

Simulação Computacional dos Materiais

Caetano Rodrigues Miranda

IFUSP

crmiranda@usp.br

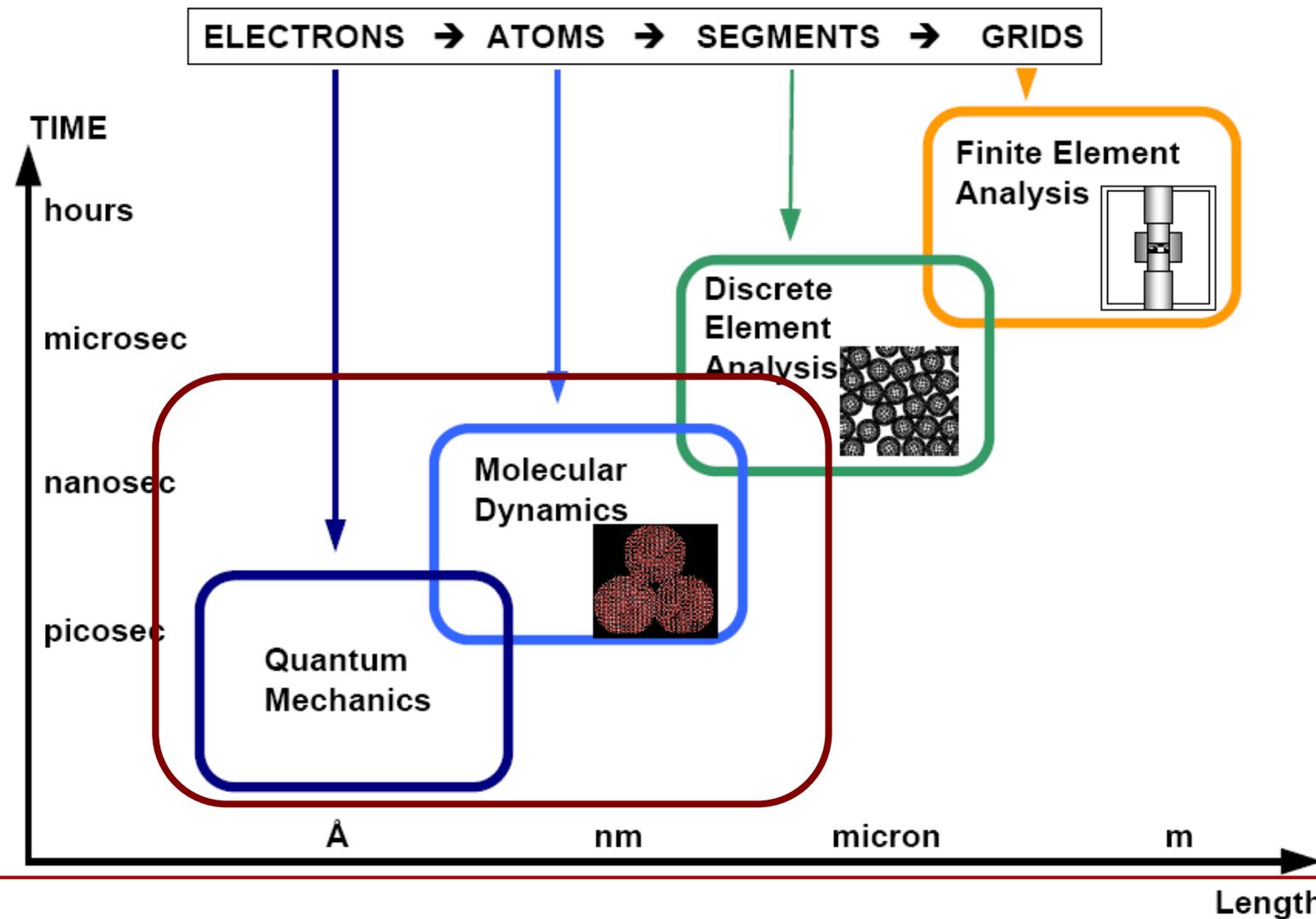
AULA 8– 11/09/2020

Parte A



Introdução

Multi-scale Computational Hierarchy of Materials Simulations



Parte 1

- *Revisão*
 - *Base (Física Estatística e Mecânica)*
 - *Modelos atomísticos*
 - *Dinâmica Molecular & Monte Carlo*
-

Fundamentos

Física Estatística

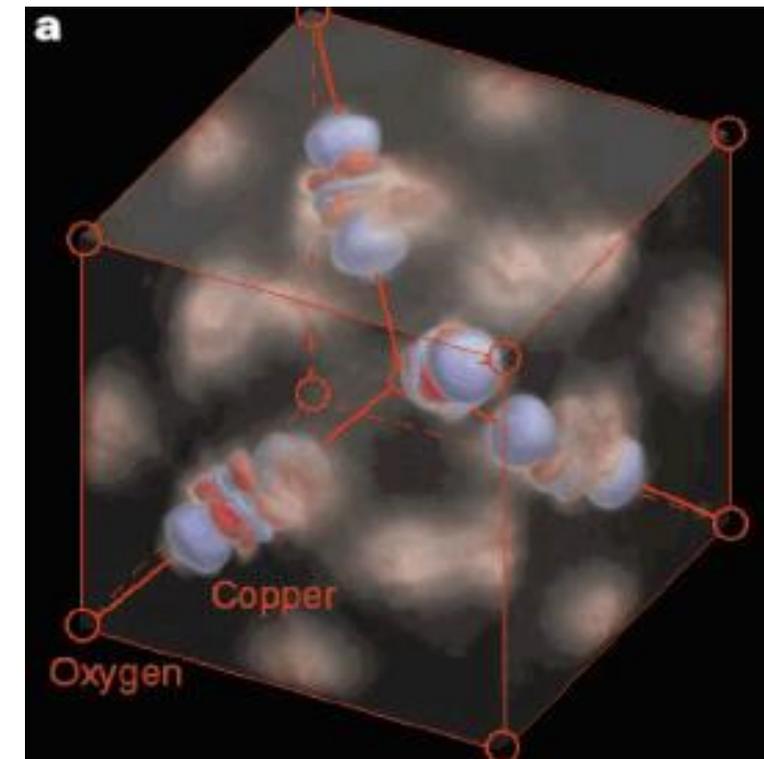
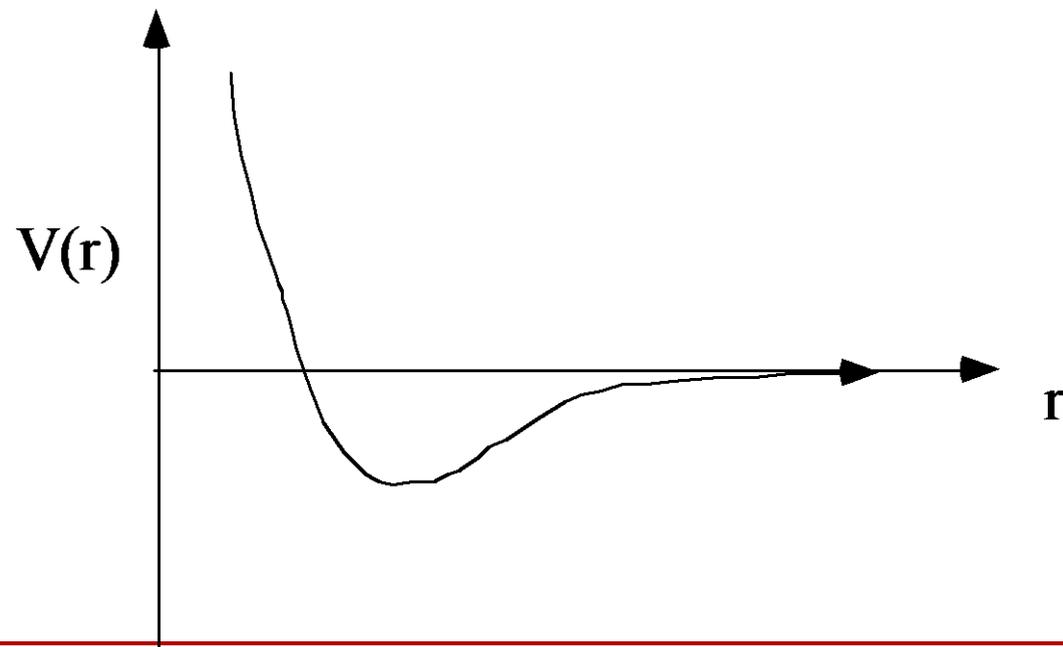
- *Ensemble*
- *Médias temporais e no ensemble*
- *Ponte entre o micro ao macro*

Mecânica

- *Mecânica Clássica de corpos rígidos*
 - *Diferenças finitas e integração*
 - *Ponte entre Mecânica e Física Estatística*
-

Modelos atômicos

- *Aproximação de Born-Oppenheimer*
- *Cálculos de Primeiros Princípios*
- *Modelos interatômicos*
- *Mecânica Molecular e Lennard-Jones*
- *Tratando casos bem mais complexos*



Dinâmica Molecular & Monte Carlo

- *Esquemas de integração e diferenças finitas*
 - *Algoritmos*
 - *Introdução aos laboratórios computacionais*
-

Física Estatística

- *Simulações moleculares geram informação ao nível microscópico.*
 - *Como conectar essa informação microscópica (posições atômicas e velocidades) em propriedades macroscópicas (temperatura, pressão, expansão térmica, ...) ?!*
-

