

Simulação Computacional dos Materiais

Caetano Rodrigues Miranda

Henrique Musseli Cezar

IFUSP

crmiranda@usp.br

AULA 13 – 01/10/2020

Parte A

```
3.141592653589793238462643383
279502884197169399375105820974944
59230781640628620899862803482534211
70679821480865132823066470938446095
50582231 725359408 128481117
45028410 270193852 1105559644
622948 954930381 9644288109
75 665933446 128475 6482
3378678316 5271201909
145648566 9234603486
1045432664 8213393607
2602491412 7372458700
66063155881 74881520920 962829
25409171536 43678925903600113305
3054882046652 1384146951941511609
43305727036575 959195309218611738
19326117931051 18548074462379962
7495673518857 527248912279381
8301194912 9833673362
44065 66430
```



Simulação de vendas usando Monte Carlo

Table 1 Product Descriptions

Artist	Title	Street Date	Prelaunch Weeks	Postlaunch Weeks	Total Sales
Dave Matthews Band	Before These Crowded Streets	4/28/1998	4	14	6336
Madonna	Ray of Light	3/3/1998	5	22	6219
Sarah McLachlan	Surfacing	7/15/1997	5	55	5588
Eric Clapton	Pilgrim	3/10/1998	4	21	5269
Elton John	Something About the Way You . . .	9/23/1997	2	45	4601
Celine Dion	Let's Talk About Love	11/18/1997	4	37	4436
Bob Dylan	Time Out of Mind	9/30/1997	5	44	3938
Natalie Imbruglia	Left of the Middle	3/10/1998	4	21	3728
Beastie Boys	Hello Nasty	7/14/1998	5	3	3698
Pearl Jam	Yield	2/3/1998	5	26	3568
Garbage	Version 2.0	5/12/1998	5	12	3345
Tori Amos	From the Choirgirl Hotel	5/5/1998	5	13	3305
Natalie Merchant	Ophelia	5/19/1998	5	11	3254
Smashing Pumpkins	Adore	6/2/1998	5	9	3252
Enya	Paint the Sky With Stars-Best	11/11/1997	5	38	3135

Estocástico vs Determinístico

Estocástico ←————→ Determinístico



Metropolis
Monte Carlo

Force-biased
Monte Carlo

Dinâmica
Browniana

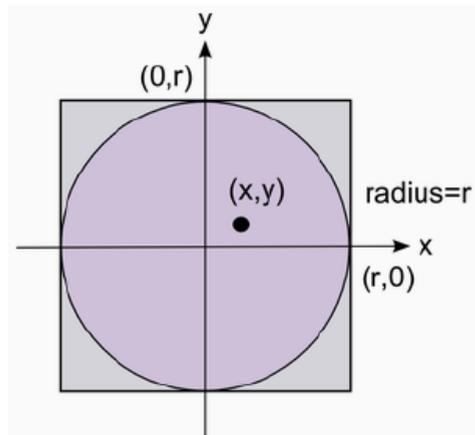
Dinâmica
Langevin

Dinâmica
Molecular



Calculando o valor de π de maneira estocástica

- Uma classe muito importante de métodos de Monte Carlo são os que calculam uma integral de maneira estocástica

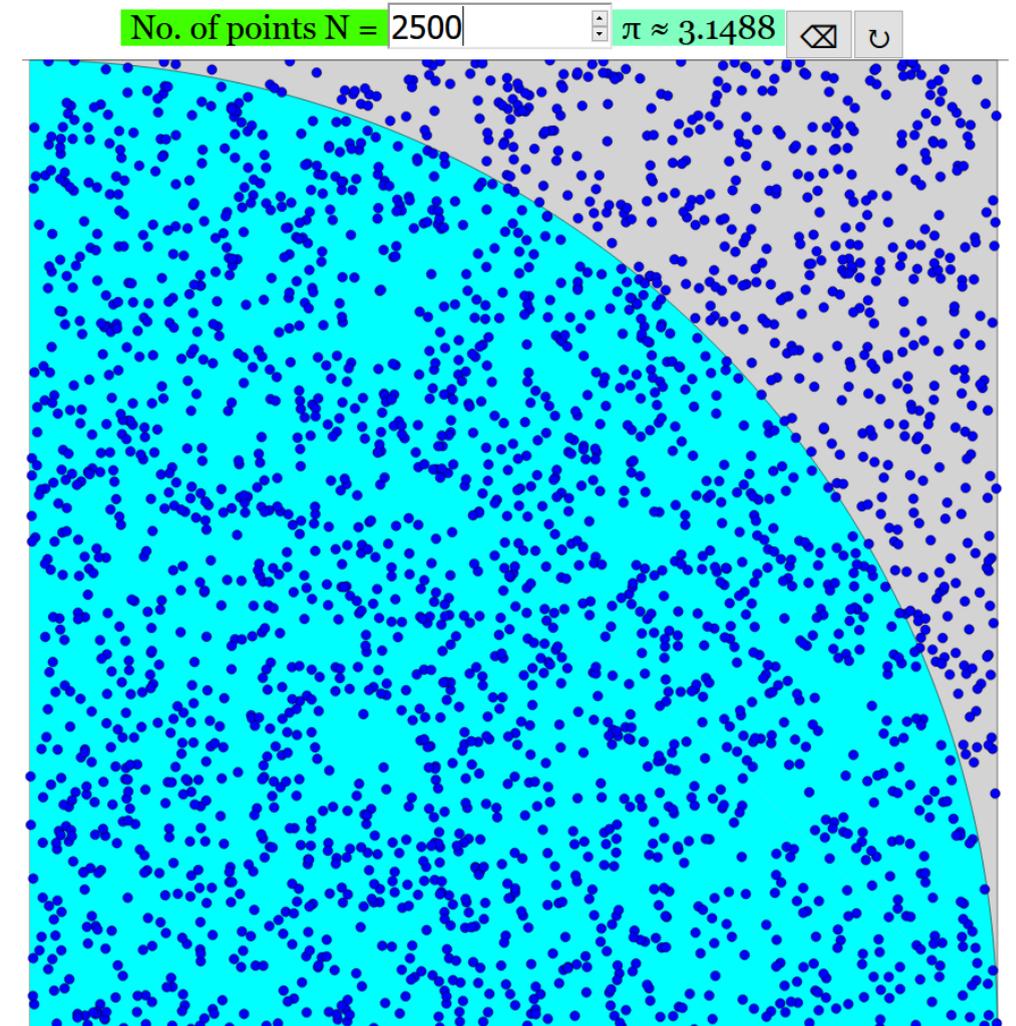


- Consideramos um círculo de lado r dentro de quadrado de lado $2r$
- Sorteamos pontos aleatórios dentro do quadrado, e com a razão das áreas podemos estimar o valor de π

$$\frac{\pi r^2}{4r^2} = \frac{N_{in}}{N_{steps}} \implies \pi = 4 \frac{N_{in}}{N_{steps}}$$

Loop to calculate π with Monte Carlo

```
1: for  $i = 1$  to  $N_{steps}$  do
2:    $x = \text{rand}[0,1]; y = \text{rand}[0,1]$ 
3:   if  $x^2 + y^2 \leq 1$  then
4:      $N_{in} = N_{in} + 1$ 
5:   end if
6: end for
```



http://iwant2study.org/lookangejss/math/ejss_model_CalculoPI/

Aplicações em reatores ...

Blindagem de fonte de nêutrons.

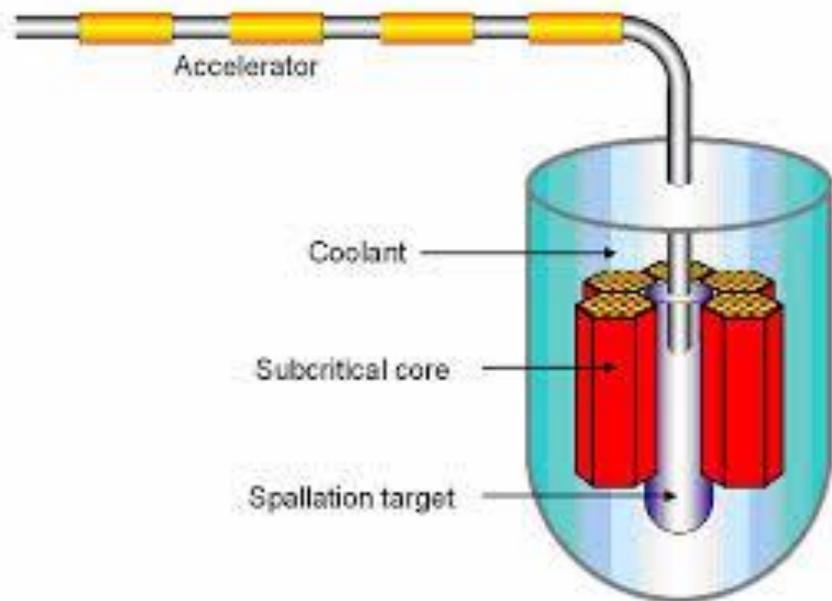
Fonte se localiza na origem (0,0,0).

Distribuição de energia das partículas é:

$$\frac{1}{\sqrt{E}}$$

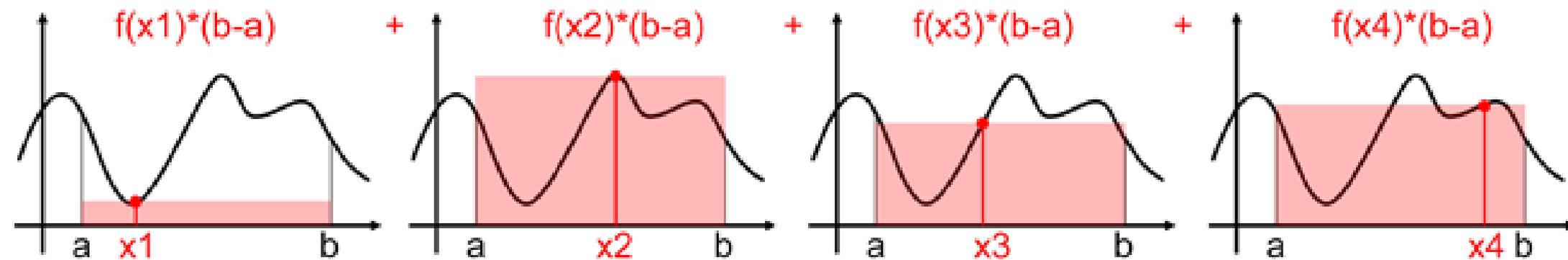
Os nêutrons podem ser, refletidos, espalhados ou transmitidos.

É possível escolher o número de nêutrons e a espessura da camada absorvedora.



Calculando outras integrais

- Além do valor de π (integral do círculo) podemos obter outras integrais e razões entre integrais com Monte Carlo
- Podemos inclusive determinar o valor de integrais em espaços com alta dimensionalidade, onde os métodos numéricos convencionais de integração tipicamente tem problemas



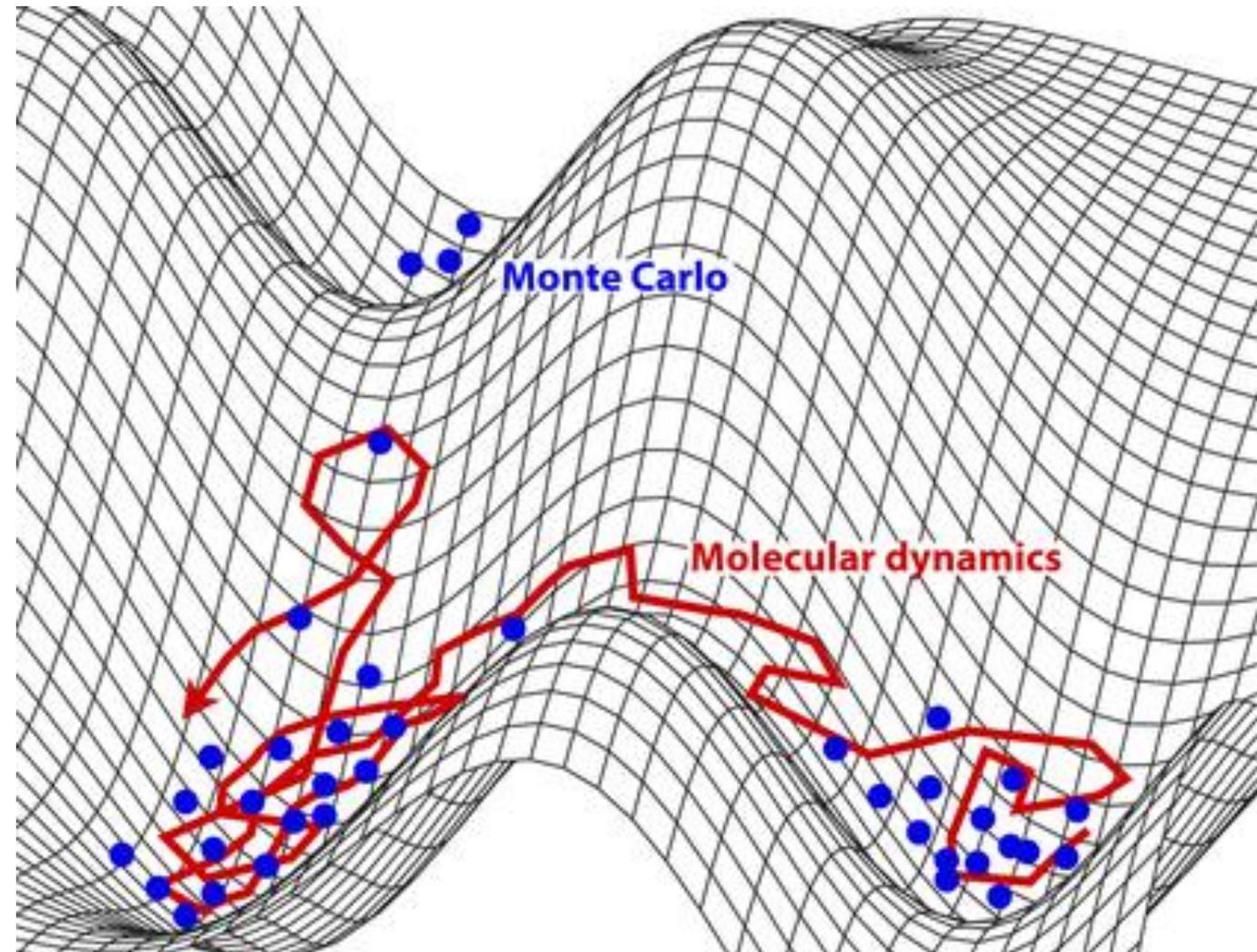
$$\frac{1}{4} * (\text{rectangle 1} + \text{rectangle 2} + \text{rectangle 3} + \text{rectangle 4}) \approx \text{area under curve}$$

The equation shows four red rectangles of different heights and widths, representing the four samples from the previous figure. They are summed together and multiplied by $1/4$. This result is shown to be approximately equal to the area under the black curve, which represents the true integral of the function over the interval $[a, b]$.

© www.scratchapixel.com

Simulações moleculares

- Dinâmica Molecular: integra as equações de movimento
- Monte Carlo: amostragem por importância



Visitando a superfície de energia potencial

- Durante uma simulação, visitamos diferentes configurações do sistema para calcular as contribuições para as médias

$$\langle A \rangle_{\text{NVT}} = \int d\Gamma \rho_{\text{NVT}} A(\Gamma)$$

$$\rho_{\text{NVT}}(\Gamma) = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}(\Gamma)}}{Z_{\text{NVT}}}$$

