(\xi_{j+1} | \xi_j, \xi_{j-1}, \xi_{j-2}, \dots, \xi_0) = \Pi(\xi_{j+1} | \xi_j) \quad (3.18)$$

Na equação acima,  $\Pi$  é chamada de matriz de transições. É ela que detém toda a informação sobre a probabilidade de transição entre todos os estados pertencentes a  $R$ . Para manter uma notação simples, de agora em diante  $\Pi(\xi_n | \xi_o)$  será denotada por  $\Pi_{on}$ . Uma matriz de transição geralmente possui as seguintes características (KASTNER, 2010):

- **Estocasticidade**: todos os seus termos são positivos e  $\sum_n \Pi_{on} = 1$ ;
  - **Aperiodicidade**: existe um número  $\nu \in \mathbb{N}$ , tal que  $\Pi_{oo}^k > 0$  para todo  $k > \nu$ , ou seja, a probabilidade da transição do estado  $\xi$  para ele mesmo após um número finito de passos não é nula;
  - **Irredutibilidade (ergodicidade)**: existe um número  $k \in \mathbb{N}$ , tal que  $\Pi_{on}^k > 0$  para todo  $o, n \in R$ . Em outras palavras uma matriz de transição ergódica é aquela que permite que qualquer estado configuracional possa ser alcançado de qualquer outro estado.
-

- **Distribuição limite:** uma distribuição limite de uma matriz de transições é uma distribuição de probabilidades que obedece a seguinte restrição:

$$\mathbf{p} = \mathbf{\Pi p} \quad (3.19)$$

em que  $\mathbf{p} = \{p_1, p_2, \dots, p_\xi\}$  é o conjunto de probabilidades de observar estados configuracionais  $\xi$  (que pode ser dado pelas Eqs (3.9) ou (3.13)). Na equação acima,  $\mathbf{p}$  é o autovetor de  $\mathbf{\Pi}$  correspondente ao autovalor igual a 1. Essa propriedade decorre do teorema Perrom-Frobenius que afirma que uma matriz estocástica e irredutível possui um autovalor igual a 1, sendo seu autovetor igual à sua distribuição limite. Todos os outros autovalores dessa matriz possuem módulo menor que 1.

Uma vez que se conheça essa relação, é possível calcular quaisquer propriedades do ensemble que se está estudando. Para um sistema de partículas,  $\mathbf{\Pi}$  é muito grande e geralmente tem seus componentes desconhecidos. O método de Metropolis *et al.* (1953) é um tipo de técnica que calcula os elementos de  $\mathbf{\Pi}$  a partir de uma distribuição  $\mathbf{p}$  conhecida.

### 3.2.2 Reversibilidade Microscópica

Para resolver a Eq. (3.19) com o método de Metropolis *et al.* (1953), é suficiente que, além de a Matriz de Transição possuir as características mencionadas acima, outra condição seja obedecida: a chamada reversibilidade microscópica (ou balanço detalhado). Essa condição estabelece que a probabilidade de se observar um movimento entre dois estados  $\xi_o$  e  $\xi_n$  é a mesma do movimento contrário, ou seja:

$$p_o \Pi_{on} = p_n \Pi_{no} \quad (3.20)$$

Somando-se para todos os estados, tem-se:

$$\sum_o p_o \Pi_{on} = \sum_o p_n \Pi_{no} = p_n \sum_o \Pi_{no} = p_n \quad (3.21)$$

o que, de fato, é equivalente à Eq. (3.19).

Metropolis *et al.* (1953) foram os primeiros a propor uma maneira de se construir uma matriz de transições tal que a Eq. (3.20) fosse satisfeita. De acordo com os autores, a transição entre dois estados,  $\xi_o$  e  $\xi_n$ , é realizada em duas etapas: primeiramente, propõe-se o movimento do microestado  $\xi_o$  para o estado  $\xi_n$ , com probabilidade  $\alpha_{on}$ . Em seguida, aceita-se ou rejeita-se tal movimento, com probabilidade  $P_{on}^{acc}$ . Isso pode ser expresso por:

$$\Pi_{on} = \alpha_{on} P_{on}^{acc} \quad (3.22)$$

Substituindo a Eq. (3.22) na Eq. (3.20), tem-se:

$$\alpha_{on} P_{on}^{acc} p_o = \alpha_{no} P_{no}^{acc} p_n \quad (3.23)$$

Para cada movimento proposto, pode-se escrever a probabilidade de aceitação da seguinte forma (HASTINGS, 1970; WANG; SWENDSEN, 2002):

$$P_{on}^{acc} = \min \left( 1, \frac{\alpha_{on} p_n}{\alpha_{no} p_o} \right) \quad (3.24)$$

A equação acima é conhecida como o critério de Metropolis para a aceitação de um movimento em um MMC. Ela mostra uma maneira de se amostrar um ensemble termodinâmico sem a necessidade de se conhecer a sua respectiva função de partição.

Para o caso em que a matriz  $\alpha$  for simétrica, ou seja  $\alpha_{on} = \alpha_{no}$ , a matriz de transições pode ser dada por:

$$\Pi_{on} = \begin{cases} \alpha_{on} & ; p_n \geq p_o \\ \alpha_{on} \frac{p_n}{p_o} & ; p_n < p_o \end{cases} \quad (3.25)$$

$$\Pi_{oo} = 1 - \sum_{n \neq o} \Pi_{on}$$

em que a matrix  $\alpha$  possui a mesma dimensão que a matriz de transições.

### 3.3 Métodos Monte Carlo na Prática

Como mencionado no início deste capítulo, o objetivo de um MMC é realizar a amostragem de estados configuracionais para, então, se calcular a média das propriedades termodinâmicas que se deseja. Na prática, uma simulação desse tipo é realizada da seguinte maneira:

- Seleciona-se uma configuração inicial  $\xi_o$  fisicamente possível, contendo  $N$  partículas;
- Propõe-se uma perturbação aleatória no sistema (que depende do ensemble estatístico escolhido) de modo a promover a transição da configuração  $\zeta$  para uma configuração  $\chi$ ;
- Calcula-se a razão  $p_n/p_o$ . Se esta razão for maior que a unidade, se aceita o movimento. Caso contrário,  $\Pi_{on} = \alpha_{on} p_n/p_o$  e ainda é necessário um novo teste aleatório para confirmar a aceitação ou rejeição do movimento: gera-se um número

pseudoaleatório uniformemente distribuído entre 0 e 1. O movimento é aceito se tal número for menor que a razão  $p_n/p_o$ .

Geralmente, a amostragem com um MMC é realizada em duas etapas. A primeira fase, denominada equilíbrio, corresponde à estabilização do sistema, ou seja, é o número de passos necessário para que a matriz de transição obtida seja a correspondente à distribuição limite imposta. Em geral, não se pode inferir *a priori* sobre a duração da etapa de equilíbrio. O que geralmente se faz é estimar empiricamente esse tempo de modo que se garanta que o sistema tenha atingido o equilíbrio ao final dessa fase. Em seguida, na etapa de produção, são calculadas as médias das propriedades desejadas, bem como as respectivas flutuações estatísticas.

### 3.3.1 Cálculo do Potencial de Interação e do Virial

Como visto na Seção 3.1, uma das grandezas que se precisa calcular em uma simulação com um MMC é a energia potencial ( $U$ ). É ela que armazena toda a informação a respeito das interações entre as partículas presentes no sistema de interesse.

A energia potencial de um sistema é dada por:

$$U = \sum_i^N U(\mathbf{r}_i) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i^{N-2} \sum_{j>i}^{N-1} \sum_{k>j}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (3.26)$$

em que  $\mathbf{r}$  é o vetor posição das partículas  $i, j, k$  etc. O primeiro termo da Eq. (3.26) refere-se à energia potencial induzida em cada partícula devido a campos externos. Os termos seguintes

---

representam as interações energéticas entre as partículas promovidas pelos pares (segundo termo), trios (terceiro termo) e assim por diante.

O tempo computacional gasto no cálculo desses potenciais cresce em progressão geométrica com o número de partículas envolvidas. Por isso, o que se costuma fazer é definir um potencial efetivo que compreenda os efeitos de todas essas interações e que seja aditivo em pares, somente. Esses potenciais compreendem interações de longa distância (como interações eletrostáticas) e de curta distância (como esferas rígidas, poço quadrado etc). Quando se utiliza um modelo de potencial efetivo, considerando-se um potencial esférico e sem a presença de campos externos, a energia potencial do sistema pode ser calculada simplesmente por (ABREU, 2004):

$$U = \sum_i \sum_{j>i} U(r_{ij}) \quad (3.27)$$

em que  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  é a distância entre as partículas  $i$  e  $j$ .

### 3.3.1.1 Potencial de Lennard-Jones

O potencial de Lennard-Jones é um potencial de pares idealizado para considerar todos os efeitos da Eq. (3.26). É um modelo que leva em conta interações de curta distância (como forças de Wan der Walls) e descreve satisfatoriamente o comportamento de alguns fluidos reais (ex. gases nobres). A energia potencial de interação entre duas partículas  $i$  e  $j$  é dada por:

$$U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = U(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.28)$$

Na equação acima,  $\varepsilon$  é o potencial de poço (a menor energia de interação entre duas partículas) e  $\sigma$  é a distância na qual o potencial de interação é igual a zero. Na prática, a expressão é escrita em unidades reduzidas fazendo-se  $U(r_{ij}^*) = U(r_{ij})/\varepsilon$  e  $r_{ij}^* = r_{ij}/\sigma$ , de modo que os resultados das simulações podem ser convertidos para qualquer substância, uma vez conhecidos os parâmetros  $\varepsilon$  e  $\sigma$ :

$$U(r_{ij}^*) = 4(r_{ij}^{*-12} - r_{ij}^{*-6}) \quad (3.29)$$

A Figura 3.1 representa de forma gráfica a Eq. (3.29).

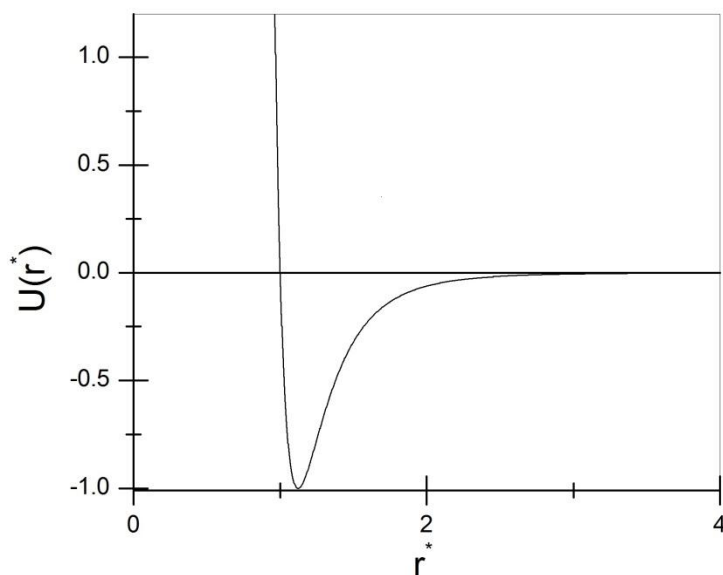


Figura 3.1 – Potencial de Lennard-Jones em unidades reduzidas.



Costuma-se, também, expressar propriedades termodinâmicas em unidades reduzidas ou, em outras palavras, escolher unidades convenientes para representar energia, comprimento e massa, e representar todas as outras propriedades em termos dessas unidades. Para o modelo de Lennard-Jones, geralmente, a unidade de energia é  $\varepsilon$ , a unidade de comprimento é  $\sigma$  e a unidade de massa é  $m$ .

Assim, podem-se definir algumas propriedades reduzidas como:

Temperatura:  $T^* = k_b T / \varepsilon$  ;

Pressão:  $P\sigma^3 / \varepsilon$  ;

Densidade numérica:  $\rho^* = \rho\sigma^3$  .

Outra propriedade comumente necessária durante uma Simulação Molecular é a pressão instantânea que, em termos do potencial molecular pode ser definida por:

$$P^* = \rho^* T^* + \frac{w}{V^*} \quad (3.30)$$

em que  $w$  é o virial interno, definido por (ALLEN; TILDESLEY, 1987):

$$w = -\frac{1}{3} \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N r_{ij}^* \frac{d[U(r_{ij}^*)]}{dr_{ij}^*} \quad (3.31)$$

Para o sistema de partículas de Lennard-Jones, o virial interno pode ser calculado utilizando a expressão:

$$w = 8 \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N \left( \frac{2}{r_{ij}^{*12}} - \frac{1}{r_{ij}^{*6}} \right) \quad (3.32)$$


---

### 3.3.1.2 Condições de Contorno Periódicas

Devido a limitações computacionais, simular sistemas com mais do que algumas dezenas de milhares de partículas é uma tarefa bastante onerosa. Esse número, por sua vez, não é o suficiente para representar um sistema termodinâmico real, sem que se contabilizem efeitos de borda nos cálculos das propriedades. Para evitar esses efeitos, o que se faz na prática é aplicar condições de contorno periódicas que reproduzam o efeito de um sistema infinito circundando a caixa de simulação (ABREU, 2004). Para isso, admite-se que o sistema como um todo seja representado por infinitas réplicas de um pequeno elemento de controle.

A Figura 3.2 ilustra esse efeito. Ao longo da simulação, o movimento das partículas da caixa central é “imitado” em todas as réplicas existentes. Assim, se uma partícula sai da caixa central, a imagem dessa partícula entra na caixa pela face oposta, fazendo com que o número de partículas seja constante dentro da caixa de simulação. Quando uma partícula sai da caixa de simulação principal, foca-se a atenção na imagem dessa partícula que entra na caixa, pois é a interação com essa imagem que se leva em conta no cálculo da energia potencial e propriedades derivadas.

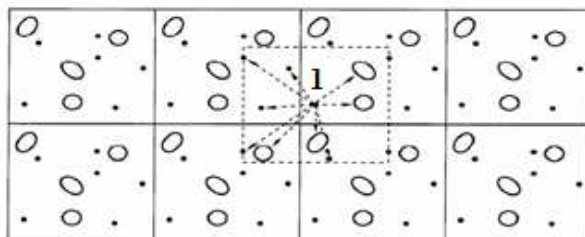


Figura 3.2 – Condições de contorno periódicas e a convenção de mínima imagem. Fonte: Adaptado de Frenkel e Smit (2002).

Considerando-se um caixa de simulação de lado  $L$ , cada vez que um movimento de deslocamento de uma partícula é realizado, a seguinte equação é aplicada:

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i - L \left\lfloor \frac{\mathbf{r}_i}{L} \right\rfloor \quad (3.33)$$

em que o símbolo  $\lfloor \_ \rfloor$  é a função que retorna o número inteiro mais próximo do argumento que ela contém. Essa operação garante que, caso o deslocamento proposto promova a saída da partícula da caixa, todas as interações serão computadas com a imagem dessa partícula que entrou pela face oposta e vice-versa.

A energia potencial de um sistema com  $N$  partículas é a soma da interação entre a partícula  $i$  e todas as outras partículas presentes nesse sistema “infinito”. Na prática, esse cálculo deve envolver um número finito de interações de pares para que seja computacionalmente viável. Em se tratando de um potencial de curta distância, esse cálculo pode ser facilitado mediante uma simplificação que é ilustrada na Figura 3.2 e é denominada convenção de mínima imagem: considera-se que a partícula  $1$ , cuja posição está no centro de uma caixa (denotada pela linha

---

tracejada) de mesma dimensão que a caixa de simulação original, interage somente com, no máximo, as  $N - 1$  imagens das outras partículas (que estão dentro dessa caixa imaginária).

Assim, para calcular a energia de interação de uma partícula  $i$  com a imagem de outra partícula  $j$ , aplica-se a seguinte equação:

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_{ij} - L \left[ \frac{\mathbf{r}_{ij}}{L} \right] \quad (3.34)$$

Levando-se em conta a convenção de mínima imagem, o cálculo da energia potencial de um sistema se resume em  $1/2 N(N-1)$  termos. No entanto, esse cálculo ainda pode ser uma tarefa trabalhosa. Pode-se verificar na Figura 3.1, que duas partículas não possuem uma energia de interação significativa se a distância entre elas estiver acima de um determinado valor. Assim, é comum definir um raio de corte esférico ( $r_c$ ), a partir do qual a interação entre duas partículas é considerada nula.

A escolha desse valor é uma tarefa que precisa ser realizada com cautela: se  $r_c$  for um valor baixo, algumas das interações que existem podem ser descartadas. Por outro lado, se  $r_c$  for maior do que  $L/2$  (em que  $L$  é o lado da caixa de simulação), a convenção de mínima imagem pode ser comprometida.

Um valor de  $r_c$  que seja menor do que  $L/2$  é suficiente para que cada partícula interaja somente com as suas  $N-1$  imagens mais próximas. Um valor de  $r_c = 2.5\sigma$  é um valor comumente utilizado quando se trabalha com sistemas de Lennard-Jones. Duas partículas que estão a essa distância possuem uma energia de interação igual a  $-0,016\varepsilon$  (ALLEN; TILDESLEY, 1987).

### 3.3.1.3 Lista de Vizinhos

Para determinar a energia potencial do sistema, o que se faz é calcular as distâncias de mínima imagem entre todas as partículas presentes na caixa de simulação. Para sistemas com um alto número de partículas, realizar esse cálculo é dispendioso e faz com que o tempo de simulação não seja utilizado eficientemente. Isso acontece porque grande parte das distâncias computadas é descartada ao se considerar o  $r_c$  (ALLEN; TILDESLEY, 1987).

Para resolver esse problema, Verlet (1967) propôs uma técnica que consiste em armazenar uma lista de vizinhos de cada partícula presente na caixa de simulação. Assim, todos os cálculos de mínima imagem são executados somente entre partículas presentes nessa lista.

Para isso, é necessário determinar um raio de corte da lista de vizinhos,  $r_v$ , que necessariamente é maior que  $r_c$ , e armazenar dois vetores: um com o número de vizinhos de cada partícula e outro com um rótulo que identifica a posição de cada vizinho.

Ao longo da simulação, as partículas se movem e a lista de vizinhos precisa ser atualizada. Isso pode ser realizado de uma forma automática que não afeta significativamente o tempo de simulação e garante que todas as interações serão levadas em consideração. A cada alteração, de uma configuração  $i$ , para outra,  $j$ , é verificado o valor do deslocamento máximo de cada partícula com relação à sua posição anterior. Se esse deslocamento for maior do que a média entre  $r_v$  e  $r_c$ , a lista é atualizada (ALLEN; TILDESLEY, 1987).

### 3.3.1.4 Correções de Longa Distância

Ao se considerarem somente as interações entre partículas cujas distâncias estão abaixo de  $r_c$ , gera-se um erro no cálculo da energia interna e do virial do sistema. Isso ocorre porque a soma das parcelas, da propriedade em questão, que foram desconsideradas se torna significativa.

Esse valor pode ser reconsiderado, sem que o tempo de simulação seja afetado, utilizando-se a forma analítica para o cálculo das duas grandezas (ALLEN; TILDESLEY, 1987):

$$U_{CLD} = 2\pi N\rho \int_{r_c}^{\infty} r^2 U(r^*) g(r^*) dr^* \quad (3.35)$$

$$P_{CLD} = -\frac{2}{3} \pi\rho^2 \int_{r_c}^{\infty} r^2 w(r^*) g(r^*) dr^* \quad (3.36)$$

em que CLD significa correção de longa de distância,  $g(r^*)$  é a função de distribuição radial

Na prática, o que se faz é considerar que  $g(r^*) \approx 1$  para  $r^* > r_c$  para, então, integrar diretamente as Eqs. (3.35) e (3.36), em função do potencial de interação das partículas do sistema. Para o caso do potencial de Lennard-Jones, as correções de longa distância são expressas por:

$$U_{CLD} = \frac{8}{9} \pi N \rho^* r_c^{*-9} - \frac{8}{3} \pi N \rho^* r_c^{*-3} \quad (3.37)$$

$$P_{CLD} = \frac{32}{9} \pi \rho^{*2} r_c^{*-9} - \frac{16}{3} \pi \rho^{*2} r_c^{*-3} \quad (3.38)$$

e a energia e a pressão do sistema podem ser calculadas por:

$$U = \sum_i \sum_{j>i} U(r_{ij}^*) + U_{CLD} \quad (3.39)$$

$$P^* = \rho^* T^* + \frac{w}{V^*} + P_{CLD} \quad (3.40)$$

### 3.3.1.4.1 Potencial de Lennard-Jones Truncado e Deslocado

A influência do raio de corte em simulações de ESL para o sistema Lennard-Jones foi estudada em detalhes por Mastny e de Pablo (2007). Os autores mostraram que o valor da temperatura de transição predita pelo método oscila conforme o valor de  $r_c$  aumenta, estabilizando-se somente para  $r_c \approx 6.0$ . Isso se deve ao fato de que, na prática,  $g(r^*)$  não se aproxima sintoticamente de 1 para uma fase cristalina, mas oscila indefinidamente. Por esse motivo, o cálculo das correções de longa distância nem sempre levam a um resultado preciso, especialmente quando se trabalha com fases sólidas. Além disso, em  $r^* = r_c$  ocorre uma descontinuidade na energia potencial, o que causa um erro no cálculo do virial do sistema (ALLEN; TILDESLEY, 1987).

Outra forma de se truncar o potencial de modo a se evitar que erros citados influenciem nos resultados da simulação é truncar e deslocar o potencial de Lennard-Jones de modo que:

$$U^{sh}(r_{ij}^*) = \begin{cases} 4\left(r_{ij}^{*-12} - r_{ij}^{*-6}\right) - U(r_c^*); & r_{ij}^* \leq r_c^* \\ 0 & ; \quad r_{ij}^* > r_c^* \end{cases} \quad (3.41)$$

$$U(r_c^*) = 4(r_c^{*-12} - r_c^{*-6}) \quad (3.42)$$

Dessa forma, o potencial torna-se contínuo para qualquer  $r^*$ , eliminando-se a descontinuidade que existia em  $r^* = r_c$ . Uma ilustração desse potencial é apresentada na Figura 3.3. Essa estratégia evita o erro no cálculo do virial interno e torna desnecessário o cálculo das correções de longa distância. Além disso, não altera a expressão para o cálculo do virial, que pode ser calculado pela Eq. (3.32).

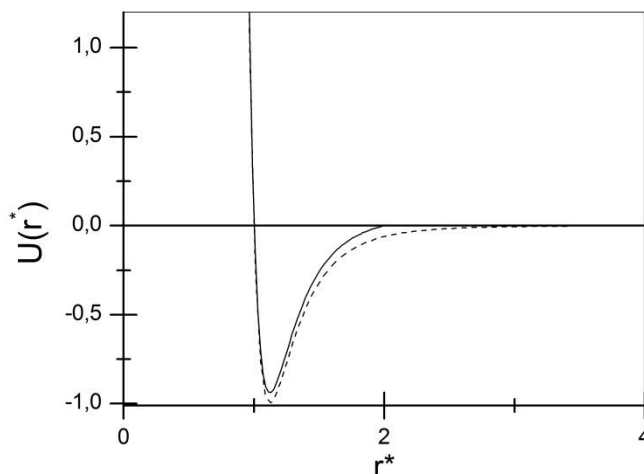


Figura 3.3 – Potencial de Lennard-Jones truncado e deslocado em  $r_c = 2,5$  (linha sólida) em comparação com o potencial de Lennard-Jones original (linha tracejada).

### 3.3.2 Estimando Q: Método da Matriz de Transições

Em uma simulação multicanônica, conhecidos  $\mathbf{f}_b$  e  $\bar{\mathbf{M}}$ , a probabilidade de se observar um macroestado  $I$  é dada por:



$$p(I|\mathbf{f}_b, \bar{\mathbf{M}}) = \sum_{\xi \in I} p(\xi|\mathbf{f}_b, \bar{\mathbf{M}}) \quad (3.43)$$

Substituindo-se as Eqs. (3.13) e (3.16) na equação acima, tem-se:

$$p(I|\mathbf{f}_b, \bar{\mathbf{M}}) = \frac{Q_I W_I}{Z_I} \quad (3.44)$$

em que  $Z_I = \sum_I Q_I W_I$ .

Para estimar  $Q_I$  e  $A_I$  a partir de uma simulação multicanônica, o que se procura fazer é estimá-los de acordo com a técnica de Berg e Neuhaus (1991), que amostra todos os macroestados com probabilidades iguais:

$$p(I|\mathbf{f}_b, \bar{\mathbf{M}}) = \frac{Q_I W_I}{Z_I} = \text{constante} \quad (3.45)$$

Assim:

$$W_I \propto \frac{1}{Q_I} \quad (3.46)$$

Para utilizar a Eq.(3.46) é necessário conhecer *a priori* quais são os valores de  $Q_I$ . Como não se conhece essa informação antes de realizar uma simulação do tipo multicanônica, a obtenção dos pesos precisa ser efetuada iterativamente. Geralmente, o que se faz é iniciar a simulação com o valor de todos os  $W$ 's é igual a 1, sendo esse valor continuamente refinado ao longo da simulação. Na prática, geralmente os valores dos pesos abrangem diferentes ordens de grandeza para um conjunto de macroestados, assim costuma-se trabalhar com o logaritmo de  $W_I$ . Dessa forma:

$$\ln W_I = -\ln Q_I + cte \quad (3.47)$$

Nesse caso, inicia-se a simulação com  $\log W_I = 0$ , para todo  $I$ .

Existem duas técnicas bastante utilizadas para se estimar os valores de  $Q_I$ : método dos estados visitados e método da matriz de transições. O método de estados visitados consiste em contruir um histograma  $\mathbf{H}$  que armazena o número de observações em cada macroestado. Para um número suficientemente grande de movimentos (LEE, 1993), tem-se:

$$\mathbf{p} \propto \mathbf{H} \quad (3.48)$$

Um problema desse método é que para cada atualização de  $\mathbf{p}$  (e conseqüentemente  $Q$ ),  $\mathbf{H}$  é zerado, descartando-se toda a informação estatística obtida em iterações anteriores. Outro problema é que, a cada passo, mais iterações são necessárias para o método convergir para a distribuição correta, o que exige um grande esforço computacional. O método da matriz de transições é normalmente mais eficiente em relação ao método de estados visitados e consiste no cálculo de  $\mathbf{p}$  sem descartar a informação obtida em iterações anteriores.

A probabilidade de se observar um movimento de um macroestado  $I$  para um macroestado  $J$  é dada por:

$$p_I \Pi_{IJ} = \sum_{n \in J} \left[ \sum_{o \in I} p_o \Pi_{on} \right] \quad (3.49)$$

A probabilidade do movimento contrário pode ser escrita de forma análoga:

$$p_J \Pi_{JI} = \sum_{o \in I} \left[ \sum_{n \in J} p_n \Pi_{no} \right] \quad (3.50)$$

Se a reversibilidade microscópica é válida, as equações (3.49) e (3.50) são iguais e resultam em:

$$p_J \Pi_{JI} = p_I \Pi_{IJ} \quad (3.51)$$

Analogamente à Eq. (3.20), somando-se para todos os macroestados, tem-se:

$$\sum_I p_I \Pi_{IJ} = \sum_I p_J \Pi_{JI} = p_J \sum_I \Pi_{JI} = p_J \quad (3.52)$$

Logo:

$$\mathbf{p}\mathbf{\Pi} = \mathbf{p} \quad (3.53)$$

A equação acima possui o mesmo significado que a Eq. (3.19).  $\mathbf{\Pi}$  é uma matriz estocástica e ergódica, e  $\mathbf{p}$  é a distribuição limite de  $\mathbf{\Pi}$ . Assim, para resolver tal equação é necessário calcular o autovetor de  $\mathbf{\Pi}$  cujo autovalor é 1. A sistemática para efetuar esse cálculo foi proposta por Smith e Bruce (1995, 1996), modificada e utilizada em diversos trabalhos (FITZGERALD *et al.*, 1999; ERRINGTON, 2003; FENWICK; ESCOBEDO, 2004; FENWICK, 2006) de simulação com o Método Monte Carlo.