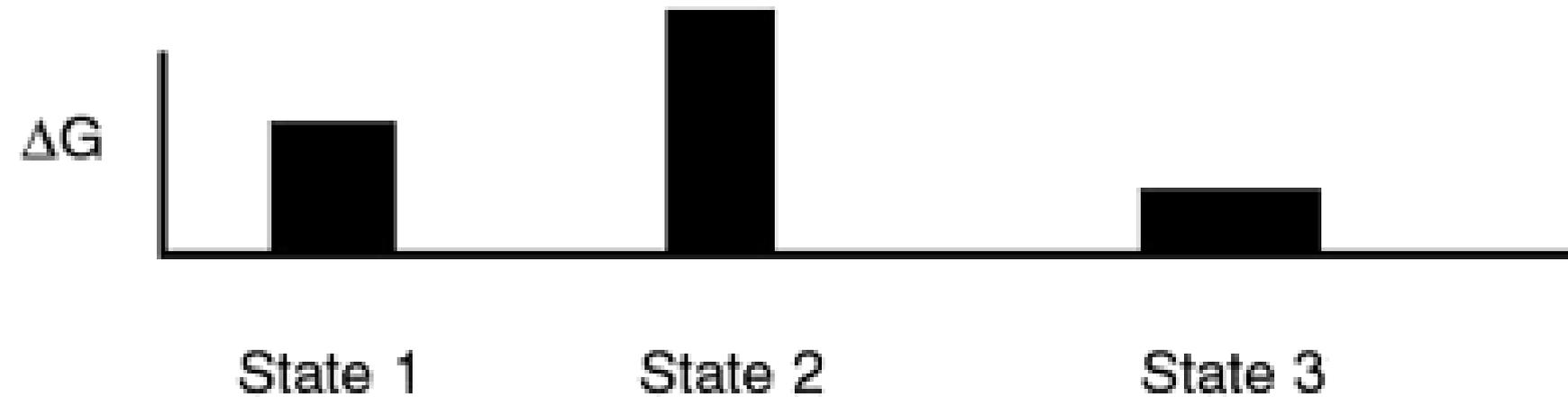
Metodologia

- Objetivo: *explorar as propriedades macroscópicas de um sistema através de simulações microscópicas.*
- Caminho: *através da Mecânica Estatística*
enfoque matematicamente rigoroso que relaciona as propriedades macroscópicas com a distribuição e movimento dos átomos e moléculas de um sistema com N-corpos

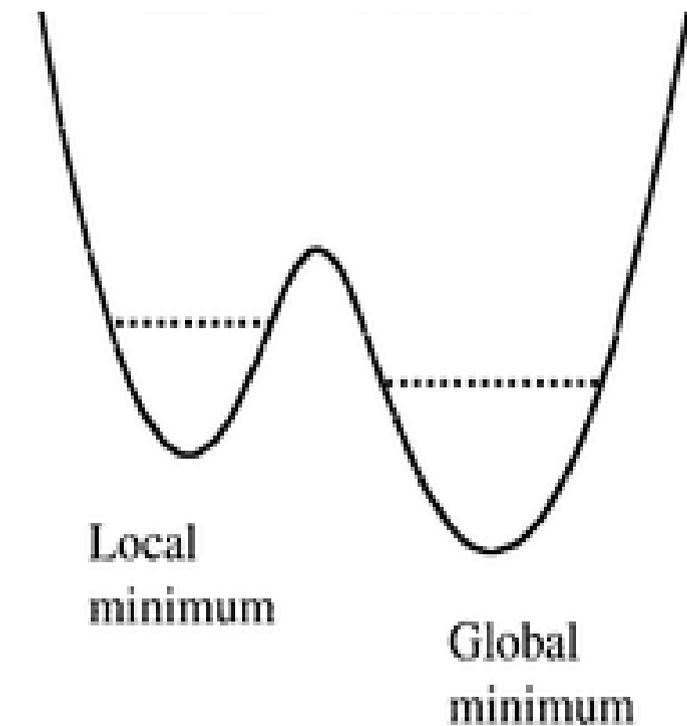
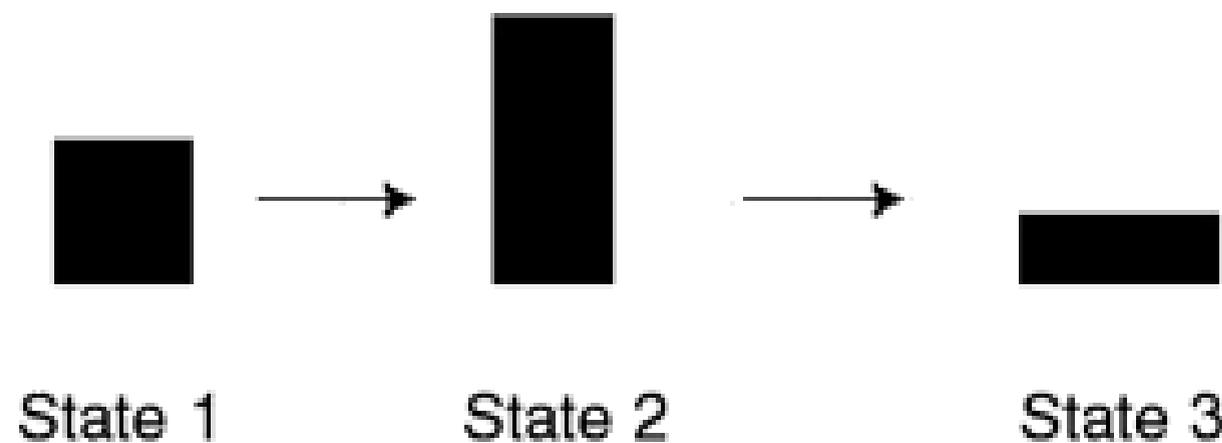
Explorar tanto fenômenos termodinâmicos quanto cinéticos

Termodinâmica, Cinética e dinâmica

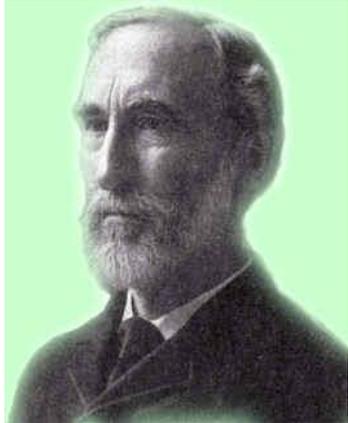
Thermodynamics describes the driving force for chemical processes



Kinetics describes the mechanism for the chemical process

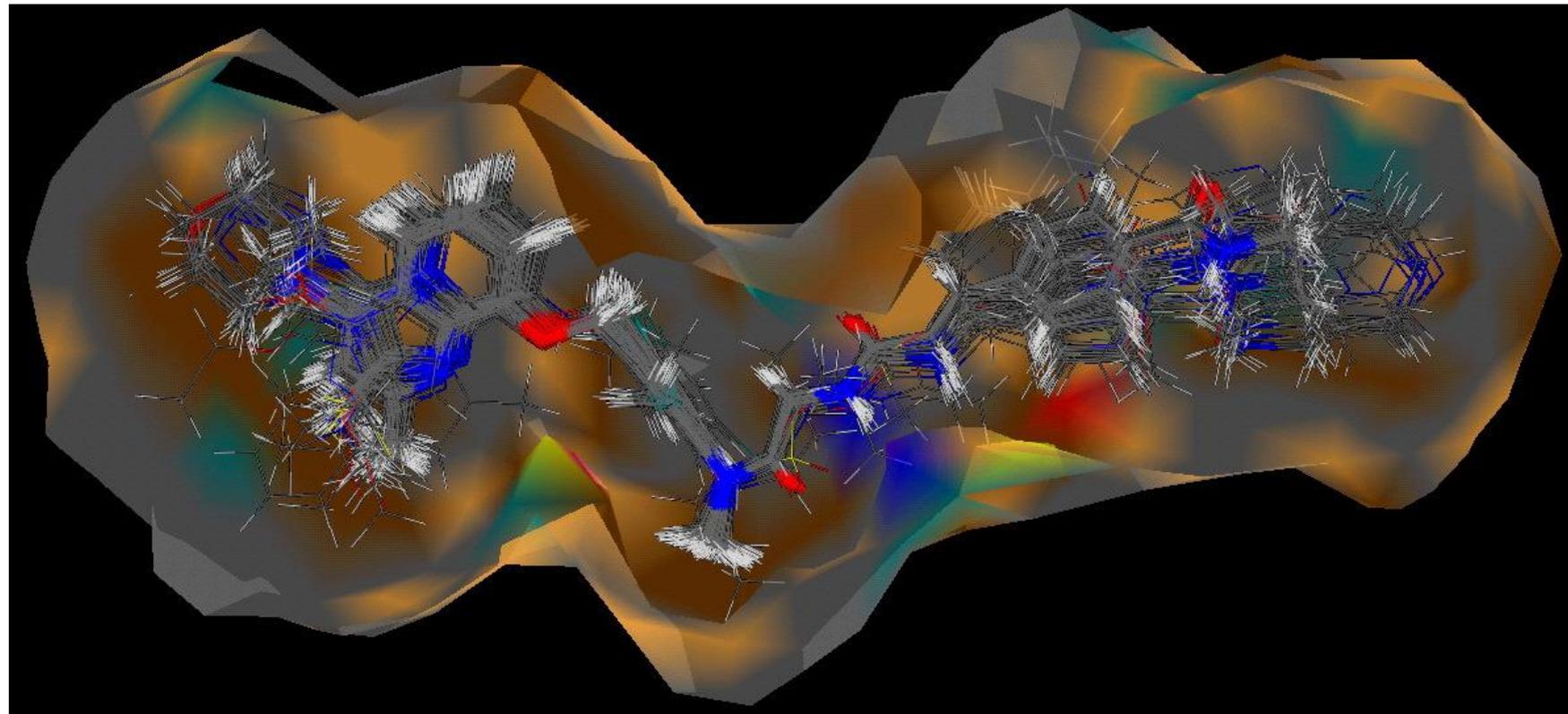


Estados microscópicos e ensemble



- Estado microscópico: definido pelas posições (r) e momenta (p) / velocidades (v).

