

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS  
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA

**Dinâmica Molecular Grande Canônica de Fluidos  
Complexos <sup>†</sup>**

José Rafael Bordin

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. Alexandre Diehl e apresentada ao Instituto de Física e Matemática da UFPel, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Pelotas

15 de julho de 2010

<sup>†</sup>Trabalho financiado pela CAPES

Pra ti, meu velho querido...

“Vou aprender a fazer contas, e algum bilhete escrever...”

## Agradecimentos

- ✓ A minha amada Natália, pela força, amor e carinho, por aturar as horas de estresse e os finais de semana perdidos e, especialmente, por ser a companhia perfeita;
- ✓ Ao meu orientador, Alexandre, pela paciência e dedicação nestes dois anos, e por todos os conhecimentos adquiridos durante a realização deste trabalho;
- ✓ Aos meus irmãos Tito e Júnior, pelo estímulo e apoio durante a jornada;
- ✓ À minha mãe pela constante compreensão, amor e crença em mim;
- ✓ Aos amigos cuja companhia abri mão nestes últimos anos mas que nunca se esqueceram de mim;
- ✓ Aos colegas de grupo e de mestrado, pela loucura, opa, pelo estresse compartilhado;
- ✓ A todos os professores que fizeram parte da minha formação dentro da UFPel. Obrigado a cada um pelos conhecimentos.

## RESUMO

Neste trabalho realizamos simulações em Dinâmica Molecular no ensemble Grande Canônico (GCMD) de forma extensiva, a fim de estudar as propriedades de equilíbrio e de não-equilíbrio em soluções contendo eletrólitos simples. Inicialmente, introduzimos o método GCMD para um fluido do tipo Lennard-Jones (LJ), discutindo o efeito da utilização de termostatos sobre as propriedades de equilíbrio e dinâmicas das espécies LJ, tais como a difusividade. Comparamos diferentes cenários quando usamos o conceito de controle local e global do potencial químico para diferentes concentrações. Mostramos que a lei de Fick para a difusão é obtida somente quando o método GCMD é combinado com diferentes termostatos, tais como Andersen e Dinâmica de Langevin. Em seguida, extendemos o método GCMD para soluções contendo eletrólitos. Comparamos as propriedades de equilíbrio obtidas via GCMD com os resultados derivados de simulação Monte Carlo no ensemble Grande Canônico (GCMC). Discutimos de forma sistemática as condições para as quais obtemos os mesmos resultados a partir dos dois métodos. Finalmente, analisamos a difusão de espécies iônicas entre dois volumes de controle para diferentes gradientes de potencial químico. Mais uma vez, mostramos que a lei de Fick para a difusão só é obtida com o uso de termostatos nas simulações.

## ABSTRACT

In this work, extensive Molecular Dynamic simulations in the Grand Canonical ensemble (GCMD) have been performed to study the equilibrium and non-equilibrium properties of solutions containing a simple electrolyte. First, we introduce the GCMD method for a Lennard-Jones (LJ) fluid, discussing the effect of using thermostats on the equilibrium and dynamical properties of LJ species, such as diffusivity. We compare different scenarios when we use the concept of local and global control of the chemical potential for different concentrations. We have shown that the Fick's law of diffusion is obtained only when the GCMD method is combined with different thermostats, such as Andersen and Langevin Dynamics. After that, we have extended the GCMD method for electrolyte solutions. We compare the equilibrium properties obtained from GCMD method with the results derived from Monte Carlo simulations in the Grand Canonical ensemble (GCMC). We discuss in a systematic way the conditions of having the same results when using both methods. Finally, we analyze the diffusion of ionic species between two local control volumes for different chemical potential gradients. Once again, we show that the Fick's law is obtained only when we use thermostats in the simulations.

# Índice

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Métodos de Simulação</b>	<b>5</b>
2.1	Uma breve revisão de Física Estatística . . . . .	5
2.1.1	Ensemble Microcanônico . . . . .	6
2.1.2	Ensemble Canônico . . . . .	6
2.1.3	Ensemble Grande Canônico . . . . .	9
2.2	O método de Monte Carlo . . . . .	11
2.2.1	Monte Carlo NVT . . . . .	11
2.3	Monte Carlo Grande Canônico . . . . .	13
2.4	Dinâmica Molecular . . . . .	14
2.4.1	Fluxograma típico . . . . .	14
2.4.2	Integração das Equações de Movimento . . . . .	16
2.4.3	Dinâmica Molecular a temperatura constante . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Dinâmica Molecular no ensemble Grande Canônico</b>	<b>23</b>
3.1	Dinâmica Molecular Grande Canônica com um Volume de Controle (CV-GCMD) . . . . .	23
3.2	Dinâmica Molecular Grande Canônica com dois Volumes de Controle (DCV-GCMD) . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Estudo de um fluido de Lennard-Jones no equilíbrio</b>	<b>29</b>

4.1	O sistema . . . . .	29
4.2	GCMC local e global . . . . .	31
4.3	Dependência com o parâmetro $k$ e influência do termostato . . . . .	33
4.3.1	Simulações de MD no ensemble NVT . . . . .	34
4.3.2	Simulações com MD no ensemble NVE . . . . .	39
<b>5</b>	<b>Difusão de fluidos não iônicos através de DCV-GCMD</b>	<b>44</b>
5.1	GCMD com dois volumes de controle . . . . .	45
5.2	Resultados e Discussão . . . . .	47
5.2.1	Inserção de um tubo na zona de difusão . . . . .	54
<b>6</b>	<b>Obtenção da interação eletrostática via somas de Ewald</b>	<b>62</b>
6.1	Contribuição da nuvem compensadora de cargas - Termo do Espaço Recíproco	64
6.2	Correção da Auto-interação . . . . .	68
6.3	Contribuição de curto alcance - Soma sobre o Espaço Real . . . . .	69
6.4	Energia Eletrostática total . . . . .	70
6.4.1	Cálculo da força de interação . . . . .	71
6.4.2	Correções nas Somas de Ewald . . . . .	71
<b>7</b>	<b>Estudo de fluidos iônicos no equilíbrio</b>	<b>73</b>
7.1	Um modelo para o sistema de cargas . . . . .	73
7.2	Parâmetros de simulação . . . . .	75
7.3	Cálculo da densidade de equilíbrio . . . . .	76
<b>8</b>	<b>Difusão de fluidos iônicos utilizando DCV-GCMD</b>	<b>81</b>
8.1	O Modelo Utilizado . . . . .	81
8.2	Difusão com mesma concentração nos volumes de controle . . . . .	83
8.3	Difusão com concentrações diferentes nos CVs . . . . .	85
8.4	Inserção de um tubo na zona de difusão . . . . .	90

<b>9</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>97</b>
<b>A</b>	<b>Obtenção das probabilidades de transição para o GCMC com controle local</b>	<b>100</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>108</b>



# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

As técnicas de simulação em Dinâmica Molecular (MD) e Monte Carlo (MC) são ferramentas reconhecidamente poderosas para a obtenção das propriedades macroscópicas de uma ampla variedade de sistemas, obtidas a partir da modelagem das interações na escala microscópica. Fenômenos de adsorção e “wetting”, propriedades de interface em surfactantes, cadeias poliméricas, equilíbrio de fase gás-líquido, são alguns exemplos onde estas técnicas são empregadas com sucesso.

O método de Monte Carlo, historicamente introduzido no ensemble canônico [1], tem sido extensivamente utilizado em problemas com o número de partículas variável, como é o caso das simulações realizadas no ensemble grande canônico (GCMC) [2, 3]. Isto se deve aos movimentos de adição e remoção utilizados, característicos da técnica, de caráter puramente estocástico, o que torna GCMC muito eficiente em problemas envolvendo separação de fases, adsorção, etc. A técnica de Dinâmica Molecular, por outro lado, em geral é aplicada em situações com número fixo de partículas. Isto se deve à necessidade de resolução das equações de movimento dos constituintes do sistema. Com isto, a dinâmica real do sistema oferecida por MD seria fortemente afetada, se por acaso partículas fossem adicionadas/removidas no sistema.

Embora aparentemente incompatíveis, dado o caráter estocástico e determinístico dos métodos MC e MD, é possível estabelecer uma ligação entre as duas metodologias. As primeiras tentativas de incorporar a ideia de número de partículas variável, típico de

GCMC, em MD são muito recentes. Lupkowski e van Swol [4] utilizaram MD no ensemble grande canônico para estudar a resposta dinâmica de filmes líquidos ultra-finos confinados. A técnica introduzida para este estudo ficou conhecida como Dinâmica Molecular Grande Canônica (GCMD) [4, 5, 6, 7]. A ideia básica é a implementação de etapas de criação/destruição de GCMC dentro de uma simulação de MD. Com isto, espera-se que o potencial químico das espécies se mantenha constante durante o curso da simulação em MD. O método GCMD se mostrou particularmente eficiente quando associado com o conceito de um [7] ou dois [8, 9, 10] volumes de controle. Nestes casos, a etapa de GCMC é feita numa região específica da caixa de simulação, tal que nestes volumes locais o potencial químico é mantido constante. Em particular, o método com dois volumes de controle locais [8, 9, 10] permite o estabelecimento de um gradiente de potencial químico permanente (ou estacionário) entre estes volumes, permitindo com isto o estudo de fenômenos de fluxo estacionário (“steady-state”), tais como difusão, evaporação e condensação.

De fato, a partir do desenvolvimento do método GCMD, uma série de aplicações foram propostas. MacElroy [11] utilizou, de forma alternativa, uma técnica muito semelhante para o estudo da difusão de partículas através de membranas. Sunderrajan *et al.* [12] aplicaram GCMD ao estudo da penetração de partículas num meio contendo estruturas poliméricas. O transporte de metano através de poros de carbono foi investigado pela técnica, a fim de diferenciar o transporte de massa por difusão ou por viscosidade [13]. Düren *et al.* [14] utilizaram uma mistura de  $\text{CH}_4/\text{CF}_4$  difundindo através de nanotubos de carbono. Nagumo *et al.* [15] investigaram a difusão de diferentes misturas, tais como  $\text{He}/\text{CH}_4$  e  $\text{CH}_4/\text{CF}_4$ , através de nanoporos de zeólitas.

Versões com processamento paralelo estão disponíveis na literatura, tanto para fluidos do tipo Lennard-Jones [16], difusão através de polímeros [17], como para gases em poros a base de sílica [18]. Uma aplicação interessante do método GCMD foi proposta recentemente, para o estudo do processo de nucleação de fases metaestáveis nas proximidades da linha de decomposição espinodal [19].

Se para o caso de partículas neutras a técnica GCMD tem sido utilizada com sucesso,

o mesmo não pode ser dito da sua aplicação no estudo da difusão em sistemas contendo carga elétrica. De fato, o método GCMD original foi proposto para fluidos do tipo Lennard-Jones [4, 5, 6, 7]. Para sistemas contendo eletrólitos, por outro lado, um estudo sistemático ainda é esperado. O único trabalho existente de que temos conhecimento é aquele devido a Raghunathan e Aluru [20]. Neste estudo, GCMD com dois volumes de controle foi utilizado para a caracterização do transporte de soluções de KCl através de nanocanais, mediante a aplicação de campos elétricos. As simulações foram realizadas com a técnica GCMD inserida no “software” de modelagem atomística GROMACS [21, 22], onde além dos íons  $K^+$  e  $Cl^-$  a água é modelada explicitamente. Com isto, a completa caracterização do transporte dos íons fica prejudicada, uma vez que simulações contendo as moléculas de água explicitamente exigem um elevado custo computacional. Além disto, como neste trabalho existe a aplicação de um campo elétrico na região de difusão ao longo do nanotubo, os regimes de difusão livre e forçada se misturam, dificultando sua completa caracterização.

Pensando nisto, neste trabalho nos propomos em estudar extensivamente, através da técnica GCMD, um sistema contendo eletrólitos do tipo 1:1, ou seja, um fluido com igual quantidade de íons de carga positiva e negativa. Queremos fazer a extensão e investigar a aplicabilidade do método para este sistema em equilíbrio e fora do equilíbrio. No primeiro caso, faremos a comparação com os resultados de simulação GCMC tradicional, investigando a influência dos diferentes termostatos usados no controle da temperatura em MD no ensemble canônico [3]. Iremos investigar também as diferenças no uso de volumes de controle locais ou globais sobre o valor de equilíbrio na densidade do eletrólito. No caso de eletrólitos fora do equilíbrio, usaremos o conceito de GCMD com dois volumes de controle com diferentes valores de potencial químico, ou seja, queremos estudar uma difusão de íons controlada por gradientes de potencial químico. Discutiremos o efeito da perda da periodicidade na direção de difusão sobre o cálculo da interação eletrostática, via somas de Ewald [2, 3]. Novamente, como no caso em equilíbrio, testaremos diferentes termostatos durante MD, a fim de estabelecer os regimes de difusão de forma apropriada, calculando algumas propriedades dinâmicas. Assim, não é nossa intenção aplicar a técnica GCMD

para um problema específico, e sim extender de forma sistemática a técnica para sistemas contendo algum tipo de eletrólito.

O trabalho está dividido da seguinte forma. No capítulo 2 fazemos uma breve revisão da teoria de ensemble e revisamos os métodos de simulação computacional, Monte Carlo e Dinâmica Molecular, que serão utilizados neste trabalho. No capítulo 3 apresentamos o método GCMD na sua forma original, discutindo o uso de um ou dois volumes de controle. No capítulo 4 calculamos algumas propriedades de equilíbrio para um fluido Lennard-Jones usando GCMD com apenas um volume de controle, enquanto que no capítulo 5 analisamos a difusão para este fluido, agora entre dois volumes de controle. No capítulo 6 introduzimos o conceito de somas de Ewald para o cálculo da interação eletrostática, que será usada nos capítulos finais. No capítulo 7 fazemos a extensão do método GCMD para o estudo das propriedades de equilíbrio de um eletrólito 1:1, enquanto que no capítulo 8 investigamos a difusão deste tipo de eletrólito entre dois reservatórios. Finalmente, o capítulo 9 apresenta as conclusões e perspectivas deste trabalho.

## Capítulo 2

### Métodos de Simulação

Neste capítulo, discutiremos brevemente alguns dos principais métodos de simulação computacional. Iniciaremos com uma rápida revisão dos ensembles microcanônico (NVE), canônico (NVT) e grande canônico ( $\mu$ VT) da Física Estatística [23, 24]. Exploraremos a técnica de Monte Carlo (MC), através do algoritmo de Metropolis e do Monte Carlo Grande Canônico (GCMC). Em seguida, discutiremos o método de Dinâmica Molecular (MD). As principais rotinas de integração e a aplicação da MD para um sistema a temperatura constante serão analisadas em detalhes.

#### 2.1 Uma breve revisão de Física Estatística

O ensemble NVE é a escolha natural para simulações em Dinâmica Molecular, enquanto que o NVT é o mais usual em simulações de Monte Carlo. Por outro lado, o ensemble grande canônico é muito útil para o estudo de sistemas onde o número de partículas varia. Embora a maior flexibilidade da técnica de Monte Carlo permita que ela seja mais facilmente aplicada em diferentes ensembles, é possível realizar Dinâmica Molecular em sistemas isolados, fechados ou abertos. Antes de discutirmos a implementação das técnicas de MD e MC em diferentes tipos de sistemas, iremos fazer uma breve discussão sobre a representação da Física Estatística para os ensembles microcanônico, canônico e grande canônico.

### 2.1.1 Ensemble Microcanônico

O ensemble microcanônico (NVE) é caracterizado por possuir um número de partículas  $N$ , volume  $V$  e energia  $E$  fixos, ou seja, um sistema isolado. No NVE, todos os estados acessíveis do sistema possuem a mesma probabilidade, tal que toda a informação microscópica está contida no número de microestados  $\Omega$ . Com isto, a conexão com a termodinâmica é dada pela entropia do sistema

$$S = k_B \ln \Omega(N, V, E) , \quad (2.1)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Obtida a entropia, podemos calcular a temperatura  $T$  do sistema

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} , \quad (2.2)$$

o potencial químico

$$-\frac{\mu}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E, V} , \quad (2.3)$$

e demais propriedades.

Em função do teorema de igual probabilidade à priori, o número de microestados acessíveis, ou o volume  $\Omega$  ocupado pelo ensemble microcanônico, é proporcional à probabilidade de encontrarmos o sistema em uma dada configuração. Isto deve-se ao fato de que no equilíbrio termodinâmico esta probabilidade é máxima, já que o volume  $\Omega$  também é máximo.

Como discutiremos na Sec. 2.2, o fato de todos os estados serem igualmente prováveis (por possuírem basicamente a mesma energia) faz com que o ensemble NVE não seja empregado em simulações que utilizam o método de Monte Carlo, mas amplamente utilizado em simulações de Dinâmica Molecular.

### 2.1.2 Ensemble Canônico

Considere um sistema  $A$ , com energia  $E_1$ , volume  $V_1$  e número de partículas  $N_1$ , inserido dentro de um sistema  $A'$ , definido por  $E - E_1$ ,  $V - V_1$  e  $N - N_1$ , conforme a Fig. 2.1. As

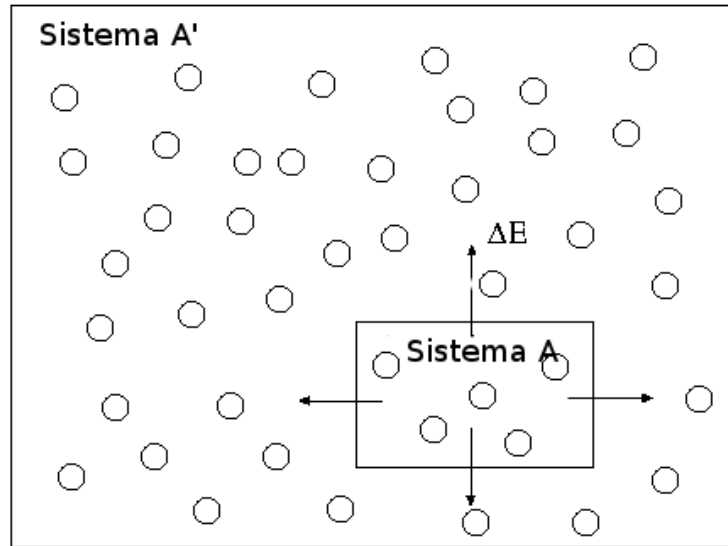
paredes entre  $A$  e  $A'$  permitem a troca de energia entre os sistemas, mas não a troca de partículas ou uma variação do volume de  $A$ . Tomando o limite onde o tamanho do sistema  $A'$  é muito maior que o tamanho de  $A$ , ou seja,

$$\frac{N - N_1}{N_1} \rightarrow \infty, \quad (2.4)$$

com

$$\rho = \frac{N_1}{V_1} \quad (2.5)$$

fixo, o sistema  $A + A'$  torna-se efetivamente microcanônico.



**Figura 2.1:** *Sistemas  $A$  e  $A'$  que caracterizam o ensemble canônico.*

Neste limite, a probabilidade de encontrar o sistema  $A$  com uma energia  $E_i$  é igual à probabilidade de encontrar o sistema  $A'$  com uma energia  $E - E_i$ . Desta forma, esta probabilidade é dada por

$$p_i = \frac{\Omega'(E - E_i)}{\sum_j \Omega(E - E_j)}, \quad (2.6)$$

onde  $\Omega'(E - E_i)$  é o número de microestados do sistema  $A'$  e

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T} . \quad (2.7)$$

Como estamos tratando do limite em que o sistema  $A$  é muito menor que o sistema  $A'$ , é razoável escrevermos a expansão

$$\begin{aligned} \ln \Omega'(E - E_i) &= \ln \Omega'(E) + \frac{E_i}{E} \left[ \frac{\partial \ln[\Omega'(E(1 - \frac{E_i}{E}))]}{\partial \frac{E_i}{E}} \right]_{E_i/E=0} + \mathcal{O}\left(\frac{E_i^2}{E^2}\right) \\ &\approx \ln \Omega(E) - \beta E_i \end{aligned} \quad (2.8)$$

onde usamos as equações (2.1) e (2.2). Substituindo a Eq. (2.8) na Eq. (2.6) obtemos a chamada probabilidade canônica

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} . \quad (2.9)$$

Uma vez que a energia de  $A$  varia, podemos imaginar o sistema  $A'$  como um banho térmico que fixa a temperatura de  $A$ . Definindo a **função de partição canônica** como

$$Q(N, V, T) = \sum_j e^{-\beta E_j} , \quad (2.10)$$

temos que a conexão com a termodinâmica ocorre através da energia livre de Helmholtz

$$F = -k_B T \ln Q(N, V, T) . \quad (2.11)$$

Assim, no ensemble canônico, o valor médio de uma grandeza qualquer  $B$  qualquer pode ser obtida de

$$\langle B \rangle = \frac{1}{Q} \sum_i B_i e^{-\beta E_i} . \quad (2.12)$$

Para sistemas atômicos tratados em um formalismo quasi-clássico, a função de partição é calculada como uma integral multidimensional no espaço de configuração [3],

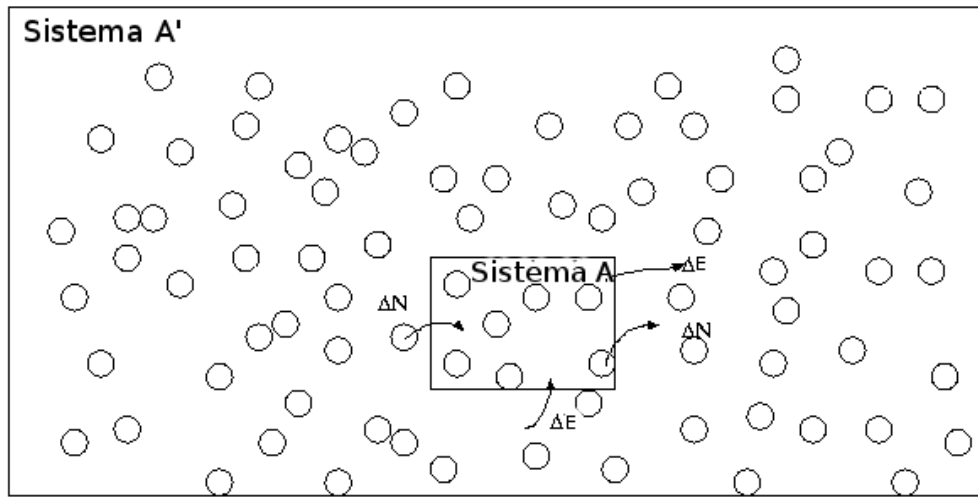
$$Q(N, V, T) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int \cdots \int d\vec{r}^N d\vec{p}^N \exp \left[ -\beta \left[ \sum_i \vec{p}_i^2 / (2m) + E(\vec{r}^N) \right] \right] , \quad (2.13)$$



onde  $\Lambda = [h^2/(2\pi mk_B T)]^{1/2}$  é o comprimento de onda térmico de de Broglie,  $h$  a constante de Planck,  $\vec{p}_i$  o momento linear e  $m$  a massa de cada partícula do sistema.

### 2.1.3 Ensemble Grande Canônico

Novamente, considere um sistema pequeno  $A$  (definido por  $E_1$ ,  $V_1$  e  $N_1$ ) em contato com um sistema  $A'$ , caracterizado por  $E - E_1$ ,  $V - V_1$  e  $N - N_1$ , tal que  $A' \gg A$ . O sistema total  $A + A'$  está isolado, possuindo um número total de partículas  $N$ , energia total  $E$  e volume total  $V$ , conforme a Fig. 2.2.



**Figura 2.2:** Sistema aberto  $A$  em contato com o reservatório externo de partículas e de calor.

Neste caso, as paredes que separam  $A$  de  $A'$  permitem não somente a troca de energia, mas também que partículas entrem ou saiam de  $A$ , porém sem variação de volume. Novamente, se  $A'$  for muito grande, podemos considerar que o sistema  $A + A'$  está no ensemble microcanônico. Além disso, a probabilidade de encontrarmos o sistema  $A$  definido por uma energia  $E_i$  e um número de partículas  $N_i$  é igual à probabilidade do sistema  $A'$  estar com energia total  $E - E_i$  e com  $N - N_i$  partículas. Assim, podemos escrever

$$p_i = \frac{\Omega'(E - E_i, N - N_i)}{\sum_j \Omega(E - E_j, N - N_j)}, \quad (2.14)$$

onde  $\Omega'(E - E_i, N - N_i)$  é o número de estados acessíveis ao sistema  $A'$ . Escrevemos então a expansão de Taylor

$$\begin{aligned} \ln \Omega'((E - E_i), (N - N_i)) &= \ln \Omega'(E, N) + \frac{E_i}{E} \left[ \frac{\partial \ln[\Omega(E(1 - \frac{E_i}{E}), (N - N_i))]}{\partial \frac{E_i}{E}} \right]_{E_i/E=0} \\ &+ \frac{N_i}{N} \left[ \frac{\partial \ln[\Omega((E - E_i), (N(1 - \frac{N_i}{N})))]}{\partial \frac{N_i}{N}} \right]_{N_i/N=0} + \mathcal{O}\left(\frac{E_i^2}{E^2}\right) \mathcal{O}\left(\frac{N_i^2}{N^2}\right) \\ &\approx \ln \Omega(E) - \beta E_i + \beta \mu N_i, \end{aligned} \quad (2.15)$$

onde usamos as equações (2.3), (2.1) e (2.2). Desta forma, obtemos a probabilidade grande canônica ( $\mu VT$ )

$$p_i = \frac{e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}{\Xi}, \quad (2.16)$$

onde  $\Xi$  é definida como a **grande função de partição** do sistema

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}. \quad (2.17)$$

Podemos ainda escrever

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_N e^{\beta \mu N} \sum_j e^{-\beta E_j(N)} = z^N(T, \mu) Q(N, V, T), \quad (2.18)$$

onde  $z(T, \mu) = e^{\beta \mu}$  é a fugacidade do sistema e  $Q(N, V, T)$  é a função de partição canônica definida pela Eq. (2.10).

Da mesma forma como fizemos para a função de partição canônica, precisamos inserir um fator de correção de contagem na definição (2.17), tal que a grande função de partição se escreve como

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N} V^N}{\Lambda^3 N!} e^{-\beta E_N}. \quad (2.19)$$

A conexão com a termodinâmica ocorre através do grande potencial termodinâmico

$$\phi(\mu, V, T) = -\frac{1}{\beta} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \ln \Xi(T, V, \mu), \quad (2.20)$$

tal que a média de um observável qualquer  $B$  é obtida da expressão

$$\langle B_j \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_j B_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)} . \quad (2.21)$$

## 2.2 O método de Monte Carlo

O método de Monte Carlo se propõe a explorar o espaço de configuração de um sistema, para obtermos o valor médio de equilíbrio de uma dada grandeza  $A$ . Nesta seção, faremos uma revisão do algoritmo de Metropolis [1], introduzido nos anos 50, que deu origem à simulação no ensemble canônico, ou método de Monte Carlo NVT.

### 2.2.1 Monte Carlo NVT

É conhecido da Física Estatística que, para um sistema no ensemble NVT, o valor médio de  $A$  pode ser escrito, de forma similar a equação (2.12), como [3]

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\vec{r}^N e^{-\beta E(\vec{r}^N)} A(\vec{r}^N)}{\int d\vec{r}^N e^{-\beta E(\vec{r}^N)}} = \frac{\int d\vec{r}^N A_i F_i}{\int d\vec{r}^N e^{-\beta E(\vec{r}^N)}} , \quad (2.22)$$

onde  $A_i$  é o valor de  $A(\vec{r}^N)$  no estado  $i$  e  $F_i$  é

$$F_i = e^{-\beta E_i(\vec{r}^N)} . \quad (2.23)$$

A resolução da Eq.(2.22), mesmo para um sistema simples, envolve um número muito grande de cálculos, já que estamos falando de integrais multidimensionais ( $6N$  integrais).

Ainda assim, podemos calcular as integrais por amostragem de diferentes configurações do sistema, de forma a obtermos uma amostra representativa de todos os estados acessíveis fisicamente. De uma forma simples, isso pode ser feito variando-se aleatoriamente as coordenadas das componentes do sistema. A cada movimento, podemos calcular  $A_i F_i$  e, conseqüentemente, obter uma estimativa de  $\langle A \rangle$ . Uma vez que o fator  $F_i$  é proporcional ao peso de Boltzmann, somente configurações com energia baixa irão contribuir significativamente para o cálculo da integral. Entretanto, um grande número de estados tem um peso

de Boltzmann pequeno e, conseqüentemente, uma menor probabilidade de serem acessados fisicamente. Assim, somente uma pequena região do espaço de fases corresponde ao estado físico observado. Logo, a abordagem aleatória é ineficiente, uma vez que cada uma das configurações, independentemente de descreverem corretamente o estado físico ou não, irão contribuir igualmente para a integral.

Este problema pode ser resolvido utilizando-se a ideia de uma amostragem por importância, que é a essência do algoritmo de Metropolis [1]. Esta técnica difere-se do método aleatório puro acima mencionado, já que gera um série de estados de acordo com uma distribuição de Boltzmann e os considera igualmente, ao invés de gerar os estados e depois atribuir o peso de Boltzmann. A simulação precisa garantir a produção de novos estados tal que ao seu final tenha ocorrido uma distribuição de probabilidades correta. Para garantir isso, é necessário satisfazer as condições da Cadeia de Markov [2]:

- O resultado de cada tentativa de realizar um movimento pertence a um conjunto finito de possíveis resultados, chamado de espaço de fase;
- O resultado de cada tentativa depende apenas do resultado da tentativa que o precedeu imediatamente.