Existem diversas formas de se construir  $\mathbf{\Pi}$ . Smith e Bruce (1995, 1996) sugeriram que uma estimativa de  $\mathbf{\Pi}$  fosse calculada da seguinte forma: a cada movimento aceito de um macroestado  $I$  para outro macroestado  $J$ , um acumulador  $C_{IJ}$  é atualizado tal que:

$$C_{IJ} = C_{IJ} + 1 \quad (3.54)$$

Ao final de um número de passos pré-definido, uma estimativa de  $\mathbf{\Pi}$  poderia ser calculada utilizando-se a equação:

$$\Pi = \frac{C_{IJ} + 1}{\sum_{J=1}^{NM} C_{IJ} + 1} \quad (3.55)$$

Mais tarde, Fitzgerald *et al.* (1999) propuseram que  $C_{IJ}$  deveria ser armazenado independentemente do movimento ser aceito ou não, mas toda a vez que se propusera um movimento de  $I$  para  $J$ , da seguinte forma:

$$C_{IJ} = C_{IJ} + P_{IJ}^{acc} \quad (3.56)$$

e que a matriz de transições poderia ser estimada pela equação:

$$\Pi = \frac{C_{IJ}}{\sum_{J=1}^{NM} C_{IJ}} \quad (3.57)$$

Essa forma é mais elaborada no sentido de que, a cada movimento, a estatística de aceitação do movimento é mais rica em relação a que foi proposta por Smith e Bruce (1995, 1996).

Uma importante característica desse método, é que a matriz de transições,  $\Pi$ , não precisa ser construída com os mesmos pesos que foram utilizados para realizar a simulação. Uma matriz de transições,  $\Pi$ , é sempre associada a um determinado conjunto de pesos  $\mathbf{W}$ . Um caso especial ocorre quando todos os pesos são iguais ( $W_i = 1$ ). Nesse caso, substituindo a Eq. (3.45) na Eq. (3.53), tem-se que:

$$\mathbf{Q}\Pi^* = \mathbf{Q} \quad (3.58)$$


---

em que  $\mathbf{Q} = \{Q_1, Q_2, \dots, Q_{NM}\}$  é o vetor que contém os valores da densidade de estados de cada macroestado  $I$  e  $\mathbf{\Pi}^*$  é chamada de matriz fundamental. As Eqs. (3.45) e (3.58) implicam que  $\mathbf{p}$  é diretamente proporcional à densidade de estados, que é a distribuição limite de  $\mathbf{\Pi}^*$ .

Neste trabalho, uma estimativa de  $\mathbf{\Pi}^*$  será realizada com uma metodologia baseada no algoritmo proposto por Fitzgerald *et al.* (1999). Assim, para cada movimento proposto de um macroestado  $I$  para um macroestado  $J$ , atualizar-se-ão dois acumuladores:  $D_I$ , que armazena o número de vezes que se propõe um movimento do macroestado  $I$ , e  $C_{IJ}$ , que armazena a probabilidade de aceitação do movimento do macroestado  $I$  para o macroestado  $J$ , de acordo com as equações:

$$D_I \leftarrow D_I + 1 \quad (3.59)$$

$$C_{IJ} \leftarrow C_{IJ} + P_{IJ}^{acc} \quad (3.60)$$

Depois de um determinado número de passos,  $\mathbf{\Pi}^*$  pode ser estimada através das seguintes equações:

$$\Pi_{IJ}^* = \frac{C_{IJ}}{D_I} \quad \forall I \neq J \quad (3.61)$$

$$\Pi_{II}^* = 1 - \sum_{J \neq I} \Pi_{IJ}^* \quad \forall I \quad (3.62)$$

Assim, em seguida pode-se estimar  $\mathbf{p}$ , e conseqüentemente a densidade de estados, empregando-se um algoritmo para o cálculo de autovetores. Dentre todas as técnicas disponíveis, uma que é bastante eficiente e específico para matrizes estocásticas é o denominado algoritmo GTH (GRASSMANN *et al.*, 1985).

---

A estimativa de  $A_I$  pode ser realizada diretamente calculando-se a média aritmética da propriedade  $A$  para cada macroestado, pois a sua respectiva distribuição de probabilidades segue a probabilidade de Boltzmann. Portanto,

$$A_I = \frac{\sum_{\xi \in I} A_\xi}{H_I} \quad (3.63)$$

### 3.3.2.1 Método Monte Carlo em Paralelo

Uma das vantagens de se utilizar a abordagem de matrizes de transição é que existe a possibilidade de empregar conceitos de paralelização de processos de modo a melhorar a eficiência estatística da amostragem. Assim, em uma máquina que possui vários processadores (ou rede de computadores) podem ser disparados, simultaneamente,  $n$  simulações independentes que somente compartilham informações no momento que se estima o novo vetor  $\mathbf{p}$ .

Na prática, iniciam-se as  $n$  simulações em paralelo e armazenar os contadores  $\mathbf{C}$  e  $\mathbf{D}$  para cada simulação independente que foi disparada:

$$D_{I,n} = D_{I,n} + 1 \quad (3.64)$$

$$C_{IJ,n} = C_{IJ,n} + P_{IJ,n}^{acc} \quad (3.65)$$

Após um número determinado de passos, somam-se as estatísticas obtidas nas  $n$  simulações:

$$D_I = \sum_{k=1}^n D_{I,k} \quad (3.66)$$

$$C_U = \sum_{k=1}^n C_{U,k} \quad (3.67)$$

Com isso, pode-se estimar uma  $\Pi^*$  global utilizando-se as Eqs. (3.61) e (3.62). O vetor  $\mathbf{p}$  pode ser calculado utilizando a Eq. (3.53) e, então, distribuído para todos os processos. É importante salientar que nessa abordagem o valor de  $Q_I$  também é continuamente refinado ao longo da simulação. Utilizando-se essa abordagem, o vetor  $\mathbf{p}$  estimado contém uma estatística mais rica em relação ao método usual.

Esse esquema de simulação pode ser realizado utilizando-se um paradigma de programação chamado *Message Passing Interface* (MPI), que possui uma série de bibliotecas que fazem a comunicação dos dados entre as simulações (PACHECO, 1997).

---

## CAPÍTULO 4

### MÉTODO NBS( $U|V|N$ )

Como foi mencionado na Seção 2.2.4, o método NBS( $U|V|N$ ) foi utilizado por Muguruma e Okamoto (2008) para simular o ESL do argônio. No entanto, uma análise sistemática dos resultados reportados pelos autores e algumas melhorias no método utilizado ainda são necessárias. Neste trabalho, o primeiro passo foi implementar tal método, com o objetivo de tentar reproduzir e analisar os resultados obtidos originalmente por Muguruma e Okamoto (2008).

#### 4.1 Detalhes do Método

Wood (1968) foi o primeiro estudioso a demonstrar que o MMC-NVT poderia ser estendido para um ensemble isotérmico-isobárico, aplicando-o com o objetivo de obter os mesmos resultados de Metropolis *et al.* (1953). De acordo com a nomenclatura introduzida na Seção 3.1, esse ensemble é definido pelos conjuntos:  $\bar{\mathbf{M}} = \{N\}$  e  $\mathbf{f} = \{\beta, \beta P\}$  e, logo  $\tilde{\mathbf{M}} = \{U, V\}$ . Em uma simulação convencional, as propriedades que flutuam são amostradas de acordo com a probabilidade de Boltzmann e, de acordo com a notação introduzida no capítulo anterior, pode-se representar tal método por NBS( $\emptyset|U, V|N$ ). De acordo com as Eqs. (3.4) e (3.9):

---



$$p(\xi|\mathbf{f}_b, \bar{\mathbf{M}}) = \frac{V_\xi^N e^{-\beta U_\xi - \beta P V_\xi}}{\sum_{\xi} V_\xi^N e^{-\beta U_\xi - \beta P V_\xi}} \quad (4.1)$$

O método NBS( $U|V|N$ ) pode ser definido pelos conjuntos:  $\bar{\mathbf{M}} = \{N\}$ ,  $\mathbf{f}_a = \{\beta\}$  e  $\mathbf{f}_b = \{\beta P\}$ . Nesse caso, os conjuntos das variáveis que flutuam são:  $\tilde{\mathbf{M}}_a = \{U\}$  e  $\tilde{\mathbf{M}}_b = \{V\}$ . Substituindo esses termos na Eq. (3.13), a probabilidade de se observar um microestado  $\xi$  é dada por:

$$p(\xi|\mathbf{f}_b, \bar{\mathbf{M}}) = \frac{W(U_\xi) V_\xi^N e^{-\beta P V_\xi}}{\sum_{\xi} W(U_\xi) V_\xi^N e^{-\beta P V_\xi}} \quad (4.2)$$

A aplicação desse método se inicia especificando-se o valor de  $\beta P$  para o qual a simulação será realizada e o número de partículas que estarão presentes na caixa de simulação. A configuração inicial das partículas pode ser aleatória, ou então determinada através de um algoritmo que as distribua de acordo com alguma especificação prévia (ex. estrutura FCC).

A faixa de energia que será amostrada durante a simulação é um parâmetro importante a ser previamente especificado. Um sistema que se pretende estudar geralmente possui uma faixa de energia bem definida e o conhecimento prévio desses valores se faz necessário para que os resultados da simulação sejam consistentes. Além disso, na prática, divide-se esse intervalo em um número definido de macroestados e considera-se que todas as energias pertencentes a um macroestado  $I$  possuem o mesmo peso. Assim, pode-se fazer:

$$p(\xi \in I | \mathbf{f}, \bar{\mathbf{M}}) = \frac{W_I V_\xi^N e^{-\beta P V_\xi}}{\sum_{\xi} W_I V_\xi^N e^{-\beta P V_\xi}} \quad (4.3)$$

Para determinar tal intervalo, realizam-se duas simulações com o MMC-NPT em condições distintas, mas que se conectem ao fenômeno que se quer simular. Neste trabalho, se busca simular o ESL. Assim, em todas as simulações, a faixa de energia será especificada realizando-se uma simulação com o MMC-NPT na fase líquida, e outra na fase sólida, em que as condições NPT de cada uma são baseadas em algum dado encontrado na literatura. O intervalo de energia é aquele compreendido entre a energia mínima amostrada na fase sólida e a energia máxima amostrada na fase líquida. Uma vez que se conhece esse intervalo, um número arbitrário de macroestados, cada um associado a um peso  $W_I$ , pode ser definido. Existem, ainda, dois parâmetros necessários para começar uma simulação multicanônica e serão discutidos a seguir.

Ao iniciar a simulação, a partir da configuração inicial, promove-se um movimento aleatório de modo a levar o sistema a outra configuração. São dois os movimentos necessários no método NBS(U|V|N): contrações/expansões no volume da caixa de simulação e deslocamento das partículas dentro da caixa. Esses movimentos podem ser visualizados na Figura 4.1.

Os movimentos de deslocamento são realizados escolhendo-se aleatoriamente uma partícula na caixa de simulação e realizando-se a seguinte operação:

$$\mathbf{r}_i^{*novo} = \mathbf{r}_i^{*velho} + (\mathbf{0,5 - rand}) \Delta r_{\max}^* \quad (4.4)$$

em que o subscrito  $i$  é o índice da partícula sorteada,  $\mathbf{r}_i^{*velho} = \{r_{i,x}^{*velho}, r_{i,y}^{*velho}, r_{i,z}^{*velho}\}$  e  $\mathbf{r}_i^{*novo} = \{r_{i,x}^{*novo}, r_{i,y}^{*novo}, r_{i,z}^{*novo}\}$  são as posições da partícula  $i$  antes e depois do movimento, respectivamente,  $\Delta r_{max}^*$  é o deslocamento máximo permitido e a expressão **rand** representa a função computacional que gera um vetor de números aleatórios uniformemente distribuídos no intervalo [0,1]. O termo  $(\mathbf{0,5 - rand}) \Delta r_{max}^*$  indica que o deslocamento da partícula se dará dentro de um cubo de lado igual a  $\Delta r_{max}^*$ . Em seguida aplicam-se as condições de contorno periódicas descritas pela Eq. (3.33).

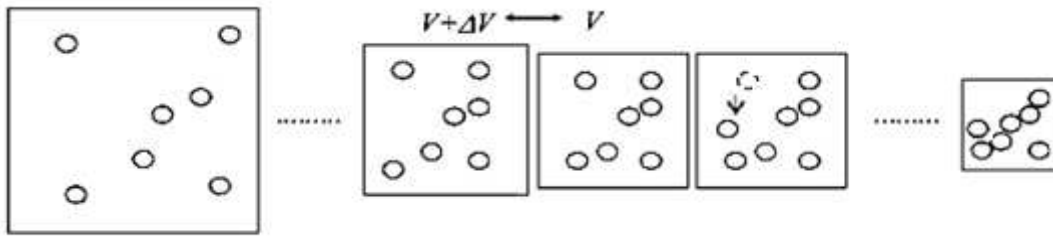


Figura 4.1 – Esquema de uma simulação NBS(U|V|N) em duas dimensões. Fonte: Adaptado de Gospodinov e Escobedo (2005).

Segundo Abreu e Escobedo (2006), é conveniente que o termo  $\Delta r_{max}^*$  seja proporcional ao volume. Neste trabalho, considerou-se que:

$$\Delta r_{max}^* = \Delta r_V^* V \tag{4.5}$$

em que  $\Delta r_V^*$  é um parâmetro a ser determinado com base na razão de aceitação de movimentos. Se  $\Delta r_{\max}^*$  for um valor baixo, as configurações amostradas consecutivamente serão muito parecidas umas com as outras e, como consequência, a amostragem realizada será pouco eficiente. Por outro lado, se o valor de  $\Delta r_{\max}^*$  for muito alto, a chance de duas partículas se aproximarem demasiadamente é maior, fazendo com que tais movimentos sejam rejeitados, e os termos da diagonal principal da matriz de transições se tornam muito elevados em relação aos outros (ALLEN; TILDESLEY, 1987). Então, o que se faz é controlar o valor dos deslocamentos de modo que a razão de aceitação dos movimentos seja 50%. A taxa ótima varia conforme cada sistema estudado. Porém, nos testes realizados neste trabalho, esse foi o valor considerado.

Os movimentos de expansão/contração de volume podem ser realizados utilizando-se a seguinte expressão:

$$V^{novo} = V^{velho} + (0,5 - \text{rand}) \Delta V_{\max} \quad (4.6)$$

em que  $V^{velho}$  e  $V^{novo}$  são os volumes do sistema antes e depois da modificação, respectivamente, e  $\Delta V_{\max}$  é o deslocamento máximo permitido. Assim, a mudança no volume do sistema pode variar entre  $-\Delta V_{\max}/2$  e  $\Delta V_{\max}/2$ . Analogamente ao deslocamento máximo da posição das partículas, o valor de  $\Delta V_{\max}$  é especificado para que a razão de aceitação desse movimento seja de 50%.

A probabilidade de aceitação de movimentos do método NBS(U|V|N) pode ser obtida substituindo-se a Eq. (4.3) diretamente na Eq. (3.24). Uma vez que a probabilidade de se propor

---

um movimento de  $\xi_o \in I$  para  $\xi_n \in J$  é a mesma do movimento contrário, seja esse movimento o deslocamento de uma partícula ou a alteração do volume do sistema, tem-se que  $\alpha_{on}/\alpha_{no} = 1$  e:

$$P_{on}^{acc} = \min \left( 1, \frac{W_J e^{-\beta P V_n + N \ln(V_n)}}{W_I e^{-\beta P V_o + N \ln(V_o)}} \right) \quad (4.7)$$

Eppenga e Frenkel (1984) afirmaram que quando os movimentos de alteração de volume são realizados em função do logaritmo natural do volume, a amostragem torna-se mais eficiente. Matematicamente:

$$\ln V^{novo} = \ln V^{velho} + (\mathbf{0,5 - rand}) \Delta \ln V_{\max} \quad (4.8)$$

em que  $\Delta \ln V_{\max}$  é o deslocamento máximo permitido em  $\ln V$ . Nesse caso, a mudança do volume do sistema pode variar entre  $-\Delta \ln V_{\max}/2$  e  $\Delta \ln V_{\max}/2$  e o valor de  $\Delta \ln V_{\max}$  também pode ser especificado para que a razão de aceitação desse movimento seja de 50%.

Essa forma de fazer a alteração do volume do sistema provoca uma tendência na amostragem tal que se pode demonstrar que  $\alpha_{on}/\alpha_{no} = V_n/V_o$  (FRENKEL; SMIT, 2002; ERRINGTON, 2003) Assim a probabilidade de aceitação de movimentos se difere da Eq. (4.7) pela adição desse termo, ou seja:

$$P_{on}^{acc} = \min \left( 1, \frac{W_J e^{-\beta P V_n + (N+1) \ln(V_n)}}{W_I e^{-\beta P V_o + (N+1) \ln(V_o)}} \right) \quad (4.9)$$

Neste trabalho, os movimentos de volume serão realizados seguindo a metodologia proposta por Eppenga e Frenkel (1984) e, conseqüentemente, a probabilidade de aceitação, dada pela Eq. (4.9), será utilizada.

---

Uma simulação Monte Carlo normalmente é dividida em ciclos. Geralmente, toma-se como um ciclo um número fixo movimentos, dentre os quais cada alteração promovida ao sistema é escolhida aleatoriamente. Neste trabalho, a escolha de qual movimento será executado é efetuado sorteando-se um número aleatório entre 0 e  $1,01N$ . Se esse número for menor ou igual a  $N$ , um movimento de deslocamento da partícula de mesmo índice é realizado. Caso contrário, o movimento proposto é de alteração de volume. Com isso, se tem – em média – uma tentativa de alteração de volume da caixa a cada 100 movimentos de partículas.

A densidade de estados, por sua vez, era estimada de acordo com a estratégia descrita na Seção 3.3.2.1 sendo que os valores dos pesos  $\ln W_I$  no início das simulações eram iguais a zero e atualizados a cada 1 milhão de configurações amostradas.

O cálculo da média de uma propriedade termodinâmica  $A$ , a partir da simulação com o método NBS(U|V|N), pode ser efetuado utilizando-se a Eq. (3.17). Substituindo-se os termos  $\mathbf{f}$  e  $\tilde{\mathbf{M}}_a$  referentes a este método nessa equação, obtém-se que:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_I A_I e^{-\beta U_I} Q_I}{\sum_I e^{-\beta U_I} Q_I} \quad (4.10)$$

em que  $A_I$  é calculado utilizando-se a Eq. (3.63).

## 4.2 Aplicação, Resultados e Discussão

As simulações com o método NBS(U|V|N) foram divididas em duas partes. A primeira corresponde a alguns testes preliminares realizados com simulações conduzidas em um

---

único processador. A segunda parte corresponde àquelas simulações realizadas utilizando-se vários processadores em paralelo, de acordo com a estratégia apresentada na Seção 3.3.2.1.

## 4.2.1 Simulações do Equilíbrio Sólido-Líquido

### 4.2.1.1 Testes preliminares

Nos primeiros testes, diversas simulações com o método NBS(U|V|N) foram realizadas nas mesmas condições descritas no artigo de Muguruma e Okamoto (2008). Neste trabalho, serão apresentados os resultados de somente três das simulações (SIM) realizadas. Esses três testes foram realizados com um sistema de 108 partículas, interagindo através do potencial de Lennard-Jones, na condição  $\beta P^* = 3,47$ . Nesses casos, os deslocamentos máximos utilizados foram:  $\Delta r_v^* = 1,1 \times 10^{-3}$  e  $\Delta \ln V_{\max}^* = 1,5 \times 10^{-2}$ . Os valores dos pesos  $\ln W_i$  no início das simulações eram iguais a zero, sendo esses atualizados a cada 1 milhão de configurações amostradas.

É importante salientar que, em todos os casos, o raio de corte utilizado foi de  $2,5\sigma$ , diferentemente de Muguruma e Okamoto (2008), que atualizavam esse valor a cada alteração do volume de modo que tal valor fosse igual à metade do lado da caixa de simulação.

#### 4.2.1.1.1 Simulação 1

A SIM 1 foi o primeiro teste realizado na tentativa de se observar diretamente o ESL do sistema de Lennard-Jones. Nessa simulação, a faixa de energia amostrada era compreendida

---

no intervalo  $[-8,02; -4,80]$ , que foi dividido em 100 macroestados. Esse intervalo é o mesmo utilizado no artigo de Muguruma e Okamoto (2008), mas o número de macroestados não foi informado pelos autores. Da Figura 4.2, onde é apresentada a evolução temporal da SIM 1, observa-se que  $5,42 \times 10^9$  configurações foram amostradas nesse teste.

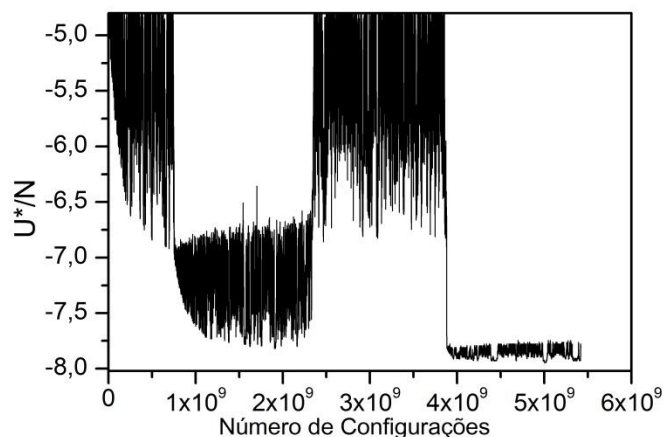


Figura 4.2 – Série temporal da energia da SIM 1.

Dessa figura, observa-se também que, no início da simulação, a amostragem era realizada conforme o esperado, com o método visitando praticamente toda a faixa de energia referente a cada uma das fases. Também se nota que uma transição de fases ocorre em  $U^*/N \cong -6,75$ , que é próximo ao valor de  $U^*/N = -6,55$  que foi reportado por Muguruma e Okamoto (2008).

No entanto, esse comportamento não foi o mesmo durante toda a simulação. Duas transições de fase ocorreram até que, após visitar aproximadamente  $3,9 \times 10^9$  configurações, o



método ficou ‘preso’, amostrando somente os macroestados de energia inferiores. Nota-se também que, aparentemente, os níveis de energia visitados após a última transição líquido-sólido não haviam sido visitados antes, o que pode sugerir que esse sistema possui duas fases sólidas estáveis. Ainda, nota-se que os níveis de energia abaixo de -7,80 não foram visitados uma vez sequer.

#### 4.2.1.1.2 Simulações 2 e 3

Para tentar entender melhor o problema apontado na SIM 1, dois outros testes foram conduzidos. Como pode ser observado na Figura 4.2, a faixa de energia amostrada é larga, havendo a possibilidade de uma redução da mesma. Por isso, nos dois testes que se sucederam, o intervalo de energia amostrado foi reduzido e era compreendido entre  $[-7,65; -5,00]$ . Apesar da redução nos limites da faixa de energia, esse intervalo também foi dividido em 100 macroestados.

Vale salientar que a única diferença entre as SIM 2 e 3 é a sequência de números aleatórios gerada. Na Figura 4.3 é apresentada a série temporal da energia para a SIM 2, onde se observa que, nesse caso,  $9 \times 10^9$  de configurações foram amostradas.

Apesar da modificação nos limites do intervalo de energia que foi realizada, ao observar a Figura 4.3, nota-se um comportamento um pouco diferente da SIM 1, mas também inesperado. Nesse caso, o método amostrou os níveis de energia mais baixos, mostrando uma tendência de retorno, porém ainda muito sutil. Esse tipo de amostragem foi inesperado, visto que no artigo de Muguruma e Okamoto (2008) se observa nenhuma ‘anomalia’ durante a amostragem

e se deve, possivelmente, a uma transição polimórfica do sistema, ou uma artificialidade causada pelo tamanho do sistema.

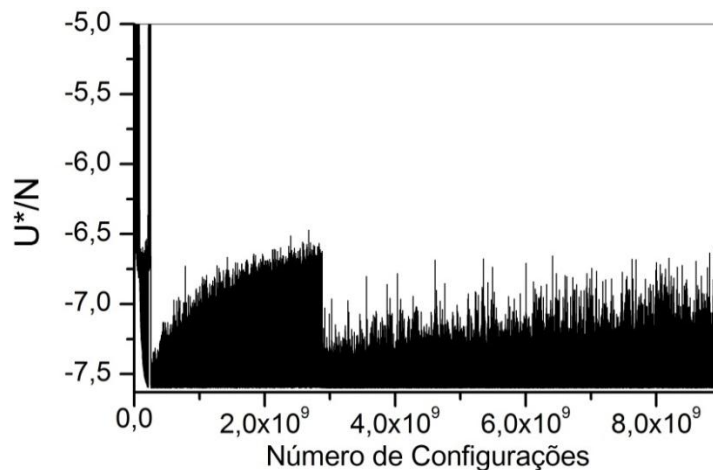


Figura 4.3 – Série temporal da energia para a SIM 2.

Apesar da tendência da amostragem voltar aos níveis superiores de energia, esse retorno levaria um tempo muito longo para acontecer. Ainda que isso ocorresse, seria necessário um tempo ainda mais longo para que esse efeito pudesse ser desprezado no cálculo da densidade de estados.

Na Figura 4.4 é apresentada a evolução temporal da energia da SIM 3. Nesse caso, a amostragem é realizada conforme o esperado e uma transição entre as fases pode ser observada claramente em  $U^*/N \cong -6,57$ , valor que divide o espaço de fases em duas regiões referentes às duas fases.

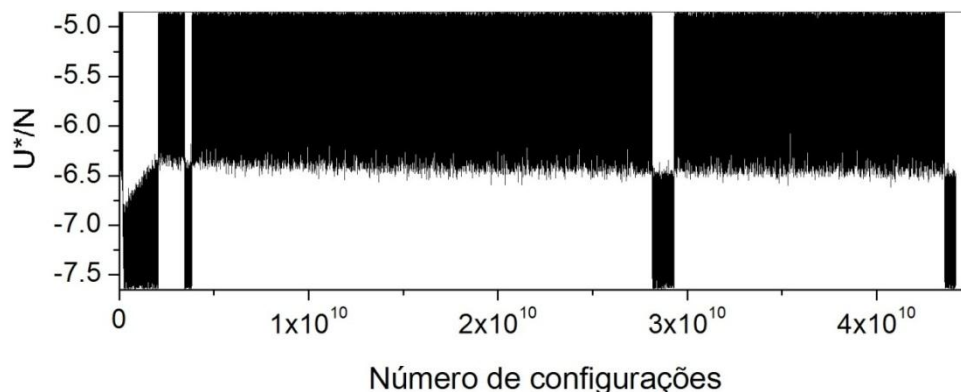


Figura 4.4 – Série temporal da energia da SIM 3.

Além disso, a série temporal mostra que o método foi capaz de passar pela região de transição sete vezes. Muguruma e Okamoto (2008), reportaram que a TSL ocorre para  $U^*/N = -6,55$  e a amostragem dos autores passou dez vezes pela região de transição. Apesar do desempenho semelhante, essas diferenças se devem possivelmente aos valores dos deslocamentos máximos informados no início da simulação e da quantidade de macroestados considerados – tais informações não foram reportadas pelos autores.