Espaço de fase: r e p coordenadas em um espaço multidimensional.



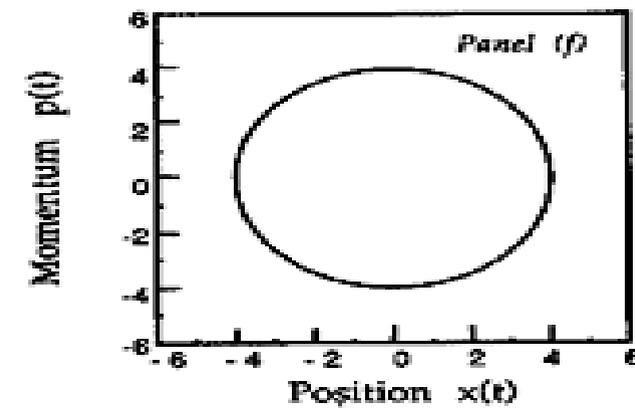
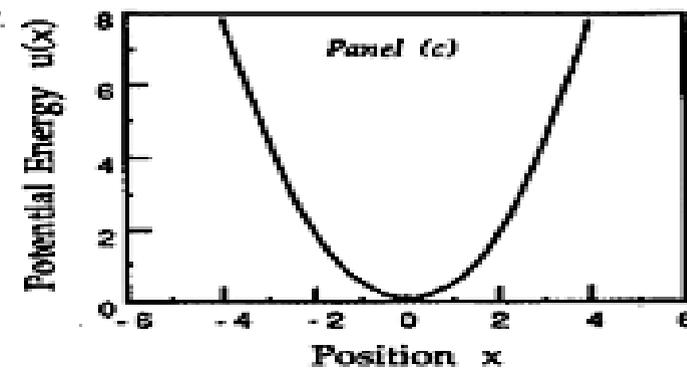
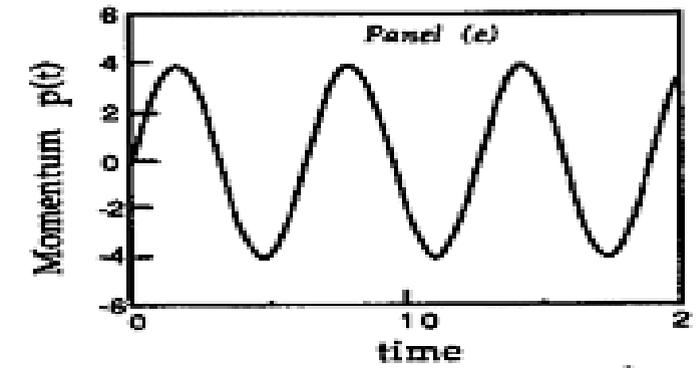
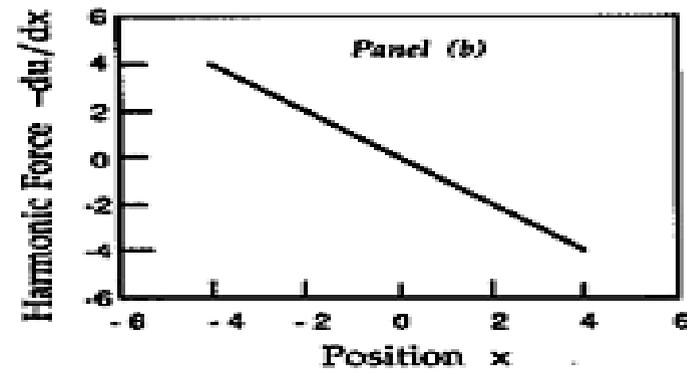
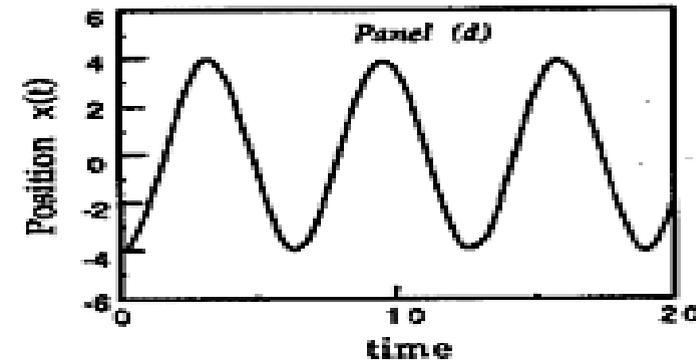
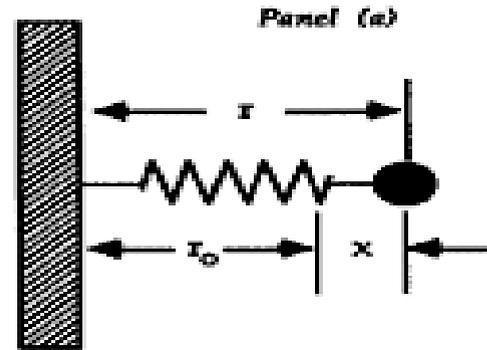
Você poderia ser mais claro ?!

SIM !

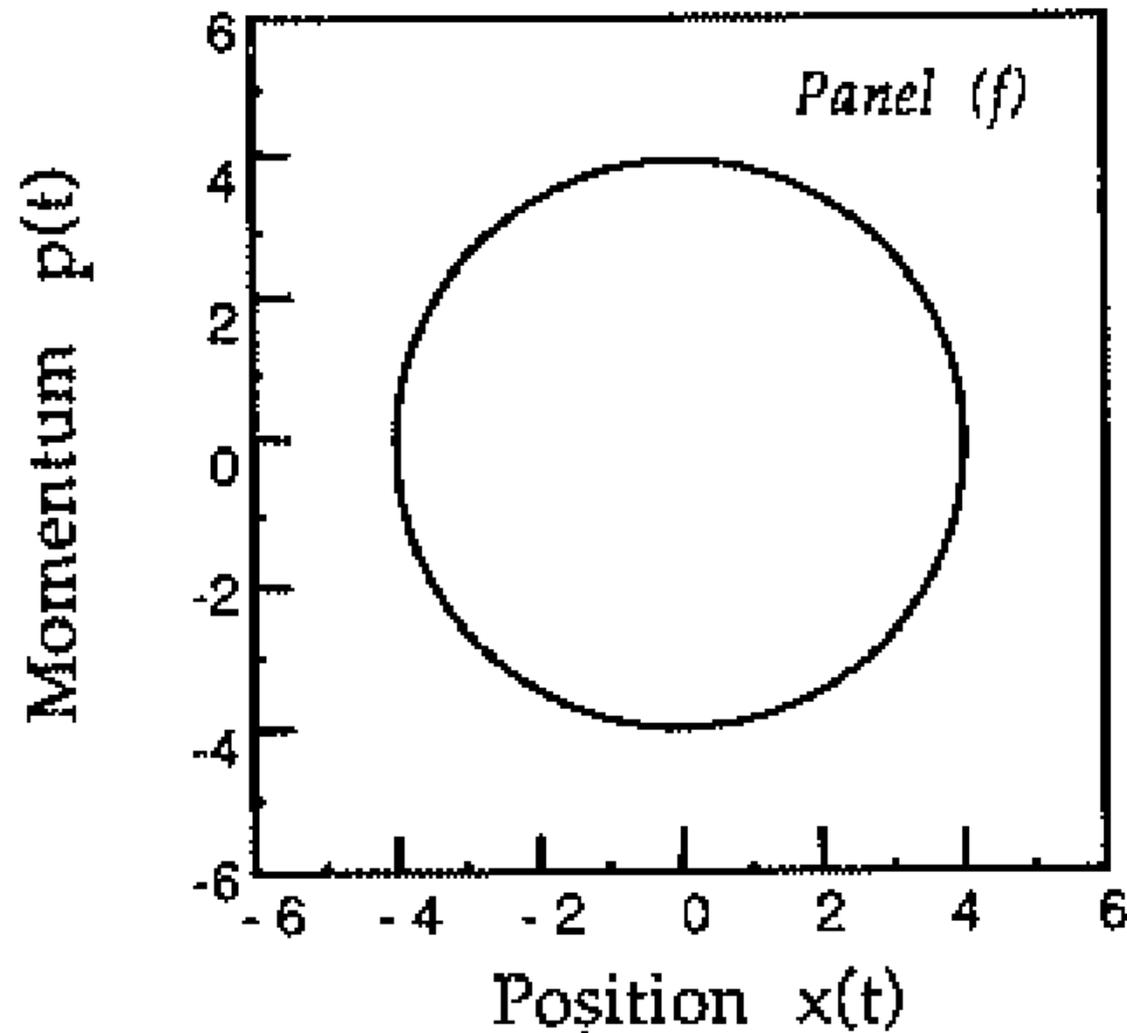
Vamos tomar o caso mais simples de todos:

Oscilador harmônico em 1-Dimensão

Oscilador Harmônico - espaço de fases



Oscilador Harmônico - espaço de fases



Ótimo :
nós temos mais de
 10^{23} partículas,
nós teríamos então um
espaço de fases com
 6×10^{23} dimensões !!!