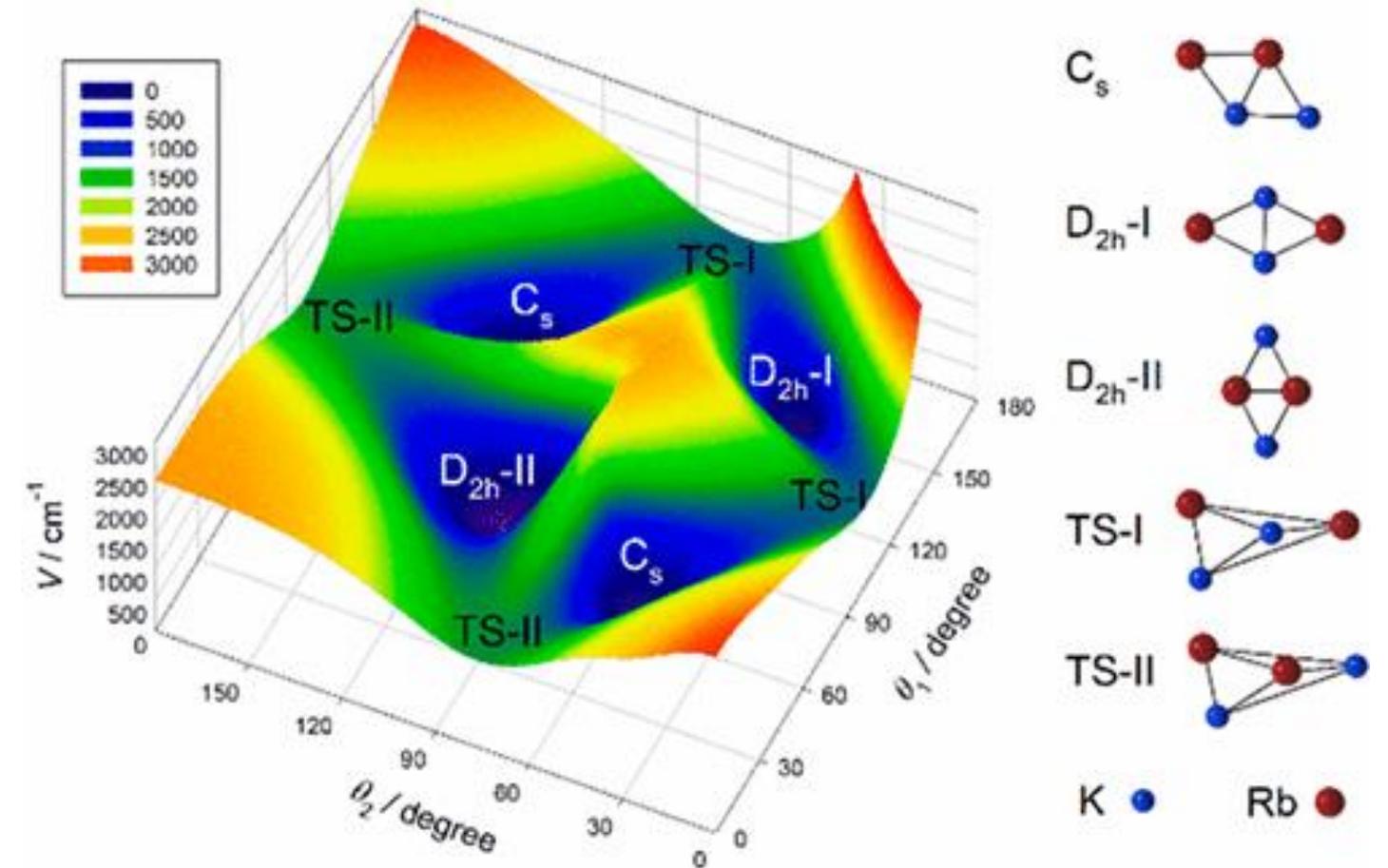
where

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\mathcal{H} = K + V$$

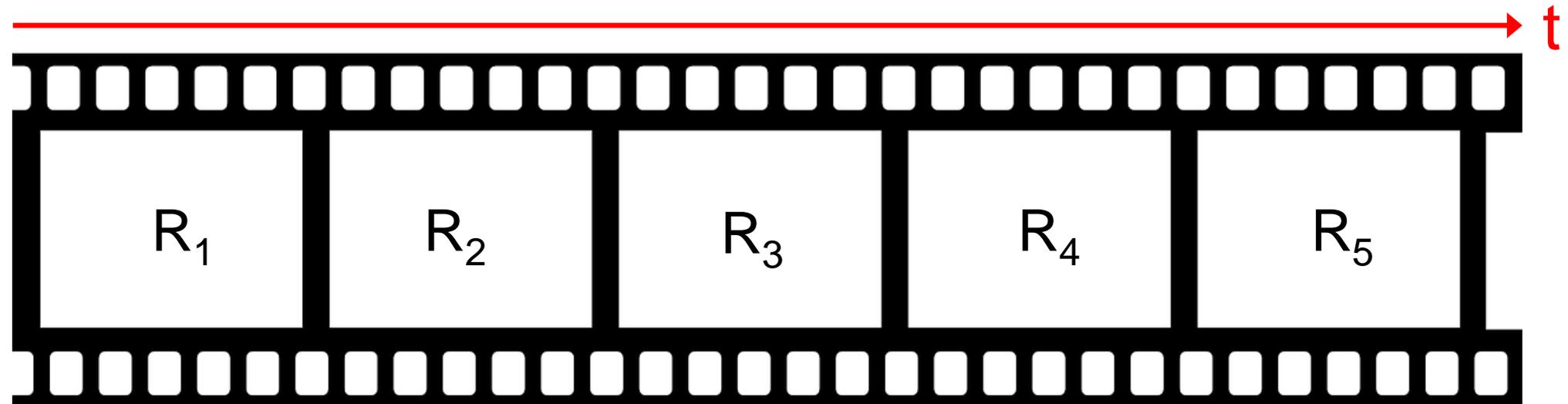
$$Z_{\text{NVT}} = \int d\Gamma \rho_{\text{NVT}}$$

- As configurações de mais baixa energia tem um peso de Boltzmann maior
- Configurações com energia muito alta não contribuem para as médias
- Durante a amostragem, queremos visitar **todas** as configurações acessíveis naquelas condições termodinâmicas

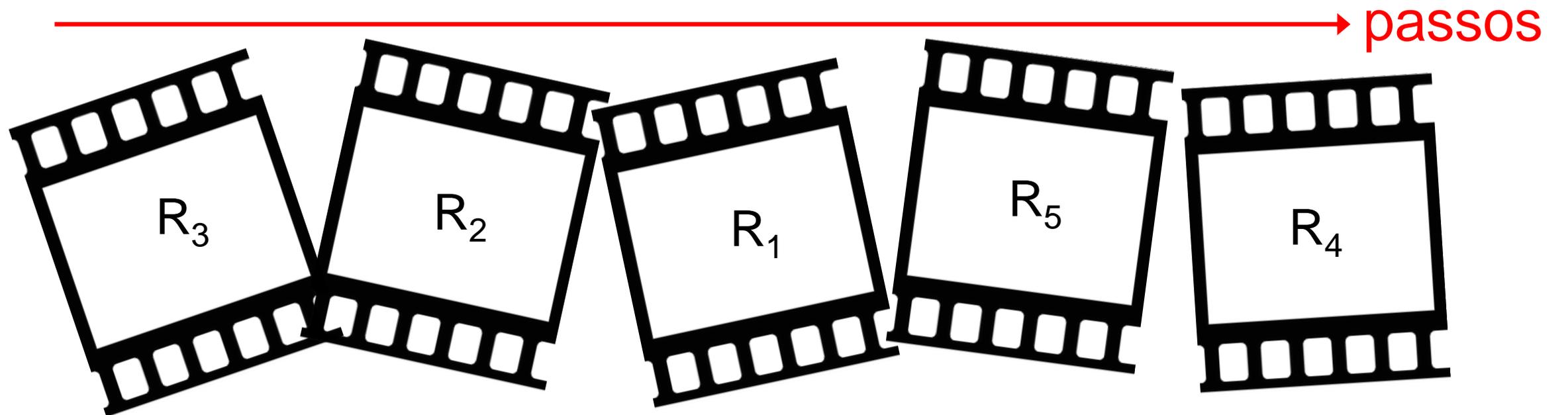


Diferenças de abordagem na amostragem

**Dinâmica
Molecular**



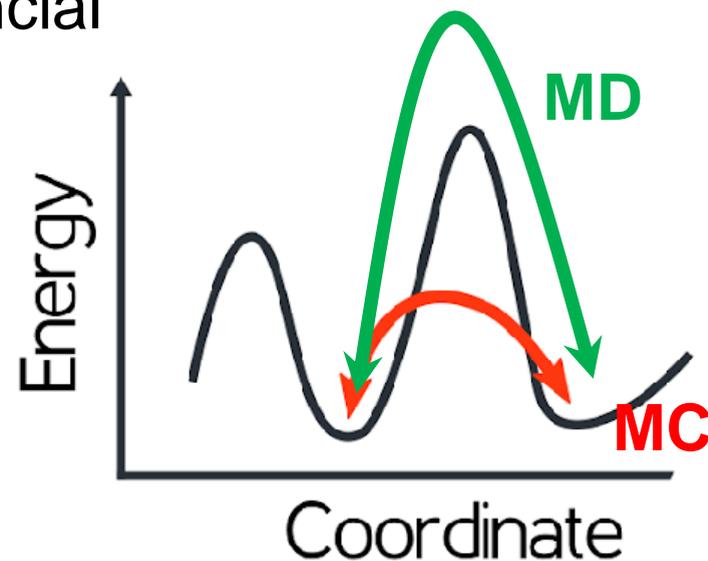
**Monte
Carlo**



Vantagens e desvantagens do Monte Carlo

Vantagens

- Não é preciso calcular forças e velocidades
- Podemos propor movimentos que dão grandes saltos na superfície de energia potencial



- Facilidade em utilizar ensembles em que N não é constante

Desvantagens

- Não trás informação temporal
- Implementações podem ser bem complexas e depender do tipo específico de problema a ser estudado (tipo de movimento)
- Em geral, programas menos otimizados



Médias de ensemble com Monte Carlo

No ensemble canônico (NVT) sendo as posições e momentos das partículas

$$\mathbf{R}^N = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N\} \quad \mathbf{P}^N = \{\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \dots, \mathbf{P}_N\}$$

O valor médio de uma propriedade A' é dado por

$$\langle A' \rangle = \frac{\int \int \cdots \int d\mathbf{P}^N d\mathbf{R}^N A'(\mathbf{R}^N, \mathbf{P}^N) \exp[-\beta \mathbb{H}(\mathbf{R}^N, \mathbf{P}^N)]}{\int \int \cdots \int d\mathbf{P}^N d\mathbf{R}^N \exp[-\beta \mathbb{H}(\mathbf{R}^N, \mathbf{P}^N)]}$$

Se a energia potencial depende somente da posição e as contribuições da propriedade podem ser separadas

$$\mathbb{H}(\mathbf{R}^N, \mathbf{P}^N) = \mathbb{K}(\mathbf{P}^N) + \mathbb{U}(\mathbf{R}^N) \quad A'(\mathbf{R}^N, \mathbf{P}^N) = A_p(\mathbf{P}^N) + A(\mathbf{R}^N)$$

Podemos separar as contribuições devido ao momento e posição

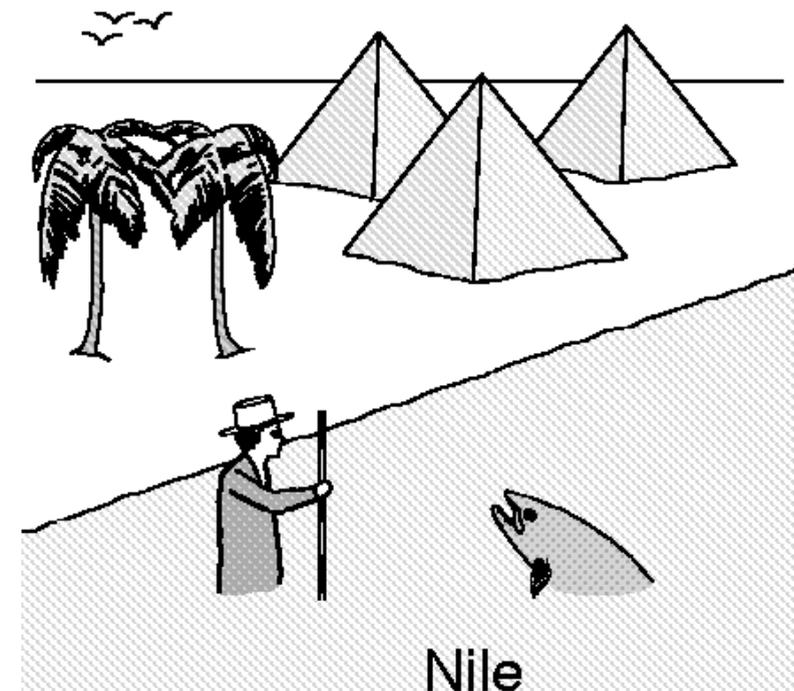
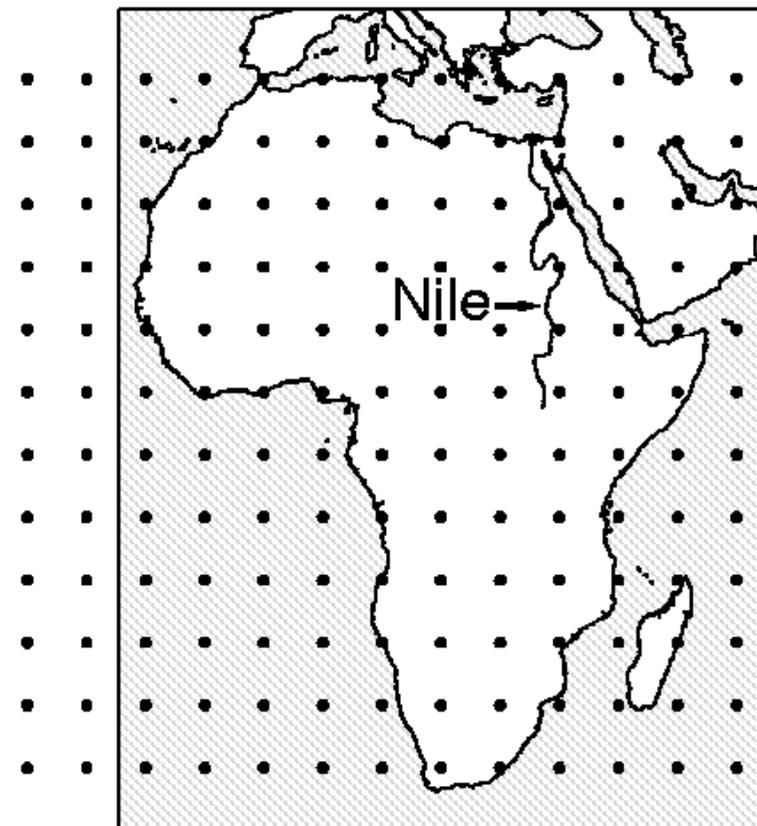
$$\langle A' \rangle = \underbrace{\frac{\int \int \cdots \int d\mathbf{P}^N A_p(\mathbf{P}^N) \exp[-\beta \mathbb{K}(\mathbf{P}^N)]}{\int \int \cdots \int d\mathbf{P}^N \exp[-\beta \mathbb{K}(\mathbf{P}^N)]}}_{\text{Gás ideal}} + \underbrace{\frac{\int \int \cdots \int d\mathbf{R}^N A(\mathbf{R}^N) \exp[-\beta \mathbb{U}(\mathbf{R}^N)]}{\int \int \cdots \int d\mathbf{R}^N \exp[-\beta \mathbb{U}(\mathbf{R}^N)]}}_{\text{Monte Carlo}}$$

Médias de ensemble com Monte Carlo

Estamos interessados em calcular então a parte configuracional

$$\langle A \rangle = \frac{\int \int \cdots \int d\mathbf{R}^N A(\mathbf{R}^N) \exp[-\beta U(\mathbf{R}^N)]}{\mathcal{Z}} \quad \mathcal{Z} \equiv \int \int \cdots \int d\mathbf{R}^N \exp[-\beta U(\mathbf{R}^N)]$$

Para isso, faremos uma amostragem por importância (lembre que altas energias pouco contribuem)



Médias de ensemble com Monte Carlo

Sabendo que a distribuição de estados é dada pela distribuição de Boltzmann

$$p_{\mu}^{\beta} \equiv \frac{\exp[-\beta U_{\mu}]}{\sum_{\nu} \exp[-\beta U_{\nu}]}$$

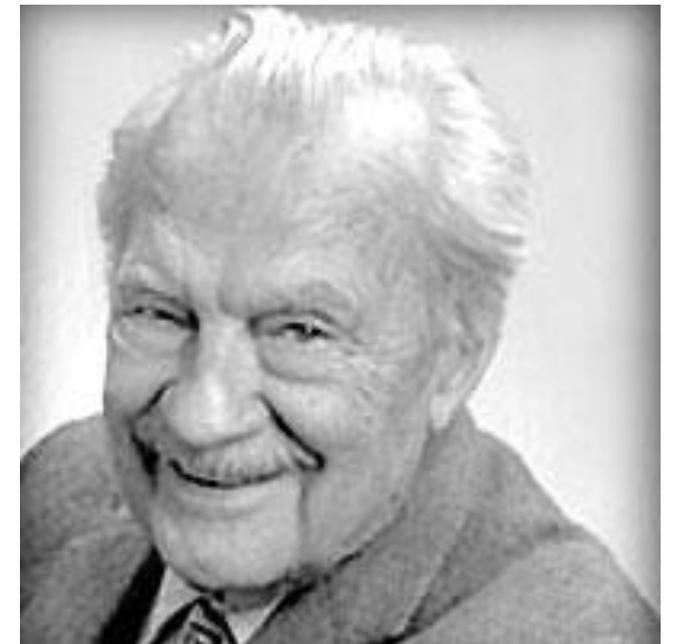
Se tivermos uma maneira de **amostrar estados com essa distribuição**, podemos calcular as médias como

$$\langle A \rangle_{N_{MCS}} = \frac{1}{N_{MCS}} \sum_{i=1}^{N_{MCS}} A(\mathbf{R}_i^N)$$

Amostraremos configurações obedecendo essa distribuição com o **algoritmo de Metropolis**

O algoritmo de Metropolis foi proposto em 1953 por Nicholas Metropolis, e é baseado na **aceitação e rejeição** de novas configurações.

A ideia é construir uma cadeia de Markov, isto é, gerar configurações em sequência de modo que uma configuração nova é construída baseada somente na anterior.



Metropolis Monte Carlo

Sendo a probabilidade de transição de ir de uma configuração o para uma n :

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) \times acc(o \rightarrow n)$$

Com $\alpha(o \rightarrow n)$ dando a probabilidade de fazer a mudança de coordenadas que leve de o para n e sendo $acc(o \rightarrow n)$ a probabilidade de aceitar tal movimento.

