

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física Gleb Wataghin

Desenvolvimento de Métodos para a Simulação Multiescala de Materiais

Giovani Manzeppi Faccin

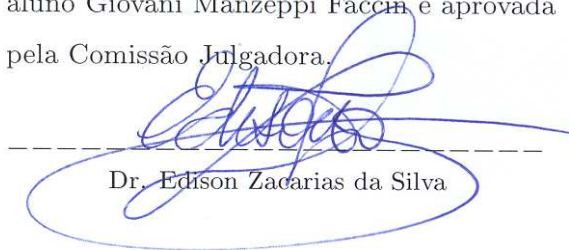
Banca Examinadora:

Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva (orientador) - IFGW / UNICAMP

Prof. Dr. Silvio Antônio Sachetto Vitiello - IFGW / UNICAMP

Prof. Dr. Rogério Custódio - IQ / UNICAMP

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno Giovani Manzeppi Faccin e aprovada pela Comissão Julgadora.



Dr. Edison Zacarias da Silva

Dissertação apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Física.

Campinas, 31 de Agosto de 2007

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

F118d	Faccin, Giovani Manzeppi Desenvolvimento de métodos para a simulação multiescala de materiais / Giovani Manzeppi Faccin. -- Campinas, SP : [s.n.], 2007. Orientador: Edison Zacarias da Silva. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin". 1. Métodos de simulação. 2. Multiescala. 3. Nanociência. 4. Dinâmica molecular. 5. Método dos elementos finitos. I. Silva, Edison Zacarias. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título. (vsv/ifgw)
-------	--

- **Título em inglês:** Development of methods for the multiscale simulation of materials
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Simulation methods
 - 2. Multiscale
 - 3. Nanoscience
 - 4. Molecular dynamics
 - 5. Finite element method
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Edison Zacarias da Silva
 - Prof. Silvio Antonio Sachetto Vitiello
 - Prof. Rogério Custodio
- **Data da defesa:** 31.08.2007
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **GIOVANI MANZEPPI FACCIN – RA 008789** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 31 / 08 / 2007.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva (Orientador do Candidato) –
DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Rogério Custódio – IQ/UNICAMP

Prof. Dr. Silvio Antonio Sachetto Vitiello – DFMC/IFGW/UNICAMP

Agradecimentos - Acknowledgements

Várias pessoas auxiliaram, de maneira direta ou indireta, à realização deste trabalho. Sempre correndo o risco de esquecer alguém muito importante, gostaria de utilizar este espaço para agradecer, em especial:

Aos meus pais e familiares, pelo amor e apoio incondicionais.

Ao professor **Edison Zacarias da Silva**, pela orientação prestada ao longo de cerca de seis anos e quatro projetos, pela paciência, a liberdade de trabalho oferecida e a ousadia de buscar a inovação, assumindo os riscos inerentes ao processo.

Aos professores **José Montanha Neto**, **Alex Antonelli**, **Silvio Vitiello**, **Rogério Custódio** e **Maurice de Koning** pelas cartas de recomendação e aconselhamentos.

Ao professor **Paulo Hiroshi Sakanaka**, pelo apoio dado ao aprendizado do método dos elementos finitos e outros métodos numéricos.

Julien Pommier and **Yves Renard** have not only provided the getfem++ library, but also promptly answered all my questions regarding it. This support is greatly appreciated.

Aos vários amigos que ajudaram de diferentes formas; seria muito difícil listar tudo e todos apenas neste espaço. Em particular, o **Hugo Meneguele** e o **Bruno Yabu-uti** cursaram comigo toda a graduação e também a pós-graduação, compartilhando momentos de alegria e também de estresse, sempre mantendo o bom humor e nos períodos críticos transformando o pânico em piada. A **Andréia Hisi** leu uma versão preliminar da dissertação e fez diversas correções na digitação e gramática. O **Maikel Finck** tirou um monitor da cartola e me emprestou quando o meu queimou nas vésperas de um prazo muito importante. A **turma da República Caranguejo** proveu um ótimo ambiente, permitindo-me trabalhar em casa. O **Edgard Amorim** e a **Renata Guimarães** me apoiaram fortemente em certos momentos mais árduos que surgiram nestes dois anos. Essa lista poderia continuar por muitos parágrafos, mas vou parar por aqui. **A todos que colaboraram, direta ou indiretamente, deixo o meu MUITO OBRIGADO!**

Finalmente, agradeço à **Fapesp** pelo apoio financeiro (processo 05/52769-0), e ao **CENAPAD-SP** e o **IFGW**, pelos recursos computacionais.

Resumo

A presente dissertação tem como proposta iniciar o desenvolvimento de um sistema de softwares para a simulação multiescala de materiais, com foco na nanociência. Para esta finalidade um sistema de dinâmica molecular foi construído partindo-se do zero. A partir deste sistema, diversas aplicações foram feitas em problemas envolvendo o estudo de propriedades térmicas e estruturais de pequenos aglomerados metálicos, assim como a evolução de fraturas dinâmicas. Uma vez validado o sistema através destes cálculos, alguns componentes necessários ao acoplamento dinâmico entre a escala de estrutura atômica, modelada através da dinâmica molecular, e a escala de meios contínuos, modelada através do método dos elementos finitos, foram desenvolvidos. A partir destes componentes, algumas simulações ilustrativas do funcionamento do acoplamento entre escalas foram então realizadas.

Abstract

The present work's objective is the development of a software system for the multiscale simulation of materials focused on nanoscience applications. To achieve this goal, a molecular dynamics system was built from scratch. Using this system, the structural and thermal properties of small metallic clusters and also the problem of dynamic fracture were studied. Once the system was validated with these problems, some components necessary to the coupling between the atomic scale, modelled through molecular dynamics, and the *continuum* scale, modelled through the finite element method, were developed. Using these components, simulations that illustrate the coupling between scales were then performed.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	A ciência dos materiais computacional em diferentes escalas de tamanho	1
1.2	Acoplando escalas	6
1.2.1	Acoplamento estático de escalas	6
1.2.2	Acoplamento dinâmico de escalas	8
1.3	Objetivo do trabalho	11
2	Modelagem na escala atômica	13
2.1	Introdução à dinâmica molecular	13
2.2	Modelando a interação entre os átomos	14
2.3	Resolvendo as equações de movimento	16
2.3.1	Ensemble microcanônico	16
2.3.2	Ensemble canônico	19
2.3.3	Outros ensembles	26
2.4	Condições de contorno	26
2.4.1	Congelando átomos na fronteira	26
2.4.2	Condições periódicas de contorno	28
2.4.3	Condições de contorno dissipativas	29
2.5	Pós-Processamento	31
3	Modelagem na escala de <i>continuum</i>	34
3.1	Conceitos fundamentais em elasticidade	34
3.2	Descrevendo o <i>continuum</i>	38
3.2.1	Equações de equilíbrio cinético	38

3.2.2	Equações de equilíbrio estático	42
3.2.3	Equações constitutivas do material	43
3.3	A função de tensão de Airy	45
3.4	Análise com elementos finitos	52
4	Modelagem multiescala	57
4.1	O método de Ponte entre Escalas	57
4.2	Separando escalas	59
4.3	A Lagrangiana multiescala	62
4.4	Removendo graus de liberdade indesejados	64
4.4.1	Linearizando as equações de movimento da escala fina	65
4.4.2	Eliminação de graus de liberdade indesejados na escala fina	66
4.5	Interpolação dos resultados da dinâmica molecular para o <i>continuum</i>	69
4.6	Cálculo das forças onde não se faz dinâmica molecular	70
4.6.1	Regra de Cauchy-Born	71
4.6.2	Método de aglomerados de átomos virtuais	73
4.7	Cálculo da força de impedância	74
4.8	Comentários	75
5	Simulações	77
5.1	Objetivos	77
5.2	Cálculos com dinâmica molecular	78
5.2.1	Estudo de estruturas pequenas: aglomerados de ouro e cobre	78
5.2.1.1	Um primeiro exemplo: Au_{14}	78
5.2.1.2	Recozimento simulado	79
5.2.1.3	Estruturas mais estáveis para o ouro e o cobre	83
5.2.1.4	Derretimento de pequenos aglomerados	88
5.2.1.5	Derretimento em uma etapa: Au_{13}	94
5.2.1.6	Derretimento em duas etapas: Cu_{14}	96
5.2.2	Estudo de estruturas grandes: fraturas	99
5.2.2.1	Fraturas baseadas em uma vacância grande	102
5.2.2.2	Fraturas baseadas em uma vacância pequena	105

5.2.2.3	Fraturas baseadas em um furo na placa	109
5.2.2.4	Comentários	111
5.3	Cálculos com componentes do sistema multiescala	111
5.3.1	Interpolação dos resultados da dinâmica molecular para o <i>continuum</i>	111
5.3.2	Dinâmica da malha de elementos finitos através de aglomera- dos virtuais de átomos	114
5.4	Comentários	116
6	Perspectivas Futuras	117
	Referências Bibliográficas	119
	Apêndices	129
A	Aspectos do desenvolvimento de softwares para cálculos multiescala	129
A.1	Discussão da proposta original	129
A.2	Estrutura do software	130
A.2.1	Bibliotecas base	131
A.2.1.1	Containers	131
A.2.1.2	Algoritmos	132
A.2.2	Núcleos de Cálculo	134
A.2.3	Motores	135
A.2.4	Auxiliares	135
B	Removendo graus de liberdade indesejados na escala fina	138

Esta página foi deixada em branco propositalmente.

Capítulo 1

Introdução

1.1 A ciência dos materiais computacional em diferentes escalas de tamanho

Um dos ganhadores do prêmio nobel de química de 1998 foi W. Kohn, pelo desenvolvimento da teoria do funcional da densidade [1]. Em sua *Nobel Lecture* [2] este nos conta que existe uma tradição oral a qual afirma que, logo após a criação e validação da equação de Schrödinger para sistemas pequenos, tais como H_2 e He , P. M. Dirac declarou que a química havia chegado ao fim - seu conteúdo estaria totalmente contido na equação de Schrödinger, e a partir dela todos os fenômenos químicos poderiam ser explicados. Logo em seguida, este teria adicionado: “pena que para a maioria dos casos esta equação é muito complexa para ser solucionada”.

Uma contribuição muito importante feita pela teoria do funcional de densidade foi o fato de que esta gerou um formalismo que permite o estudo de sistemas mais complexos do que moléculas simples, tais como H_2 e He , do que seria possível sonhar em se fazer utilizando-se os métodos considerados padrão para este tipo de cálculo até então. Implementada na forma de cálculos numéricos, esta teoria é hoje utilizada para um vasto conjunto de aplicações. Embora este formalismo tenha reduzido o custo computacional de cálculos de estrutura eletrônica (por exemplo, cálculos *ab-initio*) em diversas ordens de grandeza, ele ainda assim é computacionalmente muito custoso. Na data em que esta dissertação foi elaborada, dificilmente se encontram

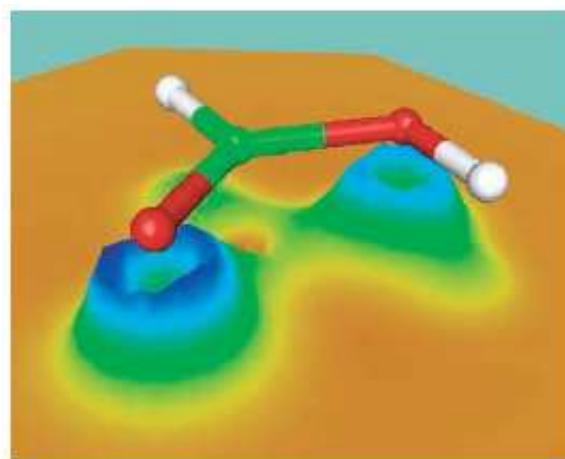


Figura 1.1: Exemplo de um cálculo de estrutura eletrônica. Na figura o potencial eletrostático é projetado no plano da molécula, para melhor visualização. Os autores deste trabalho [3] utilizaram a teoria do funcional da densidade para projetar drogas anticâncer.

estudos com a teoria do funcional da densidade nos quais os sistemas estudados possuem mais do que algumas centenas de átomos. Na maioria das vezes, possuem bem menos do que isso.

Neste trabalho será denominada de *escala de estrutura eletrônica* a escala de tamanho na qual ocorrem fenômenos cujo estudo pode ser feito utilizando-se métodos *ab-initio* com um custo computacional compatível com a capacidade de processamento dos computadores atualmente existentes. Um exemplo deste tipo de cálculo aparece na figura 1.1. Neste exemplo [3], seus autores utilizaram a teoria do funcional da densidade para projetar moléculas cujas propriedades químicas sejam interessantes para o desenvolvimento de drogas contra o câncer.

Em 1967, L. Verlet publicou um artigo [4] no qual realizava “Experimentos Computacionais” com fluidos clássicos modelados utilizando o potencial de Lennard-Jones [5]. Neste artigo, além de apresentar seu famoso algoritmo de integração aproximada para as equações de movimento dos átomos, Verlet verificou que, embora muito simples, o potencial de Lennard-Jones podia ser utilizado para o cálculo de propriedades termodinâmicas do argônio líquido. Ao comentar a concordância de seus resultados para o argônio com dados experimentais, Verlet diz: “... aparentemente as interações de muitos corpos, se realmente relevantes, se comportam de forma a terem uma interação efetiva que é independente deste estado em uma boa

aproximação ...”¹.

Cálculos tais como o que Verlet realizou nos anos 60 são feitos até hoje. Esta metodologia parte da premissa de que, para problemas nos quais flutuações oriundas de um cálculo de estrutura eletrônica sejam irrelevantes, ou ainda, se cancelem mutuamente, é possível construir potenciais efetivos clássicos que reproduzam o comportamento médio do sistema e permitam o cálculo de propriedades do mesmo que seriam muito caras, do ponto de vista computacional, para serem calculadas utilizando-se um método *ab-initio*. Em geral, estas propriedades são referentes ao comportamento estrutural e térmico de um cristal, fluido ou mais recentemente, material nanoestruturado composto por muitos átomos. Atualmente, simulações computacionalmente custosas realizadas com potenciais efetivos visam estudar estruturas com milhões de átomos. Uma das maiores simulações de dinâmica molecular clássica realizada recentemente, com um dos potenciais computacionalmente mais baratos no computador mais poderoso do mundo na época de sua realização, possui 1 bilhão de átomos [6]. Tudo isso equivale apenas a um pequeno cubo com cerca de $0.3 \mu m$ de lado. Neste trabalho, será denominada de ***escala de estrutura atômica*** a escala de tamanho na qual ocorrem fenômenos tipicamente muito caros, do ponto de vista computacional, para serem estudados através de métodos *ab-initio*; porém computacionalmente viáveis para o caso de potenciais efetivos. Simulações contendo milhares, ou ainda, milhões de átomos se enquadram nesta escala. Na figura 1.2, temos amostras [6, 7] de cálculos deste tipo, realizados visando estudar o comportamento de fraturas e deformações em materiais.

Métodos energéticos para a descrição da mecânica clássica de materiais e estruturas existem há vários séculos (uma breve perspectiva histórica, voltada para a origem do método dos elementos finitos pode ser conferida na referência [8]). Em particular, existe um subconjunto das teorias baseadas em métodos energéticos nas quais um *continuum* representativo de uma variável de estado é descrito através de equações diferenciais. Dada uma condição de contorno adequada, estas equações podem em princípio ser resolvidas, resultando no conhecimento dos valores da va-

¹Frase original: “It appears that the many-body forces, if they are at all important, behave so as to realize an effective interaction which is state independent to a good approximation”.

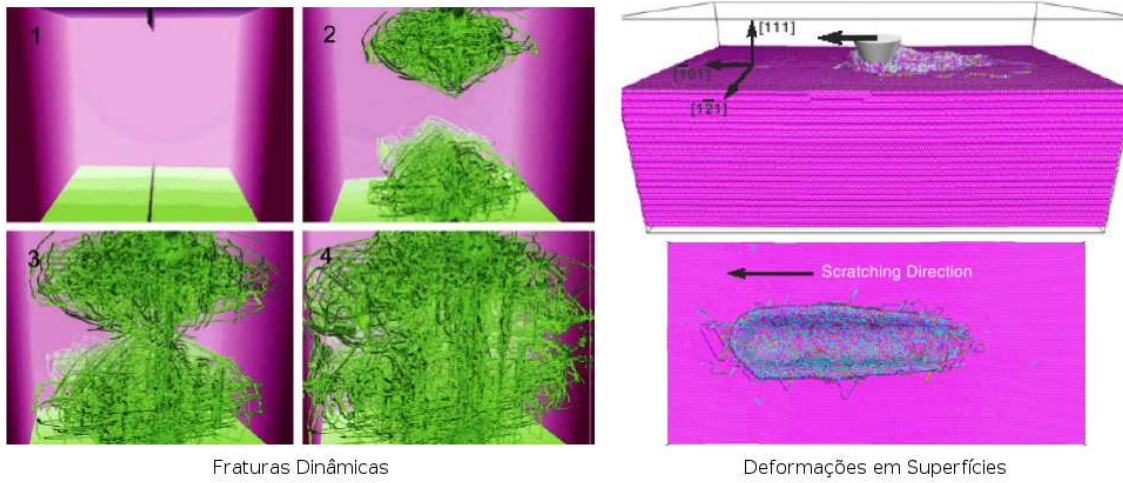


Figura 1.2: Exemplos de cálculos de dinâmica molecular realizados para estruturas de grande porte. O exemplo de fraturas dinâmicas [6] contém 1 bilhão de átomos e é uma das maiores simulações deste tipo já realizada. O exemplo de deformações em superfície [7] contém 6 milhões de átomos, e avalia efeitos de um arranhão (litografia) feito por uma ponta de microscópio de força atômica em um cristal.

riável de estado em qualquer ponto no *continuum*. Na prática, todavia, a solução não é simples na maioria das aplicações reais. Isso ocorre por que o espaço sobre o qual a variável de estado é definida em geral é de difícil descrição. Para lidar com este problema foram criados diversos métodos numéricos; alguns exemplos incluem o método das diferenças finitas [9], o método dos elementos finitos [10], o método dos elementos de contorno [11], e mais recentemente, métodos *meshfree* [12].

Métodos de *continuum* são majoritariamente utilizados em aplicações macroscópicas. Em particular, para o caso de modelagem de deformações é muito comum o emprego de teorias baseadas em princípios elásticos para descrever a dinâmica do sistema. Embora suficientes para o estudo de estruturas macroscópicas, quando se sai da macroescala e se vai para escalas de tamanho menores, estas teorias se tornam cada vez menos precisas para a descrição das deformações do material. Neste ponto, a estrutura atômica do material precisa ser levada em conta para descrever corretamente o sistema. Neste trabalho será denominada de **escala de continuum** a escala de tamanho na qual ocorrem fenômenos tipicamente muito caros, do ponto de vista computacional, para serem estudados através potenciais efetivos de dinâmica molecular; porém computacionalmente viáveis para estudos utilizando-se teorias de *continuum*. É o caso, por exemplo, de fenômenos que ocorrem na escala de *mícrons*,

ou ainda, em medidas maiores. Note que a teoria constitutiva que descreve o comportamento do *continuum* não precisa necessariamente ser uma teoria clássica, uma vez que o *continuum* representa simplesmente a região na qual deseja-se mapear os valores da variável de estado do problema. Existem trabalhos [13], por exemplo, onde o método dos elementos finitos é utilizado para resolver a equação de Schrödinger visando calcular a distribuição de carga em quantum dots na microescala. Neste caso, o que é realmente necessário para que seja viável o uso de teorias do *continuum* é que o fenômeno a ser estudado não necessite de uma descrição discreta, tal como ocorre na escala atômica, para ser compreendido.

Uma vez que tudo aquilo que não pode ser simulado com dinâmica molecular está sendo denominando de *continuum*, é natural que uma definição tão abrangente possa ser subdividida. Em particular, será denominada de **microescala** a região de contínuum que está próxima da fronteira limite da dinâmica molecular; é o caso de problemas que ocorrem na escala de tamanho do micrômetro. Já a **macroescala** corresponde à região de *continuum* que é muito distante da fronteira limite da dinâmica molecular; é o caso de problemas que ocorrem na escala do metro ou maiores. Em ambos os casos, métodos de análise numérica tais como o método dos elementos finitos podem ser utilizados para o estudo de problemas no *continuum*; todavia, as leis constitutivas aplicadas à microescala serão diferentes daquelas aplicadas à macroescala. Neste trabalho, o foco em termos de *continuum* será a microescala.