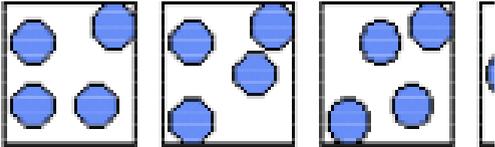
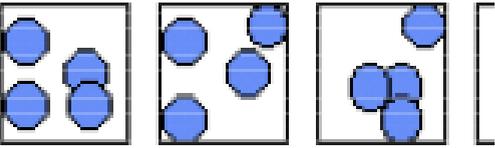
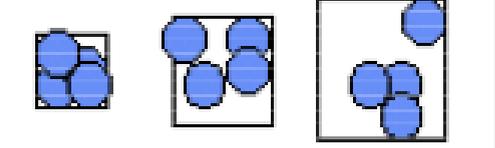
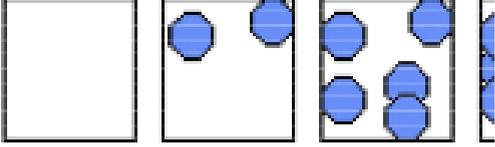
Ensemble



- **Ensemble**: é a coleção de todos os estados possíveis de um sistema são diferentes microscopicamente MAS, tem o mesmo **IDÊNTICO** estado termodinâmico (macroscópico)

- ◆ Cada estado microscópico tem a mesma distribuição de probabilidade.
 - ◆ Função distribuição descreve tudo.
-

Ensemble

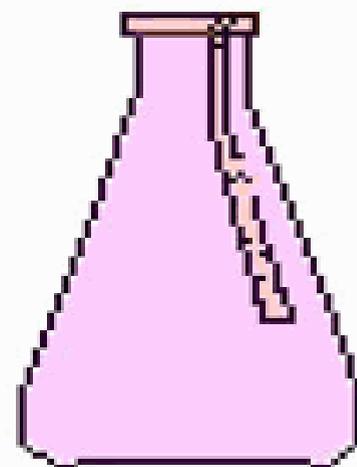
Name	All states of:	Probability distribution	Schematic
Microcanonical (EVN)	given EVN	$\pi_i = \frac{1}{\Omega}$	
Canonical (TVN)	all energies	$\pi(E_i) = \frac{1}{Q} e^{-\beta E_i}$	
Isothermal-isobaric (TPN)	all energies and volumes	$\pi(E_i, V_i) = \frac{1}{\Delta} e^{-\beta(E_i + PV_i)}$	
Grand-canonical (TVμ)	all energies and molecule numbers	$\pi(E_i, N_i) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_i + \mu N_i)}$	

Então ?!

Espaço de fases, Ensemble, Microcanonical, Canonical, bla bla bla ...

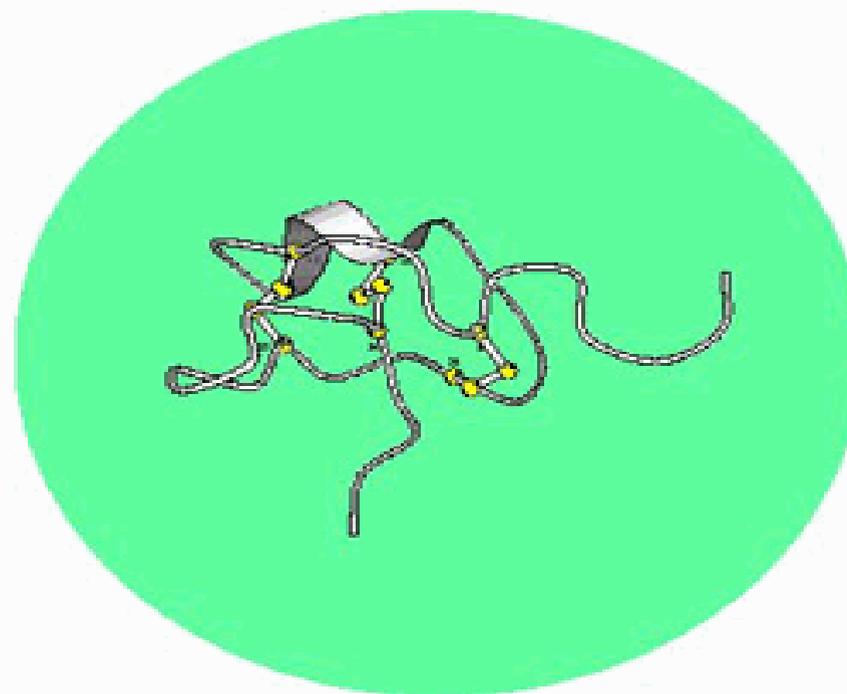
Onde está a relação disso tudo como a vida real ou as simulações ?

Experiment



Macroscopic

Molecular Simulation



Microscopic

PRESTE ATENÇÃO !!!

Próximo:

O slide mais importante para Simulações atomísticas !

Média em um ensemble

PROBABILIDADE (define as condições do sistema)

$$\langle D \rangle = \int P(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) D(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N$$

OBSERVÁVEL: propriedade física que estamos interessados ...

Média temporal

$$\bar{D} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t D(t') dt'.$$



OBSERVÁVEL: propriedade física que estamos interessados ...

O Slide mais importante da parte I

Média do Ensemble = Média temporal

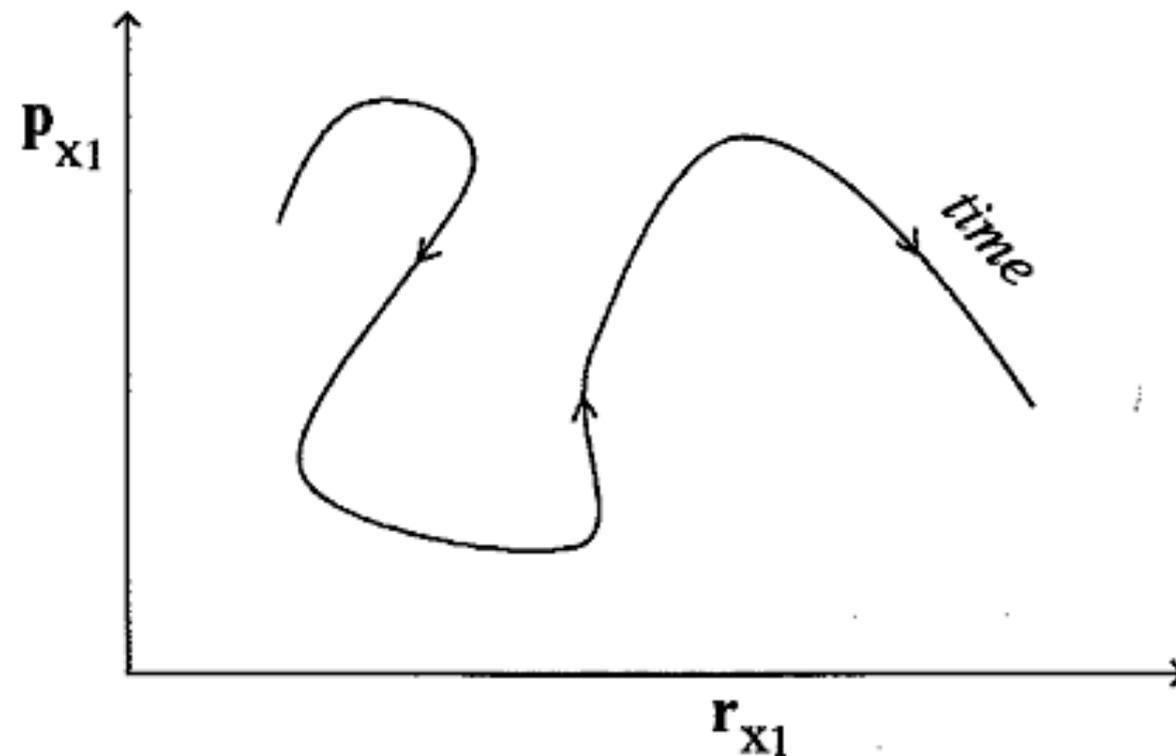
$$\langle \mathbf{A} \rangle_{\text{NVT}} = \lim_{t_{\text{sim}} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{\text{sim}}} \int_{t_0}^{t_0 + t_{\text{sim}}} \mathbf{A}(\tau) d\tau$$



De volta para o futuro

Simulações moleculares provem um maneira de:

- 1) Calcular as médias temporais de um observável*
- 2) Visitar os pontos mais importantes do espaço de fases.*



Conhecendo o espaço de fases e as médias temporais, podemos conhecer as propriedades MACROscópicas do sistema.

Figure 5.1: Motion of a point in a two-dimensional phase space. The diagram only maps the temporal evolution of two coordinates, $r_{x_1}(t)$ and $p_{x_1}(t)$, out of the $6N$ coordinates, $r_{x_1}(t), r_{x_2}(t), \dots, r_{x_N}(t), p_{x_1}(t), p_{x_2}(t), \dots, p_{x_N}(t)$. The arrows indicate the continuous increase of time.