Uma condição bem forte que é suficiente para amostrarmos estados da distribuição de equilíbrio (de Boltzmann) é satisfazer o balanço detalhado:

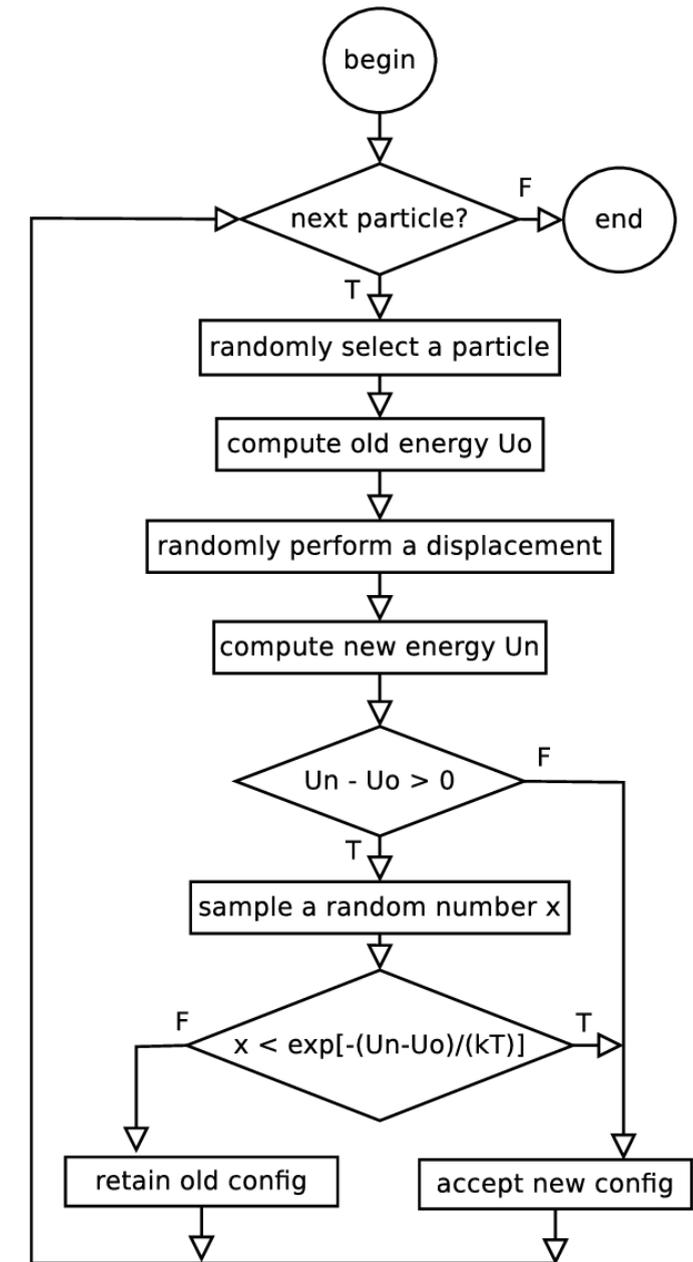
$$p_o^\beta \pi(o \rightarrow n) = p_n^\beta \pi(n \rightarrow o)$$

No algoritmo de Metropolis, assumimos que a probabilidade $\alpha(o \rightarrow n)$ é a mesma tanto indo de o para n quanto de n para o , e chegamos no critério de aceitação que envolve a razão dos fatores de Boltzmann das duas configurações

$$acc(o \rightarrow n) = \begin{cases} \exp\{-\beta[\mathbb{U}(\mathbf{R}_n^N) - \mathbb{U}(\mathbf{R}_o^N)]\} & \text{se } \mathbb{U}(\mathbf{R}_o^N) < \mathbb{U}(\mathbf{R}_n^N) \\ 1 & \text{se } \mathbb{U}(\mathbf{R}_o^N) \geq \mathbb{U}(\mathbf{R}_n^N) \end{cases}$$

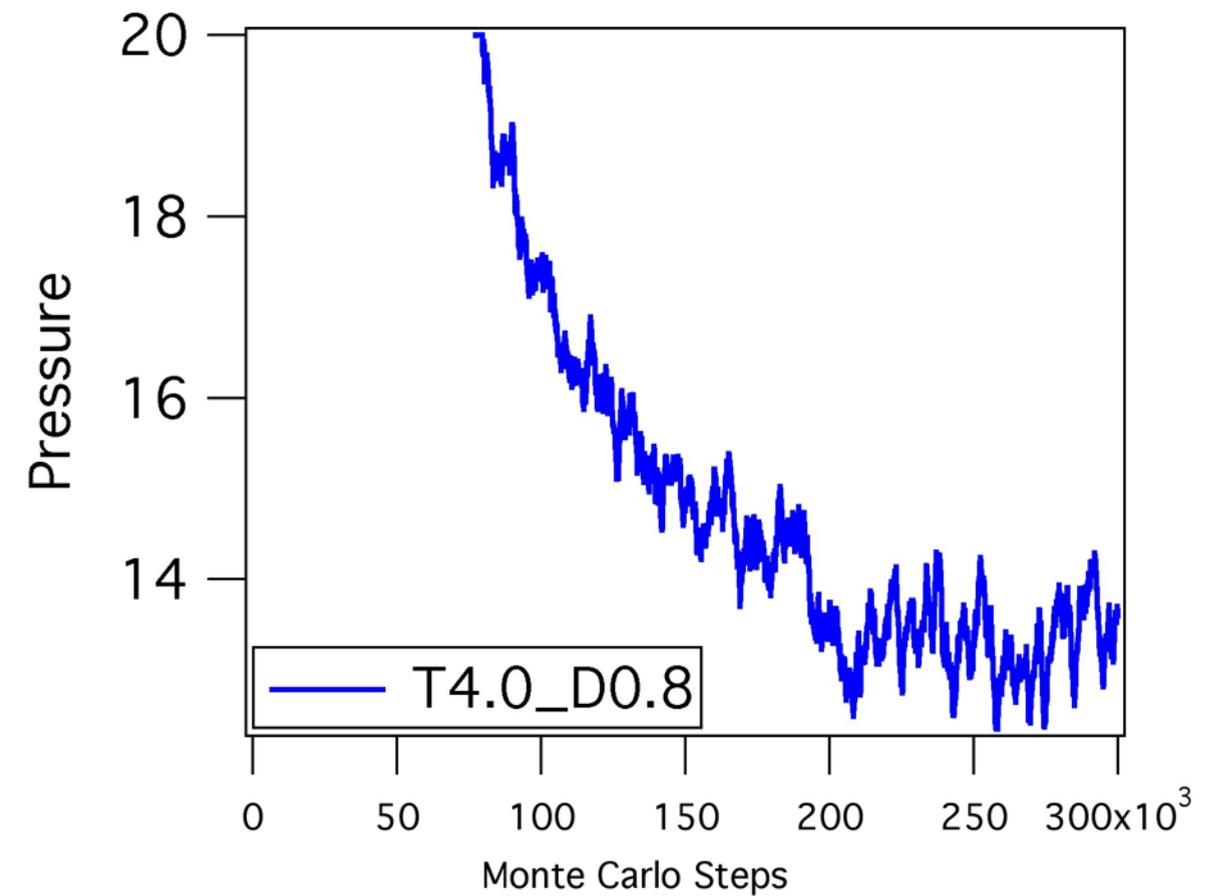
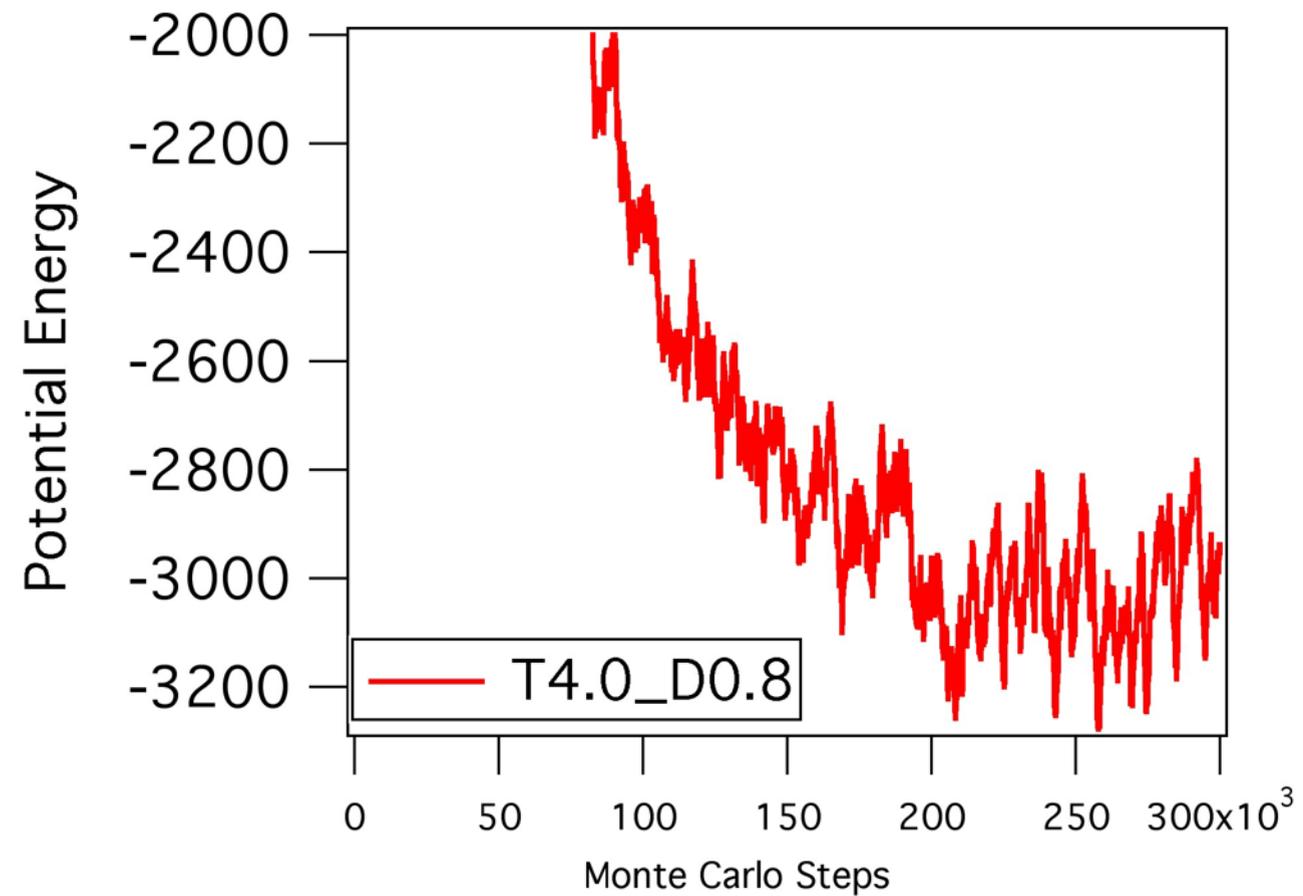
Algoritmo para Metropolis Monte Carlo (*NVT*)

1. Selecione aleatoriamente uma partícula do sistema
2. Dê um deslocamento aleatório na sua coordenada: $r' = r + \Delta$
3. Calcule a energia da nova configuração
4. Se a energia for menor que a da configuração antiga, aceite e substitua a configuração anterior pela nova
5. Se for maior, sorteie um número aleatório no intervalo $[0,1]$:
 - aceite caso seja menor que a probabilidade do critério Metropolis, e aceite e substitua a configuração anterior pela nova
 - caso seja maior, rejeite a configuração e mantenha a configuração antiga
6. Acumule o valor das propriedades de interesse às médias



Cálculo das médias de ensemble

Assim como na dinâmica molecular, é necessário esperar o equilíbrio antes de começar a computar médias



Modelo de Ising

Amostragem por importância

Generalização multidimensional de

$$I = \int_a^b g(x) p(x) dx$$

Sistema Discreto: *Modelo de Ising*

Função de Distribuição da Probabilidade

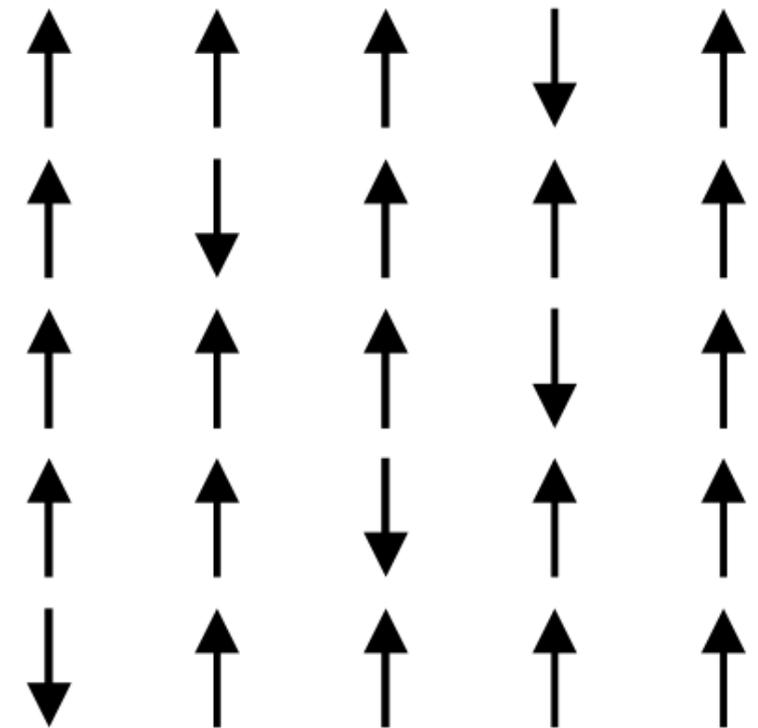
$$P_i = \frac{1}{Z} \exp [-\beta E_i]$$

Função de Partição

$$Z = \sum_i \exp [-\beta E_i]$$

Valor médio: energia

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i P_i$$



Modelo de Ising e sua extensão a Materiais

- Hamiltoniano do sistema é dado por:

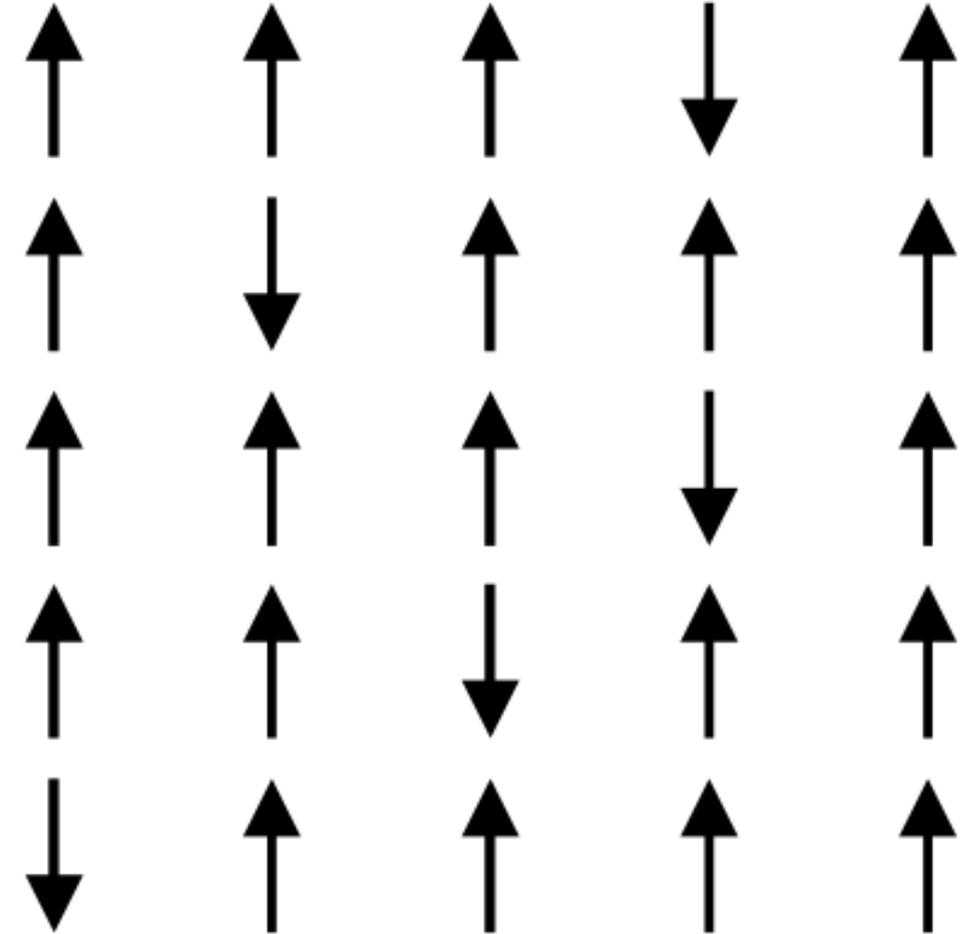
$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} s_i s_j - h \sum_i s_i$$

Onde $s_i = \pm 1$, $i = 1, \dots, N$

$\langle ij \rangle$ = soma de todos os pares de spins (1^{os} viz.)

J = constante de acoplamento

h = campo magnético externo



Modelo de Ising

- Modelo de rede
 - Um dos mais simples modelos de sistemas com graus de liberdade interagentes, porém não trivial
 - Introduzido por Lenz e Ising para modelar transições de fase em materiais magnéticos (~ 1920)
 - Resolvido exatamente em 2D por Onsager (Nobel 1968)
 - 3D ainda não resolvido analiticamente
-

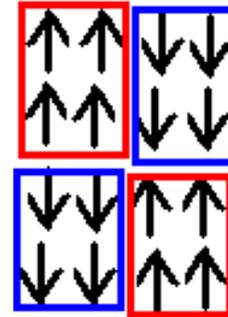
Modelo de Ising

- Bastante útil em Física da Matéria Condensada, Teoria de Campo e Ciência dos Materiais
 - Modelo para magnetismo (não muito sofisticado)
 - Usado como modelo para ligas binárias em Ciência dos Materiais
 - Usado para modelar partículas adsorventes em Superfícies
 - Pode ser estendido em diversas direções e situações.
-

Ferromagnetismo

Domínios magnéticos de um material se alinham em uma direção

Em geral, os domínios não se alinham
 → nenhuma magnetização macroscópica

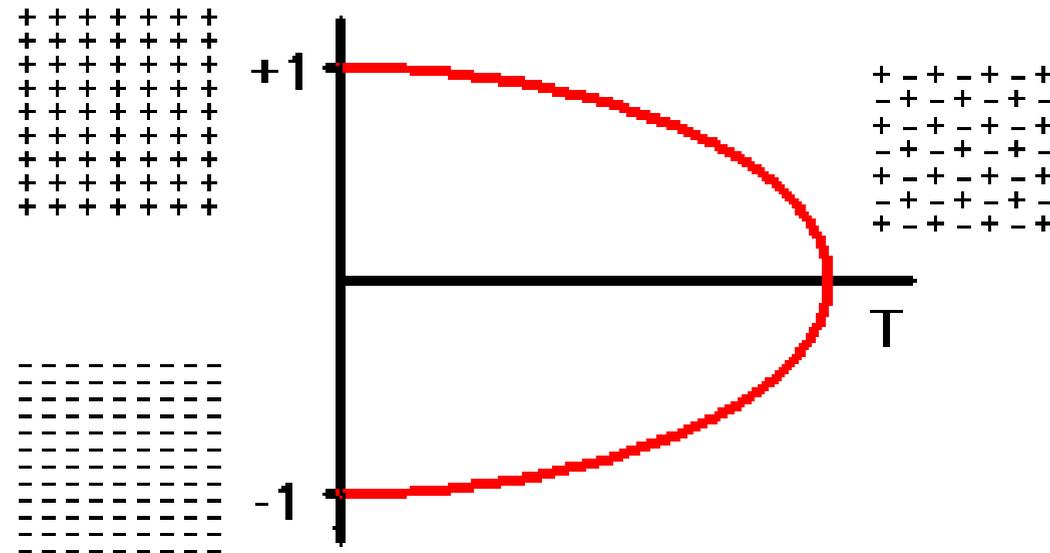


Podem ser obrigados a alinhar-se em uma direção



Configuração de menor energia, em T baixas

→ todos spins alinhados → 2 configurações (up e down)



Temp de Curie - temperatura onde o ferromagnetismo desaparece

Fe: 1043 K

Ponto Critico

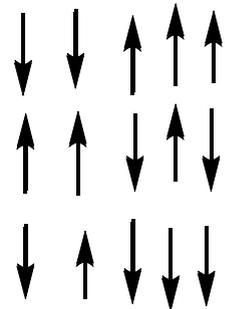
→ Transição de fase de 2 ordem

Modelos

Classe de universalidade - grande classe de sistemas cujas propriedades são independentes dos detalhes dinâmicos do sistema