Um exemplo interessante de cálculo realizado com teorias de *continuum* para o caso da macroescala aparece na figura 1.3. Neste trabalho [14], a modelagem da turbulência no ar causada por um paraquedas é realizada através do método dos elementos finitos. Em seguida, o estudo é repetido para o caso de vários paraquedas próximos uns aos outros, visando estudar como a turbulência causada por cada um afeta os demais.

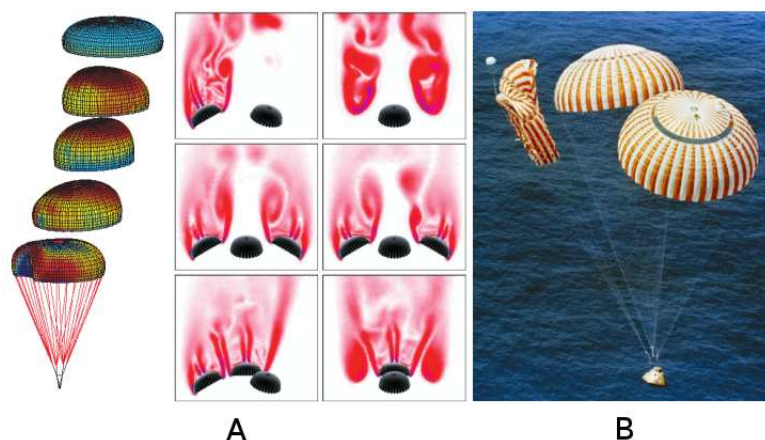


Figura 1.3: Exemplo de aplicação de teorias de *continuum* para o estudo de fenômenos na macroescala. Neste trabalho [14] o método dos elementos finitos é utilizado para estimar a turbulência no ar próximo a um paraquedas. Em seguida, o modelo é utilizado para se estudar a interação entre vários paraquedas próximos uns aos outros. O uso de paraquedas múltiplos é bastante comum no caso de cargas muito pesadas. A figura “A” corresponde a resultados de simulações. A figura “B” é uma foto real do retorno à terra da cápsula Apollo 15, onde um dos paraquedas do conjunto falhou.

1.2 Acoplando escalas

1.2.1 Acoplamento estático de escalas

A idéia de se acoplar escalas de tamanho e tempo tem uma história longa. Do ponto de vista computacional isto significa desenvolver metodologias em um nível fundamental e com complexidade computacional usada para a determinação de constantes para serem usadas em procedimentos computacionais fenomenológicos em escalas de tamanho e tempo maiores. Tradicionalmente, o tratamento deste problema é feito de maneira seqüencial; ou seja, cálculos realizados em uma escala de tamanho menor geram resultados que são usados como parâmetros em modelos visando cálculos em escalas maiores, conforme ilustrado na figura 1.4.

Nesta metodologia, informação obtida em cálculos de maior precisão é propagada de forma indireta para cálculos de menor precisão. Isto é feito partindo-se da premissa de que, na escala de aplicabilidade do método menos preciso, não ocorrem variações significativas em variáveis que só seriam detectadas pelo cálculo mais preciso. Se a premissa vale, então as propriedades do material obtidas pelo cálculo

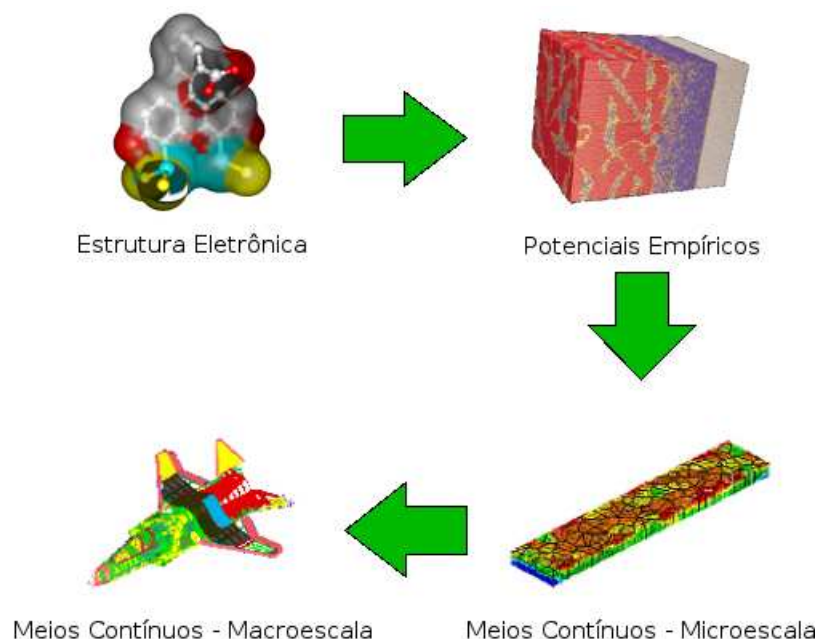


Figura 1.4: Exemplo de situação onde escalas são acopladas estaticamente: a partir de um cálculo de estrutura eletrônica parâmetros para potenciais efetivos usados em dinâmica molecular clássica são calculados. Em seguida, utilizando a dinâmica molecular é possível construir leis constitutivas para a microescala e posteriormente, para teorias de meios contínuos macroscópicos.

menos preciso são iguais, dentro de certa tolerância, ao que seria calculado com o método mais preciso, com a forte vantagem de um custo computacional muito menor.

Do ponto de vista de modelagem puramente teórica, partindo de métodos de estrutura eletrônica podemos realizar cálculos que geram parâmetros para diferentes potenciais efetivos utilizados em simulações atomísticas, e que por sua vez podem gerar informação utilizada na simulação de meios contínuos na microescala. Este processo pode continuar, propagando informação para escalas de tamanho e tempo cada vez maiores. Um exemplo interessante de trabalho onde isto é ilustrado ocorreu ainda na década de 80, na qual Clementi [15] e seus colaboradores utilizaram mecânica quântica para construir um modelo de molécula de água. A partir deste modelo, foram construídos potenciais efetivos para simulações de dinâmica molecular, com as quais foram calculados parâmetros utilizados em modelos de escoamento de fluidos. Finalmente estes modelos serviram de base para diversas aplicações.

Este tipo de procedimento é a base para praticamente todos os métodos de

simulação em ciência dos materiais. Exceção se faz no caso de métodos puramente empíricos, nos quais os parâmetros do modelo são calculados diretamente através de dados experimentais, e não de simulações feitas com um modelo mais refinado. É interessante notar que no acoplamento estático de escalas cada uma delas é simulada de maneira individual e independente das demais, ou seja, ao se passar de uma escala para a outra, propaga-se informação referente ao comportamento médio do sistema na escala mais precisa, o qual serve de base para o modelo da escala menos precisa.

1.2.2 Acoplamento dinâmico de escalas

Para muitas situações de interesse, o acoplamento estático de escalas é suficiente para se resolver os problemas em questão. Todavia, existem fenômenos nos quais o comportamento do sistema em uma escala maior depende de um conhecimento refinado do que ocorre com o mesmo em uma escala menor, de maneira que não é possível utilizar resultados médios para o modelo menos preciso. Existem, essencialmente, duas abordagens para o tratamento destes casos. A primeira é realizar uma simulação utilizando o método da escala menor e mais precisa para o problema da escala maior. Isso é o que geralmente é realizado, apesar do imenso custo computacional que, na maioria das vezes, torna o problema proibitivo. Existem na literatura diversos exemplos [6, 7] de simulações extremamente caras, do ponto de vista computacional, usadas para o estudo de fenômenos em escalas maiores com metodologias típicas de escalas menores. Alguns destes exemplos aparecem na figura 1.2.

A segunda maneira de se lidar com problemas nos quais mais de uma escala está presente é utilizar um método de acoplamento de escalas (multiescala), no qual a informação relacionada ao que ocorre com o sistema na escala menor é propagada dinamicamente para o método da escala maior; em geral trata-se de “misturar” numa mesma simulação os cálculos das duas escalas de modo coerente, resultando num custo computacional reduzido. O desenvolvimento deste tipo de metodologia para a área de nanociência é importante e desejável. Para escalas macroscópicas, procedimentos de multiescala já existem, sendo aplicados em problemas de engenharia. Um caso típico é o estudo de dinâmica de fluidos [16] em meios porosos, utilizados, por exemplo, para se calcular o escoamento de óleo em reservatórios de petróleo.

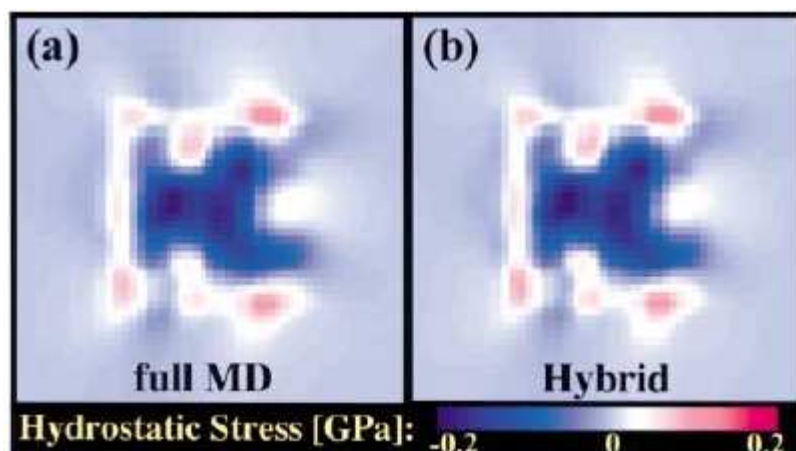


Figura 1.5: Comparação dos campos de estresse obtidos através de um cálculo de dinâmica molecular pura (esquerda) e um cálculo multiescala (direita) realizado com o método MAAD para o problema de deposição de um ponto de Si_3N_4 amorfo sobre um substrato de silício. Este trabalho [18] obteve uma excelente concordância de resultado entre o método multiescala e a dinâmica molecular pura.

Embora recentes, métodos multiescala para a nanociência já estão produzindo propostas inovadoras com significativo potencial de aplicação. Um exemplo é um artigo publicado em 2004 no qual seus autores propuseram uma metodologia computacional multiescala para o desenvolvimento de novas ligas de aço ultra-resistentes [17]. Outro exemplo, voltado para a eletrônica fina, é o estudo multiescala de efeitos de superfície de um filme fino de Si_3N_4 depositado sobre um substrato de silício [18]. Este último cálculo aparece ilustrado na figura 1.5.

Nos últimos anos, diversas metodologias foram propostas visando acoplar escalas presentes em problemas de nanociência. Alguns exemplos incluem os métodos Macroscopic Atomistic *Ab-initio* Dynamics (MAAD) [18–20], o método Coarse-Grained Molecular Dynamics (CGMD) [21], a Análise Quasicontínua [22–25] e o método de Ponte entre Escalas [26–36], cuja implementação é iniciada neste trabalho. Além destes, existem ainda métodos menos conhecidos tais como o *Atomic-scale finite element method* (AFEM) [37], Ponte entre Domínios (PD) [38], *Gradient Continuum Model* (GCM) [39], teorias de homogeneização [40], entre outros. Uma boa forma de se ter um primeiro contato com os métodos é através de um dos reviews publicados sobre o assunto, que abordam alguns destes e outros métodos que não são mencionados aqui [41–45].

Além disso, é importante ressaltar que a aplicabilidade de métodos multiescala a dado problema depende do tipo de acoplamento entre escalas que ocorre na situação em questão. Para problemas onde existe um **forte acoplamento** entre escalas, tal como o cálculo da turbulência em um fluido, o uso destes métodos é inviável uma vez que neste tipo de situação um fenômeno que ocorre em uma escala de tamanho grande precisa necessariamente ser descrito através de um método preciso, geralmente utilizado em escalas pequenas.

Nos problemas onde existe um **fraco acoplamento** entre escalas estes métodos podem ser utilizados. Isso significa que, neste tipo de problema, é possível definir regiões dentro do domínio que se deseja estudar nas quais um método de escala maior, e conseqüentemente, menos preciso, pode ser utilizado de maneira satisfatória para descrever os fenômenos que ocorrem em parte do domínio. Já nas regiões onde este método menos preciso não pode ser utilizado, utiliza-se um método mais preciso, de forma a se decompor o cálculo total em regiões distintas. Para que isso seja possível, é preciso que o fenômeno que se deseja estudar possua uma natureza local; ou seja, esteja localizado em determinada região do espaço e, conforme se aumenta a distância desta região, menor será o efeito do fenômeno sobre o restante do domínio do cálculo.

Um exemplo de problema importante que possui esta característica é o caso de fraturas dinâmicas, ilustrado na figura 1.6. Neste problema, a frente de fratura precisa ser calculada com grande precisão, utilizando-se um método de estrutura eletrônica. Nas regiões próximas da frente de fratura, porém não o suficiente para fazer parte da mesma, um cálculo de dinâmica molecular clássica é suficiente para captar as deformações no sólido. Já nas regiões muito distantes da frente de fratura, nas quais as vibrações no material são pequenas, um método de *continuum* pode ser utilizado de forma satisfatória. Neste tipo de problema, a decomposição do domínio em regiões de cálculo com métodos distintos permite o estudo de um fenômeno com alta precisão, comparável ao que poderia ser obtido caso se realizasse o estudo com um cálculo de estrutura eletrônica em todo o domínio. Todavia, nesta última opção o custo computacional do cálculo o tornaria inviável.

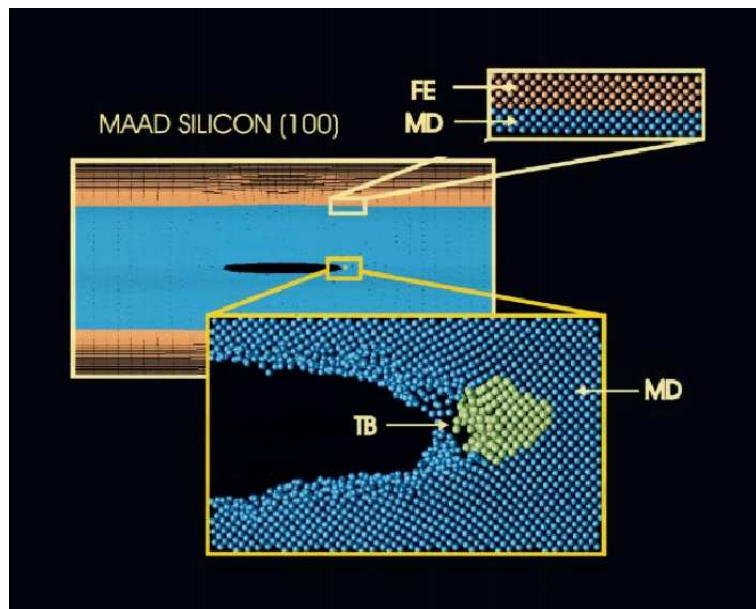


Figura 1.6: Cálculo multiescala realizado para o problema de fraturas dinâmicas com o método MAAD [20]. Neste exemplo, a frente de fratura é calculada utilizando-se o método Tight-Binding (TB). Nas regiões próximas à frente de fratura, a dinâmica molecular clássica é utilizada (MD). Já nas regiões muito distantes da fratura, onde apenas leves vibrações ocorrem, o método dos elementos finitos (FE) é utilizado para descrever a deformação no *continuum*.

1.3 Objetivo do trabalho

O objetivo deste trabalho é estudar o problema de acoplamento entre escalas e, a partir daí, iniciar o desenvolvimento de softwares que implementem este tipo de cálculo. Desta forma, a visão de longo prazo é que este trabalho inicie a construção de uma infraestrutura de softwares para cálculos multiescala que possa ser ampliada ao longo do tempo com novos métodos de escala única e multiescala, atuando, portanto, como uma ferramenta em constante atualização que possa ser utilizada para o estudo de problemas de interesse em ciência dos materiais.

Para este desenvolvimento inicial, optamos por construir um sistema para cálculos de dinâmica molecular clássica, cuja teoria aparece descrita no capítulo 2, partindo-se do zero. Para o método dos elementos finitos, cuja teoria aparece descrita no capítulo 3, nós utilizamos como ponto de partida a biblioteca `getfem++` [46], a qual adaptamos de acordo com as necessidades de um cálculo multiescala. Como exemplo de método multiescala, nós iniciamos a implementação de uma proposta recente, o método de ponte entre escalas, cuja teoria aparece descrita no capítulo

4. Além da implementação destes métodos, alguns problemas de natureza técnica foram também abordados. Uma vez que não existem softwares específicos para a visualização de cálculos multiescala em nanoestruturas, nós construímos um sistema de visualização para este fim baseado na plataforma OpenDX [47]. Para se construir e manipular modelos de cristais com milhares de átomos, um sistema de geração de estruturas foi também construído, partindo-se do zero. Para se gerar malhas de elementos adequadas ao contexto de escalas múltiplas, uma solução foi desenvolvida a partir da biblioteca `getfem++`. Estes e outros detalhes de implementação das soluções computacionais desenvolvidas neste projeto são discutidos com mais detalhe no apêndice A.

Finalmente, exemplos de cálculos realizados com esta infraestrutura aparecem no capítulo 5.

Capítulo 2

Modelagem na escala atômica

2.1 Introdução à dinâmica molecular

A dinâmica molecular com potenciais empíricos consiste em resolver numericamente as equações de movimento de um sistema de muitos corpos num contexto de mecânica newtoniana. Neste tipo de cálculo a interação entre os corpos é feita através de potenciais que podem ser gerados de maneira puramente empírica, ou ainda, semi-empírica. Estes potenciais são desenvolvidos de modo a reproduzir, dentro de uma certa precisão, resultados encontrados em experimentos e em cálculos de estrutura eletrônica.

Neste tipo de cálculo duas importantes aproximações de modelo são feitas. A primeira é a de supor que os estados microscópicos do sistema podem ser calculados a partir do conhecimento das posições e momento nucleares. Isto é feito utilizando-se a aproximação de Born-Oppenheimer, supondo-se que na escala de tempo em que se passa a dinâmica atômica (descrita pelas posições dos núcleos) a estrutura eletrônica sempre terá tido tempo para relaxar até uma configuração de equilíbrio. A segunda aproximação consiste em supor que a dinâmica dos átomos pode ser descrita de forma clássica. Isto é razoável desde que a distância entre os átomos seja muito maior do que o comprimento de onda térmico de De Broglie. Na prática, se os átomos do sistema em questão não forem muito leves ou a temperatura do sistema for muito baixa, podemos adotar a aproximação clássica dentro de uma margem de erro aceitável.

Cálculos com dinâmica molecular clássica possuem a vantagem de serem muito menos custosos, computacionalmente, do que seus análogos quânticos, o que permite o estudo de problemas cuja descrição quântica é inviável devido ao custo do cálculo. Por outro lado, ao se utilizar um potencial empírico para modelar a interação interatômica é preciso prestar muita atenção à forma com a qual o potencial foi modelado. Mesmo em sistemas grandes, é possível que o potencial não reproduza corretamente o resultado que seria obtido por um cálculo quântico no caso do fenômeno, objeto de estudo, não ter sido levado em conta, direta ou indiretamente, na modelagem da função potencial.

2.2 Modelando a interação entre os átomos

Existem diversos tipos de potenciais desenvolvidos para a simulação de sistemas atômicos. Dentro do contexto de dinâmica molecular clássica em que estamos trabalhando, é comum construir uma função potencial para o sistema a partir de uma expansão dos termos de interação envolvendo as N partículas do problema:

$$V = V^{(0)} + \sum_i^N V_i^{(1)} + \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N V_{ij}^{(2)} + \sum_i^{N-2} \sum_{j>i}^{N-1} \sum_{k>j}^N V_{ijk}^{(3)}. \quad (2.1)$$

$V^{(0)}$ denota uma energia externa agindo em todo o sistema e, geralmente, é igual a zero se não há nenhum campo externo sendo aplicado. $V_i^{(1)}$ é a energia do átomo i isoladamente e, também, é considerada zero se o átomo está no seu estado fundamental. $V_{ij}^{(2)}$ é a interação de dois corpos entre os átomos i e j , e os termos de maior ordem representam interações cujas expressões envolvem mais de dois corpos, até o caso limite, que envolve todos os átomos do sistema.