A diferença na amostragem dessa simulação, em relação às SIMs 1 e 2, é inesperada, visto que o resultado de uma simulação não deve depender da configuração inicial ou da sequência de números aleatórios.

Da Figura 4.4, ainda se pode verificar que a amostragem não foi equivalente em ambas as fases: macroestados pertencentes à fase líquida foram observados muito mais vezes que aqueles pertencentes à fase sólida. Em uma simulação multicanônica, o que se espera é que a amostragem seja uniforme em todo o intervalo de energia.

---

Na Figura 4.5a é apresentado o histograma de energia obtido da SIM 3. Nesse histograma é feita a contagem de quantas vezes o método visitou cada macroestado de energia. De acordo com essa figura, pode-se verificar que, de fato, a amostragem não foi uniforme como um todo. Os macroestados de energia alta (correspondentes à fase líquida) foram observados mais frequentemente que os macroestados da fase sólida cuja amostragem, por sua vez, apesar de deficiente, foi relativamente uniforme. Já a região de transição foi pouco amostrada, o que pode acarretar em erros nos cálculos das propriedades médias.

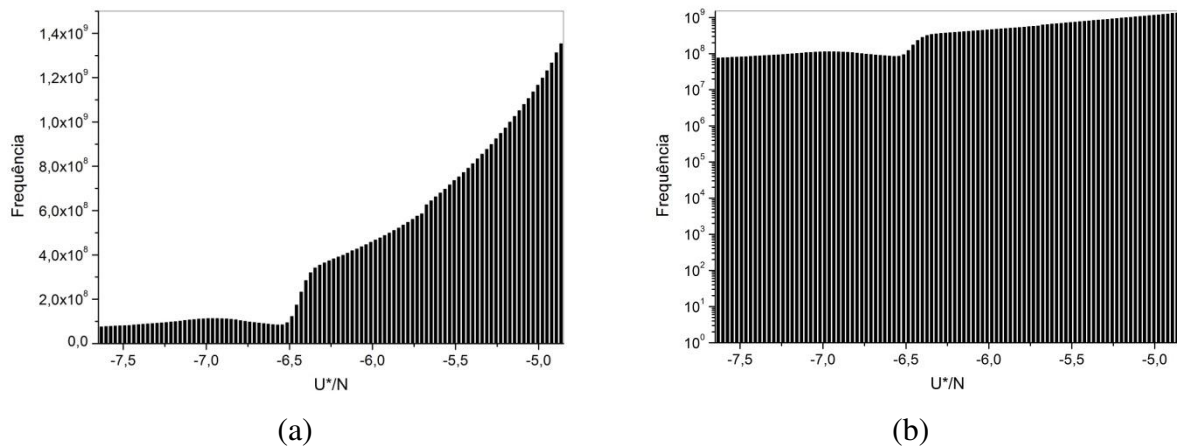


Figura 4.5 – Frequência de observações de cada macroestado na SIM 3: (a) em escala real. (b) em escala logarítmica.

Na série temporal da simulação apresentada no trabalho de Muguruma e Okamoto (2008), observa-se um comportamento semelhante: a fase sólida é amostrada mais frequentemente que a fase líquida, o que é comprovado pelo histograma apresentado pelos autores. No entanto, tal histograma foi apresentado em escala logarítmica, o que mascara o real

resultado. Ao alterar o tipo da escala do histograma da Figura 4.5a para logarítmica (que é apresentado na Figura 4.5b), o que se obtém é visualmente uma distribuição praticamente uniforme. No entanto, a proporcionalidade entre a distribuição de probabilidades dos macroestados e o histograma se dá em escala linear, como mostrado na Eq. (3.48).

O histograma energia-volume pode ter um papel fundamental na compreensão dos resultados de uma simulação do tipo NBS(U|V|N). Esse histograma é obtido dividindo-se a faixa de volume amostrada em macroestados de volume e armazenando-se o número de vezes que o método amostrou um macroestado de volume em um determinado macroestado de energia.

Matematicamente, pode-se representar tal histograma pela matriz:

$$\mathbf{H}_{EV} = \begin{bmatrix} h_{EV,11} & \cdots & h_{EV,1N_{MAC}} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ h_{EV,N_{MAC}1} & \cdots & h_{EV,N_{MAC}N_{MAC}} \end{bmatrix} \quad (4.11)$$

em que os macroestados de volume e energia são representados pelas colunas e linhas, respectivamente.

Na Figura 4.6 é apresentado o histograma energia-volume, obtido da SIM 3, na forma normalizada. em outras palavras, como se a amostragem tivesse sido uniforme em toda a faixa de energia. Essa normalização foi realizada dividindo-se cada elemento da coluna da matriz representada na Eq. (4.11), pela soma de todos os elementos dessa coluna. Assim:

$$ht_{EV,ij}^{Norm} = \frac{ht_{EV,ij}}{\sum_j ht_{EV,ij}} \quad (4.12)$$

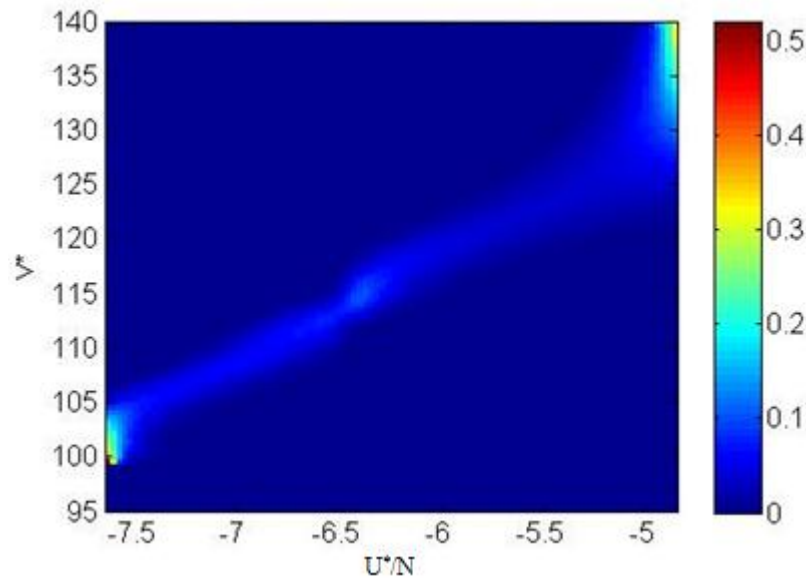


Figura 4.6 – Histograma energia-volume normalizado obtido da SIM 3.

Dessa figura, pode-se observar que nem todo o intervalo de volume especificado é amostrado para um dado valor da energia por partícula, mas que essa faixa varia conforme o valor de  $U^*/N$  e apresenta um comportamento linear. Além disso, existe um salto no valor de  $V^*$  para  $U^*/N \cong -6,57$ , que é o valor da energia por partícula na transição de fases.

O logaritmo da densidade de estados estimado na SIM 3 é apresentado na Figura 4.7. Uma alteração na curvatura do gráfico ocorre em torno de  $U^*/N \cong -6,57$ , confirmando a ocorrência da transição entre as fases sólida e líquida. Esse gráfico é semelhante ao apresentado por Muguruma e Okamoto (2008).

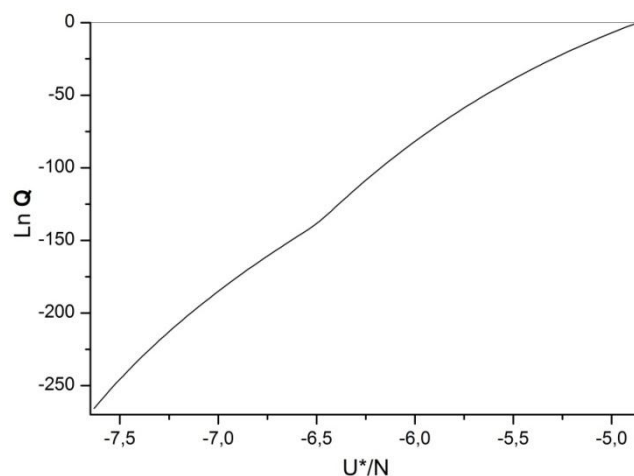


Figura 4.7 – Logarítmo da densidade de estados estimada na SIM 3.

Na SIM 3, e em todas as simulações subsequentes, energia total por partícula, virial interno/volume, volume, densidade, bem como seus respectivos valores ao quadrado, foram calculados e armazenados em todos os passos da simulação, para que, finalmente, os valores médios de cada macroestado de energia,  $U_i^*/N$ ,  $w_i/V_i^*$ ,  $V_i^*$ ,  $\rho_i^*$ ,  $U_i^{*2}/N^2$ ,  $w_i^2/V_i^{*2}$ ,  $V_i^{*2}$  e  $\rho_i^{*2}$ , fossem calculados conforme a Eq. (3.63). Ao fim da simulação, a média de todas as propriedades foi calculada no intervalo de temperaturas reduzidas de 0,417 a 2,09 (equivalente a valores de  $\beta$  entre 2,40 e 0,48) utilizando-se a Eq. (4.10). Além disso, a capacidade calorífica a volume constante, que pode ser expressa por:

$$C_v^* = \beta^2 \left( \langle U^* \rangle^2 - \langle U^{*2} \rangle \right) \quad (4.13)$$

também foi calculada nesse intervalo.

Na Figura 4.8 são apresentados os valores das médias das propriedades termodinâmicas que foram calculadas pela Eq. (4.10) com os valores dos  $Q$ 's e das médias em cada macroestado, estimados na SIM 3.

Pode-se observar que existe uma variação brusca conforme os valores de  $\beta$ , nos gráficos de energia, volume e densidade, e um pico para a capacidade calorífica. Essas discontinuidades confirmam a presença de uma transição sólido-líquido para esse sistema, e que essa transição se dá em  $\beta = 0,96$  ( $T^* = 1,04$ ). Nesse ponto:  $P^* = 3,58$  e  $\beta P^* = 3,44$ . Esse resultado está de acordo com o obtido por Muguruma e Okamoto (2008), que reportaram a TSL ocorrendo para o mesmo valor de  $\beta$ , mas o valor calculado para  $P^*$  era 3,63 (e  $\beta P^* = 3,49$ ).

Uma forma direta de se conferir quão precisos são os resultados de uma simulação NBS(U|V|N) é plotando-se o gráfico de  $\langle \beta P^* \rangle$ . Para valores de  $\beta$  correspondentes à faixa de energia amostrada,  $\langle \beta P^* \rangle$  necessariamente precisa ter o valor constante da condição imposta. No entanto, o gráfico dessa propriedade, apresentado na Figura 4.8, também não tem a forma esperada. Para a SIM 3, os valores de  $\langle \beta P^* \rangle$  na fase líquida estão próximos à condição imposta de 3,47, mas para a fase sólida esse valor apresenta um desvio significativo. Essa é uma consequência direta da amostragem ineficiente dos macroestados e pode comprometer qualquer outro resultado para esse sistema.

---



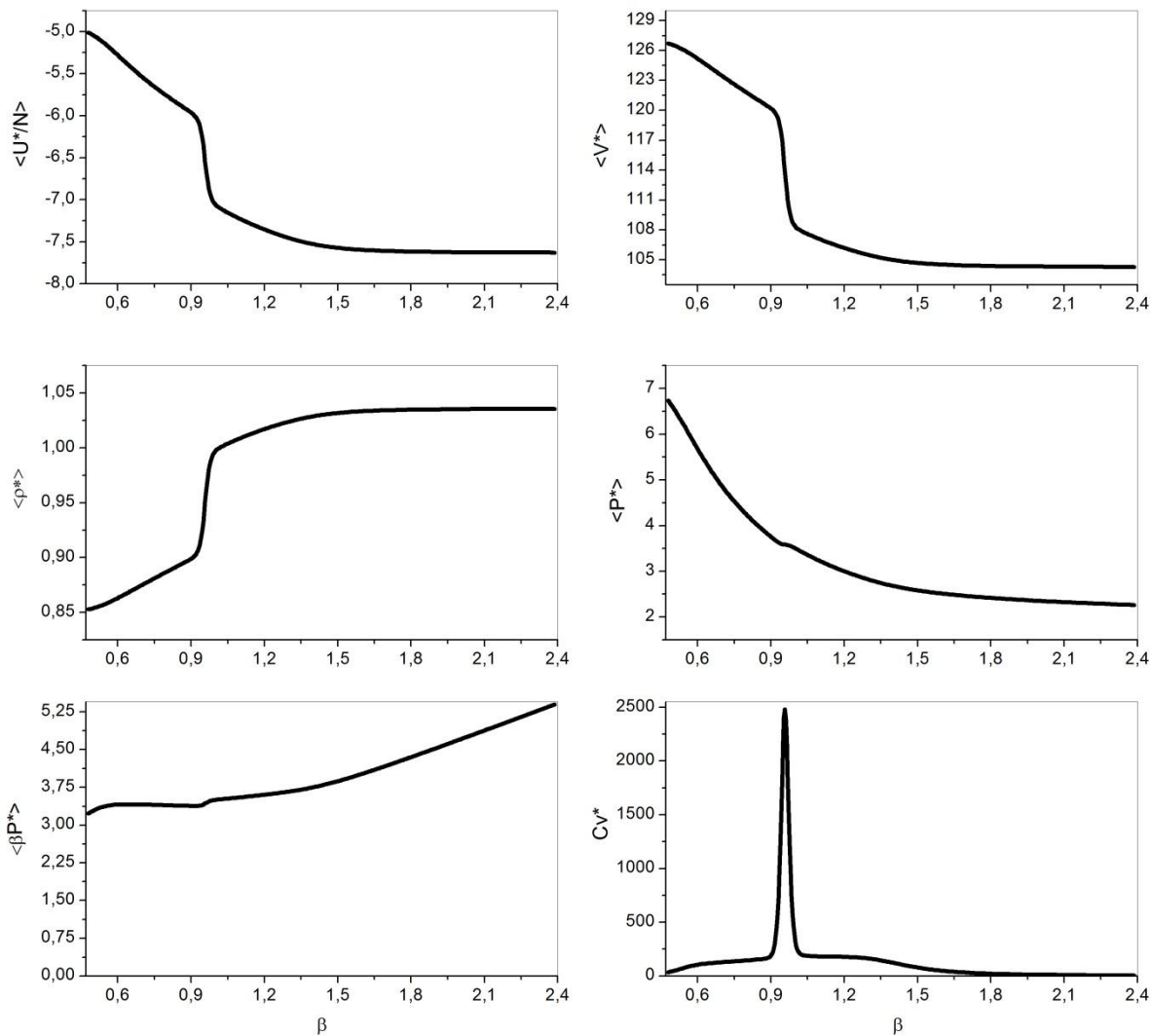


Figura 4.8 – Média das propriedades termodinâmicas calculadas pela Eq. (4.10), utilizando a densidade de estados estimada na SIM 3.

As estruturas das fases sólida e líquida, apresentadas na Figura 4.9, mostram que a diferença de volume entre as fases não varia significativamente e que, aparentemente, a estrutura da fase sólida é FCC.

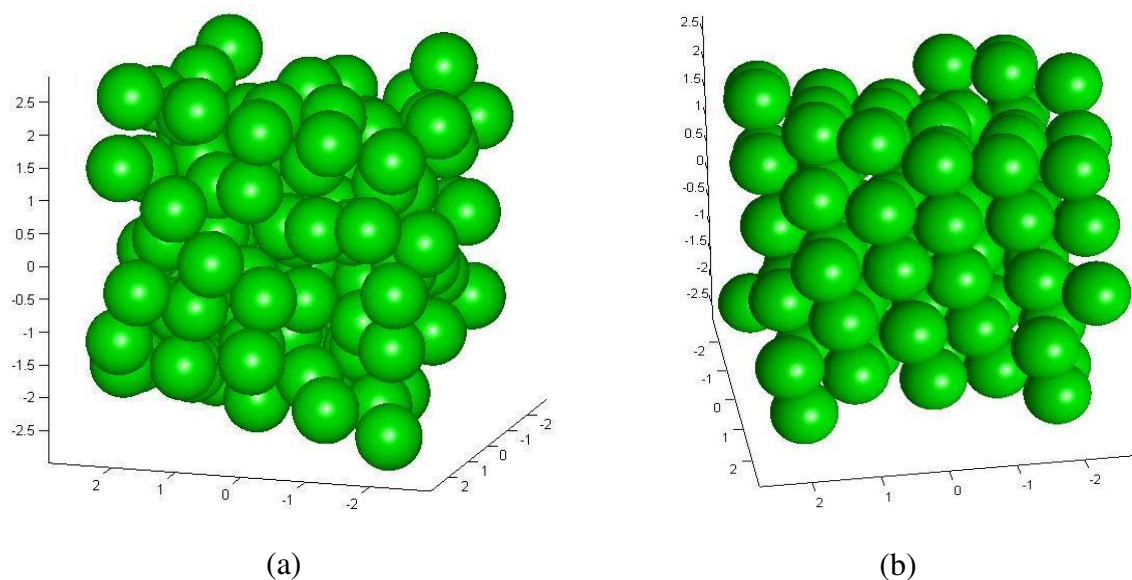


Figura 4.9 – “Fotografia” das estruturas das fases: (a) líquida, em  $U^*/N = -5,27$  e (b) sólida, em  $U^*/N = -7,38$ .

Apesar do resultado da SIM 3 ser positivo, os resultados anteriores mostraram que a amostragem do sistema depende fortemente da sequência de números aleatórios de cada processo em questão. A princípio, imaginou-se que o fato da amostragem ficar restrita aos níveis de energia mais baixos durante grande parte do tempo fosse devido à presença de outra fase sólida estável que poderia surgir em níveis de energia mais baixos na condição em questão ( $\beta P^* = 3,47$ ). No entanto, como será mostrado na próxima seção, a má amostragem possui outras causas.

#### 4.2.1.2 Simulação 4

O segundo passo deste trabalho foi tentar melhorar os resultados obtidos nos testes preliminares e, também, avaliar detalhadamente tais resultados. Assim, uma simulação utilizando oito processadores em paralelo foi realizada nas mesmas condições utilizadas na SIM 2, ou seja: a faixa de energia amostrada estava compreendida no intervalo  $[-7,65; -5,00]$  e dividida em 100 macroestados. Os outros parâmetros são:  $N = 108$ ,  $\beta P^* = 3,47$ ,  $\Delta r_v^* = 1,1 \times 10^{-3}$ ,  $\Delta \ln V_{\max}^* = 1,5 \times 10^{-2}$  e  $r_c = 2,5$ .

Na Figura 4.10 é apresentada a evolução temporal da energia da SIM 4. Nessa figura observa-se que o número total de configurações visitadas foi de  $3 \times 10^{10}$ , que cada processo se comportou de maneira independente, como era esperado, e que a energia de transição de fase predita continua sendo  $U^*/N \cong -6,57$ . No entanto, alguns processos ainda apresentaram problemas de amostragem, visitando somente alguns estados da fase sólida – o que confirma que a amostragem depende da sequência de números aleatórios gerada.

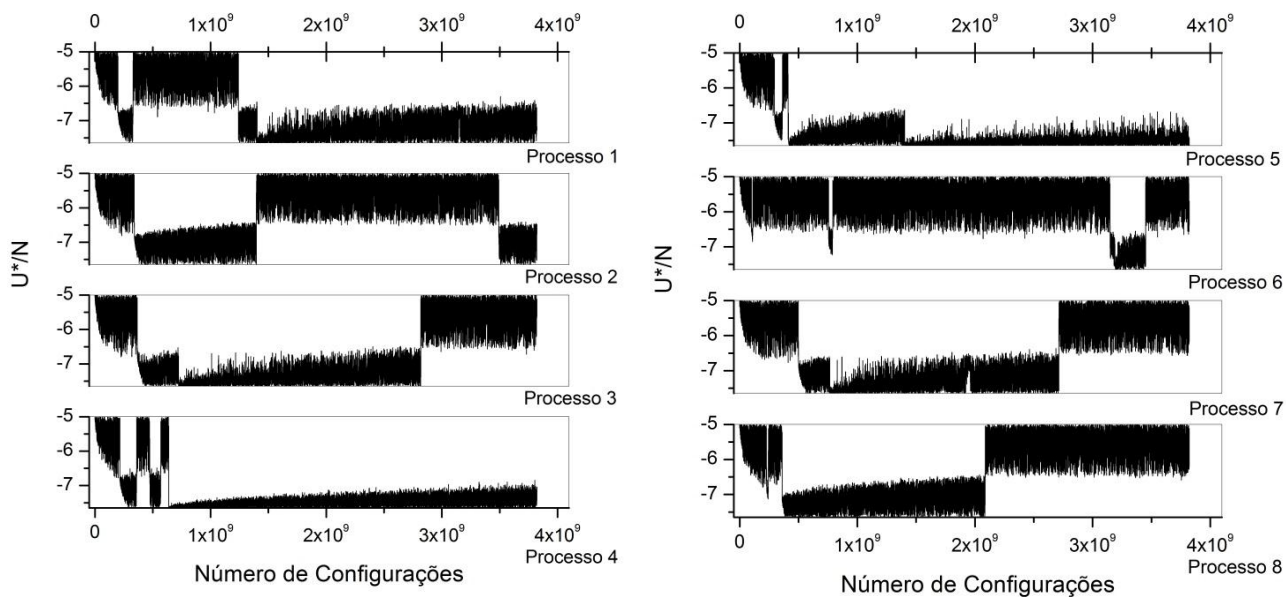


Figura 4.10 – Série temporal da energia de todos os processos da SIM 4.

Na Figura 4.11 é apresentado o histograma global obtido da SIM 4. Dessa figura, pode-se observar que a região de transição é pouco visitada. Apesar de vários processos rodando em paralelo e do maior número de configurações amostradas, novamente a amostragem realizada não foi uniforme.

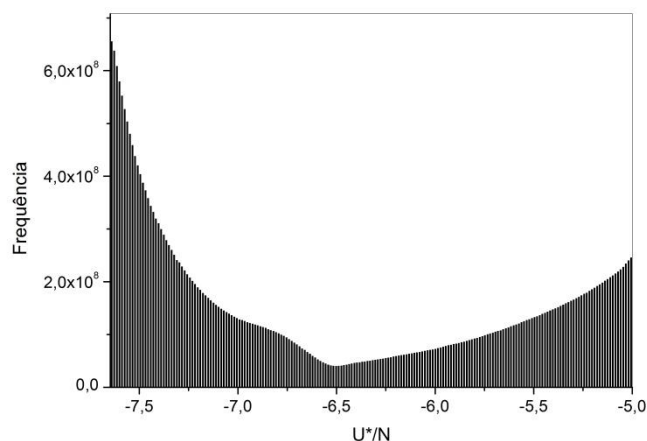


Figura 4.11 – Histograma de energia obtido na SIM 4.

Na Figura 4.12, os gráficos das propriedades médias calculadas na SIM 4 (conforme descrito na seção anterior) são apresentados. Pode-se observar claramente que essas figuras são ligeiramente diferentes daquelas apresentadas na Figura 4.8. As principais diferenças são os ‘saltos’ menores nas propriedades médias e os valores de  $\langle \beta P^* \rangle$  mais próximos do esperado.

A temperatura de transição calculada na SIM 4 não é a mesma que na SIM 3. Nesse caso, a transição se dá em  $\beta = 1,06$  ( $T^* = 0,94$ ). Nesse ponto,  $P^* = 3,26$  e  $\beta P^* = 3,46$  - que é um valor muito mais próximo à condição imposta no início da simulação.

Morris e Song (2002) empregaram Dinâmica Molecular para simular o ESL do sistema Lennard-Jones. Em suas simulações, os autores utilizaram entre 2000 e 16000 partículas, porém não notaram desvios significativos devido a efeitos de tamanho do sistema. Em uma das simulações realizadas, os autores reportaram que a  $P^*$  correspondente a  $T^* = 0,945$  ( $\beta = 1,06$ ) vale 3,243, o que corresponde a um valor muito próximo ao obtido neste trabalho.

---

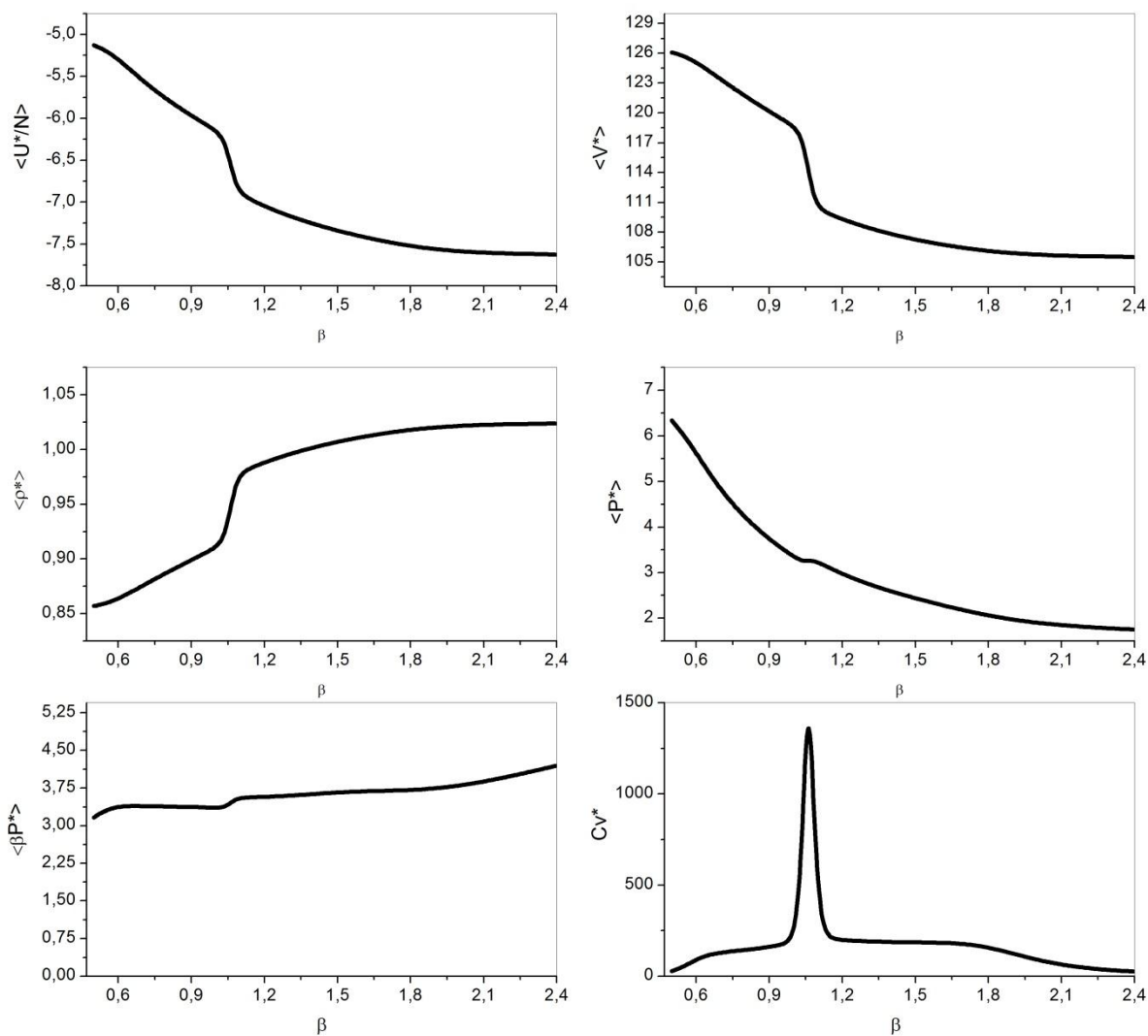


Figura 4.12 – Média das propriedades termodinâmicas calculadas pela Eq. (4.10), utilizando a densidade de estados estimada na SIM 4.