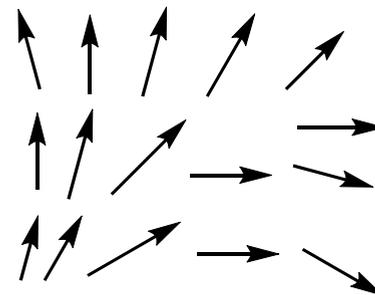
**Modelo de Ising -
Vetores apontam
APENAS
UP OU DOWN**

→ Modelo mais simples



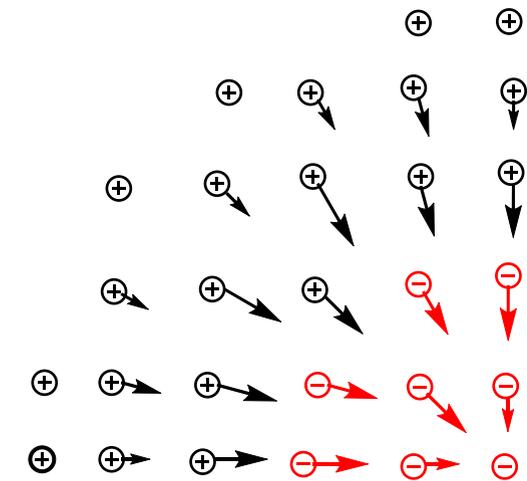
- Ligas binárias
- Misturas líquidas binárias
- Gás-líquido (átomos e vacâncias)

Modelo de Potts -
vetores apontam
em qualquer direção
Em um plano



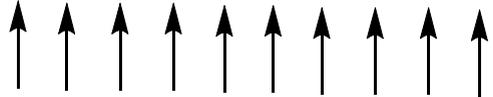
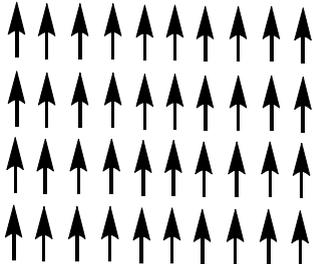
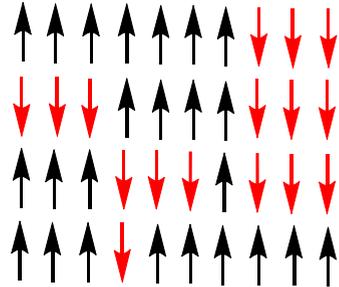
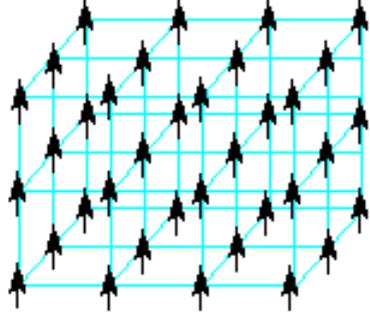
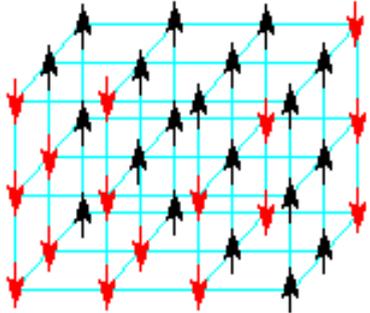
- Hélio superfluido
- Metais supercondutores

Modelo de Heisenberg -
vetores apontam em
qualquer direção
NO ESPAÇO



Dimensionalidade distinta → classe de universalidade diferente

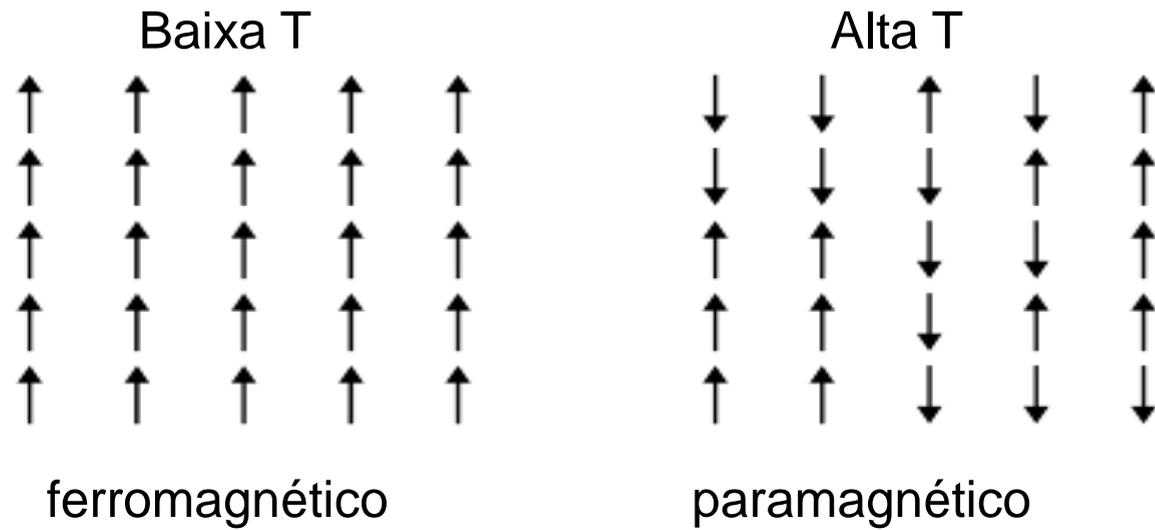
Ising Model

	Low T	High T	Solução
1-D			Ising – 1925
2-D			Onsager – 1944
3-D			Provado ser Computacionalmente Intratável - 2000

Com o aumento de T, aumenta-se S, mas magnetização líquida diminui

Modelo de Ising

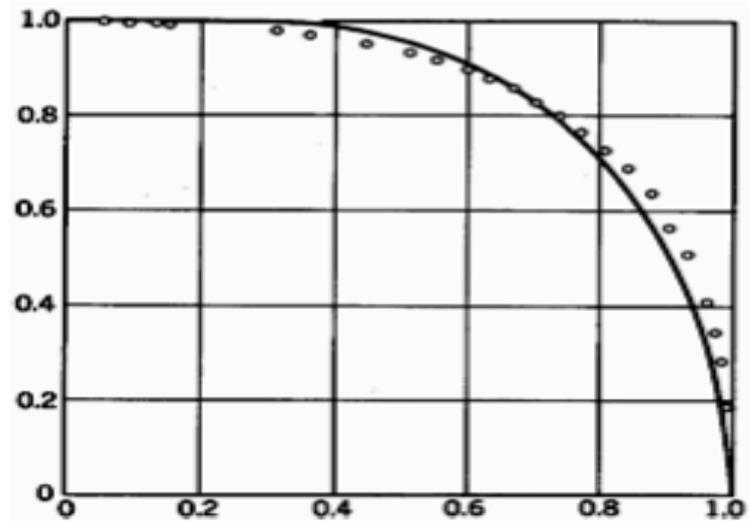
Material Ferromagnético



ferromagnético

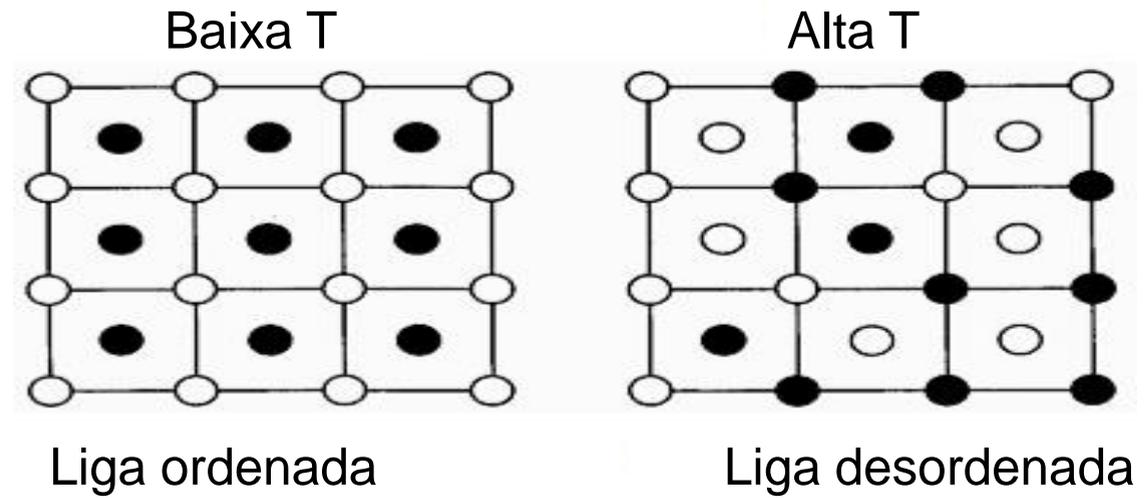
paramagnético

Magnetização



Temperatura

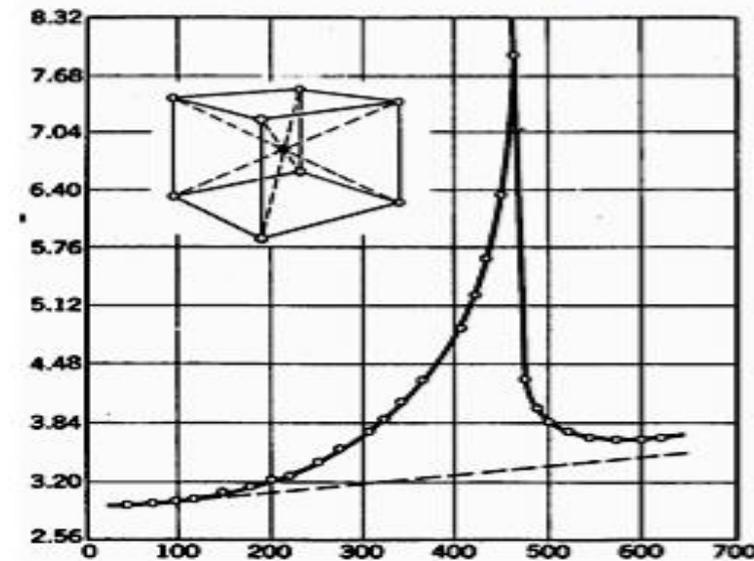
Ligas Binárias



Liga ordenada

Liga desordenada

Calor específico



Temperatura

Caso unidimensional

A função de partição, Z , é dada por:

$$Z = \sum_{\sigma_k = \pm 1} f_L(\sigma_1) \exp \left\{ K \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1} + m \sum_{i=1}^{N+1} \sigma_i \right\} f_R(\sigma_{N+1})$$

where $K = \frac{J}{T}$ and $m = \frac{H}{T}$ where H is the magnetic field

Com nenhum campo magnético externo $m = 0$.

Com condições de contorno livres $f_L(\sigma) = f_R(\sigma) = 1$.

Fazendo a substituição

$$\sigma_i \sigma_{i+1} = s_i.$$

$$Z = \sum_{s_k = \pm 1} e^{K \sum_{i=1}^N s_i} = (2 \cosh K)^N$$

O modelo de Ising 1-D não têm uma transição de fase.

Caso 2-D

A energia é dada por

$$E = -J \sum_{\langle i,j \rangle} s_i s_j$$

Para uma rede de 2 x 2 há $2^4 = 16$ configurações

$E = -4J$	$E = 0J$			
+ + - - + + - -	+ - - -	- + - -	- - - +	- - + -
$E = +4J$	- + + +	+ - + +	+ + + -	+ + - +
+ - - +	+ + - +	- + + +	- - + +	+ - + -

Energia, E, é proporcional ao comprimento dos limites, e maior o limite, maior (mais positivo) a energia.

Em um caso-1D, $E \sim \#$ de paredes

No caso de 3-D, $E \sim$ área de fronteira

O limite superior para a entropia, S, é $k \ln 3$ por unidade de comprimento.

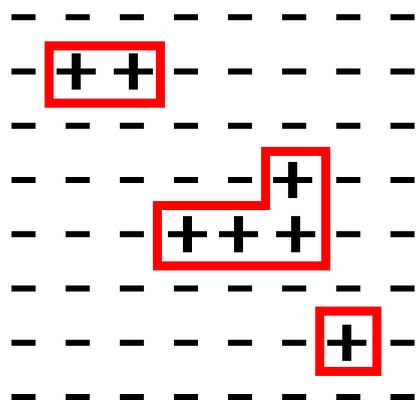
O sistema quer minimizar $F = E - TS$.

Em baixas T, a configuração de menor energia dominam.

Em altas T, as configurações com entropia mais elevada domina.

Diagramas de fase

Baixas T



Altas T

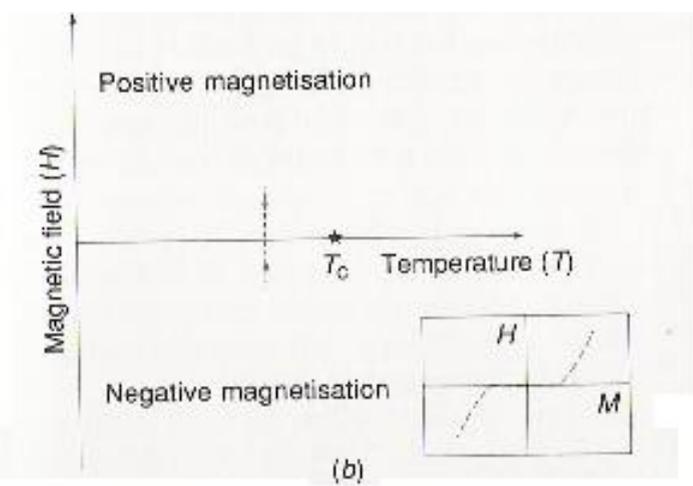
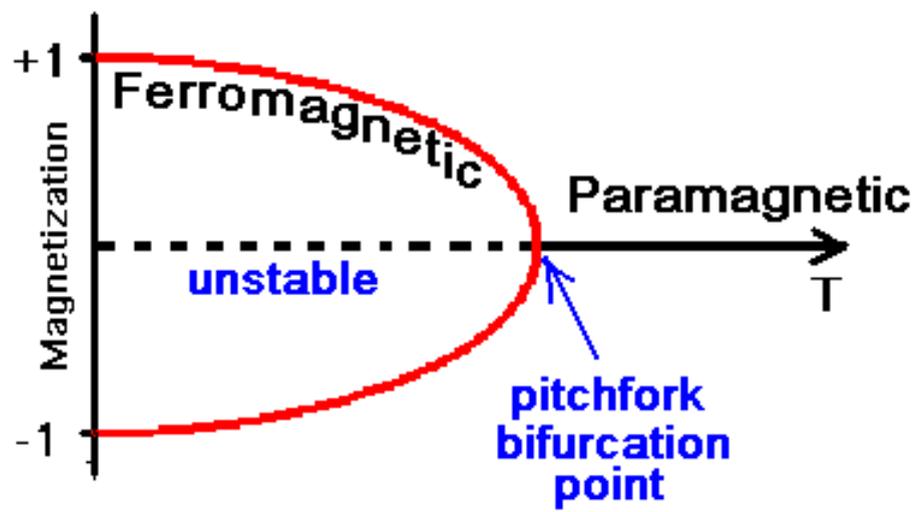
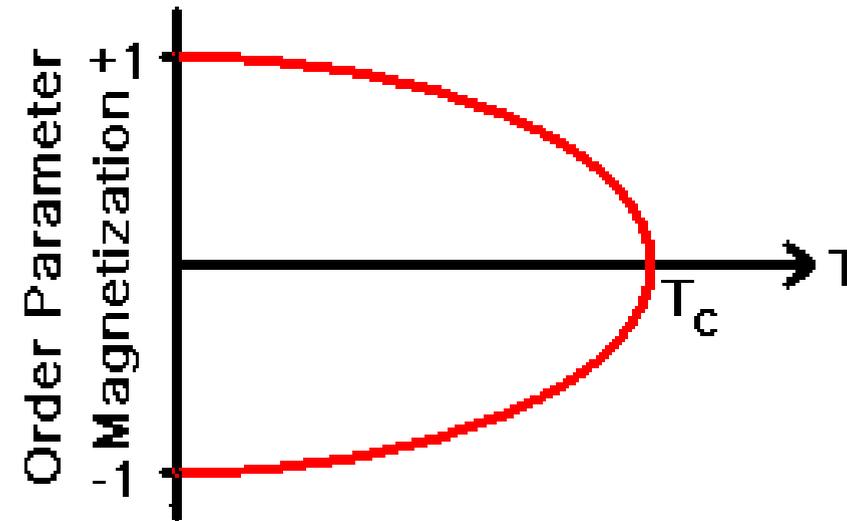
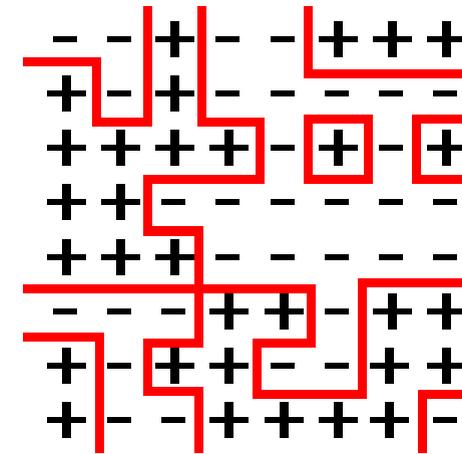


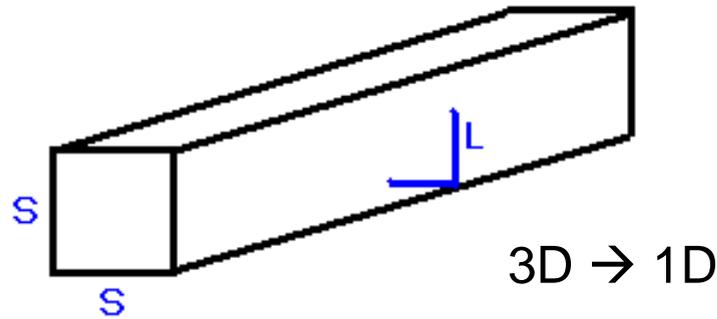
Figure 8.1. (b) The critical point of a magnet. Below a critical temperature T_c a magnet possesses a magnetic moment. The direction of the magnetic moment can be switched by a magnetic field, H . Along the line of zero magnetic field different phases, distinguished by the direction of the magnetic moment, coexist. As the magnetic field is varied at constant temperature (the grey path) the orientation of the magnetisation, M , is reversed at the line of phase coexistence (inset). The line of coexistence ends at T_c where the magnetic moment vanishes, and the different phases merge into a single paramagnetic phase.