Um dos pontos fundamentais para a boa construção de um potencial envolve descobrir em quais termos da expressão acima está associada a maior parte da energia do sistema. Com isso, pode-se escolher em que momento truncar a série. A maioria dos primeiros potenciais usados em simulações atomísticas costumava desprezar as interações que envolvem mais de dois corpos. É o caso, por exemplo, de um dos mais simples e conhecidos potenciais, o de Lennard-Jones [5], usado

geralmente para a simulação de sistemas constituídos por gases nobres por conseguir reproduzir bem as interações de Van der Waals dos mesmos. Sua expressão é dada abaixo:

$$V = \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]; \quad (2.2)$$

sendo que V é a energia potencial total do sistema de N átomos, σ e ϵ são parâmetros calculados a partir de dados experimentais e r_{ij} é a distância entre dois átomos. Outro potencial deste tipo que podemos citar é o de Morse [48], usado para simular moléculas diatômicas ligadas por ligações covalentes.

Para o estudo de sistemas metálicos geralmente são utilizados potenciais contendo termos de muitos corpos. Existem basicamente duas maneiras de incluir estes efeitos no potencial. A primeira delas é explicitamente incluir na equação do potencial termos dependentes de mais de dois corpos, que foram truncados em potenciais como o de Lennard-Jones. Um exemplo desse tipo de potencial é o de Axilrod-Teller [49]:

$$V = \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_i^{N-2} \sum_{j>i}^{N-1} \sum_{k>j}^N Z \left[\frac{1 + 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3}{(r_{ij} r_{ik} r_{jk})^3} \right]; \quad (2.3)$$

no qual a primeira parte do potencial é o potencial de Lennard-Jones, e o termo de três corpos foi introduzido para aumentar a precisão em cálculos envolvendo gases nobres. Embora a inclusão de termos de três corpos melhore significativamente a precisão de uma função potencial, ela tem como contrapartida um grande aumento do custo computacional do mesmo. Esse aumento no custo computacional muitas vezes inviabiliza este tipo de opção. Tendo isso em mente, temos um segundo caminho, geralmente o mais usado: em vez de se adicionar na equação para o potencial termos explicitamente dependentes de três corpos (ou seja, explicitamente dependentes da estrutura do sistema como um todo), adiciona-se um segundo termo de dois corpos, dependente da densidade atômica da região em torno do átomo em questão. Esse termo varia de acordo com a configuração do sistema, adicionando

assim um efeito de muitos corpos no potencial. Sua vantagem é que o fato de ser expresso na forma de somas de interações de dois corpos reduz significativamente o problema de custo computacional. Alguns modelos de potencial que fazem uso desse tipo de formulação são o Embedded Atom [50], que é baseado na teoria de meio efetivo [51] e o modelo de Gupta [52]. O modelo de Gupta é um dos potenciais que implementamos neste projeto.

O potencial de Gupta pode ser escrito da seguinte maneira:

$$V = \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^n A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{d_{\alpha\beta}} - 1 \right)} - \left(\sum_{j=1}^n U_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{d_{\alpha\beta}} - 1 \right)} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (2.4)$$

As constantes (U , A , p , q e d) são calculadas para cada tipo de átomo envolvido a partir de cálculos de estrutura eletrônica e dados experimentais. Os índices α e β representam o tipo de átomo e r_{ij} é a distância entre os átomos i e j . A primeira soma corresponde a um potencial de par repulsivo do tipo Born-Mayer que evita o colapso do sistema, e a segunda é o termo correspondente às interações de muitos corpos.

Existem parametrizações [53–55] para o potencial de Gupta para diversos metais; a melhor a se utilizar depende do problema em questão. Neste trabalho as rotinas de cálculo foram escritas de maneira a suportarem múltiplas parametrizações, o que permite o uso da melhor para cada problema que se deseje estudar.

2.3 Resolvendo as equações de movimento

Neste trabalho foram implementados métodos para cálculo de dinâmica molecular nos ensembles microcanônico e canônico; os detalhes de cada um seguem abaixo, juntamente com um comentário sobre outras possibilidades que poderão ser implementadas no futuro.

2.3.1 Ensemble microcanônico

O caso mais simples, e também o mais comum em simulações de dinâmica molecular, é o caso do ensemble microcanônico (N,V,E). Neste ensemble, temos conservadas a

energia total do sistema, o volume da caixa na qual se fazem as médias estatísticas e o número de partículas presentes. Como a energia é conservada ao longo do cálculo, escrevemos a hamiltoniana do sistema como sendo simplesmente a soma das energias cinética e potencial do mesmo:

$$H = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_i} + V; \quad (2.5)$$

sendo que m_i é a massa de cada átomo e p_i seu momento; o índice α percorre as direções (x, y, z) e o índice i os átomos do sistema. O potencial V é escolhido de acordo com o tipo de átomo que se deseja estudar (veja a seção 2.2). Esta formulação nos leva a um conjunto de equações diferenciais a serem resolvidas:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \sum_{i \neq j} \vec{f}(r_{ij}); \quad (2.6)$$

nas quais $\vec{r}_i$ corresponde ao vetor posição de cada átomo, e $\vec{f}(r_{ij})$ representa a força exercida no átomo i pelo átomo j . Esta força é calculada variacionalmente a partir da energia potencial do sistema:

$$F_i = \sum_{j \neq i} \left(\frac{\delta V_i}{\delta r_{ij}} + \frac{\delta V_j}{\delta r_{ij}} \right) \hat{r}_{ij}; \quad (2.7)$$

agora que sabemos escrever os termos da equação 2.6, falta encontrar uma forma de integrá-la. No caso do ensemble microcanônico, podemos utilizar diversos algoritmos numéricos derivados de formulações com diferenças finitas para resolver o problema. Alguns exemplos tipicamente utilizados são os algoritmos de Verlet, Velocity Verlet, Beeman, sistemas de predição-correção, entre outros. Neste trabalho vamos utilizar o algoritmo Velocity Verlet para o ensemble microcanônico. Para iniciar sua dedução, vamos expandir em séries de Taylor a posição e velocidade de um átomo qualquer, como função do tempo:

$$\vec{r}(t+h) \simeq \vec{r}(t) + h \vec{v}(t) + \frac{h^2}{2} \vec{a}[\vec{r}(t)] + O(h^3); \quad (2.8)$$

$$\vec{v}(t+h) \simeq \vec{v}(t) + h \vec{a} [\vec{r}(t)] + \frac{h^2}{2} \vec{v}''(t) + O(h^3). \quad (2.9)$$

Neste passo obviamente supomos a existência e continuidade de todas as derivadas. Fazendo uma expansão de Taylor reversa para a velocidade no tempo $t+h$:

$$\vec{v}(t+h-h) \simeq \vec{v}(t+h) - h \vec{a} [\vec{r}(t+h)] + \frac{(-h)^2}{2} \vec{v}''(t+h) + O(h^3); \quad (2.10)$$

simplificando 2.10 e resolvendo para $\vec{v}(t+h)$, temos:

$$\vec{v}(t+h) \simeq \vec{v}(t) + h \vec{a} [\vec{r}(t+h)] - \frac{h^2}{2} \vec{v}''(t+h) + O(h^3). \quad (2.11)$$

Temos agora duas expressões para a velocidade (2.9 e 2.11). Tomando a média de ambas:

$$\vec{v}(t+h) = \vec{v}(t) + \frac{h}{2} (\vec{a} [\vec{r}(t)] + \vec{a} [\vec{r}(t+h)]) + \frac{h^2}{4} (\vec{v}''(t) - \vec{v}''(t+h)) + O(h^3). \quad (2.12)$$

Vamos eliminar de 2.12 o termo da ordem de h^2 . Pela regra da cadeia, sabemos que:

$$\vec{v}''(t) = \frac{d\vec{a} [r(t)]}{d\vec{r}} \frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{d\vec{a} [\vec{r}(t)]}{d\vec{r}} \vec{v}(t); \quad (2.13)$$

e, pelo teorema do valor médio:

$$\vec{a}'[t] - \vec{a}'[t+h] = h \vec{a}''[c]; \quad (2.14)$$

sendo que c está no intervalo $[t, t+h]$. Isso implica que:

$$\vec{v}''(t) - \vec{v}''(t+h) = O(h); \quad (2.15)$$

uma vez que $\vec{a}''[c]$ é limitada. Temos então a expressão final para a velocidade:

$$\vec{v}(t+h) = \vec{v}(t) + \frac{h}{2} (\vec{a} [\vec{r}(t)] + \vec{a} [\vec{r}(t+h)]) + O(h^3). \quad (2.16)$$

A posição é dada pela expansão em Taylor que fizemos inicialmente (equação 2.8). Nestas equações, h corresponde ao intervalo de tempo da simulação na qual o sistema é integrado sem correções nas forças. Obviamente, para que o erro da aproximação não seja significativo é preciso que h seja muito pequeno. Em simulações típicas da escala atômica, geralmente adota-se $h = 10^{-15}$ segundos como um passo padrão. Isto faz com que o erro do algoritmo seja uma função da ordem de $h^3 = 10^{-45}$, o que pode ser considerado desprezível para a grande maioria das aplicações práticas.

2.3.2 Ensemble canônico

No caso do ensemble canônico (N,V,T) temos conservados o número de moléculas da simulação, o volume da caixa onde se tomam nas médias estatísticas e a temperatura do sistema. O desenvolvimento de métodos para simular um ensemble de moléculas em temperatura constante tem longa data. Os primeiros trabalhos neste sentido consistiam de simulações [56] nas quais a temperatura do sistema era mantida constante através de ajustes aleatórios nas velocidades dos átomos do sistema, tentando simular assim o efeito de um banho térmico. Este banho determinava a probabilidade das partículas se moverem em determinada direção, de forma que ao se estimar a temperatura do sistema pelo teorema da equipartição da energia, obter-se ia o mesmo resultado gerado por uma distribuição de Maxwell-Boltzmann. Esta abordagem pioneira permitiu os primeiros estudos de ensembles de moléculas em temperatura constante, produzindo resultados adequados no que diz respeito à médias estatísticas. Todavia, um ponto muito negativo destes métodos é o fato da trajetória das moléculas ser aleatoriamente alterada ao longo do cálculo, o que gera trajetórias irreais. Logo propriedades dinâmicas destes sistemas não podiam ser calculadas corretamente, o que impedia o uso do método em estudos estruturais ou ainda, no cálculo de grandezas intrinsecamente dinâmicas, tais como a difusibilidade de átomos em um substrato.

Um resultado extremamente importante foi o encontrado por Nosé [57, 58], que desenvolveu um método aplicável a simulações no ensemble canônico que era correto do ponto de vista dinâmico. O método de Nosé foi posteriormente modificado por Hoover [59], que eliminou a necessidade, antes presente, de se utilizar tempos

ou massas de tamanhos variáveis ao longo da simulação, tornando o método mais prático. A partir daí o método desenvolvido passou a ser conhecido como método de Nosé-Hoover.

A idéia básica do método de Nosé-Hoover é acoplar na Hamiltoniana do sistema atômico termos equivalentes a termostatos virtuais, que interagem trocando energia com os átomos e funcionando como um reservatório térmico, mantendo assim a temperatura constante ao longo da simulação. Este método se mostrou muito poderoso, embora ainda não completamente desenvolvido. Uma das limitações da abordagem original de Nosé-Hoover estava no fato de que, para sistemas com determinadas características (osciladores harmônicos, ou sistemas atômicos muito pequenos, tais como aglomerados atômicos com poucos átomos), a dinâmica do sistema não era ergódica, ou seja, médias no tempo não eram equivalentes a médias no ensemble. Isto fazia com que a simulação não necessariamente se comportasse de acordo com o esperado para o ensemble canônico, levando assim a resultados errôneos.

Existem várias propostas para tratar deste problema; vamos aqui nos limitar a comentar brevemente três delas. A primeira [60] consiste em um método interessante, baseado em álgebras de Lie, que não se popularizou. A segunda solução vem do trabalho de Martyna [61,62] e seus colaboradores, que propuseram a seguinte alteração na metodologia: ao invés de se acoplar um termostato virtual para cada espécie atômica ou átomo do sistema, acopla-se uma cadeia de termostatos, na qual apenas um está acoplado ao sistema físico real, e os demais estão acoplados entre si. Isso faz com que flutuações características dos problemas onde o método original falhava fossem melhor absorvidas pelos termostatos, mantendo assim a dinâmica do sistema de acordo com o esperado para o ensemble canônico. Este método é o que optamos por utilizar neste trabalho.

Finalmente, vale a pena comentar também o mais recente método de Liu e Tuckerman [63], que propuseram um sistema de termostatos gaussianos cujos resultados iniciais se mostraram bastante promissores, sendo um método com potencial para substituir ou complementar o uso de cadeias de termostatos de Nosé-Hoover. Todavia, para este trabalho vamos nos limitar ao método das cadeias de termostatos de Nosé-Hoover, método com o qual temos mais experiência.

Para simular o sistema de moléculas no ensemble canônico, o seguinte sistema de equações diferenciais acopladas precisa ser resolvido:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial r_i}{\partial t} &= \frac{p_i}{m_i}; \\
\frac{\partial p_i}{\partial t} &= \vec{F}_i - \frac{p_{\zeta_k}}{Q_1} \vec{p}_i; \\
\frac{\partial \zeta_k}{\partial t} &= \frac{p_{\zeta_k}}{Q_K} \quad k = 1, \dots, M; \\
\frac{\partial p_{\zeta_1}}{\partial t} &= \sum \frac{p_i^2}{m_i} - (3N - 6)k_b T - \frac{p_{\zeta_2}}{Q_2} p_{\zeta_1}; \\
\frac{\partial p_{\zeta_k}}{\partial t} &= \frac{p_{\zeta_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - k_b T - \frac{p_{\zeta_{k+1}}}{Q_{k+1}} p_{\zeta_k} \quad 1 < k < M; \\
\frac{\partial p_{\zeta_M}}{\partial t} &= \frac{p_{\zeta_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - k_b T;
\end{aligned} \tag{2.17}$$

sendo que r_i (posição), p_i (momento), m_i (massa) e F_i (força) são grandezas associadas ao i -ésimo átomo, e ζ_k (posição), p_{ζ_k} (momento) e Q_k (massa) são grandezas associadas ao k -ésimo termostato virtual. N é o número de átomos da simulação, T é a temperatura do reservatório térmico e k_b a constante de Boltzmann. Repare que na maneira como as equações são escritas, os termostatos ficam acoplados na forma de uma cadeia, na qual cada um interage apenas com dois outros, com exceção do primeiro, o qual interage com o segundo, e do último (M), que interage apenas com o penúltimo. Para simulações com mais de uma espécie atômica é necessário construir várias cadeias de termostatos e ligá-las aos átomos de cada espécie em questão. Outro ponto a se ressaltar é o fator $(3N - 6)k_b T$ que aparece nas equações, correspondendo aos graus de liberdade do sistema. Em muitos tipos de cálculo é comum remover alguns graus de liberdade para se obter determinado resultado (por exemplo, “congelar” átomos para fazer um suporte a certa estrutura, ou ainda, inserir no cálculo condições periódicas de contorno visando evitar a ocorrência de

efeitos de superfície). Nestes casos, é preciso ajustar este termo de acordo com a alteração artificial imposta nos graus de liberdade para o problema em questão.

No ensemble canônico a energia do sistema flutua, e conseqüentemente a Hamiltoniana do ensemble microcanônico (equação 2.5) não se conserva. Temos como grandeza conservada no ensemble canônico a Hamiltoniana estendida do sistema:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + V + \sum_{k=1}^M \frac{p_{\zeta_k}^2}{2Q_k} + (3N - 6)k_b T \zeta_1 + \sum_{k=2}^M k_b T \zeta_k; \quad (2.18)$$

na qual estão inclusos os termos de energia dos átomos e dos termostatos virtuais. Na prática, esta equação significa que a energia total do sistema somada à do banho térmico é uma constante.

No ensemble micro-canônico a integração das equações era feita usando o método Velocity-Verlet (equações 2.8 e 2.16). Este método não pode ser aplicado no caso das cadeias de termostatos, pois nele a integração via Velocity-Verlet em geral não é exata [64], podendo vir a requerer um esquema de solução numérico implícito para o sistema de equações. Uma outra possibilidade é utilizar um algoritmo do tipo predição-correção [65]. Todavia, esta opção traz uma desvantagem: perde-se a reversibilidade temporal. Caso se deseje obter reversibilidade temporal, é preciso adotar um método de solução explícito. Esta metodologia [66] é a que adotamos neste trabalho.

Para um sistema de equações diferenciais acopladas de primeira ordem, a evolução temporal de $t = 0$ até t pode ser feita utilizando-se o operador de evolução temporal:

$$\begin{aligned} \Gamma(t) &= \exp(iLt)\Gamma(0); \\ iL &= \dot{\Gamma} \cdot \nabla_{\Gamma}; \end{aligned} \quad (2.19)$$

no qual iL é o operador de Lioville e Γ é o vetor multidimensional de variáveis independentes (coordenadas e velocidades). Em geral, a evolução do operador nas coordenadas não pode ser feita analiticamente. Logo vamos utilizar uma aproximação para o operador verdadeiro, precisa o suficiente num intervalo de tempo discreto $\Delta t = t/P$, onde P é o número de vezes que a aproximação é aplicada sucessivamente:

$$\Gamma(t) = \prod_{i=1}^P \left(\prod_s \exp(iL_s \Delta t) \right) \Gamma(0). \quad (2.20)$$

Para uma fatoração de ordem n , o erro é da ordem de t^n/P^{n-1} . Visando ilustrar o funcionamento do método em um caso já conhecido, vamos primeiro aplicá-lo ao ensemble microcanônico, cujas equações de movimento deduzimos na seção anterior. Neste caso o operador de Liouville se escreve como:

$$iL = \sum_{i=1}^N \vec{v}_i \cdot \nabla_{r_i} + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{f}_i(\vec{r})}{m_i} \right] \cdot \nabla_{v_i}; \quad (2.21)$$

sendo que o índice i percorre todos os átomos do sistema, cujas velocidades aparecem no vetor $\vec{v}_i$, assim como as forças no vetor $\vec{f}_i(\vec{r})$ e as massas, nos escalares m_i . A exponencial do operador de evolução (equação 2.20) pode ser aproximada utilizando a fórmula de Trotter [67,68]:

$$\begin{aligned} \exp(iL\Delta t) &= \exp\left(iL_1 \frac{\Delta t}{2}\right) \exp(iL_2 \Delta t) \exp\left(iL_1 \frac{\Delta t}{2}\right) + O(\Delta t^3); \\ iL_1 &= \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{f}_i(\vec{r})}{m_i} \right] \cdot \nabla_{v_i}; \\ iL_2 &= \sum_{i=1}^N \vec{v}_i \cdot \nabla_{r_i}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Substituindo as equações 2.21 e 2.22 em 2.20, e usando a identidade:

$$\exp[a(\partial/\partial g(x))]x = g^{-1}[g(x) + a]; \quad (2.23)$$

podemos encontrar uma expressão para $\Gamma(\Delta t)$:

$$\Gamma(\Delta t) = \begin{bmatrix} \vec{r}(\Delta t) \\ \vec{v}(\Delta t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vec{r}(0) + \Delta t \vec{v}(0) + \frac{(\Delta t)^2}{2m} \vec{f}[\vec{r}(0)] \\ \vec{v}(0) + \frac{\Delta t}{2m} \left\{ \vec{f}[\vec{r}(0)] + \vec{f}[\vec{r}(\Delta t)] \right\} \end{bmatrix}. \quad (2.24)$$

As equações 2.24 correspondem exatamente às equações do método Velocity-Verlet; deduzidas agora utilizando o operador de evolução. Aplicando-se P vezes a aproximação 2.24, obtemos um resultado aproximado para $\Gamma(t)$.