Agrawal e Kofke (1995) utilizaram o fato de que à temperatura infinita ( $\beta\varepsilon \rightarrow 0$ ) a linha de solidificação do sistema de Lennard-Jones é assintótica à linha de solidificação do

sistema de esferas macias. Partindo desse ponto, os autores utilizaram integração de Gibbs-Duhem para obter toda a linha de ESL do sistema de Lennard-Jones e propuseram uma equação semiempírica para descrevê-la, que pode ser expressa por:

$$P^* = \beta^{-5/4} \exp(D\beta^{1/2})(a_0 + a_1\beta + a_2\beta^2) \quad (4.14)$$

Na Eq. (4.14),  $a_0$  é igual a 16.89 é o valor limite de  $P^*\beta^{5/4}$  para o sistema de esferas macias.  $D$  pode ser determinado realizando simulações para esse sistema e vale 0,4759. Os parâmetros  $a_1$  e  $a_2$  são calculados com dados obtidos a partir de simulações para o sistema de Lennard-Jones.

Essa equação foi revisada posteriormente por van der Hoef (2000) e Mastny e de Pablo (2007), que reavaliaram os parâmetros ajustáveis para o sistema de Lennard-Jones. Os métodos empregados, número de partículas utilizadas, valores dos parâmetros  $a_1$  e  $a_2$  obtidos nos três trabalhos citados, bem como os valores de  $P^*$  para  $\beta = 1.06$  são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros da Eq. (4.14) determinados em diversos trabalhos e a respectiva  $P^*$  calculada

Parâmetro	Agrawal e Kofke (1995)	van der Hoef (2000)	Mastny e de Pablo (2007)	Neste trabalho
$N$	100-500	2048	2048	108
Método	Integração de Gibbs-Duhem	Dinâmica Molecular	Monte Carlo ensemble estendido	NBS( $U V N$ )
$a_1$	-7,19	-7,2866	-8,2269	-
$a_2$	-3,028	-2,9895	-2,3980	-
$P^*$	3,34	3,31	3,12	3,26

Quando se trabalha com um método multicanônico, os objetivos são: amostrar uniformemente todo o espaço de fases considerado e visitar a região de transição significativamente. Na SIM 4 houve uma pequena melhora na amostragem dos macroestados de energia em relação à SIM 3, mas a região de transição é pouco amostrada. Isso ainda está aquém do ideal para esse tipo de problema. Essa má amostragem reflete diretamente no cálculo das propriedades médias do sistema, como pode ser observando no gráfico de  $\langle \beta P^* \rangle$  na Figura 4.12. Além disso, outros dois pontos que não foram avaliados até o momento podem ter uma influência significativa nos resultados obtidos.

O primeiro pode ser observado na Figura 4.13, onde é apresentada a função de distribuição radial para uma fase sólida do sistema Lennard-Jones. Ao se limitar as interações moleculares em  $r_c = 2,5\sigma$  surge um erro significativo no cálculo das correções de longa distância. Isso influencia diretamente o cálculo da pressão do sistema e pode ser uma fonte dos erros do cálculo de  $\langle \beta P^* \rangle$  e também das outras propriedades. Uma solução para esse problema é empregar o potencial de Lennard-Jones truncado e deslocado que, como mencionado anteriormente não exige o cálculo dessas correções. Porém, as propriedades são diferentes daqueles obtidos para o potencial de Lennard-Jones sem deslocamento.



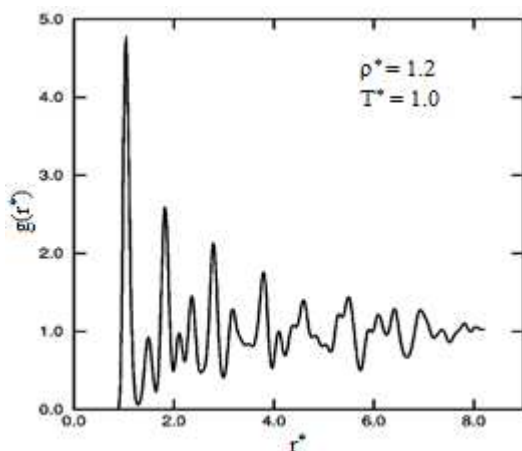


Figura 4.13 – Função de distribuição radial do sistema Lennard-Jones para  $\beta = 1.0$  e  $\rho^* = 1.2$ .

Fonte: van der Hoef (2000).

O segundo problema decorre da desobediência da convenção de mínima imagem: ao observar a Figura 4.8, nota-se que o volume médio para a fase líquida é em torno de  $126\sigma^3$ . Uma caixa cúbica com esse volume possui  $L = 5,01\sigma$ . Neste trabalho, considerou-se que  $r_c = 2,5\sigma$  e, como para volumes menores a caixa terá  $L < 5,0\sigma$ , a convenção de mínima imagem é infringida.

Para que esse problema seja corrigido, um sistema maior precisa ser simulado. Levando-se em consideração que tal método exige grande esforço computacional, uma alternativa para acelerar a simulação é empregar uma lista de vizinhos (ALLEN; TILDESLEY, 1987) para que pares de partículas que estão muito distantes entre si não sejam contados no cálculo da energia.

### 4.2.1.3 Simulações 5, 6 e 7

Em um terceiro passo, como consequência dos problemas citados na seção anterior, o potencial de Lennard Jones Truncado e Deslocado foi o escolhido para a realização de novas simulações com o método NBS( $U|V|N$ ). O raio de corte utilizado neste trabalho foi de  $2,5\sigma$ .

As SIM 5, 6 e 7 consistiram de simulações com oito processadores em paralelo realizadas em condições equivalentes às aquelas utilizadas na SIM 2, mantendo-se  $\beta P^* = 3,47$ . O termo equivalente surge do fato de que a mudança no truncamento e deslocamento do potencial faz com que a energia de uma determinada configuração seja diferente daquela calculada utilizando-se o potencial de Lennard-Jones com correções de longa distância.

Por isso, a faixa de energia a ser amostrada passou a ser compreendida no intervalo  $[-6,25; -4,75]$ . Nessa etapa do estudo, a influência do tamanho do sistema também foi avaliada, sendo que foram estudados sistemas com 108, 256 e 343 partículas nas SIM 5, 6 e 7, respectivamente. A energia total do sistema depende do número de partículas e, para obter aproximadamente o mesmo intervalo de energia em cada macroestado, o número de macroestados foi diferente em cada simulação. Além disso, nas SIM 6 e 7 uma lista de vizinhos (ALLEN; TILDESLEY, 1987), com um raio de corte igual a  $3,0\sigma$ , foi empregada para acelerar o processo de simulação. Na Tabela 4.2 são apresentadas as condições utilizadas em cada simulação.

---

Tabela 4.2 – Parâmetros utilizados nas SIM 5, 6 e 7

Simulação	N	$\Delta r_V^*$	$\Delta \ln V_{\max}$	Número de macroestados	Número de configurações amostradas
5	108	$2,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-2}$	100	$3,04 \times 10^{10}$
6	256	$7,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-3}$	200	$6,80 \times 10^9$
7	343	$4,7 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-3}$	250	$1,44 \times 10^{11}$

Assim como nas SIM 3 e 4, a média de cada propriedade termodinâmica (energia potencial, pressão, volume, densidade,  $\beta P^*$  e capacidade calorífica) foi calculada no intervalo de temperaturas reduzidas de 0,417 a 2,09 (equivalente a valores de  $\beta$  entre 2,40 e 0,48) utilizando as Eq. (4.10) e (4.13) e a densidade de estados estimada pela simulação.

Nas Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 são apresentados os gráficos da evolução temporal da energia obtida nas SIM 5, 6 e 7. Nessas figuras, observa-se que em todos os casos, o método consegue amostrar toda a faixa de energia especificada, e que o número de partículas influencia significativamente o comportamento da amostragem.

A simulação com 108 partículas (Figura 4.14) apresentou um percurso semelhante ao da SIM4. Algumas transições de fase foram observadas, alguns processos realizam a amostragem conforme o esperado, outros ficaram presos nos macroestados de energia inferiores e a região de transição não foi amostrada significativamente.

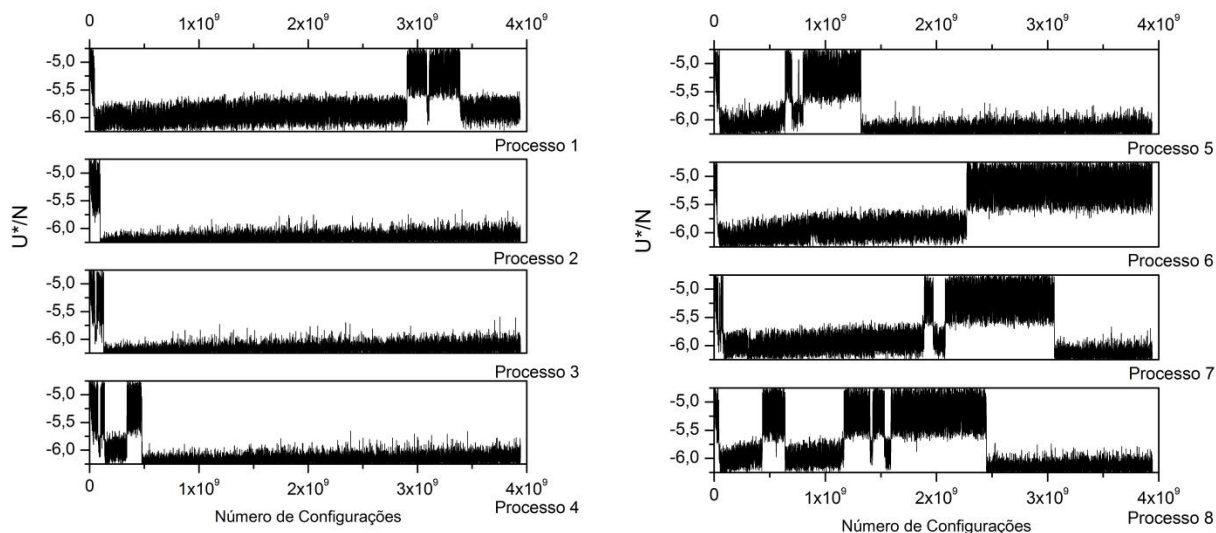


Figura 4.14 – Série temporal da energia de todos os processos da SIM 5.

Na simulação com 256 partículas (Figura 4.15), todos os processos apresentam uma amostragem inadequada da fase sólida, privilegiando alguns macroestados de energia e somente uma transição foi observada (da fase líquida para a sólida) em cada processo.

Por último, na simulação com 343 partículas (Figura 4.16), a maioria dos processos amostra cada fase sem ficar preso em regiões específicas da faixa de energia. Exceto o Processo 1, que não amostrou toda a faixa de energia na fase sólida. Somente uma transição de fase é observada (da fase líquida para a sólida) em seis processos, enquanto que o método ficou estagnado na fase líquida em outros dois. Esse comportamento se deve, provavelmente, a um *bias*, que fez com que o tempo de simulação se tornasse muito longo para que outras alterações de fase fossem observadas.

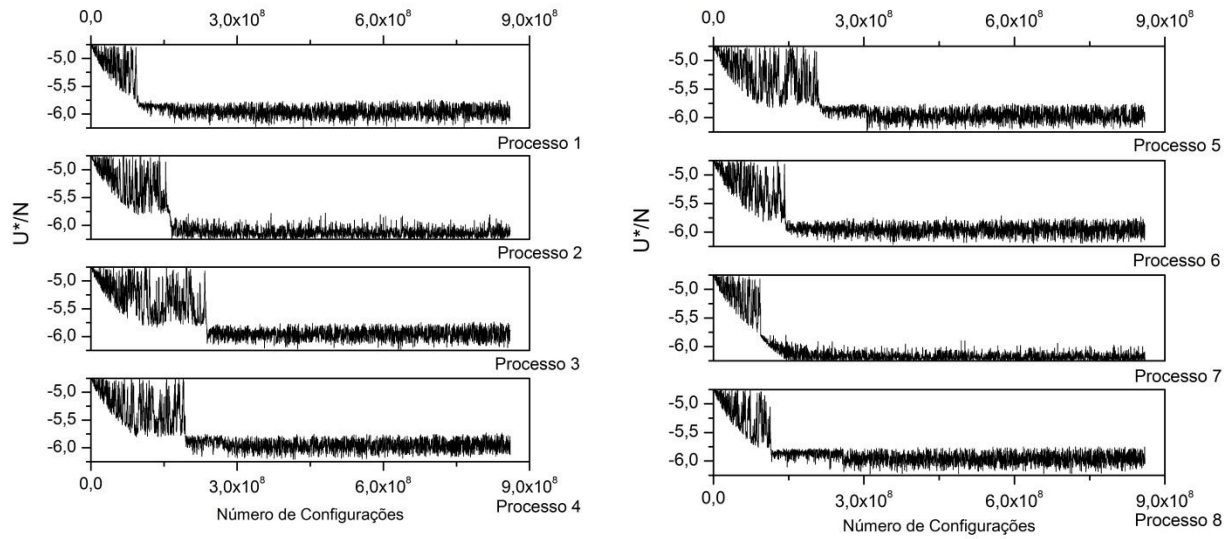


Figura 4.15 – Série temporal da energia de todos os processos da SIM 6.

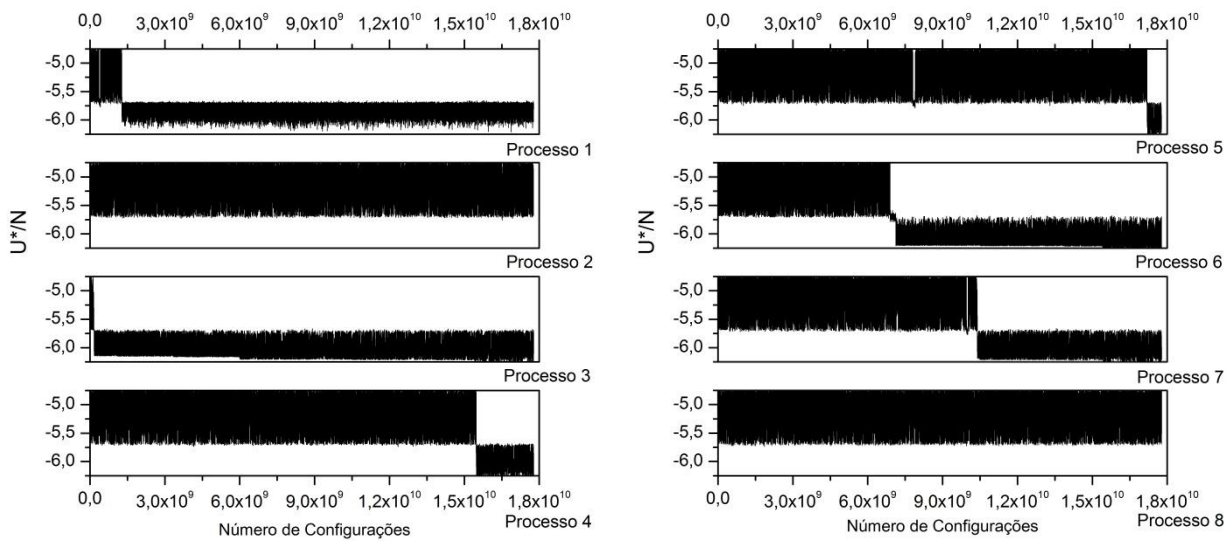


Figura 4.16 – Série temporal da energia de todos os processos da SIM 7.

Devido a esse comportamento, os histogramas obtidos, que são apresentados na Figura 4.17, são significativamente diferentes um do outro e apenas no último caso pode-se dizer que a amostragem foi relativamente uniforme, já que o método não fica restrito a amostragem de macroestados de energia mais baixos.

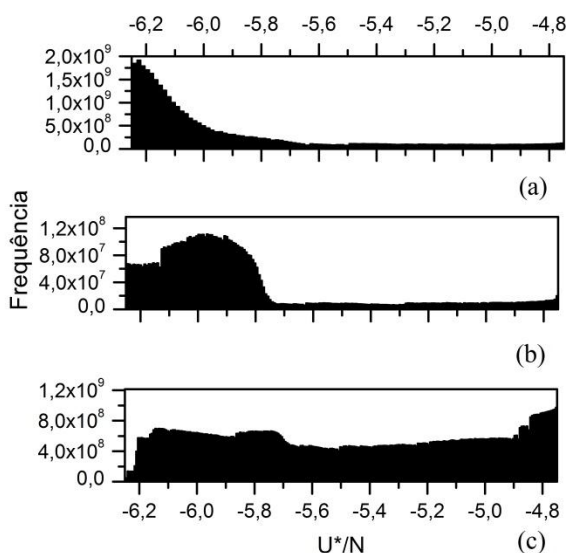


Figura 4.17 – Histogramas obtidos nas SIM: (a) 5, (b) 6 e (c) 7.

O valor da energia por partícula correspondente à transição de fases também não foi o mesmo para todas as simulações. A transição pode ser observada em  $U^*/N \cong -5,65$ ,  $-5,75$  e  $-5,70$ , nas SIM 5, 6 e 7, respectivamente. Isso pode ser confirmado na Figura 4.18, onde é apresentado o gráfico do logaritmo da densidade de estados estimado para esses sistemas. Nessa figura, pode-se notar nitidamente a alteração nas curvas para as SIM 6 e 7. Para SIM 5 essa alteração é bem mais sutil.

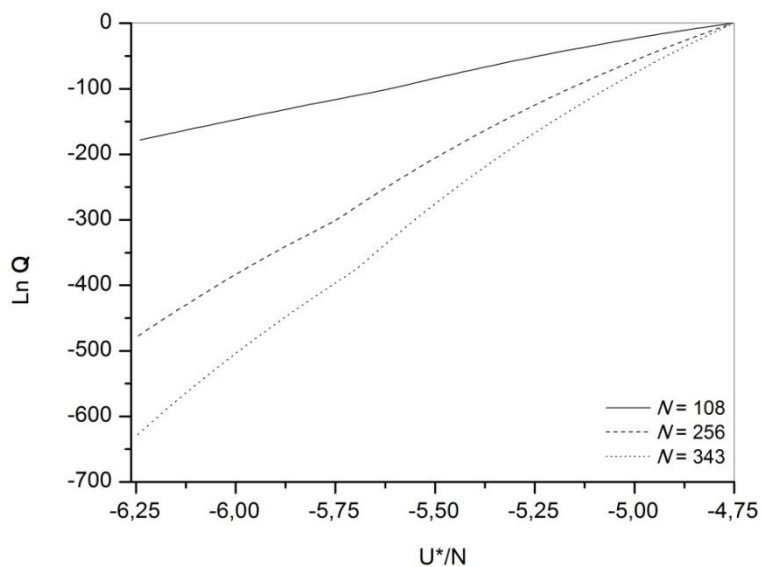


Figura 4.18 – Logaritmo da densidade de estados estimado nas SIM 5, 6 e 7.

Nos gráficos das propriedades médias, apresentados na Figura 4.19, observa-se que a transição de fases ocorreu para valores de  $\beta$  iguais a 1,18, 1,38 e 1,33 para os sistemas com 108, 256 e 343 partículas, respectivamente, sendo que a pressão reduzida correspondente a cada um desses valores é de 2,93, 2,51 e 2,60, respectivamente. Apesar dessa diferença de valores, em todos os casos,  $\beta P^*$  foi igual a 3,47 para as temperaturas de transição.

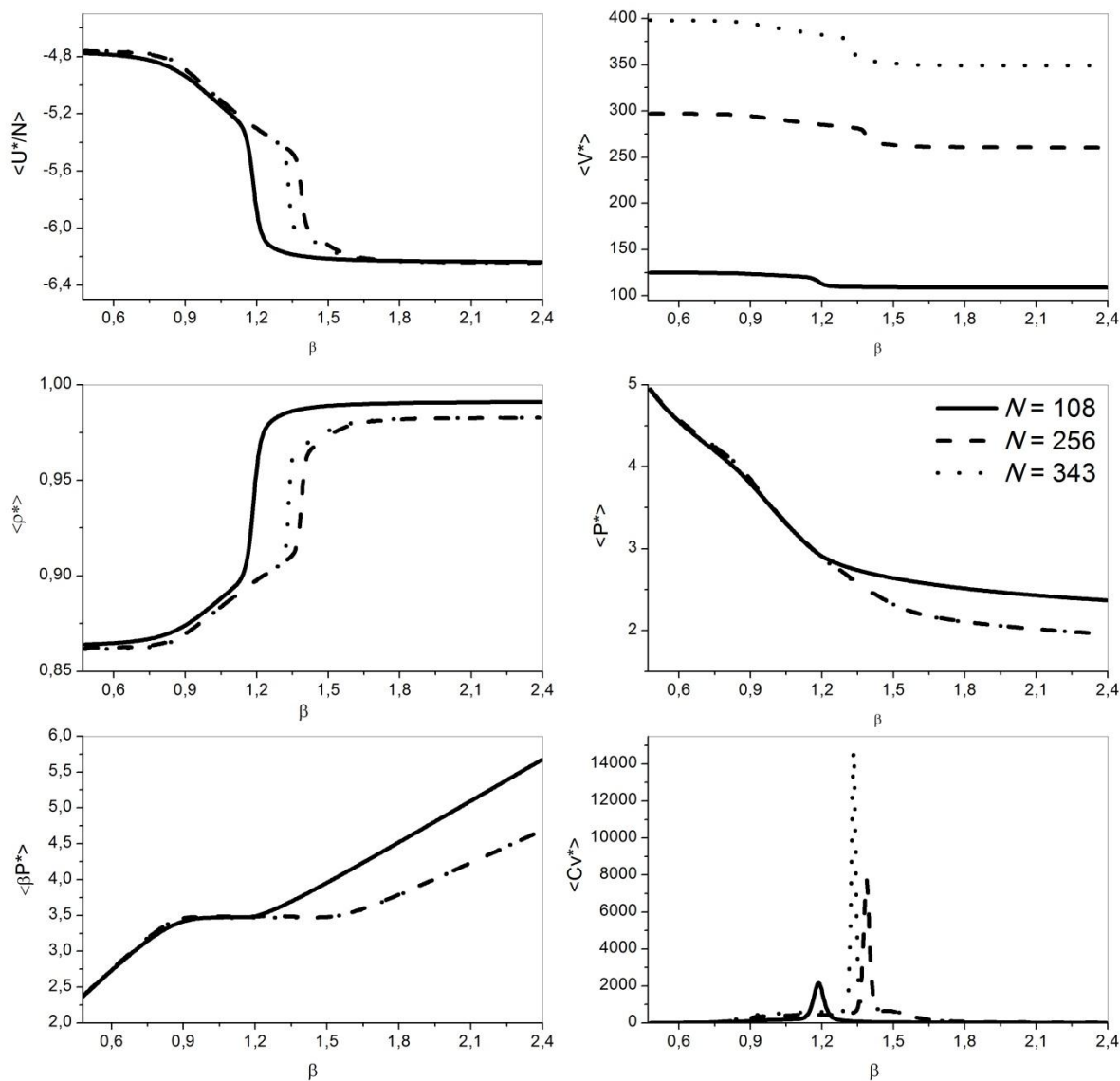


Figura 4.19 – Média das propriedades termodinâmicas calculadas pela Eq. (4.10), utilizando a densidade de estados estimada nas SIM 5, 6 e 7.

Além disso, nota-se que para as SIM 6 e 7 os valores de  $\langle \beta P^* \rangle$  coincidem em praticamente todo o intervalo de temperatura calculado. No entanto, somente os valores de uma pequena faixa do intervalo total de temperaturas considerado são próximos a 3,47. Esse fato



confirma, mais uma vez, que um sistema com 108 partículas é pequeno demais para obter resultados conclusivos de uma fase sólida para esse sistema.

Na Figura 4.20 são apresentadas as “fotografias” da fase sólida obtidas nas três simulações conduzidas. Nessas três figuras, observa-se que, a estrutura da fase sólida obtida é FCC quando comparada com ilustrações dessa estrutura cristalina, encontrada na literatura. Isso fica ainda mais evidente para a SIM 7, devido ao tamanho do sistema.

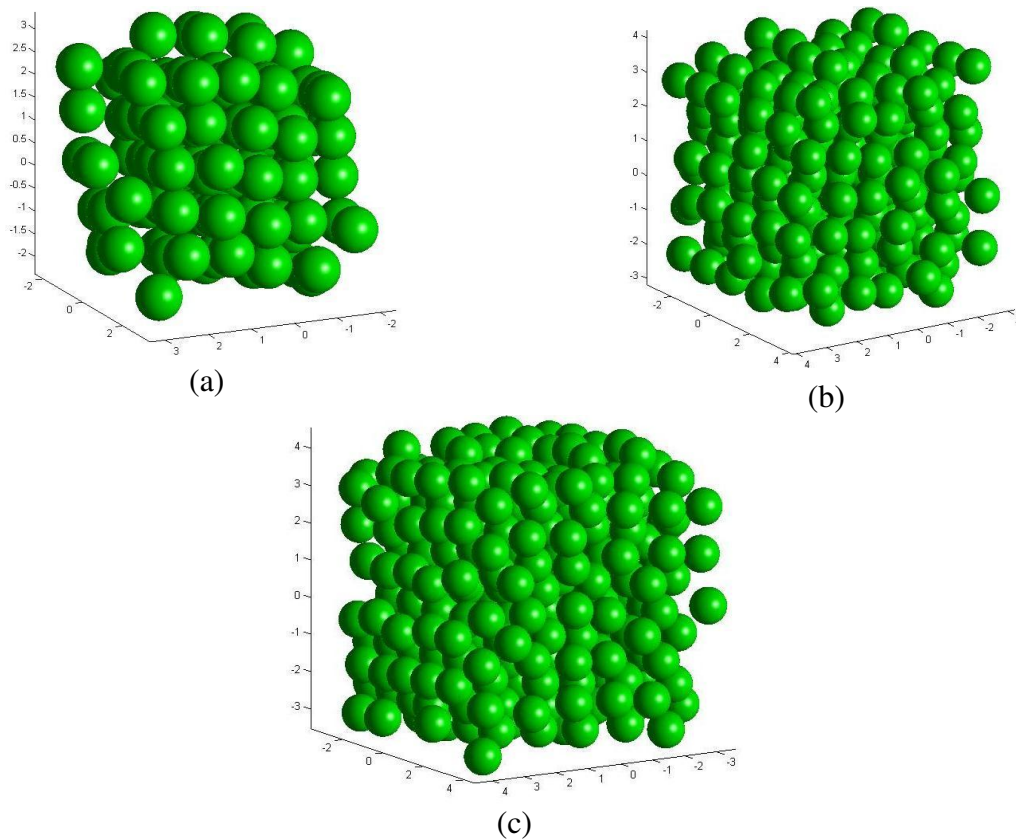


Figura 4.20 – “Fotografia” da fase sólida obtidas nas: (a) SIM 5, ( $U^* / N = -5,97$ ), (b) SIM 6 ( $U^* / N = -5,90$ ) (c) SIM 7 ( $U^* / N = -5,86$ ).