Davies. "The New Physics" 1989. p 237

O que ocorre em T_c ?

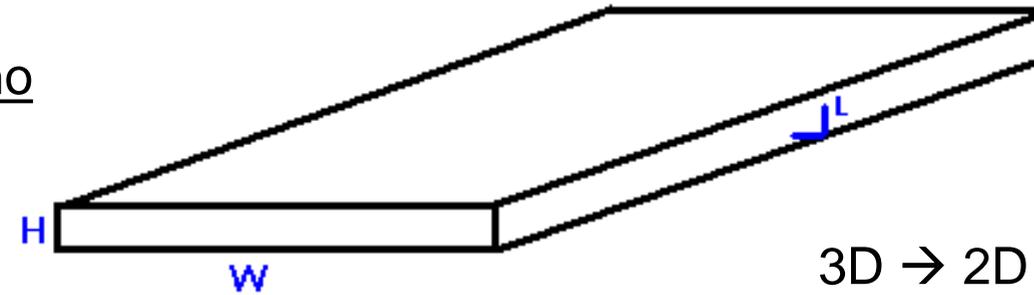
Comprimento de correlação - distância sobre a qual os efeitos de uma perturbação espalhar.

Cadeias longas



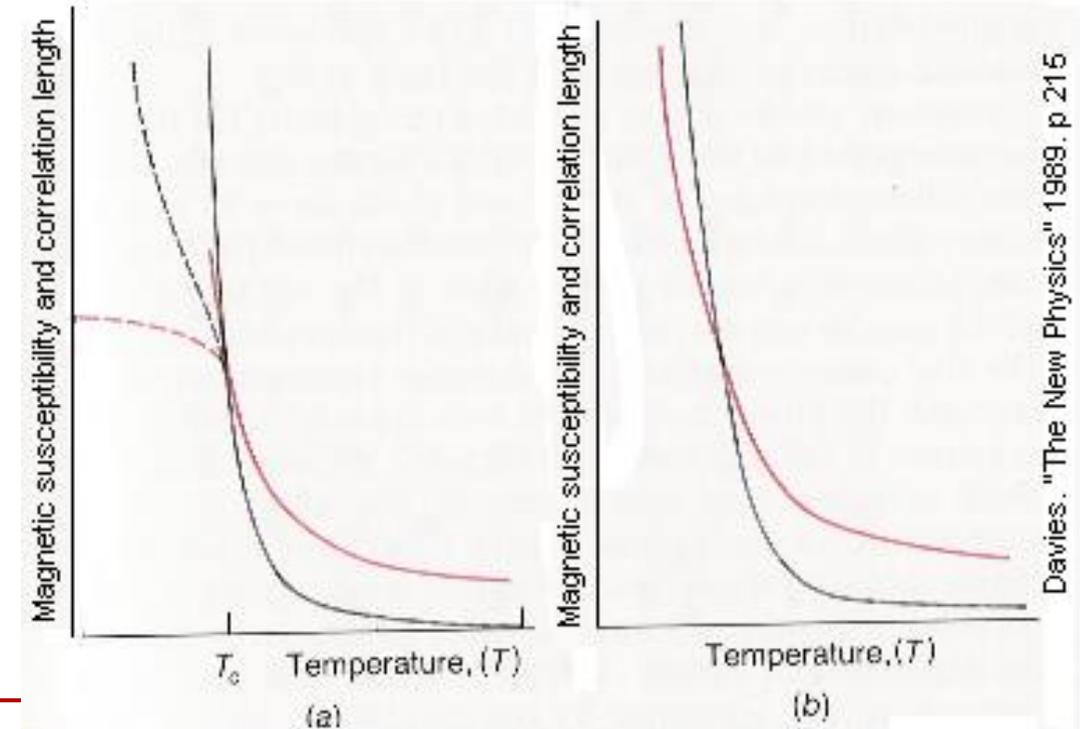
Aproximando-se do lado de alta T_c

Filme fino



Comprimento de correlação aumenta sem limite (diverge) em T_c , torna-se comparável ao comprimento de onda da luz (opalescência crítica).

Susceptibilidade magnética - relação entre o momento magnético induzido ao campo magnético aplicado, também diverge em T_c .



Magnetic susceptibility (black) and correlation lengths (red) for (a) a finite cube (dashed lines) compared with the infinite three-dimensional system (solid lines), and (b) a bar of square cross-section.

Calor específico, C , diverge em T_c .

Magnetização, M , é contínua.

Entropia, S , é contínua.

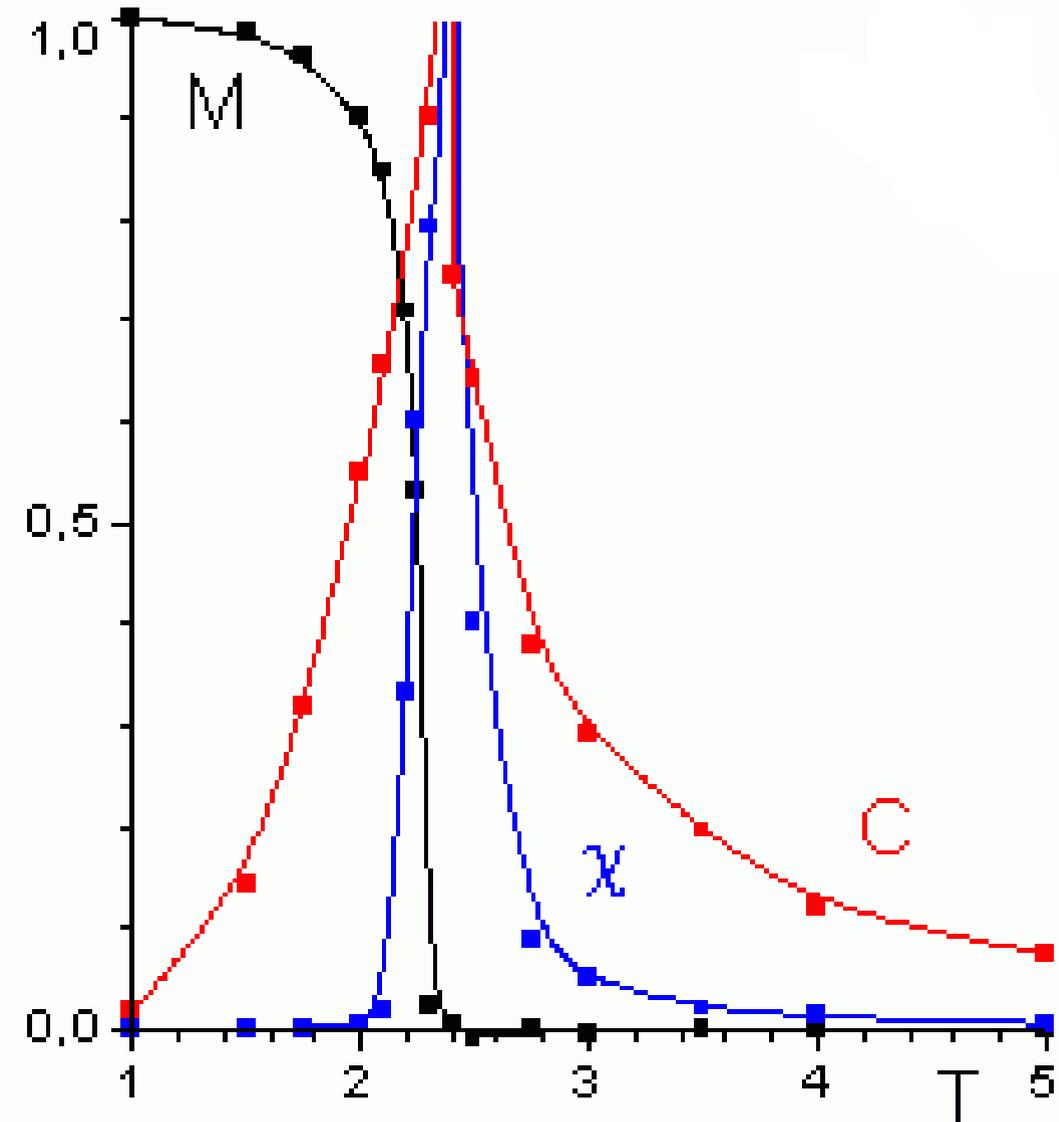
Transição de Fase de 2ª ordem

Magnetização, M , (parâmetro de ordem) - 1ª derivada da energia livre - contínuo

Entropia, S - 1ª derivada da energia livre - contínuo

Calor específico, C - 2ª derivada da energia livre - descontínua

Susceptibilidade magnética, X - segunda derivada da energia livre - descontínua



<http://www.ibiblio.org/e-notes/Perc/sing.htm>

Parâmetro de ordem, M (magnetização), calor específico, C e susceptibilidade magnética, X , próximo do ponto crítico para o Modelo de Ising 2D onde $T_c = 2,269$.

Ising 2-D – Qual o valor de Tc

De Onsager

$$2 \tanh^2(2\beta J) = 1$$

$$\tanh x = \frac{e^{2x} - 1}{e^{2x} + 1}$$

let $2\beta J = x$ then $2 \tanh^2 x = 1$

$$2 \left(\frac{e^{2x} - 1}{e^{2x} + 1} \right)^2 = 2 \frac{e^{4x} - 2e^{2x} + 1}{e^{4x} + 2e^{2x} + 1} = 1$$

$$2e^{4x} - 4e^{2x} + 2 = e^{4x} + 2e^{2x} + 1$$

$$e^{4x} - 6e^{2x} + 1 = 0$$

let $e^{2x} = y$ then $y^2 - 6y + 1 = 0$

quad formula yields $y = 3 \pm 2\sqrt{2}$ so

$$e^{2x} = 3 \pm 2\sqrt{2}$$

$$x = \frac{1}{2} \ln(3 \pm 2\sqrt{2}) \text{ so}$$

$$2\beta J = \frac{1}{2} \ln(3 \pm 2\sqrt{2})$$

$$2\beta J = \frac{1}{2} \ln(3 \pm 2\sqrt{2})$$

$$\frac{2J}{k_B T} = \frac{1}{2} \ln(3 \pm 2\sqrt{2})$$

$$k_B T = \frac{4J}{\ln(3 \pm 2\sqrt{2})} \text{ but } 3 - 2\sqrt{2} < 1$$

o que levaria a T negativas, fisicamente a única resposta correta seriam Valores positivos

$$k_B T_C = \frac{4J}{\ln(3 + 2\sqrt{2})} = \frac{2J}{\ln(1 + \sqrt{2})} \square 2.269J$$

$$k_B T_C = 2.269J$$

Expoentes críticos

Temperatura reduzida, t

$$t \equiv \frac{T - T_C}{T_C}$$

Calor específico $C \propto |t|^{-\alpha}$

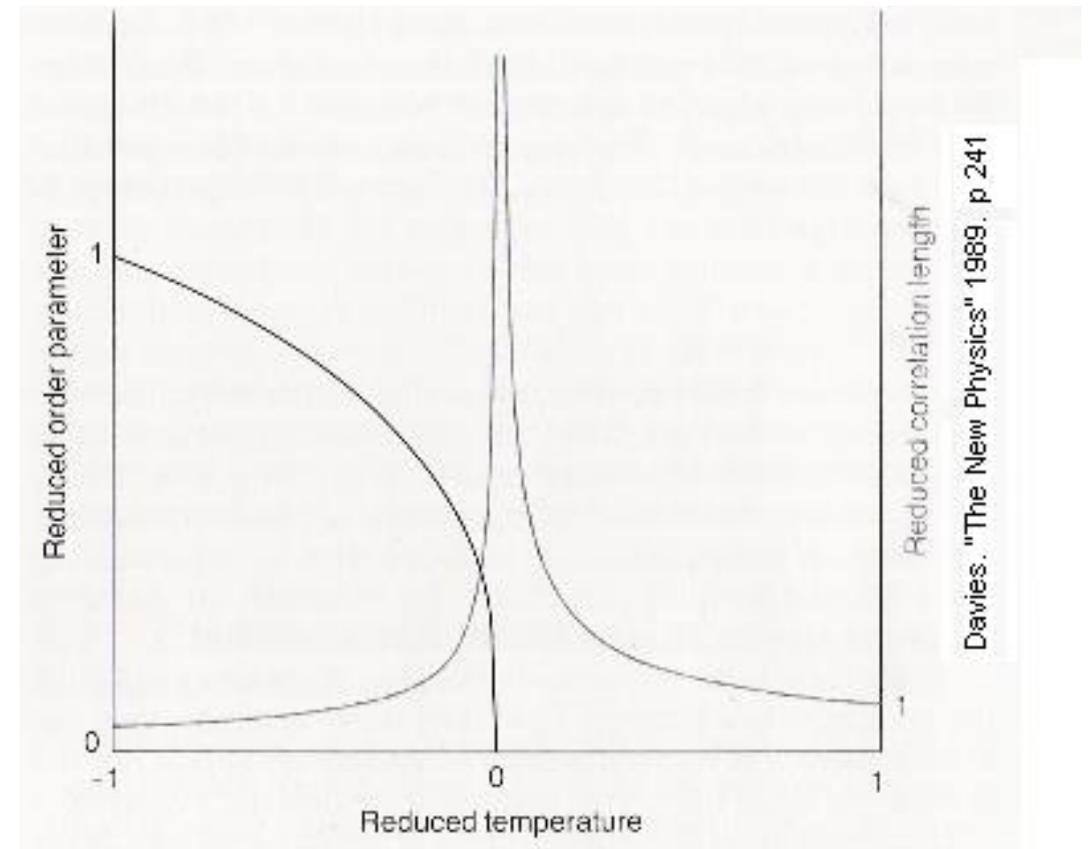
Magnetização $M \propto |t|^\beta$

Susceptibilidade magnética $\chi \propto |t|^{-\gamma}$

comprimento de correlação $\xi \propto |t|^{-\nu}$

$$\alpha = 0 \text{ (log divergence)}$$

$$\beta = \frac{1}{8} \quad \gamma = \frac{7}{4} \quad \nu = 1$$



Critical behavior of the order parameter and the correlation length. The order parameter vanishes with the power β of the reduced temperature t as the critical point is approached along the line of phase coexistence. The correlation length diverges with the power ν of the reduced temperature.

Os expoentes exibem universalidade ponto crítico (independem de detalhes do modelo).
Isto explica o sucesso do modelo de Ising em fornecer uma descrição quantitativa de ímãs reais.

Modelo de Ising usando Metropolis

1. Define a temperatura T e o campo externo h
 2. Inicializa o sistema (configuração aleatória ou de simulação anterior)
 3. Realiza N número de ciclos Monte Carlo através da rede
 4. Excluir as 1as configurações (equilibração)
 5. Calcula as médias e errors das configurações estatisticamente independentes (Produção)
-

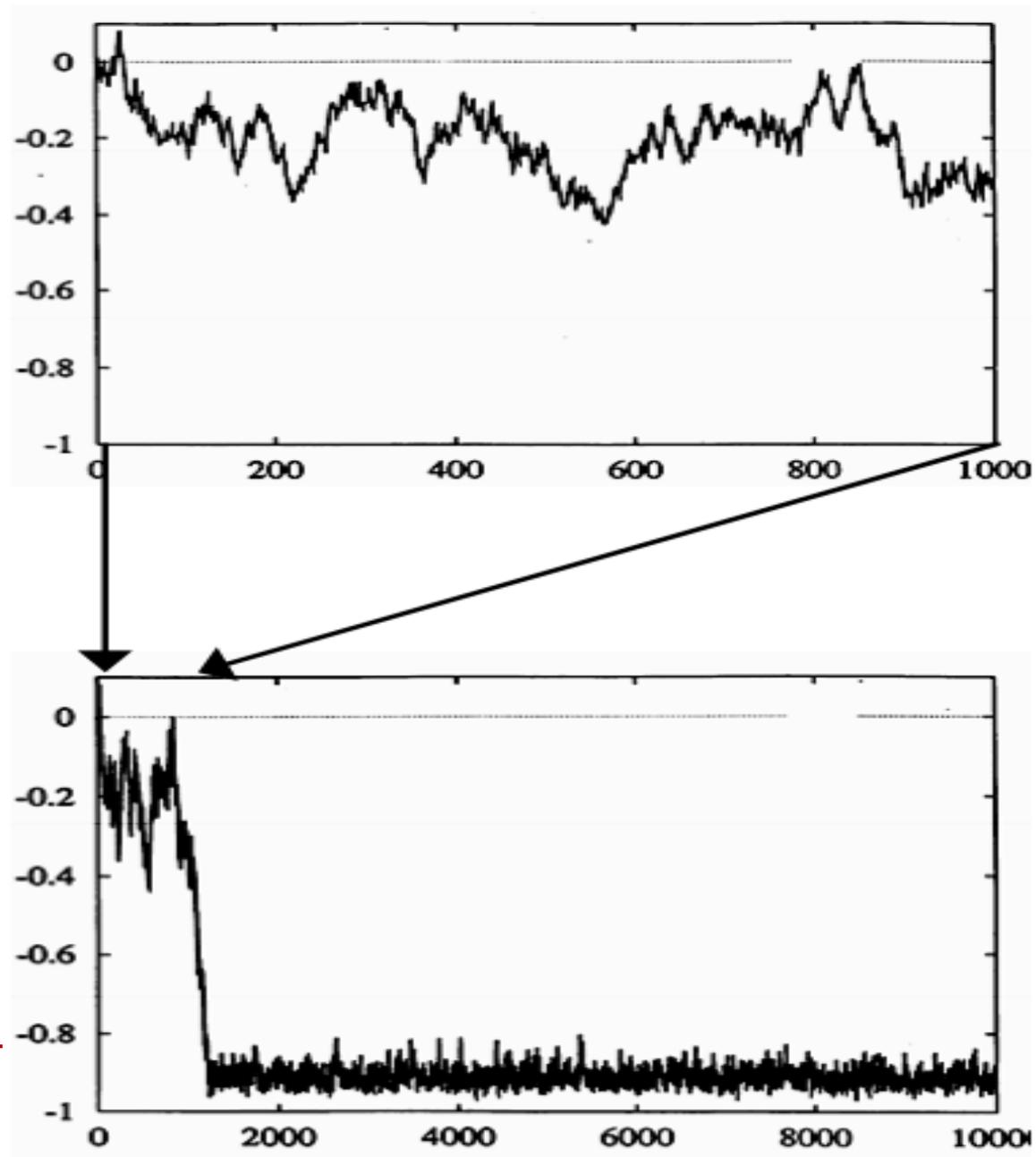
Modelo de Ising usando Metropolis

Seção do Metropolis:

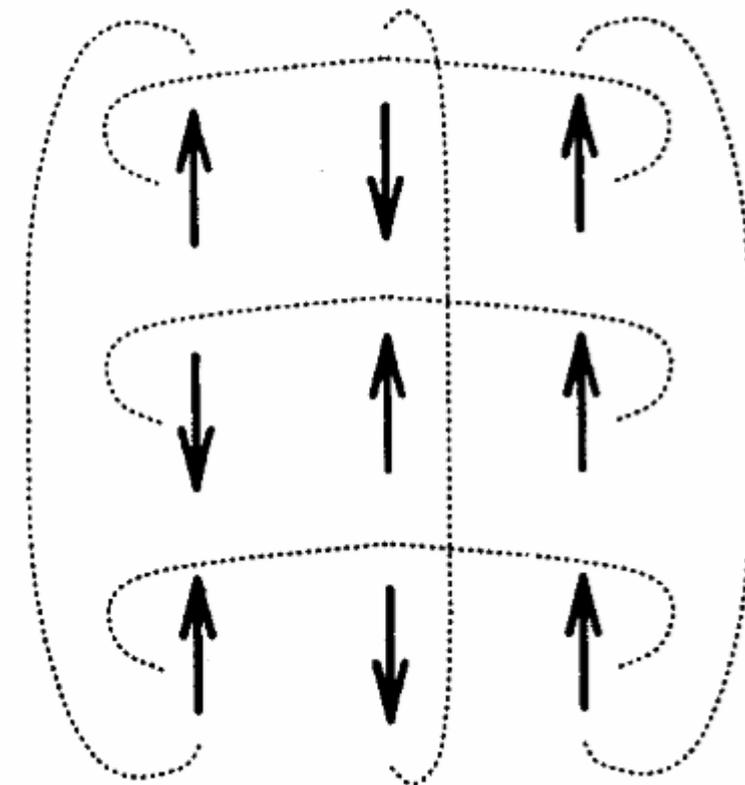
- 3a. Realiza uma tentativa de mudança, invertendo um spin escolhido aleatoriamente $\uparrow \rightarrow \downarrow$
 - 3b. Determina a diferença de energia ΔE
 - 3c. Se $\Delta E \leq 0$ aceita a nova configuração
 - 3d. Se $\Delta E > 0$, gera um número aleatório r entre 0 e 1 e compara com a probabilidade:
 $\text{Exp}(-\Delta E/k_B T) \geq r$ (aceita),
se não rejeita e mantém a configuração
-

Modelo de Ising

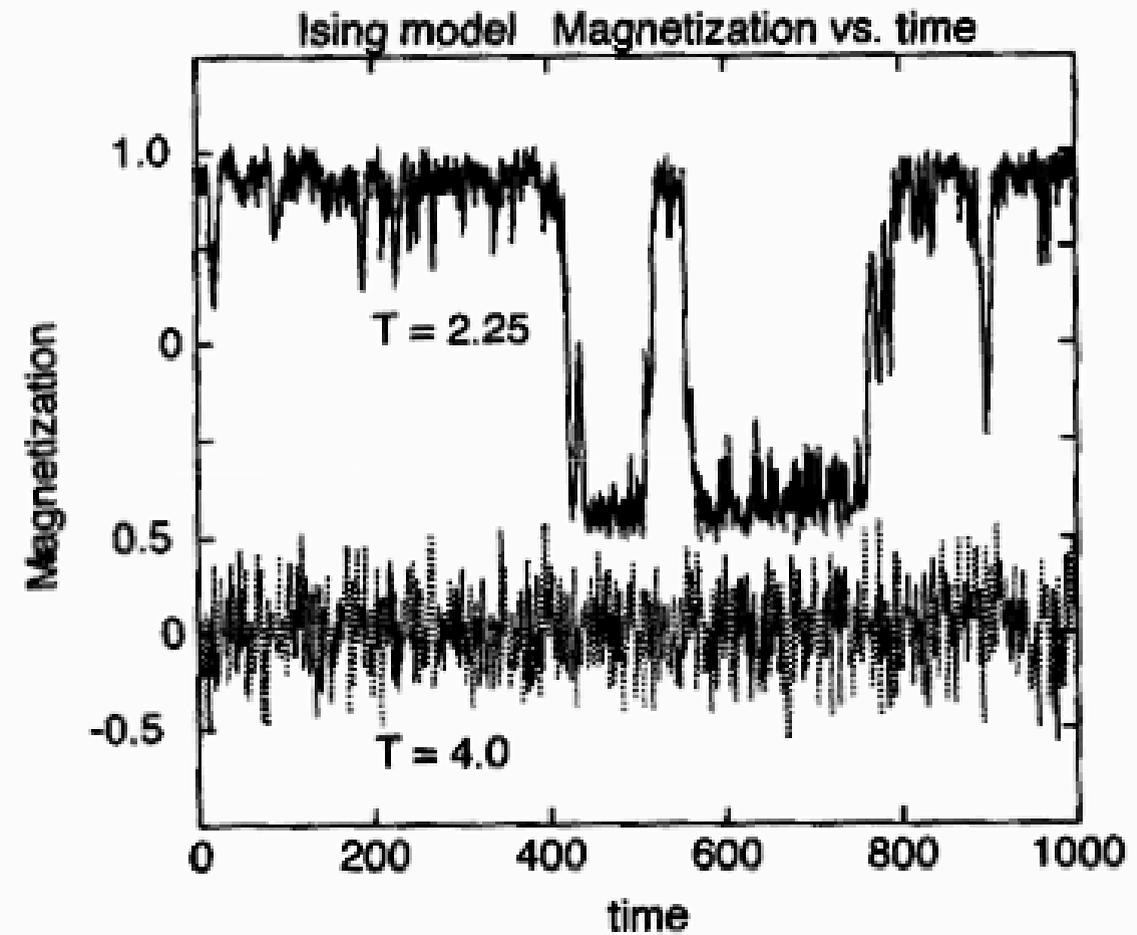
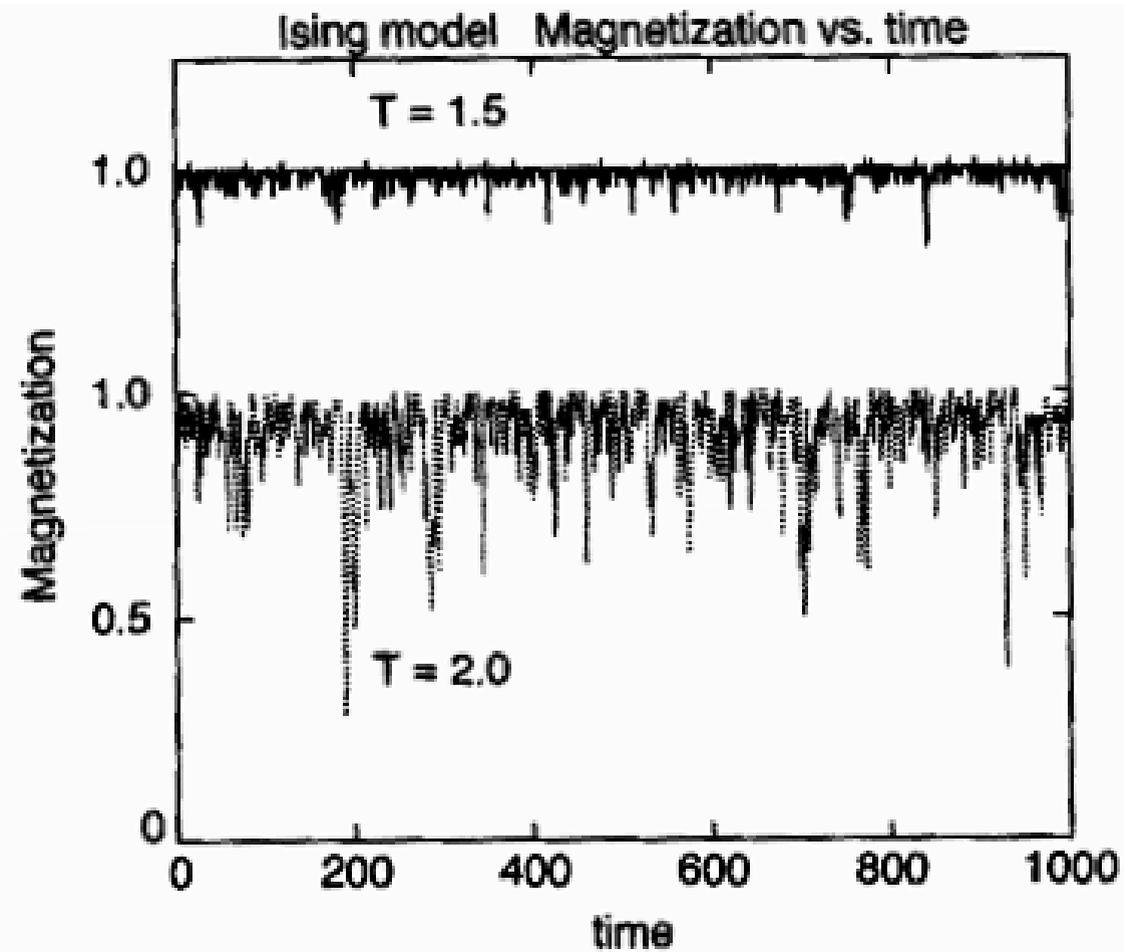
Equilibração: Verificar se o sistema atingiu a condição de equilíbrio



Condições Periódicas de Contorno

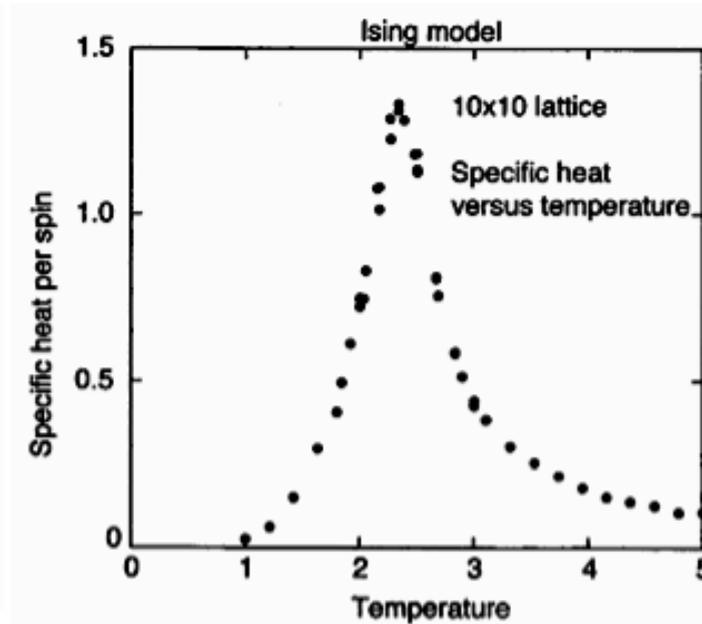
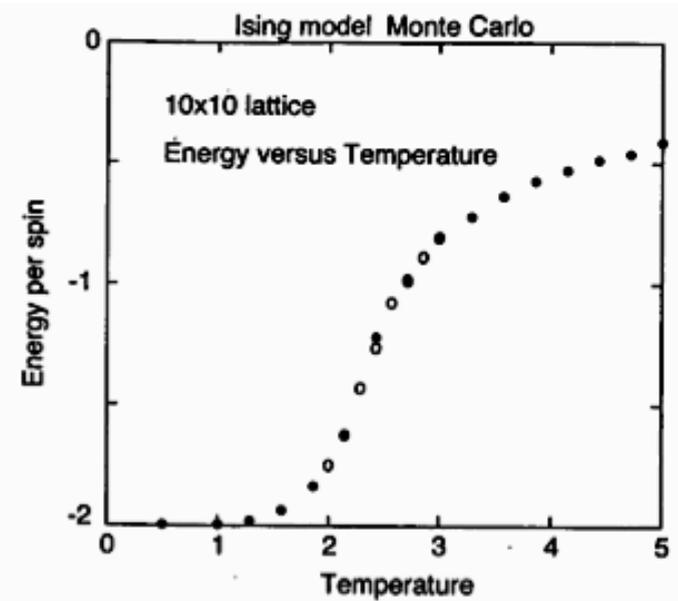
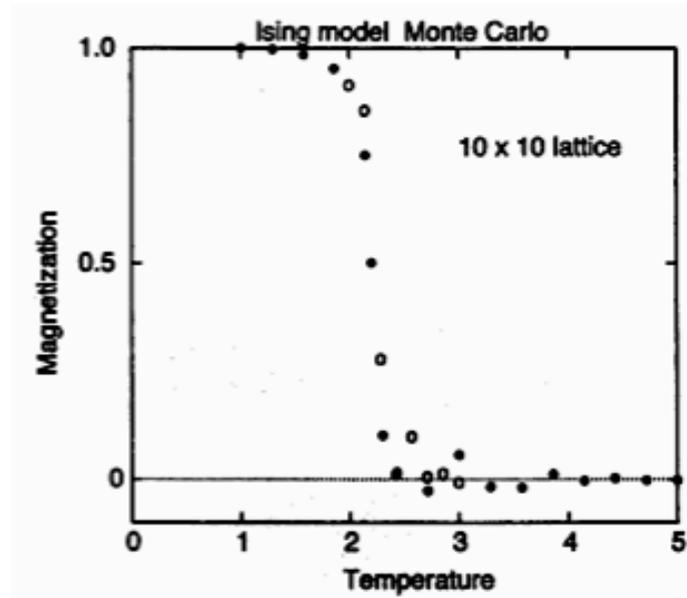
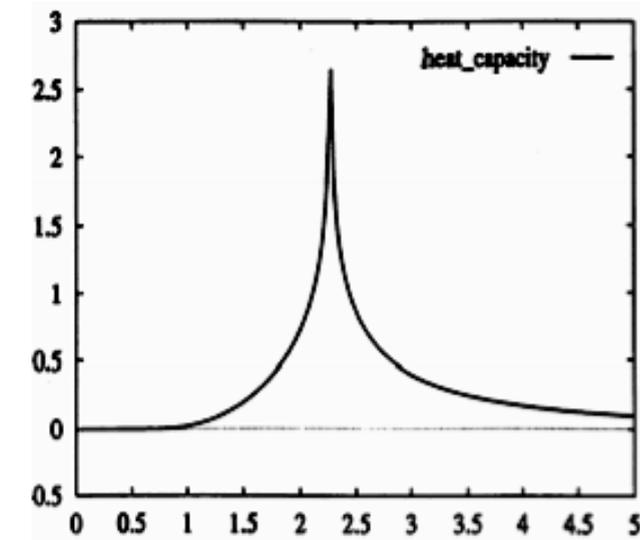
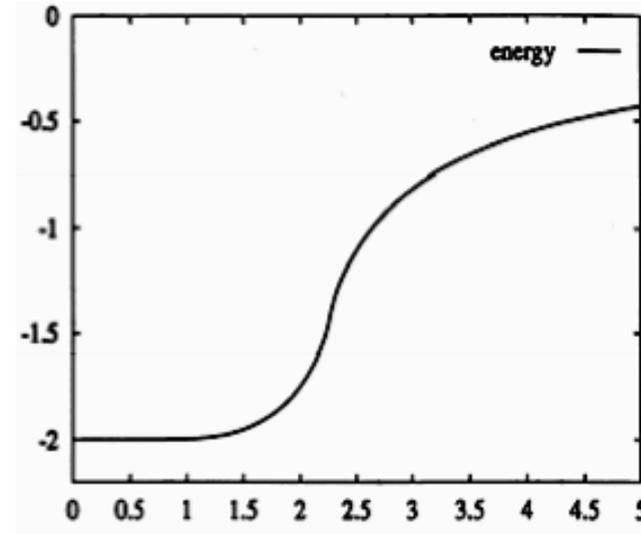
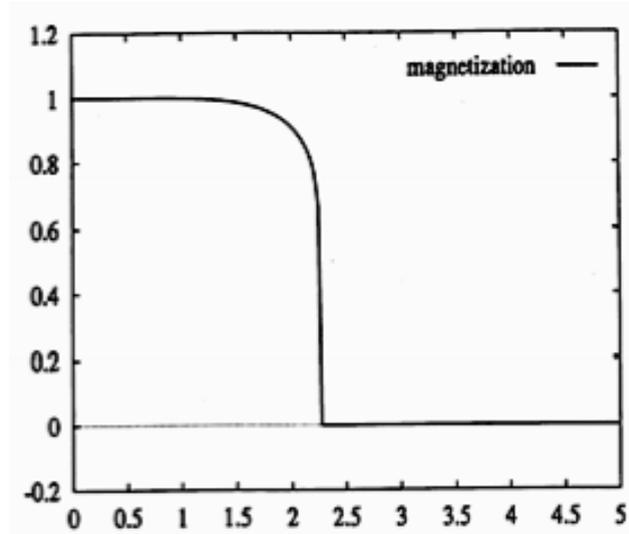


Modelo de Ising: simulações



Temperatura em unidades de J/k_B

Exato vs simulação

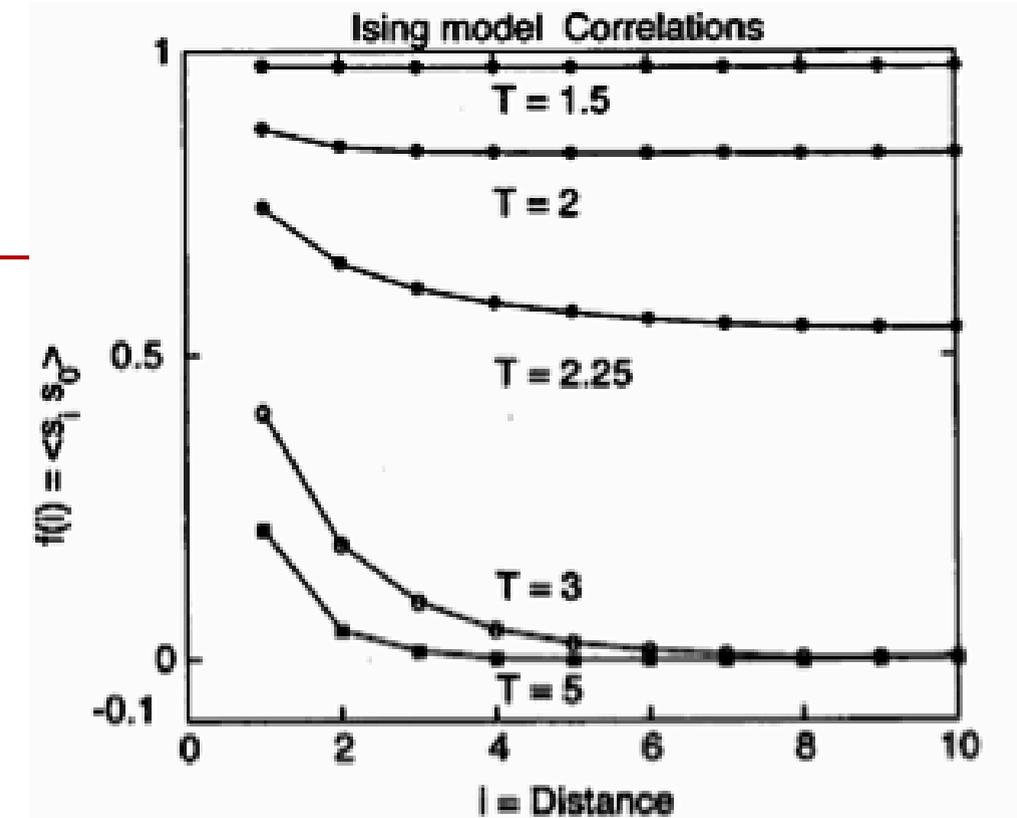


Correlações de spin

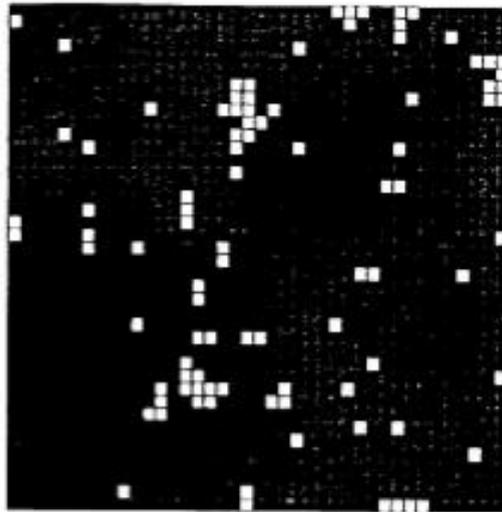
Função de correlação espacial

$f(i) = \langle s_i s_0 \rangle$, onde s_i é o spin localizado no site da rede i , distante de s_0 .