Vamos agora aplicar o mesmo método para o ensemble canônico. O operador

de Liouville para as equações de movimento definidas pela hamiltoniana estendida (equação 2.18) fica escrito como:

$$iL = \sum_{i=1}^N \vec{v}_i \cdot \nabla_{r_i} + \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{f}_i(\vec{r})}{m_i} \right] \cdot \nabla_{v_i} - \sum_{i=1}^N v_{\zeta_1} \vec{v}_i \cdot \nabla_{v_i} + \sum_{i=1}^M v_{\zeta_i} \frac{\partial}{\partial \zeta_i} + \sum_{i=1}^{M-1} (G_i - v_{\zeta_i} v_{\zeta_{i+1}}) \frac{\partial}{\partial v_{\zeta_i}} + G_M \frac{\partial}{\partial v_{\zeta_M}}; \quad (2.25)$$

no qual uma cadeia de termostatos de Nosé-Hoover de comprimento M foi acoplada ao sistema de N partículas; nesta equação os termos v_{ζ} correspondem ao análogo da velocidade para os termostatos, assim como os termos ζ correspondem ao análogo da posição. Além disso:

$$G_1 = \frac{1}{Q_1} \left(\sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i^2 - N_f k_b T \right); \quad (2.26)$$

$$G_i = \frac{1}{Q_i} \left(Q_{i-1} v_{\zeta_{i-1}}^2 - k_b T \right) \quad i > 1;$$

A partir da fórmula de Trotter, o operador de evolução pode ser escrito como:

$$\exp(iL\Delta t) = \exp\left(iL_{NHC} \frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(iL_1 \frac{\Delta t}{2}\right) \times \exp(iL_2 \Delta t) \exp\left(iL_1 \frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(iL_{NHC} \frac{\Delta t}{2}\right) + O(\Delta t^3); \quad (2.27)$$

sendo que iL_1 e iL_2 são definidos pelas equações 2.22, e:

$$iL_{NHC} = iL - iL_1 - iL_2. \quad (2.28)$$

A parte do operador de evolução relacionada aos termostatos de Nosé-Hoover pode ser simplificada [66] através de sua decomposição em partes discretas que atuam separadamente, uma a uma, sobre Γ . Esta parte do cálculo é bastante extensa, e não será feita aqui; seus detalhes aparecem nas referências [66–68]. A simplificação do operador de evolução nos permite escrever o algoritmo 1, que realiza a evolução temporal do sistema do tempo t para o tempo $t + \Delta t$. A partir deste algoritmo, podemos integrar numericamente as equações de movimento das partículas no ensemble canônico, preservando a ergodicidade e demais características do mesmo.

Algoritmo 1 Algoritmo para a evolução temporal do sistema de partículas no ensemble canônico, realizada numericamente.

(No início, calcule a energia cinética dos átomos e associe à variável AKIN)

SCALE = 1.0

DO $k = 1, n_c$

DO $j = 1, n_{ys}$

$\Delta t_s = w_j \Delta t / n_c$

$G_M = (Q_{M-1} v_{\zeta M-1}^2 - kT) / Q_M$

$v_{\zeta M} = v_{\zeta M} + \frac{\Delta t_s}{4} G_M$

$v_{\zeta M-1} = v_{\zeta M-1} \exp\left(-\frac{\Delta t_s}{8} v_{\zeta M}\right)$

$G_{M-1} = (Q_{M-2} v_{\zeta M-2}^2 - kT) / Q_{M-1}$

$v_{\zeta M-1} = v_{\zeta M-1} + \frac{\Delta t_s}{4} G_{M-1}$

$v_{\zeta M-1} = v_{\zeta M-1} \exp\left(-\frac{\Delta t_s}{8} v_{\zeta M}\right)$

...

$v_{\zeta 1} = v_{\zeta 1} \exp\left(-\frac{\Delta t_s}{8} v_{\zeta 2}\right)$

$G_1 = (AKIN - N_f kT) / Q_{M-1}$

$v_{\zeta 1} = v_{\zeta 1} + \frac{\Delta t_s}{4} G_1$

$v_{\zeta 1} = v_{\zeta 1} \exp\left(-\frac{\Delta t_s}{8} v_{\zeta 2}\right)$

SCALE = SCALE * $\exp\left(-\frac{\Delta t_s}{2} v_{x_{i1}}\right)$

AKIN = AKIN * $\exp(-\Delta t_s v_{x_{i1}})$

DO $i = 1, M$

$\zeta_i = \zeta_i + \frac{\Delta t_s}{2} v_{\zeta_i}$

ENDDO

$v_{\zeta 1} = v_{\zeta 1} \exp\left(-\frac{\Delta t_s}{8} v_{\zeta 2}\right)$

$G_1 = (AKIN - N_f kT) / Q_{M-1}$

$v_{\zeta 1} = v_{\zeta 1} + \frac{\Delta t_s}{4} G_1$

$v_{\zeta 1} = v_{\zeta 1} \exp\left(-\frac{\Delta t_s}{8} v_{\zeta 2}\right)$

...

$v_{\zeta M-1} = v_{\zeta M-1} \exp\left(-\frac{\Delta t_s}{8} v_{\zeta M}\right)$

$G_{M-1} = (Q_{M-2} v_{\zeta M-2}^2 - kT) / Q_{M-1}$

$v_{\zeta M-1} = v_{\zeta M-1} + \frac{\Delta t_s}{4} G_{M-1}$

$v_{\zeta M-1} = v_{\zeta M-1} \exp\left(-\frac{\Delta t_s}{8} v_{\zeta M}\right)$

$G_M = (Q_{M-1} v_{\zeta M-1}^2 - kT) / Q_M$

$v_{\zeta M} = v_{\zeta M} + \frac{\Delta t_s}{4} G_M$

ENDDO

ENDDO

$\mathbf{v} = \mathbf{v} * SCALE$ (Aqui reescalamos as velocidades)

2.3.3 Outros ensembles

A grande maioria das simulações de dinâmica molecular são feitas nos ensembles microcanônico e canônico. Além destes, outros ensembles que também aparecem são os ensembles isobárico (N, P, E) e isotérmico-isobárico (N, P, T). Suas implementações são feitas de maneira similar ao sistema de cadeias de termostatos de Nosé-Hoover; todavia, ao invés de se acoplar termostatos, acoplam-se barostatos que fazem o papel de um “reservatório barostático”, com o qual o sistema troca volume, de maneira a garantir que sobre as partículas determinada pressão seja sempre exercida. Em geral esses ensembles acabam sendo utilizados em estudos envolvendo altas pressões; um exemplo seria o estudo de sistemas de matéria condensada em Júpiter. Neste projeto não trabalharemos com estes ensembles.

2.4 Condições de contorno

Uma vez definida a dinâmica do sistema, resta definir que tipo de condições de contorno serão utilizadas no cálculo. As duas soluções mais comuns neste sentido são o uso de condições periódicas de contorno ou ainda, o “congelamento” de planos de átomos na fronteira da simulação. Além destas duas soluções, outra menos comum é o uso de uma força de impedância na fronteira do cálculo, a qual atue dissipando fónons que se propaguem até ali.

2.4.1 Congelando átomos na fronteira

Nesta abordagem um ou mais planos de átomos na fronteira do cálculo são “congelados”, ou seja, suas equações de movimento não são integradas, ficando estes portanto parados durante toda a duração da simulação. Isso faz com que uma região de reflexão artificial de fónons seja instalada em uma localização específica do domínio da simulação (geralmente suas bordas), o que tende a afetar fenômenos que ocorram próximos dali. Um exemplo aparece na figura 2.1. Neste cálculo, que foi feito com a infraestrutura construída neste projeto, uma placa de átomos que contém um defeito é estirada até o limite no qual surge uma fratura. Foram aplicadas condições periódicas de contorno (veja seção 2.4.2) nas direções $\hat{y}$ e $\hat{z}$, enquanto que na direção

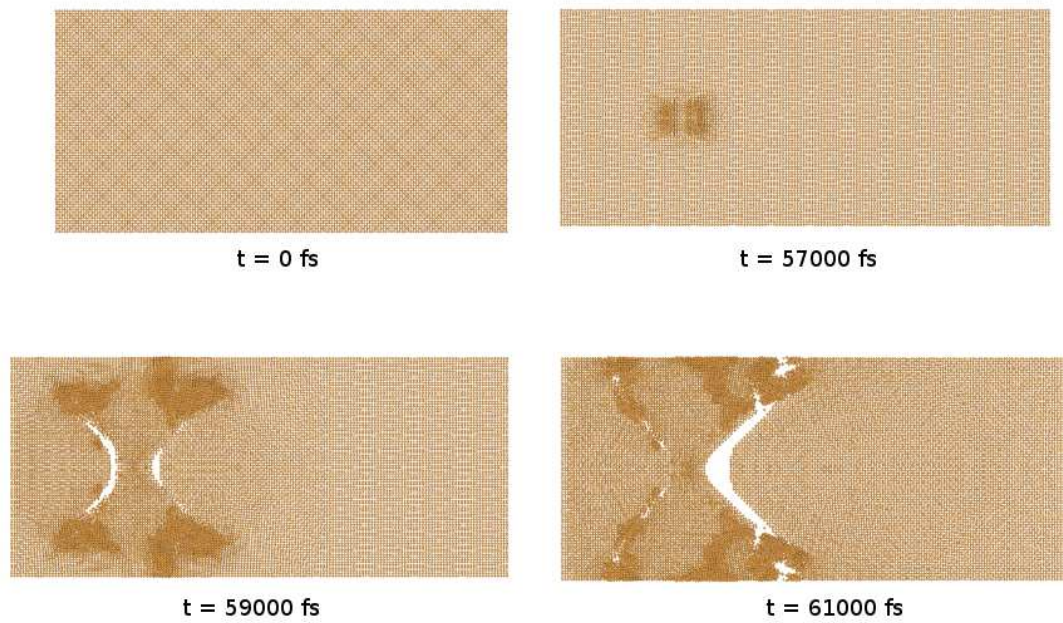


Figura 2.1: Exemplo de situação onde se utiliza o congelamento de planos de átomos como condição de contorno.

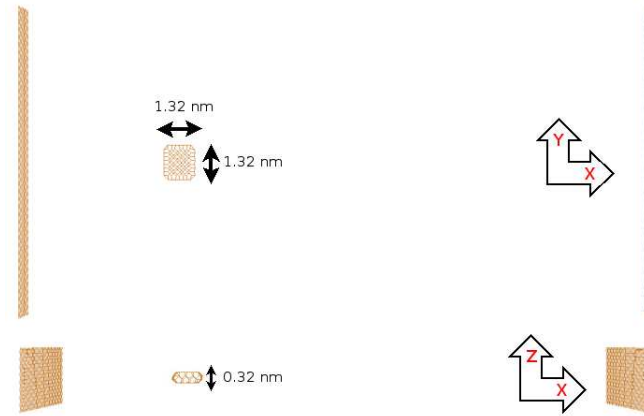


Figura 2.2: Ilustração de uma vacância pequena inserida na placa, que serve como origem de uma fratura no cristal. A figura foi gerada mostrando-se apenas os átomos cuja energia potencial possuía um desvio maior do que 10% em relação à média, em $t = 0$. Isso inclui na visualização os vizinhos da vacância e também os átomos das extremidades ao longo da direção $\hat{x}$, onde não estamos utilizando condições periódicas de contorno.

$\hat{x}$ dois planos de átomos correspondentes aos extremos da placa nesta direção foram congelados. O defeito inicial, juntamente com estas direções, aparece ilustrado na figura 2.2. Nesta ilustração o fenômeno em questão (propagação da fratura) ocorreu próximo da zona de reflexão artificial, o que afetou bastante os resultados obtidos.

Geralmente, o uso deste tipo de condição de contorno é adotado em situações nas quais se deseja ter um “suporte” a dada estrutura num cálculo. Um exemplo seria uma simulação de uma superfície de um material. Neste caso, a fronteira voltada ao interior do material poderia ter seus átomos congelados, dentro de uma suposição de que ali eles ficarão sempre no equilíbrio. Esse tipo de artifício é comum na literatura; todavia infelizmente gera artefatos numéricos devido à reflexão de fônons na fronteira. Neste exemplo em específico, o uso de uma condição de contorno dissipativa (veja seção 2.4.3) seria mais adequado.

2.4.2 Condições periódicas de contorno

A idéia das condições periódicas de contorno é replicar o domínio da simulação de maneira que átomos próximos às fronteiras da mesma possuam vizinhos “virtuais” para interagir (veja figura 2.3). Estes vizinhos virtuais possuem uma dinâmica idêntica aos átomos da caixa real; na prática a implementação do método consiste

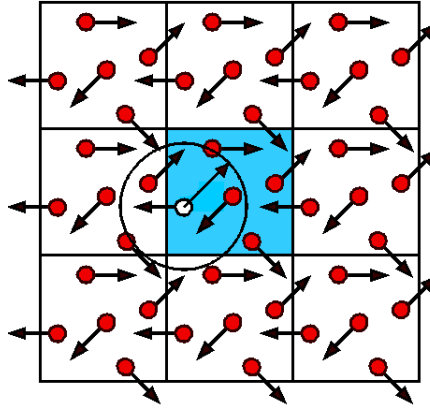


Figure 2.3: Ilustração da aplicação de condições periódicas de contorno na simulação. Em torno da caixa real de simulação (em azul) são adicionadas caixas virtuais, cujos átomos são clones dos átomos da caixa original. Desta forma, átomos que estejam perto da fronteira da caixa (átomo em branco na figura) possuem vizinhos virtuais para interagir, evitando a ocorrência de efeitos de superfície no cálculo.

em fazer com que átomos que “saíam” por um lado da caixa apareçam no lado oposto. Para interações o mesmo se aplica; cada átomo próximo a uma parede da caixa interage com átomos próximos à parede oposta como se cada par de lados opostos da caixa fossem ligados entre si.

Uma característica importante da aplicação de condições periódicas de contorno no cálculo é o fato de que estas inibem a ocorrência de flutuações com grande comprimento de onda no sistema [69]. Isso faz com que o método afete resultados obtidos, por exemplo, em sistemas que estejam experimentando fenômenos críticos. Todavia, apesar dessa desvantagem, esta abordagem é muito mais vantajosa para a maioria das aplicações do que o congelamento de átomos do material, uma vez que não é definida uma localização fixa no espaço na qual ocorram reflexões de ondas vibracionais. É interessante comparar os resultados ilustrados na figura 2.4 com os da figura 2.1. Nestas figuras, ambas as simulações possuem condições iniciais idênticas, a menos da diferença nas condições de contorno adotadas para o cálculo. Os resultados finais, todavia, são muito diferentes.

2.4.3 Condições de contorno dissipativas

Nesta abordagem o que se faz é construir uma região próxima à fronteira do cálculo sobre a qual atue uma força dissipativa, a qual remove energia dos átomos

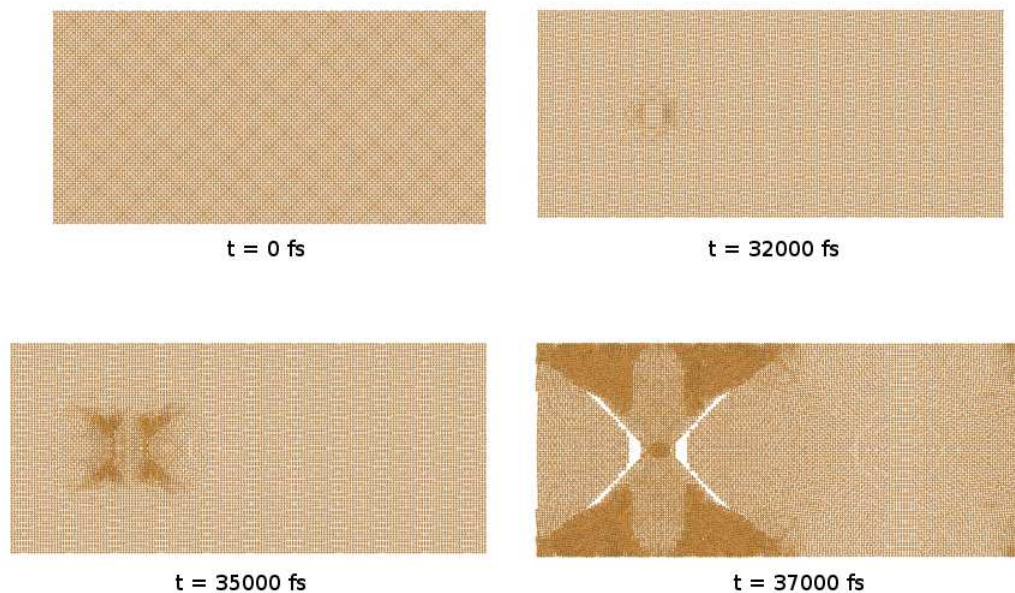


Figure 2.4: Fratura gerada em um cálculo no qual são utilizadas condições periódicas de contorno em todas as direções.

ali presentes. Essa força dissipativa atua absorvendo a energia de fônons que se propagam nesta região. Desse modo, ao se refletirem no limite do domínio de cálculo, esses fônons retornam com muito menos energia, o que reduz a criação de artefatos espúrios na simulação. Note que essa abordagem faz sentido no caso do ensemble microcanônico; no caso do ensemble canônico a tendência é que vibrações ordenadas que percorrem o material sejam dissipadas pela atuação do reservatório térmico durante todo o cálculo, o que remove a necessidade de uma condição de contorno dissipativa para fins de um cálculo de dinâmica molecular tradicional. Por outro lado, no contexto de um cálculo multiescala variantes deste tipo de condição de contorno são interessantes, uma vez que a energia dissipada pela condição de contorno pode ser transferida para uma simulação realizada com outro método, em uma escala de tamanho maior. Existe um trabalho recente [70] no qual o uso de condições periódicas de contorno dissipativas são comparadas com o uso de condições de contorno usuais dentro do contexto de cálculos de dinâmica molecular tradicional; esta leitura pode ser interessante para um leitor que queria se aprofundar mais no

assunto.

2.5 Pós-Processamento

Uma vez realizado um cálculo de dinâmica molecular, as posições, velocidades e forças atuantes sobre cada átomo do sistema são conhecidas ao longo de certo período de tempo. Esta informação permite o cálculo de um grande conjunto de grandezas secundárias derivadas desses dados. Como as grandezas secundárias de interesse variam de acordo com o problema foco de estudo, nesta seção vamos apresentar, sem demonstrar, alguns resultados que são utilizadas para o cálculo de grandezas secundárias que aparecem no capítulo 5.

A *energia de ligação média* de um conjunto de átomos em certo instante de tempo t é definida, no limite de temperatura tendendo a zero, por:

$$E_B(t) = \frac{-V(t)}{N}; \quad (2.29)$$

sendo que $V(t)$ é a energia potencial total de um sistema de N átomos em certo instante. Quanto maior a energia de ligação, mais estável é a estrutura atômica.

A *temperatura instantânea* de um sistema de átomos volumétrico pode ser estimada diretamente pelo teorema da equipartição de energia:

$$T(t) = \frac{2K(t)}{3Nk_b}; \quad (2.30)$$

no qual $K(t)$ corresponde à energia cinética total do sistema e k_b é a constante de Boltzmann. Se este sistema corresponder a um aglomerado, é preciso ajustar a equação 2.30 de maneira a se considerar três graus de liberdade de translação da estrutura como um todo, dois graus de liberdade de rotação da estrutura como um todo e um grau de liberdade vibracional no comprimento das ligações da estrutura:

$$T(t) = \frac{2K(t)}{(3N - 6)k_b}. \quad (2.31)$$

Tomando uma média sobre o tempo, ou ainda, sobre um conjunto de ensembles, da temperatura instantânea do sistema, podemos estimar a *temperatura média* do

mesmo:

$$T \approx \langle T(t) \rangle_t; \quad (2.32)$$

na qual a aproximação tende ao valor correto no limite no qual o tempo sobre o qual se calcula a média é infinito.