Propriedades no equilíbrio

Nstep	Etotal kJ/mol	Upot kJ/mol	Virial kJ/mol	Temp K
20	-4.8215	-6.0300	2.0563	96.90
40	-4.8216	-5.9691	1.1320	92.01
60	-4.8216	-5.9057	-.0485	86.93
80	-4.8216	-5.9630	.8602	91.52
100	-4.8218	-5.9696	.9501	92.04

Temperature: 92.3979 ± 3.2927 [K]

Potential: $-5.9739 \pm .0409$ [kJ/mol]

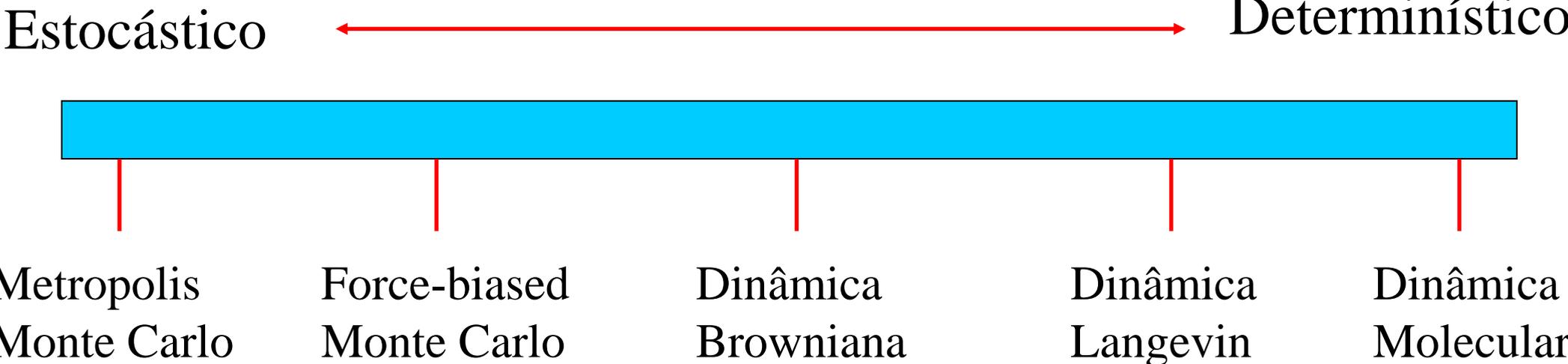
Total Energy: $-4.8215 \pm .0017$ [kJ/mol]

Translational Energy: $1.1523 \pm .0411$ [kJ/mol]

Virial: $1.0893 \pm .6904$ [kJ/mol]

Pressure: 143.1503 ± 71.6967 [bar]

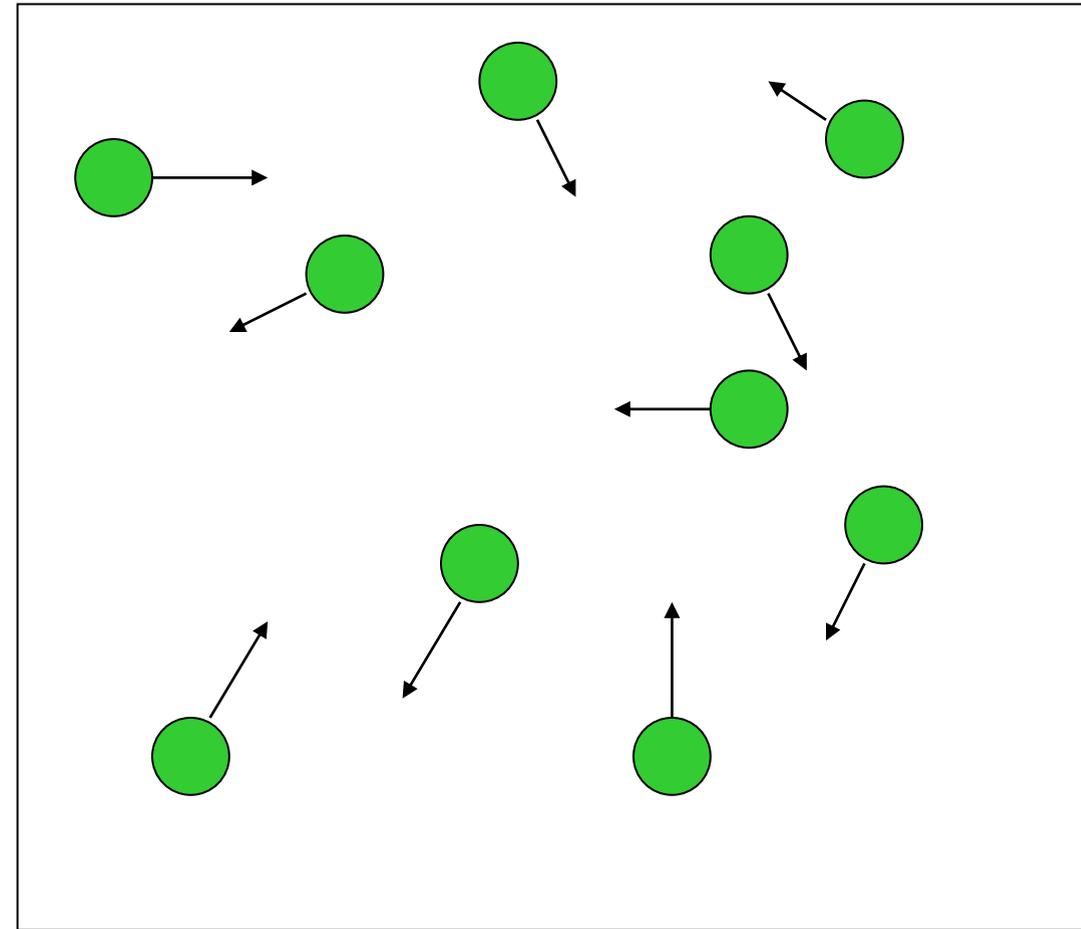
Estocástico x Determinístico



Dinâmica Molecular

Equações de movimento de Newton

$$m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\nabla_i V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$



Dinâmica Molecular

As propriedades podem ser obtidas por amostragem do sistema a um dado ensemble (NPT, NVT, NVE, gran-canonical, ...)

$$\langle \mathbf{A} \rangle_{\text{NVT}} = \int d\Gamma \rho_{\text{NVT}} \mathbf{A}(\Gamma)$$
$$\rho_{\text{NVT}}(\Gamma) = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\Gamma)}}{Z_{\text{NVT}}}$$

where

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta = \frac{1}{k_B T} \\ \mathcal{H} = K + V \\ Z_{\text{NVT}} = \int d\Gamma \rho_{\text{NVT}} \end{array} \right.$$

Hipótese
Ergódica

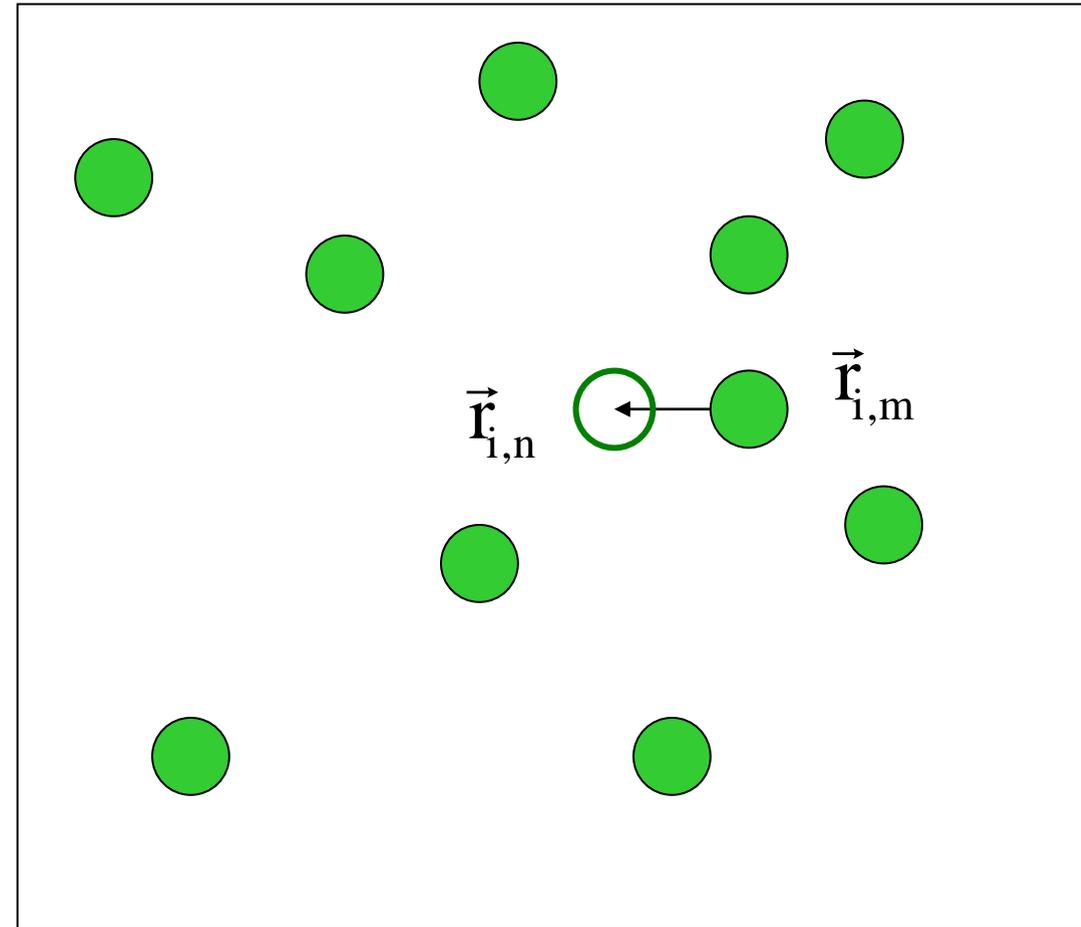
$$\langle \mathbf{A} \rangle_{\text{NVT}} = \lim_{t_{\text{sim}} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{\text{sim}}} \int_{t_0}^{t_0 + t_{\text{sim}}} \mathbf{A}(\tau) d\tau$$