Estas condições são necessárias para obtermos a distribuição de probabilidades correta, ou seja, para obtermos a média de ensembles correta.

No caso do estudo de um fluido simples, aplicar o método de Metropolis é extremamente trivial. A cada passo de MC selecionamos uma partícula aleatoriamente, e produzimos nela um deslocamento aleatório. O tamanho deste deslocamento é controlado por um termo  $\delta x_{max}$ , tal que  $-\delta x_{max} < \delta x < \delta x_{max}$ . Comparamos então a energia potencial  $U_{old}$ , antes do movimento, com a energia potencial  $U_{new}$ , após o movimento, para obtermos  $\Delta U = U_{new} - U_{old}$ . O movimento é aceito se  $\Delta U < 0$ , ou se

$$e^{-\beta\Delta U} > \zeta, \tag{2.24}$$

onde  $\zeta$  é um número aleatório de distribuição uniforme, tal que  $0 < \zeta < 1$ . Neste caso, a nova energia, nova posição, etc, são incluídas na estatística. Se o critério (2.24) não é satisfeito, descarta-se o movimento, e nova tentativa deve ser realizada.

## 2.3 Monte Carlo Grande Canônico

No ensemble grande canônico temos o sistema em contato com um banho de partículas e de calor, que fixa o potencial químico  $\mu$  e a temperatura  $T$ , permitindo a troca de partículas e de energia entre o sistema e a vizinhança. O método de Monte Carlo Grande Canônico, proposto por Norman e Filinov [25], permite três tipos de movimento no sistema:

- (a) Deslocar aleatoriamente uma partícula;
- (b) Inserir (criar) uma partícula no sistema;
- (c) Remover (destruir) uma partícula do sistema.

O movimento (a) é simplesmente o movimento típico de Metropolis, sendo portanto governada pela probabilidade de transição (2.24), que pode ser reescrita como

$$\min [1, e^{-\beta\Delta U}] . \quad (2.25)$$

Já as probabilidades de ocorrência dos movimentos (b) e (c), podem ser obtidas a partir da grande função de partição,

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu'N} \frac{V^N}{N!} e^{-\beta U} , \quad (2.26)$$

onde, por simplicidade, definimos  $\beta\mu' = \beta\mu - 3\ln\Lambda$ , tal que  $\Lambda$  é o comprimento de onda térmico. A probabilidade de que o sistema esteja em uma dada configuração  $m$  com  $N$  partículas é dada por

$$\Pi_{m,N} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(U_m - \mu'N)} \frac{V^N}{N!} . \quad (2.27)$$

Similarmente, a probabilidade de encontrarmos o sistema em uma configuração  $n$  com  $N \pm 1$  partículas é

$$\Pi_{n,N\pm 1} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(U_n - \mu'(N\pm 1))} \frac{V^{N\pm 1}}{(N \pm 1)!} . \quad (2.28)$$

A probabilidade de transição entre os estados  $n$  e  $m$  é igual à razão entre as probabilidades de cada estado,

$$\Pi_{n \rightarrow m} = \frac{\Pi_{n,N\pm 1}}{\Pi_{m,N}} . \quad (2.29)$$

Portanto, o movimento (b) é aceito se tivermos satisfeita a condição:

$$\min \left[ 1, \frac{V}{N+1} e^{-\beta(\Delta U - \mu')} \right] , \quad (2.30)$$

e (c) é aceito se

$$\min \left[ 1, \frac{N}{V} e^{-\beta(\Delta U + \mu')} \right] . \quad (2.31)$$

## 2.4 Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular é uma técnica de simulação a nível atômico e molecular, que consiste essencialmente em resolver numericamente as equações clássicas de movimento para cada partícula que constitui o sistema. A evolução dinâmica do sistema é usualmente governada pela segunda Lei de Newton,

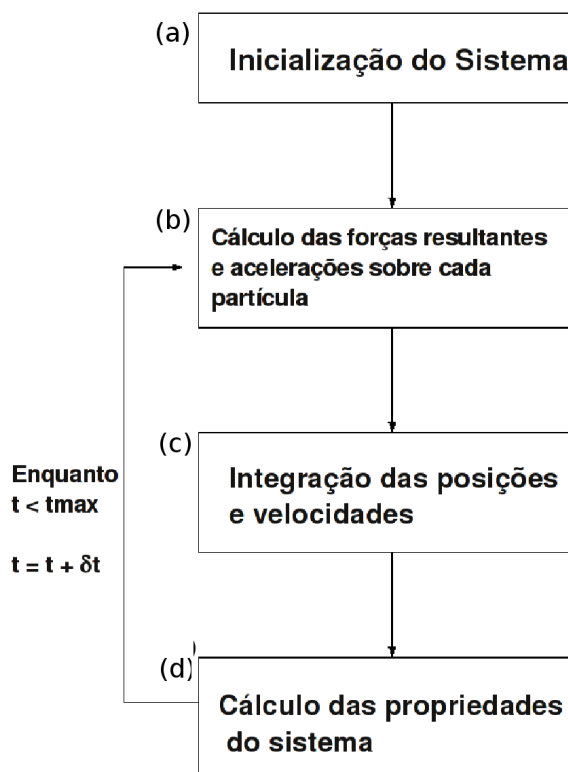
$$\vec{F}_i = m\vec{a}_i = -\vec{\nabla}U(r^N) , \quad (2.32)$$

onde  $\vec{F}_i$  é a força resultante sobre a  $i$ -ésima partícula,  $m$  é a massa e  $\vec{a}_i$  a aceleração,  $U(r^N)$  o potencial de interação entre os componentes do sistema e  $\vec{r}^N = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  representa o conjunto completo das  $3N$  coordenadas atômicas. Ainda podemos utilizar como equações de movimento as equações de Hamilton ou a equação de Lagrange.

### 2.4.1 Fluxograma típico

Um fluxograma para uma simulação de Dinâmica Molecular é dado pela Fig. 2.3. Um programa de MD exige as posições iniciais  $\vec{r}_i(0)$  e velocidades iniciais  $\vec{v}_i(0)$  de cada

partícula do sistema, o que é feito no estágio (a) da simulação. Existem diversas formas de obtermos esta configuração inicial, como distribuições aleatórias no espaço ou distribuições na rede. As velocidades iniciais podem ser também geradas aleatoriamente a partir de uma distribuição gaussiana ou uniforme, uma vez que forças atuarão sobre os átomos, fornecendo assim uma aceleração.



**Figura 2.3:** Fluxograma esquemmatizando uma simulação de MD.

O estágio (b) depende do tipo de modelo escolhido para o sistema, pois exige a especificação dos potenciais de interação. Após a obtenção da aceleração de cada partícula do sistema, integramos numericamente as equações que regem a evolução dinâmica do sistema no estágio (c) obtendo assim as novas posições e velocidades dos átomos. Os algoritmos mais utilizados para esta integração estão discutidos na Sec.2.4.2.

Por fim, o estágio (d) é responsável pelo cálculo das propriedades de interesse no sistema

em estudo, como energia total, energia cinética, energia potencial, velocidade do centro de massa, pressão, etc. Essa subrotina depende do tipo de problema em estudo e de quais grandezas físicas queremos extrair da simulação.

## 2.4.2 Integração das Equações de Movimento

Existem na literatura diversos algoritmos que realizam a integração das equações de movimento em Dinâmica Molecular. Discutiremos aqui os mais utilizados nas simulações.

- Algoritmo de Verlet

Proposto por Verlet em 1967 [26, 27], é ainda um dos métodos de integração mais utilizados. A ideia básica é escrever duas expansões de Taylor da posição  $\vec{r}(t)$ , uma em um tempo futuro  $t + \delta t$  e outra em um tempo passado  $t - \delta t$ . Definindo  $\vec{b} = d^3\vec{r}/dt^3$ , podemos escrever estas expansões como

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\delta t^2 + \frac{1}{6}\vec{b}(t)\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4) \\ \vec{r}(t - \delta t) &= \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\delta t^2 - \frac{1}{6}\vec{b}(t)\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4).\end{aligned}\quad (2.33)$$

Somando as duas expressões acima, obtemos

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \delta t^2\vec{a}(t). \quad (2.34)$$

Esta é a forma básica do algoritmo de Verlet, com um erro da ordem de  $\delta t^4$ . Como estamos integrando as equações de movimento de Newton, a aceleração  $\vec{a}_i(t)$  de cada partícula é dada por

$$\vec{a}_i(t) = -\frac{1}{m_i}\vec{\nabla}U(r_{ij}), \quad (2.35)$$

e o cálculo da força imediatamente nos fornece as novas posições. O problema nesta versão do algoritmo de Verlet é que as velocidades não são calculadas diretamente. Apesar de não serem necessárias para a atualização das posições, é necessário conhecer



$\vec{v}$  para calcularmos a energia cinética  $K$  e a temperatura do sistema. Podemos calcular as velocidades usando

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{2\delta t}, \quad (2.36)$$

tal que o erro que surge para o valor da velocidade é da ordem de  $\delta t^2$ . Para contornar este problema, surgiram algumas variantes do algoritmo de Verlet. Dentre estas, escolhemos usar duas em nosso trabalho, que estão discutidas a seguir.

- O método de “leap-frog”

Neste método, proposto por Hockney [28], os algoritmos que regem a evolução temporal da posição e da velocidade são

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right), \quad (2.37)$$

$$\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \vec{v}\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + \delta t \vec{a}(t). \quad (2.38)$$

Eliminando a velocidade nas equações acima, obtemos novamente o algoritmo de Verlet. No método de “leap-frog” calculamos primeiro as velocidades no tempo  $t + \frac{1}{2}\delta t$  e usamos esta informação para calcular as posições  $\vec{r}(t + \delta t)$ . Desta forma, as velocidades *saltam* (“leap” em inglês) sobre as posições, e então as posições *saltam* sobre as velocidades. A vantagem deste algoritmo é que as velocidades são calculadas explicitamente. Porém, não são calculadas ao mesmo tempo que as posições. As velocidades no tempo  $t$  podem ser aproximadas pela equação

$$\vec{v}(t) = \frac{1}{2} \left[ \vec{v}\left(t - \frac{1}{2}\right) + \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\right) \right]. \quad (2.39)$$

- O método de “Velocity Verlet”

O algoritmo de “Velocity Verlet” [29] obedece às seguintes equações:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\delta t^2, \quad (2.40)$$

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \frac{\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \delta t)}{2} \delta t. \quad (2.41)$$

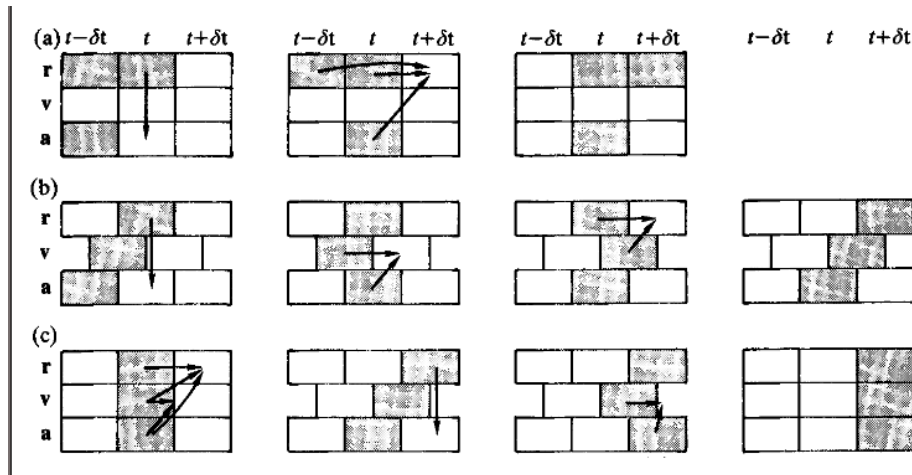
Este método envolve dois estágios, com o cálculo da força intercalado entre eles. Primeiro usamos a Eq. (2.40) para calcular as posições em  $t + \delta t$  e calculamos as velocidades em um passo médio, usando a expressão

$$\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\delta t \vec{a}(t). \quad (2.42)$$

Efetua-se então o cálculo das acelerações e completa-se a integração das velocidades usando-se

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + \frac{1}{2}\delta t \vec{a}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right). \quad (2.43)$$

Com este método de integração conseguimos minimizar o erro na integração, uma vez que as posições, velocidades e acelerações são calculadas para o mesmo tempo  $t$ .



**Figura 2.4:** Várias formas do algoritmo de Verlet. (a) Método original (b) "leap-frog" (c) "Velocity Verlet". Figura retirada de [2].

### 2.4.3 Dinâmica Molecular a temperatura constante

Nas simulações de Dinâmica Molecular, como as discutidas até o presente momento, temos como constantes de movimento o número de partículas  $N$ , o volume  $V$  do sistema e a energia  $E$ . Entretanto, na natureza dificilmente encontramos um sistema isolado. Normalmente ocorre troca de energia entre o meio e o sistema termodinâmico. Como sabemos da Física Estatística, tal sistema em equilíbrio com sua vizinhança, ou com um reservatório térmico, deve ser estudado no ensemble canônico. Chamamos esta simulação de MD no NVT, ou MD-NVT.

Neste caso, sabemos que as probabilidades de encontrarmos o sistema em um dado estado de energia estão distribuídos de acordo com uma distribuição Gaussiana, ou de Maxwell-Boltzmann, e que a temperatura do sistema está diretamente relacionada com a energia cinética média das partículas e, conseqüentemente, com a velocidade média das partículas do sistema,

$$k_B T = m \langle v_j^2 \rangle, \quad (2.44)$$

onde  $m$  é a massa da partícula e  $v_j$  é a  $j$ -ésima componente da velocidade. Assim, podemos controlar o valor da temperatura reescalando as velocidades. Para isso, utilizamos a idéia dos termostatos. Encontramos na literatura diversos exemplos de termostatos, mas neste trabalho utilizamos três deles: o termostato de Andersen [30], a Dinâmica de Langevin [2] e o algoritmo de leap-frog de Brown e Clarke [31].

#### A. Termostato de Andersen

O termostato de Andersen [30] realiza uma redefinição das velocidades das partículas que compõem o sistema, através de uma frequência de colisão  $\nu$  para a atualização das velocidades. A cada  $\nu$  passos de MD, geramos um número aleatório  $0 \leq \zeta \leq 1$  para cada partícula. Se para um determinado átomo do sistema tivermos que  $\zeta < \nu \delta t$ , onde  $\delta t$  é o tamanho do incremento de tempo a cada passo de MD, a velocidade deste átomo é

redefinida de acordo com uma distribuição gaussiana,

$$P(v) = \left(\frac{\beta}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta v/2}. \quad (2.45)$$

Essa reescala nos permite simular as colisões das partículas do sistema com partículas de um banho térmico com uma temperatura fixa  $T$ . Com isto eliminamos o determinismo da Dinâmica Molecular, de tal forma que a energia total do sistema não é mais conservada, somente a energia cinética.

## B. Dinâmica de Langevin

Na Dinâmica de Langevin a cada passo de simulação as partículas do sistema sofrem a ação de uma força de viscosidade, proporcional às velocidades destas e ao coeficiente de fricção do sistema, e atuam sobre elas forças aleatórias, originárias de um termo de ruído branco, que simulam o efeito de uma série contínua de colisões com os átomos do fluido que formam o solvente. Assim, inserimos no cálculo da força resultante sobre cada partícula estes dois termos,

$$\vec{F}_R = -\vec{\nabla}U - \Gamma\vec{v}_i + \vec{W}_i(t), \quad (2.46)$$

onde  $\Gamma$  é o coeficiente de fricção e  $\vec{W}_i(t)$  a força randômica responsável pelo ruído branco.

A temperatura do sistema é mantida fixa através da relação entre o coeficiente de atrito e as flutuações na força randômica. Utilizando o teorema da flutuação-dissipação, obtemos

$$\langle \vec{W}_i(t), \vec{W}_j(t') \rangle = \delta_{ij}\delta(t - t')6k_B T \Gamma, \quad (2.47)$$

onde assumimos que as forças aleatórias são completamente não correlacionadas em tempos diferentes. A Dinâmica de Langevin se reduz a Dinâmica Browniana nos sistemas em que  $\vec{\nabla}U = 0$ .

## C. Algoritmo de leap-frog de Brown e Clarke

No método de Brown e Clarke [31], integramos um conjunto modificado das equações de movimento de Hamilton,

$$\dot{\vec{v}}_i = \frac{\vec{F}_i - \lambda \vec{v}_i}{m}, \quad (2.48)$$

com  $\dot{\vec{r}}_i = \vec{v}_i$  e  $\lambda$  é uma constante. Como queremos realizar a simulação para uma temperatura fixa, devemos ter  $\dot{T} = 0$ . Como

$$T = \left( \frac{m}{3(N-1)k_B} \right) \sum_{i=1}^N v_i^2, \quad (2.49)$$

temos

$$\dot{T} = \left( \frac{2m}{3(N-1)k_B} \right) \sum_{i=1}^N \dot{\vec{v}}_i \cdot \vec{v}_i. \quad (2.50)$$

Substituindo a Eq. (2.48) na Eq. (2.50), obtemos

$$\dot{T} = \left( \frac{2m}{3(N-1)k_B} \right) \sum_{i=1}^N \frac{\vec{F}_i \cdot \vec{v}_i - \lambda \vec{v}_i \cdot \vec{v}_i}{m}. \quad (2.51)$$

Portanto, para uma simulação a temperatura fixa temos que

$$\lambda = \frac{\sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \vec{v}_i}{\sum_{i=1}^N \vec{v}_i \cdot \vec{v}_i}, \quad (2.52)$$

e a integração via algoritmo de leap-frog passa então a ser dada por

$$\vec{v} \left( t + \frac{1}{2} \delta t \right) = \vec{v} \left( t - \frac{1}{2} \delta t \right) + \delta t \vec{a}(t) - \frac{\vec{v}_i(t) \delta t}{m}. \quad (2.53)$$

Para encontrar o valor da constante  $\lambda$ , implementamos o algoritmo de leap-frog em sua forma normal, conforme a Eq. (2.38), para obter a velocidade não-amortecida  $\vec{v}_i'(t)$ , que é diferente da velocidade amortecida  $\vec{v}_i(t)$ ,

$$\vec{v}_i'(t) = \vec{v}_i' \left( t - \frac{\delta t}{2} \right) + \delta t \vec{a}(t). \quad (2.54)$$

Então

$$\vec{v}_i(t) = \vec{v}_i'(t) - \frac{\lambda \vec{v}_i'(t) \delta t}{2m} = \chi \vec{v}_i'(t), \quad (2.55)$$

onde

$$\chi = \left[ 1 + \frac{\lambda \delta t}{2m} \right]^{-1}. \quad (2.56)$$

A condição de temperatura constante exige que

$$\sum_{i=1}^N v_i^2(t) = \frac{3(N-1)k_B T_r}{m}, \quad (2.57)$$

onde  $T_r$  é a temperatura fixa desejada para a simulação. Como  $\lambda$  e  $\chi$  são propriedades de ensemble, temos que

$$\chi^2 = \frac{\left( \frac{3(N-1)k_B T_r}{m} \right)}{\sum_{i=1}^N v_i^2(t)}. \quad (2.58)$$

Não é necessário calcular  $\vec{v}_i(t)$  explicitamente, uma vez que é fácil mostrar que a Eq. (2.53) torna-se

$$\vec{v} \left( t + \frac{1}{2} \delta t \right) = \vec{v} \left( t - \frac{1}{2} \delta t \right) (2\chi - 1) + \chi \delta t \vec{a}(t). \quad (2.59)$$

Assim, para realizar o controle da temperatura realizamos um “meio-passo” de integração, onde atualizamos as velocidades no tempo  $t$  utilizando a Eq. (2.38), calculamos  $\chi$  através da Eq. (2.58) e completamos a integração através da expressão (2.59).

## Capítulo 3

### Dinâmica Molecular no ensemble Grande Canônico

Conforme discussão do capítulo anterior, as simulações em Dinâmica Molecular (MD) usam um número fixo  $N$  de partículas. Assim, sua aplicação em ensembles com  $N$  variável, como é o caso do grande canônico, torna-se difícil ou mesmo inviável. Para estes casos, usamos em geral a simulação de Monte Carlo Grande Canônico (GCMC). Como o GCMC é aplicado para situações de equilíbrio, seria interessante a existência de uma abordagem em Dinâmica Molecular com  $N$  variável, exatamente para o estudo de sistemas fora do equilíbrio.

Várias tentativas de produzir esta alternativa foram realizadas desde o começo da década de 1990. Nosso interesse neste trabalho é estudar uma técnica de simulação que permita modelar um sistema onde ocorra difusão estacionária devido a um gradiente de potencial químico, como é o caso do método introduzido por Papadopoulos *et al.* [7], que iremos discutir no decorrer deste capítulo.

#### 3.1 Dinâmica Molecular Grande Canônica com um Volume de Controle (CV-GCMD)

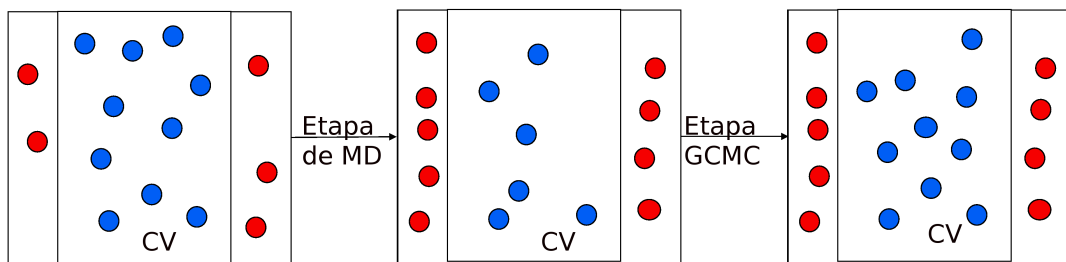
A técnica introduzida por Papadopoulos *et al.* [7] consiste basicamente em alternarmos etapas de MD e GCMC. A etapa de MD atua sobre toda a caixa de simulação, enquanto que os movimentos de Monte Carlo estão restritos a uma porção do sistema, o chamado

volume de controle (CV). Este volume de controle, em geral, é tomado como uma região de simulação menor, inserido dentro da caixa de simulação, como mostrado na figura 3.1. O resultado é uma técnica de simulação conhecida com Dinâmica Molecular Grande Canônica com um Volume de Controle (CV-GCMD). A alternância entre os passos de MD e MC é controlada pelo parâmetro  $k$ , definido pela razão entre estes passos

$$k = \frac{n_{\text{MD}}}{n_{\text{MC}}}, \quad (3.1)$$

onde  $n_{\text{MD}}$  é o número de passos de MD e  $n_{\text{MC}}$  o número de passos de GCMC.

Durante o curso da simulação, os passos de MD fazem com que as partículas saiam do CV, diminuindo assim a sua densidade e variando o potencial químico  $\mu$ . Espera-se então que os passos de GCMC inseridos restabeleçam o valor original do potencial químico. Após um tempo, as partículas irão ocupar todo o espaço da caixa de simulação, ou seja, teremos uma simulação de um sistema aberto, conforme esquematizado na figura 3.1.

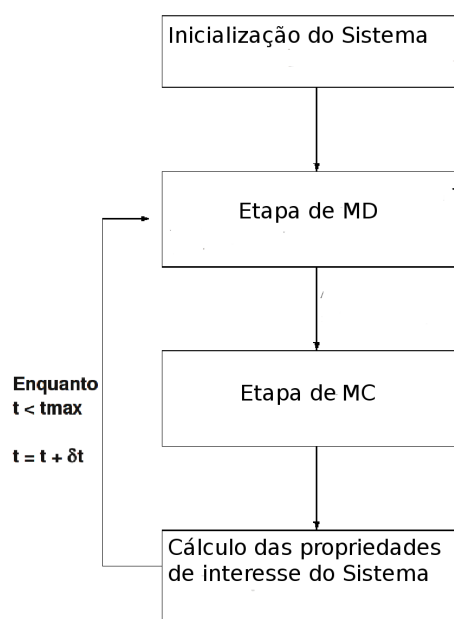


**Figura 3.1:** Sucessão de passos de GCMD. A Dinâmica Molecular altera a concentração de partículas dentro do volume de controle (esferas azuis). Realizam-se, então, os passos de GCMC para recuperar o potencial químico dentro do CV.

Um fluxograma para a técnica de CV-GCMD é apresentado na fig. 3.2. Os detalhes de cada parte do programa estão explicadas abaixo.

- **Inicialização**





**Figura 3.2:** Fluxograma de uma simulação de CV-GCMD

No tempo  $t = 0$ , usa-se uma simulação de GCMC para gerar a configuração inicial do sistema dentro do CV. Isso garante que o sistema já estará termalizado ao usarmos a Dinâmica Molecular. Como a simulação de GCMC não envolve um termo cinético, para cada partícula inserida no sistema durante a inicialização atribuímos uma velocidade inicial, gerada a partir de uma distribuição gaussiana de velocidades

$$P(v) = \left(\frac{\beta}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta v^2/2}, \quad (3.2)$$

de forma a garantir que a temperatura do sistema não varie com um movimento de inserção.

- **Etapa de MD**

Uma vez gerada a configuração inicial termalizada dentro do CV, inicia-se uma sequência de passos de Dinâmica Molecular, no ensemble NVE ou no NVT. Segue-se

o fluxograma discutido na Sec. 2.4, tal que para as simulações de MD-NVT utilizamos os termostatos descritos na Sec. 2.4.3. Nos passos de Dinâmica Molecular levamos em conta todas as partículas do sistema, não fazendo diferenciação entre estarem ou não dentro do CV.

- **Etapa de GCMC**

A cada  $n_{\text{MD}}$  passos de MD, realiza-se a etapa de GCMC. Neste momento, “congelamos” as  $N_{\text{out}}$  partículas que estão fora do CV e realizamos  $n_{\text{MC}}$  tentativas de adição/remoção de partículas somente dentro do CV, levando em conta somente as  $N_{\text{in}}$  partículas que estão dentro deste. As probabilidades de aceitação dos movimentos de GCMC no volume de controle local são dados por

$$\min \left[ 1, \left( \frac{V_{\text{CV}}}{\Lambda^3(N_{\text{in}} + 1)} \right) e^{-\beta(\Delta U - \mu)} \right], \min \left[ 1, \left( \frac{\Lambda^3 N_{\text{in}}}{V_{\text{CV}}} \right) e^{-\beta(\Delta U + \mu)} \right],$$

$$\min \left[ 1, e^{-\beta(\Delta U)} \right], \quad (3.3)$$

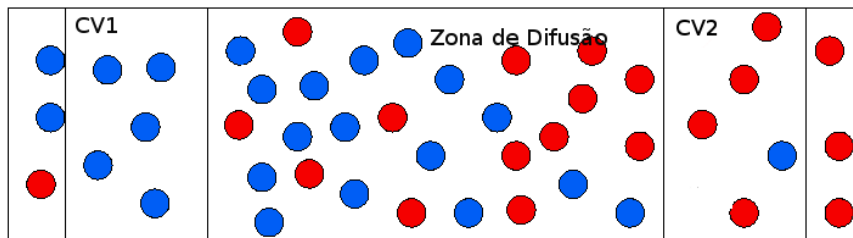
para a adição, remoção e deslocamento, respectivamente, conforme está demonstrado no Apêndice A.

Apesar desta etapa de GCMC se dar somente no CV, considera-se a variação de energia potencial  $\Delta U$  em todo o sistema. Ao utilizarmos condições de contorno periódicas e condições de mínima imagem, devemos levar em conta toda a caixa de simulação. Como na inicialização, toda vez que uma partícula é inserida, sua velocidade inicial é retirada de uma distribuição gaussiana de velocidades. Com esta etapa, espera-se que a concentração dentro do CV seja recuperada, uma vez que na etapa de MD partículas entram e saem do CV. A concentração desejada é controlada pelo valor de  $\mu$  usado na expressão (3.3).

### 3.2 Dinâmica Molecular Grande Canônica com dois Volumes de Controle (DCV-GCMD)

O uso de volumes de controle permite obter um método de simulação capaz de modelar um sistema onde ocorra uma difusão devido a um gradiente de potencial químico. Estes tipos de sistemas podem ser simulados utilizando um ou dois CVs em um sistema, onde criamos uma ou duas regiões no espaço com concentrações distintas (ou potenciais químicos distintos) de um dado fluido, de forma a gerarmos o gradiente de potencial químico necessário para a difusão.

O método denominado Dinâmica Molecular Grande Canônica com dois volumes de controle (DCV-GCMD), introduzido por Heffelfinger e van Smol [8], simula um sistema com dois CVs e uma região de difusão entre eles, conforme a figura 3.3. O objetivo desta simulação é fornecer o controle do potencial químico em duas regiões distintas do sistema, para que possamos estudar as propriedades dinâmicas da difusão na região entre os dois reservatórios, onde apenas MD é utilizada.



**Figura 3.3:** Caixa de simulação do DVC-GCMD. As esferas azuis representam partículas inseridas no volume de controle 1 (CV1), e as vermelhas partículas inseridas no volume de controle 2 (CV2). Entre os CVs temos a região de difusão.

Da mesma forma que no sistema com um único CV, alternamos passos de Dinâmica Molecular em todo o sistema com passos de GCMC nos dois CVs. Usaremos nas nossas aplicações uma caixa de simulação na forma de um paralelepípedo, cujas as dimensões são definidas como  $mL \times L \times L$ , onde  $m$  define a dimensão  $x$  do sistema. Nas direções  $y$  e  $z$

usamos condições de contorno periódicas. Na direção  $x$ , por outro lado, podemos colocar paredes rígidas nas extremidades a fim de confinar o fluido [8, 10, 16, 20, 32, 33, 34], ou mesmo aplicar condições de contorno periódicas nas três direções [17, 35]. Esta escolha depende do sistema que pretendemos simular, e de como podemos aproximar a simulação do experimento. Neste presente trabalho, optamos por utilizar paredes rígidas na direção  $x$ .