O *calor específico* do material corresponde à taxa de variação na energia total do sistema em função de variações na temperatura, à volume constante. Logo, por definição:

$$C_v = \left(\frac{\partial \langle E(t) \rangle_t}{\partial T} \right)_V. \quad (2.33)$$

A maneira mais direta de se calcular o C_v é traçando um gráfico da energia média do sistema ($\langle E(t) \rangle_t = \langle K(t) \rangle_t + \langle V(t) \rangle_t$) em função da temperatura, onde cada ponto é obtido a partir de uma simulação diferente. Este método tem duas vantagens principais: permite estimar facilmente o calor específico médio para sólidos, que no caso de metais é aproximadamente constante dentro de significativa faixa de temperaturas, e serve como referência para a verificação de cálculos feitos utilizando-se métodos cujos resultados dependem fortemente de convergência estatística tais como estimativas baseadas em flutuações na média da energia. Para faixas de temperatura nas quais o método gráfico mencionado não funcione (ou seja, C_v não é mais constante), uma forma de estimar o calor específico é através de flutuações na energia total do sistema:

$$C_v \approx \frac{\langle \delta E(t)^2 \rangle_t}{k_b T^2} = \frac{\langle E(t)^2 \rangle_t - \langle E(t) \rangle_t^2}{k_b T^2}. \quad (2.34)$$

A *flutuação quadrática média do comprimento das ligações* interatômicas é definido por:

$$\delta = \frac{2}{n(n-1)} \sum_{i>j} \frac{\left(\langle r_{ij}^2 \rangle_t - \langle r_{ij} \rangle_t^2 \right)^{\frac{1}{2}}}{\langle r_{ij} \rangle_t}; \quad (2.35)$$

na qual δ é calculado para cada valor de temperatura com uma simulação independente. Esta grandeza é útil para indicar transições de estado no material, e tem

como vantagem uma convergência estatística muito mais rápida do que o cálculo direto de C_v a partir da equação 2.34.

Informação complementar também pode ser obtida analisando ao longo da simulação o comportamento do desvio quadrático médio e da função de autocorrelação de velocidades dos átomos:

$$\langle \vec{r}^2(t) \rangle_t = \frac{1}{Nt} \sum_{t'=0}^{t-1} \sum_{i=1}^N [\vec{r}_i(t' + t) - \vec{r}_i(t')]^2; \quad (2.36)$$

$$C(t) = \frac{\sum_{t'=0}^{t-1} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i(t' + t) \cdot \vec{v}_i(t')}{\sum_{t'=0}^{t-1} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i^2(t')}. \quad (2.37)$$

Nestas equações as médias são feitas para todos os átomos, e também ao longo de várias origens t' no tempo numa mesma simulação. O desvio quadrático médio indica a mobilidade dos átomos na estrutura, e a autocorrelação de velocidades indica se o movimento dos átomos tende a ser ordenado (como em vibrações num sólido) ou desordenado (tal qual num líquido).

Capítulo 3

Modelagem na escala de *continuum*

3.1 Conceitos fundamentais em elasticidade

Materiais *elásticos* são aqueles que possuem o seguinte comportamento quando tensionados:

- Ao se aplicar uma tensão sobre o material, este se deformará imediatamente;
- Se a tensão aplicada sobre o material permanecer constante, a sua deformação também permanecerá constante;
- Caso a tensão aplicada sobre o material seja removida, este retornará imediatamente para o seu estado original sem a necessidade da atuação de uma força externa neste processo.

Isso implica que o processo de deformação de um material elástico ocorre sem a dissipação de energia na forma de calor. Esta aproximação é muito utilizada na construção de modelos constitutivos de materiais, especialmente para situações nas quais as deformações e tensões envolvidas são pequenas.

Materiais *viscoelásticos* são aqueles cuja deformação em dado momento depende de todo o histórico de tensões aplicadas previamente sobre o material; em outras palavras, o estresse do material é função de todo o seu histórico de estiramento. Neste modelo o processo de estiramento gera perda de energia na forma de calor, de maneira que, uma vez estirado, o material somente retorna à sua condição original caso trabalho seja realizado sobre o mesmo.

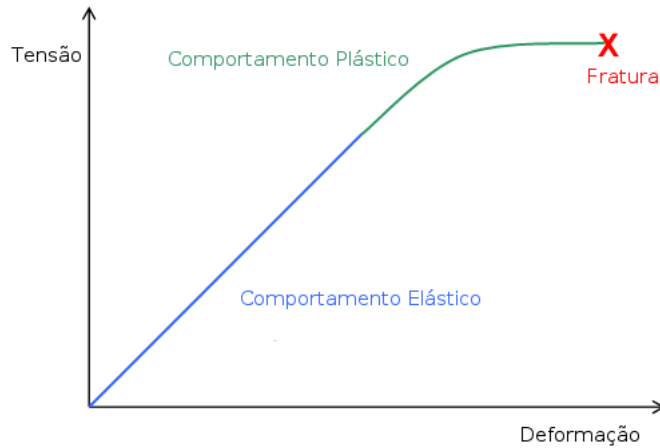


Figura 3.1: Exemplo de curva de tensão em função da deformação para um material real que pode ser modelado pela aproximação elástica. Para pequenos estiramentos um comportamento aproximadamente linear pode ser encontrado. Conforme se aumenta o estiramento, o material tende a se comportar de maneira plástica até o limite no qual se inicie um processo de fratura.

Materiais *plásticos* são aqueles cujos processos de deformação são irreversíveis, mesmo quando se aplica trabalho sobre o material. Neste modelo, as deformações sofridas pelo material são grandes o suficiente para levar a uma reorganização estrutural do mesmo que só pode ser descrita através de modelos de *continuum* não lineares.

Em geral, um material real pode ser descrito de maneira aproximada por estes modelos, ou combinações destes, dependendo da região na curva de tensão / deformação em que se deseja trabalhar. Uma ilustração deste processo aparece na figura 3.1.

A resistência de materiais submetidos à tensão geralmente é descrita em termos da razão entre a tensão aplicada, denotada por F , e a secção de área do mesmo, denotada por A_0 . Esta grandeza é denominada *estresse de tensão*; suas componentes aparecem ilustradas na figura 3.2:

$$\sigma = \frac{F}{A_0}. \quad (3.1)$$

Muitos trabalhos em mecânica de materiais consistem em elaborar este conceito para situações mais gerais do que a apresentada na figura 3.2.

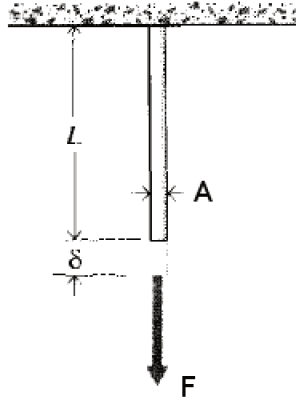


Figura 3.2: Teste de tensão, utilizado para se medir o estresse de tensão de um material em dada direção. Neste exemplo uma barra forjada com o material em questão é estirada, e seu deslocamento medido em função da tensão aplicada.

A *rigidez* de um material é uma medida da tensão necessária para induzir uma certa deformação no mesmo. No caso de tensões pequenas e um material elástico, a relação entre a deformação ΔL e a tensão F aplicada é dada pela lei de Hooke:

$$F = k \Delta L; \quad (3.2)$$

sendo que a constante de proporcionalidade k é a rigidez do material. Definida desta forma, a rigidez é uma função do material em questão e também da forma na qual o espécime estudado foi forjado. Uma mesma amostra, forjada na forma de um fio possui uma deflexão muito menor do que se fosse forjada na forma de uma mola.

Uma maneira de se adaptar o conceito de rigidez de maneira que este possa ser escrito puramente em termos das propriedades do material é através da normalização da tensão aplicada pela secção de área do espécime; ou seja, utilizando-se o estresse de tensão ao invés da tensão na medida. Além disso, a deformação ΔL pode ser normalizada pelo comprimento total da barra, uma vez que a mesma é esticada pela tensão de maneira uniforme:

$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0}; \quad (3.3)$$

sendo que ϵ é uma grandeza adimensional de deformação. Utilizando estas medidas mais gerais, a lei de Hooke pode ser reescrita como:

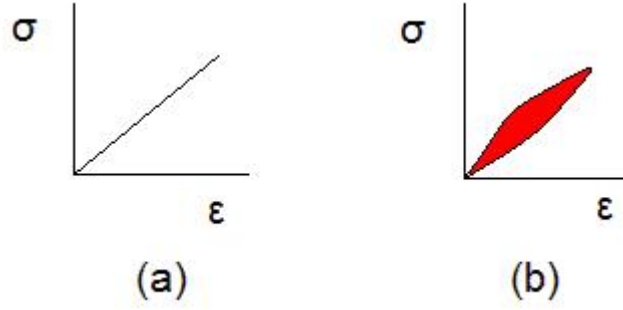


Figura 3.3: Curvas de tensão (σ) em função da deformação (ϵ) para um material elástico (a) e viscoelástico (b). A área em vermelho equivale a $\oint \sigma d\epsilon$, e corresponde à quantidade de energia perdida na forma de calor ao longo do ciclo.

$$\frac{F}{A_0} = E \frac{\Delta L}{L_0}; \quad (3.4)$$

ou seja:

$$\sigma = E\epsilon. \quad (3.5)$$

A constante de proporcionalidade E é o *módulo de Young*. Esta grandeza é amplamente utilizada para a descrição mecânica de materiais na macroescala. Sua relação com a rigidez do material, no exemplo da barra da figura 3.2 fica sendo:

$$k = \frac{AE}{L}. \quad (3.6)$$

Na figura 3.3 temos uma ilustração das curvas de tensão em função da deformação para materiais elásticos e viscoelásticos. No caso do material viscoelástico, para se retornar à condição inicial é preciso realizar trabalho sobre o sistema.

A densidade de energia de estiramento armazenada no material é dada por:

$$U = \frac{1}{V} \int F dL = \int_0^L \frac{F}{A_0} \frac{dL}{L_0} = \int_0^\epsilon \sigma d\epsilon; \quad (3.7)$$

ou seja, a densidade de energia de estiramento armazenada em um material elástico corresponde à área sob a curva da figura 3.3-a. No exemplo simples da barra estirada unidimensionalmente, o cálculo desta área é trivial. Em geral, todavia, esse cálculo pode ser complicado, sendo portanto feito através de métodos de análise numérica,

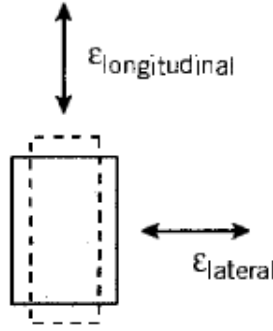


Figura 3.4: Efeito de Poisson. Ao se estirar um material em determinada direção (neste caso, na longitudinal), temos como consequência o surgimento de uma contração ortogonal à direção de estiramento.

como por exemplo o método dos elementos finitos.

Na figura 3.4 temos uma ilustração do *efeito de Poisson*. Este aparece ao se estirar um material em determinada direção. Este estiramento implica no surgimento de uma força de contração ortogonal à direção de estiramento, a qual comprime o material, deformando-o. A razão entre as deformações do material é denominada *razão de Poisson*, e é uma característica intrínseca de cada material:

$$\nu(\epsilon_{longitudinal}) = \frac{-\epsilon_{lateral}}{\epsilon_{longitudinal}}. \quad (3.8)$$

No caso particular de um material elástico linear, esta razão é uma constante.

3.2 Descrevendo o *continuum*

3.2.1 Equações de equilíbrio cinético

O deslocamento de um ponto no *continuum* ao longo das direções $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$ é denotado pelo vetor $\mathbf{u} \equiv u_i \equiv (u, v, w)$, cujas componentes são função da localização do ponto no corpo. Se todos os pontos no material possuem o mesmo deslocamento ($\mathbf{u} = \text{constante}$), este se move como um corpo rígido, sem sofrer deformações internas. Para que ocorra estiramento no *continuum*, este precisa ter deslocamentos distintos ao longo de diferentes pontos.

Considere as duas linhas ortogonais OB e OA ilustradas na figura 3.5, original-

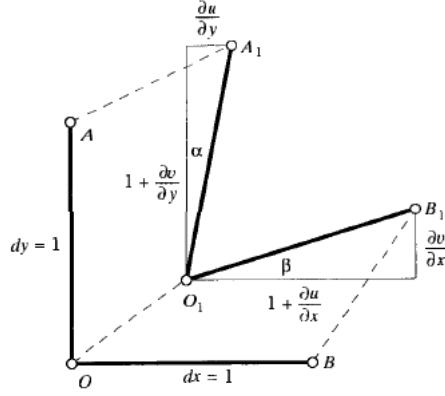


Figura 3.5: Deslocamentos no *continuum*.

mente de comprimento dx e dy dz ao longo dos eixos xy . Por conveniência, vamos fazer $dx = dy = dz = 1$. Após estirmos o corpo, as extremidades destas linhas irão para as novas posições $A_1O_1B_1$, conforme ilustrado. Após o estiramento, vamos continuar descrevendo as posições destes pontos em termos do eixo de coordenadas original; esta convenção é conhecida como *ponto de vista Lagrangiano*. Outra opção seria utilizar o *ponto de vista Euleriano*, que consiste em utilizar as posições finais como referência. Este último caso é muito usado em mecânica de fluidos.

Após o estiramento na direção $\hat{x}$, numa primeira aproximação a distância dx se torna:

$$(dx)' = \left(1 + \frac{\partial u}{\partial x}\right) dx; \quad (3.9)$$

ou seja, em uma primeira aproximação o estiramento na direção $\hat{x}$ seria simplesmente $\frac{\partial u}{\partial x}$. Todavia, é importante também considerar o deslocamento do ponto B_1 relativo a O_1 , o qual também contribui para o estiramento da linha OB . Deste modo, o novo comprimento O_1B_1 será:

$$O_1B_1 = \sqrt{\left(1 + \frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)^2}. \quad (3.10)$$

Consequentemente, o estiramento de corte Lagrangiano fica sendo:

$$\epsilon_x = \frac{O_1B_1 - OB}{OB} = O_1B_1 - 1 =$$

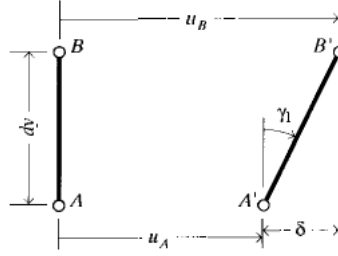


Figura 3.6: Distorção no *continuum*.

$$= \sqrt{1 + 2\frac{\partial u}{\partial x} + \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)^2} - 1. \quad (3.11)$$

Expandindo a raiz quadrada em série ($\sqrt{1+x} \approx 1+x/2+x^2/8+\dots$) e negligenciando termos de segunda ordem ou superiores, temos:

$$\begin{aligned} \epsilon_x &\approx \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left[2\frac{\partial u}{\partial x} + \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)^2 \right] \right\} - 1 = \\ &= \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)^2 \right]; \end{aligned} \quad (3.12)$$

similarmente:

$$\epsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)^2 \right]; \quad (3.13)$$

$$\epsilon_z = \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)^2 \right]. \quad (3.14)$$

A distorção do *continuum* corresponde à variação γ_1 de ângulos originalmente ortogonais na malha que o representa, conforme ilustrado na figura 3.6. De maneira similar ao cálculo feito para o estiramento de corte, vamos calcular a distorção no *continuum*. O comprimento δ na figura 3.6 corresponde a:

$$\delta = u_B - u_A = \left(u_A + \frac{\partial u}{\partial y} dy \right) - u_A = \frac{\partial u}{\partial y} dy. \quad (3.15)$$

Consequentemente, a variação angular é dada por:

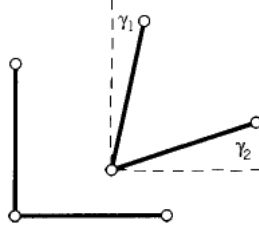


Figura 3.7: Ângulos utilizados no cálculo da distorção.

$$\gamma_1 \approx \tan \gamma_1 = \frac{\delta}{dy} = \frac{\partial u}{\partial y}. \quad (3.16)$$

Similarmente (veja figura 3.7), γ_2 seria o gradiente de v com respeito a x . Logo:

$$\gamma_{xy} = \gamma_1 + \gamma_2 = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}. \quad (3.17)$$

Esta seria uma estimativa de γ_{xy} numa primeira aproximação. Com um procedimento similar ao que foi feito para ϵ_x , podemos estimar γ_{xy} de maneira mais precisa como sendo:

$$\gamma_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial x} \frac{\partial w}{\partial y}. \quad (3.18)$$

Caso a distorção no sistema seja muito pequena, o resultado da equação 3.18 se reduz ao da estimativa em primeira aproximação (equação 3.17). Similarmente, temos para γ_{yz} e γ_{xz} :

$$\gamma_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial v}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \frac{\partial w}{\partial z}; \quad (3.19)$$

$$\gamma_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \frac{\partial w}{\partial z}. \quad (3.20)$$

As equações 3.12 a 3.14 e 3.18 a 3.20 correspondem às equações de equilíbrio cinético do continuum.

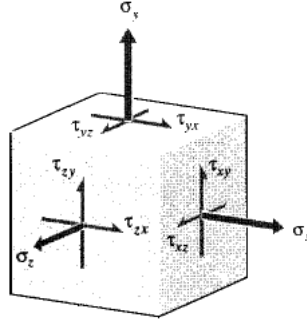


Figura 3.8: Ilustração das componentes do tensor de estresse σ .

3.2.2 Equações de equilíbrio estático

Em geral, a tensão do material será um tensor de segunda ordem, conforme ilustrado na figura 3.8:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{xy} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{xz} & \tau_{yz} & \sigma_z \end{bmatrix}. \quad (3.21)$$

Para que uma dada região de *continuum* esteja em equilíbrio, é preciso que a soma das forças que atuam sobre ela seja nula. Consequentemente:

$$\int_A \sigma \hat{n} dA = 0. \quad (3.22)$$

Aplicando o teorema de Gauss da divergência:

$$\int_V \nabla \sigma dV = 0. \quad (3.23)$$

Uma vez que o volume da integral na equação 3.23 é arbitrário, temos:

$$\nabla \sigma = 0. \quad (3.24)$$

Para um problema cartesiano em três dimensões:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} &= 0; \\
\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} &= 0; \\
\frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} &= 0.
\end{aligned} \tag{3.25}$$

Estas são as equações de equilíbrio estático para um material elástico. No caso de um material viscoelástico, $\sigma \rightarrow \sigma(\epsilon)$, e conseqüentemente as equações de equilíbrio irão depender do modelo adotado para a viscoelasticidade.

3.2.3 Equações constitutivas do material

Para representar as deformações do *continuum*, podemos inverter a equação 3.5 e generalizá-la para três dimensões, reescrevendo-a na seguinte forma:

$$\epsilon = S\sigma; \tag{3.26}$$

na qual S é um tensor de quarta ordem, ϵ e σ são tensores de segunda ordem.

Em princípio, existem 81 componentes independentes em S (cada um dos nove componentes de ϵ é escrito como uma combinação linear dos nove componentes de σ , cujos coeficientes são armazenados em S). No caso particular de um material elástico, a maioria destes componentes pode ser escrita em termos dos demais devido a simetrias. Para um material elástico linear, as matrizes σ e ϵ são simétricas (veja equação 3.21); conseqüentemente possuem seis componentes independentes, ao invés de nove. Isto reduz o número de componentes de S para 36. Escrevendo os tensores de deformação e tensão utilizando pseudo-vetores, a seguinte relação pode ser observada:

$$\begin{Bmatrix} \epsilon_x \\ \epsilon_y \\ \epsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{xz} \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & \cdots & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & \cdots & S_{26} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ S_{61} & S_{21} & \cdots & S_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{xz} \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix}. \tag{3.27}$$

É possível mostrar [71] que S , escrita na forma da equação 3.27, também é simétrica no caso particular de um material elástico. Isso reduz o número de componentes de S para 21. Finalmente, se o material em questão for *isotrópico*, ou seja, sua rigidez é a mesma em qualquer direção, podemos escrever os componentes restantes apenas em função de duas variáveis: o módulo de Young (E) e o fator de Poisson (ν) do material. O resultado é este aqui:

$$\begin{Bmatrix} \epsilon_x \\ \epsilon_y \\ \epsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{xz} \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E} & \frac{-\nu}{E} & \frac{-\nu}{E} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-\nu}{E} & \frac{1}{E} & \frac{-\nu}{E} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-\nu}{E} & \frac{-\nu}{E} & \frac{1}{E} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{2(1+\nu)}{E} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2(1+\nu)}{E} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{2(1+\nu)}{E} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{xz} \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix}. \quad (3.28)$$

As equações 3.28 são as equações constitutivas do material.