Monte Carlo

Probabilidade
de transição:

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \frac{Z^{-1}_{NVT} e^{-\beta V_n}}{Z^{-1}_{NVT} e^{-\beta V_m}} = e^{-\beta \Delta V_{nm}}$$

onde $\Delta V_{nm} = V_n - V_m$



Monte Carlo

Algoritmo de Metropolis

$$\Delta V_{nm} > 0$$

$$\text{Ranf} < e^{-\beta \Delta V_{nm}} \textit{ aceita}$$

$$\text{Ranf} \geq e^{-\beta \Delta V_{nm}} \textit{ rejeita}$$

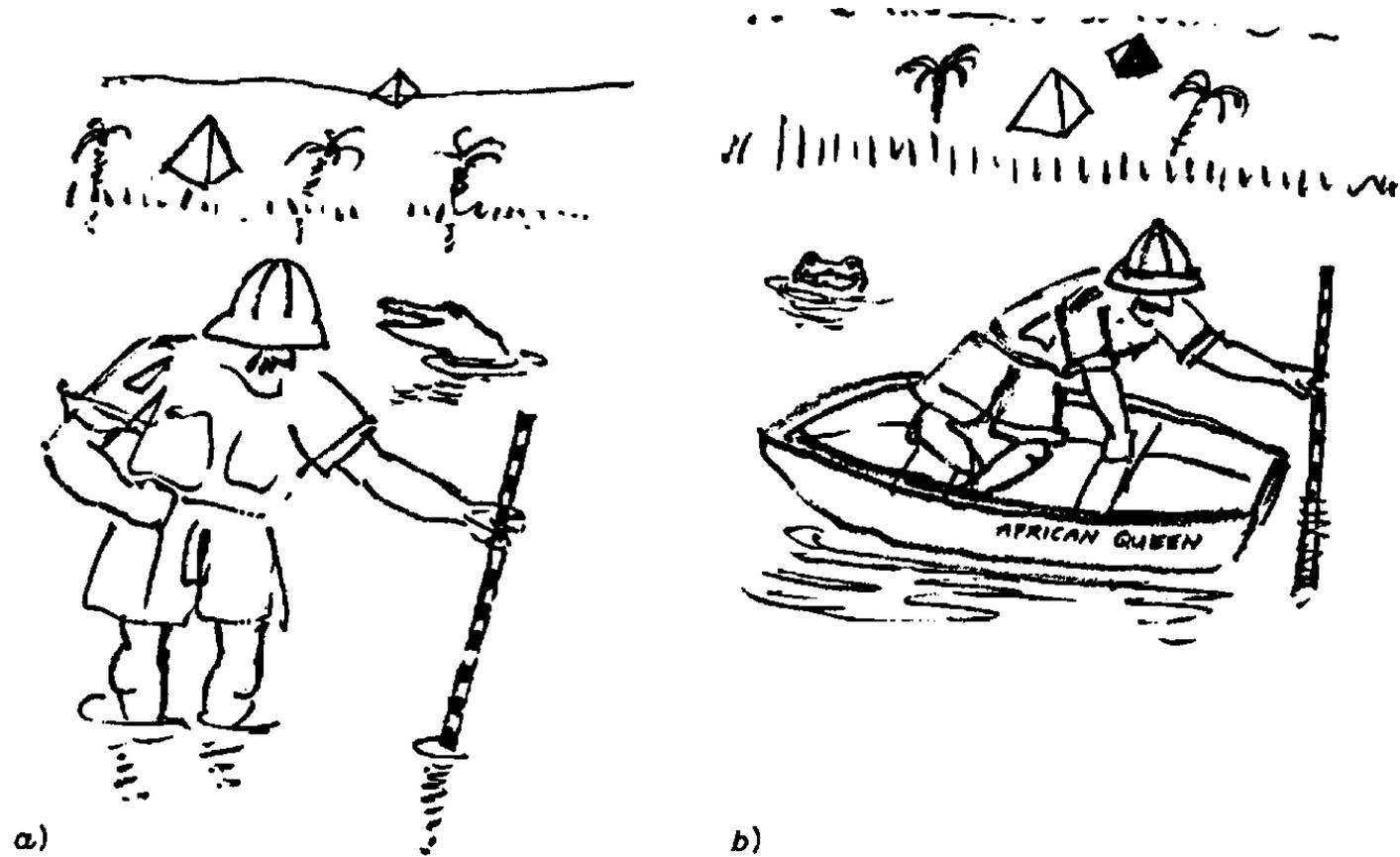
onde Ranf é um número randômico entre [0,1]

$$\Delta V_{nm} \leq 0$$

$$e^{-\beta \Delta V_{nm}} \geq 1 \textit{ aceita}$$

$$\langle A \rangle_{NVT} = \lim_{N_{\text{steps}} \rightarrow \infty} \frac{1}{N_{\text{steps}}} \sum_{\tau=1}^{N_{\text{steps}}} A(\tau)$$

Monte Carlo versus Dinâmica Molecular

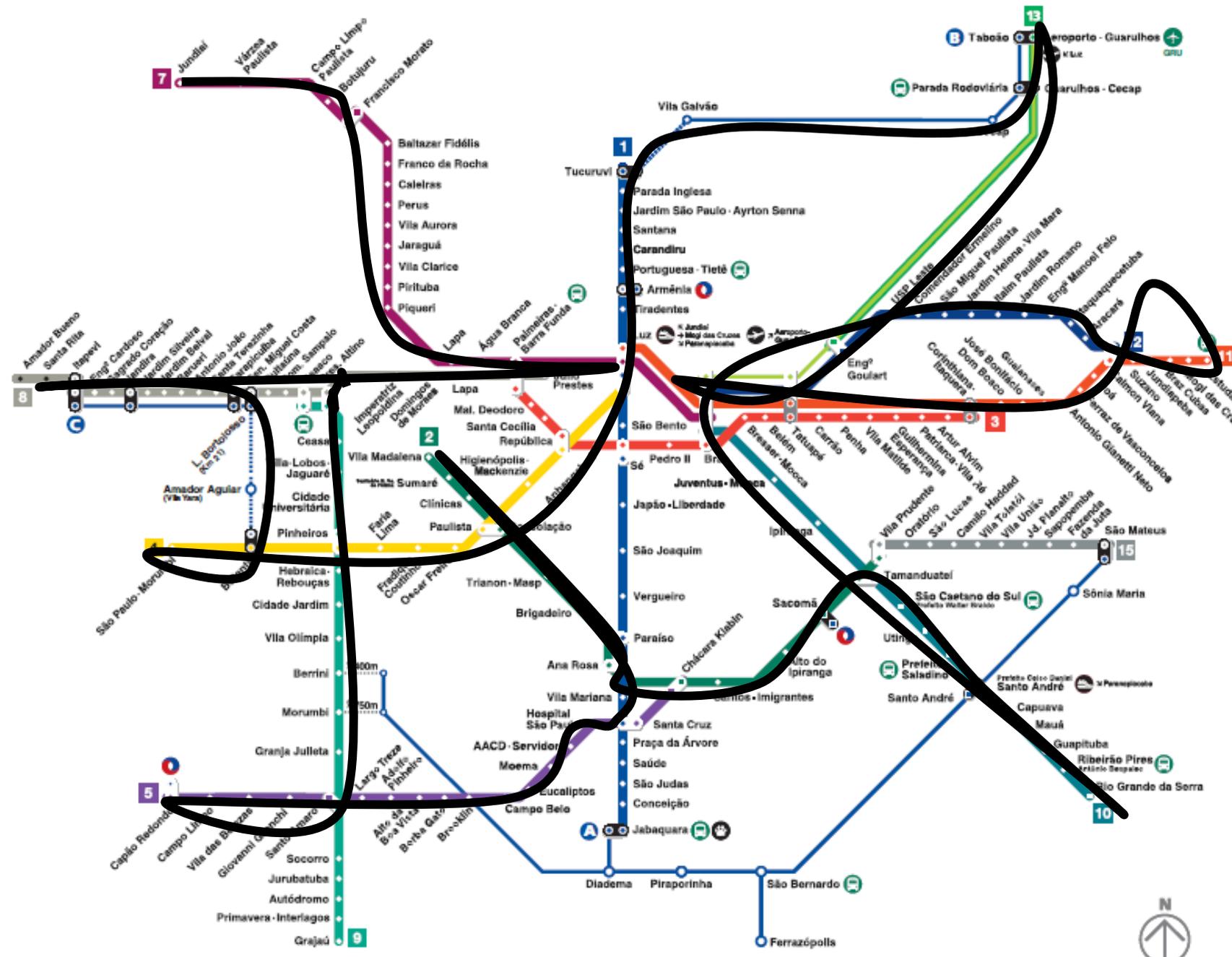


D. Frenkel, Proc. of the 97th Int. “Enrico Fermi” School of Physics, pp. 151 (1986)

Visitando as estações de metrô em Sampa



Visitando as estações de metrô em Sampa



Visitando as estações de metrô em Sampa



Dinâmica Molecular

Dinâmica

Como resolver as equações clássicas de movimento para todas as partículas em diferentes condições (Temperatura, Pressão e quaisquer outros parâmetros termodinâmicos) ?