Esta técnica nos abre um grande leque de aplicações, desde uma simples difusão de um fluido na presença de um gradiente de potencial químico [8, 16] até sistemas mais complexos, como difusão através de membranas [33], polímeros [17] ou nanocanais [20], difusão, adsorção ou separação por membranas [10, 32, 34], entre outros. Neste trabalho, discutiremos a validade da técnica, demonstrando que ela obedece à Primeira Lei de Fick

$$J_i^x = -D_i^x \frac{d}{dx} \rho_i(x), \quad (3.4)$$

quando estudamos a difusão de fluidos iônicos e não-iônicos. Além disso, nos capítulos 6, 7 e 8 voltaremos a abordar a técnica GCMD, discutindo em mais detalhes sua aplicação para o caso de fluidos iônicos, não tratados nos métodos propostos por Papadopoulos e van Smol.

## Capítulo 4

### Estudo de um fluido de Lennard-Jones no equilíbrio

Neste capítulo aplicamos a técnica de CV-GCMD para um fluido do tipo Lennard-Jones, a fim de testarmos a validade da técnica e investigar sua dependência com o fator  $k$ , descrito na Sec. 3.1. Além disso, queremos verificar se a Dinâmica Molecular com temperatura constante é equivalente ao método GCMD, ou seja, se os passos de GCMC inseridos na MD funcionam como um termostato.

#### 4.1 O sistema

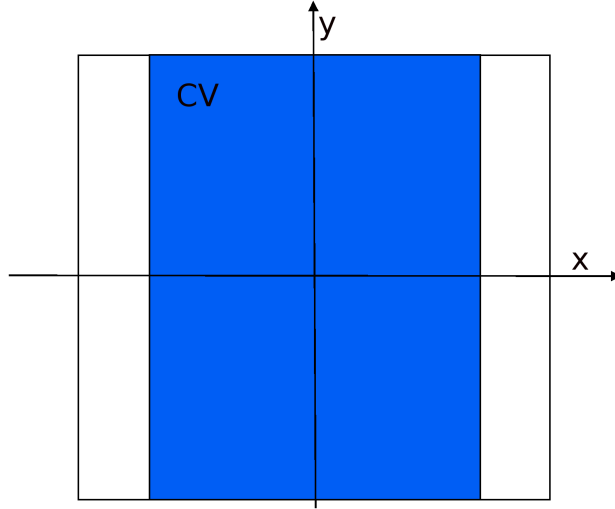
O sistema é composto por um fluido do tipo Lennard-Jones (LJ) modificado,

$$U = \begin{cases} U_{\text{LJ}}(r_{ij}) - U_{\text{LJ}}(r_{\text{cut}}), & r \leq r_{\text{cut}} \\ 0, & r > r_{\text{cut}}, \end{cases} \quad (4.1)$$

onde  $U_{\text{LJ}}$  é o potencial Lennard-Jones [36]

$$U_{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (4.2)$$

e  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ . A Eq. (4.1) é conhecida como potencial Weeks, Chandler e Anderson (WCA) [37] quando utiliza-se um raio de corte  $r_{\text{cut}} = 2^{1/6}\sigma$ . O potencial WCA caracteriza-se por ser puramente repulsivo, atuando somente a curtas distâncias. No artigo original da técnica, Papadopoulou *et al.* [7] utilizaram este potencial de interação, mas com um raio de corte  $r_{\text{cut}} = 2.5\sigma$ . Esse aumento no alcance do potencial faz com que exista uma parte



**Figura 4.1:** Representação bi-dimensional da caixa de simulação. A parte hachurada corresponde ao Volume de Controle. As condições de contorno periódicas e de mínima imagem são aplicadas em  $x = L/2$ ,  $x = -L/2$ ,  $y = L/2$  e  $y = -L/2$ .

atrativa na interação entre os átomos, o que altera drasticamente os valores de densidade obtidos ao final da simulação. Para validar o nosso código precisamos comparar os resultados obtidos com os resultados da literatura, ou seja, com os do artigo de Papadopoulos *et al.* [7]. Portanto, optamos por utilizar  $r_{\text{cut}} = 2.5\sigma$  neste primeiro momento. No restante deste e dos demais capítulos usaremos unidades reduzidas, definidas a partir de  $\sigma$  e  $\epsilon$  [2, 38] e simbolizadas por um '\*' após a grandeza.

As simulações foram realizadas a uma temperatura reduzida  $T^* = 1.0$ , utilizando dois valores de potencial químico:  $\mu^* = -2.5$  (fase líquida) e  $\mu^* = -3.2$  (fase de vapor). As primeiras simulações foram realizadas em caixas cúbicas de volume  $V^* = 512$  e um volume de controle na forma de um paralelepípedo com volume  $V_{\text{CV}}^* = L_{\text{CV}}^* \times L^* \times L^* = 355.2$ , tal que  $L^* = 8.0$  e  $L_{\text{CV}}^* = 5.55$ . Após verificarmos estes primeiros resultados, comprovamos os valores obtidos, utilizando uma caixa de simulação cúbica de lado  $L^* = 12$ . e um volume de controle igual a  $V_{\text{CV}}^* = 1440$ . A figura 4.1 mostra uma representação bi-dimensional da caixa de simulação utilizada. O eixo de coordenadas é disposto no centro da caixa, e

aplicamos condições de contorno periódicas em todas as direções, assim como condições de mínima imagem. É importante ressaltar que as condições de contorno são aplicadas em toda a caixa de simulação, ou seja, em  $x = L/2$ ,  $x = -L/2$ ,  $y = L/2$  e  $y = -L/2$ . Definimos dois tipos de controle do potencial químico; local e global. No controle local o CV é menor do que a caixa de simulação. Já no controle global toda a caixa de simulação é considerada um CV. A integração das equações de movimento do sistema foram realizadas com o algoritmo de “leap-frog”, quando aplicamos a Dinâmica Molecular no ensemble NVE, e com o algoritmo de “velocity verlet” quando utilizamos termostatos para o controle da temperatura durante a MD.

## 4.2 GCMC local e global

Existem na literatura vários resultados de GCMC para fluidos de Lennard-Jones. Assim, a melhor forma de testarmos se GCMD fornece o resultado correto para um fluido de LJ no equilíbrio é comparando-o com GCMC. Como utilizaremos uma forma de controle local do GCMD, é natural que apliquemos o mesmo método para o GCMC.

GCMC	$L^*$	$L_{CV}^*$	$\langle \rho^* \rangle$
Local	8.0	5.55	$0.68981731 \pm 0.00294165$
Global	8.0	5.55	$0.685395 \pm 0.003902$
Local	12.0	10.0	$0.68129623 \pm 0.0056717$
Global	12.0	10.0	$0.6847428 \pm 0.00332975$

**Tabela 4.1:** Resultados de GCMC Local e Global para a fase líquida.

Para cada medida, realizamos médias com cinco simulações independentes de GCMC, onde foram utilizados  $1 \times 10^6$  passos para termalização e  $5 \times 10^6$  passos para a produção dos resultados. O procedimento de GCMC, seja o controle do modo global ou local, consiste em inicializar o sistema com uma única partícula em uma posição aleatória, e então alternar

GCMC	$L^*$	$L_{CV}^*$	$\langle \rho^* \rangle$
Local	8.0	5.55	$0.0733796 \pm 0.0005$
Global	8.0	5.55	$0.0729262 \pm 0.00016854$
Local	12.0	10.0	$0.0732252 \pm 0.0003972$
Global	12.0	10.0	$0.0733534 \pm 0.0005037$

**Tabela 4.2:** Resultados de GCMC Local e Global para a fase de vapor.

GCMC	$\mu^*$	$\langle \rho^* \rangle$
Global	-3.2	$0.0727 \pm 0.0006$
Local	-3.2	$0.0732 \pm 0.0005$
Global	-2.5	$0.6846 \pm 0.0021$
Local	-2.5	$0.6849 \pm 0.0022$

**Tabela 4.3:** Resultados de GCMC Local e Global obtidos na literatura [7] para as fases de vapor e líquida.

tentativas de criação e destruição dentro do CV e deslocamento do tipo Metropolis em toda a caixa de simulação [7]. Cada um destes movimentos possui uma probabilidade estabelecida a priori de  $1/3$ . De fato, o controle global do potencial químico corresponde a uma simulação tradicional de GCMC. Os resultados podem ser observados nas tabelas 4.1 e 4.2.

Nota-se que a diferença surge na quarta casa decimal para a fase gasosa, cuja densidade é aproximadamente 0.073, e na terceira casa para a fase líquida, onde os resultados apontam uma densidade de 0.685. As densidades obtidas para as fases de vapor e líquida coincidem com os valores encontrados na literatura [7], conforme vemos na tabela 4.3.



### 4.3 Dependência com o parâmetro $k$ e influência do termostato

Conhecidos os resultados de GCMC, é necessário comprovar que os resultados de GCMD são válidos. Papadopoulou *et. al.* [7] argumentam que o parâmetro  $k$  é de extrema importância para o sucesso da simulação. Além disso, afirmam também que os passos de GCMC inseridos atuam como um termostato no sistema. Decidimos investigar estes dois fatores. Assumimos que a cada etapa de GCMC, realizamos somente uma tentativa de adicionar/deletar uma partícula, isto é,  $n_{MC} = 1$ . Assim, o parâmetro  $k$ , definido pela equação (3.1), nos diz quantos passos de Dinâmica Molecular realizamos entre cada tentativa de remover/adicionar uma partícula.

Utilizamos o Termostato de Andersen e a Dinâmica de Langevin, descritos na Sec. 2.4.3, para fixar a temperatura do sistema durante a etapa de MD. Para cada medida foram realizadas cinco simulações. Cada simulação consistiu em  $1 \times 10^6$  passos de GCMC para equilíbrio e  $6 \times 10^6$  passos de GCMD para obtenção dos resultados.

$k$	GCMD Local	GCMD Global
1	0.069155±0.00039573	0.072151±0.00038728
2	0.0711631±0.00040636	0.073118±0.0009168
3	0.0712316±0.0006632	0.073295±0.00109
4	0.071894±0.0006	0.07325±0.00051
5	0.0717456±0.00073683	0.073±0.0005
6	0.0722542±0.00088752	0.07342±0.000792
7	0.072438±0.00082282	0.07312±0.00116
8	0.0722412±0.0003515	0.072616±0.00084
9	0.0725811±0.000935	0.0733692±0.000875
10	0.072543±0.00073627	0.073223±0.0004811

**Tabela 4.4:** Densidade média  $\langle \rho^* \rangle$  da fase de vapor para os vários valores de  $k$  obtido via simulação de GCMD-Andersen.

### 4.3.1 Simulações de MD no ensemble NVT

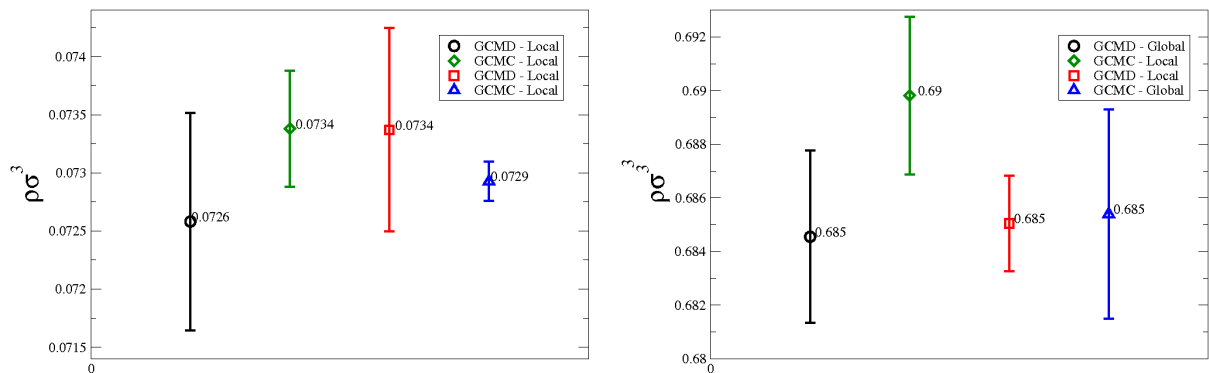
Em um primeiro momento, iremos discutir a aplicação da técnica de CV-GCMD utilizando termostatos. Quando realizamos o controle da temperatura do sistema através do termostato de Andersen (GCMD-Andersen), obtivemos os valores de densidade média mostrados nas tabelas 4.4 e 4.5.

$k$	GCMD Local	GCMD Global
1	$0.680798 \pm 0.00038728$	$0.6861 \pm 0.0005165$
2	$0.6804225 \pm 0.0009168$	$0.68581 \pm 0.0006622$
3	$0.6807752 \pm 0.00195$	$0.6857232 \pm 0.001334$
4	$0.68327 \pm 0.001105$	$0.684744 \pm 0.00132$
5	$0.68146217 \pm 0.00261$	$0.685505 \pm 0.001666$
6	$0.6825 \pm 0.00265$	$0.6854 \pm 0.001862$
7	$0.6845503 \pm 0.00321$	$0.68505 \pm 0.001774$
8	$0.682974 \pm 0.0035$	$0.685 \pm 0.00277$
9	$0.6831 \pm 0.00292$	$0.6838666 \pm 0.00173$
10	$0.6828722 \pm 0.00183$	$0.68542 \pm 0.00296$

**Tabela 4.5:** Densidade média  $\langle \rho^* \rangle$  da fase líquida para os vários valores de  $k$  obtida via simulação de GCMD-Andersen.

Nota-se uma certa dependência com  $k$ , especialmente no modo de controle Local. Isso ocorre porque a reescala das velocidades promovida pelo termostato de Andersen perturba o sistema, sendo necessário um tempo de relaxação para que o equilíbrio seja recuperado. Se o fator  $k$  é pequeno, o sistema não consegue voltar ao equilíbrio antes de iniciar o passo de GCMC. Logo, as informações enviadas para o GCMC refletem um sistema fora do equilíbrio, de tal forma que a etapa de GCMC não consegue recuperar o valor correto

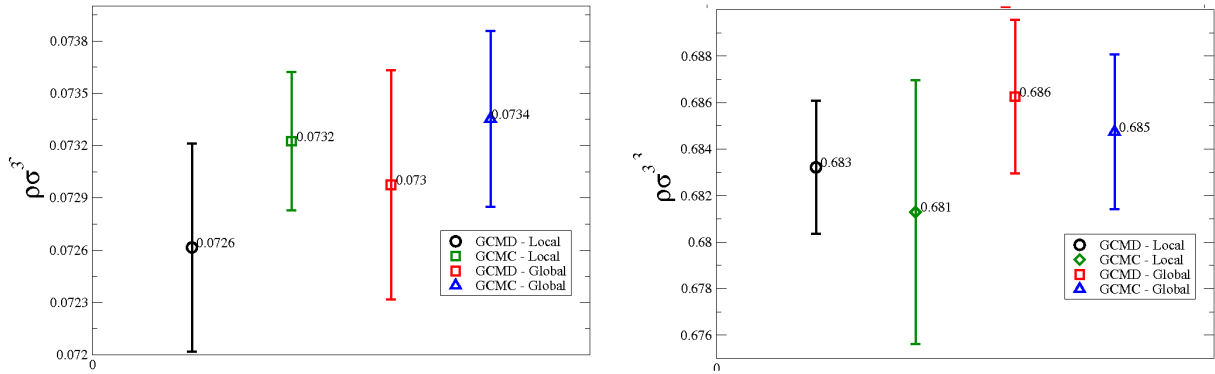
de potencial químico. Conforme aumentamos o valor de  $k$ , permitimos que o sistema volte ao equilíbrio antes de inserirmos os passos de GCMC. Isso nos mostra que de fato devemos utilizar um valor apropriado para  $k$ , a fim de obtermos os resultados corretos. Já para o modo Global da simulação não observamos uma dependência tão forte, somente quando  $k = 1$ . Desta forma, utilizando  $k = 9$  na fase gasosa e  $k = 7$  na fase líquida, podemos verificar a consistência dos valores de densidade obtidos via GCMD, conforme o gráfico apresentado na Fig. 4.2.



**Figura 4.2:** Comparação dos valores obtidos via GCMD e GCMC local ou global com o uso do termostato de Andersen. À esquerda, temos o resultado para a fase de vapor ( $\mu^* = -3.2$ ), onde utilizamos  $k = 9$ . O gráfico da direita mostra os resultados para a fase líquida ( $\mu^* = -2.5$ ), com  $k = 7$ .

Confirmamos os resultados aplicando a simulação, com o mesmo valor de  $k$ , para um sistema maior com  $L^* = 12.0$  e  $L_{CV}^* = 10.0$ . Os resultados são extremamente próximos aos obtidos por GCMC e por GCMD para a caixa menor, como pode ser visto na figura 4.3.

A Dinâmica de Langevin, conforme a Sec. 2.4.3, reproduz o movimento das partículas num solvente através de um termo de fricção e de choques aleatórios. Para este caso, os resultados obtivos através das simulações de GCMD-Langevin Local e Global são exibidos



**Figura 4.3:** Comparação dos valores obtidos via GCMD-Andersen e GCMC local ou global para uma caixa de simulação com  $L^* = 12$ . e  $L_{CV}^* = 10$ . À esquerda, temos o resultado para a fase de vapor ( $\mu^* = -3.2$ ), onde utilizamos  $k = 9$ . O gráfico da direita mostra os resultados para a fase líquida ( $\mu^* = -2.5$ ), com  $k = 7$ .

$k$	GCMD Local	GCMD Global
1	$0.0690382 \pm 0.0002561$	$0.06918735 \pm 0.000635$
2	$0.07098 \pm 0.0003154$	$0.0729918 \pm 0.00056552$
3	$0.071258 \pm 0.000453$	$0.07321436 \pm 0.0007935$
4	$0.071796 \pm 0.0006648$	$0.0727647 \pm 0.0005632$
5	$0.0717 \pm 0.0005026$	$0.0728047 \pm 0.000575$
6	$0.07171 \pm 0.0007271$	$0.0726088 \pm 0.0005134$
7	$0.072414 \pm 0.0009591$	$0.0733472 \pm 0.000758$
8	$0.07201 \pm 0.000821$	$0.073441 \pm 0.0001832$
9	$0.072909 \pm 0.0005697$	$0.072973 \pm 0.0004$
10	$0.07328 \pm 0.000438$	$0.0727392 \pm 0.00035263$

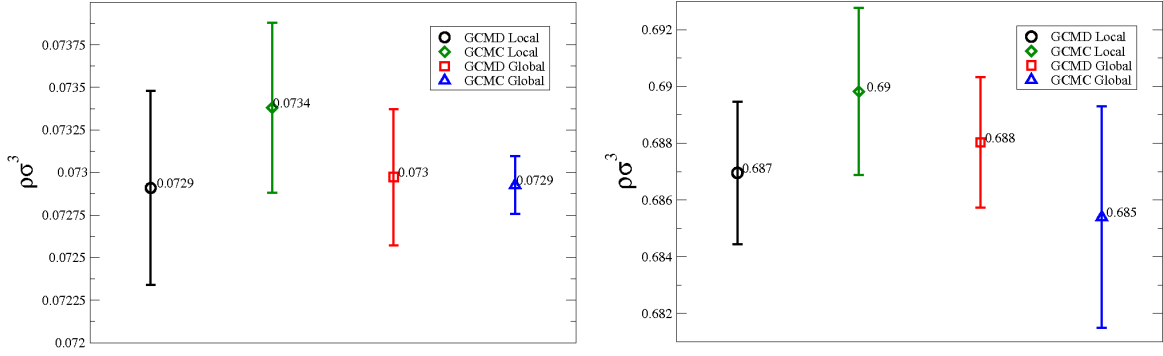
**Tabela 4.6:** Densidade média ( $\rho^*$ ) da fase de vapor para os vários valores de  $k$  obtida via simulação de GCMD-Langevin.

nas tabelas 4.6 e 4.7.

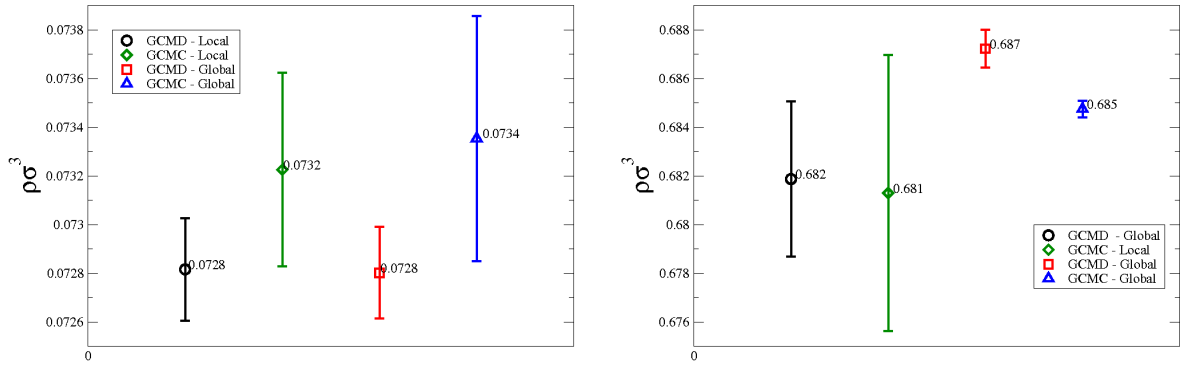
$k$	GCMD Local	GCMD Global
1	0.666866±0.001052	0.686323±0.000835591
2	0.66991723±0.001342	0.685297±0.00011334
3	0.68134624±0.00115516	0.681961±0.00017555
4	0.6707176±0.002527	0.68641±0.000971
5	0.673383±0.0027011	0.6857732±0.000256691
6	0.6734854±0.002802	0.6852134±0.00056
7	0.67615±0.000225	0.68519±0.002472
8	0.6775502±0.00289	0.6880235±0.00061
9	0.6869542±0.0025142	0.6880235±0.0022966
10	0.67633021±0.001555	0.685542±0.001982

**Tabela 4.7:** Densidade média  $\langle \rho^* \rangle$  da fase líquida para os vários valores de  $k$  obtida via simulação de GCMD-Langevin.

Como podemos observar, o comportamento é similar àquele obtido com o termostato de Andersen, porém observa-se uma dependência ainda maior com  $k$ . As forças randômicas que atuam nas partículas na Dinâmica de Langevin podem retirar de forma brusca o sistema do equilíbrio e, dependendo da intensidade desta força, o tempo de relaxação pode vir a ser muito alto. Como podemos ver pelas tabelas, na fase líquida obtivemos um único resultado satisfatório, onde inserimos a etapa de GCMC a cada 9 passos de MD no ensemble NVT. Isso nos mostra o quão forte é a influência da força aleatória e da desaceleração das



**Figura 4.4:** Comparação dos valores obtidos via GCMD e GCMC local ou global com o uso da Dinâmica de Langevin. À esquerda, temos o resultado para a fase de vapor ( $\mu^* = -3.2$ ). O gráfico da direita mostra os resultados para a fase líquida ( $\mu^* = -2.5$ ). Em ambos os casos  $k = 9$ .



**Figura 4.5:** Comparação dos valores obtidos via GCMD-Langevin e GCMC local ou global para uma caixa de simulação com  $L^* = 12$ . e  $L_{CV}^* = 10$ . À esquerda, temos o resultado para a fase de vapor ( $\mu^* = -3.2$ ). O gráfico da direita mostra os resultados para a fase líquida ( $\mu^* = -2.5$ ). Em ambos os casos  $k = 9$ .

partículas do sistema. Porém, mesmo com esta perturbação, podemos obter com GCMD resultados idênticos aos dados pelo GCMC, desde que utilizemos  $k = 9$ , conforme vemos na Fig. 4.4. Confirmamos a validade dos resultados quando aplicamos a técnica para uma caixa de simulação maior. As densidades são apresentadas na Fig. 4.5.

$k$	GCMD Local	GCMD Global
1	$0.07302 \pm 0.000357$	$0.07364 \pm 0.0004104$
2	$0.073141 \pm 0.000711$	$0.073071 \pm 0.0005202$
3	$0.0731 \pm 0.000716$	$0.0733457 \pm 0.0003474$
4	$0.073088 \pm 0.0004815$	$0.07294 \pm 0.00041$
5	$0.072595 \pm 0.000884$	$0.07251 \pm 0.0005707$
6	$0.07316 \pm 0.0000936$	$0.0732 \pm 0.0006381$
7	$0.073192 \pm 0.000465$	$0.07375 \pm 0.000611$
8	$0.0738 \pm 0.000584$	$0.07307 \pm 0.000763$
9	$0.0735 \pm 0.000632$	$0.072517 \pm 0.00053$
10	$0.07306 \pm 0.000825$	$0.07324 \pm 0.0007798$

**Tabela 4.8:** Densidade média  $\langle \rho^* \rangle$  da fase de vapor para os vários valores de  $k$  obtido via simulação de GCMD-NVE.

### 4.3.2 Simulações com MD no ensemble NVE

Realizando as simulações com a Dinâmica Molecular no ensemble NVE (GCMD-NVE), obtivemos para a fase de vapor a dependência com  $k$  mostrada na Tabela 4.8. Com estes dados, analisamos que para a fase gasosa todos os resultados, locais ou globais, são satisfatórios e concordam com o valor médio obtido via GCMC. Isso mostra uma certa independência com  $k$ , o que nos permite obter um ótimo resultado mesmo para  $k = 1$  (Fig. 4.6). Novamente, confirmamos os resultados aplicando a simulação para um sistema maior, conforme a Fig. 4.7.

Para a fase líquida observamos uma certa dependência com  $k$ , como visto na tabela 4.9. As densidades obtidas com GCMD-NVE coincidem, para a maior parte dos valores de  $k$ , com os resultados provenientes de GCMC Local e Global. Especificamente para o caso

$k$	GCMD Local	GCMD Global
1	$0.68082 \pm 0.000807$	$0.686 \pm 0.00105$
2	$0.68044 \pm 0.001586$	$0.68367 \pm 0.000935$
3	$0.6823 \pm 0.000881$	$0.6856 \pm 0.001913$
4	$0.6827356 \pm 0.0002664$	$0.6861 \pm 0.00106$
5	$0.68504 \pm 0.003303$	$0.68471 \pm 0.00135$
6	$0.6825348 \pm 0.002993$	$0.68344 \pm 0.0026$
7	$0.68172 \pm 0.00235$	$0.68497 \pm 0.00195$
8	$0.68335 \pm 0.0025677$	$0.6859 \pm 0.002516$
9	$0.6794 \pm 0.002787$	$0.6867 \pm 0.00173$
10	$0.6824 \pm 0.002$	$0.69633 \pm 0.001515$

**Tabela 4.9:** Densidade média  $\langle \rho^* \rangle$  da fase líquida, obtida para diferentes valores de  $k$  via simulação de GCMD-NVE.

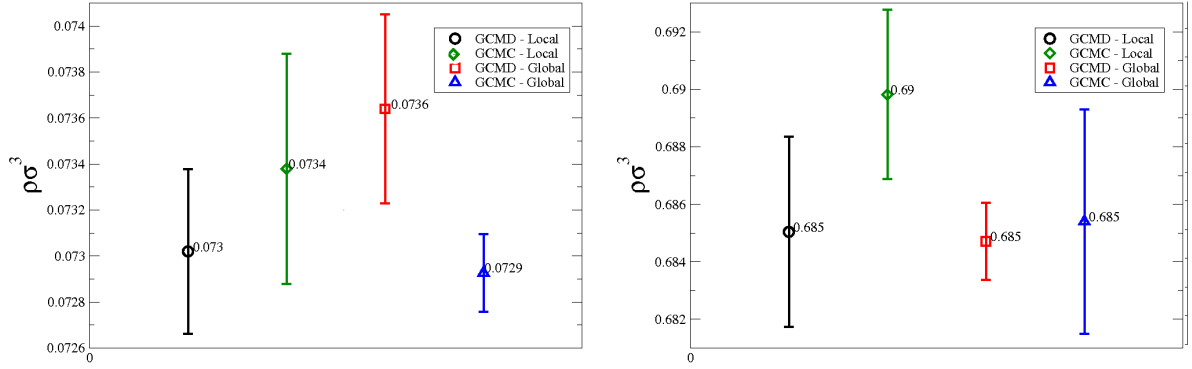
de controle Global, temos que todas as densidades possuem o mesmo valor, independente de  $k$ .

Analisando os resultados apresentados na tabela 4.9, vemos que para o modo de controle Local, o valor apropriado para  $k$  é 5. Assim, podemos construir o gráfico mostrado na figura 4.6, comparando os resultados de GCMD e GCMC, e confirmar estes valores com o uso da caixa de simulação maior, conforme a figura 4.7.