A temperatura T tem unidades de J/k_B



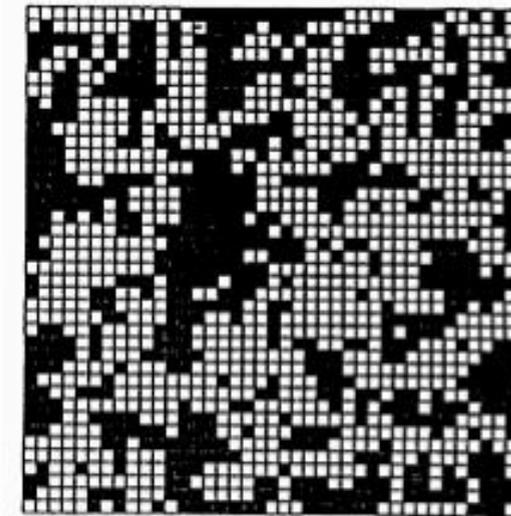
T = 2.0



T = 2.4

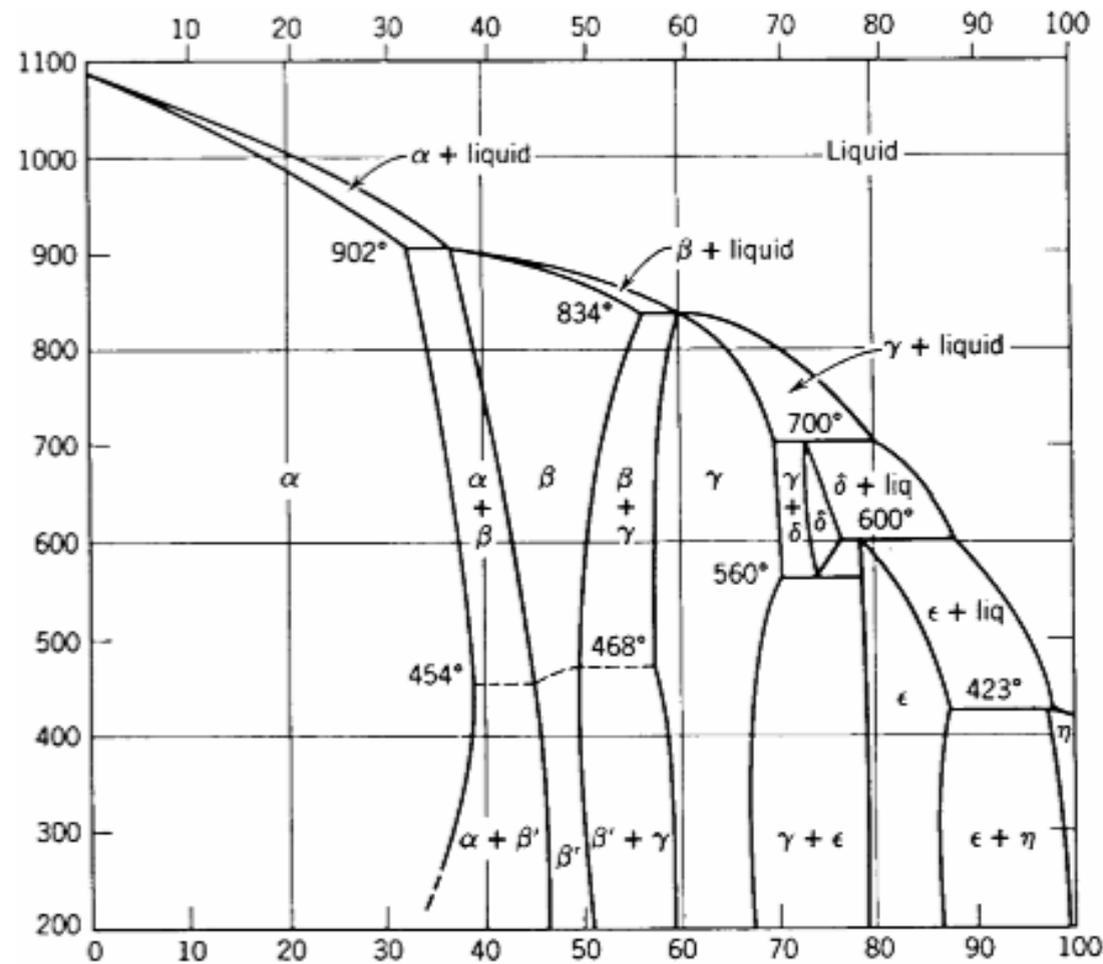


T = 3.0

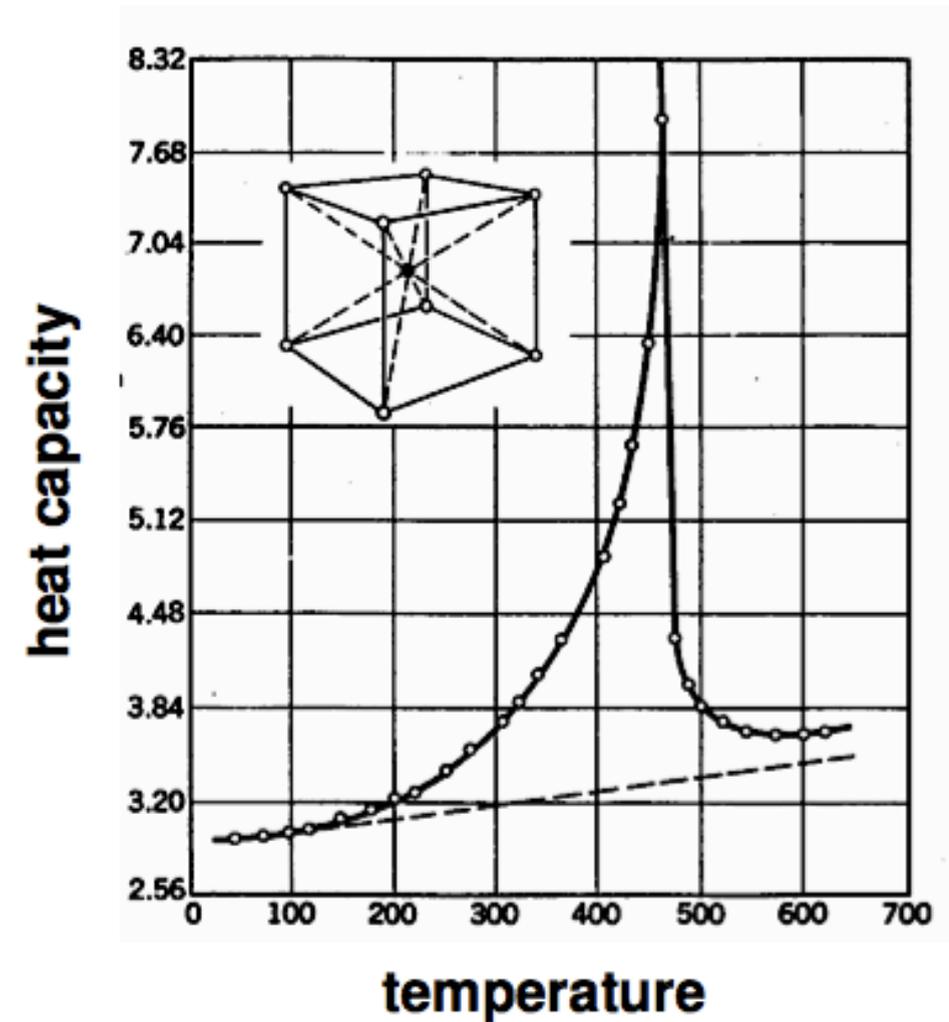


Ligas binárias (sistema Cu-Zn)

Equilibrium phase diagram



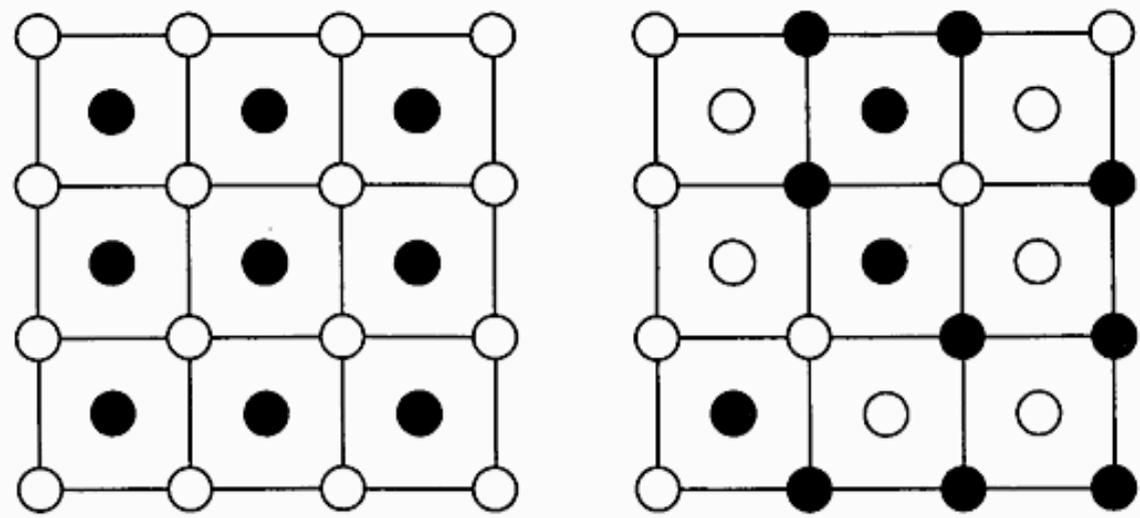
CuZn (β -brass)



Ligas binárias (sistema Cu-Zn)

Liga AB com estrutura BCC

Caso: Cu-Zn (β -estanho)



N átomos A e N átomos B

Rede BCC = combinação de 2
redes cúbicas (a e b)

Parâmetro de ordem de longo *alcance* P

Número de átomos A na sub-rede a

$$= 1/2 (1+P)N$$

$P = \pm 1$ - ordem perfeita

$P = 0$ (sem ordem)

Parâmetro de ordem de curto *alcance* P

Q = número de 1os vizinhos da ligação AB

$$r = 1/4 (q-4)$$

$r = 1$ completamente ordenado

$r = 0$ completamente desordenado

Liga Binária

A energia: $E = N_{AA}E_{AA} + N_{BB}E_{BB} + N_{AB}E_{AB}$

Onde N_{ij} é o número de 1os vizinhos da ligação ij e E_{ij} é a energia de uma ligação ij

Aproximação de campo médio:

Sem correlações:

$$N_{AA} = 8 \left[\frac{1}{2}(1+P)N \right] \left[\frac{1}{2}(1-P) \right] = 2(1-P^2)N$$

$$N_{BB} = 8 \left[\frac{1}{2}(1+P)N \right] \left[\frac{1}{2}(1-P) \right] = 2(1-P^2)N$$

$$N_{AB} = 8N \left[\frac{1}{2}(1+P) \right]^2 + 8N \left[\frac{1}{2}(1-P) \right]^2 = 4(1+P^2)N$$

$$E_{MF} = E_0 - 2NP^2 \Delta E$$

$$E_0 = 2N(E_{AA} + E_{BB} + 2E_{AB})$$

$$\Delta E = E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB}$$

Liga Binária

Número de configurações

$$W = \left[\frac{N!}{[\frac{1}{2}(1+P)N]! [\frac{1}{2}(1-P)N]!} \right]^2$$



Liga Binária

Número de configurações

$$W = \left[\frac{N!}{[\frac{1}{2}(1+P)N]! [\frac{1}{2}(1-P)N]!} \right]^2$$

Entropia

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W \\ &= 2Nk_B \ln 2 - Nk_B [(1+P) \ln(1+P) + (1-P) \ln(1-P)] \end{aligned}$$

— — — — —

Liga Binária

Número de configurações

$$W = \left[\frac{N!}{[\frac{1}{2}(1+P)N]! [\frac{1}{2}(1-P)N]!} \right]^2$$

Entropia

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W \\ &= 2Nk_B \ln 2 - Nk_B [(1+P) \ln(1+P) + (1-P) \ln(1-P)] \end{aligned}$$

Energia livre

$$\begin{aligned} F &= U - TS \\ &= E_0 - 2NP^2 \Delta E \\ &\quad - 2Nk_B T \ln 2 + Nk_B T [(1+P) \ln(1+P) + (1-P) \ln(1-P)] \end{aligned}$$

Liga Binária

Número de configurações

$$W = \left[\frac{N!}{[\frac{1}{2}(1+P)N]! [\frac{1}{2}(1-P)N]!} \right]^2$$

Entropia

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W \\ &= 2Nk_B \ln 2 - Nk_B [(1+P) \ln(1+P) + (1-P) \ln(1-P)] \end{aligned}$$

Energia livre

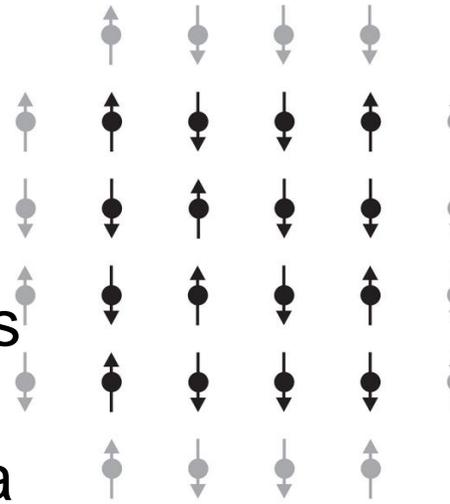
$$\begin{aligned} F &= U - TS \\ &= E_0 - 2NP^2 \Delta E \\ &\quad - 2Nk_B T \ln 2 + Nk_B T [(1+P) \ln(1+P) + (1-P) \ln(1-P)] \end{aligned}$$

A estrutura de equilíbrio é obtida a partir da otimização do mínimo da energia livre em relação ao parâmetro de ordem P . A Temperatura crítica da transição de fase é

$$T_c = 2\Delta E/k_B$$

O modelo de Ising

- Uma importante aplicação do Metropolis Monte Carlo é na mecânica estatística em modelos na rede, como o de Ising
- Considere uma rede 2D como a ao lado (os *spins* cinzas representam as condições periódicas de contorno)
- Se os spins interagem com a Hamiltoniana



$$\mathcal{H} = -J \sum_{(ij)} \sigma_i \sigma_j$$

- Podemos usar o algoritmo de Metropolis para estudar as propriedades do sistema alterando *spins* aleatoriamente, computando a energia e aplicando o critério de aceitação

$$u = \frac{\langle E \rangle}{L^2} = \frac{1}{L^2 N_{\text{MCS}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{MCS}}} E_i,$$

$$c = \frac{1}{L^2 T^2} [\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2],$$

$$m = \frac{\langle M \rangle}{L^2} = \frac{1}{L^2 N_{\text{MCS}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{MCS}}} |M_i|$$

$$\chi = \frac{1}{L^2 T} [\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2].$$