Solução:

Resolvido por Sir Isaac Newton há mais de 300 anos atrás !!

$$m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\nabla_i V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

Dinâmica Molecular

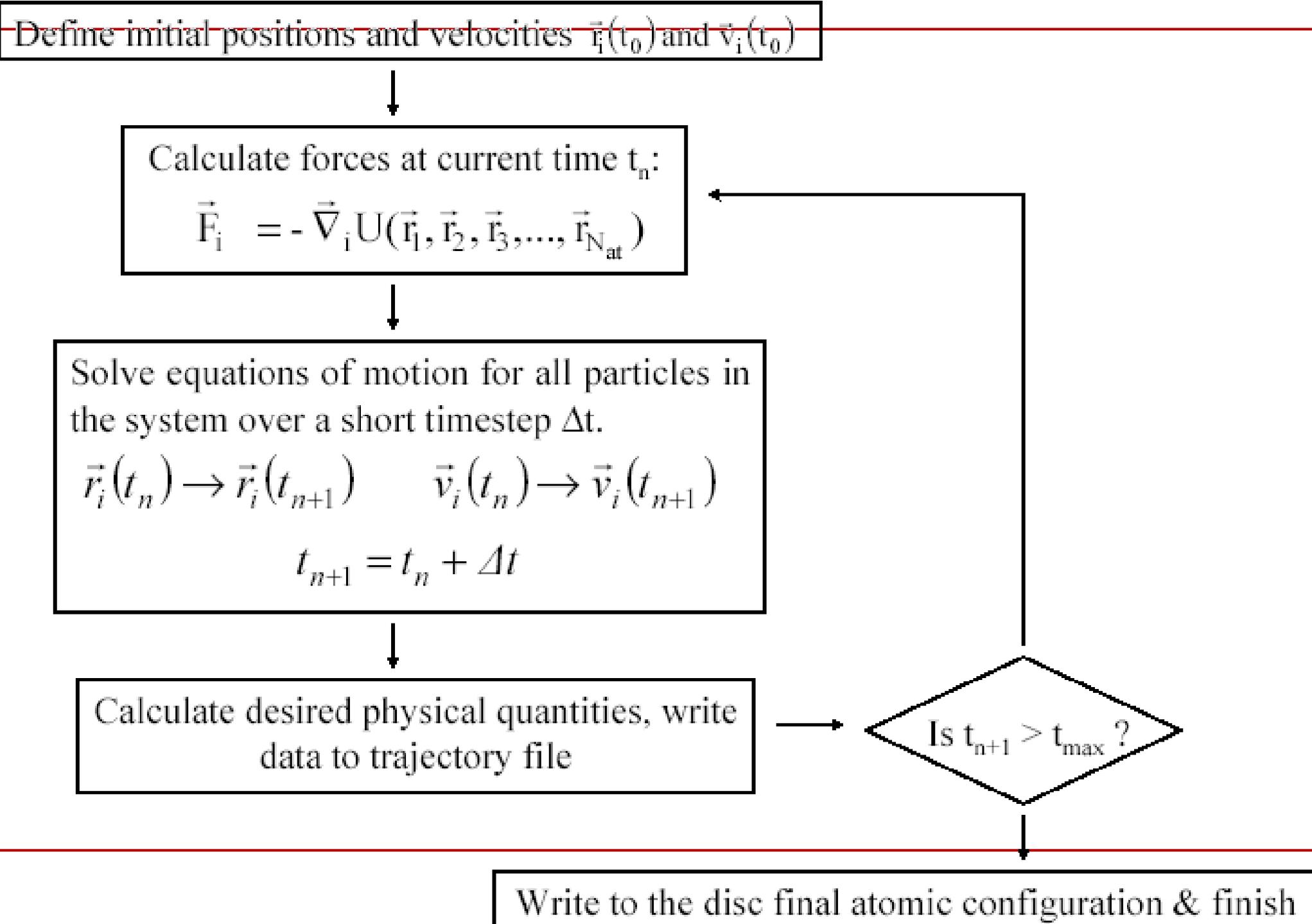
O que é dinâmica molecular ?

É uma técnica computacional que nos permite prever a evolução temporal de um sistema de partículas interagentes (átomos, moléculas, granulares, etc)

Etapas:

- 1) Definir o sistema de interesse:
 - a) Condições iniciais
(posições e velocidades iniciais de todas as partículas)
 - b) Potencial interatômico
(para descrever as forças e interação entre partículas)
-

Schematic diagram of a basic MD code



Código

Program MolDyn

! This a very simple Molecular Dynamics code

! Sao Paulo 11/09/2020

call init

10 call force

call integrator

time = time + dt

call sample

if (time.lt.maxtime) goto 10

stop

end

Construindo nosso próprio código

Subrotinas

- : inicializa o sistema a ser simulado**
- : calcula as forças e energias das partículas**
- : resolve numericamente as equações de movimento**
- : analisa e acumula as trajetórias**

Variáveis

- _ = instante de tempo da simulação**
 - = diferencial de tempo para resolver as equações de movimento**
 - = tempo máximo (número de interações)**
-

Interações interatômicas

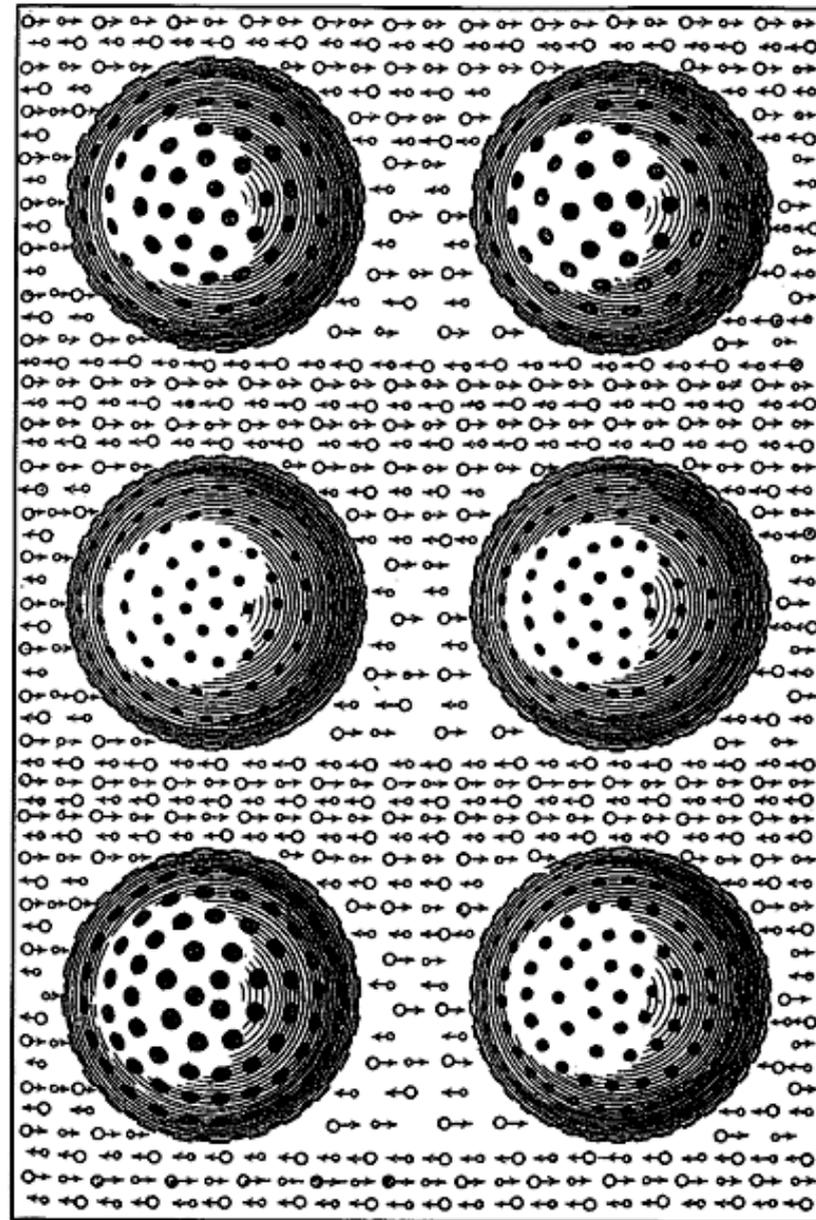
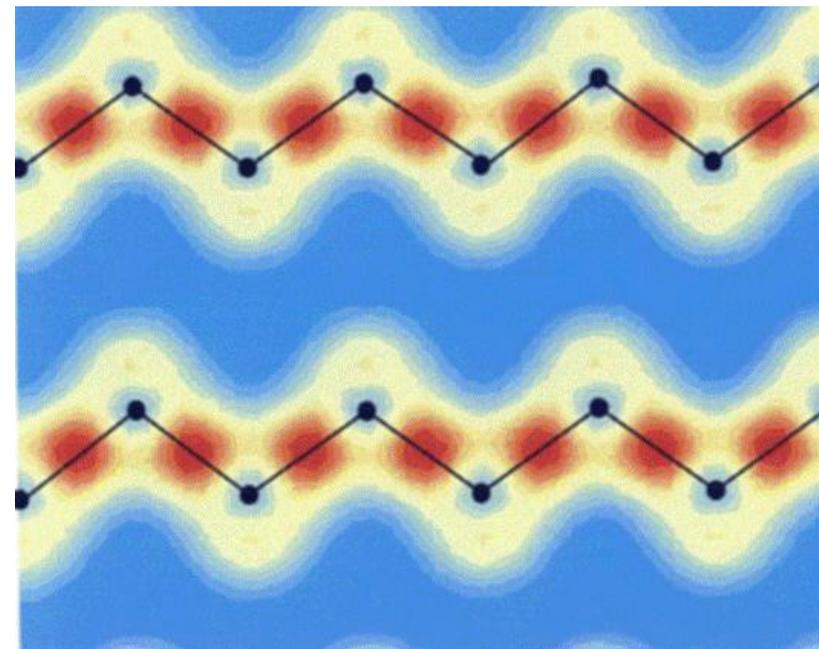
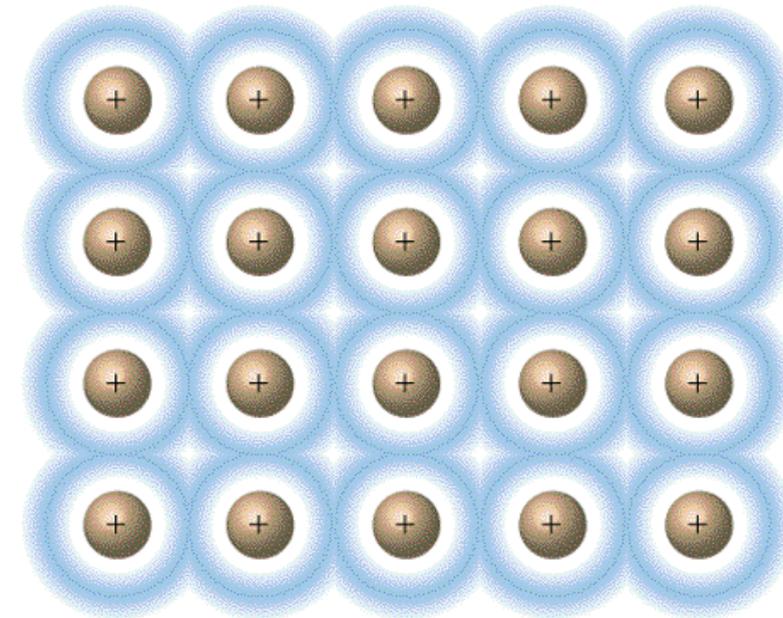