## 4.2.2 Simulações da Fase Sólida

### 4.2.2.1 Simulações 8, 9 e 10

A fim de se obter informações mais detalhadas sobre a fase sólida do sistema de Lennard-Jones e do comportamento da amostragem do método NBS(U|V|N) nessa região, algumas simulações no intervalo de energia que compreende tal fase foram realizadas. Nessas simulações,  $\beta P^*$  foi mantido em 3,47 e o intervalo de energia considerado era contido no intervalo:  $[-6,75; -5,90]$ . O limite inferior foi especificado ligeiramente abaixo daquele utilizado nas simulações do ESL justamente para avaliar se a amostragem da fase sólida obtida nas simulações se repete quando se restringe a amostragem somente à fase sólida. Nessas simulações, a densidade de estados foi estimada a partir da estatística obtida de um único processo.

Com base nos resultados obtidos nas simulações de ESL (apresentados na Seção 4.2.1) foram conduzidas simulações com 108 (SIM 8), 256 (SIM 9) e 343 (SIM 10) partículas na caixa de simulação e a faixa de energia foi dividida em 50, 100 e 175 macroestados, respectivamente. Os parâmetros de deslocamentos máximos utilizados foram os mesmos das simulações do ESL, pois alguns testes preliminares mostraram que a taxa de aceitação média continuava em torno de 50%. Esses valores estão apresentados na Tabela 4.2. Em cada simulação foram amostradas  $1,85 \times 10^{10}$ ,  $1,02 \times 10^{10}$  e  $1,06 \times 10^{10}$  configurações, respectivamente.

A média das propriedades termodinâmicas (energia potencial, pressão, volume, densidade,  $\beta P^*$  e capacidade calorífica) foi calculada no intervalo de temperaturas reduzidas de

---

0,892 a 2,09 (o que corresponde a valores de  $\beta$  entre 2,40 e 1,12) utilizando as Eqs. (4.10) e (4.13).

Na Figura 4.21, a evolução temporal da energia e os histogramas para as SIM 8, 9 e 10 são apresentados. A série temporal da energia da simulação com 108 partículas (Figura 4.21a-1) mostra que o método amostrou muito pouco os valores de energia abaixo de -6,10, enquanto que para os sistemas maiores essa deficiência na amostragem não acontece. Isso se deve, provavelmente, a uma transição de fases artificial provocada pelo efeito do tamanho da caixa. Na simulação com 256 partículas (Figura 4.21b-1), o método mostra que aparentemente existe uma alteração de fase bem definida para  $U^*/N$  em torno de -6,35. Já, na simulação com 343 partículas (Figura 4.21c-1), o método não apontou que existe tal transição.

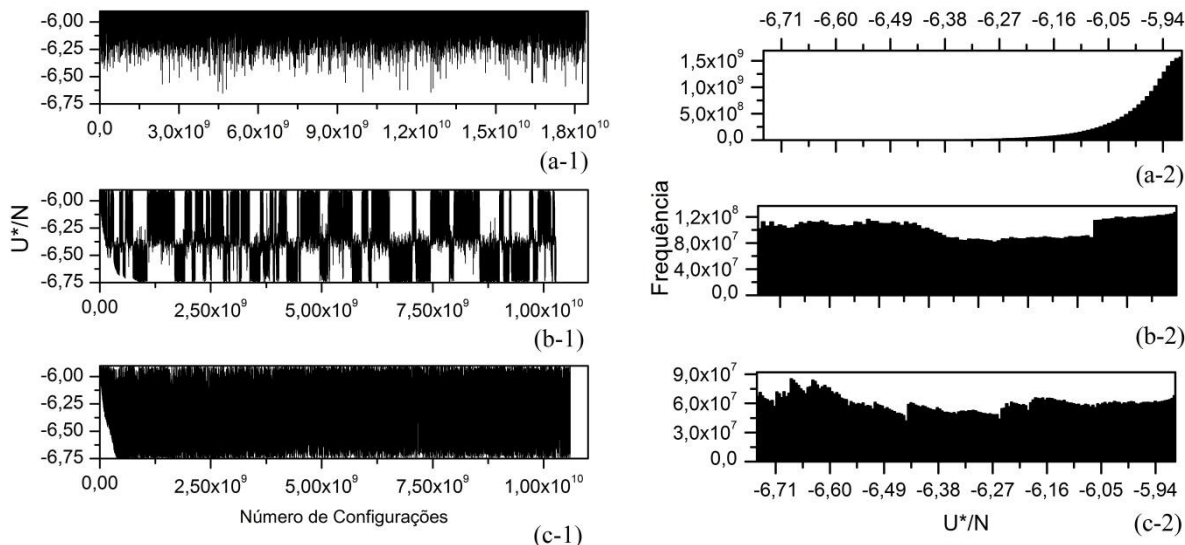


Figura 4.21 – Evolução temporal e histograma das SIM (a) 8, (b) 9 e (c) 10.

Os histogramas apresentados nas Figuras 4.21a-2, 4.21b-2 e 4.21c-2 mostram que a amostragem nas SIM 9 e 10 foi, de fato, multicanônica – já que os histogramas são praticamente uniformes. No caso da SIM 8, a amostragem tendeu para os macroestados de energia mais altos.

Muguruma *et al.* (2007) utilizaram o método NBS( $U|\emptyset|V,N$ ) para estudar o equilíbrio sólido-líquido do Argônio. Os autores realizaram simulações com 256 partículas na caixa de simulação e observaram uma transição sólido-sólido. Os autores sugeriram que essa transição poderia ser entre as estruturas FCC (maior energia) e HCP (menor energia). Apesar disso, os resultados da SIM 10 mostraram que tal transição, de fato, não existe e ocorre devido a efeitos de tamanho do sistema.

Na Figura 4.22 é apresentado o logaritmo da densidade de estados das SIM 8, 9 e 10, onde se pode notar que nenhuma alteração na curvatura dos gráficos é observada. Isso sugere, mais uma vez, que nenhuma transição entre fases sólidas ocorre para esse sistema.

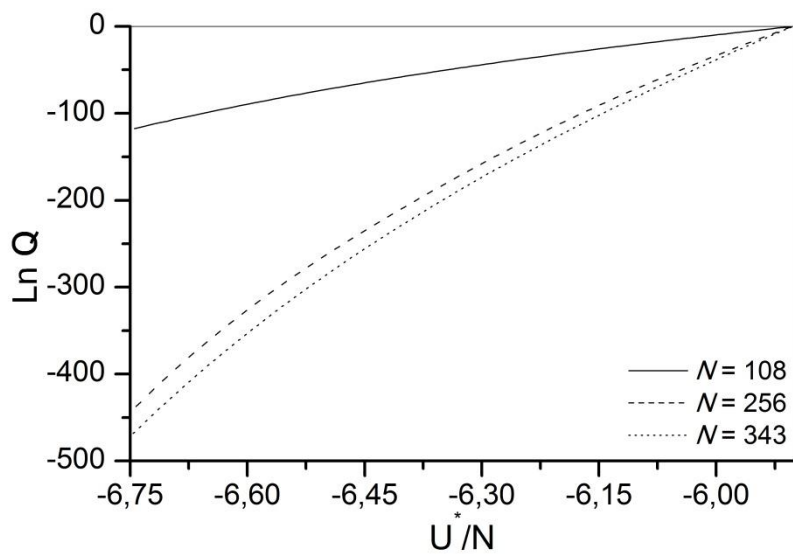


Figura 4.22 – Logaritmo das densidade de estados estimadas nas SIM 8, 9 e 10.

Na Figura 4.23, observa-se que a amostragem influencia diretamente o cálculo das propriedades médias. De todas as propriedades calculadas, apenas  $\langle P^* \rangle$  e  $\langle \beta P^* \rangle$  variaram pouco com o número de partículas. A curva de  $\langle \beta P^* \rangle$  para a SIM 8 não ficou como esperado, confirmando que um sistema com 108 partículas de fato não é suficiente para representar tal sistema, provavelmente devido à infração da convenção de mínima imagem. Já para as SIM 9 e 10, o comportamento do gráfico melhorou gradativamente e a simulação do sistema com 343 partículas obedeceu à restrição de que  $\beta P^* = 3,47$  para toda a faixa de temperatura estudada.

Apesar da evolução temporal da simulação com 256 partículas (Figura 4.21a-1) apontar que existe uma transição de fases para tal sistema, os valores das outras grandezas indicam que isso não acontece, pois não existe nenhuma alteração na curva do logaritmo da

densidade de estados, ou pico no gráfico da  $C_V$ , apresentados nas Figuras 4.22 e 4.23. Além disso, da Figura 4.24 – onde são apresentadas as “fotografias” obtidas na SIM 9, em  $U^*/N = -6,12$  e  $U^*/N = -6,50$  – não se observa uma diferença significativa entre as duas estruturas.

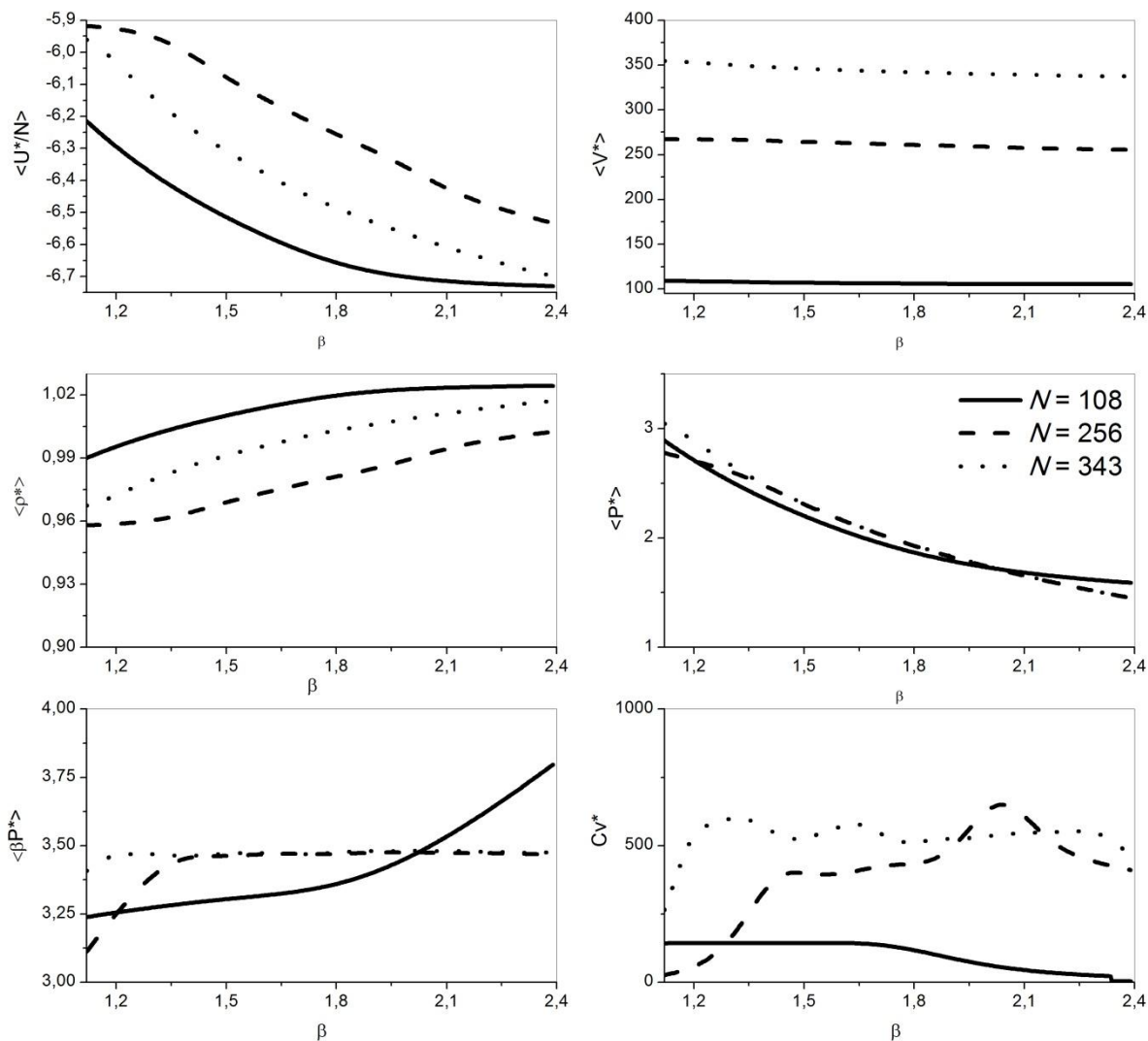


Figura 4.23 – Média das propriedades termodinâmicas calculadas pela Eq. (4.10), utilizando a densidade de estados estimada nas SIM 9, 10 e 11.

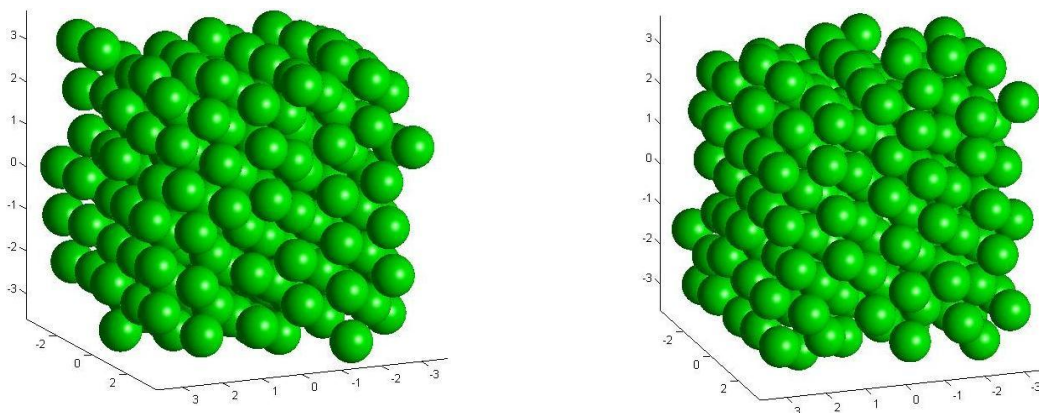


Figura 4.24 – “Fotografia” da estrutura da fase sólida obtida na SIM 9 em (a)  $U^*/N = -6,12$  e (b)  $U^*/N = -6,50$ .

### 4.3 Conclusões

Nesse Capítulo, o primeiro método desenvolvido neste trabalho foi apresentado e implementado com o fim de tentar reproduzir os resultados obtidos no artigo de Muguruma e Okamoto (2008), na simulação do ESL do sistema de Lennard-Jones. Os resultados preliminares de algumas simulações executadas mostraram que tal método, quando empregado para um sistema com 108 partículas, apresenta diversas limitações que levam a resultados questionáveis: a desobediência da convenção de mínima imagem e o erro no cálculo das correções de longa distância. Isso não ocorreu nos resultados apresentados por Muguruma e Okamoto (2008), já que, em seu trabalho, os autores consideram  $r_c = L/2$ .

Para corrigir esses problemas, novas simulações utilizando o potencial de Lennard-Jones truncado e deslocado em  $r_c = 2,5\sigma$  – que elimina o cálculo das correções de longa distância – foram realizadas e o efeito do número de partículas dentro da caixa de simulação no ESL foi avaliado. Os resultados obtidos mostraram que existe uma influência significativa do tamanho do sistema no comportamento do método NBS(U|V|N): com 108 e 256 partículas, o método fica “preso” nos níveis de energia inferiores, prejudicando a amostragem estatística dos macroestados de energia. Com 343 partículas, o método não apresenta esse comportamento. No entanto, o tempo de simulação aumentou significativamente.

As simulações na faixa de energia que compreende somente a fase sólida também mostraram que o número de partículas influencia significativamente os resultados. Com 108 partículas, o método não amostra significativamente os macroestados de energia mais baixos – o que não acontece para os sistemas com 256 e 343 partículas. No entanto, a simulação com 256 partículas apresentou um aparente equilíbrio sólido-sólido que não foi detectado na simulação com 343 partículas.

Os resultados mostrados até esse ponto confirmam que esse método requer melhorias. O tempo de simulação para um sistema de partículas esféricas foi longo (mesmo para 108 partículas). Espera-se que esse tempo seja ainda maior caso as substâncias envolvidas sejam complexas (e.g. hidrocarbonetos, ácidos graxos etc.). Como mencionado acima, isso é uma consequência direta da má amostragem dos macroestados de energia e também da influência do número de partículas a caixa de simulação. Tais deficiências, talvez possam ser resolvidas

---



procurando novas abordagens multicanônicas para realizar a amostragem estatística dos macroestados de energia.

## CAPÍTULO 5

### MÉTODO MULTIFORMA-NBS(U|V|N)

Uma TSL envolve a transformação de uma fase desorganizada – a fase líquida – em outra com estrutura bem definida – a fase sólida. Os problemas apresentados no capítulo anterior podem ser decorrentes de uma característica bastante específica do método NBS(U|V|N): os movimentos de alteração de volume são realizados mantendo-se a caixa de simulação em um formato cúbico. Isso pode influenciar a simulação do ESL, pois a simetria cúbica predetermina a estrutura do sistema (WITTICH; DEITERS, 2010). Em outras palavras, em um sistema representado por uma caixa cúbica podem existir tensões aplicadas sobre ele que, na verdade, são artificiais. Isso não é um problema para sistemas com um número grande de partículas, mas esse efeito aparece quando se trabalha com sistemas pequenos com condições de contorno periódicas.

Por esse motivo, procurou-se adaptar o método NBS(U|V|N) de modo que a simetria da caixa de simulação pudesse se adequar à geometria do sistema, e não o contrário. Parrinello e Rahman (1980, 1981) propuseram um método em que as médias eram calculadas em um ensemble isotérmico-isotensão, ou seja, com  $T$  e as tensões ( $\tau$ ) constantes. Esse trabalho foi o primeiro estudo sistemático em que se confirmou que um sistema representado por uma caixa cúbica poderia limitar a aplicabilidade da Dinâmica Molecular no estudo de transformações entre formas cristalinas. Tal afirmação também poderia ser válida para um MMC.

Neste trabalho, propõe-se um novo método que será denominado Multiforma-NBS( $U|V|N$ ), ou M-NBS( $U|V|N$ ), cuja principal característica é não restringir o formato da caixa de simulação na forma cúbica. Essa abordagem já foi utilizada por Okabe *et al.*(2001) para estudar o ESL do sistema Lennard-Jones com o MMC Troca de Réplicas, porém os autores não apresentaram uma discussão a respeito da influência do formato da caixa em suas simulações.

Por isso, nesta seção serão discutidos detalhadamente todos os aspectos técnicos sobre a implementação desse método e sua conexão com a termodinâmica estatística. Para ilustrar sua aplicação e comparar os resultados com os do método NBS( $U|V|N$ ), 6 estudos nas mesmas condições que as SIM 6-11 foram realizadas.

## 5.1 Representação do Sistema de Partículas e a Redução de *Lattice*

Em Física, existem duas formas de se definir como a matéria se distribui no espaço: de forma contínua (*continuum*) ou discreta (*lattice*). Quando se estudam fases sólidas é comum considerar que as partículas se distribuam na forma de *lattice*.

Em Matemática, um *lattice* em  $\mathbb{R}^n$  é um grupo de pontos, arranjados de tal forma que a vizinhança de todos os pontos é idêntica. A Figura 5.1 ilustra um *lattice* em  $\mathbb{R}^2$ , ou seja, para um sistema que possui duas dimensões. Nessa figura, os vetores  $\mathbf{X}_1$  e  $\mathbf{X}_2$  são os vetores base do *lattice* ali representado. É importante salientar que essa base é idêntica mesmo se transladada para qualquer ponto da figura. Essa propriedade do sistema é denominada simetria translacional. Um

sistema possui simetria translacional na direção  $i$  se a distribuição de pontos nessa direção se repetir até o infinito.

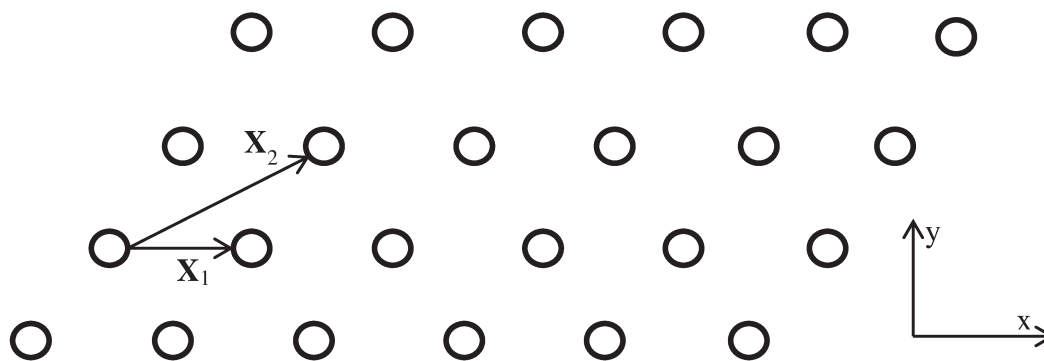


Figura 5.1 – Representação de um *lattice* em duas dimensões.

Um *lattice* também pode ser visto como a repetição regular de uma base primitiva (uma célula unitária que contém o menor número de pontos que representa a distribuição desse *lattice* no espaço). Matematicamente, isso significa que um *lattice* infinito pode ser gerado a partir de combinações lineares entre seus vetores base e números inteiros. Levando isso em consideração, a caixa de simulação – e as partículas dentro dela – que se usa em uma simulação molecular, pode ser tratada dessa forma.

Considerando uma caixa de simulação representada por um paralelepípedo, esta pode ser definida por três vetores ( $\mathbf{h}_x$ ,  $\mathbf{h}_y$ ,  $\mathbf{h}_z$ ), que por sua vez podem ser arranjados na forma de uma matriz:

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} h_{xx} & h_{xy} & h_{xz} \\ h_{yx} & h_{yy} & h_{yz} \\ h_{zx} & h_{zy} & h_{zz} \end{bmatrix} \quad (5.1)$$

em que  $\mathbf{h}_x = (h_{xx}, h_{yx}, h_{zx})$ ,  $\mathbf{h}_y = (h_{xy}, h_{yy}, h_{zy})$ ,  $\mathbf{h}_z = (h_{xz}, h_{yz}, h_{zz})$  são os vetores que definem cada aresta da caixa, cujo comprimento é igual ao módulo do vetor que a representa. A matriz  $\mathbf{H}$  é a base vetorial do *lattice* representado nesse sistema e é ilustrada na Figura 5.2. Por sua vez, o volume pode ser calculado pela expressão (PARRINELLO; RAHMAN, 1981):

$$V = \det(\mathbf{H}) \quad (5.2)$$

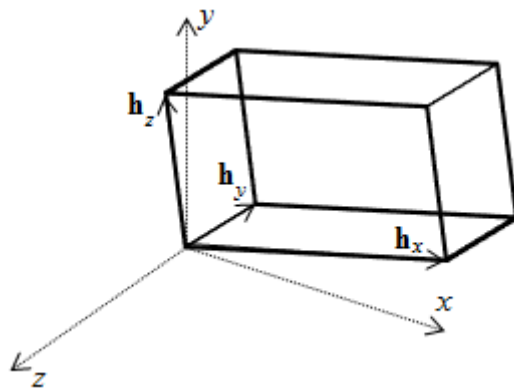


Figura 5.2 – Caixa de simulação em termos da matriz  $\mathbf{H}$ .

Quando se trabalha com uma caixa de simulação cúbica, o lado da caixa é simplesmente definido como  $L$ . Uma caixa como essa pode ser representada na forma matricial pela equação:

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} L & 0 & 0 \\ 0 & L & 0 \\ 0 & 0 & L \end{bmatrix} \quad (5.3)$$


---

em que cada vetor possui módulo  $L$ . Seu volume é dado por  $L^3$ . No método NBS(U|V|N), os movimentos de alteração de volume são realizados modificando-se simultaneamente os valores de  $L$  presentes nessa matriz.

Nosé e Klein (1983), que estudaram detalhadamente o método de Parrinello e Rahman (1981), afirmam que para evitar rotações da caixa de simulação, a matriz  $\mathbf{H}$  deve ser simétrica. Por esse motivo, apenas seis dos nove componentes de  $\mathbf{H}$  são independentes. No entanto, neste trabalho a matriz será escrita de forma diferente. Por questões de geometria,  $\mathbf{H}$  será representada por uma matriz triangular superior, de acordo com a equação:

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} h_{xx} & h_{xy} & h_{xz} \\ 0 & h_{yy} & h_{yz} \\ 0 & 0 & h_{zz} \end{bmatrix} \quad (5.4)$$

Na Figura 5.3 é ilustrada a caixa de simulação dada pela Eq. (5.4). Como se pode observar, as arestas da caixa se distribuem no espaço da seguinte forma:  $\mathbf{h}_x$  é restrito ao eixo  $x$ ,  $\mathbf{h}_y$  é restrito ao plano  $x$ - $y$  e  $\mathbf{h}_z$  é livre. Essa abordagem é mais simples, continua com seis parâmetros independentes e reduz o tempo de simulação no cálculo da energia, do virial do sistema e do volume, que é expresso pela equação:

$$V = \det(\mathbf{H}) = h_{xx} h_{yy} h_{zz} \quad (5.5)$$


---

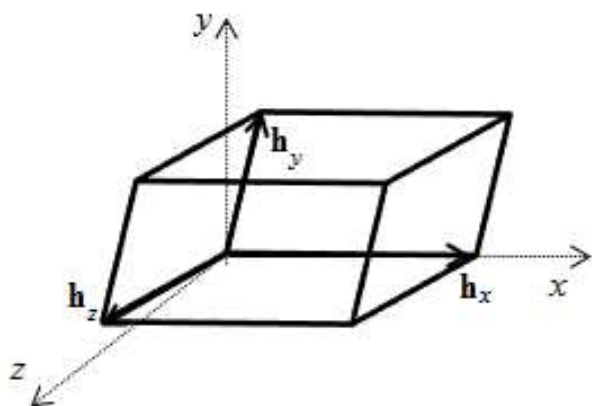


Figura 5.3 – Representação da caixa de simulação, em termos da matriz  $\mathbf{H}$ , utilizada neste trabalho.

A posição de uma partícula pode ser definida em termos da matriz  $\mathbf{H}$ , utilizando-se a relação:

$$\mathbf{r} = \mathbf{h}_x s_x + \mathbf{h}_y s_y + \mathbf{h}_z s_z = \mathbf{H}\mathbf{s} \quad (5.6)$$

em que  $\mathbf{s} = \{s_x, s_y, s_z\}$  é a posição escalonada da partícula, em que cada elemento pode assumir valores entre 0 e 1. Em outras palavras, representa a posição das partículas em um sistema cuja caixa central possui lado igual a 1.

Uma vez estabelecida a representação geométrica do sistema, podem-se definir os movimentos utilizados para amostrar tal sistema com o método M-NBS(U|V|N). Nesse caso, são três as alterações possíveis: deslocamento das partículas, alteração do volume da caixa e alteração do formato da caixa.

---

---

Os movimentos de alteração do formato da caixa sem modificar seu volume são possíveis, porque somente os componentes da diagonal principal de  $\mathbf{H}$  entram no cálculo do volume da caixa. Os componentes fora da diagonal principal de  $\mathbf{H}$  alteram somente o formato dessa caixa.

Apesar de simples, tais modificações precisam ser realizadas com cautela. Segundo Filion *et al.* (2009), e também de acordo com alguns testes preliminares realizados neste trabalho cujos resultados não serão apresentados, quando se trabalha com sistemas pequenos ou se simula uma fase líquida, a caixa pode mudar de forma facilmente e se achatam. Isso pode se tornar um problema, uma vez que a convenção de mínima imagem pode ser violada.