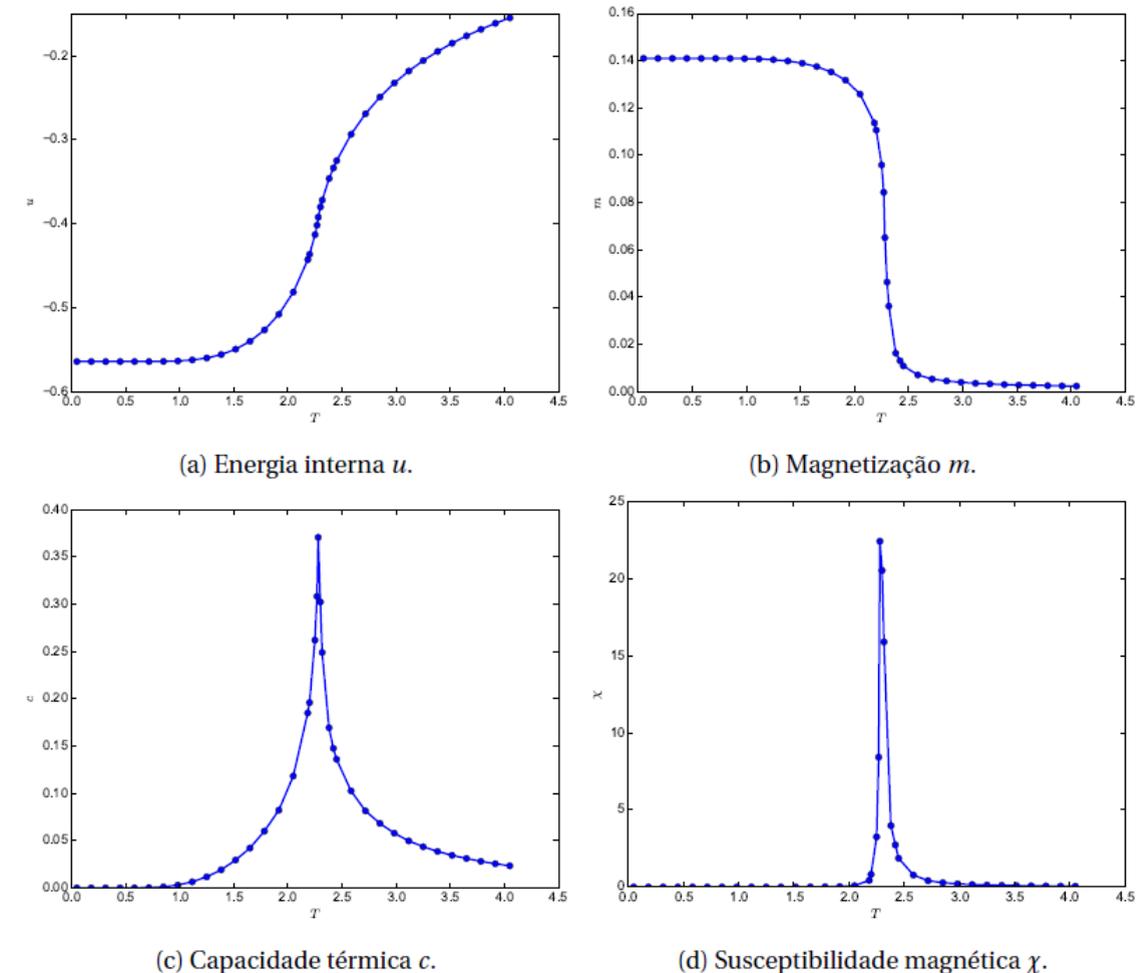
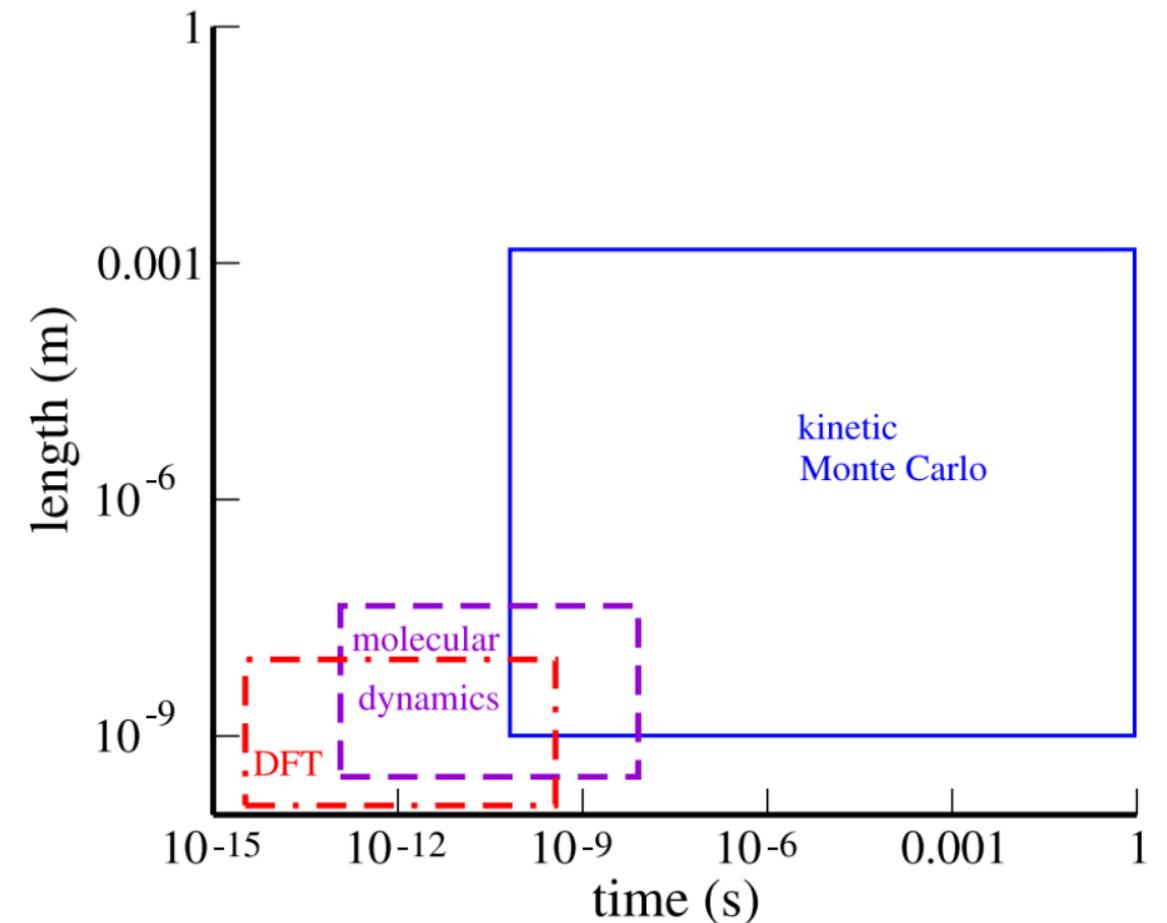


Figura 4: Propriedades do modelo de Ising em duas dimensões obtidos com o método de MC para uma rede de lado $L = 100$. As linhas ligam os pontos somente para guiar os olhos.

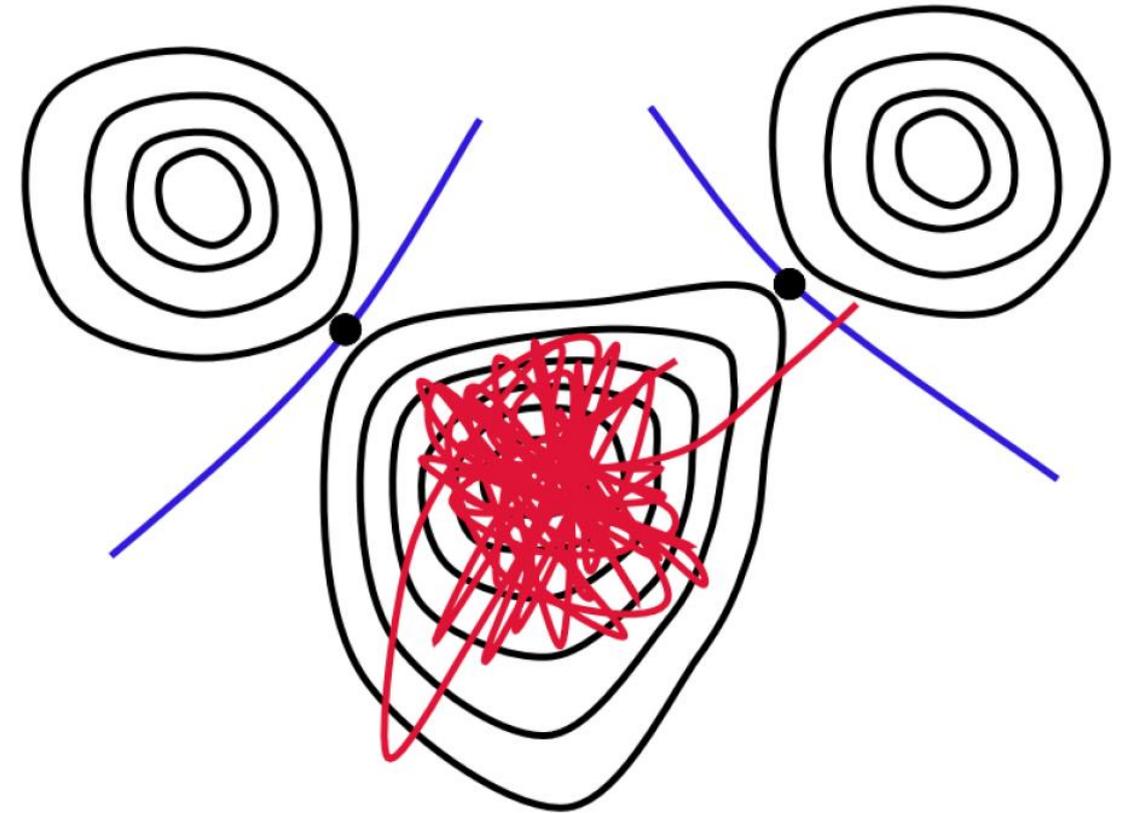
Kinetic Monte Carlo

- Um método de Monte Carlo que pode trazer informações temporais é o Kinetic Monte Carlo
- O limite máximo de tempo de simulação de uma dinâmica molecular é de no máximo micro segundos
- Contudo, diversos eventos na natureza são mais raros, e ocorrem com uma frequência que mesmo uma dinâmica de micro segundos não consegue observar, ao menos não com uma estatística razoável



Kinetic Monte Carlo

- Imagine uma superfície de energia potencial como a ao lado
- Se as barreiras de energia (linha azul) entre uma “bacia” e outra são altas, a probabilidade de uma dinâmica escapar é muito pequena
- O que o Kinetic Monte Carlo faz é a evolução temporal do sistema, assumindo que as **taxa de transição** k_{ij} entre essas bacias são conhecidas
- Portanto é necessário conhecer todos os possíveis processos e suas taxas



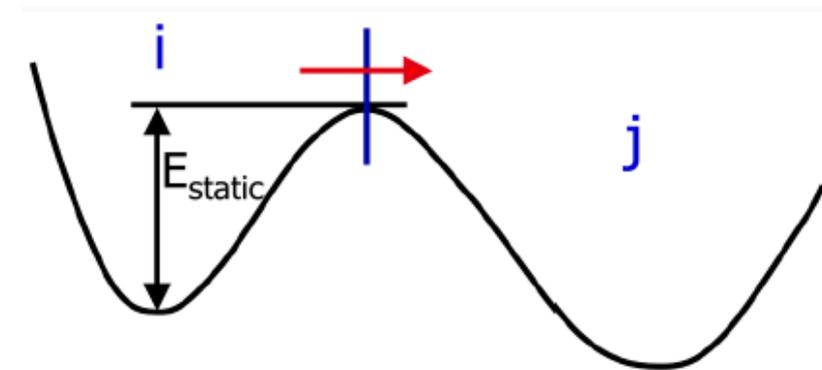
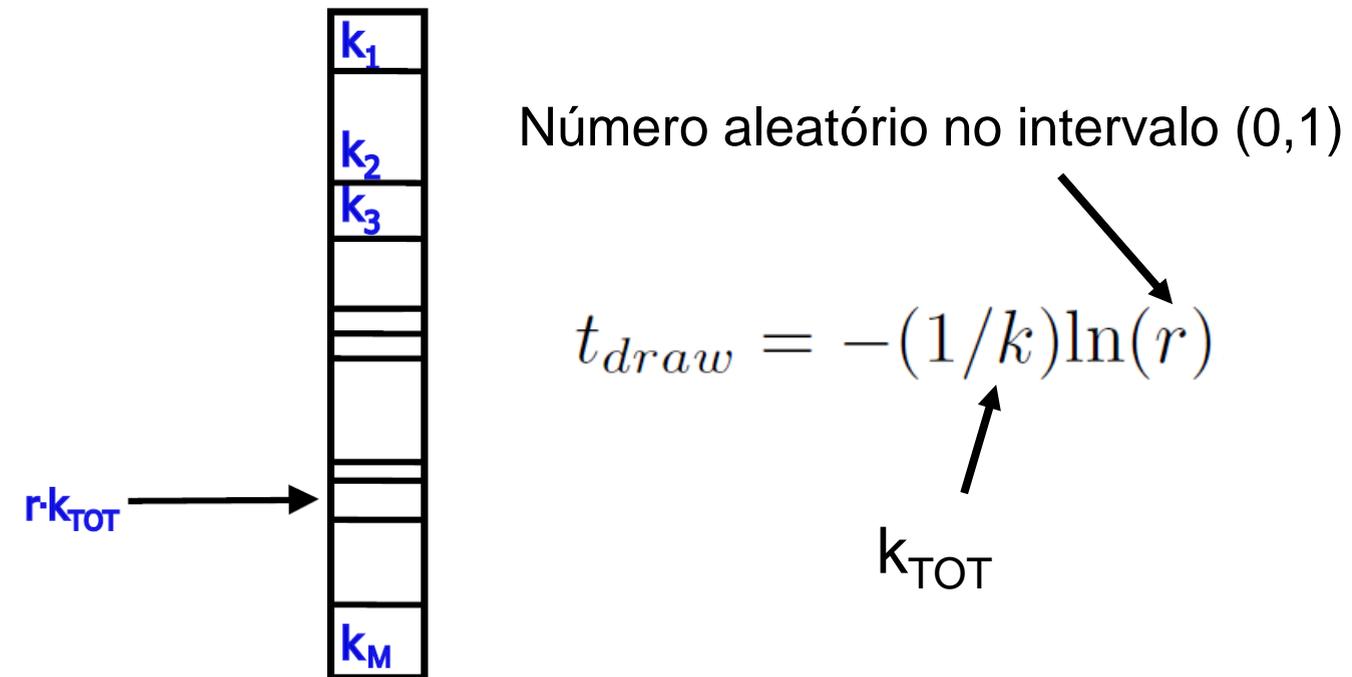
$$p(t) = k_{\text{tot}} \exp[-k_{\text{tot}} t]$$

$$p_{ij}(t) = k_{ij} \exp[-k_{ij} t]$$

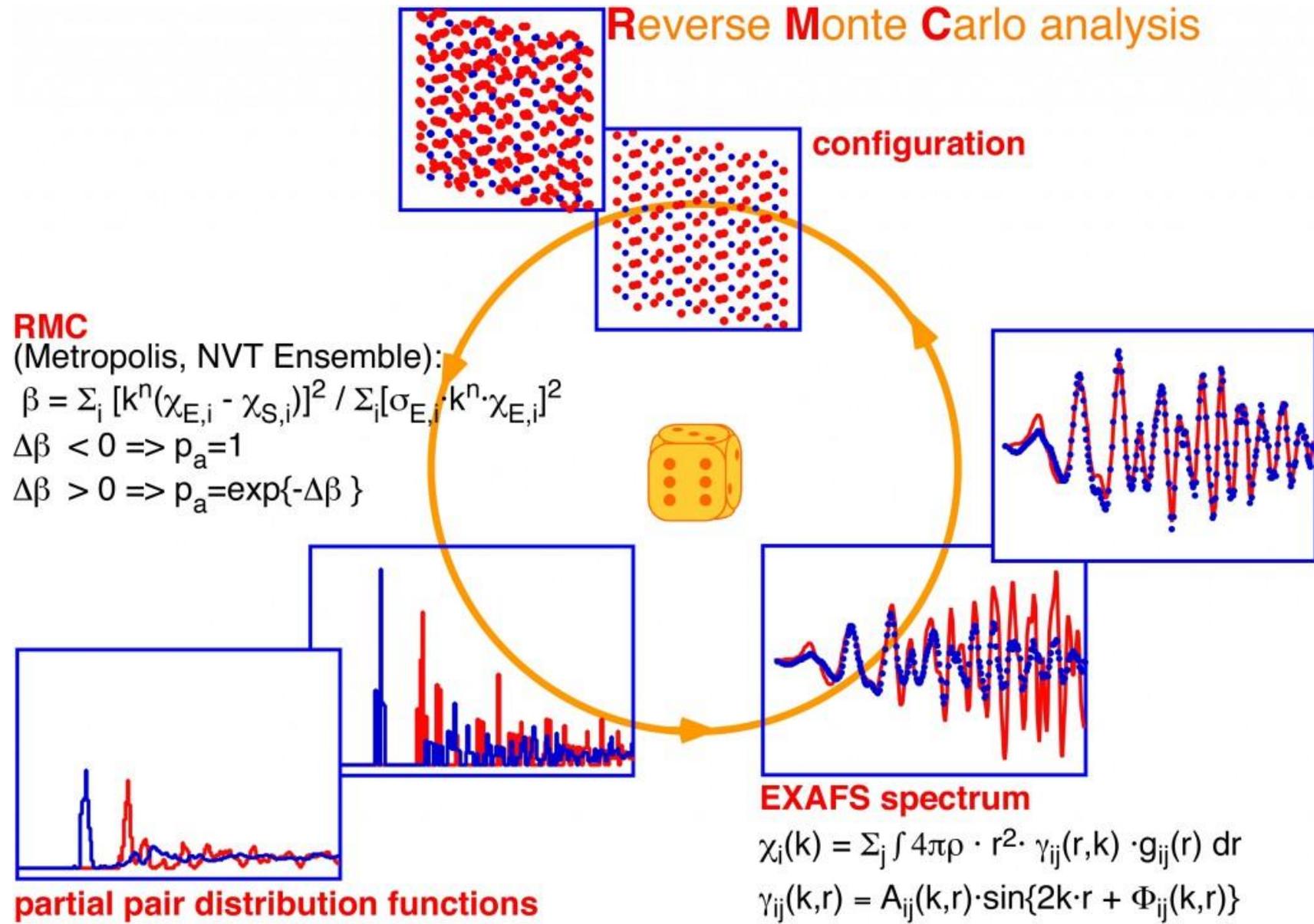
Kinetic Monte Carlo

- Assumindo que **taxa de transição** k_{ij} entre essas bacias são conhecidas evoluímos os sistema no tempo
 - Selecionando um dos caminhos para escapar e movendo para um novo estado
 - Avançando o tempo
- Podemos determinar as taxas de transição baseados em barreiras conhecidas

$$k^{\text{HTST}} = D_0 \exp[-E_{\text{static}}/k_B T]$$



Monte Carlo reverso



$$\chi^2 = \sum (y_{\text{obs}} - y_{\text{calc}})^2 / \sigma^2$$