Para um *continuum* em três dimensões, existem quinze variáveis que definem o estado do material: três deslocamentos, seis deformações e seis tensões. Temos seis equações de equilíbrio cinético (equações 3.12 a 3.14 e 3.18 a 3.20), que, em primeira ordem, podemos denotar utilizando pseudovetores como:

$$\epsilon = \mathbf{L}\mathbf{u}; \quad (3.29)$$

as quais relacionam as deformações aos gradientes de deslocamento; três equações de equilíbrio estático (equações 3.25), que podemos denotar como

$$\mathbf{L}^T \sigma = \mathbf{0}; \quad (3.30)$$

as quais regem o equilíbrio de tensões, e seis equações constitutivas, que podemos denotar como

$$\sigma = \mathbf{D}\epsilon; \quad (3.31)$$

as quais relacionam as tensões com as deformações. Consequentemente, com um

sistema de quinze equações e quinze variáveis, em princípio podemos descrever o comportamento do *continuum*.

Estas equações também precisam satisfazer às condições de contorno do problema; no caso do chamado *problema de Dirichlet*, estas condições de contorno são escritas em termos do deslocamento do *continuum* nas bordas do material. Este tipo de condição de contorno é o que utilizaremos neste trabalho. Vale também mencionar as condições de contorno do chamado *problema de Neumann*, as quais são escritas em termos da variação dos deslocamentos nas bordas em função do tempo ($\dot{u}$), que são um análogo da velocidade. Este tipo de condição é muito usada em problemas envolvendo fluidos.

3.3 A função de tensão de Airy

No caso específico de problemas em duas dimensões, é possível encontrar soluções analíticas para diversos problemas em elasticidade através da chamada *função de estresse de Airy*. O início de sua dedução é feito expandindo-se as equações de equilíbrio cinético do material em duas dimensões:

$$\epsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x}; \quad (3.32)$$

$$\epsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y}; \quad (3.33)$$

$$\gamma_{xy} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}. \quad (3.34)$$

Nessa expansão, apenas termos de primeira ordem foram considerados; consequentemente estamos supondo que os deslocamentos são muito pequenos. Uma vez que três deformações (ϵ_x, ϵ_y e γ_{xy}) estão escritas em termos de apenas dois deslocamentos (u e v), elas não podem ser especificadas arbitrariamente; uma relação precisa existir entre elas. Diferenciando ϵ_x duas vezes por dx , ϵ_y duas vezes por dy e γ_{xy} por dx e então dy , podemos encontrar a relação:

$$\frac{\partial^2 \epsilon_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \epsilon_y}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \gamma_{xy}}{\partial x \partial y}. \quad (3.35)$$

Para que as deformações sejam diferenciáveis, elas precisam ser funções contínuas, o que fisicamente implica que o corpo precisa se deformar de maneira suave, sem desenvolver fraturas. A equação 3.35 é conhecida como a *equação de compatibilidade para as deformações*. Se as deformações a obedecem, então a continuidade do *continuum* está assegurada.

Em problemas em duas dimensões, as equações constitutivas para o plano são escritas como:

$$\epsilon_x = \frac{1}{E}(\sigma_x - \nu \sigma_y); \quad (3.36)$$

$$\epsilon_y = \frac{1}{E}(\sigma_y - \nu \sigma_x); \quad (3.37)$$

$$\gamma_{xy} = \frac{1}{G} \tau_{xy} = \frac{2(1 + \nu)}{E} \tau_{xy}. \quad (3.38)$$

Estas equações relacionam as deformações com as tensões do material; vale lembrar que o fator de Poisson ν foi definido na equação 3.8. Substituindo as equações 3.36, 3.37 e 3.38 na equação 3.35 resulta em:

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2}(\sigma_x - \nu \sigma_y) + \frac{\partial^2}{\partial x^2}(\sigma_y - \nu \sigma_x) = 2(1 + \nu) \frac{\partial^2 \tau_{xy}}{\partial x \partial y}. \quad (3.39)$$

Tensões que satisfaçam esta relação garantem uma compatibilidade de deformações.

As tensões também precisam satisfazer as equações de equilíbrio, que em duas dimensões são escritas como:

$$\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} = 0; \quad (3.40)$$

$$\frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} = 0. \quad (3.41)$$

Buscando uma forma de simplificar a busca por funções cujas derivadas obedecem

estas regras, G. B. Airy (1801-1892) definiu uma *função de tensão* ϕ a partir da qual as tensões poderiam ser obtidas por diferenciação:

$$\sigma_x = \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2}; \quad (3.42)$$

$$\sigma_y = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}; \quad (3.43)$$

$$\tau_{xy} = -\frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y}; \quad (3.44)$$

Substituindo estes resultados na equação 3.39 chegamos a:

$$\frac{\partial^4 \phi}{\partial x^4} + 2\frac{\partial^4 \phi}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 \phi}{\partial y^4} \equiv \nabla^4 \phi = 0. \quad (3.45)$$

Qualquer função $\phi(x, y)$ que satisfaça a equação 3.45 irá também satisfazer as condições de equilíbrio estático, equilíbrio cinético e leis constitutivas da elasticidade linear. Consequentemente, para se calcular analiticamente as deformações de um *continuum* em duas dimensões, basta encontrar uma função que satisfaça à função de tensão de Airy em todos os pontos do continuum dada certa condição de contorno. Importante notar que a menos de problemas simples, esta função geralmente acaba não sendo conhecida. Neste caso, métodos de análise numérica são adotados.

Um caso particular para o qual a função de Airy é conhecida é o cálculo das tensões em torno de um buraco circular (veja figura 3.9). Para este problema, primeiro vamos reescrever a função de Airy em coordenadas esféricas:

$$\nabla^4 \phi = \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) \phi = 0. \quad (3.46)$$

Nestas novas coordenadas, as tensões são obtidas de ϕ através de:

$$\sigma_r = \frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta^2}; \quad (3.47)$$

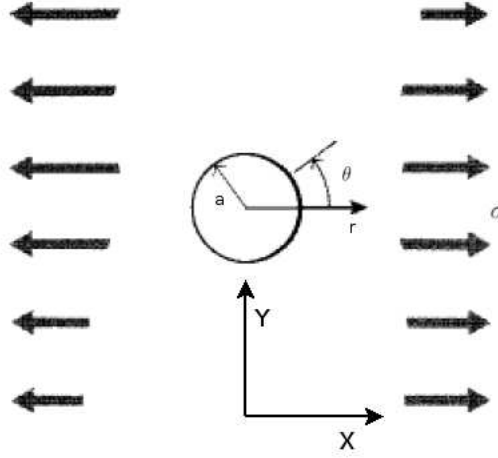


Figura 3.9: *Continuum* em duas dimensões contendo um buraco circular. O *continuum* é tensionado na direção $\hat{x}$, conforme indicado pelas setas.

$$\sigma_\theta = \frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2}; \quad (3.48)$$

$$\tau_{r\theta} = -\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right). \quad (3.49)$$

Próximo ao buraco, as tensões radial e de cisalhamento serão nulas, uma vez que não existem trações externas ali. Temos portanto, como condição de contorno:

$$\sigma_r = \tau_{r\theta} = 0, \quad r = a. \quad (3.50)$$

Para regiões muito distantes do buraco é possível utilizar o ciclo de Mohr [73] para se estimar as tensões no plano, as quais entram no cálculo como condição de contorno:

$$\begin{aligned} \sigma_r &= \frac{\sigma}{2}(1 + \cos 2\theta); \\ \sigma_\theta &= \frac{\sigma}{2}(1 - \cos 2\theta); \\ \tau_{r\theta} &= \frac{\sigma}{2} \sin 2\theta. \end{aligned} \quad r \rightarrow \infty \quad (3.51)$$

Uma vez que para $r \rightarrow \infty$ o estresse radial varia em função de $\cos 2\theta$ e o estresse de cisalhamento em função de $\sin 2\theta$ (removendo temporariamente o fator $\sigma/2$), um bom “chute” para ϕ seria:

$$\phi = f(r)\cos(2\theta); \quad (3.52)$$

onde $f(r)$ é uma função a se determinar. Substituindo a equação 3.52 na 3.46, temos a seguinte equação diferencial:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} - \frac{4}{r^2} \right) \left(\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{df}{dr} - \frac{4f}{r^2} \right) = 0; \quad (3.53)$$

a qual possui como solução geral:

$$f(r) = Ar^2 + Br^4 + C \frac{1}{r^2} + D. \quad (3.54)$$

A função de tensão definida pelas equações 3.52 e 3.54 pode ser substituída nas equações 3.47 a 3.49. Aplicando-se as condições de contorno definidas nas equações 3.50 e 3.51 resulta em:

$$A = -\frac{\sigma}{4}, \quad B = 0, \quad C = -\frac{a^4\sigma}{4}, \quad D = \frac{a^2\sigma}{2}. \quad (3.55)$$

Substituindo estes valores nas expressões para as tensões e reinserindo o fator $\sigma/2$ que removemos temporariamente, as equações finais para as tensões serão:

$$\begin{aligned} \sigma_r &= \frac{\sigma}{2} \left(1 - \frac{a^2}{r^2} \right) + \frac{\sigma}{2} \left(1 + \frac{3a^4}{r^4} - \frac{4a^2}{r^2} \right) \cos 2\theta; \\ \sigma_\theta &= \frac{\sigma}{2} \left(1 + \frac{a^2}{r^2} \right) - \frac{\sigma}{2} \left(1 + \frac{3a^4}{r^4} \right) \cos 2\theta; \\ \tau_{r\theta} &= -\frac{\sigma}{2} \left(1 - \frac{3a^4}{r^4} + \frac{2a^2}{r^2} \right) \sin 2\theta. \end{aligned} \quad (3.56)$$

O conjunto de equações 3.56 descreve as tensões no *continuum* em coordenadas esféricas. Embora as tensões estejam descritas corretamente em coordenadas esféricas, uma vez que a força externa aplicada sobre o *continuum* está escrita em termos de coordenadas cartesianas, é mais interessante visualizar os campos de tensão em termos de coordenadas cartesianas. Uma vez que agora sabemos a solução da equação de Airy, basta utilizar as equações 3.42-3.44 juntamente com a solução (equações 3.52, 3.54 e 3.55) para se obter os campos de tensão σ_x , ilustrado na figura 3.10, σ_y , ilustrado na figura 3.11, e $\tau_{r\theta}$, ilustrado na figura 3.12. Note que nestes gráficos foram utilizados $a = 1$ (raio do círculo) e $\sigma = 3$ (tensão aplicada na direção

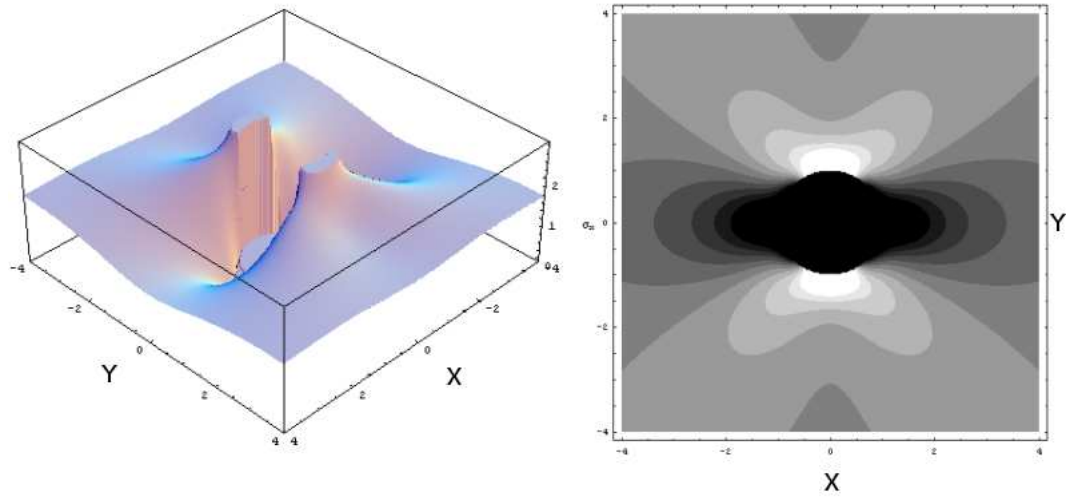


Figura 3.10: Campo de tensão σ_x . No gráfico de contornos (direita), tons escuros indicam tensões menores, enquanto que tons claros indicam tensões maiores. No gráfico de superfície (esquerda) o mesmo campo é ilustrado.

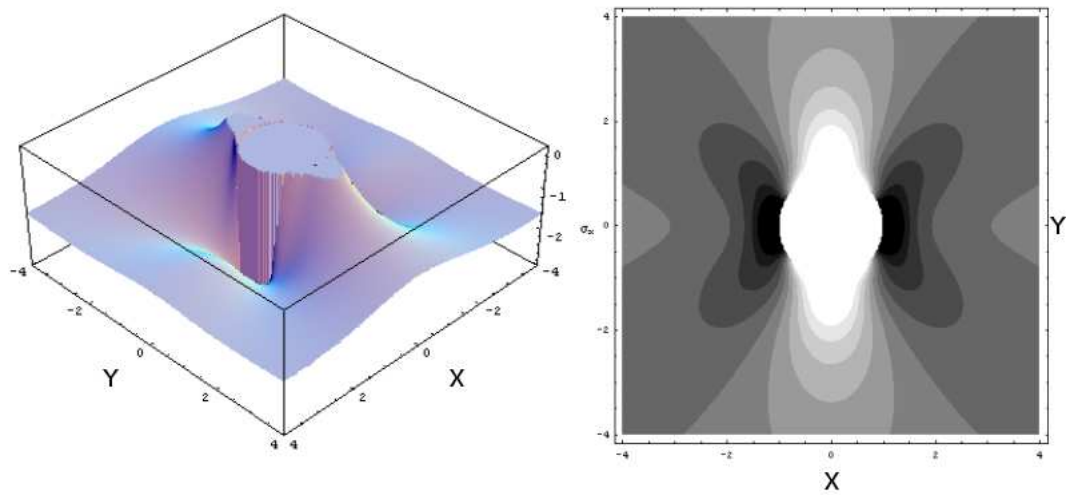


Figura 3.11: Campo de tensão σ_y . No gráfico de contornos (direita), tons escuros indicam tensões menores, enquanto que tons claros indicam tensões maiores. No gráfico de superfície (esquerda) o mesmo campo é ilustrado.

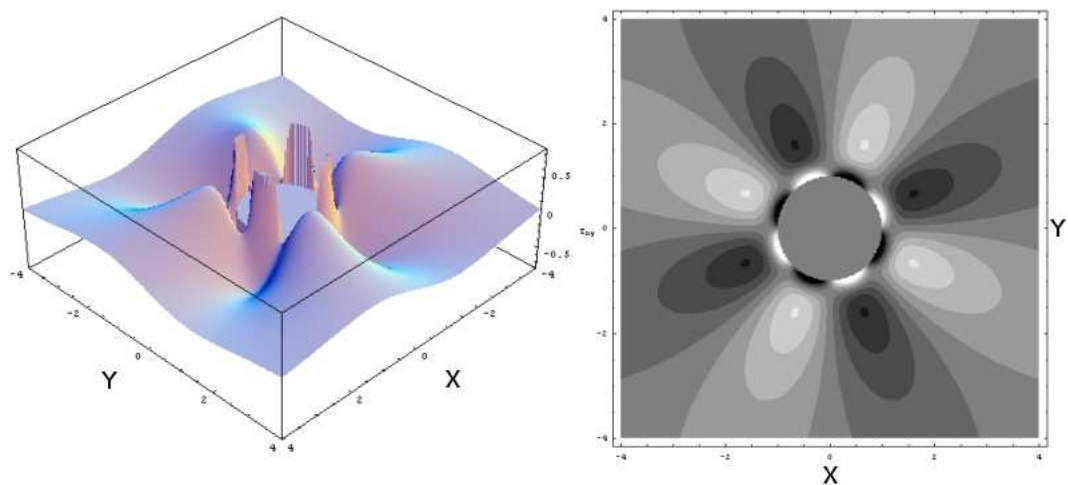


Figura 3.12: Campo de tensão de cisalhamento τ_{xy} . No gráfico de contornos (direita), tons escuros indicam tensões menores, enquanto que tons claros indicam tensões maiores. No gráfico de superfície (esquerda) o mesmo campo é ilustrado.

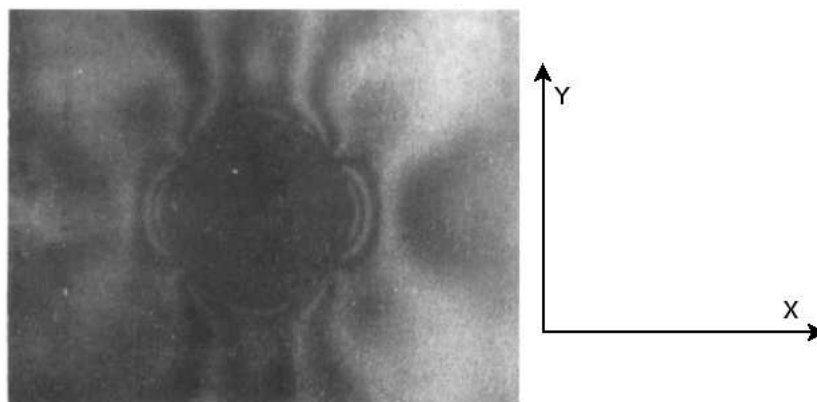


Figura 3.13: Resultado experimental das deformações em torno de um buraco circular em uma placa fina sobre tensão. A placa é tensionada na direção $\hat{x}$, conforme indicado.

$\hat{x}$). Uma comparação qualitativa deste cálculo teórico pode ser feita com o resultado experimental obtido por *Jindal* [72], o qual aparece ilustrado na figura 3.13 e foi obtido através de análise fotoelástica. Ao comparar os resultados experimentais com os cálculos, note que no resultado experimental o que se observa é a deformação total da chapa em torno do buraco devido à tensão, enquanto que os cálculos ilustram as tensões aplicadas em cada direção separadamente. Dessa forma, o resultado experimental seria a consequência no material da aplicação da soma vetorial das tensões calculadas pela teoria para cada direção. Dentro de uma aproximação elástica, as tensões são proporcionais às deformações; consequentemente as figuras

podem ser comparadas diretamente, de maneira qualitativa.

A menos de casos particulares, tais como este exemplo, as equações de equilíbrio para o *continuum* na prática precisam ser resolvidas através de métodos de análise numérica. Várias opções existem neste sentido; uma delas é o método dos elementos finitos, descrito a seguir.

3.4 Análise com elementos finitos

A análise de estruturas e materiais através de elementos finitos foi inicialmente proposta em 1943 por Courant [74], que utilizou o método de Ritz [75] para análise numérica e minimização de cálculo variacional para obter soluções aproximadas para sistemas vibrantes. Pouco depois, um artigo publicado em 1956 por M. J. Turner e colaboradores [76] estabeleceu uma definição mais ampla de análise numérica. O artigo se centrava na "rigidez e deflexão de estruturas complexas".

O conceito básico do método dos elementos finitos não é novo. Sua idéia essencial têm sido utilizada há muitos séculos para estimar áreas ou volumes através da soma ou contagem de figuras geométricas conhecidas. Atualmente, o uso do método é um pouco mais geral: sua principal aplicação se dá na solução de problemas de contorno e / ou valores iniciais num certo domínio supondo que o domínio pode ser dividido em regiões menores (elementos) cuja função desconhecida de um conjunto de variáveis de estado pode ser definida, aproximadamente, dentro de cada elemento. Unindo-se os resultados desta função ao longo da fronteira de cada elemento com os demais, é possível construir aproximadamente o comportamento da função ao longo de todo o domínio desejado.

No caso de problemas de elasticidade, deseja-se resolver um conjunto de sistemas do tipo:

$$\mathbf{K}_{ij}\mathbf{u}_j = \mathbf{f}_i; \quad (3.57)$$

nos quais $\mathbf{u}_j$ são os deslocamentos que ocorrem no nodo j devido às tensões $\mathbf{f}_i$ aplicadas no nodo i . O formato da matriz de rigidez $\mathbf{K}_{ij}$ depende do problema em questão; aqui vamos mostrar apenas a formulação relativa a problemas de elasticidade.

dade linear. Variando-se os índices i e j ao longo dos nodos da malha de elementos, gera-se um conjunto de equações que descrevem as relações de tensão / deformação para todo o *continuum*.