Em outros testes preliminares, cujos resultados também não serão apresentados, notou-se que a caixa de simulação se achatava apenas após sofrer uma grande distorção – o que não acontecia quando se mantinha essa caixa sob o formato de um paralelepípedo reto.

Para corrigir o problema do achatamento da caixa de simulação, pode-se aplicar uma técnica denominada redução de *lattice*, que permite representar uma mesma configuração de partículas, mas com uma caixa de simulação menos distorcida em relação a original. Essa caixa é denominada base reduzida (ou caixa reduzida –  $\mathbf{H}_R$ ).

Define-se defeito ortogonal ( $\delta$ ) de um *lattice* o produto do módulo dos vetores base que compõem esse *lattice*, dividido pelo volume do paralelepípedo definido por esses vetores. Geometricamente, o defeito ortogonal é a medida de quão distorcido está o sistema em questão. Para um *lattice* 3D, o qual se utiliza neste trabalho,  $\delta$  pode ser escrito pela expressão:



$$\delta(\mathbf{H}) = \frac{\prod_{i=1}^3 \|\mathbf{h}_i\|}{\det(\mathbf{H})} \quad (5.7)$$

Se  $\delta$  for igual a um, os vetores base são ortogonais.

O principal objetivo das técnicas de redução de *lattice* é minimizar o defeito ortogonal do sistema que é estudado. Um algoritmo que pode ser utilizado para realizar tal tarefa é o denominado LLL – cuja denominação referencia os nomes de seus criadores: Arjen Lenstra, Hendrik Lenstra e László Lovász. Essa técnica foi desenvolvida para realizar a redução de *lattice* e é muito empregada na fatoração de polinômios com coeficientes racionais em polinômios irredutíveis. Quando se realiza uma redução de *lattice* com esse algoritmo, a resposta é uma base cujos vetores que a representam possuem o menor comprimento possível (LENSTRA *et al.*, 1982).

Uma outra técnica consiste em minimizar a área superficial da caixa de simulação, dada pela equação:

$$\Phi = |\mathbf{h}_x \times \mathbf{h}_y| + |\mathbf{h}_x \times \mathbf{h}_z| + |\mathbf{h}_y \times \mathbf{h}_z| \quad (5.8)$$

Isso pode ser feito utilizando um processo iterativo que substitui um dos vetores  $\mathbf{h}_i$  pela combinação linear desse vetor com os outros vetores que compõem a base do *lattice*. Essa operação é realizada até que o valor mínimo de  $\Phi$  seja encontrado. Gottwald *et al.* (2005) utilizaram esse método em seu estudo sobre predição da estrutura de fases sólidas em processos de solidificação empregando algoritmos genéticos.

Fillion *et al.* (2009) empregaram um MMC Isotensão Convencional (a versão para Monte Carlo do método de Parrinello e Rahman (1980, 1981)) para predizer estruturas das fases

---

sólidas de misturas binárias e ternárias e utilizaram a redução de *lattice* proposta por Gottwald *et al.* (2005). Além disso, os autores adicionaram a condição de que o ângulo entre duas arestas subjacentes não poderia ser menor que  $30^\circ$ , nem maior que  $150^\circ$ .

As duas técnicas apresentadas, apesar de minimizar duas grandezas diferentes (o defeito ortogonal e a área superficial) possuem o mesmo objetivo: encontrar uma caixa menos distorcida que represente outra caixa que, por sua vez, era mais deformada.

Como mencionado acima, a determinação de uma base vetorial reduzida não afeta a posição das partículas, e conseqüentemente as propriedades do sistema que teve sua base alterada, mas somente a maneira como ele é representado. Para que essa condição valha, após o cálculo da matriz  $\mathbf{H}$ , a posição escalonada das partículas precisa ser recalculada de acordo com a equação (MARTONÁK *et al.*, 2003):

$$\mathbf{s}_i^{novo} = \mathbf{H}_R^{-1} \mathbf{H} \mathbf{s}_i^{velho} \quad (5.9)$$

### 5.1.1 A Redução Heurística

Neste trabalho, o cálculo da caixa reduzida não será efetuado com o algoritmo LLL, mas por um novo algoritmo que é baseado na ideia dos autores que o propuseram. A técnica proposta será denominada de Redução Heurística, da qual se obtém uma base reduzida que não possui o menor defeito ortogonal possível, mas o suficiente para prevenir o achatamento da caixa de simulação.

Na Figura 5.4, a Redução Heurística é ilustrada geometricamente para um *lattice* em duas dimensões. Nessa figura, são apresentados os vetores base do mesmo *lattice* da Figura 5.1, após a redução. Pode-se observar que tal *lattice* passou a ser representado pelos vetores  $X_2^*$  e  $X_1$ , que formam uma célula primitiva menos distorcida que a anterior. É importante observar que a projeção de  $R_1^*$  sobre o eixo  $x$  é menor que a projeção de  $R_1$  sobre o mesmo eixo.

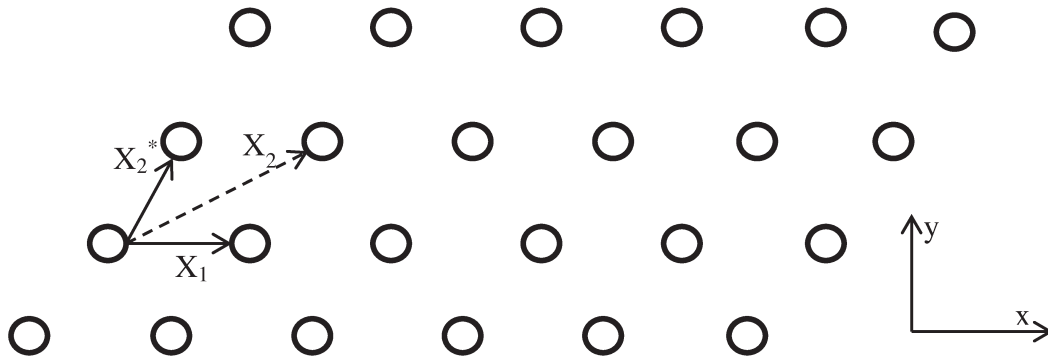


Figura 5.4 – Ilustração de um *lattice* reduzido.

O trabalho de Lenstra *et al.* (1982) foi o primeiro a propor um algoritmo em que dada uma matriz  $\mathbf{B}$  (não-singular), o resultado é uma matriz  $\mathbf{B}^*$  cujas colunas são quase ortogonais. Mais recentemente, Luk e Tracy (2008) propuseram uma técnica baseada no algoritmo LLL em que, dado  $\mathbf{B}$ , o resultado é uma matriz triangular superior quase ortogonal  $\mathbf{B}^*$ . Ambos os algoritmos utilizam o que se denomina de transformação unimodular para realizar essa tarefa. Tal operação se caracteriza por transformar um lattice (na forma não reduzida) nele mesmo (na forma reduzida).

Uma transformação  $\mathbf{x}' = \mathbf{x}\mathbf{A}$  é unimodular se  $\mathbf{A}$  é uma matriz tal que (WEISSTEIN, 1999):

$$\det(\mathbf{A}) = \pm 1 \quad (5.10)$$

O método proposto neste trabalho se baseia nessa operação. Assim, para calcular uma caixa de simulação menos distorcida ( $\mathbf{H}_R = \{\mathbf{h}_x^*, \mathbf{h}_y^*, \mathbf{h}_z^*\}$ ) que a caixa que a originou (expressa pela Eq. (5.4)), basta realizar a seguinte operação:

$$\mathbf{H}_R = \mathbf{H}\mathbf{\Lambda} \quad (5.11)$$

em que  $\mathbf{\Lambda}$  é uma matriz triangular superior unimodular, ou seja:

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{bmatrix} 1 & \lambda_1 & \lambda_3 \\ 0 & 1 & \lambda_2 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (5.12)$$

Com essa operação, a matriz  $\mathbf{H}_R$  é dada por:

$$\mathbf{H}_R = \begin{bmatrix} h_{xx} & h_{xy}^* & h_{xz}^* \\ 0 & h_{yy} & h_{yz}^* \\ 0 & 0 & h_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h_{xx} & h_{xy} + h_{xx}\lambda_1 & h_{xz} + h_{xy}\lambda_2 + h_{xx}\lambda_3 \\ 0 & h_{yy} & h_{yz} + h_{yy}\lambda_2 \\ 0 & 0 & h_{zz} \end{bmatrix} \quad (5.13)$$

Os componentes de  $\mathbf{\Lambda}$  precisam ser obtidos com o objetivo de satisfazer a condição:

$$|h_{ij,R}| \leq 0,5h_{ii,R} \Leftrightarrow -0,5h_{ii,R} \leq h_{ij,R} \leq 0,5h_{ii,R} \quad (5.14)$$

que está de acordo com a Figura 5.4, em que a componente  $x$  do vetor reduzido é menor do que a metade da mesma componente do vetor original.

Para satisfazer a condição dada pela Eq. (5.14), pode-se utilizar o mesmo conceito das condições de contorno periódicas (Seção 3.3.1.2), ou seja, garantir que os valores de cada

componente  $h_{ij}$  seja o seu valor, subtraído de um múltiplo de  $h_{ii}$ . Para isso, os valores dos componentes a matriz  $\Lambda$  serão a informação de quantas vezes  $h_{ij}$  é maior que  $h_{ii}$ , ou seja, a função que encontra o inteiro mais próximo entre esses dois valores:

$$\lambda_1 = - \left\lceil \frac{h_{12}}{h_{11}} \right\rceil \quad (5.15)$$

$$\lambda_2 = - \left\lceil \frac{h_{23}}{h_{22}} \right\rceil \quad (5.16)$$

$$\lambda_3 = - \left\lceil \frac{h_{13}}{h_{11}} \right\rceil \quad (5.17)$$

o sinal negativo indica a referida subtração.

Como mencionado acima, ao se realizar essa operação, a posição das partículas não deve ser afetada, assim  $\mathbf{r}_i^{novo} = \mathbf{r}_i^{velho}$ . Uma vez determinados os componentes da nova caixa, as posições escalonadas das partículas devem ser recalculadas com a Eq. (5.9).

### 5.1.2 Convenção de Mínima Imagem

Os resultados de uma simulação com o método M-NBS(U|V|N) dependem da validade da convenção de mínima imagem. Quando se trabalha com uma caixa cúbica, essa convenção é obedecida se a altura da caixa (isto é: a distância entre os planos paralelos da caixa) for, no mínimo, o dobro do raio de corte empregado no truncamento do potencial.

Quando a caixa não é cúbica, a mesma regra se aplica. O que muda é que a distância entre os planos paralelos não é simplesmente  $L$ , mas a componente normal (aos planos) do vetor que liga esses planos. Na Figura 5.5, uma representação geométrica dessa projeção é apresentada.

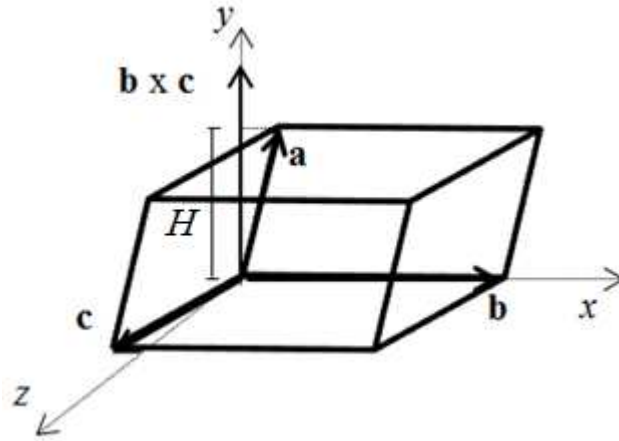


Figura 5.5 – Representação geométrica do cálculo da altura da caixa de simulação.

Nessa figura, observa-se que a distância  $h$  entre os planos paralelos formados por  $\mathbf{c}$  e  $\mathbf{b}$  é a componente de  $\mathbf{a}$  normal a esse plano. Essa componente pode ser calculada, determinando-se a projeção de  $\mathbf{a}$  sobre o vetor que representa a área desse plano:  $\mathbf{b} \times \mathbf{c}$ :

$$H = |\text{proj}_{\mathbf{b} \times \mathbf{c}} \mathbf{a}| = \frac{\langle \mathbf{a}; \mathbf{b} \times \mathbf{c} \rangle}{\langle \mathbf{b} \times \mathbf{c}; \mathbf{b} \times \mathbf{c} \rangle} \mathbf{b} \times \mathbf{c} \quad (5.18)$$

em que a função  $\text{proj}_{\mathbf{j}} \mathbf{i}$  é a projeção do vetor  $\mathbf{i}$  sobre o vetor  $\mathbf{j}$  e o símbolo  $\langle \mathbf{i}; \mathbf{j} \rangle$  indica a operação produto interno dos vetores  $\mathbf{i}$  e  $\mathbf{j}$ . Desse modo, a distância entre os três planos paralelos ( $H_x$ ,  $H_y$ ,  $H_z$ ) da caixa de simulação, dada pela Eq. (5.13), pode ser calculada utilizando-se as equações:

$$\begin{aligned}
 H_x &= \left| \text{proj}_{\mathbf{h}_y \times \mathbf{h}_z} \mathbf{h}_x \right| = \frac{\langle \mathbf{h}_x; \mathbf{h}_y \times \mathbf{h}_z \rangle}{\langle \mathbf{h}_y \times \mathbf{h}_z; \mathbf{h}_y \times \mathbf{h}_z \rangle} \mathbf{h}_y \times \mathbf{h}_z \\
 &= \frac{V}{\sqrt{(h_{yy}h_{zz})^2 + (h_{xy}h_{zz})^2 + (h_{xy}h_{xz} - h_{yy}h_{xz})^2}}
 \end{aligned} \tag{5.19}$$

$$H_y = \left| \text{proj}_{\mathbf{h}_x \times \mathbf{h}_z} \mathbf{h}_y \right| = \frac{\langle \mathbf{h}_y; \mathbf{h}_x \times \mathbf{h}_z \rangle}{\langle \mathbf{h}_x \times \mathbf{h}_z; \mathbf{h}_x \times \mathbf{h}_z \rangle} \mathbf{h}_x \times \mathbf{h}_z = \frac{V}{h_{xx} \sqrt{h_{zz}^2 + h_{yz}^2}} \tag{5.20}$$

$$H_z = \left| \text{proj}_{\mathbf{h}_x \times \mathbf{h}_y} \mathbf{h}_z \right| = \frac{\langle \mathbf{h}_z; \mathbf{h}_x \times \mathbf{h}_y \rangle}{\langle \mathbf{h}_x \times \mathbf{h}_y; \mathbf{h}_x \times \mathbf{h}_y \rangle} \mathbf{h}_x \times \mathbf{h}_y = h_{zz} \tag{5.21}$$

## 5.2 Detalhes do Método

Analogamente ao método NBS( $U|V|N$ ), o ensemble estatístico no qual a amostragem é realizada é definido pelos conjuntos  $\bar{\mathbf{M}} = \{N\}$ ,  $\mathbf{f}_a = \{\beta\}$  e  $\mathbf{f}_b = \{\beta P\}$ . Consequentemente, as variáveis que flutuam são  $\tilde{\mathbf{M}}_a = \{U\}$  e  $\tilde{\mathbf{M}}_b = \{V\}$  e a probabilidade de se observar uma configuração  $\xi$  é dada por:

$$p(\xi \in I | \tilde{\mathbf{M}}_{b,\xi}) = \frac{W_I(U_\xi) V_\xi^N e^{-\beta P V_\xi}}{\sum_{\xi} W_I(U_\xi) V_\xi^N e^{-\beta P V_\xi}} \tag{5.22}$$

que é exatamente igual à Eq. (4.2), já que as variáveis amostradas são as mesmas. O que muda é a forma com a qual se amostram as variáveis flutuantes.

Todas as informações necessárias para uma simulação com esse método são as mesmas que as do método NBS( $U|V|N$ ). A sua aplicação também se inicia especificando-se o

---

valor de  $\beta P$  para o qual a simulação será conduzida e o número de partículas que estarão presentes na caixa de simulação. A configuração inicial das partículas pode ser aleatória ou em forma de um *lattice* (FCC, BCC etc.) e a caixa de simulação pode ser cúbica ou apresentar alguma deformação, desde que esta configuração tenha sentido físico. A faixa de energia que será amostrada durante a simulação também precisa ser previamente especificada e dividida em um número definido de macroestados. Todos esses parâmetros podem ser determinados conforme foi descrito na Seção 4.1.

Os movimentos para amostrar um sistema em um MMC Multiforma são deslocamentos nas posições das partículas, modificações no formato e alterações no volume da caixa de simulação. Esses dois últimos são realizados modificando-se os valores dos componentes de  $\mathbf{H}_r$  que estão acima e aqueles que estão na própria diagonal principal da matriz, respectivamente. A Figura 5.6 ilustra, em duas dimensões, como esses passos são realizados.

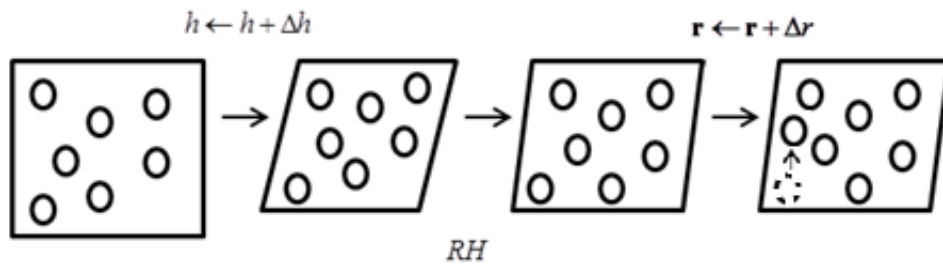


Figura 5.6- Esquema de uma simulação M-NBS( $U|V|N$ ) em duas dimensões.



Os movimentos de deslocamento de uma partícula são efetuados escolhendo-se aleatoriamente uma partícula na caixa de simulação e realizando a seguinte operação:

$$\mathbf{r}^{*novo} = \mathbf{r}^{*velho} + \Delta\mathbf{r} \quad (5.23)$$

em que, analogamente ao método anterior:

$$\Delta\mathbf{r} = (\mathbf{0}, \mathbf{5} - \mathbf{rand}) \Delta r_{\max}^* \quad (5.24)$$

e

$$\Delta r_{\max}^* = \Delta V_V^* V.$$

No entanto, nesse método o sistema de partículas é apresentado pelas posições escalonadas  $\mathbf{s}$ , ao invés de suas posições reais. Por isso, tal movimento precisa ser efetuado em termos de  $\mathbf{s}$ . Para isso, a Eq. (5.23) precisa ser reescrita da seguinte forma:

$$\Delta\mathbf{r} = \mathbf{r}^{*novo} - \mathbf{r}^{*velho} = \underline{\mathbf{H}}_R (\mathbf{s}^{*novo} - \mathbf{s}^{*velho}) \quad (5.25)$$

Isolando o termo  $\mathbf{s}^{*novo}$  da Eq. (5.25), obtém-se:

$$\mathbf{s}^{*novo} = \mathbf{s}^{*velho} + \underline{\mathbf{H}}_R^{-1} \Delta\mathbf{r} \quad (5.26)$$

O cálculo da distância quadrática entre duas partículas – comumente utilizada nos cálculos de energia e virial – pode ser dada pela equação:

$$r_{ij}^2 = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 = \underline{\mathbf{H}}_R \mathbf{s}_i - \underline{\mathbf{H}}_R \mathbf{s}_j = (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j)^T \underline{\mathbf{H}}_R^T \underline{\mathbf{H}}_R (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j) \quad (5.27)$$

As condições de contorno periódicas podem ser aplicadas diretamente para as posições reduzidas.

---

Os movimentos que alteram os valores dos componentes de  $\mathbf{H}_R$  são divididos em duas classes: aqueles que alteram a diagonal principal (o volume da caixa) e aqueles que alteram os componentes fora da diagonal principal (o formato da caixa).

Se o termo escolhido pertencer a diagonal principal de  $\mathbf{H}_R$ , o movimento é análogo ao efetuado no método NBS(U|V|N): são realizadas modificações em termos do logaritmo natural de  $h_{ii}$ , pois uma alteração em  $\ln h$  altera diretamente o volume, em termos de  $\ln V$ . Matematicamente, essa alteração é realizada de acordo com a expressão:

$$\ln h_{ii}^{novo} = \ln h_{ii}^{velho} + (\mathbf{0,5 - rand}) \Delta \ln h_{ii,max} \quad (5.28)$$

em que  $\Delta \ln h_{ii,max}$  é o deslocamento máximo permitido em  $\ln h_{ii}$ . Nesse caso, o logaritmo do volume do sistema pode variar entre  $-\Delta \ln h_{ii,max}$  e  $\Delta \ln h_{ii,max}$ . Essas modificações podem conduzir a caixa de simulação para uma forma não reduzida. Para evitar que isso aconteça, toda vez que se propõe uma alteração em um termo  $h_{ii}$ , todos os termos  $h_{ij}$  (os termos restantes da linha  $i$  da matriz) são modificados de acordo com a equação:

$$h_{ij}^{novo} = h_{ij}^{velho} \frac{h_{ii}^{novo}}{h_{ii}^{velho}} \quad (5.29)$$

Isso garante que, além da caixa permanecer reduzida, o balanço detalhado seja satisfeito.

Se o termo escolhido estiver fora da diagonal principal de  $\mathbf{H}_R$ , modifica-se diretamente o valor do referido  $h_{ij}$ , de acordo com a equação:

$$h_{ij}^{novo} = h_{ij}^{velho} + (\mathbf{0,5 - rand}) \Delta h_{ij,max} \quad (5.30)$$


---

em que  $\Delta h_{ij,\max}$  é o deslocamento máximo permitido em  $h_{ij}$ . Em seguida, para garantir que a caixa de simulação esteja reduzida, a redução de *lattice* é efetuada conforme apresentado na Seção 5.1.1.

Os valores de  $\Delta \ln h_{ii,\max}$ ,  $\Delta h_{ij,\max}$  e  $\Delta r_V^*$  são definidos de modo que a taxa de aceitação dos respectivos movimentos seja de 50% e influenciam os resultados da simulação da mesma forma que no método anterior: se seus valores forem muito baixos as configurações amostradas serão muito parecidas. Do contrário, a probabilidade de se aceitar a modificação é muito baixa e o sistema é mal amostrado. As equações que descrevem a probabilidade de se observar uma configuração, de aceitar um movimento e do cálculo das propriedades médias, são as mesmas que foram utilizadas no método NBS(U|V|N), e são dadas pelas Eqs. (4.2), (4.9) e (4.10).

Assim como no método NBS(U|V|N), nesse método as simulações são divididas em ciclos, sendo que um ciclo consiste em  $N$  movimentos dentre os quais cada alteração promovida ao sistema é escolhida aleatoriamente. A escolha do movimento a ser executado pode ser efetuada sorteando-se um número aleatório entre 1 e  $1,02N$ . O número 1,02 foi escolhido para manter a proporção de movimentos de volume igual a do método NBS(U|V|N). Se esse número for menor ou igual a  $N$ , um movimento de deslocamento de uma partícula é realizado. Caso contrário, o movimento proposto é de alteração de um elemento da matriz  $\mathbf{H}_R$ , que é escolhido sorteando-se um número entre 1 e 6.

A densidade de estados, por sua vez, é calculada de acordo com a estratégia descrita na Seção 3.3.2. Neste trabalho, os valores dos pesos  $\ln W_i$  no início das simulações eram iguais à zero e atualizados a cada 1 milhão de configurações amostradas.

### 5.3 Aplicação, Resultados e Discussão

Levando em consideração os resultados obtidos com o método NBS(U|V|N), as simulações com o método M-NBS(U|V|N) foram conduzidas nas mesmas condições das SIM 6 a 11. Assim, a aplicação desse método foi dividida em duas partes: a primeira foi a simulação do ESL e a segunda parte se concentrou no estudo do comportamento do método na amostragem da fase sólida do sistema de Lennard-Jones.

#### 5.3.1 Simulações do Equilíbrio Sólido-Líquido

##### 5.3.1.1 Simulações 12, 13 e 14

Simulações com oito processadores em paralelo foram realizadas para  $\beta P^* = 3,47$ . Em todas as simulações, o raio de corte imposto foi de  $2,5\sigma$ . Para comparar com os resultados do método NBS(U|V|N), o intervalo de energia amostrado foi o mesmo:  $[-6,25; -4,75]$  e a influência do número de partículas também foi avaliada. Simulações com 108 (SIM 12), 256 (SIM 13) e 343 (SIM 14) partículas e 100, 200 e 150 macroestados de energia, respectivamente,

---

foram conduzidas. Em todas as simulações, a densidade de estados foi estimada com a estatística obtida de oito processos rodando em paralelo. Os valores de todos os parâmetros utilizados nas simulações são apresentados na Tabela 5.1.

A média das propriedades termodinâmicas: energia potencial, pressão, volume, densidade,  $\beta P^*$  e capacidade calorífica, foi calculada no intervalo de temperaturas reduzidas de 0,417 a 2,09 (equivalente a valores de  $\beta$  entre 2,40 e 0,48) utilizando-se as Eq. (4.10) e (4.13) e a densidade de estados estimada na simulação.

Tabela 5.1 – Parâmetros das simulações do ESL realizadas com o método M-NBS(U|V|N)

SIM	N	$\Delta r_v^*$	$\Delta \ln h_{11}$	$\Delta \ln h_{22}$	$\Delta \ln h_{33}$	$\Delta h_{12}$	$\Delta h_{13}$	$\Delta h_{23}$	Número de Configurações
12	108	$1,50 \times 10^{-3}$	$1,42 \times 10^{-2}$	$1,42 \times 10^{-2}$	$1,77 \times 10^{-2}$	0,35	0,35	0,31	$2,24 \times 10^{10}$
13	256	$5,76 \times 10^{-4}$	$3,41 \times 10^{-3}$	$3,77 \times 10^{-3}$	$3,41 \times 10^{-3}$	0,38	0,41	0,36	$4,48 \times 10^{10}$
14	343	$5,34 \times 10^{-4}$	$4,28 \times 10^{-3}$	$4,28 \times 10^{-3}$	$4,28 \times 10^{-3}$	0,35	0,39	0,35	$2,64 \times 10^{10}$

Nas Figuras 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11 são apresentadas as séries temporais da energia e os histogramas obtidos nas SIM 12, 13 e 14. Nessas figuras, observa-se que em todos os casos o método amostrou toda a faixa de energia especificada e que o número de partículas influenciou significativamente o comportamento da amostragem estatística do sistema.

A simulação com 108 partículas (SIM 12 – Figura 5.7a) foi muito superior à SIM 5. O método foi capaz de ultrapassar diversas vezes a região de transição, realizando a amostragem conforme o esperado. Nenhum processo ficou ‘preso’ em macroestados da fase sólida – o que é uma grande vantagem em relação ao anterior. Na série temporal do Processo 5, pode-se observar

que a possibilidade de o método ficar ‘preso’ em macroestados de menor energia ainda existe. No entanto, permitir que o formato da caixa varie ao longo da simulação fez com que o método ficasse menos tempo em tais macroestados e amostrasse novamente toda a faixa de energia correspondente à fase sólida em um tempo menor em relação ao método anterior. O histograma obtido dessa simulação comprova o bom desempenho do método. Como se pode verificar na Figura 5.10a, esse histograma é praticamente uniforme.