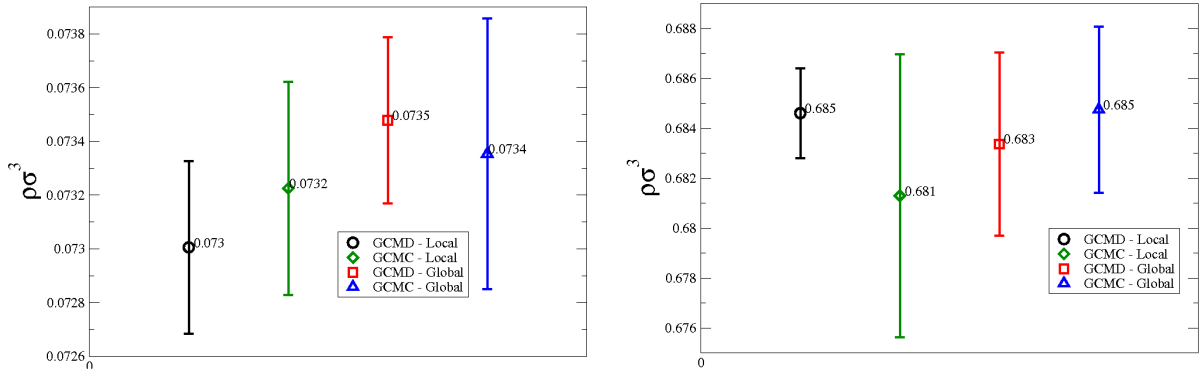
Devemos ressaltar que os resultados obtidos através das simulações coincidem com os resultados da literatura [7]. Comprovamos assim que nosso código fornece os valores corretos da densidade de equilíbrio quando utilizamos ou não termostatos no sistema.

Por fim, verificamos se de fato os passos de GCMC inseridos na MD atuam como um termostato. Em unidades reduzidas, para um sistema em três dimensões, a temperatura reduzida  $T^*$  se relaciona com a energia cinética média reduzida  $\langle K^* \rangle$  por





**Figura 4.6:** Comparação dos valores obtidos via GCMD-NVE e GCMC local ou global. À esquerda, temos o resultado para a fase de vapor ( $\mu^* = -3.2$ ) com  $k = 1$ . O gráfico da direita mostra os resultados para a fase líquida ( $\mu^* = -2.5$ ) utilizando  $k = 5$ .



**Figura 4.7:** Comparação dos valores obtidos via GCMD-NVE e GCMC local ou global, onde  $L^* = 12.$  e  $L_{CV}^* = 10.0$ . À esquerda, temos o resultado para a fase de vapor ( $\mu^* = -3.2$ ) com  $k = 1$ . O gráfico da direita mostra os resultados para a fase líquida ( $\mu^* = -2.5$ ) utilizando  $k = 5$ .

$$\langle K^* \rangle = \frac{3}{2} T^*. \quad (4.3)$$

Como  $T^* = 1.0$ , devemos ter neste caso  $\langle K^* \rangle = 1.5$ . Obtivemos as médias das Tabelas 4.10 e 4.11.

Vemos que os resultados obtidos corroboram a hipótese de que os passos de GCMC

$k$	GCMD Local	GCMD Global
1	1.5022461±0.00018957	1.4999859±0.0001634
2	1.5018240±0.00010171	1.5000880±0.0000720
3	1.5014720±0.00023736	1.5000842±0.0000926
4	1.5014260±0.00015653	1.5000061±0.0002003
5	1.5080520±0.00805972	1.5001020±0.0001932
6	1.5012820±0.00017200	1.5000741±0.0001221
7	1.5011661±0.00022713	1.5116520±0.0080437
8	1.5011020±0.00012998	1.5000740±0.0001824
9	1.5224500±0.01525065	1.4999440±0.0001386
10	1.5009400±0.00016659	1.5001320±0.0001996

**Tabela 4.10:** Energia Cinética média  $\langle K^* \rangle$  da fase líquida para os vários valores de  $k$  obtido via simulação de CV-GCMD, utilizando MD no ensemble NVE.

atuam como um termostato durante os passos de Dinâmica Molecular. Logo, podemos construir nossa simulação com toda a MD no ensemble NVE, que a temperatura do sistema não deixará de ser constante. Vale lembrar que todas as velocidades iniciais e a velocidade de uma partícula inserida no CV via GCMC são extraídas de uma distribuição gaussiana de velocidades. Isto é similar a reescalarmos a velocidade de uma partícula com uma distribuição gaussiana, como é feito no termostato de Andersen, porém sem uma frequência fixa. Uma vez que no controle Global todas as partículas do sistema estão sujeitas ao GCMC, torna-se mais provável que ocorra esse controle da velocidade através da inserção de novas partículas via GCMC. Mesmo para o controle Local, onde somente uma região da simulação está sujeita ao controle de potencial, a temperatura é controlada.

$k$	GCMD Local	GCMD Global
1	1.5014700±0.001093	1.5019540±0.001470
2	1.5016160±0.002055	1.5003901±0.001176
3	1.5008640±0.001470	1.4995999±0.003073
4	1.5014260±0.000157	1.5014781±0.002218
5	1.5014101±0.001268	1.5006940±0.002220
6	1.5020220±0.002349	1.5017779±0.002955
7	1.5025580±0.002750	1.5035521±0.004026
8	1.5006840±0.002743	1.5027640±0.001621
9	1.5027260±0.003918	1.5010941±0.001209
10	1.5030100±0.002592	1.5017781±0.002390

**Tabela 4.11:** Energia Cinética média  $\langle K^* \rangle$  da fase de vapor para os vários valores de  $k$  obtido via simulação de CV-GCMD, utilizando MD no ensemble NVE.

## Capítulo 5

### Difusão de fluidos não iônicos através de DCV-GCMD

Nos capítulos anteriores analisamos a aplicação do método de Dinâmica Molecular Grande Canônica (GCMD) para fluidos não carregados em equilíbrio. Neste capítulo discutiremos o caso de fluidos não iônicos fora do equilíbrio. Nosso interesse é analisar a aplicação da técnica de GCMD para a difusão controlada por gradientes de potencial químico. Para isto, precisamos fazer a extensão do método GCMD, com a utilização de dois volumes de controle que limitam uma região de difusão, onde as propriedades do fluido serão calculadas.

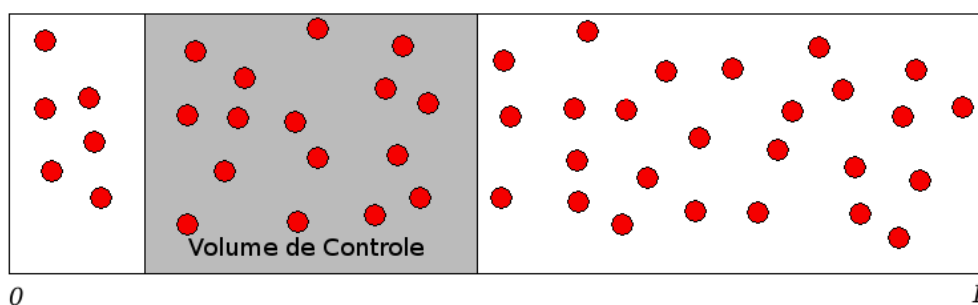
Uma das propriedades que podemos estudar é a verificação da primeira lei de Fick, ou seja, verificarmos se a difusão ocorre do local de maior concentração para o de menor concentração, tal que o fluxo das partículas do tipo  $i$  na direção  $x$  é controlado pela equação

$$J_x^i = -D_x^i \frac{d\rho^i(x)}{dx}, \quad (5.1)$$

onde  $J_x^i$  é o fluxo da espécie  $i$  que constitui o sistema em relação ao eixo- $x$ ,  $D_x^i$  é o coeficiente de difusão ou difusividade do fluido e  $d\rho^i(x)/dx$  a inclinação do perfil de densidade na região de difusão.

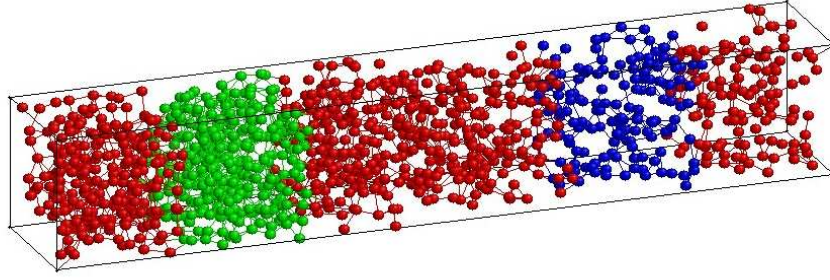
## 5.1 GCMD com dois volumes de controle

A extensão do método GCMD com um volume de controle para sistemas fora do equilíbrio é relativamente simples. Consideremos um sistema que possua um fluxo de partículas em uma dada direção que, dependendo do problema em estudo, requer o uso de um ou dois volumes de controle. Por exemplo, o caso de interesse pode ser a difusão de partículas através de uma membrana de uma região com potencial químico fixo para a vizinhança. A caixa de simulação para tal sistema está representada na figura 5.1, onde o volume de controle fixa o potencial químico numa dada região e no extremo  $L$  da caixa de simulação temos a membrana que separa o sistema do meio. Neste caso, se estabelece um escoamento estacionário do tipo Fick entre o CV e a posição da membrana.



**Figura 5.1:** Representação da caixa de simulação para um sistema com difusão de uma região com potencial químico fixo para o meio através de uma membrana.

Neste trabalho, queremos estudar fenômenos que ocorrem na zona de difusão entre duas regiões cujo potencial químico é fixo, ou seja, queremos estudar o escoamento entre dois volumes de controle. Para isto, utilizamos uma caixa de simulação com a forma de um paralelepípedo, de dimensões  $mL/\sigma \times L/\sigma \times L/\sigma$ , nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$  respectivamente, conforme a figura 5.2. Nas simulações para sistemas não iônicos utilizamos  $m = 5$  e  $L/\sigma = 10$ , tal que o centro do sistema de coordenadas se localiza no centro da caixa, com o



**Figura 5.2:** Caixa de simulação na forma de um paralelepípedo utilizada para simular difusão ao longo do eixo- $x$ . As esferas verdes representam as partículas dentro do volume de controle 1 (CV1), as azuis dentro do volume de controle 2 (CV2) e as esferas vermelhas são os átomos fora dos CVs. A região de difusão encontra-se entre os volumes de controle.

eixo  $x$  variando entre  $-25\sigma$  e  $25\sigma$  e os eixos  $y$  e  $z$  entre  $-5\sigma$  e  $5\sigma$ . Com o objetivo de obter um escoamento estacionário ao longo do eixo- $x$ , confinamos o fluido nesta direção com o uso de paredes rígidas em  $x = -25\sigma$  e  $x = 25\sigma$ . Para tanto, consideramos que as partículas que se aproximam dos limites do eixo  $x$  sofrem a ação de uma força derivada de um potencial WCA. É importante ressaltar que a parede rígida retira a periodicidade na direção  $x$ , porém condições de contorno periódicas e de mínima imagem ainda são aplicadas nas direções  $y$  e  $z$ . Os volumes de controle, que denominaremos por CV1 e CV2, estão localizados de  $-20\sigma$  a  $-10\sigma$  e  $10\sigma$  a  $20\sigma$ , respectivamente. A zona de difusão, que é a região da caixa de simulação de onde iremos retirar as informações sobre o fluxo do fluido, encontra-se entre  $-10\sigma$  e  $10\sigma$ .

Fixamos a temperatura do sistema em  $T^* = 1.0$ . A integração das equações de movimento são realizadas com o algoritmo de “velocity-verlet”. O incremento de tempo foi de  $\delta t^* = 0.005$  a cada passo de MD. O sistema inicial é gerado com  $1 \times 10^5$  passos de GCMC realizados somente dentro dos volumes de controle, enquanto que as propriedades são calculadas para  $5 \times 10^5$  passos de MD-NVT.

É importante ressaltar que queremos obter uma difusão de estado estacionário. Para

tal fenômeno ocorrer, precisamos repôr matéria dentro dos CVs na mesma proporção com que esta sai deste. Se realizamos poucos passos de GCMC, não conseguimos recuperar o potencial químico dentro do CV, tal que o resultado é uma difusão com valores incorretos de potencial químico e dos perfis de densidade do fluxo. Devemos, portanto, escolher um número de passos de GCMC inseridos na Dinâmica Molecular que não seja muito pequeno, isto é, que reconstitua a concentração correta dentro do CV, e que não seja demasiadamente grande, para não aumentar o custo computacional. Após uma investigação, vimos que 150 passos de GCMC em cada CV a cada 100 passos de MD são suficientes para garantir que o potencial químico permaneça fixo em cada um dos CVs.

Durante a etapa de GCMC inserimos ou deletamos uma partícula com probabilidade igual de 0.5. O código foi desenvolvido de tal forma que os diferentes tipos de átomos possuem diferentes potenciais químicos em cada um dos CVs. Assim, podemos obter diferentes concentrações nos CVs e observar a difusão devido ao gradiente de potencial químico. A probabilidade para inserir uma partícula da espécie  $i$  em um dos CVs é dada por [8]

$$\left( \frac{V_{CV}}{(N_{in}^i + 1)} \right) e^{-\beta(\Delta U^i - \mu_{CV}^i)} \geq \zeta, \quad (5.2)$$

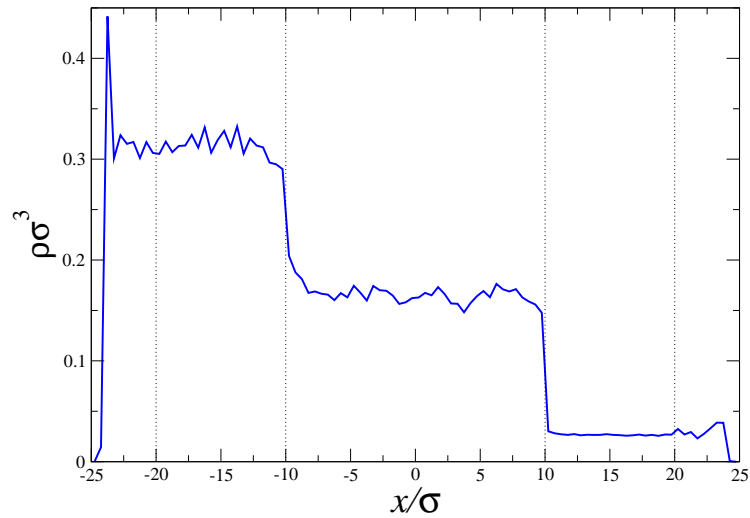
onde  $V_{CV}$  é o volume do CV,  $N_{in}^i$  o número de partículas do tipo  $i$  dentro do CV,  $\mu_{CV}^i$  o potencial químico da espécie  $i$  neste CV, tal que  $\beta\mu' = \beta\mu + \ln \Lambda_i^{-3}$ , com  $\Lambda$  o comprimento de onda de de Broglie e  $\beta = 1/k_B T$  tal que  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $\Delta U^i$  é a variação na energia potencial do sistemas decorrente da tentativa de criação e  $\zeta$  um número aleatório uniforme, tal que  $0 \leq \zeta \leq 1$ . Uma tentativa de destruição de uma partícula é aceita se

$$\left( \frac{N_{in}^i}{V_{CV}} \right) e^{-\beta(\Delta U^i + \mu_{CV}^i)} \geq \zeta. \quad (5.3)$$

## 5.2 Resultados e Discussão

Modelamos um sistema composto por átomos que interagem através do potencial WCA, definido pela Eq. (4.1) com um raio de corte  $r_{cut} = 2^{1/6}\sigma$ . Iremos estudar a difusão de dois fluidos, A e B, que, por simplicidade, interagem apenas através de colisões mútuas entre

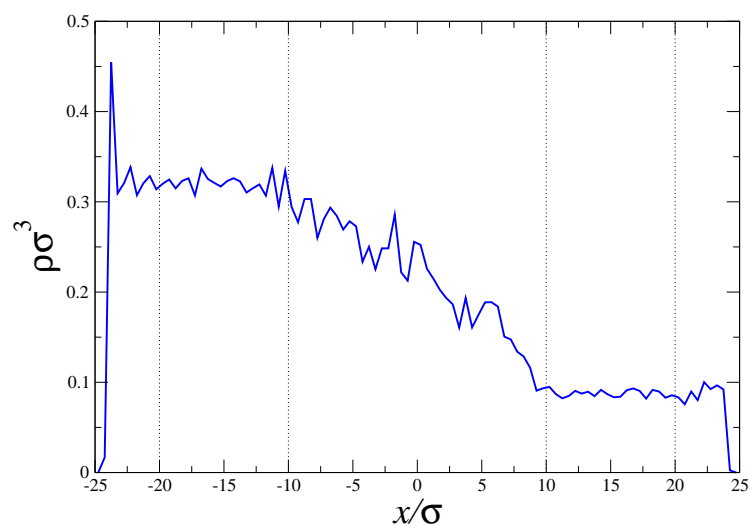
eles. Não existe qualquer interação atrativa entre os fluidos A e B e estes diferem-se apenas por sua “cor”, tendo ambos as mesmas propriedades. O estudo da difusão livre devido a um gradiente de potencial químico para este tipo de sistema já existe da literatura [8], de tal forma que pretendemos utilizar este sistema simples para construir o código computacional de DCV-GCMD, afim de posteriormente apliá-lo para o estudo de eletrólitos.



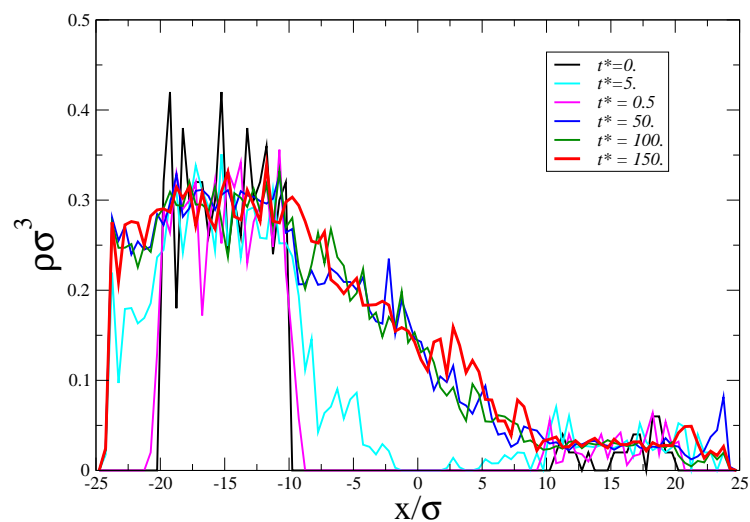
**Figura 5.3:** Perfil de densidade para uma simulação de DCV-GCMD que utiliza MD no ensemble NVE.

Em uma primeira simulação, utilizamos MD no ensemble NVE e não obtivemos uma difusão do tipo Fick, como vemos pela figura 5.3. Isto se deve ao fato de não termos um solvente na simulação. Neste caso, se observa um movimento do tipo balístico dos átomos de Lennard-Jones WCA, uma vez que a densidade dos sistemas simulados não é muito alta. Para corrigir este problema, inserimos o termostato de Andersen na simulação, pois as reescalas aleatórias das velocidades das partículas realizadas pelo termostato simulam as colisões com partículas de um banho térmico, ou com as partículas de um solvente. Como resultado tivemos o perfil de densidade mostrado na figura 5.4, onde obtemos um comportamento do tipo Fick.





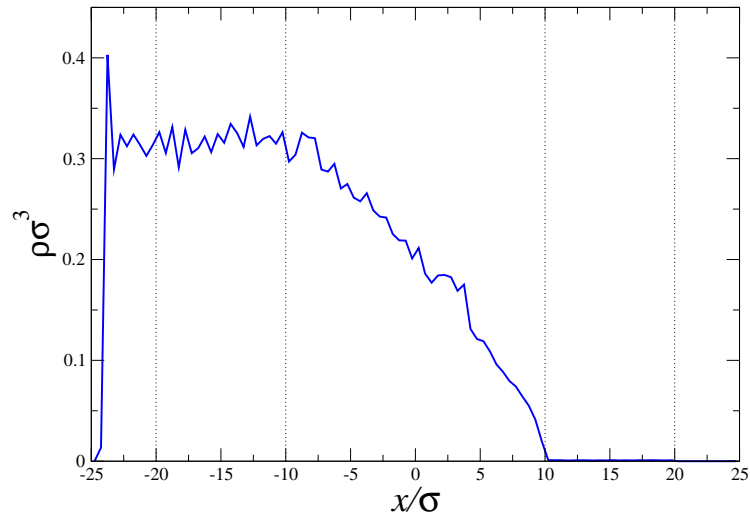
**Figura 5.4:** Perfil de densidade para uma simulação de DCV-GCMD que utiliza MD no ensemble NVT, com o controle da temperatura realizado pelo termostato de Andersen.



**Figura 5.5:** Diferentes perfis de densidade durante a evolução dinâmica do sistema.

Para nos aproximar mais de um solvente real, decidimos utilizar a Dinâmica de Langevin, uma vez que a viscosidade e o ruído aleatório inseridos no cálculo da força resultante sobre cada partícula do sistema fazem o papel de um solvente no sistema de uma forma mais

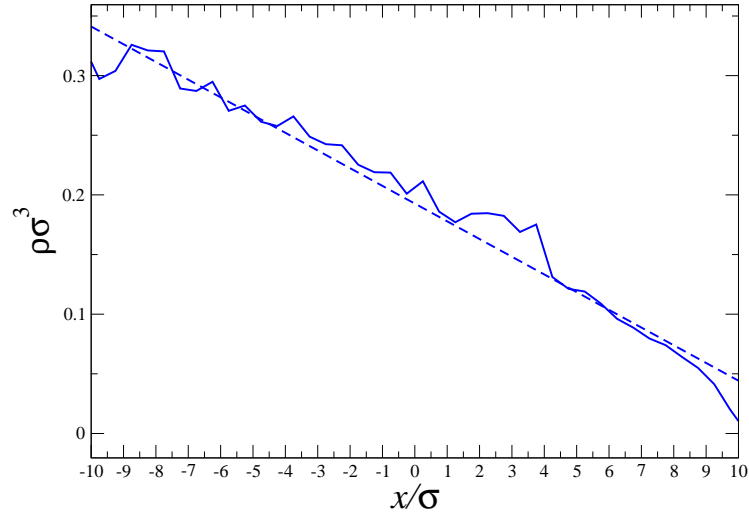
eficiente em comparação ao termostato de Andersen. A figura 5.5 mostra a evolução do perfil de densidade com o tempo de simulação. Fica claro que, após um dado tempo, não observamos mais variação do perfil de densidade. Obtemos assim um escoamento estacionário entre os CVs para relativamente poucos passos de simulação. Desta forma, não se faz necessário realizar um número muito grande de passos de MD para obtermos as propriedades dinâmicas da difusão deste sistema.



**Figura 5.6:** Perfil de densidade em relação ao eixo  $x$  dos átomos do tipo A. As linhas pontilhadas delimitam o CV1 (à esquerda) e o CV2 (à direita).

Inicialmente, simulamos a difusão de um fluido de um região de alta concentração para uma região de concentração nula. Para tanto, fixamos o potencial químico das partículas do tipo A em  $\mu_{A_1}^* = 0.9$  no CV1 e  $\mu_{A_2}^* = -7.0$  no CV2. Para os átomos do tipo B definimos  $\mu_{B_1}^* = \mu_{B_2}^* = -7.0$ , de tal forma que sua densidade seja nula e ele não interfira na difusão dos átomos do tipo A. O perfil de densidade em relação ao eixo  $x$  é mostrado na Fig. 5.6. Nela podemos observar uma concentração maior de átomos do tipo A no CV1, que coincide com resultados de GCMC no equilíbrio, e uma densidade nula no CV2. O pico

em  $x^* = -25$  representa o acúmulo de partículas aprisionadas entre a parede rígida e a concentração controlada dentro do CV1.



**Figura 5.7:** Aumento da Fig. 5.6, com o ajuste linear do perfil de densidade entre os CVs. A linha tracejada representa o ajuste linear da região de difusão, de inclinação 0.014, que corresponde ao valor obtido para  $d\rho^*/dx^*$ .

Para analisarmos as propriedades de difusão, temos que nos concentrar na região entre os volumes de controle CV1 e CV2, como mostrado na Fig. 5.7. O cálculo das propriedades de interesse é relativamente simples. Podemos obter o gráfico do perfil de densidade do sistema em relação ao eixo  $x$ , para então calcular  $d\rho(x)^i/dx$ . Uma implicação direta da difusão ser do tipo Fick é que, uma vez que o escoamento é estacionário, o fluxo  $J_x^i$  não varia com o tempo. Assim, temos que  $d\rho(x)^i/dx$  é uma constante e, na região de difusão, a densidade do sistema é uma função linear de  $x$ . Com isto, calculamos o perfil de densidade utilizando

$$\frac{d\rho^i(x)}{dx} = \frac{\Delta\rho^i(x)}{\Delta x} = \frac{\rho^i(x)_{\text{final}} - \rho^i(x)_{\text{inicial}}}{x_{\text{final}} - x_{\text{inicial}}}, \quad (5.4)$$

onde  $x_{\text{inicial}}$  e  $x_{\text{final}}$  definem as posições onde inicia e onde termina a região de difusão, respectivamente. Portanto, nesta simulação temos  $x_{\text{inicial}} = -10\sigma$  e  $x_{\text{final}} = 10\sigma$ .

Para obter  $J_x^i$ , calculamos durante a simulação o deslocamento líquido da esquerda para a direita ( $j_i^{ltr}$ ) e da direita para a esquerda ( $j_i^{rtl}$ ), através do plano  $yz$  em  $x = 0$  de cada uma das espécies do sistema, tal que

$$J_x^i = \frac{j_i^{ltr} - j_i^{rtl}}{\delta t A_{yz} N_{\text{steps}}}, \quad (5.5)$$

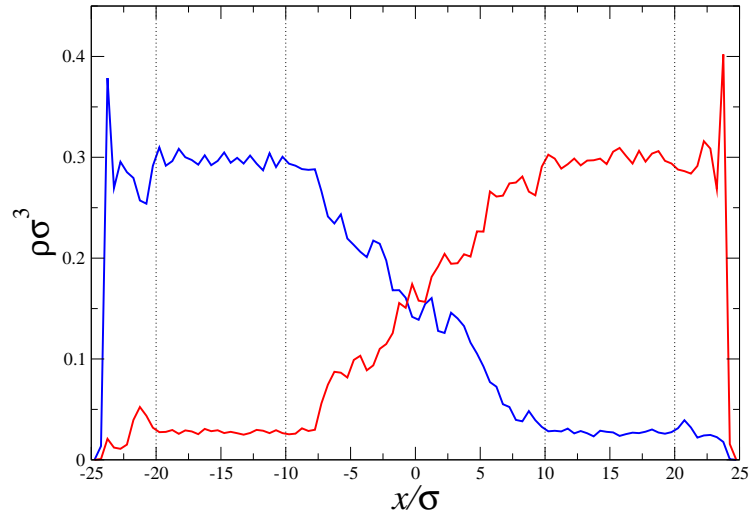
onde  $\delta t$  é o incremento de tempo a cada passo de MD,  $A_{yz}$  a área  $yz$  disponível para o fluxo e  $N_{\text{steps}}$  o número de passos totais de simulação. Do perfil de densidade  $d\rho(x)/dx$  e do fluxo  $J_x$ , o coeficiente de difusão  $D_x^i$  pode ser calculado com o uso da Eq. (5.1). Definimos o fluxo, a difusividade e o perfil de densidade em unidades reduzidas, respectivamente, pelas equações abaixo

$$J_x^* \equiv J_x \sigma^3 \sqrt{\frac{m}{\epsilon}}; \quad D_x^* \equiv \frac{D_x}{\sigma} \sqrt{\frac{m}{\epsilon}}; \quad \frac{d\rho^*}{dx^*} \equiv \frac{d(\rho\sigma^3)}{d(x/\sigma)}. \quad (5.6)$$

Analisando a figura 5.7, vemos uma difusão que obedece à lei de Fick, ou seja, temos um escoamento estacionário governado pelo gradiente de concentração presente no sistema, tal que o fluxo de partículas ocorre da região de maior densidade para a de menor densidade. Na tabela 5.1 podemos ver os valores obtidos para o fluxo,  $J_x^*$ , para o perfil de densidade do fluido A,  $d\rho^*/dx^*$ , e para a difusividade  $D_x^*$ .

Fluido	$J_x^*$	$d\rho^*/dx^*$	$D_x^*$
A	0.03132	-0.0146	2.145
B	0	0	0

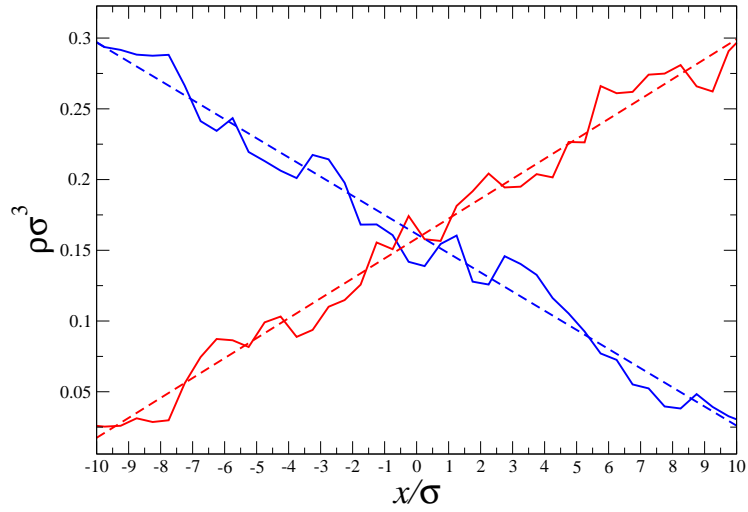
**Tabela 5.1:** Resultados da difusão de um fluido controlada por um gradiente de potencial químico de uma região de alta densidade para uma região de vácuo.