Em geral, a relação entre tensões e deslocamentos não é diretamente conhecida para problemas em duas ou três dimensões. Para que seja possível contruir uma matriz de rigidez nestes casos, é preciso utilizar algum tipo de aproximação; existem diversas maneiras de se obter esta aproximação. Uma delas é o método dos elementos finitos.

O procedimento para escrever as leis constitutivas da elasticidade em termos apenas das tensões e deslocamentos consiste em utilizar as equações constitutivas do material (equações 3.28) para substituir as tensões pelas deformações nas equações de equilíbrio estático (equações 3.25) e então, utilizando as equações de equilíbrio cinético (equações 3.12 a 3.14 e 3.18 a 3.20), substituir as deformações pelos deslocamentos. Utilizando a notação compacta (equações 3.29 a 3.31), temos portanto:

$$\mathbf{L}^T \boldsymbol{\sigma} = \mathbf{L}^T \mathbf{D} \boldsymbol{\epsilon} = \mathbf{L}^T \mathbf{D} \mathbf{L} \mathbf{u} = \mathbf{0}. \quad (3.58)$$

A solução analítica deste sistema de equações em geral não é conhecida. Seja a função $\tilde{\mathbf{u}}(x, y)$ uma aproximação para o campo de deslocamento do *continuum*:

$$\tilde{\mathbf{u}}(x, y, z) \approx \mathbf{u}(x, y, z). \quad (3.59)$$

Esta solução aproximada em geral é de difícil descrição, uma vez que o domínio no qual se faz o cálculo pode ter uma geometria complexa. No método dos elementos finitos a estratégia adotada para lidar com a complexidade do domínio do cálculo consiste em discretizar este domínio em uma malha de elementos cuja geometria é conhecida. A partir daí, o problema pode ser resolvido elemento a elemento. Agrupando-se estas soluções, obtém-se o campo de deslocamento em todo o *continuum*. A figura 3.14 ilustra um exemplo de geometria complexa discretizada numa malha de elementos simples. Este exemplo ilustra a vantagem de se realizar muitos cálculos para uma geometria trivial ao invés de um único cálculo com uma geometria complexa. Para cada um dos elementos do domínio o campo de deslocamento é

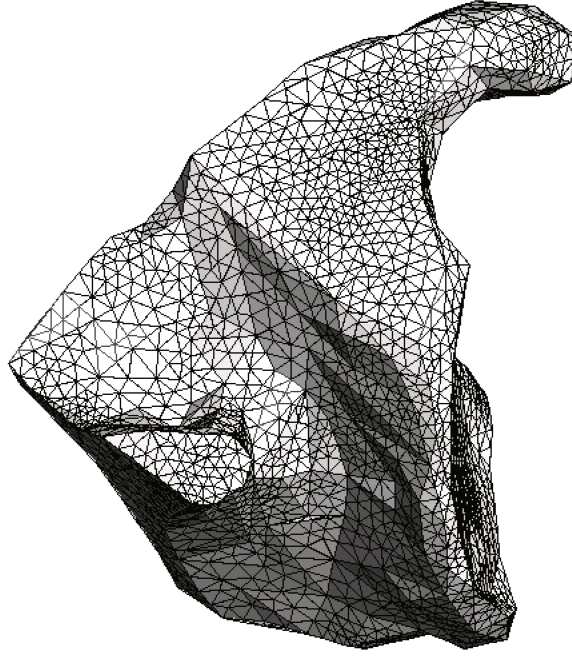


Figura 3.14: Exemplo de geometria complexa discretizada em uma malha de elementos finitos.

aproximado como:

$$\tilde{\mathbf{u}}_j(x, y, z) = N_j(x, y, z)\mathbf{u}_j; \quad (3.60)$$

sendo que $\mathbf{u}_j$ corresponde ao valor do campo de deslocamento avaliado em um conjunto de pontos pré-determinado do elemento, e $N_j(x, y, z)$ corresponde a uma interpolação do campo de deslocamento válida para qualquer ponto (x, y, z) localizado no interior do elemento. Desse modo:

$$\tilde{\mathbf{u}}(x, y, z) = \sum_j \tilde{\mathbf{u}}_j(x, y, z). \quad (3.61)$$

A aproximação para os deslocamentos permite a obtenção de aproximações para as tensões e deformações:

$$\tilde{\epsilon}_j = \mathbf{L}\tilde{\mathbf{u}}_j = \mathbf{L}N_j\mathbf{u}_j \equiv \mathbf{B}_j\mathbf{u}_j; \quad (3.62)$$

$$\tilde{\sigma} = \mathbf{D}\tilde{\epsilon} = \mathbf{D}\mathbf{B}_j\mathbf{u}_j; \quad (3.63)$$

nas quais $\mathbf{B}_j(x, y, z) = \mathbf{L}N_j(x, y, z)$ contém as derivadas das funções de interpolação.

Um argumento variacional pode agora ser utilizado para relacionar os deslocamentos do nodo j , denotados por $\mathbf{u}_j$, com as forças externas aplicadas em um nodo i . Se um pequeno deslocamento $\delta\mathbf{u}_i$ ocorrer no nodo i , uma variação na energia potencial elástica δU irá ocorrer dentro de elementos conectados a este nodo. Integrando a densidade de energia elástica (equação 3.7) no volume do elemento, e supondo que para uma variação muito pequena em ϵ possamos considerar σ constante, a seguinte estimativa para δU é encontrada:

$$\delta U = \int_V \delta\epsilon^T \sigma dV; \quad (3.64)$$

sendo que V é o volume do elemento. Utilizando as equações 3.62 e 3.63, e lembrando da identidade matricial $(\mathbf{AB})^T = \mathbf{B}^T \mathbf{A}^T$ temos:

$$\delta U = \delta\mathbf{u}_i^T \left(\int_V \mathbf{B}_i^T \mathbf{D} \mathbf{B}_j dV \right) \mathbf{u}_j. \quad (3.65)$$

Observe que os deslocamentos nodais $\delta\mathbf{u}_i^T$ e $\mathbf{u}_j$ não são funções de x , y , e z , e portanto podem ser removidos de dentro da integral. O aumento na energia potencial elástica do elemento equivale ao trabalho realizado pelas tensões nos nodos:

$$\delta W = \delta\mathbf{u}_i^T \mathbf{f}_i. \quad (3.66)$$

Igualando as equações 3.65 e 3.66 e cancelando o fator comum $\delta\mathbf{u}_i^T$, temos:

$$\left[\int_V \mathbf{B}_i^T \mathbf{D} \mathbf{B}_j dV \right] \mathbf{u}_j = \mathbf{f}_i. \quad (3.67)$$

A equação 3.67 possui o mesmo formato da equação 3.57; consequentemente, a partir da aproximação com elementos finitos foi possível calcular qual a matriz de rigidez para um *continuum*, aproximadamente:

$$\mathbf{K}_{ij} \approx \left[\int_V \mathbf{B}_i^T \mathbf{D} \mathbf{B}_j dV \right]. \quad (3.68)$$

Para avaliar a integral no computador, um método de quadratura numérica precisa ser adotado. Uma solução muito utilizada é uma integração do tipo Gauss-

Legendre, que consiste essencialmente em avaliar o integrando em um conjunto de pontos de integração especialmente selecionados dentro do elemento, e a partir daí, formar uma soma ponderada do integrando nestes pontos. Equacionando:

$$\int_V f(x, y, z) dV \approx \sum_l f(x_l, y_l, z_l) w_l; \quad (3.69)$$

sendo que w_l corresponde ao peso na integração numérica da função avaliada no ponto de quadratura (x_l, y_l, z_l) .

Uma vez conhecida a matriz de rigidez para o *continuum*, basta resolver o sistema da equação 3.57 para se obter as tensões e deslocamentos dos nodos da malha em certo instante; lembrando é claro de se estabelecer condições de contorno adequadas para o problema (quais os deslocamentos, ou as tensões, nos nodos que estejam nos extremos da malha). A integração das equações de movimento para a malha de elementos pode ser feita de diversas formas; uma delas é utilizando o algoritmo Velocity Verlet deduzido no capítulo 2.

Capítulo 4

Modelagem multiescala

4.1 O método de Ponte entre Escalas

Nos últimos anos, diversas metodologias foram propostas visando acoplar escalas presentes em problemas de nanociência. Alguns exemplos incluem os métodos Macroscopic Atomistic *Ab-initio* Dynamics (MAAD) [18–20], o método Coarse-Grained Molecular Dynamics (CGMD) [21], a Análise Quasicontínua [22–25] e o método de Ponte entre Escalas [26–36], cuja implementação é iniciada neste trabalho. Além destes, existem ainda métodos menos conhecidos tais como o *Atomic-scale finite element method* (AFEM) [37], Ponte entre Domínios (PD) [38], *Gradient Continuum Model* (GCM) [39], teorias de homogeneização [40], entre outros. Uma boa forma de se ter um primeiro contato com os métodos é através de um dos reviews publicados sobre o assunto, que abordam alguns destes e outros métodos que não são mencionados aqui [41–45]. Cada um destes novos métodos para modelagem multiescala possui vantagens e desvantagens tais que, no momento, não existe ainda um consenso com relação à qual deles é melhor ou mais adequado de uma maneira geral; de fato como estes métodos são novos, boa parte deles ainda se encontra em um estágio de desenvolvimento formal, ou seja, a teoria ainda está sendo construída. O mesmo vale para a modelagem computacional dos mesmos; muitos ainda não foram implementados na forma de *softwares* e ferramentas que os modelem, permitindo assim sua aplicação direta no estudo de sistemas físicos através de simulações.

Em meio a tantas opções, o método de ponte entre escalas é uma técnica que se

destaca como alternativa para a realização do acoplamento dinâmico de um cálculo de dinâmica molecular com um cálculo feito através do método dos elementos finitos. Aspectos positivos deste método em relação a outras propostas multiescala incluem:

- A ausência da necessidade de se refinar uma malha de elementos finitos até a escala atômica. Nos métodos MAAD e CGMD, por exemplo, é preciso construir uma malha de elementos finitos que saia da escala de *continuum* e se refine até o ponto no qual, na interface entre as escalas, cada nodo da malha de elementos corresponda a um átomo da simulação de dinâmica molecular. A construção dessa malha é complexa mesmo nos casos mais simples, de cristais perfeitos. Para materiais com defeitos, ou amorfos, é extremamente difícil. Este problema requer o desenvolvimento de novas metodologias e, principalmente, *softwares* na área de construção de malhas.
- A compatibilidade com problemas dinâmicos e, em princípio, de temperatura constante.
- A possibilidade de se acoplar escalas de tempo diferentes, porém próximas, num mesmo cálculo. Uma vez que a malha de elementos finitos não precisa ser refinada até a escala atômica, ela pode ter sua evolução temporal realizada em uma escala de tempo um pouco maior do que a da dinâmica molecular. Se a evolução temporal da dinâmica molecular for feita, digamos, em passos de um femtosegundo, a evolução da malha de elementos finitos pode ser implementada em passos de dez femtosegundos, o que gera uma economia no custo computacional do cálculo.
- A construção de leis constitutivas para o *continuum* diretamente a partir do potencial empírico ou do cálculo quântico adotado na dinâmica molecular. Em outros métodos multiescala, o *continuum* é modelado utilizando a teoria elástica tradicional, ilustrada no capítulo 3 desta dissertação, cuja validade em escalas de tamanho muito pequenas se torna questionável.

Por outro lado, alguns aspectos negativos do método também precisam ser considerados:

- Dada certa combinação de potencial de interação atômica, raio de corte (número de vizinhos considerados no cálculo) e tipo de rede cristalina considerada, um grande número de constantes, tipicamente da ordem de centenas, precisa ser estimado e tabelado. Uma vez que estas constantes mudam em quantidade e valor em função do raio de corte e tipo de cristal adotado na dinâmica molecular, a implementação de *softwares* que simulem materiais diversos se torna um processo mais complexo e demorado do que em outros métodos multiescala.
- Embora não exista nenhuma limitação no método que impeça sua adaptação para a realização de cálculos no ensemble canônico, até o momento ainda não existe uma forma consolidada de fazê-lo. Algumas propostas nesse sentido foram feitas recentemente [36].

Neste trabalho foi dado início à construção de *softwares* que implementem o método de ponte entre escalas. Aspectos relacionados a este processo são detalhados no apêndice A.

4.2 Separando escalas

A idéia fundamental da ponte entre escalas é o desacoplamento do campo de deslocamento total $\mathbf{u}$ do *continuum* em duas escalas distintas:

$$\mathbf{u} = \bar{\mathbf{u}} + \mathbf{u}'; \quad (4.1)$$

sendo que $\bar{\mathbf{u}}$ corresponde à escala que denominaremos *grossa* e $\mathbf{u}'$ à escala que denominaremos *fin*a. A escala grossa corresponde à parte do campo de deslocamento que pode ser representada através de certa base em um espaço funcional pré-definido; no caso do método de ponte entre escalas esta base é dada pelas funções de forma do método dos elementos finitos utilizado. Já a escala fina tem o papel de representar exclusivamente tudo aquilo que não pode ser representado através das funções de forma utilizadas na escala grossa. Consequentemente, por definição *a projeção da escala fina nas funções de forma da escala grossa deverá ser nula*. Desta forma, ao desacoplarmos o campo de deslocamento, o faremos de uma forma tal que as duas

escalas criadas sejam ortogonais. Note que em todo o desenvolvimento o campo de deslocamento é descrito a partir de um ponto de vista Lagrangiano, e não Euleriano.

Começaremos definindo a escala grossa. Dada uma estrutura atômica qualquer, a escala grossa é construída simplesmente pela interpolação das funções de forma dos elementos finitos avaliadas nas posições de cada átomo da estrutura; isso implica que esta escala contém a parte do campo de deslocamento que pode ser corretamente representada pelo método dos elementos finitos:

$$\bar{\mathbf{u}}(\mathbf{x}_\alpha) = \sum_{\mathbf{I}} N_I(\mathbf{X}_\alpha) \mathbf{d}_I; \quad (4.2)$$

sendo que $N_I^\alpha = N_I(\mathbf{X}_\alpha)$ é a função de forma do nodo I calculada nas posições atômicas iniciais $\mathbf{X}_\alpha$ de cada átomo α , e $\mathbf{d}_I$ é o deslocamento do elemento finito associado ao nodo I .

A escala fina representa a parcela do deslocamento que não pode ser representada pelas funções de forma da escala grossa, e por definição sua projeção na escala grossa precisa ser nula. Vamos utilizar este fato para construir o seguinte operador de erro para a escala fina:

$$J = \sum_{\alpha} m_{\alpha} \left(\mathbf{u}(\mathbf{x}_\alpha) - \sum_I N_I(\mathbf{X}_\alpha) \mathbf{w}_I \right)^2; \quad (4.3)$$

no qual m_{α} é a massa atômica do átomo α e $\mathbf{w}_I$ são graus de liberdade nodais temporários. Na equação 4.3 o termo entre parênteses consiste na subtração de uma versão da escala grossa cujos nodos possuem graus de liberdade temporários do campo de deslocamento total $\mathbf{u}(\mathbf{x})$. Pela equação 4.1 nota-se que $\mathbf{u}(\mathbf{x}) - \bar{\mathbf{u}}(\mathbf{x}) = \mathbf{u}'(\mathbf{x})$, ou seja, o operador J atua como uma métrica de erro ponderada pela massa atômica para a escala fina. Minimizando J em função de $\mathbf{w}$, pode-se encontrar um valor de $\mathbf{w}$ tal que o erro seja nulo; este valor de $\mathbf{w}$ será:

$$\mathbf{w} = \mathbf{M}^{-1} \mathbf{N}^T \mathbf{M}_A \mathbf{u}; \quad (4.4)$$

sendo que M_A é uma matriz diagonal contendo as massas atômicas, e a matriz de massa $\mathbf{M}$ da escala grossa é dada por:

$$\mathbf{M} = \mathbf{N}^T \mathbf{M}_A \mathbf{N}. \quad (4.5)$$

Utilizando-se as equações 4.1, 4.2 e 4.4:

$$\mathbf{u}' = \mathbf{u} - \bar{\mathbf{u}} = \mathbf{u} - \mathbf{N}\mathbf{w} = \mathbf{u} - \mathbf{N}\mathbf{M}^{-1}\mathbf{N}^T\mathbf{M}_A\mathbf{u}. \quad (4.6)$$

A equação 4.6 descreve o campo de deslocamento da escala fina em função do campo de deslocamento total do material. Note que *a escala fina não é o cálculo de dinâmica molecular!* Ao acoplarmos o cálculo de dinâmica molecular com o método dos elementos finitos, vamos supor que a solução obtida pelo cálculo de dinâmica molecular, que denominaremos $\mathbf{q}$, é a solução “exata” do problema, a qual tomaremos como referência. Trocando $\mathbf{u}$ por $\mathbf{q}$ na equação 4.6, temos:

$$\mathbf{u}' = \mathbf{q} - \mathbf{P}\mathbf{q}; \quad (4.7)$$

sendo que $\mathbf{q}$ é um vetor contendo os deslocamentos obtidos no cálculo de dinâmica molecular, e a matriz de projeção $\mathbf{P}$ é definida como:

$$\mathbf{P} = \mathbf{N}\mathbf{M}^{-1}\mathbf{N}^T\mathbf{M}_A. \quad (4.8)$$

Desta forma, a equação para o deslocamento total do sistema (4.1) passa a ser dada por:

$$\mathbf{u} = \mathbf{N}\mathbf{d} + \mathbf{q} - \mathbf{P}\mathbf{q}. \quad (4.9)$$

A decomposição em escalas ortogonais que acabamos de construir para acoplar elementos finitos com dinâmica molecular é uma variante do método multiescala de Hughes [77]. Neste método, o que se faz é acoplar dois cálculos com elementos finitos, um utilizando uma malha fina e outro uma malha grossa, supondo-se que o cálculo com a malha fina é mais preciso e portanto, a solução “exata”, ou de referência. Aqui o que mudou foi que a malha fina foi trocada pelo resultado obtido via dinâmica molecular, e o operador de erro J foi escolhido de uma forma tal que ao resolver a Lagrangiana do problema (veja próxima seção), teremos resultados sem termos

cruzados do tipo $\mathbf{d} \cdot \mathbf{q}$.