Apesar do bom resultado obtido na SIM 12, nas simulações com 256 e 343 partículas, os resultados não foram tão bons quanto se esperava. Em ambas as simulações, alguns processos apresentaram problemas semelhantes aos que já ocorriam nas SIM 9, 10 e 11, ou seja, uma maior frequência de visitas em macroestados de energia mais baixa, em detrimento dos macroestados de energia superior – quando na fase sólida. Isso fica claro nos histogramas dessas simulações, apresentados nas Figuras 5.9 e 5.10, respectivamente.

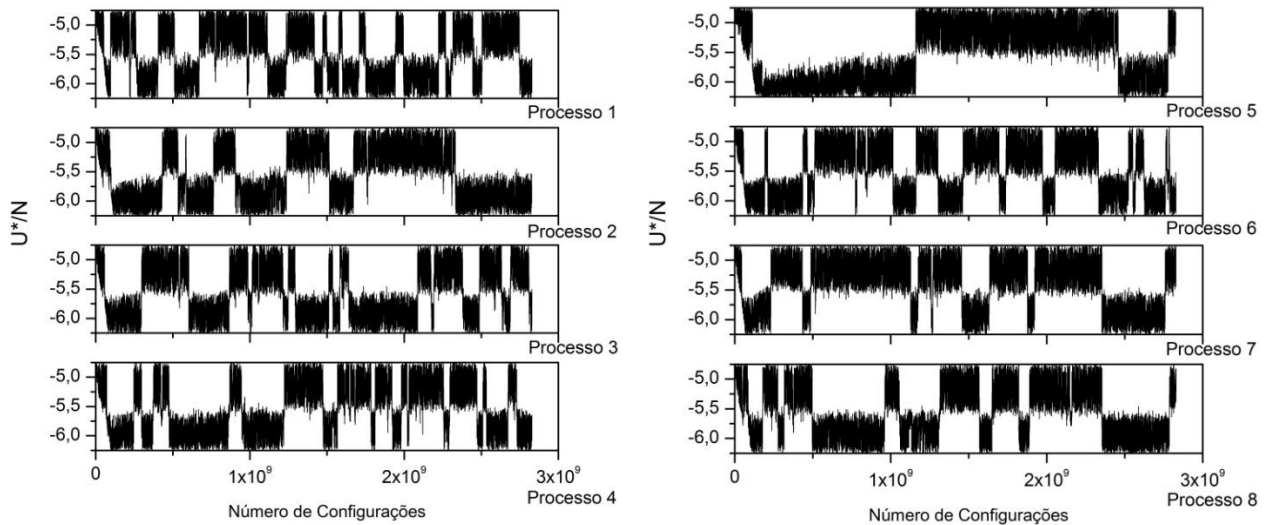


Figura 5.7 – Série temporal da energia para a SIM 12.

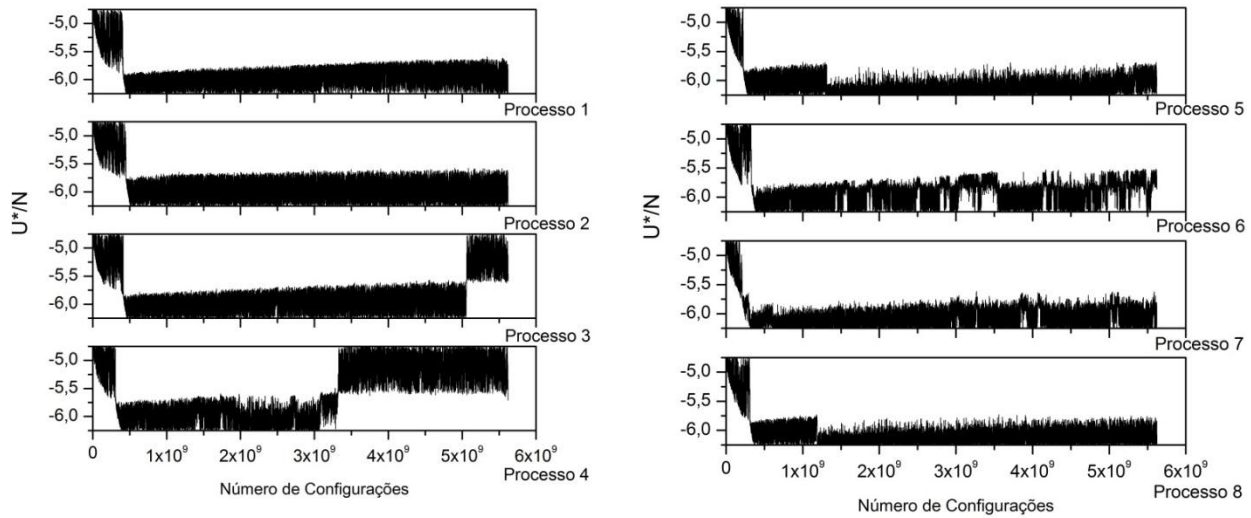


Figura 5.8 – Série temporal da energia para a SIM 13.

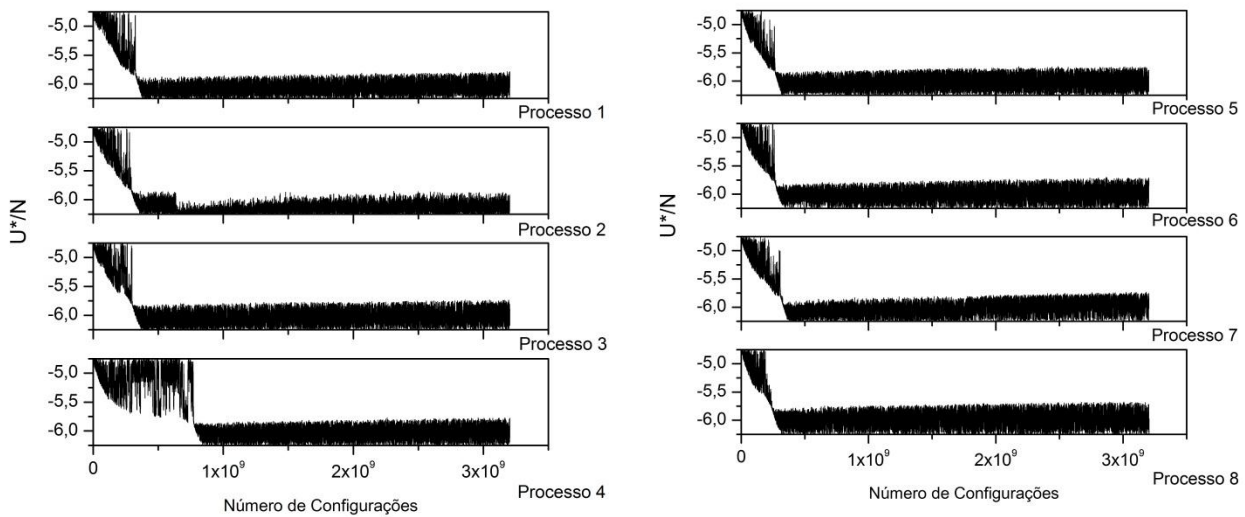


Figura 5.9 – Série temporal da energia para a SIM 14.

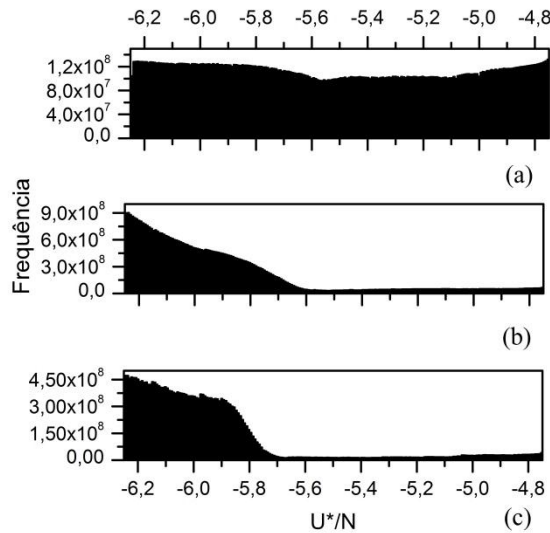


Figura 5.10 – Histogramas de energia para as SIM (a) 12, (b) 13 e (c) 14.

É natural que o tempo de simulação aumente com o aumento do número de partículas. No entanto, o que se observa é que em alguns processos, como por exemplo os Processos 5 e 8 da Figura 5.8 e Processo 2 da Figura 5.9, existe um tempo muito longo para que o método passe a amostrar de maneira uniforme a fase sólida do sistema em questão. Esse comportamento, assim como no método anterior, prejudica a estatística utilizada no cálculo da densidade de estados. Além disso, essas figuras sugerem que pode existir uma transição polimórfica para esse sistema. Por esse motivo, então, optou-se por não seguir com as simulações por um tempo maior do que o apresentado nas figuras citadas acima.

O valor da energia correspondente à transição de fases também não foi o mesmo para todas as simulações. A transição pode ser observada em  $U^*/N \cong -5,50$ ,  $-5,60$  e  $-5,75$ , nas SIM 12, 13 e 14, respectivamente, o que pode ser confirmado na Figura 5.11, onde é apresentado o gráfico do logaritmo da densidade de estados estimado para cada um desses sistemas.



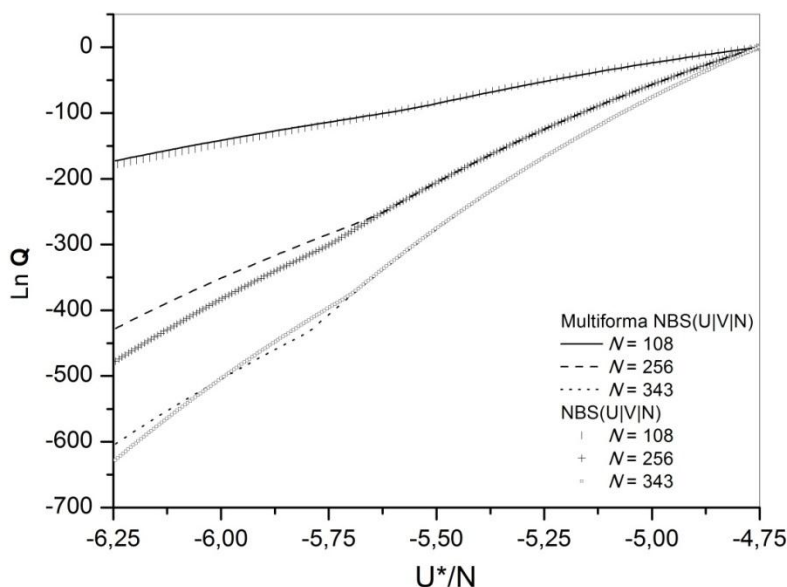


Figura 5.11 – Logaritmo da densidade de estados estimada nas SIM 12, 13 e 14 em comparação com os resultados das SIM 5, 6 e 7.

Nessa figura, também são apresentados os valores obtidos nas simulações com o método NBS( $U|V|N$ ). A estimativa para os níveis de energia mais elevados, correspondentes à fase líquida, foi a mesma nos dois métodos, pois as curvas se sobrepõem. Já para a fase sólida as curvas correspondentes apresentam desvios significativos, principalmente nas simulações com 256 e 343 partículas.

Nos gráficos das propriedades médias, apresentados na Figura 5.12, observa-se nitidamente que existe uma transição de fases na região de amostragem devido aos ‘saltos’ nos valores das propriedades calculadas. Do gráfico de  $C_v$ , observa-se que a transição de fases ocorreu para valores de  $\beta$  iguais a 1,10, 1,17 e 1,28 para os sistemas com 108, 256 e 343

partículas, respectivamente. Esses valores são diferentes daqueles obtidos com o método NBS(U|V|N) provavelmente devido à diferente amostragem apresentada. Os valores de  $\langle P^* \rangle$  correspondentes para esses valores de  $\beta$  é de 3,14, 3,00 e 2,71, respectivamente. Para essas simulações, os valores de  $\beta P^*$  especificados foram de 3,45, 3,51 e 3,47, respectivamente. Além disso, observa-se que  $\langle \beta P^* \rangle$  também não se manteve constante em toda a faixa de temperaturas considerada.

Os problemas dos resultados apresentados nas Figuras 5.12 e 5.13 podem ter duas possíveis causas: desobediência da convenção de mínima imagem e a má amostragem do sistema. Isso pode ser confirmado na Figura 5.13, onde é apresentada a evolução temporal dos componentes da matriz  $\mathbf{H}_R$ , bem como a distância entre os 3 planos paralelos da caixa de simulação, do processo 1 das SIM 12,13 e 14. Nessa Figura, pode-se observar que quando o método visita estados da fase líquida, a redução da caixa de simulação é realizada diversas vezes (a redução de *lattice* está relacionada com uma mudança abrupta no valor de um dos termos  $h_{ij}$ ). Além disso, quanto maior o sistema, menor é o número de vezes que a caixa precisa ser reduzida.

Pode-se observar, também, que o processo 1 das simulações com 108 e 256 partículas apresentou problemas com a convenção de mínima imagem. Para o primeiro caso, da Figura 5.13a, nota-se que a distância entre todos os planos da caixa de simulação ficaram a menos do que  $5\sigma$ . Já no caso da Figura 5.13b, apenas a distância entre os planos formados por  $\mathbf{h}_y$  e  $\mathbf{h}_z$  passa boa parte da simulação abaixo do limite recomendado.

---

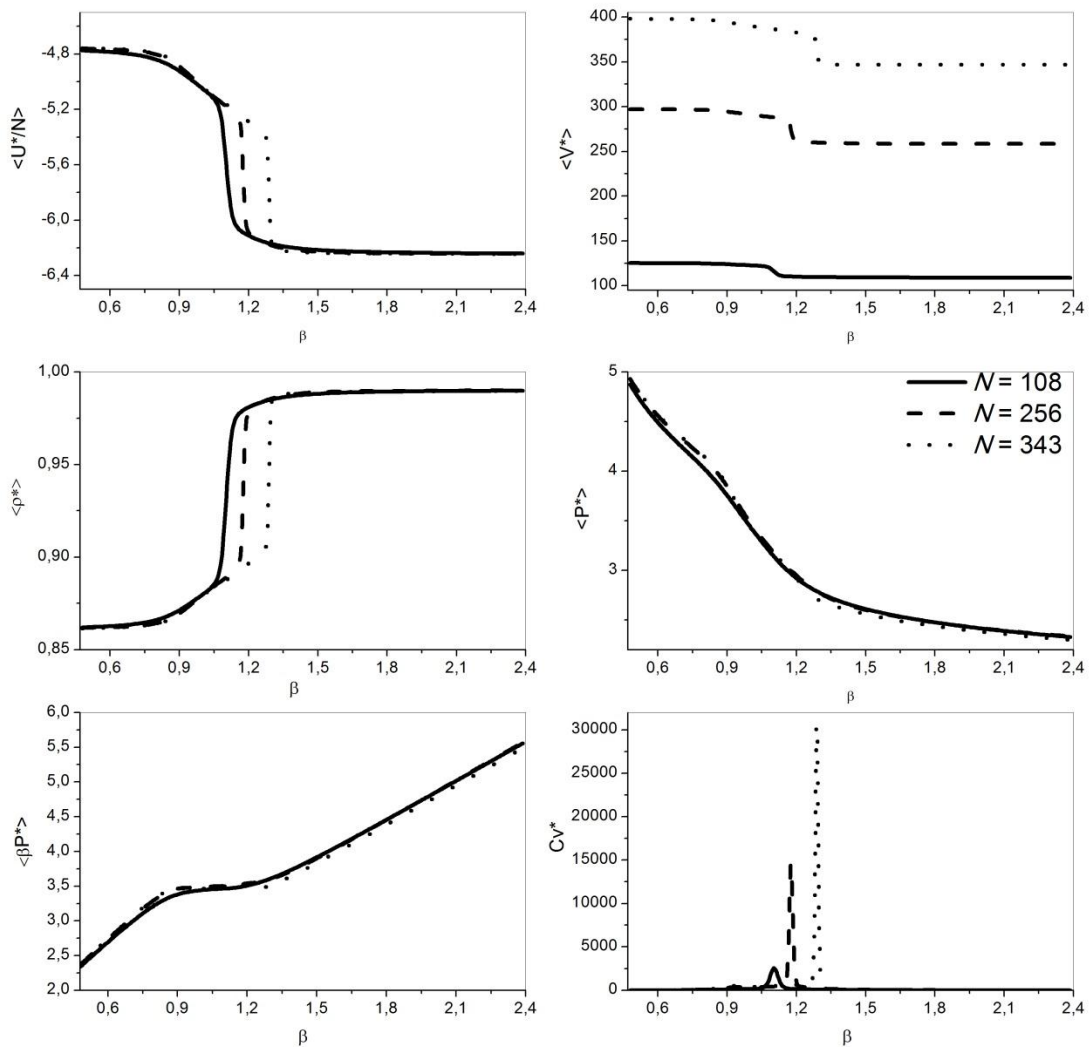


Figura 5.12 – Média das propriedades termodinâmicas calculadas pela Eq. (4.10), utilizando a densidade de estados estimada nas SIM 12, 13 e 14.

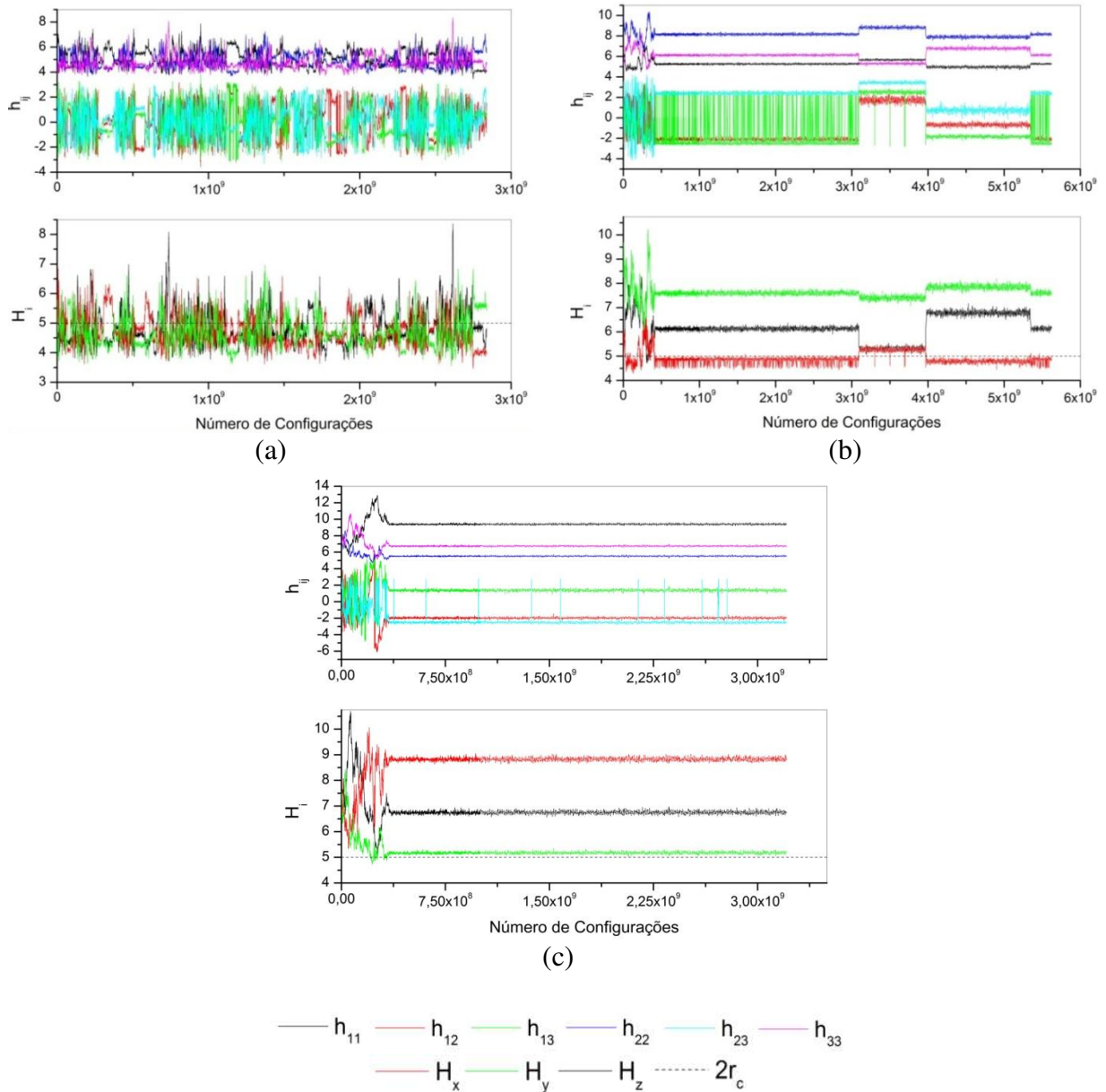


Figura 5.13 – Evolução temporal dos componentes da matriz  $\mathbf{H}_R$  e da distância entre os planos paralelos da caixa de simulação, do processo 1 para as SIM: a) 12, b) 13 e c) 14.

Para o caso da simulação com 343 partículas, a convenção de mínima imagem – no processo 1 – é infringida apenas no início do teste, quando o método ainda se encontra na fase líquida. Após amostrar  $5,0 \times 10^8$  configurações, não existem problemas nesse sentido – o que não se pode afirmar para os outros processos. Apesar disso, todos os processos ficam presos na fase sólida.

Na Figura 5.14 são apresentadas as “fotografias” da fase sólida obtidas nas três simulações conduzidas. Nessas três figuras, observa-se que, se comparado com estruturas cristalinas encontradas na literatura, aparentemente a fase sólida é FCC.

Comparando-se os resultados obtidos pelos dois métodos aplicados nesse trabalho, nota-se que:

i) O valor da temperatura de transição estimada para os três casos testados apresentam desvios de pelos menos 4%;

ii) O gráfico de  $\langle \beta P^* \rangle$  é muito parecido para os 3 sistemas testados com o método M-NBS(U|V|N), o que mostra que, mesmo para um sistema com 343 partículas, a convenção de mínima imagem não é obedecida durante, ao menos, uma parte da simulação.

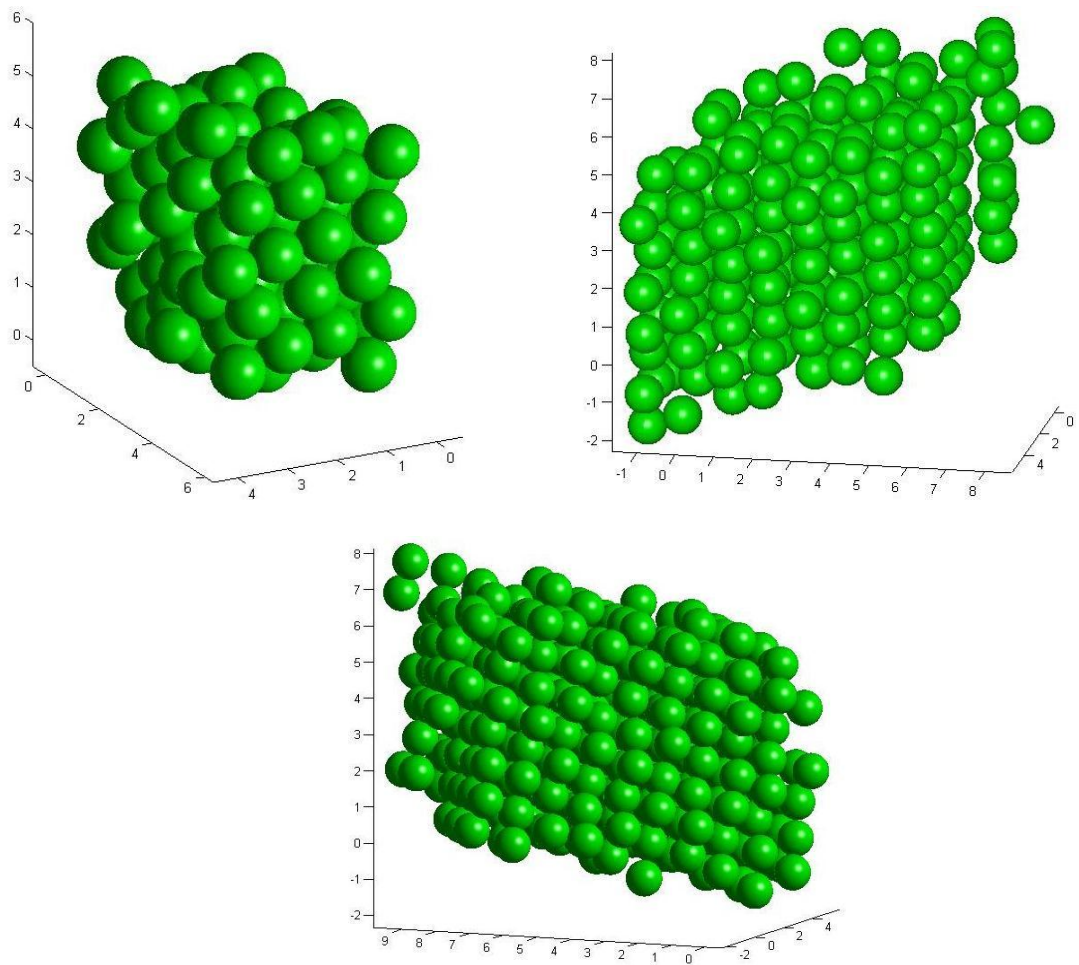


Figura 5.14 – “Fotografia” da fase sólida obtidas nas SIM: (a) 12 ( $U^*/N = -6,19$ ), (b) 13 ( $U^*/N = -5,98$ ) (c) 14 ( $U^*/N = -6,14$ ).

## 5.3.2 Simulações da Fase Sólida

### 5.3.2.1 Simulações 15, 16 e 17

Para obter informações mais detalhadas sobre a fase sólida dos sistemas envolvidos e do comportamento da amostragem do método M-NBS(U|V|N) frente ao método NBS(U|V|N) nessa região, as SIM 9-11 foram re-conduzidas. Nessas simulações,  $\beta P^*$  foi mantido igual a 3,47 e o intervalo de energia considerado foi  $[-6,25;-5,90]$  e um único processador foi utilizado para a amostragem.

Para avaliar os efeitos de tamanho do sistema, foram realizadas simulações com 108 (SIM 15), 256 (SIM 16) e 343 (SIM 17) partículas na caixa de simulação e a faixa de energia especificada foi dividida em 50, 100 e 175 macroestados. Todos os parâmetros de deslocamento máximo utilizados são os mesmos utilizados nas simulações do ESL e estão apresentados na Tabela 5.1 e um total de  $4,78 \times 10^{10}$ ,  $2,41 \times 10^{10}$  e  $1,87 \times 10^{10}$  configurações foram amostradas em cada simulação, respectivamente

Na Figura 5.15, a evolução temporal da energia para as SIM 15, 16 e 17 é apresentada. Dessa figura, observa-se que, aparentemente, nenhuma transição entre fases sólidas é observada, uma vez que o método amostrou toda a faixa de energia especificada sem problemas.