**Figura 5.8:** Perfil de densidade em relação ao eixo  $x$  de dois fluidos WCA. A linha azul representa o perfil dos átomos tipo A, enquanto a linha vermelha representa os átomos tipo B. As linhas pontilhadas delimitam os CVs.

Em seguida, aplicamos a técnica para estudar a “mistura” de dois fluidos, A e B, o primeiro escoando da esquerda para a direita e o segundo da direita para a esquerda. Para tanto, definimos os potenciais químicos do CV1 como  $\mu_{A_1}^* = 0.9$  e  $\mu_{B_1}^* = -1.5$ , no CV2 como  $\mu_{A_2}^* = -1.5$  e  $\mu_{B_2}^* = 0.9$ . Desta forma, temos um fluxo das partículas A do CV1 para o CV2 e dos átomos B do CV2 para o CV1. O gráfico da variação da densidade com o eixo  $x$  para este caso é exibido na Fig. 5.8. Novamente, observamos um acúmulo de partículas nas proximidades das paredes, e um fluxo controlado pela diferença de potencial químico entre os volumes de controle para cada tipo de partícula.

Conforme mostrado na Fig. 5.9, ao analisarmos somente a região de difusão entre os CVs, observamos um comportamento que satisfaz a lei de Fick. Os resultados para as grandezas dinâmicas deste sistema podem ser vistas na tabela 5.2. Notamos que as propriedades calculadas para ambos os tipos de fluidos possuem valores praticamente idênticos, com pequenas diferenças nos valores calculados para as grandezas dinâmicas que podem



**Figura 5.9:** Aumento da Fig. 5.8, com os respectivos ajustes lineares das retas. As inclinações dos ajustes lineares correspondem aos valores obtidos para  $d\rho^*/dx^*$  para ambos os fluidos.

serem atribuídas a flutuações estatísticas. Ao compararmos os resultados das tabelas 5.1 e 5.2 vemos que o valor de  $d\rho^*/dx^*$  para o fluido A não mudou muito, porém temos uma redução significativa no valor do fluxo  $J_x^*$  e, conseqüentemente, uma diminuição no coeficiente de difusão  $D_x^*$ . A diminuição no fluxo ocorre devido às colisões com as partículas do tipo B que possuem um movimento em sentido contrário ao escoamento das partículas do tipo A. Além disso, a densidade total na região de difusão será maior do que no caso primeiro caso estudado. Desta forma, existirá uma redução no volume disponível para o escoamento das partículas do tipo A, o que diminui o deslocamento líquido de partículas da esquerda para a direita  $j^{ltr}$  e, conseqüentemente, o valor do fluxo diminui também. Uma vez que não existe atração entre os diferentes tipos de partículas, somente colisões, o comportamento do fluido B é praticamente o mesmo do fluido A.

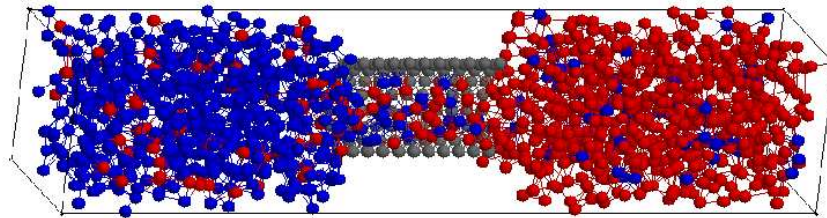
### 5.2.1 Inserção de um tubo na zona de difusão

A região de difusão estabelece um excelente “laboratório” de análise. Podemos, por exemplo, inserir diversas estruturas entre os CVs, tais como membranas [10, 32, 33, 34, 35,

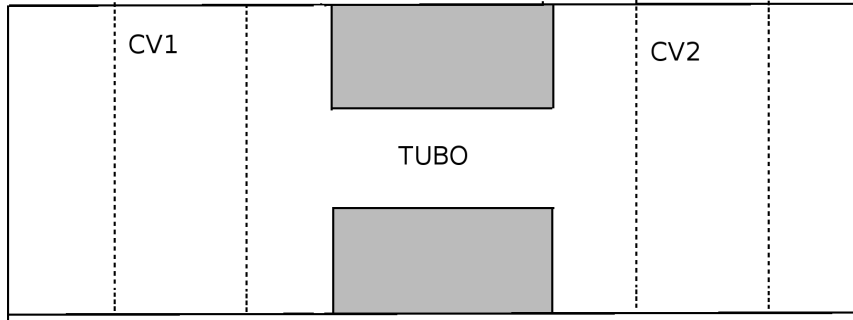
Fluido	$J_x^*$	$d\rho^*/dx^*$	$D_x^*$
A	0.004692	-0.01314	0.357
B	-0.004256	0.01354	0.314

**Tabela 5.2:** Resultados para as grandezas calculadas na “mistura” de dois fluidos WCA.

39], polímeros [17], nanoporos[13, 15], nanotubos [14], nanocanais [20] etc. Propriedades como a condução de partículas, absorção, adsorção, etc, podem ser medidas facilmente. Tomemos, por exemplo, a colocação de um tubo rígido entre os CVs, como mostrado na figura 5.10.



**Figura 5.10:** Caixa de simulação com a inserção de um tubo rígido formado por anéis de átomos de Lennard-Jones WCA na região de difusão entre os CVs durante a “mistura“ dos fluidos A e B. Fizemos um corte transversal no tubo para facilitar a visualização do fluxo de partículas.



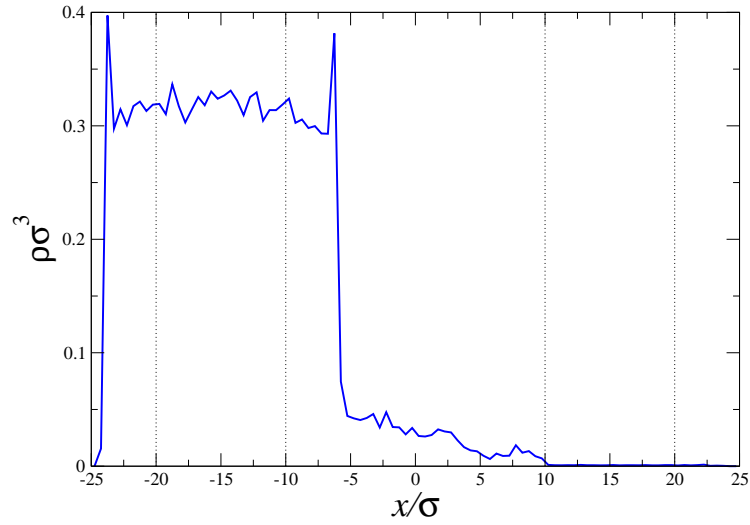
**Figura 5.11:** Representação esquemática da caixa de simulação. Entre os CVs e a entrada do tubo temos as regiões de “buffer”, com paredes rígidas que obrigam o escoamento através do tubo, e paredes rígidas nas extremidades de  $x$  que confinam o fluido.

Para simular o tubo, utilizamos uma sequência de anéis de átomos do tipo Lennard-Jones WCA, conforme a figura 5.10. Assim, podemos considerar o caso mais simples, em que não existem outras formas de interação entre o tubo e as partículas do fluido que não sejam do tipo espalhamento elástico. Entre cada CV e as entradas do tubo existem regiões de “buffer”, que vão de  $x = -10\sigma$  a  $x = -5\sigma$  e  $x = 5\sigma$  a  $x = 10\sigma$ , além de paredes rígidas modeladas com o potencial WCA que obrigam que a difusão ocorra através do tubo (figura 5.11). Esta região de “buffer” é importante para evitar uma eventual superposição entre uma partícula criada dentro do CV na etapa de GCMC e uma outra que esteja fora do CV, aprisionada pela parede em torno do tubo. O comprimento total do tubo é  $L_{tubo}^* = 10.$ , com um raio  $R/\sigma = 3.0$ .

Analisamos os mesmos casos discutidos anteriormente, a fim de verificar de que forma a presença do tubo altera o comportamento do fluxo de partículas dentro da região de difusão.

No primeiro caso, consideramos um fluxo de partículas do tipo A entre o CV1 e o CV2, governado por  $\mu_{A_1}^* = 0.9$  e  $\mu_{A_2}^* = -7.0$ , com a concentração de átomos do tipo B praticamente nula, fixando a  $\mu_{B_1}^* = \mu_{B_2}^* = -7.0$ . O perfil de densidade das partículas do





**Figura 5.12:** Perfil de densidade em relação ao eixo  $x$  na presença de um tubo entre os dois volumes de controle.

tipo A é aquele mostrado na Fig. 5.12. As paredes rígidas nas extremidades da caixa de simulação e nas entradas do tubo geram os picos de densidade observados, enquanto que a densidade dentro dos CVs se mantém constante, de forma similar ao resultado obtido sem o tubo. Para a região de difusão dentro do tubo, por outro lado, vemos que a difusão ocorre com um perfil de densidade menor do que na simulação sem o tubo. Já esperávamos este resultado, uma vez que a zona de difusão foi drasticamente reduzida, como pode ser verificado no cálculo das propriedades de difusão apresentadas na tabela 5.3. Como pode ser visto na figura 5.13, mesmo com a colocação do tubo a difusão é do tipo Fick, ou seja, possui um comportamento linear e ocorre da região de maior concentração para a de menor concentração de partículas do tipo A.

É importante notar o aumento significativo que tivemos no valor da difusividade  $D_x^A$ . Lembrando que da Eq. (5.1), calculamos  $D_x^A$  utilizando

$$D_x^A = -\frac{J_x^A}{(d\rho^A(x)/dx)}. \quad (5.7)$$

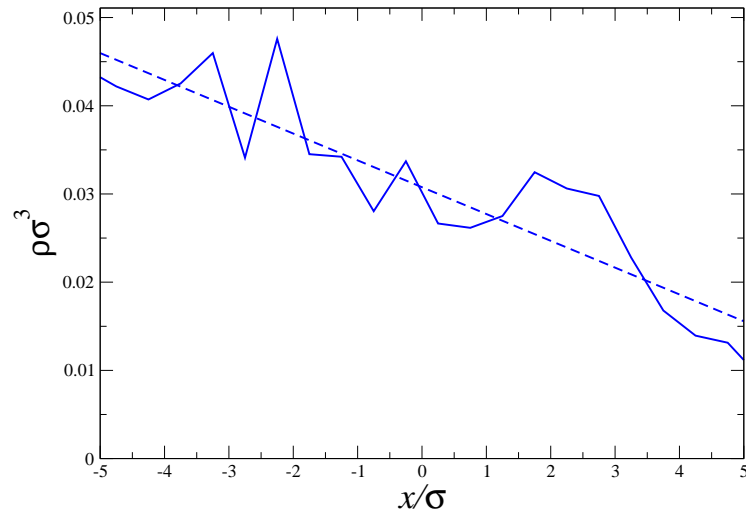
Como vemos pela figura 5.13, o valor de  $d\rho^A(x)/dx$  diminui com a inserção do tubo na zona de difusão, uma vez que limitamos o espaço disponível para o escoamento. No caso

sem tubo, a área disponível para o escoamento em torno do ponto  $x = 0$  era de  $A_{yz}/\sigma^2 = (L^2)/\sigma^2 = 100/\sigma^2$ . Com o tubo, a área reduziu-se para  $A_{tubo_{yz}}/\sigma^2 = \pi(R^2/\sigma^2) = 28,274/\sigma^2$ , aproximadamente 1/3 do valor anterior. Ao compararmos as tabelas 5.1 e 5.3 vemos que a redução no fluxo foi também de aproximadamente 1/3, menor que a redução de  $d\rho^A(x)/dx$ , que foi de um fator de 10. O fato do fluxo ser inversamente proporcional à área disponível para o escoamento, como vemos da equação (5.5), faz com que ele diminua menos que o perfil de densidade. Consequentemente, temos um aumento significativo no valor da difusividade  $D_x^*$ , que deve-se diretamente à redução da área disponível para a difusão, que leva a uma diminuição maior de  $d\rho^*(x)/dx$  em comparação com a redução do valor de  $J_x^*$ .

Fluido	$J_x^*$	$d\rho^*/dx^*$	$D_x$
A	0.02092	-0.00267	7.835
B	0.	0.	0.

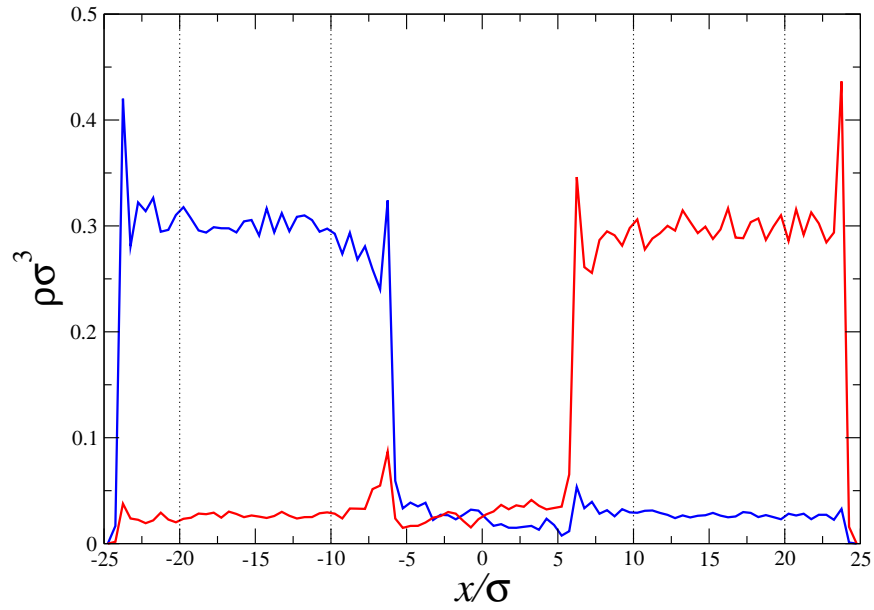
**Tabela 5.3:** Grandezas calculadas a partir da difusão de um fluido de uma região de alta concentração para uma região de vácuo através de um tubo.

Por fim, analisamos a “mistura” dos fluidos A e B, quando inserimos o tubo entre os CVs. Um vez mais fixamos os potenciais químicos no CV1 como  $\mu_{A_1}^* = 0.9$  e  $\mu_{B_1}^* = -1.5$ , enquanto que no CV2 temos  $\mu_{A_2}^* = -1.5$  e  $\mu_{B_2}^* = 0.9$ . Os perfis de densidade da Fig. 5.14 nos mostram um fluxo indo da região de maior concentração do fluido para a de menor concentração através da região de difusão, com picos de densidade nas regiões próximas às paredes. Como pode ser visto na figura 5.15 e na tabela 5.4 a difusão ainda obedece a um regime tipo Fick, mesmo com a presença de um tubo na região de difusão. Notamos mais uma vez uma diminuição no valor da difusividade para o caso da difusão de um único tipo de partícula. Mais uma vez isso ocorre porque existe menos espaço disponível na região



**Figura 5.13:** Região de difusão dentro do tubo. A linha tracejada corresponde ao ajuste linear da curva, com uma inclinação de aproximadamente  $-0.0025$ .

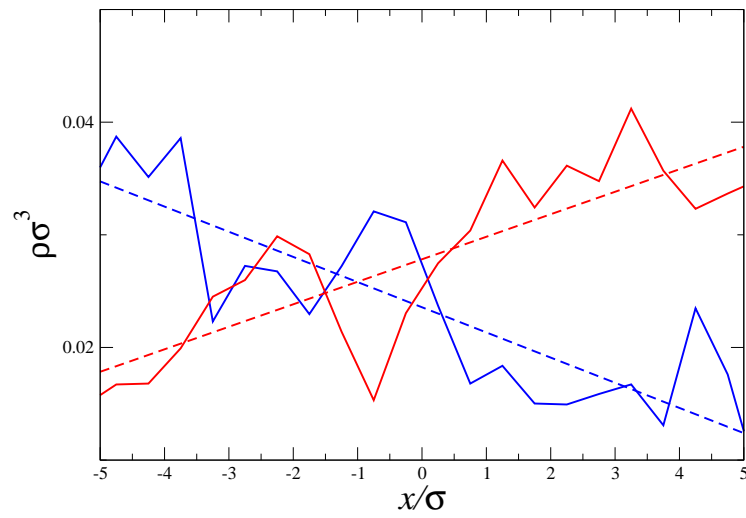
de difusão, ou seja, dentro do tubo, para as partículas do tipo A moverem-se do CV1 para o CV2, uma vez que existe o escoamento das partículas do tipo B no sentido contrário. Com isto, o valor do fluxo  $J_x^i$  de cada uma das espécies diminui, apesar do valor de  $d\rho^*/dx^*$  continuar aproximadamente o mesmo. Como resultado, vemos que, da mesma forma que para o caso sem tubo, o escoamento das partículas tipo B do CV2 para o CV1 causa uma diminuição da difusividade das partículas A escoando do CV1 para o CV2, e vice-versa. Conforme a figura 5.15, observamos que os ajustes lineares dos perfis de densidade não se cruzam exatamente em  $x = 0$ . Isso ocorre devido à diferença dos perfis de densidade dos fluidos A e B que, apesar de fornecerem valores praticamente idênticos para  $d\rho^*/dx^*$ , possuem densidades diferentes no início e no final do tubo e, conseqüentemente, possuem ajustes lineares levemente diferentes.



**Figura 5.14:** Perfil de densidade da “mistura” de dois fluidos A e B em relação ao eixo  $x$  na presença de um tubo entre os dois volumes de controle. A linha azul representa o perfil dos átomos tipo A, e a linha vermelha representa os átomos tipo B. As linhas pontilhadas delimitam os CVs.

Fluido	$J_x^*$	$d\rho^*/dx^*$	$D_x$
A	0.002964	-0.0027271	1.087
B	-0.002856	0.0026576	1.075

**Tabela 5.4:** Resultados para a mistura de dois fluidos de Lennard-Jones na presença de um tubo na zona de difusão entre os CVs.



**Figura 5.15:** Região de difusão dentro do tubo entre os CVs. As linhas tracejadas representam os ajustes lineares das curvas. As inclinações correspondem aproximadamente aos valores calculados para  $d\rho^*/dx^*$ .

## Capítulo 6

# Obtenção da interação eletrostática via somas de Ewald

Neste capítulo faremos uma breve revisão sobre o método das somas de Ewald [2, 3, 40] para o cálculo de interações de longo alcance em sistemas com periodicidade nas três direções, uma vez que nos próximos capítulos discutiremos a aplicação da técnica GCMD para fluidos carregados.

Considere um sistema constituído de  $N$  íons pontuais, com cargas positivas ou negativas, alocados em um cubo de aresta  $L$  e volume  $V = L^3$ , que define a caixa de simulação. A densidade de cargas do sistema é dada por

$$\rho' = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) q_i, \quad (6.1)$$

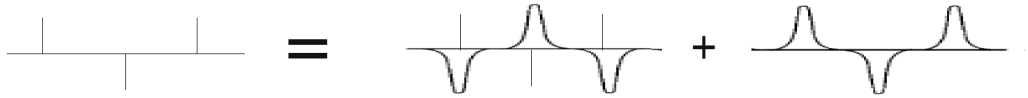
tal que a interação eletrostática pode ser escrita como

$$U_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}} \sum_{i,j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|}, \quad (6.2)$$

onde a soma sobre  $\vec{n}$  é feita sobre todas as imagens periódicas e  $L$  define o tamanho da caixa de simulação.

A ideia central da técnica das somas de Ewald é assumir que cada íon  $q_i$  que compõe o sistema é cercado por uma distribuição de cargas oposta  $-q_i$ . Neste caso, o potencial eletrostático devido ao  $i$ -ésimo íon passa a ser devido somente à parte de  $q_i$  não cercada pela nuvem de carga oposta. Para grandes distâncias, a contribuição desta pequena parte

da carga do íon decai rapidamente para zero, sendo então relevante somente a contribuição para curtas distâncias. O quão rapidamente este potencial decai para zero depende da forma da distribuição de cargas. O método tradicional [2, 3, 40] consiste em escolher uma forma gaussiana para esta nuvem de cargas. A contribuição para o potencial eletrostático em um ponto  $\vec{r}_i$  devido a estas cargas, e sua nuvem gaussiana, pode ser obtido facilmente a partir de um somatório. Entretanto, o objetivo é calcular o potencial devido a  $N$  cargas pontuais, conforme a equação 6.2. Isto pode ser conseguido facilmente se, ao conjunto de cargas pontuais mais sua nuvem compensadora de carga  $-q_i$ , adicionarmos outra nuvem de cargas gaussiana de carga  $q_i$ , conforme a figura 6.1.



**Figura 6.1:** Construção de Ewald para o cálculo das interações eletrostáticas.

A distribuição compensadora de cargas gaussiana, com raio  $\sqrt{\frac{2}{\alpha}}$ , que cerca um íon é dada por

$$\rho_{\text{gauss}}(r) = -q_i \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\alpha r^2}, \quad (6.3)$$

onde a escolha do valor de  $\alpha$  é determinado pela eficiência computacional que desejamos.

O resultado da construção da figura 6.1 é que teremos três contribuições para o potencial eletrostático: o termo devido a nuvem gaussiana que cerca os íons, o termo de curto-alcance, que “escapa” da nuvem, e a auto-interação entre o íons e a nuvem que o cerca. Discutiremos, em detalhes, a obtenção de cada um destes termos nas próximas seções.

## 6.1 Contribuição da nuvem compensadora de cargas - Termo do Espaço Recíproco

A escolha de um formato gaussiano para a nuvem compensadora não é feita ao acaso. Este tipo de função possui dois aspectos importantes: varia suavemente no espaço e é uma função periódica. Estas características nos permitem representar esta função por uma série de Fourier, que converge rapidamente, e esse fator é essencial para a implementação numérica das somas de Ewald. Assim, a contribuição para a energia eletrostática deste primeiro termo provém de uma distribuição de cargas,  $\rho_1(\vec{r})$ , que consiste de uma soma de gaussianas sobre todas as réplicas da caixa de simulação,

$$\rho_1(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\vec{n}} q_i \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha|\vec{r}-(\vec{r}_i+\vec{n}L)|^2} . \quad (6.4)$$

Nossa intenção é obter a contribuição desta distribuição gaussiana de cargas para a energia eletrostática total. Para obtermos o potencial eletrostático devemos resolver a Equação de Poisson, que em unidades CGS é dada por

$$-\nabla^2\Phi_1(\vec{r}) = 4\pi\rho_1(\vec{r}). \quad (6.5)$$

Dada a complexidade de  $\rho_1$ , a solução de (6.5) é complicada. Como já foi comentado, o caráter suave e periódico da distribuição de cargas, permite que a possamos representar como uma série de Fourier e, como veremos a seguir, a resolução da Equação de Poisson torna-se mais simples no espaço de Fourier.

Lembrando que qualquer função  $F(\vec{r})$ , que depende das coordenadas do sistema, pode ser reescrita por uma série de Fourier através da transformada

$$F(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{\ell}=-\infty}^{+\infty} \tilde{F}(\vec{\kappa}) e^{i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}} , \quad (6.6)$$

onde  $\vec{\kappa} = \frac{2\pi}{L}\vec{\ell}$ , com  $\vec{\ell} = (\ell_x, \ell_y, \ell_z)$  sendo os vetores de base do espaço de Fourier. Os coeficientes de Fourier,  $\tilde{F}(\vec{\kappa})$ , são obtidos através da equação

$$\tilde{F}(\vec{\kappa}) = \int_V d^3r F(\vec{r}) e^{-i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}}. \quad (6.7)$$



Aplicando a transformada de Fourier no potencial eletrostático,

$$\Phi_1(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{\ell}=-\infty}^{+\infty} \tilde{\Phi}_1(\vec{\kappa}) e^{i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}}, \quad (6.8)$$

teremos na equação de Poisson

$$\begin{aligned} -\nabla^2 \Phi_1(\vec{r}) &= -\nabla_{\vec{r}}^2 \left( \frac{1}{V} \sum_{\vec{\ell}=-\infty}^{+\infty} \tilde{\Phi}_1(\vec{\kappa}) e^{i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}} \right) = \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{\ell}=-\infty}^{+\infty} \tilde{\Phi}_1(\vec{\kappa}) \frac{\partial^2}{\partial r^2} e^{i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{\kappa}} \kappa^2 \tilde{\Phi}_1(\vec{\kappa}) e^{i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}} = 4\pi \rho_1(\vec{r}). \end{aligned} \quad (6.9)$$

Já a transformada de Fourier da densidade de cargas é dada por

$$\rho_1(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{\kappa}} \tilde{\rho}_1(\vec{\kappa}) e^{i\vec{r}\cdot\vec{\kappa}}, \quad (6.10)$$

tal que

$$-\nabla^2 \Phi_1 = 4\pi \rho_1(\vec{r}) \frac{1}{V} \sum_{\vec{\kappa}} \kappa^2 \tilde{\Phi}_1(\vec{\kappa}) e^{i\vec{r}\cdot\vec{\kappa}} = 4\pi \frac{1}{V} \sum_{\vec{\kappa}} \tilde{\rho}_1(\vec{\kappa}) e^{i\vec{r}\cdot\vec{\kappa}}. \quad (6.11)$$

Portanto, no espaço de Fourier a equação de Poisson se resume simplesmente a

$$\kappa^2 \tilde{\Phi}_1(\vec{\kappa}) = 4\pi \tilde{\rho}_1(\vec{\kappa}). \quad (6.12)$$

Desta forma, para resolver a equação de Poisson somente os coeficientes de Fourier nos interessam. Assim

$$\tilde{\rho}_1(\vec{\kappa}) = \int_V d^3r \rho_1(\vec{r}) e^{-i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}} = \int_V d^3r e^{-i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}} \sum_{i=1}^N \sum_{\vec{n}} q_j \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha|\vec{r}-(\vec{r}_j+\vec{n}L)|^2}. \quad (6.13)$$

A soma sobre os vetores  $\vec{n}$  em (6.13) representa a posição das cargas em relação às suas imagens. Para melhorar a notação, iremos substituir a integral sobre o volume  $V$ , de uma única caixa de simulação, e a soma sobre  $\vec{n}$  por uma integral em todo o espaço de simulação, ou seja

$$\tilde{\rho}_1(\vec{\kappa}) = \int d^3r e^{-i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}} \sum_{j=1}^N q_j \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{r}_j|^2} \quad (6.14)$$

tal que

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}_1(\vec{\kappa}) &= \sum_{j=1}^N q_j \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int d^3r e^{-i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}} e^{-\alpha|\vec{r}-\vec{r}_j|^2} \\ &= \sum_{j=1}^N q_j \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-i\kappa_1 x} e^{-\alpha|x-x_j|^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-i\kappa_2 y} e^{-\alpha|y-y_j|^2} \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-i\kappa_3 z} e^{-\alpha|z-z_j|^2},\end{aligned}\quad (6.15)$$

onde  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$  e  $\kappa_3$  são as projeções do vetor de onda  $\vec{\kappa}$  nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ , respectivamente.