Fig. 2.2 Le Sage's picture of attraction between particles of matter [249].

Corpuscules ultramondains



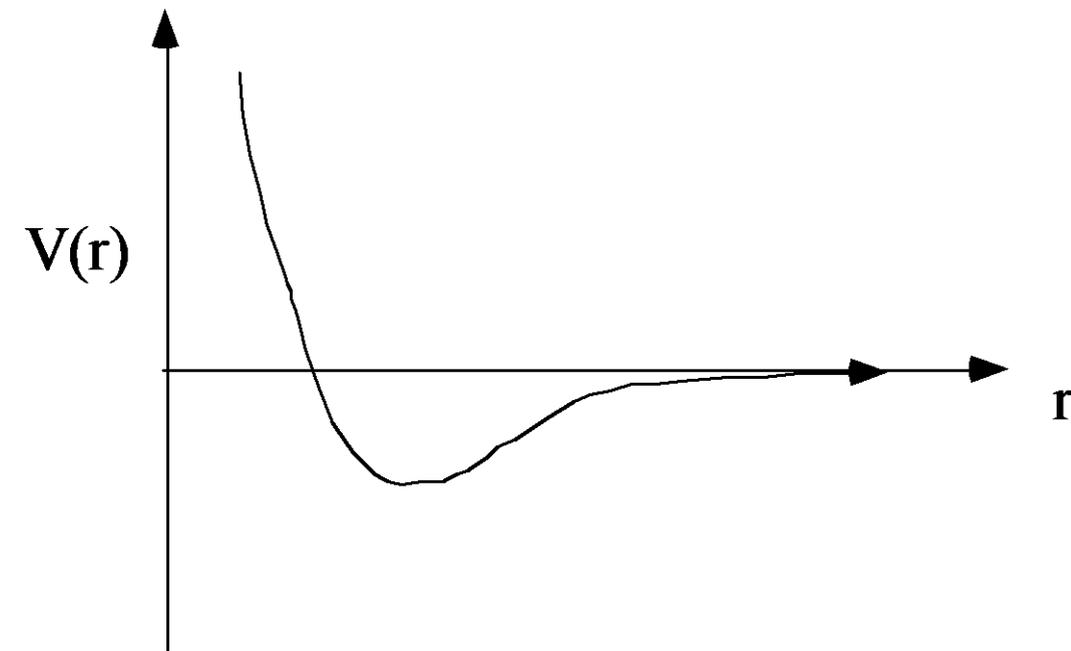
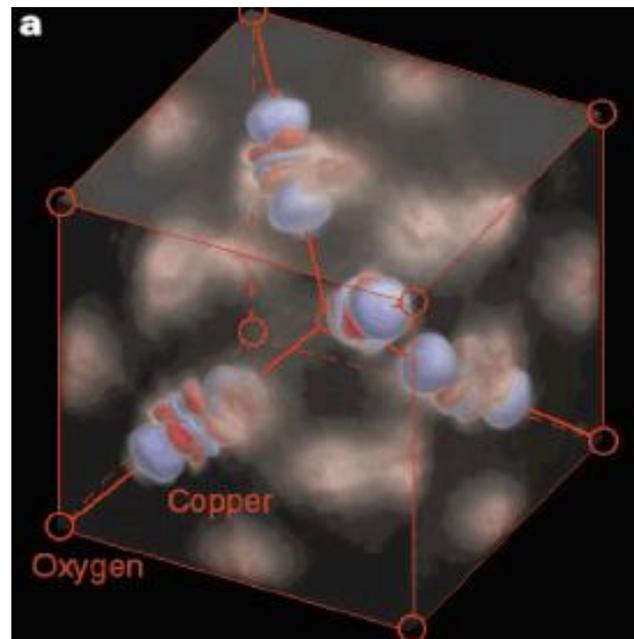
O que a simulação atomística envolve?

Modelagem de materiais em escala atômica.

LIGAÇÃO pode ser descrita como:

Mecânica Quântica: calcula a energia total em função da estrutura.

Potenciais efetivos (funções analíticas que descrevem aproximadamente como a energia varia em função da distância interatômica ou geometria)



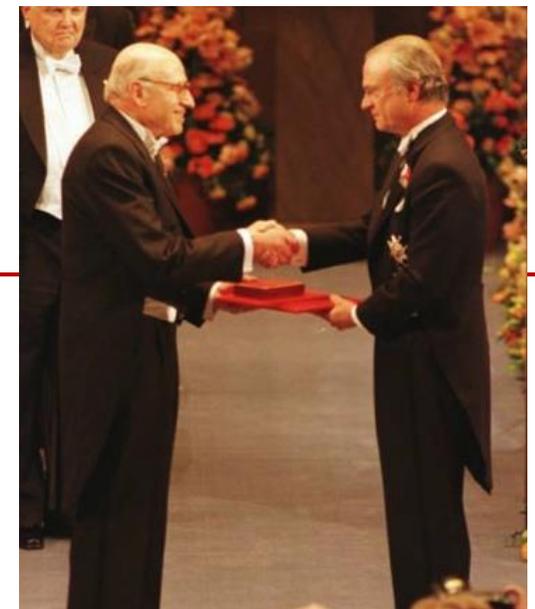
Cálculos de primeiros princípios

Resolve numericamente a equação de Schrödinger

Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

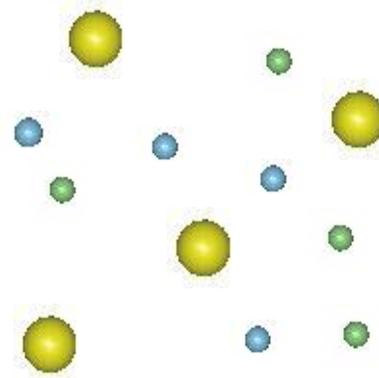
Pseudopotenciais

Quantum-Espresso, SIESTA, VASP and Gaussian



Kohn - Nobel Prize 99

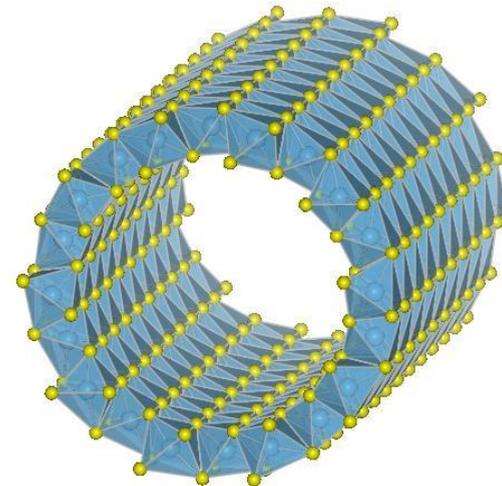
Composição



$$H\psi = E\psi$$



Estruturas



Propriedades

Termodinâmica

Parâmetro de rede

Constante elástica

Estrutura eletrônica

Cinética