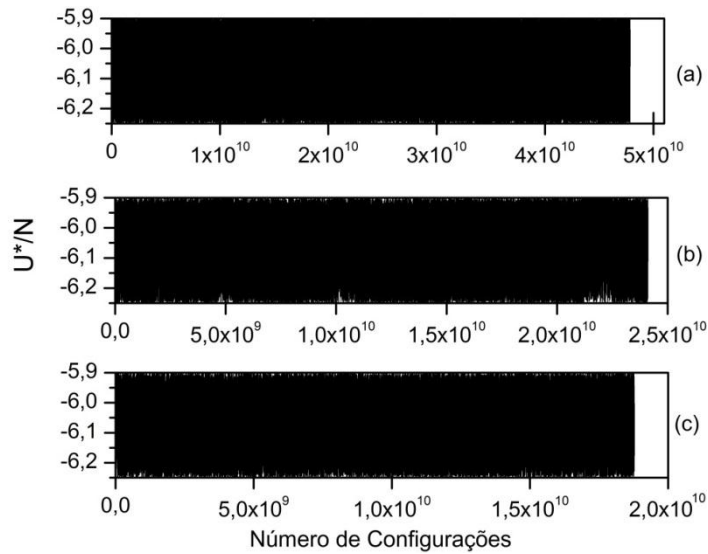


Figura 5.15 – Evolução temporal para as SIM: a) 15, b) 16 e c) 17.

Na Figura 5.16 é apresentada a evolução temporal dos componentes da matriz  $\mathbf{H}_R$ , bem como a distância entre os 3 planos paralelos da caixa de simulação, das SIM 15,16 e 17. Pode-se observar que os resultados apresentados nessas figuras são similares aos obtidos nas SIM 12, 13 e 14.

Para a simulação com 108 partículas, a redução da caixa de simulação é efetuada diversas vezes. Além disso, assim como nas simulações anteriores, quanto maior o sistema menor, é o número de vezes que a caixa precisa ser reduzida.

Pode-se observar, também, que a simulações com 108 partículas apresentou problemas com a convenção de mínima imagem. Na Figura 5.16a nota-se que a distância entre todos os planos da caixa de simulação ficaram a menos do que  $5\sigma$  em grande parte do tempo da simulação.



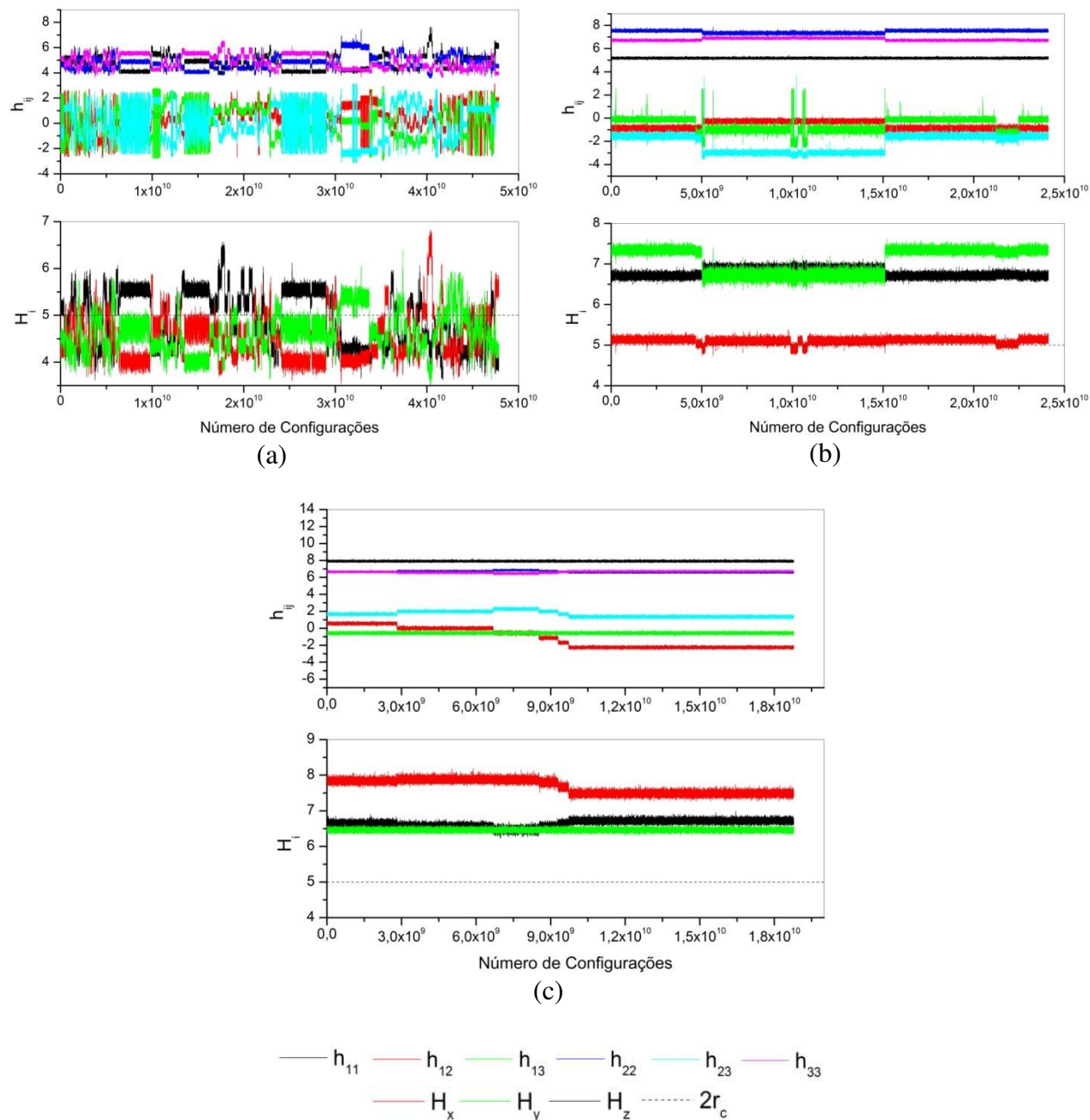


Figura 5.16 – Evolução temporal dos componentes da matriz  $\mathbf{H}_R$  e da distância entre os planos paralelos da caixa de simulação, do processo 1 para as SIM: a) 15, b) 16 e c) 17.

Já, na Figura 5.16b, apenas os planos formados por  $\mathbf{h}_y$  e  $\mathbf{h}_z$  passa uma pequena parte do tempo da simulação abaixo do limite recomendado – assim como na SIM 13. Na simulação com 343 partículas, não há problemas com a convenção de mínima imagem. Nesse caso, utilizar o método M-NBS(U|V|N) pode ser uma boa alternativa.

#### 5.4 Conclusões

Neste capítulo, um novo método Monte Carlo do tipo multicanônico foi proposto e implementado com o fim de corrigir os problemas encontrados com o método NBS(U|V|N). Nesse método, a modificação do formato da caixa de simulação era umas das alterações propostas, o que implica que todas as tensões sobre o sistema são constantes. Por esse motivo, tal método foi denominado de Multiforma-NBS(U|V|N). Sua aplicação consistiu em simular o ESL do sistema de partículas de Lennard-Jones, avaliando o efeito do número de partículas na caixa de simulação.

Os resultados mostraram que, para o sistema com 108 partículas, o desempenho do método é muito superior ao do método anterior. No entanto, a convenção de mínima imagem era infringida, o que causou o erro no cálculo das propriedades médias. Tal problema também foi observado na simulação do sistema com 256 partículas

Por outro lado, o resultado de um processo para o sistema com 343 partículas não apresentou problemas com a convenção de mínima imagem. No entanto, o tempo de simulação

para um sistema como esse aumenta significativamente e, por consequência, a amostragem dos macroestados de energia se torna ineficiente.

As três simulações na fase sólida, com 108, 256 e 343 partículas, mostraram que, apesar de Muguruma *et al.* (2007) afirmar que existe uma transição sólido-sólido para esse sistema, a princípio, essa transição não ocorre na condição imposta, o que pode confirmar a existência de significativos efeitos de tamanho do sistema.

## CAPÍTULO 6

### CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Neste trabalho, diversas simulações do ESL do sistema Lennard-Jones foram conduzidas. Os resultados obtidos mostraram que (i) uma maneira mais apropriada de se realizar tal simulação é utilizar a abordagem que permite uma variação na forma da caixa de simulação, pois isso garante que a estrutura da fase sólida não será predeterminada pela simetria cúbica do sistema; (ii) sistemas com poucas partículas podem não ser adequados, pois fazem com que a convenção de mínima imagem seja desobedecida e acarretam em erros no cálculo das propriedades médias e (iii) o número de amostras a ser computadas é alto, o que pode exigir um alto tempo de simulação (dias, ou até semanas). Por isso, simular esse tipo de sistema empregando uma abordagem multicanônica é uma tarefa bastante onerosa.

Para melhorar esses resultados, em trabalhos futuros podem-se propor métodos que:

1. Realizem modificações no formato da caixa de forma diferente. Uma forma de se realizar isso é representar a caixa de simulação da seguinte forma:

$$\mathbf{H}_R = \begin{bmatrix} L & h_{xy}^* & h_{xz}^* \\ 0 & L & h_{xz}^* \\ 0 & 0 & L \end{bmatrix} \quad (6.1)$$

fazendo com que os valores dos elementos da diagonal principal da matriz  $\mathbf{H}_R$  sejam sempre iguais. Isso pode evitar, de forma mais eficiente, o achatamento da caixa de

simulação durante a amostragem da fase líquida. O método  $\text{NBS}(U|V|N)$  é um caso particular dessa possível abordagem.

2. Amostrem outro ensemble estatístico, como por exemplo o método  $\text{NBS}(U|N|V)$ . Para isso ainda seria necessário empregar uma abordagem do tipo *expanded ensemble* para adicionar ou remover partículas. Uma vez que se trabalha com um sistema denso, realizar essa tarefa pode ser complicada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C. R. A. **Simulação computacional de sistemas granulares: aplicação dos métodos de Monte Carlo e de elementos distintos**. 2004. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
- ABREU, C. R. A.; ESCOBEDO, F. A. A general framework for non-Boltzmann Monte Carlo sampling. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 5, p. 054116, 2006.
- AGRAWAL, R.; KOFKE, D. A. Thermodynamic and structural properties of model systems at solid-fluid coexistence -- II. Melting and sublimation of the Lennard-Jones system. **Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics**, v. 85, n. 1, p. 43 - 59, 1995.
- AHMED, A.; SADUS, R. J. Solid-liquid equilibria and triple points of n-6 Lennard-Jones fluids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 131, n. 17, p. 174504-8, 2009.
- AHMED, A.; SADUS, R. J. Effect of potential truncations and shifts on the solid-liquid phase coexistence of Lennard-Jones fluids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 133, n. 12, p. 124515-7, 2010.
- ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Phase transition for a hard sphere system. **The Journal of Chemical Physics**, v. 27, n. 5, p. 1208-1209, 1957.
- ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer simulation of liquids**. New York: Oxford University Press, 1987.
- AN, Q.; ZHENG, L.; FU, R.; NI, S.; LUO, S.-N. Solid-liquid transitions of sodium chloride at high pressures. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 15, p. 154510-10, 2006.
- BAI, X.-M.; LI, M. Calculation of solid-liquid interfacial free energy: A classical nucleation theory based approach. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 12, p. 124707-12, 2006.
- BERG, B. A.; NEUHAUS, T. Multicanonical algorithms for first order phase transitions. **Physics Letters B**, v. 267, n. 2, p. 249-253, 1991.
- BROVCHENKO, I.; GEIGER, A.; OLENIKOVA, A. Liquid-liquid phase transitions in supercooled water studied by computer simulations of various water models. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, n. 4, p. 044515, 2005.
-

BRUCE, A. D.; WILDING, N. B.; ACKLAND, G. J. Free Energy of Crystalline Solids: A Lattice-Switch Monte Carlo Method. **Physical Review Letters**, v. 79, n. 16, p. 3002, 1997.

CHAKRABORTY, S. N.; GHOSH, N.; SHAH, P.; CHAKRAVARTY, C. Melting of atomic solids: effect of range and softness of interaction potentials. **Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics**, v. 102, n. 9, p. 909 - 918, 2004.

CHIALVO, A. A.; HORITA, J. Liquid-vapor equilibrium isotopic fractionation of water: How well can classical water models predict it? **The Journal of Chemical Physics**, v. 130, n. 9, p. 094509, 2009.

CHOI, Y.; REE, T.; REE, F. H. Phase diagram of a Lennard-Jones solid. **The Journal of Chemical Physics**, v. 99, n. 12, p. 9917-9919, 1993.

CHOPRA, M.; MULLER, M.; PABLO, J. J. D. Order-parameter-based Monte Carlo simulation of crystallization. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 13, p. 134102, 2006.

COSTA, M. C.; SARDO, M.; ROLEMBERG, M. P.; COUTINHO, J. A. P.; MEIRELLES, A. J. A.; RIBEIRO-CLARO, P.; KRÄHENBÜHL, M. A. The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 160, n. 2, p. 85-97, 2009a.

COSTA, M. C.; SARDO, M.; ROLEMBERG, M. P.; RIBEIRO-CLARO, P.; MEIRELLES, A. J. A.; COUTINHO, J. A. P.; KRÄHENBÜHL, M. A. The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids: differing by four carbon atoms. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 157, n. 1, p. 40-50, 2009b.

EGOROV, A. V.; BRODSKAYA, E. N.; LAAKSONEN, A. Molecular dynamics simulations of solid-liquid phase transition in small water aggregates. **Computational Materials Science**, v. 36, n. 1-2, p. 166-170, 2006.

EIKE, D. M.; BRENNECKE, J. F.; MAGINN, E. J. Toward a robust and general molecular simulation method for computing solid-liquid coexistence. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 1, p. 014115-12, 2005.

EIKE, D. M.; MAGINN, E. J. Atomistic simulation of solid-liquid coexistence for molecular systems: Application to triazole and benzene. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 16, p. 164503-12, 2006.

EPPENGA, R.; FRENKEL, D. Monte Carlo study of the isotropic and nematic phases of infinitely thin hard platelets. **Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics**, v. 52, n. 6, p. 1303 - 1334, 1984.

ERRINGTON, J. R. Direct calculation of liquid--vapor phase equilibria from transition matrix Monte Carlo simulation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 118, n. 22, p. 9915-9925, 2003.

ERRINGTON, J. R. Solid--liquid phase coexistence of the Lennard-Jones system through phase-switch Monte Carlo simulation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 7, p. 3130-3141, 2004.

ESCOBEDO, F. A. Novel pseudoensembles for simulation of multicomponent phase equilibria. **The Journal of Chemical Physics**, v. 108, n. 21, p. 8761-8772, 1998.

ESCOBEDO, F. A. Tracing coexistence lines in multicomponent fluid mixtures by molecular simulation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 24, p. 11999-12010, 1999.

ESCOBEDO, F. A. Simulation of bulk, confined, and polydisperse systems. I. A unified methodological framework. **The Journal of Chemical Physics**, v. 115, n. 12, p. 5642-5652, 2001.

ESCOBEDO, F. A.; BORRERO, E. E.; ARAQUE, J. C. Transition path sampling and forward flux sampling. Applications to biological systems. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 33, p. 333101, 2009.

FENWICK, M. K. Accurate estimation of the density of states from Monte Carlo transition probability data. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 14, p. 144905-11, 2006.

FENWICK, M. K.; ESCOBEDO, F. A. On the use of Bennett's acceptance ratio method in multi-canonical-type simulations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 7, p. 3066-3074, 2004.

FILION, L.; MARECHAL, M.; VAN OORSCHOT, B.; PELT, D.; SMALLENBURG, F.; DIJKSTRA, M. Efficient Method for Predicting Crystal Structures at Finite Temperature: Variable Box Shape Simulations. **Physical Review Letters**, v. 103, n. 18, p. 188302, 2009.

FITZGERALD, M.; R.R., P.; SILVER, R. N. Canonical transition probabilities for adaptive Metropolis simulation. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 46, n. 3, p. 282, 1999.

FRENKEL, D.; SMIT, B. **Understanding molecular simulation**. 2nd ed. Orlando: Academic Press, 2002.

GARCIA, A. **Solidificação: Fundamentos e aplicações** Campinas: Editora Unicamp, 2007.

---



GBABODE, G.; NEGRIER, P.; MONDIEIG, D.; MORENO, E.; CALVET, T.; CUEVAS-DIARTE, M. À. Polymorphism and solid-state miscibility in the pentadecanoic acid-heptadecanoic acid binary system. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 154, n. 1, p. 68-77, 2008.

GE, J.; WU, G.-W.; TODD, B. D.; SADUS, R. J. Equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics methods for determining solid-liquid phase coexistence at equilibrium. **The Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 21, p. 11017-11023, 2003.

GOSPODINOV, I. D.; ESCOBEDO, F. A. Multicanonical schemes for mapping out free-energy landscapes of single-component and multicomponent systems. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 16, p. 164103-10, 2005.

GOTTWALD, D.; KAHL, G.; LIKOS, C. N. Predicting equilibrium structures in freezing processes. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 20, p. 204503, 2005.

GRASSMANN, W. K.; TAKSAR, M. I.; HEYMAN, D. P. Regenerative Analysis and Steady State Distributions for Markov Chains. **Operations Research**, v. 33, n. 5, p. 1107-1116, September 1, 1985, 1985.

HASTINGS, W. K. Monte Carlo Sampling Methods Using Markov Chains and Their Applications. **Biometrika**, v. 57, n. 1, p. 97-109, 1970.

HILL, T. L. **Introduction to Statistical Thermodynamics**. London: Addison-Wesley, 1960.

JACKSON, A. N.; BRUCE, A. D.; ACKLAND, G. J. Lattice-switch Monte Carlo method: Application to soft potentials. **Physical Review E**, v. 65, n. 3, p. 036710, 2002.

KASHCHIEV, D. **Nucleation: basic theory with applications**. Sofia: Butterworth Heinemann, 2000.

KASTNER, M. Monte Carlo methods in statistical physics: Mathematical foundations and strategies. **Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation**, v. 15, n. 6, p. 1589-1602, 2010.

KIRKWOOD, J. G.; MONROE, E. On the theory of fusion. **The Journal of Chemical Physics**, v. 8, n. 10, p. 845-846, 1940.

KIRKWOOD, J. G.; MONROE, E. Statistical mechanics of fusion. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 7, p. 514-526, 1941.

LEE, J. New Monte Carlo algorithm: Entropic sampling. **Physical Review Letters**, v. 71, n. 2, p. 211, 1993.

LENNARD-JONES, J. E.; DEVONSHIRE, A. F. Critical and co-operative phenomena. IV. A theory of disorder in solids and liquids and the process of melting. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 170, n. 943, p. 464-484, April 21, 1939, 1939.

LENSTRA, A. K.; LENSTRA, H. W.; LOVÁSZ, L. Factoring polynomials with rational coefficients. **Mathematische Annalen**, v. 261, n. 4, p. 515-534, 1982.

LILL, J. V.; BROUGHTON, J. Q. Atomistic simulations incorporating nonlinear elasticity: Slow-stress relaxation and symmetry breaking. **Physical Review B**, v. 49, n. 17, p. 11619, 1994.

LUK, F. T.; TRACY, D. M. An improved LLL algorithm. **Linear Algebra and its Applications**, v. 428, n. 2-3, p. 441-452, 2008.

MAERZKE, K. A.; MCGRATH, M. J.; WILLIAM KUO, I. F.; TABACCHI, G.; SIEPMANN, J. I.; MUNDY, C. J. Vapor-liquid phase equilibria of water modelled by a Kim-Gordon potential. **Chemical Physics Letters**, v. 479, n. 1-3, p. 60-64, 2009.

MARTINS, A. S.; SEIXAS, C. X. S.; DOS SANTOS, L. B.; RIOS, P. R. Comparison between molecular dynamics and monte carlo descriptions of solid-liquid phase-transition of lennard-jones fluids. **International Journal of Modern Physics C**, v. 21, n. 3, p. 349-363, 2010.

MARTONÁK, R.; LAIO, A.; PARRINELLO, M. Predicting Crystal Structures: The Parrinello-Rahman Method Revisited. **Physical Review Letters**, v. 90, n. 7, p. 075503, 2003.

MASTNY, E. A.; DE PABLO, J. J. Direct calculation of solid-liquid equilibria from density-of-states Monte Carlo simulations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 12, p. 124109, 2005.

MASTNY, E. A.; DE PABLO, J. J. Melting line of the Lennard-Jones system, infinite size, and full potential. **The Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 10, p. 104504-8, 2007.

MCNEIL-WATSON, G. C.; WILDING, N. B. Freezing line of the Lennard-Jones fluid: A phase switch Monte Carlo study. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 6, p. 064504-13, 2006.

METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H.; TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 6, p. 1087-1092, 1953.

METROPOLIS, N.; ULAM, S. The Monte Carlo Method. **Journal of the American Statistical Association**, v. 44, n. 247, p. 335-341, 1949.

MORRIS, J. R.; SONG, X. The melting lines of model systems calculated from coexistence simulations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 21, p. 9352-9358, 2002.

MUGURUMA, C.; OKAMOTO, Y. Monte Carlo simulation in the isobaric-multithermal ensemble of a bulk Lennard-Jones fluid system: Thermodynamic quantities for pressure from  $P^* = 2.42$  to 7.25. **Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)**, v. 77, n. 5, p. 051201-9, 2008.

MUGURUMA, C.; OKAMOTO, Y.; MIKAMI, M. New approach to the first-order phase transition of Lennard-Jones fluids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 16, p. 7557-7563, 2004.

MUGURUMA, C.; OKAMOTO, Y.; MIKAMI, M. Multicanonical monte carlo calculation of the first-order phase transition of lennard-jones fluids. **Croatica Chemica Acta**, v. 80, n. 2, p. 203-209, 2007.

NOSÉ, S.; KLEIN, M. L. Constant pressure molecular dynamics for molecular systems. **Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics**, v. 50, n. 5, p. 1055 - 1076, 1983.

ODRIOZOLA, G. Replica exchange Monte Carlo applied to hard spheres. **The Journal of Chemical Physics**, v. 131, n. 14, p. 144107, 2009.

OKABE, T.; KAWATA, M.; OKAMOTO, Y.; MIKAMI, M. Replica-exchange Monte Carlo method for the isobaric-isothermal ensemble. **Chemical Physics Letters**, v. 335, n. 5-6, p. 435-439, 2001.

PACHECO, P. **Parallel Programming with MPI**. San Francisco: Morgan Kaufmann Publishers, 1997.

PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble. **Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics**, v. 61, n. 4, p. 813 - 826, 1987.

PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Crystal structure and pair potentials: A Molecular-Dynamics Study. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 14, p. 1196-1199, 1980.

PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. **Journal of Applied Physics**, v. 52, n. 12, p. 7182-7190, 1981.

---

SHEN, Y. C.; OXTOBY, D. W. bcc Symmetry in the Crystal-Melt Interface of Lennard-Jones Fluids Examined through Density Functional Theory. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 17, p. 3585, 1996.

SHETTY, R.; ESCOBEDO, F. A. On the application of virtual Gibbs ensembles to the direct simulation of fluid-fluid and solid-fluid phase coexistence. **The Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 18, p. 7957-7966, 2002.

SMITH, G. R.; BRUCE, A. D. A study of the multi-canonical Monte Carlo method. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, v. 28, n. 23, p. 6623, 1995.

SMITH, G. R.; BRUCE, A. D. Multicanonical Monte Carlo study of a structural phase transition. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 34, n. 2, p. 91, 1996.

SOLLICH, P.; WILDING, N. B. Crystalline Phases of Polydisperse Spheres. **Physical Review Letters**, v. 104, n. 11, p. 118302, 2010.

STEINHARDT, P. J.; NELSON, D. R.; RONCHETTI, M. Bond-orientational order in liquids and glasses. **Physical Review B**, v. 28, n. 2, p. 784, 1983.

STREETT, W. B.; RAVECHE, H. J.; MOUNTAIN, R. D. Monte Carlo studies of the fluid-solid phase transition in the Lennard-Jones system. **The Journal of Chemical Physics**, v. 61, n. 5, p. 1960-1969, 1974.

TEN WOLDE, P. R.; RUIZ-MONTERO, M. J.; FRENKEL, D. Numerical Evidence for bcc Ordering at the Surface of a Critical fcc Nucleus. **Physical Review Letters**, v. 75, n. 14, p. 2714, 1995.

TEPPER, H. L.; BRIELS, W. J. Crystallization and melting in the Lennard-Jones system: Equilibration, relaxation, and long-time dynamics of the moving interface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 115, n. 20, p. 9434-9443, 2001.

TORRIE, G. M.; VALLEAU, J. P. Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling. **Journal of Computational Physics**, v. 23, n. 2, p. 187-199, 1977.

VAN DER HOEF, M. A. Free energy of the Lennard-Jones solid. **The Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 18, p. 8142-8148, 2000.

VENTOLÀ, L.; BAYÉS, L.; BENAGES, R.; NOVEGIL-ANLEO, FRANCISCO J.; CUEVAS-DIARTE, MIQUEL À.; CALVET, T.; MONDIEIG, D. Decanedioic acid

---

(C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>)/dodecanedioic acid (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>) system: Polymorphism of the components and experimental phase diagram. **Helvetica Chimica Acta**, v. 91, n. 7, p. 1286-1298, 2008.

VERLET, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. **Physical Review**, v. 159, n. 1, p. 98, 1967.

WANG, F.; LANDAU, D. P. Efficient, Multiple-Range Random Walk Algorithm to Calculate the Density of States. **Physical Review Letters**, v. 86, n. 10, p. 2050, 2001.

WANG, J.-S.; SWENDSEN, R. H. Transition Matrix Monte Carlo Method. **Journal of Statistical Physics**, v. 106, n. 1, p. 245-285, 2002.

WANG, L.; SADUS, R. J. Influence of two-body and three-body interatomic forces on gas, liquid, and solid phases. **Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)**, v. 74, n. 2, p. 021202-8, 2006.

WEI, S.; EDWARD, J. M. Improvement in molecule exchange efficiency in Gibbs ensemble Monte Carlo: Development and implementation of the continuous fractional component move. **Journal of Computational Chemistry**, v. 29, n. 15, p. 2520-2530, 2008.

WEISSTEIN, E. W. **Unimodular Transformation**. Disponível em: <<http://mathworld.wolfram.com/UnimodularTransformation.html>>. Acesso em: 01/05/2010

WILDING, N. B. Solid-liquid coexistence of polydisperse fluids via simulation. **The Journal of Chemical Physics**, v. 130, n. 10, p. 104103-7, 2009.

WILDING, N. B.; BRUCE, A. D. Freezing by monte carlo phase switch. **Physical Review Letters**, v. 85, n. 24, p. 5138, 2000.

WITTICH, B.; DEITERS, U. K. The influence of the simulation box geometry in solid-state molecular simulations: phase behaviour of lithium iodide in a dynamic Monte Carlo simulation. **Molecular Simulation**, v. 36, n. 5, p. 364 - 372, 2010.

WOOD, W. W. Monte Carlo Calculations for Hard Disks in the Isothermal-Isobaric Ensemble. **The Journal of Chemical Physics**, v. 48, n. 1, p. 415-434, 1968.

WOOD, W. W.; JACOBSON, J. D. Preliminary results from a recalculation of the Monte Carlo equation of state of hard spheres. **The Journal of Chemical Physics**, v. 27, n. 5, p. 1207-1208, 1957.

WOOD, W. W.; PARKER, F. R. Monte Carlo Equation of State of Molecules Interacting with the Lennard-Jones Potential. I. A Supercritical Isotherm at about Twice the Critical Temperature. **The Journal of Chemical Physics**, v. 27, n. 3, p. 720-733, 1957.

YAN, Q.; FALLER, R.; DE PABLO, J. J. Density-of-states Monte Carlo method for simulation of fluids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 20, p. 8745-8749, 2002.

ZETTLEMOYER, A. C. **Nucleation**. New York: Marcel Dekker Inc., 1969.