Realizando a troca de variáveis  $x - x_j = \mu$  teremos  $dx = d\mu$ , ou seja,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-i\kappa_1 x} e^{-\alpha|x-x_j|^2} = \int_{-\infty}^{\infty} d\mu e^{-i\kappa_1(\mu+x_j)} e^{-\alpha|\mu|^2}. \quad (6.16)$$

Com isto

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\mu e^{-i\kappa_1 x_j} e^{-i\kappa_1 \mu} e^{-\alpha|\mu|^2} = e^{-i\kappa_1 x_j} \int_{-\infty}^{\infty} d\mu e^{-\alpha|\mu|^2 + i\kappa_1 \mu}, \quad (6.17)$$

que é uma integral tabelada

$$\int_{-\infty}^{\infty} dv e^{-(av^2+bv+c)} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{(b^2+4ac)}{4a}}. \quad (6.18)$$

Identificando  $a = \alpha$ ,  $b = i\kappa_1$ ,  $c = 0$  e  $v = |\mu|$ , teremos

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-i\kappa_1 x} e^{-\alpha|x-x_j|^2} = e^{-i\kappa_1 x_j} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{-\frac{\kappa_1^2}{4\alpha}}. \quad (6.19)$$

Da mesma forma

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-i\kappa_2 y} e^{-\alpha|y-y_j|^2} = e^{-i\kappa_2 y_j} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{-\frac{\kappa_2^2}{4\alpha}}, \quad (6.20)$$

e

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-i\kappa_3 z} e^{-\alpha|z-z_j|^2} = e^{-i\kappa_3 z_j} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{-\frac{\kappa_3^2}{4\alpha}}. \quad (6.21)$$

Portanto

$$\begin{aligned}\tilde{\rho}_1(\vec{\kappa}) &= \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{j=1}^N q_j \left[ \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{-i\kappa_1 x_j} e^{-\frac{\kappa_1^2}{4\alpha}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{-i\kappa_2 y_j} e^{-\frac{\kappa_2^2}{4\alpha}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{-i\kappa_3 z_j} e^{-\frac{\kappa_3^2}{4\alpha}} \right] \\ &= \sum_{j=1}^N q_j e^{-i(\kappa_1 x_j + \kappa_2 y_j + \kappa_3 z_j)} e^{-\frac{(\kappa_1^2 + \kappa_2^2 + \kappa_3^2)}{4\alpha}},\end{aligned}\quad (6.22)$$

ou seja,

$$\tilde{\rho}_1(\vec{\kappa}) = \sum_{j=1}^N q_j e^{-i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}_j} e^{-\frac{\kappa^2}{4\pi}}. \quad (6.23)$$

Substituindo a Eq. (6.23) na equação de Poisson no espaço de Fourier (6.12), obtemos o potencial eletrostático

$$\tilde{\Phi}_1(\vec{\kappa}) = \frac{4\pi}{\kappa^2} \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}_j} e^{-\frac{\kappa^2}{4\alpha}} \quad (6.24)$$

Vê-se na equação (6.24) que para  $\vec{\kappa} = (0, 0, 0)$  o potencial não é definido. Esta é uma consequência direta da convergência condicional das somas de Ewald. Portanto, assumiremos que o termo para  $\vec{\kappa} = \vec{0}$  é nulo. Utilizando a equação (6.6) obtemos

$$\begin{aligned} \Phi_1(\vec{r}) &= \frac{1}{V} \sum_{\vec{\kappa} \neq 0} \tilde{\Phi}_1(\vec{\kappa}) e^{i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{\kappa} \neq 0} \left[ \frac{4\pi}{\kappa^2} \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}_j} e^{-\frac{\kappa^2}{4\alpha}} \right] e^{i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}} \\ &= \sum_{\vec{\kappa} \neq 0} \sum_{j=1}^N \frac{4\pi q_j}{V \kappa^2} e^{i\vec{\kappa}\cdot(\vec{r}-\vec{r}_j)} e^{-\frac{\kappa^2}{4\alpha}} . \end{aligned} \quad (6.25)$$

Agora, recolocando a soma sobre todas as  $n$  imagens,

$$\Phi_1(\vec{r}) = \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{\kappa} \neq 0} \sum_{j=1}^N \frac{4\pi q_j}{V \kappa^2} e^{i\vec{\kappa}\cdot[\vec{r}-(\vec{r}_j+\vec{n}L)]} e^{-\frac{\kappa^2}{4\alpha}} . \quad (6.26)$$

Assim, a contribuição à energia potencial da distribuição de cargas gaussianas  $\rho_1$  é dada por

$$\begin{aligned} U_1 &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \Phi_1(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{\kappa} \neq 0} \sum_{i,j=1}^N \frac{4\pi q_i q_j}{V \kappa^2} e^{i\vec{\kappa}\cdot[\vec{r}_i-(\vec{r}_j+\vec{n}L)]} e^{-\frac{\kappa^2}{4\alpha}} \\ &= \frac{1}{2V} \sum_{\vec{\kappa} \neq 0} \frac{4\pi}{\kappa^2} |\tilde{\rho}(\vec{\kappa})|^2 e^{-\frac{\kappa^2}{4\alpha}} , \end{aligned} \quad (6.27)$$

onde

$$|\tilde{\rho}(\vec{\kappa})|^2 \equiv \sum_{\vec{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j e^{i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}_i} e^{-i\vec{\kappa}\cdot(\vec{r}_j+\vec{n}L)} , \quad (6.28)$$

com a definição

$$\tilde{\rho}(\vec{\kappa}) = \sum_i q_i e^{i\vec{\kappa}\cdot\vec{r}_i} . \quad (6.29)$$

## 6.2 Correção da Auto-interação

Devemos agora calcular a energia potencial devido à interação entre a nuvem carregada de carga  $q_i$  e sua carga pontual  $-q_i$ , que está no centro da distribuição gaussiana. A distribuição compensadora gaussiana que cerca cada carga é dada por

$$\rho_g(\vec{r}) = q_i \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r^2}. \quad (6.30)$$

Novamente, usaremos a equação de Poisson para obtermos o potencial eletrostático devido a esta distribuição. Usando a simetria esférica da nuvem de cargas, a equação de Poisson se resume para

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial^2 r \Phi_g(\vec{r})}{\partial r^2} = 4\pi \rho_g(\vec{r}). \quad (6.31)$$

Resolvendo através de integração parcial teremos

$$\frac{\partial r \Phi_g(\vec{r})}{\partial r} = \int_{\infty}^r dr' 4\pi r' \rho_g(\vec{r}') = \int_{\infty}^r dr' 4\pi r' q_i \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r'^2}. \quad (6.32)$$

Mas

$$dr^2 = 2r dr. \quad (6.33)$$

Assim

$$\frac{\partial r \Phi_g(\vec{r})}{\partial r} = 2\pi q_i \int_{\infty}^r dr'^2 e^{-\alpha r'^2}. \quad (6.34)$$

Analisando somente a integral, e fazendo a troca de variável  $r^2 = x$ , tal que  $dr^2 = dx$  e os limites  $r' \rightarrow \infty$ ,  $x \rightarrow \infty$  e  $r' \rightarrow r$ ,  $x \rightarrow r^2$ , obtemos

$$\int_{r^2}^{\infty} dx e^{-\alpha x} = \left[ -\frac{e^{-\alpha x}}{\alpha} \right]_{r^2}^{\infty} = \frac{e^{-\alpha r^2}}{\alpha}. \quad (6.35)$$

Então

$$\frac{\partial r \Phi_g(\vec{r})}{\partial r} = 2\pi q_i \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r^2} = 2q_i \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha r^2}. \quad (6.36)$$

Integrando mais uma vez, obtemos

$$r \Phi_g(\vec{r}) = \int_0^r dr' 2q_i \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\alpha r'^2} = 2q_i \left( \frac{\alpha}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^r dr' e^{-\alpha r'^2}. \quad (6.37)$$

Relembrando a definição da função erro

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^x e^{-\zeta^2} d\zeta \quad (6.38)$$

em (6.37) teremos

$$r\Phi_g(\vec{r}) = q_i \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha}r), \quad (6.39)$$

ou seja,

$$\Phi_g(\vec{r}) = \frac{q_i}{r} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha}r). \quad (6.40)$$

A contribuição da auto-interação na energia potencial se dará no ponto onde  $r = 0$ . Calculando primeiro

$$\operatorname{erf}(\alpha^{1/2}(r = 0)) = 2 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^r e^0 dr' = 2 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} r, \quad (6.41)$$

obtemos

$$\Phi_g(\vec{r} = 0) = \frac{q_i}{r} 2 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} r = 2q_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2}. \quad (6.42)$$

Esta é a contribuição do potencial de auto-interação entre a nuvem de cargas e a carga  $q_i$  dentro dela. Portanto, a contribuição para a energia potencial é dada por

$$U_{\text{AI}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \Phi_G(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i 2q_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{i=1}^N q_i^2, \quad (6.43)$$

tal que este valor deve ser subtraído da soma sobre o espaço de Fourier dado pela Eq. (6.27).

### 6.3 Contribuição de curto alcance - Soma sobre o Espaço Real

Finalmente, deve-se calcular a energia eletrostática devido às cargas pontuais que “escapa” da nuvem de cargas gaussianas de sinal oposto. Sabemos que o potencial devido a uma carga  $q_i$  é

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{q_i}{r}. \quad (6.44)$$

Usando os resultados obtidos na seção anterior, em especial a Eq. (6.40), podemos escrever o potencial de curto alcance devido a uma carga pontual  $q_i$  cercado por uma nuvem gaussiana de carga  $-q_i$  como

$$\Phi_{\text{CA}}(\vec{r}) = \frac{q_i}{r} - \frac{q_i}{r} \text{erf}(\sqrt{\alpha}r) = \frac{q_i}{r} [1 - \text{erf}(\sqrt{\alpha}r)] . \quad (6.45)$$

Usando a definição da função erro complementar

$$\text{erfc}(\xi) = 1 - \text{erf}(\xi) , \quad (6.46)$$

reescrevemos o potencial eletrostático do espaço real como

$$\Phi_{\text{CA}}(\vec{r}) = \frac{q_i}{r} \text{erfc}(\sqrt{\alpha}r) . \quad (6.47)$$

Logo, a contribuição para a interação eletrostática devido às cargas pontuais cercadas é dada por

$$U_{\text{CA}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \Phi_{\text{CA}}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \text{erfc}(\sqrt{\alpha}r) , \quad (6.48)$$

onde a soma não pode ser realizada para  $i = j$ . Esta expressão decai rapidamente para zero devido à função erro complementar, ou seja, torna-se de curto alcance.

## 6.4 Energia Eletrostática total

Podemos, então, obter a contribuição de energia eletrostática como a soma de cada um dos termos discutidos nas seções anteriores, ou seja

$$U_{\text{Coul}} = U_{\text{CA}} + U_1 - U_{\text{AI}}$$

$$U_{\text{Coul}} = +\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \text{erfc}(\sqrt{\alpha}r) + \frac{1}{2V} \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{4\pi}{\kappa^2} |\tilde{\rho}(\vec{k})|^2 e^{-\frac{\kappa^2}{4\alpha}} - \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{i=1}^N q_i^2 . \quad (6.49)$$

Uma vez que a função  $\text{erfc}(\sqrt{\alpha}r)$  decai rapidamente para zero, se escolhermos um valor suficientemente grande para  $\alpha$  somente os termos de  $\vec{n} = (0, 0, 0)$  irão contribuir para a soma do espaço real, ou seja, o primeiro termo se reduz à convenção de mínima imagem tradicional.

### 6.4.1 Cálculo da força de interação

Como o potencial eletrostático é esférico, a força experimentada por cada um dos íons pode ser obtida pela diferenciação deste,

$$\vec{f}_j = \frac{\partial U_{\text{Coul}}}{\partial \vec{r}_{ij}}. \quad (6.50)$$

Na equação (6.49), o termo de auto-interação não contribui para a força, uma vez que independe da distância entre os íons. Portanto, a força eletrostática será dada somente pela diferenciação dos primeiros dois termos. Podemos facilitar a derivada reescrevendo [41]

$$|\tilde{\rho}(\vec{k})|^2 = \sum_{\vec{n}} \left[ \left| \sum_{i=1}^N q_i \cos(\vec{k} \cdot (\vec{r}_i + \vec{n}L)) \right|^2 + \left| \sum_{i=1}^N q_i \sin(\vec{k} \cdot (\vec{r}_i + \vec{n}L)) \right|^2 \right]. \quad (6.51)$$

Assim, a força coulombiana é dada por

$$\begin{aligned} \vec{f}_{\text{Coul}} = & q_i \sum_{\vec{n}} \sum_{j=1}^N \left[ \frac{\text{erfc}(\sqrt{\alpha}|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|)}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-\alpha^2|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|^2} \right] \frac{\vec{r}_{ij} + \vec{n}L}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|^2} \\ & + \frac{4\pi}{V} \sum_{\vec{n}} \sum_{\vec{k} \neq 0} q_i \frac{\vec{k}}{k^2} e^{\frac{-k^2}{4\alpha^2}} \sum_{j=1}^N q_j \cos(\vec{k} \cdot (\vec{r}_j + \vec{n}L)) \\ & \times \left[ \sin(\vec{k} \cdot (\vec{r}_i + \vec{n}L)) + \cos(\vec{k} \cdot (\vec{r}_i + \vec{n}L)) \sum_{j=1}^N q_j \sin(\vec{k} \cdot (\vec{r}_j + \vec{n}L)) \right]. \end{aligned} \quad (6.52)$$

### 6.4.2 Correções nas Somas de Ewald

Apesar de utilizarmos condições de contorno periódicas e réplicas da caixa de simulação, é necessário definir a natureza do meio que cerca a simulação, ou seja, o meio que cerca o sistema como um todo. Em particular, precisamos saber qual a constante dielétrica  $D$  deste meio. Os resultados para uma simulação cercada por um condutor, como o metal ( $D = \infty$ ), e para uma simulação cercada por vácuo ( $D = 1$ ) são diferentes. Neste caso, utilizamos as chamadas condições de contorno “tin-foil”, ou seja, a esfera de Ewald está imersa em um meio condutor perfeito [42]. Desta forma, ao considerarmos que um meio metálico (ou

condutor) envolve o sistema, precisamos inserir no cálculo do potencial eletrostático um termo de correção [2, 42].

$$U_{\text{Coul}}(D = \infty) = U_{\text{Coul}}(D = 1) - \frac{2\pi}{3L^3} \left| \sum_i q_i \vec{r}_i \right|^2 . \quad (6.53)$$

Ainda, podemos ter o caso em que o sistema não possui periodicidade nas três direções, mas é finito em uma das direções e infinito nas outras duas, como por exemplo a difusão em nanotubos cilíndricos ou em canais iônicos. Nestes sistemas, precisamos utilizar técnicas especiais para calcular as interações de longo alcance, conhecidas na literatura como do tipo “slab” [3].

Dentre as correções que existem na literatura [43, 44, 45, 46], decidimos utilizar a proposta por Yeh e Berkowitz [47], onde inserimos um termo de correção na equação (6.49) para obter o comportamento correto da interação eletrostática em sistemas com geometrias do tipo “slab”. Desta forma, a energia eletrostática do sistema, que denominaremos por  $U_{\text{slab}}$ , é dada por [48]

$$U_{\text{slab}} = U_{\text{Coul}} + J(\vec{M}, P) , \quad (6.54)$$

onde temos o termo  $J(\vec{M}, P)$ , que depende da geometria do sistema  $P$  e do momento de dipolo total  $\vec{M} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i$ . Para um sistema cercado pelo vácuo e de geometria retangular, finito na direção  $x$ , o termo  $J(\vec{M}, P)$  é escrito como

$$J(\vec{M}, P) = \frac{2\pi}{V} M_x^2 , \quad (6.55)$$

onde  $M_x$  é a componente  $x$  do momento de dipolo total da caixa de simulação. A contribuição deste termo para a força é

$$\vec{f}_i = -\vec{\nabla} J = -\frac{4\pi q_i}{V} \vec{M}_x . \quad (6.56)$$



## Capítulo 7

### Estudo de fluidos iônicos no equilíbrio

Após a aplicação da técnica de GCMD com um volume de controle (CV) para um fluido de Lennard-Jones, discutiremos neste capítulo a aplicação da técnica para um sistema carregado. Encontramos na literatura diversos resultados para fluidos iônicos no equilíbrio, utilizando simulação GCMC para o Modelo Primitivo Restrito (RPM)<sup>1</sup> com caroço duro [49, 50, 51]. A fim de testar o método GCMD, utilizamos uma forma distinta para o modelo RPM, substituindo o caroço duro por um potencial de Lennard-Jones modificado. Além disso, a interação eletrostática está calculada explicitamente, utilizando a técnica de somas de Ewald [2, 3, 40], discutida no capítulo anterior.

#### 7.1 Um modelo para o sistema de cargas

O modelo RPM de caroço duro (ou *hard core* em inglês) considera todos os íons do sistema carregado como esferas rígidas, metade com carga  $-q$  e a outra metade  $+q$ , todos com mesmo diâmetro  $\sigma$ . O potencial de interação entre os íons (no sistema CGS) é dado por

$$U_{\text{RPM}} = \begin{cases} \frac{q^2}{Dr_{ij}} & , \quad r > \sigma , \\ +\infty & , \quad r \leq \sigma , \end{cases} \quad (7.1)$$

---

<sup>1</sup>Mantivemos a abreviatura original, derivada de “Restricted Primitive Model”

onde  $q$  é o módulo das cargas das partículas,  $r_{ij}$  a distância entre elas e  $D$  é a constante dielétrica que representa o meio. Este modelo funciona muito bem em simulações Monte Carlo, pois os movimentos serão aceitos em função da diferença de energia potencial entre as configurações geradas. Para simulações em Dinâmica Molecular, por outro lado, este modelo pode apresentar problemas. Ao integrarmos a posição das partículas existe a possibilidade de que a distância entre os íons seja menor do que  $\sigma$ . Isto corresponderia a uma aceleração infinita, tornando a simulação de MD instável, e técnicas de integração como preditor-corretor (“predictor-corretor” em inglês) devem ser utilizadas [2].

Ao invés de utilizarmos esta técnica, adotaremos uma forma alternativa, modificando o potencial de interação [20, 52]. Como as partículas são carregadas, é natural que utilizemos o potencial de Coulomb para modelar as interações de longo alcance. Necessitamos também de um potencial de curto alcance, de caráter repulsivo, para impedir a sobreposição entre os íons. Isto é conseguido com o uso do potencial de Weeks, Chandler e Anderson (WCA) [37], que é essencialmente o potencial de Lennard-Jones definido pela Eq. (4.1), mas com um raio de corte  $r_{\text{cut}} = 2^{1/6}\sigma$ . Esse modelo é chamado de RPM com caroço mole (*soft core*). Desta forma, podemos escrever o potencial total de interação,  $U_{\text{total}}$ , do sistema como

$$U_{\text{total}}(r_{ij}) = U_{\text{Coul}}(r_{ij}) + U_{\text{WCA}}(r_{ij}) , \quad (7.2)$$

com

$$U_{\text{WCA}}(r_{ij}) = \begin{cases} U_{\text{LJ}}(r_{ij}) + U_{\text{LJ}}(r_{\text{cut}}) & , \quad r \leq 2^{1/6}\sigma , \\ 0 & , \quad r > 2^{1/6}\sigma , \end{cases} \quad (7.3)$$

onde  $U_{\text{LJ}}$  é o potencial total de Lennard-Jones, e

$$U_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\vec{n}} \frac{q^2}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|} , \quad (7.4)$$

onde a soma sobre  $\vec{n}$  é feita sobre todas as imagens periódicas e  $L$  define o tamanho da caixa de simulação. Na expressão acima assumimos que o  $i$ -ésimo íon interage com todas as imagens, menos com  $i = j$  para  $\vec{n} = (0, 0, 0)$ .

Utilizando este potencial, embora eliminemos o problema da superposição dos íons, ainda temos um problema. A interação coulombiana é de longo alcance, decaindo com  $1/r$ .

Este tipo de interação possui um alto custo computacional, pois seu alcance é maior do que a caixa de simulação. A maneira mais ingênua de lidarmos com este problema é utilizar um raio de corte grande para o potencial de Coulomb. Entretanto, esta solução gera erros que podem ser cruciais no resultado final da simulação, como por exemplo no cálculo de propriedades termodinâmicas. Encontramos na literatura diversos métodos que reduzem drasticamente o custo computacional do cálculo de interações de longo alcance. Dentre estes métodos, um dos mais utilizados é o da somas de Ewald, discutido em detalhes no capítulo 6. Assim, reescrevemos a interação eletrostática como

$$\begin{aligned}
U_{\text{Coul}} = & \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}} \sum_{i,j=1}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \text{erfc}(\sqrt{\alpha} |\vec{r}_{ij} - \vec{n}L|) \\
& + \frac{1}{2V} \sum_{\vec{k} \neq 0} \frac{4\pi}{\kappa^2} |\tilde{\rho}(\vec{k})|^2 e^{-\frac{\kappa^2}{4\alpha}} - \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{i=1}^N q_i^2, \quad (7.5)
\end{aligned}$$

onde

$$|\tilde{\rho}(\vec{k})|^2 \equiv \sum_{\vec{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} e^{-\vec{k} \cdot (\vec{r}_j + \vec{n}L)}, \quad (7.6)$$

e o  $i$ -ésimo íon interage com todas as imagens, menos com  $i = j$  para  $\vec{n} = (0, 0, 0)$ . O ganho de tempo de simulação dado pelas somas de Ewald vem do fato de que, dependendo do valor escolhido para o parâmetro  $\alpha$ , não precisamos realizar a soma sobre todas as imagens, ou seja, temos somente a soma para  $\vec{n} = (0, 0, 0)$ . Além disso, escolhendo  $\alpha = 5/L$  restringimos a soma sobre  $\vec{k}$  para somente 518 vetores do espaço de Fourier.

## 7.2 Parâmetros de simulação

O sistema da simulação consiste de  $N$  íons de carga  $+q$  ou  $-q$ , interagindo segundo o modelo RPM de caroço mole descrito na Sec. 7.1, tal que o solvente do sistema é definido pela constante dielétrica  $D$ .

Utilizamos uma caixa de simulação com  $L^* = 8.0$  e  $L_{\text{CV}}^* = 6.0$ , e uma temperatura  $T^* = 1.0$ , com o controle de temperatura sendo realizado pelo algoritmo de “leap-frog” de Brown e Clarke [31], descrito na Sec. 2.4.3. Obtivemos o comportamento do fluido para

diferentes valores do parâmetro  $k$ , para um potencial químico  $\mu^* = -2.0$ . Confirmamos os resultados em uma caixa de  $L^* = 10.0$  e  $L_{CV}^* = 8.0$ , e realizamos a simulação para um fluido mais denso, com  $\mu^* = -0.1$ . Testamos ainda a dependência com o meio que cerca a simulação, ou seja, testamos se existe diferença nos resultados de uma caixa de simulação cercada por vácuo ou cercada por um meio condutor.

O cálculo da energia eletrostática foi realizado usando a técnica de somas de Ewald, onde o número de vetores do espaço de Fourier  $\vec{k}$  depende de dois fatores:  $\kappa_{max}$  e  $\kappa$ . Utilizamos  $\kappa_{max} = 6$  e  $\kappa = 5.0$ , tal que  $\alpha = \kappa/L^*$ , resultando em uma soma sobre 518 vetores do espaço recíproco.

Para cada medida, realizamos cinco simulações de GCMC e GCMD. As de Monte Carlo foram termalizadas com  $1 \times 10^5$  passos e  $1 \times 10^6$  passos de produção. As probabilidades de deslocar, destruir ou criar uma partícula são iguais a  $1/3$ . As simulações de GCMD usam  $1 \times 10^6$  passos de GCMC para termalização, seguidos de  $1 \times 10^6$  passos de GCMD. A cada  $n_{MD}$  passos de MD, realizamos uma única tentativa de inserir ou remover um íon, de tal forma que  $k = n_{MD}$ .

### 7.3 Cálculo da densidade de equilíbrio

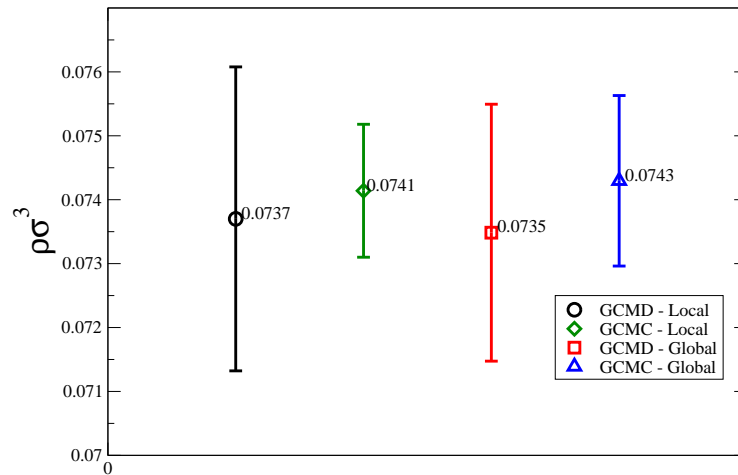
A dependência com o parâmetro  $k$  pode ser observada na tabela 7.1. Somente para três valores de  $k$  (4, 5 e 10) não obtivemos resultados de GCMD Local coincidentes com GCMC Local. Porém, podemos ver que, para  $k = 4, 5$  ou  $10$ , a diferença entre os valores do GCMD e do GCMC são da ordem de  $10^{-3}$ . Acreditamos em um primeiro momento que este erro deve-se a uma grande diferença entre o número de íons positivos e negativos dentro do sistema. Porém verificamos que o número de partículas positivas ou negativas durante a simulação para  $k = 2$ , que nos forneceu o melhor resultado, é similar ao comportamento dos valores de  $k$  cujas densidades obtidas por CV-GCMD local são um pouco diferentes dos valores de GCMC. Desta forma, consideramos que o erro surge devido a pequenas

$k$	GCMD Local	GCMD Global
1	0.076893±0.002372	0.0773±0.0018
2	0.0737± 0.002378	0.07414±0.00104
3	0.071731272± 0.001023	0.0760346±0.00255
4	0.067793958±0.000771	0.0729777± 0.0008
5	0.06824442±0.001471	0.07698±0.00408
6	0.069951±0.001877	0.078652±0.00197
7	0.07181616±0.005521	0.0784± 0.00101
8	0.068881±0.003612	0.0757697±0.00164
9	0.06857579 ±0.003742	0.0772698± 0.00221
10	0.067995966±0.00291	0.0781192 ±0.0031

**Tabela 7.1:** Densidade média  $\langle \rho^* \rangle$  de um fluido iônico para os vários valores de  $k$  obtido via simulação de CV-GCMD.

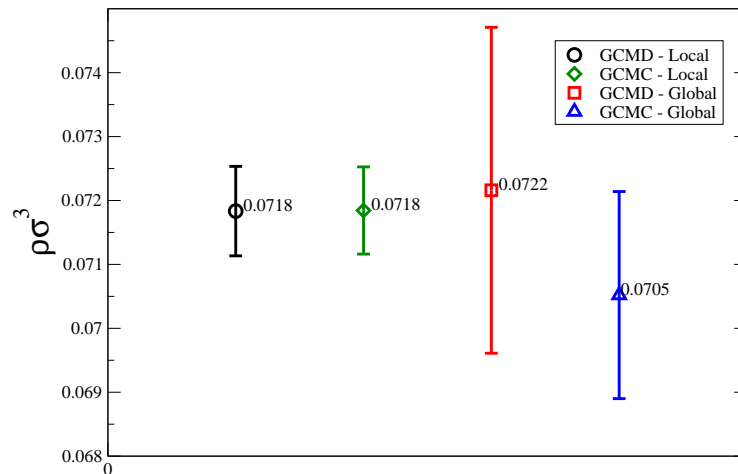
perturbações na densidade de equilíbrio dentro do CV gerado pela MD, tal que os passos de GCMC não conseguem recuperar o potencial químico do volume de controle. Como o cálculo da energia para um eletrólito é muito mais complexo do que para o caso de partículas sem cargas, mesmo uma pequena variação no estado de equilíbrio pode interferir nos resultados de Monte Carlo.

A comparação final entre os resultados de GCMC e GCMD podem ser vistos no gráfico 7.1. Da mesma forma que para um fluido de Lennard-Jones, conseguimos praticamente os mesmos resultados entre os dois métodos de simulação, seja na forma de controle Global ou Local. O erro entre as medidas ficou da ordem de  $10^{-4}$ . Aplicamos o método utilizando uma caixa de simulação maior, e obtivemos novamente resultados satisfatórios, como podem ser



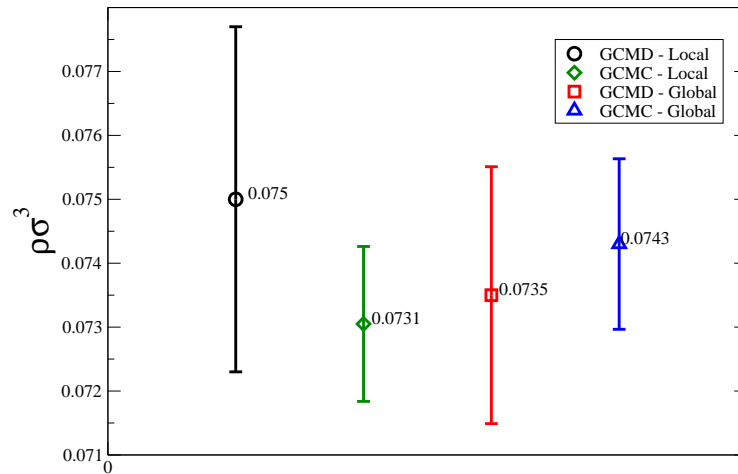
**Figura 7.1:** Comparação entre os resultados de GCMD e GCMC, com controle Local ou Global, para  $k = 2$ ,  $T^* = 1.0$ ,  $\mu^* = -2.0$ ,  $L^* = 8.0$  e  $L_{CV}^* = 6.0$ .

vistas na Fig. 7.2.



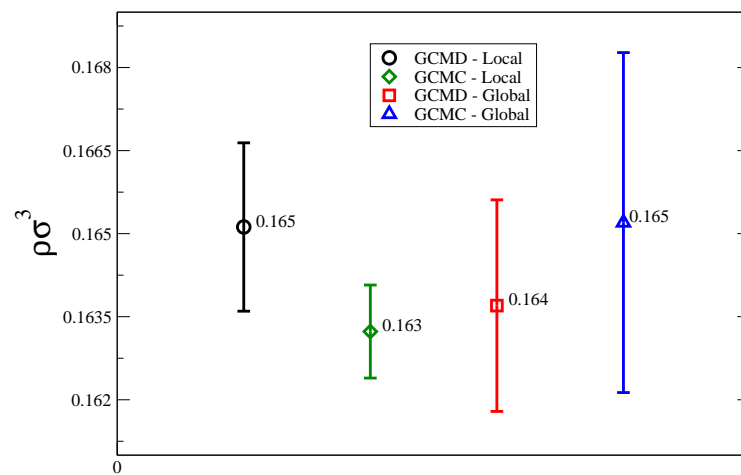
**Figura 7.2:** Confirmação dos resultados para uma caixa de simulação maior com  $L^* = 10.0$ ,  $L_{CV}^* = 8.0$ ,  $k = 2$ ,  $T^* = 1.0$ , e  $\mu^* = -2.0$ .

Testamos ainda a influência exercida pelo meio que cerca o sistema sobre a simulação, inserindo o termo de correção (6.53) no cálculo da energia potencial, de forma a modelarmos um sistema cercado por um meio condutor. A comparação dos resultados mostrados nas figuras 7.1 e 7.3 nos mostra que não existe diferença aparente entre utilizarmos vácuo ou um condutor como meio exterior ao sistema.



**Figura 7.3:** Resultados da simulação para o sistema envolto por um meio condutor ( $\epsilon_s = \infty$ ),  $k = 2$ ,  $T^* = 1.0$ ,  $\mu^* = -2.0$ ,  $L^* = 8.0$  e  $L_{CV}^* = 6.0$ .

Por fim, aplicamos a técnica para um potencial químico maior. Os resultados, exibidos na Fig. 7.4, mostram novamente a validade do método da GCMD para simular um sistema aberto. Com estes resultados, comprovamos a validade da técnica de Dinâmica Molecular Grande Canônica não somente para fluidos de Lennard-Jones, mas também para fluidos iônicos.



**Figura 7.4:** Comparação entre os resultados de GCMD e GCMC para um potencial químico  $\mu^* = -0.1$ , onde  $k = 2$ ,  $T^* = 1.0$ ,  $L^* = 8.0$  e  $L_{CV}^* = 6.0$ .



## Capítulo 8

### Difusão de fluidos iônicos utilizando DCV-GCMD

Neste capítulo aplicamos a técnica DCV-GCMD para um fluido iônico, composto por  $N$  íons, metade com carga  $+q$  e a outra metade com  $-q$ , cujo potencial de interação é descrito na Sec. 7.1. A ideia é calcular as mesmas propriedades discutidas no Capítulo 5, agora para um sistema cujos constituintes apresentam carga elétrica. Queremos verificar de que forma a presença das cargas e, especialmente, da interação de longo alcance entre estas, modifica as propriedades de difusão entre os volumes de controle usados na técnica DCV-GCMD, quando comparados ao análogo sem cargas discutido anteriormente.

#### 8.1 O Modelo Utilizado

A geometria usada neste sistema é basicamente a mesma do capítulo 5. A caixa de simulação é um paralelepípedo de dimensões  $6L/\sigma \times L/\sigma \times L/\sigma$ , com a origem das coordenadas no meio da caixa. Aplicamos condições de contorno periódicas e de mínima imagem apenas nas direções  $y$  e  $z$  e paredes rígidas nas extremidades do eixo  $x$ , conforme definidas para o fluido de LJ-WCA, resultando novamente na perda da periodicidade em  $x$ . Para o cálculo da interação eletrostática utilizamos as somas de Ewald. Como o sistema não é periódico na direção  $x$ , utilizamos a correção do método de Ewald proposto por Yeh e Berkowitz [47], que consiste em inserir um termo dependente da geometria e do momento de dipolo do sistema,  $J(\vec{M}, P)$ , conforme discussão no capítulo 6.

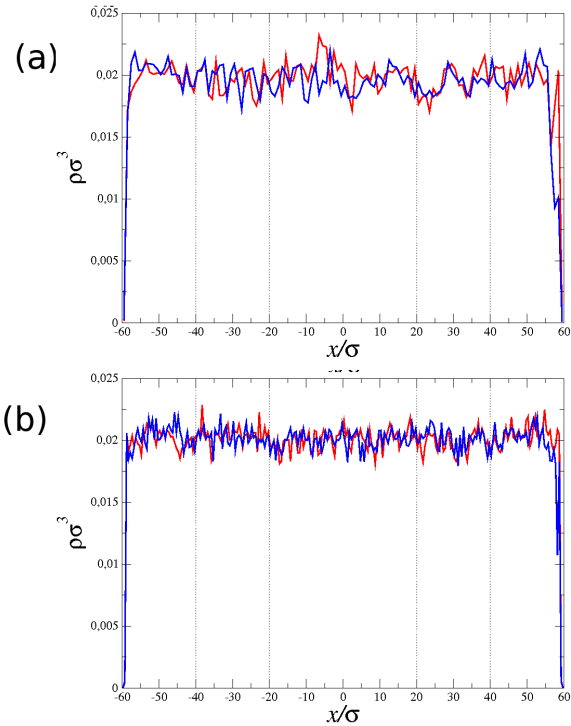
Com o objetivo de obter um escoamento do tipo Fick, testamos dois tipos de controle de temperatura durante a etapa de MD: a Dinâmica de Langevin, onde definimos o coeficiente de fricção  $\Gamma^* = 1.0$ , e o algoritmo de “leap-frog” de Brown e Clarke, descritos na seção 2.4.3, fixando a temperatura do sistema em  $T^* = 1.0$ . O incremento de tempo a cada passo de integração foi fixado em  $\delta t^* = 0.005$ . A cada passo de GCMC inserimos ou deletamos um íon, com igual probabilidade 0.5 dele ser positivo ou negativo. Com isto, teremos um sistema cujo número de cargas positivas e negativas oscilam em torno do mesmo valor médio. O cálculo das propriedades dinâmicas na região de difusão foram realizadas conforme descrito na Sec. 5.2. O sistema inicial é gerado com  $1 \times 10^5$  passos de GCMC, e as propriedades do sistema foram calculadas durante  $5 \times 10^5$  passos de GCMD. A integração das equações de movimento foi realizada com o algoritmo de “velocity-verlet” quando utilizamos a Dinâmica de Langevin.

Da mesma forma que para um fluido não-iônico, para obter um escoamento estacionário precisamos garantir que matéria seja reposta no CV na mesma intensidade com que sai deste. Conforme discutido nos capítulos anteriores, precisamos obter a relação correta entre os passos de MD e GCMC, para que a simulação não possua um custo computacional alto e para que tenhamos um escoamento estacionário. Fizemos vários testes para determinar esta razão, obtendo que 50 passos de GCMC a cada 50 passos de MD nos fornecem a recuperação da concentração quando utilizamos o algoritmo de Brown e Clarke. Já para as simulações com a Dinâmica de Langevin 50 passos de GCMC a cada 100 passos de MD bastam para recuperar o potencial químico dentro dos CVs.

Para o cálculo da variação de energia de cada tentativa de adição/remoção de um íon durante a etapa de GCMC em cada CV, consideramos que as  $N_{\text{in}}$  partículas dentro do CV interagem entre si através do potencial eletrostático mais o potencial WCA, enquanto que interagem com as  $N_{\text{out}}$  partículas fora do CV através do potencial WCA somente. Esta formulação tem como objetivo diminuir o custo computacional da simulação e garantir que não exista sobreposição entre um íon criado dentro do CV e um outro que esteja fora deste, mas próximo dos limites do CV. As probabilidades de criar ou destruir um íon são dadas

conforme as equações (5.2) e (5.3), respectivamente.

## 8.2 Difusão com mesma concentração nos volumes de controle



**Figura 8.1:** Gráficos dos perfis de densidade de um sistema com mesma densidade em ambos os CVs para diferentes controles de temperatura na etapa de MD: (a) Dinâmica de Langevin e (b) algoritmo de Brown e Clarke. As linhas vermelha e azul representam o perfil de densidade dos íons negativos e positivos, respectivamente. As linhas pontilhadas delimitam os CVs.

Em um primeiro momento simulamos um sistema iônico cujas concentrações em ambos os CVs são iguais a  $\phi = 0.5$  M, o que em unidades reduzidas equivale a fixarmos a densidade de íon positivos e negativos em  $\rho_{\pm}\sigma^3 = 0.0193$ , em cada um dos CVs. Definimos  $L/\sigma = 20.0$ ,

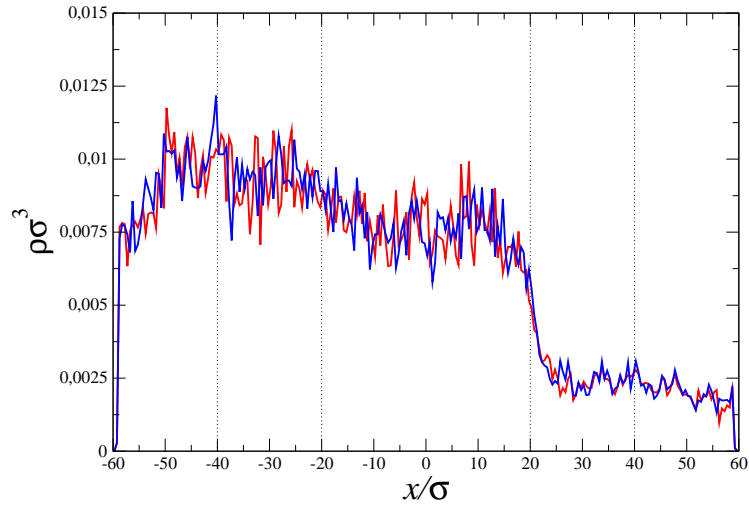
tal que as dimensões da caixa de simulação, em unidades reduzidas, sejam  $120 \times 20 \times 20$ , e localizamos o CV1 entre  $-40\sigma$  e  $-20\sigma$ , enquanto que o CV2 está localizado entre  $20\sigma$  e  $40\sigma$ .

Na figura 8.1 vemos os diferentes perfis de densidade obtidos ao final da simulação para cada um dos controles de temperatura utilizados. Ao fixarmos a mesma concentração em ambos os CVs não temos um gradiente de potencial no sistema, logo não temos um comportamento do tipo Fick. O que observamos é uma difusão dos íons que, conforme a dinâmica evolui, começam a preencher toda a caixa de simulação, até equilibrar a densidade total com a densidade fixada nos CVs. Com isto, ao final da simulação temos uma situação de equilíbrio, onde o sistema está com aproximadamente a mesma densidade. Vemos que, independente do tipo de controle de temperatura durante a etapa de MD, o perfil de densidade é o mesmo.

Monitoramos a densidade dentro de cada CV para cada tipo de íon,  $\langle\rho_{\pm CV1}\rangle$  e  $\langle\rho_{\pm CV2}\rangle$ , obtendo ao final da simulação seu valor médio. Os resultados obtidos para os diferentes termostatos ao são mostrados na tabela 8.1. Estes valores nos mostram que, com o uso da técnica de DCV-GCMD, fixamos as densidades dentro dos CVs e atingimos o equilíbrio ao final da simulação.

Termostato	$\langle\rho_{+CV1}\rangle$	$\langle\rho_{-CV1}\rangle$	$\langle\rho_{+CV2}\rangle$	$\langle\rho_{-CV2}\rangle$
Langevin	$0.0189 \pm 0.0005$	$0.00187 \pm 0.0008$	$0.0193 \pm 0.0002$	$0.0197 \pm 0.0006$
Brown e Clarke	$0.0191 \pm 0.0003$	$0.0189 \pm 0.0004$	$0.0194 \pm 0.0004$	$0.0191 \pm 0.002$

**Tabela 8.1:** Valores de densidade calculados para os diferentes tipos de controle de temperatura durante a etapa de MD.

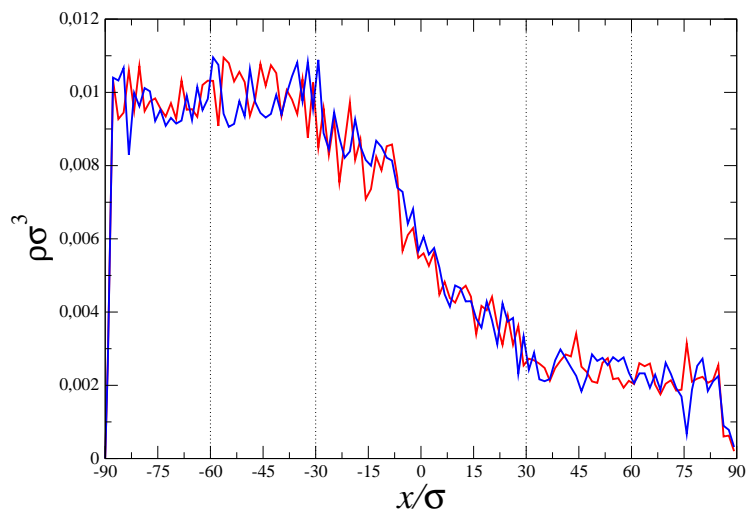


**Figura 8.2:** Perfil de densidade para uma simulação com algoritmo de Brown e Clarke para o controle de temperatura. As linhas azul e vermelha representam o perfil de densidade dos íons positivos e negativos, respectivamente. As linhas pontilhadas delimitam os CVs.

### 8.3 Difusão com concentrações diferentes nos CVs

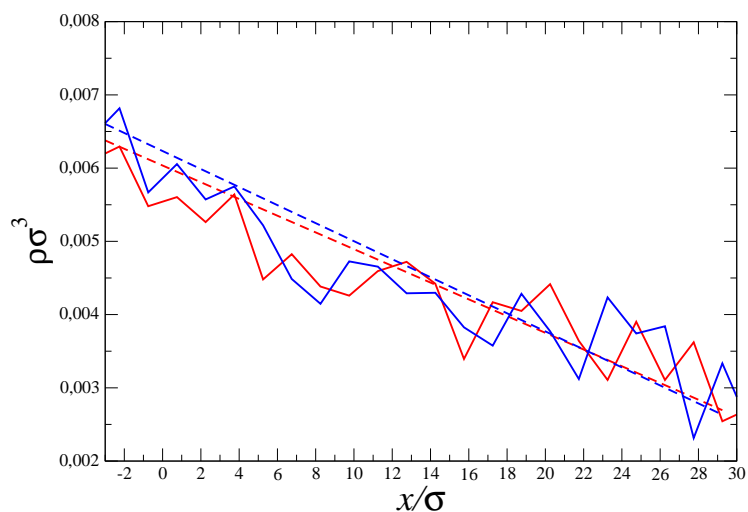
Queremos agora observar se um fluido iônico escoando entre duas regiões de concentrações distintas obedece à lei de Fick e, a partir da confirmação, calcular as propriedades dinâmicas deste sistema. Em um primeiro momento, simulamos a difusão devido a um gradiente de potencial num sistema com o controle de temperatura na etapa de MD realizado com o algoritmo de “leap-frog” de Brown e Clarke, fixando as concentrações em  $\phi_{CV1} = 0.25$  M no CV1 e  $\phi_{CV2} = 0.0625$  M no CV2. Esses valores correspondem a termos uma densidade reduzida de  $\rho_{CV1}\sigma^3 = 0.0096$  no CV1 e  $\rho_{CV2}\sigma^3 = 0.0024$  no CV2. Como vemos na figura 8.2, não temos um escoamento estacionário da região de maior densidade (CV1) para a região de menor densidade (CV2) e, portanto, não temos uma difusão do tipo Fick. Tal resultado era esperado, já que para a difusão de fluidos não carregados vimos que MD no ensemble NVE não produz um escoamento do tipo Fick. Só conseguimos tal comportamento quando utilizamos o termostato de Andersen ou a Dinâmica de Langevin,

que controlam a temperatura através de colisões estocásticas com partículas do banho térmico. Já o algoritmo de Brown e Clarke controla a temperatura com o uso de uma alteração no hamiltoniano do sistema e, conseqüentemente, uma modificação no algoritmo de integração. Nessa modificação as velocidades são alteradas em módulo, não em direção ou sentido. Desta forma, o controle de temperatura realizado pelo algoritmo de Brown e Clarke não simula o efeito do solvente no sistema e, conseqüentemente, o movimento das partículas é do tipo balístico da mesma forma que na MD-NVE, uma vez que a densidade do sistema é baixa.



**Figura 8.3:** Perfil de densidade final da difusão de um fluido iônico devido à presença de um gradiente de potencial. O controle de temperatura na etapa de MD se deu através da Dinâmica de Langevin. A linha vermelha representa o perfil de densidade dos íons negativos, e a azul dos positivos. As linhas pontilhadas delimitam os CVs.

Realizamos então uma simulação com o uso da Dinâmica de Langevin, na tentativa de obtermos uma difusão com o comportamento desejado. Fixamos as mesmas concentrações utilizadas no caso de Brown e Clarke. Com o intuito de diminuir o ruído no gráfico do perfil



**Figura 8.4:** Região de difusão de um sistema onde foi utilizada a Dinâmica de Langevin para o controle de temperatura. As linhas tracejadas representam o ajuste linear dos perfis, cujas inclinações correspondem aos valores calculados para  $d\rho^*/dx^*$ .

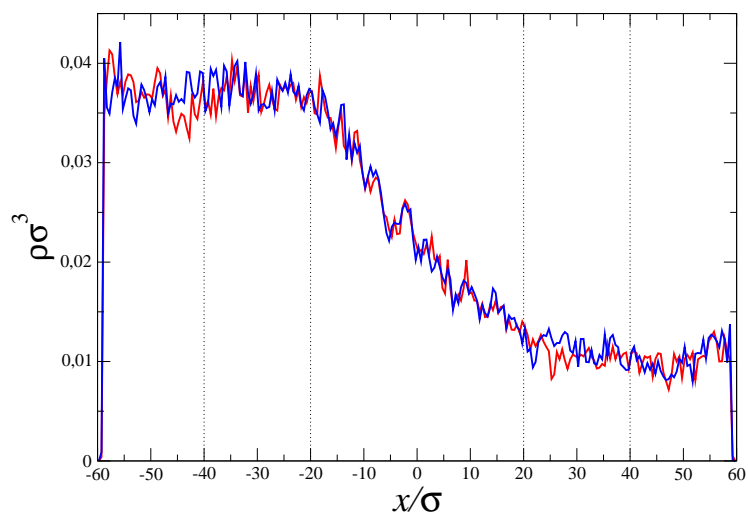
de densidade, fixamos para este caso  $L = 30\sigma$ , aumentando assim o número de partículas dentro do sistema. Os CVs 1 e 2 para este caso estão localizados, respectivamente, entre  $-60\sigma$  e  $-30\sigma$  e  $30\sigma$  e  $60\sigma$ . Podemos observar pelo perfil de densidade deste sistema, mostrado na figura 8.3, que temos uma difusão do tipo Fick, indo da região de maior concentração para a de menor concentração. O comportamento estacionário deste escoamento fica claro quando olhamos a figura 8.4, que nos mostra a região de difusão entre os CVs. Obtida a difusão de um fluido iônico que obedece à lei de Fick, realizamos as medidas das grandezas dinâmicas de interesse, cujos valores são mostrados na tabela 8.2. Nota-se que os valores calculados para os íons negativos e positivos são praticamente os mesmos.

Por fim, aplicamos novamente o DCV-GCMD com a Dinâmica de Langevin para um sistema cujas concentrações são  $\phi_{CV1} = 0.84$  M e  $\phi_{CV2} = 0.32$  M no CV1 e CV2, respectivamente. Tais concentrações de íons correspondem a densidades reduzidas de  $\rho_{\pm CV1}\sigma^3 = 0.0375$  e  $\rho_{CV2}\sigma^3 = 0.013$  em cada um dos CVs. Como temos agora uma densidade maior no sistema definimos  $L = 20\sigma$ , localizando o CV1 entre  $-40\sigma$  e  $-20\sigma$  e o CV2 entre  $20\sigma$  e

íons	$J_x^*$	$d\rho^*/dx^*$	$D_x^*$
negativos	$1.53 \times 10^{-4}$	$-1.13 \times 10^{-4}$	1.353
positivos	$1.562 \times 10^{-4}$	$-1.15 \times 10^{-4}$	1.358

**Tabela 8.2:** Grandezas calculadas para a difusão de um fluido iônico controlada por um gradiente de potencial químico estacionário.

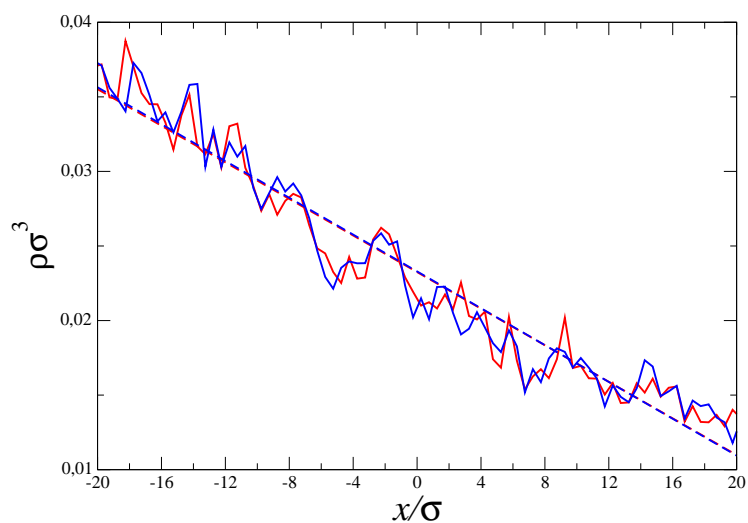
$40\sigma$ .



**Figura 8.5:** Perfil de densidade da difusão de um fluido iônico devido à presença de um gradiente de potencial com o uso da Dinâmica de Langevin entre duas regiões com concentrações mais elevadas. As linhas vermelha e azul representam o perfil de densidade dos íons negativos e positivos, respectivamente. As linhas pontilhadas delimitam os CVs.

Conforme observamos na figura 8.5, obtemos um comportamento do tipo Fick para





**Figura 8.6:** Região de difusão de um sistema onde foi utilizado a Dinâmica de Langevin para o controle de temperatura. As linhas tracejadas representam o ajuste linear dos perfis, cujas inclinações correspondem aos valores calculados para  $d\rho^*/dx^*$ .

a difusão deste sistema. A figura 8.6 nos mostra a região de difusão deste sistema, onde vemos o comportamento estacionário deste escoamento. Calculamos as grandezas para este caso, exibidas na tabela 8.3, e verificamos que o coeficiente de difusão do fluido permanece constante em comparação ao caso anterior, tal que  $D_x^* \cong 1.35$ .

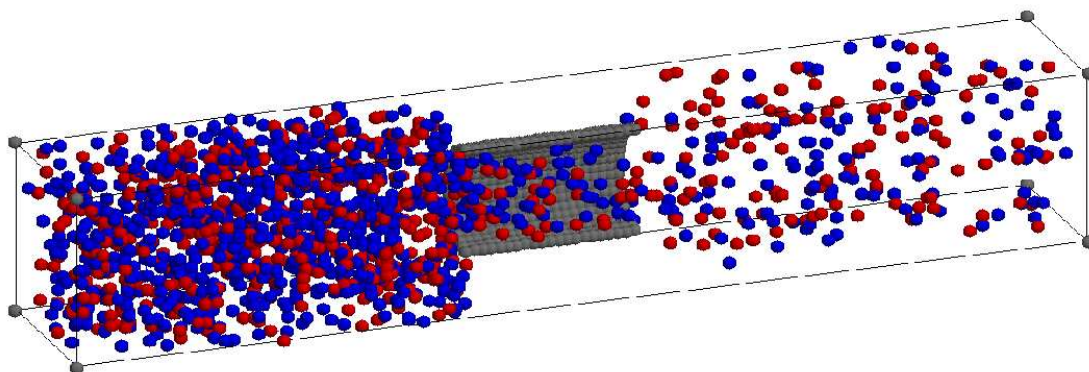
Com estes resultados, comprovamos que para obter um escoamento do tipo Fick para um fluido iônico precisamos da presença de um solvente no meio que, no nosso caso, é representado pela Dinâmica de Langevin.

íons	$J_x^*$	$d\rho^*/dx^*$	$D_x^*$
negativos	$0.842 \times 10^{-3}$	$-0.584 \times 10^{-3}$	1.378
positivos	$0.805 \times 10^{-3}$	$-0.617 \times 10^{-3}$	1.366

**Tabela 8.3:** Grandezas calculadas para a difusão de um fluido iônico controlada por um gradiente de potencial químico estacionário.

## 8.4 Inserção de um tubo na zona de difusão

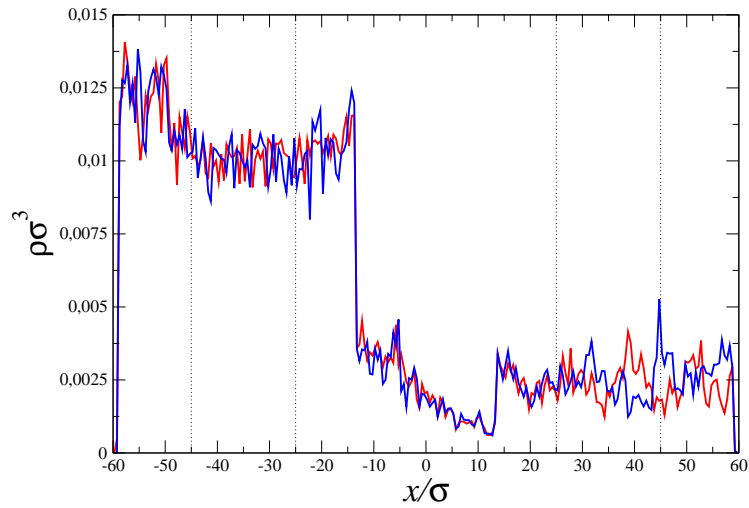
Por fim, estudamos o comportamento do fluxo de íons devido a um gradiente de concentração, quando inserimos um tubo na região de difusão. Da mesma forma que para o sistema sem cargas, utilizamos um tubo rígido feito de anéis de átomos de Lennard-Jones WCA, que interagem de forma elástica com os íons do sistema, e colocamos paredes rígidas em torno do tubo, forçando a difusão somente através deste. A figura 8.7 mostra o tubo inserido na caixa de simulação.



**Figura 8.7:** Caixa de simulação para o estudo do fluxo devido a um gradiente de concentração em eletrólitos com a inserção de um tubo na região de difusão. As esferas azuis representam íons positivos, e as vermelhas íons negativos. Realizamos um corte transversal no tubo para facilitar a visualização do escoamento.

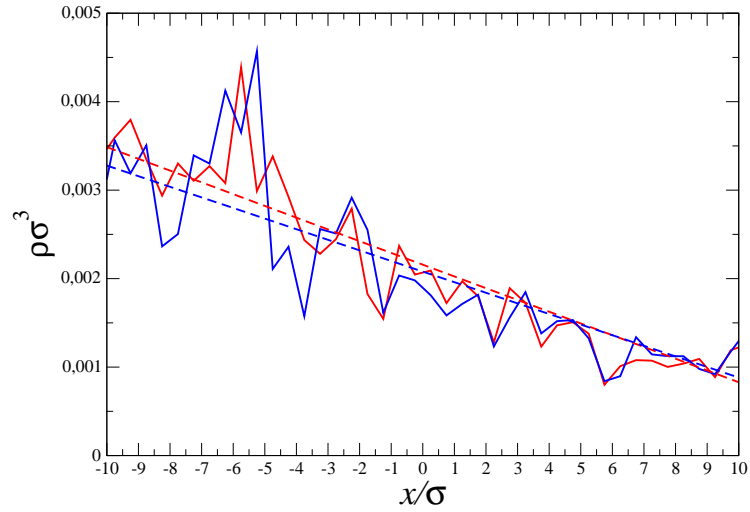
Definimos para este caso  $L = 20\sigma$ , de tal forma que agora o CV1 está localizado entre  $-45\sigma$  e  $-25\sigma$ , e o CV2 entre  $25\sigma$  e  $45\sigma$ . Realizamos este deslocamento na posição dos CVs em comparação ao caso sem tubo para aumentar a região de “buffer” entre a borda do CV e a entrada do tubo. Realizamos as simulações para as concentrações  $\phi_{CV1} = 0.25M$  no CV1 e  $\phi_{CV2} = 0.0625M$  no CV2, já utilizadas anteriormente. Utilizamos a Dinâmica de Langevin para fixar a temperatura durante a etapa de MD e para simular um solvente,

tal que  $\Gamma^* = 1.0$ . Para garantir a recuperação do potencial químico e, conseqüentemente, da concentração de íons em cada CV, realizamos 50 passos de GCMC a cada 150 passos de MD, tal que a duração total da simulação é de  $5 \times 10^5$  passos de MD, e geramos a configuração inicial em cada um dos CVs com  $1 \times 10^5$  passos de GCMC. Novamente, os íons negativos e positivos possuem igual probabilidade de serem inseridos ou removidos do sistema, e a cada movimento de GCMC inserimos ou retiramos somente um íon, de forma a ter um sistema carregado, mas que possui um mesmo valor médio de partículas positivas e negativas durante a simulação.



**Figura 8.8:** Perfil de densidade na presença de um tubo de  $L_{\text{tubo}} = 25\sigma$  e raio  $R_{\text{tubo}} = 7.5\sigma$ , para os íons negativos (linha vermelha) e positivos (linha azul). As linhas pontilhadas delimitam os CVs.

Uma vez mais, queremos ver em quais condições obtemos um escoamento do tipo Fick para eletrólitos. Para testar isto na presença de um tubo, aplicamos a simulação para tubos de diferentes comprimentos e diâmetros. Primeiro inserimos um tubo de comprimento  $L_{\text{tubo}} = 25\sigma$  e raio  $R_{\text{tubo}} = 7.5\sigma$ , localizado entre  $x = -12.5\sigma$  e  $x = 12.5\sigma$ . Ao final da

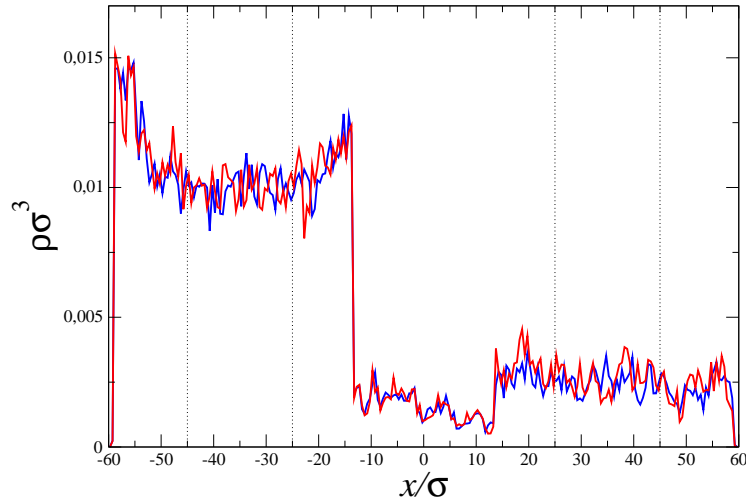


**Figura 8.9:** Região de difusão no interior do tubo de comprimento  $L_{\text{tubo}} = 25\sigma$  e raio  $R_{\text{tubo}} = 7.5\sigma$ , com o ajuste linear das curvas, cuja inclinação corresponde ao valor calculado para  $d\rho^*/dx^*$ .

simulação, obtivemos o perfil de densidade mostrado na figura 8.8, e o fato da difusão ser do tipo Fick fica claro ao analisarmos somente a região de difusão, mostrado na figura 8.9. Comprovado este comportamento, calculamos as grandezas dinâmicas de interesse, cujos valores podem ser vistos na tabela 8.4. Para nossa surpresa o coeficiente de difusão  $D_x^*$  do sistema diminuiu, um comportamento contrário do que tivemos no caso sem cargas. Se observarmos a região de “buffer” entre o CV1 e a entrada do tubo, vemos que existe um acúmulo de íons nesta região, e que este acúmulo se espalha por toda esta região, não somente próximo a parede, como no caso do fluido LJ-WCA. Assim, no caso anterior, não tínhamos atração no sistema, somente colisões elásticas. Mas agora temos uma interação de longo alcance entre os íons. Assim, um íon para difundir do CV1 para o CV2 deve vencer a atração dos íons deste acúmulo entre o CV1 e o “buffer”, para então penetrar no tubo e escoar. Portanto, temos um número menor de íons escoando devido não somente à redução no espaço disponível para a difusão, mas também devido ao tipo de interação que estamos utilizando.

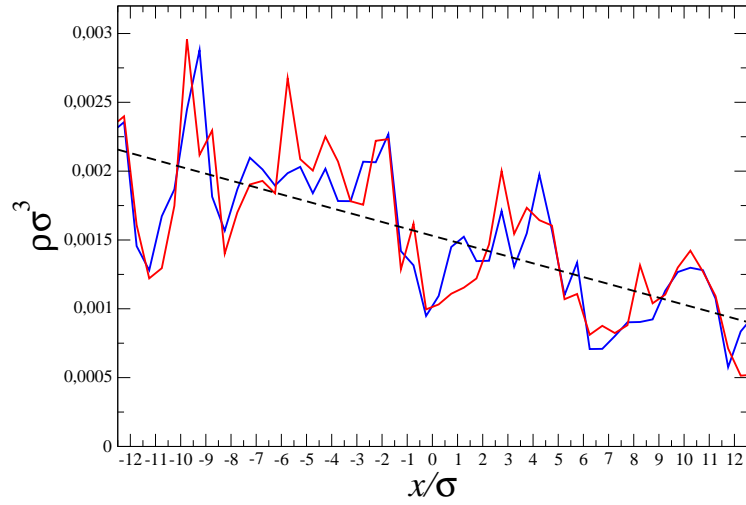
íons	$J_x^*$	$d\rho^*/dx^*$	$D_x^*$
negativos	$0.473 \times 10^{-4}$	$-1.192 \times 10^{-4}$	0.397
positivos	$0.457 \times 10^{-4}$	$-1.097 \times 10^{-4}$	0.417

**Tabela 8.4:** Grandezas calculadas para a difusão de um fluido iônico na presença de um tubo de comprimento  $L_{\text{tubo}} = 25\sigma$  e raio  $R_{\text{tubo}} = 7.5\sigma$ .



**Figura 8.10:** Perfil de densidade na presença de um tubo de  $L_{\text{tubo}} = 25\sigma$  e  $R_{\text{tubo}} = 6\sigma$ . A linha vermelha é para os íons negativos e a azul para os íons positivos. As linhas pontilhadas delimitam os CVs.

Reduzimos então o raio do tubo para  $R_{\text{tubo}} = 6\sigma$ , e simulamos novamente o sistema descrito anteriormente. As figuras 8.10 e 8.11 mostram o perfil de densidade obtido ao final da simulação. Devido ao pequeno valor da densidade dentro do tubo, observamos um grande ruído na região de difusão. Mas, apesar disto, podemos identificar que a difusão é do tipo Fick. Assim, calculamos as grandezas para este sistema, exibidas na tabela 8.5. Em comparação com o caso de  $R_{\text{tubo}} = 7.5\sigma$ , tivemos um pequeno aumento no valor

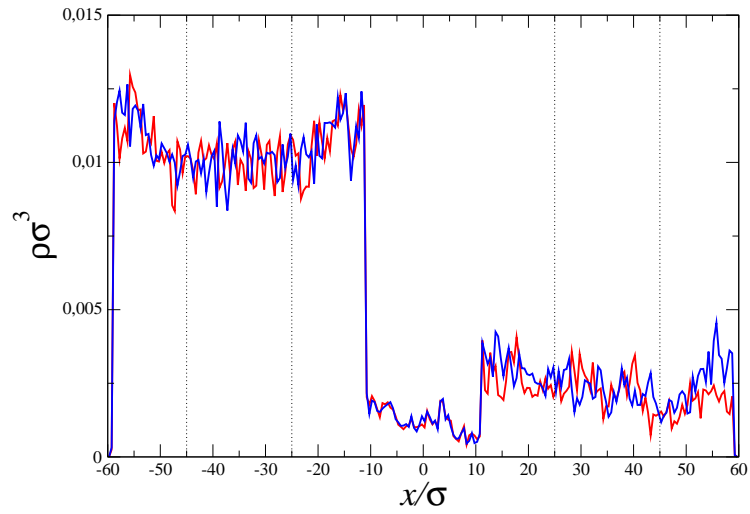


**Figura 8.11:** Região de difusão no interior do tubo de comprimento de  $L_{\text{tubo}} = 25\sigma$  e raio  $R_{\text{tubo}} = 6\sigma$ , com o ajuste linear das curvas, cuja inclinação corresponde ao valor calculado para  $d\rho^*/dx^*$ .

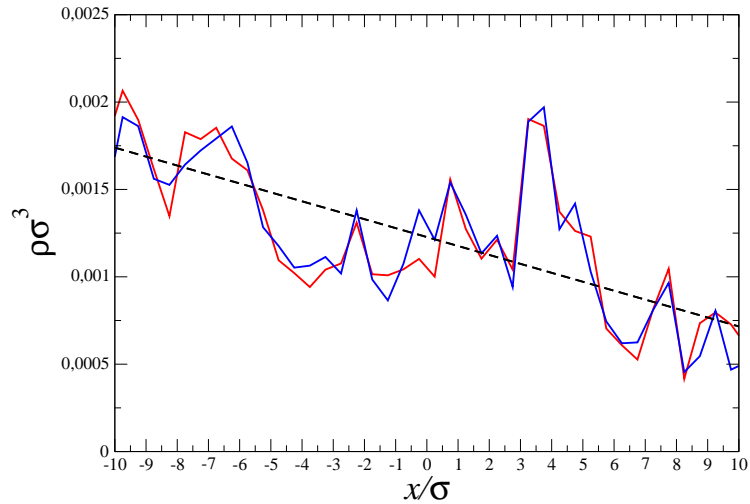
do coeficiente de difusão  $D_x^*$ . Relembrando o que foi discutido na aplicação para o caso sem cargas, o fluxo  $J_x^*$  é inversamente proporcional à área disponível para o escoamento. Diminuir o raio do tubo significa diminuir esta área. Assim, observamos novamente uma diminuição maior de  $d\rho^*/dx^*$  do que no fluxo, o que resulta em um aumento na difusividade do sistema.

íons	$J_x^*$	$d\rho^*/dx^*$	$D_x^*$
negativos	$0.383 \times 10^{-4}$	$-0.602 \times 10^{-4}$	0.636
positivos	$0.397 \times 10^{-4}$	$-0.708 \times 10^{-4}$	0.56

**Tabela 8.5:** Grandezas calculadas para a difusão de um fluido iônico na presença de um tubo de comprimento  $L_{\text{tubo}} = 25\sigma$  e raio  $R_{\text{tubo}} = 6\sigma$ .



**Figura 8.12:** Perfil de densidade na presença de um tubo de  $L_{\text{tubo}} = 20\sigma$  e  $R_{\text{tubo}} = 6\sigma$ . A linha vermelha é para os íons negativos e a azul para os íons positivos. As linhas pontilhadas delimitam os CVs.



**Figura 8.13:** Região de difusão no interior do tubo de comprimento de  $L_{\text{tubo}} = 20\sigma$ , com o ajuste linear dos gráficos.

Testamos ainda se existe dependência entre a difusão e o comprimento do tubo. Para tanto, simulamos o mesmo sistema dos casos anteriores, porém com um tubo de dimensões

$L_{\text{tubo}} = 20\sigma$  e  $R_{\text{tubo}} = 6\sigma$ . Conforme vemos no perfil de densidade mostrado na figura 8.12, e na região de difusão mostrada na figura 8.13, obtemos o mesmo comportamento que no caso anterior, onde  $L_{\text{tubo}} = 25\sigma$  e  $R_{\text{tubo}} = 6\sigma$ . Confirmamos assim a independência da difusão com o comprimento do tubo analisando os valores das grandezas dinâmicas deste caso, mostrados na tabela 8.6, e comparando-os com os resultados mostrados na tabela 8.5. Vemos que as diferenças entre os valores são pequenos, tal que podemos considerá-las como flutuações estatísticas que existem no decorrer da simulação.

íons	$J_x^*$	$d\rho^*/dx^*$	$D_x^*$
negativos	$0.373 \times 10^{-4}$	$-0.6055 \times 10^{-4}$	0.616
positivos	$0.367 \times 10^{-4}$	$-0.583 \times 10^{-4}$	0.63

**Tabela 8.6:** Grandezas calculadas para a difusão de um fluido iônico na presença de um tubo de comprimento  $L_{\text{tubo}} = 20\sigma$  e raio  $R_{\text{tubo}} = 6\sigma$ .



## Capítulo 9

# CONCLUSÕES

Neste trabalho, analisamos a técnica de simulação em Dinâmica Molecular Grande Canônica (GCMD), aplicada à modelagem da difusão de fluidos complexos. Em especial, nos propusemos a estendê-la para o estudo de sistemas cujos constituintes apresentam carga elétrica, procurando estabelecer os regimes de difusão, com o cálculo de algumas propriedades dinâmicas.

Para tanto, iniciamos o estudo com o análogo sem cargas, através de um fluido do tipo Lennard-Jones, procurando estabelecer um comparativo com o método de Monte Carlo Grande Canônico (GCMC) para o caso deste fluido em equilíbrio. Discutimos o conceito do controle local e global do potencial químico dentro do chamado volume de controle, através da técnica CV-GCMD. Comparamos os resultados obtidos com a utilização de diversas formas de termostatos, tais como Andersen e Dinâmica de Langevin, e sua comparação com a Dinâmica Molecular tradicional no ensemble microcanônico. Mostramos que o conceito de volume de controle, onde o método estocástico de Monte Carlo é aplicado para a manutenção do potencial químico da espécie num valor constante, funciona de forma semelhante às diversas formas de controle de temperatura oferecidas pelos termostatos usuais em simulação computacional. Em especial, realizamos simulações extensivas para analisar a influência destes termostatos com o chamado fator  $k$ , definido como a razão entre o número de passos de simulação de Dinâmica Molecular e o número de passos de Monte Carlo. Mostramos que o caráter estocástico dos termostatos de Andersen e Langevin perturbam

fortemente este fator.

Em seguida, ainda para o caso sem cargas, exploramos o método GCMD com a utilização de dois volumes de controle, ou DCV-GCMD, onde as concentrações (ou potenciais químicos) são diferentes e mantidas constantes durante o curso da simulação. Neste caso, além da verificação da aplicabilidade dos termostatos de Andersen e Langevin, analisamos os regimes de difusão que se estabelecem entre os volumes de controle, em especial se a difusão é do tipo Fick. Calculamos algumas propriedades dinâmicas, tais como o fluxo, a difusividade ou constante de difusão, bem como os perfis de densidade no chamado regime estacionário ou permanente. Como aplicação desta técnica, sugerimos a colocação de um tubo rígido entre os dois volumes de controle, na forma de um canal para a difusão das partículas. Calculamos novamente as propriedades dinâmicas elencadas acima, com o objetivo de caracterizar a influência deste canal sobre o regime de difusão que se estabelecem. Mostramos que se o canal não apresentar outra forma de interação com as partículas do fluido que não seja do tipo volume excluído, o regime permanente de escoamento que se estabelece ao longo no tubo é do tipo Fick, como no caso sem a presença deste.

Tendo usado o caso sem cargas para desenvolver o código computacional e o seu teste para o cálculo de algumas propriedades de equilíbrio e não-equilíbrio, nos propusemos neste trabalho em estender o método GCMD para o caso de fluidos complexos cujos constituintes apresentam carga elétrica. O fluido escolhido para este estudo foi um eletrólito do tipo 1:1, ou seja, um eletrólito neutro com igual quantidade de cargas positivas e negativas.

Iniciamos com o caso do eletrólito em equilíbrio, através da técnica CV-GCMD, com o volume de controle local e global. Simulamos diferentes concentrações do eletrólito, e comparamos com os resultados advindos de simulação Monte Carlo Grande Canônica convencionais. Para evitar a influência do uso dos termostatos anteriores sobre o fator  $k$ , para o caso com cargas exploramos outra forma de controle da temperatura de simulação, através do método de “leap-frog” de Brown e Clarke. Mostramos que com este método os resultados de equilíbrio de CV-GCMD concordam com aqueles de GCMC convencional, quando calculamos a densidade de equilíbrio para diferentes valores de potencial químico.

Por fim, estendemos a técnica de DCV-GCMD para o caso da difusão de eletrólitos entre dois reservatórios com concentrações distintas. Neste caso, como a difusão é numa dada direção, a periodicidade do sistema é eliminada nesta direção. Assim, para o uso das técnicas de cálculo da interação eletrostática, tais como somas de Ewald, aplicamos a correção de Yeh e Berkowitz. Analisamos o uso dos termostatos de Brown e Clarke e Dinâmica de Langevin, a fim de caracterizar novamente os regimes de difusão e calcular as propriedades dinâmicas calculadas no caso sem cargas, agora para os íons de carga positiva e negativa. Simulamos diferentes concentrações de eletrólito e mostramos que mais uma vez o regime do tipo Fick só é conseguido através da utilização de termostatos com característica estocástica, como a Dinâmica de Langevin. Da mesma forma que no caso sem cargas, finalizamos a aplicação desta técnica com a colocação do tubo rígido entre os dois volumes de controle. Analisamos diferentes configurações para o tubo, tais como raio e comprimento, procurando estabelecer os regimes de difusão dos íons através do canal. Mostramos mais uma vez que o regime estacionário do tipo Fick é rapidamente estabelecido entre os dois reservatórios, como no caso sem cargas. Comparamos os valores das propriedades dinâmicas, tais como fluxo e difusividade, com o análogo sem cargas.

Como perspectivas para a exploração com a técnica desenvolvida neste trabalho, alguns cenários promissores podem ser visualizados. Como a técnica GCMD, com um ou dois volumes de controle, permite que a concentração se mantenha constante numa dada região, se torna especialmente atraente para o estudo de sistemas não-homogêneos. Em particular, quando a topologia do sistema inclui canais e sistemas porosos, como aqueles encontrados em bombas de íons, nanotubos de carbono, catálise, adsorção em zeolitas, etc. Nestes casos, além da técnica desenvolvida neste trabalho, relativa ao fluxo das espécies químicas, toda a modelagem da interação microscópica entre estas e as estruturas topológicas presentes no sistema deve ser desenvolvida. É nossa intenção continuar nesta direção nos próximos anos.

## Apêndice A

### Obtenção das probabilidades de transição para o GCMC com controle local

Neste apêndice iremos demonstrar que as equações que regem as probabilidades de transição entre um estado com  $N$  partículas e outro com  $N \pm 1$  partículas no GCMC tradicional, são idênticas às equações que determinam a transição de um estado com  $N_{\text{in}}$  partículas no volume de controle para outro com  $N_{\text{in}} \pm 1$  quando utilizamos o controle local do GCMC.

Para encontrar a probabilidade de transição, partimos da grande função de partição,

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu'N} \frac{V^N}{N!} e^{-\beta U}, \quad (\text{A.1})$$

onde  $\beta\mu' = \beta\mu - 3\ln\Lambda$  e  $\Lambda$  é o comprimento de onda térmico. Definimos, então, a função de partição canônica,

$$Q = \frac{V^N}{N!} e^{-\beta U}, \quad (\text{A.2})$$

e dividimos o volume  $V$  do sistema em duas regiões,

$$V = V_{\text{CV}} + V_r, \quad (\text{A.3})$$

onde  $V_{\text{CV}}$  é o volume de uma região de controle (CV), com  $N_{\text{in}}$  partículas. Com isto, o

número total de partículas se escreve como

$$N = N_{\text{in}} + N_{\text{out}} . \quad (\text{A.4})$$

Note que  $N_{\text{out}}$  é o número de partículas fora do CV. Com isto, em (A.2) teremos

$$Q = \frac{(V_{\text{CV}} + V_r)^N}{N!} e^{-\beta U} . \quad (\text{A.5})$$

Podemos simplificar esta expressão, se utilizarmos a expansão binomial,

$$(x + y)^N = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} x^{N-n} y^n , \quad (\text{A.6})$$

tal que em (A.5) teremos

$$Q = \sum_{N_{\text{in}}=0}^N \frac{N!}{N_{\text{in}}!(N-N_{\text{in}})!} \frac{V_c^{N_{\text{in}}} V_r^{N_{\text{out}}}}{N!} e^{-\beta U} . \quad (\text{A.7})$$

Com isto, em (A.1) teremos

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{N_{\text{in}}=0}^N \frac{V_{\text{CV}}^{N_{\text{in}}} V_r^{N_{\text{out}}}}{N_{\text{in}}! N_{\text{out}}!} e^{-\beta(U-\mu'N)} . \quad (\text{A.8})$$

A probabilidade de que o estado esteja em uma dada configuração  $m$ , onde existem  $N_{\text{in}}$  partículas no CV de um total de  $N$  partículas é dada por

$$\Pi_{m, N_{\text{in}}} = \frac{e^{-\beta(U_m - \mu'N)} V_{\text{CV}}^{N_{\text{in}}} V_r^{N_{\text{out}}}}{\Xi N_{\text{in}}! N_{\text{out}}!} . \quad (\text{A.9})$$

Similarmente, a probabilidade de um estado  $n$  com  $N_{\text{in}} \pm 1$  partículas dentro do CV e  $N \pm 1$  partículas no volume total é

$$\Pi_{n, N_{\text{in}} \pm 1} = \frac{e^{-\beta(U_n - \mu'(N \pm 1))} V_{\text{CV}}^{N_{\text{in}} \pm 1} V_r^{N_{\text{out}}}}{\Xi (N_{\text{in}} \pm 1)! N_{\text{out}}!} . \quad (\text{A.10})$$

A probabilidade de transição entre os estados  $m$  e  $n$  é a razão entre as probabilidades de cada estado,

$$\Pi_{m \rightarrow n} = \frac{\Pi_n}{\Pi_m} . \quad (\text{A.11})$$

Portanto, para criar uma partícula precisamos ter

$$\min \left[ 1, \frac{V_{\text{cv}}}{N_{\text{in}} + 1} e^{-\beta(\Delta U - \mu')} \right] , \quad (\text{A.12})$$

e para destruir

$$\min \left[ 1, \frac{N_{\text{in}}}{V_{\text{cv}}} e^{-\beta(\Delta U + \mu')} \right], \quad (\text{A.13})$$

onde  $\Delta U$  é a diferença de energia entre as configurações. Ao utilizarmos o volume de controle igual ao volume total do sistema, as equações (A.12) e (A.13) recaem nas obtidas na Sec. 2.3 para o método de GCMC tradicional.

## Referências Bibliográficas

- [1] METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A.; ROSENBLUTH, M.; TELLER, A.; TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, v. 21, p. 1087, 1953.
- [2] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. Oxford: Oxford University Press, 1987.
- [3] FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation*. San Diego: Academic Press, 2002.
- [4] VAN SMOL, F.; LUPOWSKI, M. Ultrathin films under shear. *J. Chem. Phys.*, v. 95, p. 1995, 1991.
- [5] ÇAĞIN, T.; PETTIT, B. M. Convergence of the chemical potential in aqueous solutions. *Mol. Simul.*, v. 6, p. 5, 1991.
- [6] ÇAĞIN, T.; PETTIT, B. Molecular dynamics with a variable number of molecules. *Mol. Phys.*, v. 72, p. 169, 1991.
- [7] PAPADOPOULOU, A.; BECKER, E. D.; LUPOWSKI, M.; VAN SMOL, F. Molecular dynamics and monte carlo simulations in the grand canonical ensemble: local versus global control. *J. Chem. Phys.*, v. 98, p. 4897, 1993.
- [8] HEFFELFINGER, G. S.; VAN SMOL, F. Diffusion in Lennard-Jones fluids using dual control grand canonical molecular dynamics simulation (DCV-GCMD). *J. Chem. Phys.*, v. 100, p. 7548, 1994.

- [9] THOMPSON, A. P.; FORD, D. M.; HEFFELFINGER, G. S. Direct molecular simulation of gradient-driven diffusion. *J. Chem. Phys.*, v. 109, p. 6406, 1998.
- [10] FRINK, L. J. D.; THOMPSON, A.; SALINGER, A. G. Applying molecular theory to steady-state diffusing systems. *J. Chem. Phys.*, v. 112, p. 7564, 2000.
- [11] MACELROY, J. M. D. Nonequilibrium molecular dynamics simulation of diffusion and flow in thin microporous membranes. *J. Chem. Phys.*, v. 101, p. 5274, 1994.
- [12] SUNDERRAJAN, S.; HALL, C. K.; FREEMAN, B. D. Estimation of mutual diffusion coefficients in polymer/penetrant systems using nonequilibrium molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, v. 105, p. 1621, 1996.
- [13] TRAVIS, K. P.; GUBBINS, K. E. Combined diffusive and viscous transport of methane in a carbon slit pore. *Mol. Simul.*, v. 25, p. 209, 2000.
- [14] DUREN, T.; KEILA, F. J.; SEATON, N. A. Composition dependent transport diffusion coefficients of ch<sub>4</sub>/cf<sub>4</sub> mixtures in carbon nanotubes by non-equilibrium molecular dynamics simulations. *Chem. Eng. Sci.*, v. 57, p. 1343, 2002.
- [15] NAGUMO, R.; TAKABA, H.; NAKAO, S. A methodology to estimate transport diffusivities in 'single-file' permeation through zeolite membranes using molecular simulations. *J. Chem. Eng. Japan*, v. 40, p. 1045, 2010.
- [16] HEFFELFINGER, G. S.; FORD, D. M. Massively parallel dual control volume grand canonical molecular dynamics with ladera I: Gradient driven diffusion in Lennard-Jones fluids. *Mol. Phys.*, v. 94, p. 659, 1998.
- [17] HEFFELFINGER, G. S.; FORD, D. M. Massively parallel dual control volume grand canonical molecular dynamics with ladera II: Gradient driven diffusion through polymers. *Mol. Phys.*, v. 94, p. 673, 1998.



- [18] POHL, P. I.; HEFFELFINGER, G. S. Massively parallel molecular dynamics simulation of gas permeation across porous silica membranes. *J. Membrane Sci.*, v. 155, p. 1, 1999.
- [19] HORSCH, M.; VRABEC, J. Grand canonical steady-state simulation of nucleation. *J. Chem. Phys.*, v. 131, p. 184104, 2009.
- [20] RAGHUNATHAN, A. V.; ALURU, N. R. Self-consistent molecular dynamics formulation for electric-field-mediated electrolyte transport through nanochannels. *Phys. Rev. E*, v. 76, p. 011202, 2007.
- [21] BERENDSEN, H. J. C.; VAN DER SPOEL, D.; VAN DRUNEN, R. Gromacs: A message-passing parallel molecular dynamics implementation. *Comp. Phys. Comm.*, v. 91, p. 43, 1995.
- [22] LINDAHL, E.; HESS, B.; VAN DER SPOEL, D. Gromacs 3.0: A package for molecular simulation and trajectory analysis. *J. Mol. Mod.*, v. 7, p. 306, 2001.
- [23] HUANG, K. *Statistical mechanics*. Nova Iorque: John Wiley, 1987.
- [24] SALINAS, S. R. A. *Introdução à física estatística*. São Paulo: Edusp, 1997.
- [25] NORMAN, G. E.; FILINOV, V. S. Investigations of phase transitions by a monte carlo method. *High Temp. (URSS)*, v. 7, p. 216, 1969.
- [26] VERLET, L. Computer 'experiments' on classical fluids I: Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.*, v. 159, p. 98, 1967.
- [27] VERLET, L. Computer 'experiments' on classical fluids II: Equilibrium correlation functions. *Phys. Rev.*, v. 165, p. 201, 1968.
- [28] HOCKNEY, R. W. The potential calculations and some applications. *Methods comp. Phys.*, v. 9, p. 136, 1970.

- [29] SWOPE, W. C.; ANDERSEN, H. C.; BERENS, P. H.; WILSON, K. R. A computer simulation method for the calculations of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: application to small water clusters. *J. Chem. Phys.*, v. 76, p. 637, 1982.
- [30] ANDERSEN, H. C. Molecular dynamics simulation at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, v. 72, p. 2384, 1980.
- [31] BROWN, D.; CLARKE, J. H. R. A comparison of constant energy, constant temperature and constant pressure ensembles in molecular dynamics simulations of atomic liquids. *Mol. Phys.*, v. 51, p. 1243, 1984.
- [32] CHANG, W.; LEE, T. Molecular dynamics simulation of gas permeation phenomena in a microporous silica membrane. *Chemical Engineering Science*, v. 61, p. 3974, 2006.
- [33] MARTIN, M. G.; THOMPSON, A. P.; NENOFF, T. M. Effect of pressure, membrane thickness, and placement of control volumes on the flux of methane through thin silicalite membranes: A dual control volume grand canonical molecular dynamics study. *J. Chem. Phys.*, v. 114, p. 7174, 2001.
- [34] WANG, S. M.; YU, Y. X.; GAO, G. H. Grand canonical monte carlo and non-equilibrium molecular dynamics simulation study on the selective adsorption and fluxes of oxygen/nitrogen gas mixtures through carbon membranes. *J. of Membrane Science*, v. 271, p. 140, 2006.
- [35] KAGANOV, I. V.; SHEINTUCH, M. Nonequilibrium molecular dynamics simulation of gas-mixtures transport in carbon-nanopore membranes. *Phys. Rev. E*, v. 68, p. 46701, 2003.
- [36] LENNARD-JONES, J. E. On the determination of molecular fields. *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. 106, p. 463, 1924.

- [37] WEEKS, J. D.; CHANDLER, D.; ANDERSEN, H. C. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *J. Chem. Phys.*, v. 54, p. 5237, 1971.
- [38] RAPAPORT, D. C. *The art of molecular dynamics simulation*. Nova Iorque: Cambridge University Press, 2004.
- [39] VIEIRA-LINHARES, A. M.; SEATON, N. A. Non-equilibrium molecular dynamics simulation of gas separation in a microporous carbon membrane. *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 4129, 2003.
- [40] EWALD, P. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. *Ann. Phys*, v. 369, p. 253, 1921.
- [41] MATTHEY, T. Plain ewald and pme, 2007. Disponível em [mol.sourceforge.net/ewald.pdf](http://mol.sourceforge.net/ewald.pdf). Acessado online em 14 de abril de 2010.
- [42] DE LEEUW, S. W.; PERRAM, J. W.; SMITH, E. R. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. 373, p. 27, 1980.
- [43] HEYS, D. M.; CLARKE, J. H. R.; BARBER, M. Molecular dynamics computer simulation of surface properties of crystalline potassium chloride. *J. Chem. Soc. Faraday Trans II*, v. 73, p. 1485, 1977.
- [44] GRZYBOWKI, A.; GWÓZDŹ, E.; BRÓDKA, A. Ewald summation of electrostatic interactions in molecular dynamics of a three-dimensional system with periodicity in two direction. *Phys. Rev. B*, v. 61, p. 6706, 2000.
- [45] YANG, W.; JIN, X.; LIAO, Q. Ewald summation for uniformly charged surface. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 2, p. 1618, 2006.
- [46] BALLENEGGER, V.; ARNOLD, A.; CERDÀ, J. J. Simulations of non-neutral slab systems with long-range electrostatic interactions in two-dimensional periodic boundary conditions. *J. Chem. Phys.*, v. 131, p. 94107, 2009.

- [47] BERKOWITZ, M. L.; YEH, I. Ewald summation for systems with slab geometry. *J. Chem. Phys.*, v. 111, p. 3155, 1999.
- [48] RAGHUNATHAN, A.; JOSEPH, S. Calculations of long range interaction in 3d systems with reduced periodicity, 2002. Disponível em <http://web.mse.uiuc.edu/courses/mse485/projects/2002/team1/Ewald3.html>. Acessado online em 23 de junho de 2010.
- [49] PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; KUMAR, S. W. Large lattice discretization effects on the phase coexistence of ionic fluids. *Phys. Rev. Lett.*, v. 83, p. 2981, 1999.
- [50] KIM, Y. C.; FISHER, M. E. Discretization dependence of criticality in model fluids: a hard-core electrolyte. *Phys. Rev. Lett.*, v. 92, p. 185703, 2004.
- [51] DIEHL, A.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Phase transition and tricriticality in the lattice restricted primitive model. *J. Chem. Phys.*, v. 102, p. 4993, 2003.
- [52] LO, W. Y.; CHAN, K.; LEE, M.; MOK, K. Molecular simulation of electrolytes in nanopores. *J. Electroanal. Chem.*, v. 450, p. 265, 1998.