4.3 A Lagrangiana multiescala

O próximo passo no desenvolvimento é escrever as equações de movimento para o deslocamento $\mathbf{u}$. Começamos escrevendo a Lagrangiana do sistema:

$$L(\mathbf{u}, \dot{\mathbf{u}}) = K(\dot{\mathbf{u}}) - V(\mathbf{u}); \quad (4.10)$$

na qual $K(\dot{\mathbf{u}})$ é a energia cinética e $V(\mathbf{u})$ a energia potencial do sistema. Ignorando forças externas, e considerando a suposição de igualdade entre $\mathbf{u}$ e $\mathbf{q}$, podemos considerar a energia potencial do sistema como sendo simplesmente a energia potencial de interação entre os átomos, que denominaremos U . Assim temos:

$$L(\mathbf{u}, \dot{\mathbf{u}}) = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{u}}^T \mathbf{M}_A \dot{\mathbf{u}} - U(\mathbf{u}). \quad (4.11)$$

Diferenciando a equação 4.9 com relação ao tempo temos:

$$\dot{\mathbf{u}} = \mathbf{N} \dot{\mathbf{d}} + \dot{\mathbf{q}} - \mathbf{P} \dot{\mathbf{q}}. \quad (4.12)$$

Substituir a equação 4.12 na Lagrangiana 4.11 leva a:

$$L(\mathbf{d}, \dot{\mathbf{d}}, \mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) = \frac{1}{2} \dot{\mathbf{d}}^T \mathbf{M} \dot{\mathbf{d}} + \frac{1}{2} \dot{\mathbf{q}}^T \mathcal{M} \dot{\mathbf{q}} - U(\mathbf{d}, \mathbf{q}); \quad (4.13)$$

sendo $\mathcal{M} = (\mathbf{I} - \mathbf{P})^T \mathbf{M}_A$. As equações de movimento podem agora ser obtidas a partir da Lagrangiana multiescala resolvendo as equações de Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{d}}} \right) - \frac{\partial L}{\partial \mathbf{d}} = 0; \quad (4.14)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{q}}} \right) - \frac{\partial L}{\partial \mathbf{q}} = 0. \quad (4.15)$$

Substituindo a Lagrangiana 4.13 nas equações 4.14 e 4.15 nos leva a:

$$\mathbf{M}\ddot{\mathbf{d}} = -\frac{\partial U(\mathbf{d}, \mathbf{q})}{\partial \mathbf{d}}; \quad (4.16)$$

$$\mathcal{M}\ddot{\mathbf{q}} = -\frac{\partial U(\mathbf{d}, \mathbf{q})}{\partial \mathbf{q}}. \quad (4.17)$$

As equações 4.16 e 4.17 são acopladas através da variação da energia potencial U . A força entre os átomos é dada pela variação na energia potencial:

$$\mathbf{f} = -\frac{\partial U(\mathbf{u})}{\partial \mathbf{u}}. \quad (4.18)$$

Expandindo o lado direito das equações 4.16 e 4.17 através da regra da cadeia e utilizando as equações 4.18 e 4.9 temos:

$$\mathbf{M}\ddot{\mathbf{d}} = \frac{\partial U}{\partial \mathbf{u}} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{d}} = \mathbf{N}^T \mathbf{f}; \quad (4.19)$$

$$\mathcal{M}\ddot{\mathbf{q}} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{u}} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{q}} = (\mathbf{I} - \mathbf{P})^T \mathbf{f}. \quad (4.20)$$

Utilizando o fato de que $\mathcal{M} = (\mathbf{I} - \mathbf{P})^T \mathbf{M}_A$, a equação 4.20 pode ser reescrita como:

$$(\mathbf{I} - \mathbf{P})^T \mathbf{M}_A \ddot{\mathbf{q}} = (\mathbf{I} - \mathbf{P})^T \mathbf{f}. \quad (4.21)$$

Em geral a matriz $(\mathbf{I} - \mathbf{P})^T$ é singular. Ao se multiplicar um campo por $(\mathbf{I} - \mathbf{P})^T$, obtém-se a escala fina associada a este campo, e muitas escalas finas diferentes podem ser associadas a um mesmo campo. Consequentemente, o sistema da equação 4.21 admite diversas soluções. Em particular, uma destas soluções é muito interessante, pois leva às equações de movimento da dinâmica molecular tradicional:

$$\mathbf{M}_A \ddot{\mathbf{q}} = \mathbf{f}(\mathbf{q}); \quad (4.22)$$

$$\mathbf{M}\ddot{\mathbf{d}} = \mathbf{N}^T \mathbf{f}(\mathbf{u}). \quad (4.23)$$

As equações 4.22 e 4.23 descrevem a dinâmica do sistema supondo que exista

uma malha de elementos finitos e um cálculo de dinâmica molecular sendo realizados em todo o espaço. A equação 4.22 é simplesmente a equação de movimento utilizada em cálculos de dinâmica molecular. Isso implica que algoritmos já consolidados para este tipo de cálculo podem ser utilizados no método multiescala. O mesmo vale para a equação 4.22, com relação à cálculos com o método dos elementos finitos. Este fato é muito importante, pois permite o uso e, se for o caso, adaptação, de tecnologias já consolidadas em ambas as áreas para cálculos multiescala.

A informação produzida no cálculo de dinâmica molecular é transmitida para o cálculo com elementos finitos através do termo $\mathbf{N}^T \mathbf{f}(\mathbf{u})$, da equação 4.23, uma vez que a variável $\mathbf{u}$ é escrita na equação 4.9 como uma função de resultados do cálculo de dinâmica molecular.

Neste estágio do desenvolvimento estamos supondo que o cálculo com dinâmica molecular e o com elementos finitos compreendem todo o domínio de estudo. Neste momento o que a teoria nos permite fazer é propagar para o método de elementos finitos informação relativa ao que ocorre na dinâmica molecular, porém sem nos livrar da obrigação de realizar a simulação com dinâmica molecular em todo o espaço. Embora isto possa ser interessante em eventuais estudos envolvendo um acoplamento estático entre escalas, no caso do acoplamento dinâmico o método, como está formulado, requer a realização de uma simulação de dinâmica molecular tradicional de grande porte, o que é muito custoso em termos de processamento computacional. Este requerimento precisa ser removido para que o método multiescala tenha utilidade em estudos com acoplamento dinâmico de escalas. Este é o tópico da próxima seção.

4.4 Removendo graus de liberdade indesejados

Para que o uso do método multiescala seja computacionalmente vantajoso é preciso que o cálculo de dinâmica molecular seja restrito a uma porção limitada do domínio de estudo. Esta região, que denominaremos *região 1* e que contém n_{a1} átomos, é aquela onde ocorrem fenômenos cujo entendimento requer um cálculo de estrutura eletrônica e / ou atômica, e que portanto não poderiam ser descritos adequadamente

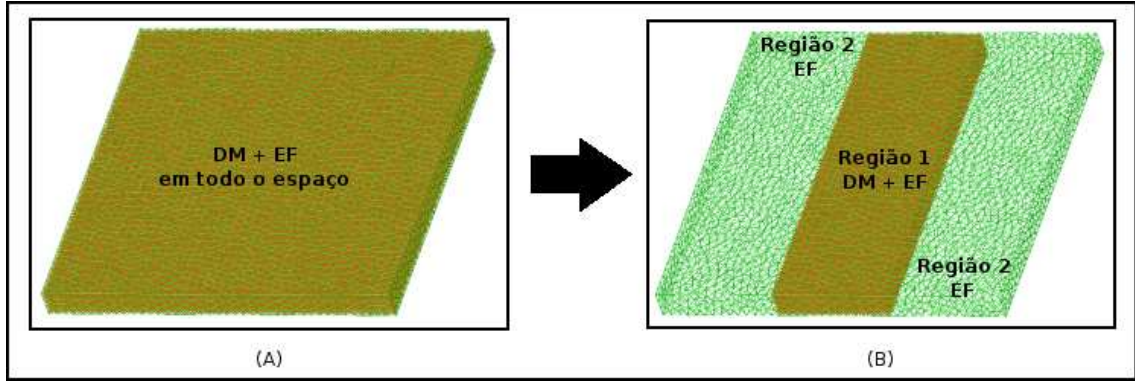


Figura 4.1: Exemplo de estrutura cristalina estudada com o método multiescala. Em (A) o cálculo de dinâmica molecular é feito em todo o espaço. Embora a informação deste cálculo seja propagada para a malha de elementos finitos, o custo computacional é extremamente elevado. Em (B) o cálculo de dinâmica molecular é feito apenas em uma região da figura, reduzindo o custo computacional do processo.

pela teoria de meios contínuos. A região 1 precisa ser grande o suficiente para que na sua fronteira a rede cristalina do material não sofra perturbações estruturais severas devido a deformações que venham a ocorrer no seu interior, longe da fronteira. O restante da estrutura será denominado de *região 2*, a qual contém n_{a2} átomos. Na região 2 ocorrem fenômenos que podem ser descritos corretamente a partir da teoria de meios contínuos. Consequentemente, nesta região a descrição obtida a partir da escala grossa, cujo campo de descolamento é dado por $\bar{\mathbf{u}}_2$, é suficiente. Isto nos permite aproximar os valores da escala fina na região 2 ($\mathbf{u}'_2$) utilizando uma linearização da força interatômica nesta região. Com isso, podemos efetuar na região 2 apenas um cálculo com o método dos elementos finitos, sem utilizar dinâmica molecular explicitamente. Este processo de separação do material a ser simulado em regiões distintas está ilustrado na figura 4.1.

4.4.1 Linearizando as equações de movimento da escala fina

Para linearizar as forças interatômicas na região 2 vamos reescrever a equação 4.22 da seguinte maneira:

$$\mathbf{M}_A \ddot{\mathbf{q}} = \mathbf{f}(\mathbf{u}). \quad (4.24)$$

Neste passo fizemos uso do fato de que a solução obtida pela dinâmica molecular

é nossa referência para o resultado exato do cálculo; ou seja, $\mathbf{u} = \mathbf{q}$. A partir da decomposição do campo de deslocamento (equação 4.1), podemos decompor a força no lado direito da equação 4.24 em dois termos, um para a escala fina e outro para a escala grossa. O termo da escala fina será linearizado, enquanto que o da escala grossa não será modificado. Isso nos leva a:

$$\mathbf{M}_A \ddot{\mathbf{q}} = \mathbf{M}_A \ddot{\mathbf{u}} + \mathbf{M}_A \ddot{\mathbf{u}}' = \mathbf{f}(\bar{\mathbf{u}}) + \mathbf{K} \mathbf{u}'. \quad (4.25)$$

A matriz de rigidez $\mathbf{K}$ é dada por:

$$\mathbf{K} = \left(\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{u}} \right)_{\mathbf{u}'=0}. \quad (4.26)$$

O próximo passo é inserir a seguinte hipótese no cálculo: **suponha que a equação de movimento da escala fina possa ser escrita sem se considerar contribuições da escala grossa**. Isto é viável uma vez que as escalas são ortogonais por construção, e a escala de tempo na qual ocorrem fenômenos na escala grossa é em geral muito maior do que na escala fina. Isso nos leva à seguinte decomposição da equação 4.24:

$$\mathbf{M}_A \ddot{\mathbf{u}} = \mathbf{f}(\bar{\mathbf{u}}); \quad (4.27)$$

$$\mathbf{M}_A \ddot{\mathbf{u}}' = \mathbf{K} \mathbf{u}'. \quad (4.28)$$

A equação 4.28 realiza uma linearização da equação de movimento da escala fina na região 2.

4.4.2 Eliminação de graus de liberdade indesejados na escala fina

Nesta seção vamos remover da região 2 o cálculo atomístico indesejado. Como os cálculos são um pouco extensos, vamos aqui nos limitar a explicar o que será feito e discutir o resultado final; os cálculos detalhados aparecem no apêndice B.

Considere que qualquer sítio de ocupação do cristal seja denotado por tripletos

de inteiros do tipo (l, m, n) , onde os índices indicam múltiplos, cada um ao longo de determinado vetor, dos três vetores primitivos da estrutura cristalina. Suponha que desejamos remover todos os átomos cujos sítios estejam localizados em planos tais que $l > 0$. Tal remoção levaria o cristal a relaxar de maneira tal que os átomos da superfície que ficou exposta ($l = 0$) não mais se comportem como os átomos que ficaram no interior do material; nesta situação a região onde estamos acoplando escalas passaria a manifestar fenômenos de física de superfícies, tornando assim a modelagem irreal. Consequentemente, é preciso desenvolver uma metodologia na região de acoplamento de escalas que gere uma dinâmica molecular tal que esta região se comporte como um material volumétrico, mesmo com a ausência de átomos da região 2, onde $l > 0$.

Tradicionalmente o que se faz em dinâmica molecular visando reduzir graus de liberdade é adotar condições periódicas de contorno na simulação, ou ainda, simplesmente fixar os átomos da fronteira do cálculo, evitando assim que saiam da posição desejada. Em particular, no segundo caso para que se possa considerar a abordagem, é fundamental que a região do cálculo onde ela é adotada seja distante o suficiente de qualquer fenômeno de interesse tal que seus efeitos sobre o fenômeno em questão sejam desprezíveis. No caso de métodos multiescala, é de se esperar que ocorra a transmissão de fenômenos estruturais que possam ser representados apenas pelo método dos elementos finitos para a região 2. Logo na região de acoplamento não se pode utilizar uma abordagem tradicional de eliminação de graus de liberdade indesejados. No caso do método de ponte entre escalas, o que se faz é desenvolver uma dinâmica de Langevin generalizada para os átomos dos planos¹ $l = 0$ e $l = 1$, de maneira que estes mantenham uma dinâmica similar à do material volumétrico, minimizando efeitos indesejados na região de acoplamento entre escalas. As equações de movimento para o sistema de átomos acoplados à malha de elementos finitos aparecem no quadro abaixo; estas são as equações do método de ponte entre escalas:

¹Aqui supomos interações apenas entre primeiros vizinhos. Para interações de maior alcance, é preciso aumentar o número de planos de *átomos fantasmas* regidos pela equação de Langevin, de maneira tal que todos os átomos mais internos, onde se faz dinâmica molecular convencional, tenham vizinhos suficientes para interagir adequadamente. Algumas propostas neste sentido surgiram a partir de 2004 [32–35].

$$\mathbf{M}_A \ddot{\mathbf{q}}(t) = \mathbf{f}(t) + \mathbf{R}_{0,m,n}^f(t) + \mathbf{f}_{0,m,n}^{imp}(t); \quad (4.29)$$

$$\mathbf{M} \ddot{\mathbf{d}} = \mathbf{N}^T \mathbf{f}(\mathbf{u}); \quad (4.30)$$

sendo:

$$\mathbf{f}_{0,m,n}^{imp}(t) = \sum_{m'=m-m_c}^{m_c} \sum_{n'=n-n_c}^{n_c} \int_0^t \theta_{m-m',n-n'}(t-\tau) (\boxtimes) d\tau; \quad (4.31)$$

$$\boxtimes = \mathbf{q}_{0,m',n'}(\tau) - \bar{\mathbf{u}}_{0,m',n'}(\tau) - \mathbf{R}_{0,m',n'}^d(\tau).$$

A equação 4.29 descreve a dinâmica dos átomos na simulação. Cada átomo pode estar sujeito a pelo menos uma entre três tipos de força. A primeira, denotada $\mathbf{f}(t)$ é a força de interação interatômica calculada através de um potencial empírico ou ainda, de um cálculo de estrutura eletrônica; ou seja, é o termo de força tradicionalmente utilizado em cálculos de dinâmica molecular. O próximo termo, denotado por $\mathbf{R}_{0,m,n}^f(t)$, é uma força estocástica que atua apenas nos átomos da fronteira da dinâmica molecular (no caso desta formulação, feita para interações entre primeiros vizinhos, estes serão os átomos do plano $l = 0$). Esta força faz o papel dos efeitos térmicos originados na região de *continuum* onde se eliminaram os graus de liberdade atômicos; a partir dela é possível definir uma dinâmica de temperatura constante para o sistema. Caso se opte por negligenciar esta força², supõe-se então que o *continuum* na região 2 está a 0 K. O último termo, denotado $\mathbf{f}_{0,m,n}^{imp}(t)$, é uma força de impedância. Esta força atua apenas nos átomos da fronteira da dinâmica molecular ($l = 0$), e tem o papel de dissipar energia da escala fina no *continuum* da região 2. Como na região 2 apenas cálculos com elementos finitos são realizados, aquilo que não puder ser representado pelos elementos finitos, que por construção equivale à escala fina, é dissipado pela força de impedância. Este procedimento é fundamental,

²O cálculo da força estocástica não é trivial, e ainda não existe uma formulação consolidada para realizá-lo. Um trabalho que realiza algumas propostas iniciais neste sentido é o da referência [36].

pois evita a reflexão para a região 1 de fenômenos que não podem ser representados na região 2.

A equação 4.30 descreve a dinâmica dos nodos da malha de elementos finitos da simulação. Na região 1, onde existe o cálculo explícito de dinâmica molecular, a força sobre qualquer nodo pode ser obtida utilizando-se a igualdade entre $\mathbf{q}$ e $\mathbf{u}$; ou seja, interpolando-se as forças interatômicas, que são conhecidas, pelas funções de forma dos elementos, obtém-se as forças sobre a malha. Na região 2, onde não existe o cálculo explícito de dinâmica molecular, é preciso construir uma lei constitutiva que ligue o potencial interatômico utilizado na dinâmica molecular com uma teoria de meio contínuo, de maneira a construir uma lei constitutiva para o *continuum* da região 2 que seja compatível com a região 1. Esta questão é o tópico da seção 4.6.

4.5 Interpolação dos resultados da dinâmica molecular para o *continuum*

Na região onde coexistem um cálculo de dinâmica molecular e uma simulação com o método dos elementos finitos, não se deseja utilizar uma lei constitutiva para o *continuum* para se calcular os campos de tensão. Ao invés disso, como toda a informação já está disponível no cálculo de dinâmica molecular com uma precisão muito maior do que poderia ser obtido num cálculo com o método dos elementos finitos, neste espaço faz muito mais sentido interpolar os campos de tensão da dinâmica molecular diretamente para os nodos da malha de elementos. A partir desta interpolação, a deformação na malha de elementos finitos pode ser calculada utilizando-se o campo de tensão da dinâmica molecular. Equacionando-se, temos:

$$\begin{aligned} f_{Ix} &= \sum_{\alpha=1}^N N_I(\mathbf{X}_\alpha) f_{\alpha x}(\mathbf{u}); \\ f_{Iy} &= \sum_{\alpha=1}^N N_I(\mathbf{X}_\alpha) f_{\alpha y}(\mathbf{u}); \\ f_{Iz} &= \sum_{\alpha=1}^N N_I(\mathbf{X}_\alpha) f_{\alpha z}(\mathbf{u}). \end{aligned} \tag{4.32}$$

Os termos f_{Ix} , f_{Iy} e f_{Iz} correspondem às forças sobre o nodo I da malha de elementos finitos nas direções $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$, respectivamente. Cada elemento do vetor linha $N_I(\mathbf{X}_\alpha)$ corresponde ao peso que certo campo definido na posição do nodo I teria caso se

desejasse interpolar este campo para a posição $\mathbf{X}_\alpha$. Como as funções de forma dos elementos finitos são definidas apenas dentro de cada elemento, dada certa posição de um átomo, apenas os componentes de N_I correspondentes a átomos contidos dentro de elementos vinculados ao nodo I serão não-nulos. Dessa forma, embora N_I seja muito grande, ele pode ser armazenado como um vetor esparso. Finalmente, os vetores $f_{\alpha x}(\mathbf{u})$, $f_{\alpha y}(\mathbf{u})$ e $f_{\alpha z}(\mathbf{u})$ correspondem à força, calculada pelo cálculo de dinâmica molecular, nas coordenadas de cada átomo α . As equações 4.32 equivalem ao termo $\mathbf{N}^T \mathbf{f}(\mathbf{u})$ da equação 4.30.

4.6 Cálculo das forças onde não se faz dinâmica molecular

Na seção 4.4 o material a ser estudado foi dividido em duas regiões. Em uma delas, que denominamos região 1, é realizado concorrentemente um cálculo de dinâmica molecular e um cálculo com o método dos elementos finitos. Nesta região, o deslocamento dos átomos, denominado $\mathbf{q}$, é igualado ao campo de deslocamento, denominado $\mathbf{u}$, da malha de elementos finitos, o que nos permite calcular a dinâmica dos nodos da malha de elementos finitos através da equação 4.30. Já na região 2 apenas um cálculo com o método dos elementos finitos é realizado. Para eliminar o cálculo de dinâmica molecular da região 2, foi desenvolvida na seção 4.4 uma dinâmica de Langevin para os átomos da fronteira entre as regiões 1 e 2, de maneira que o cálculo de dinâmica molecular da região 1 possa ocorrer adequadamente, sem um relaxamento artificial do cristal. Resta agora definir como será a dinâmica da malha de elementos finitos na região onde não existe o cálculo de dinâmica molecular.

Tradicionalmente, cálculos com elementos finitos são realizados utilizando leis constitutivas para meios contínuos. No caso de sólidos, alguns exemplos conhecidos são as teorias de elasticidade, plasticidade e viscoelasticidade. Para cada uma destas teorias, diferentes tipos de aproximações podem ser adotadas; por exemplo, no caso de um modelo de material elástico, é possível construir equações não-lineares para estudar deformações severas, ou então, no caso de deformações muito simples, modelos lineares são utilizados. Independentemente da complexidade e tipo de modelo

adotado para a simulação, é necessária a obtenção de parâmetros que ajustem o modelo de forma a descrever corretamente o material em questão. Em aplicações onde se realiza apenas o cálculo com elementos finitos, o mais comum é a obtenção destes parâmetros de maneira experimental. Mais recentemente, com a possibilidade de se realizar cálculos de dinâmica molecular em grande escala, alguns destes parâmetros já estão sendo estimados através de simulações [78]. Neste ponto surge o seguinte problema: na região 1 a dinâmica dos nodos segue o resultado da dinâmica molecular; caso se opte por utilizar no cálculo de elementos finitos da região 2, onde não existe dinâmica molecular, um modelo independente do utilizado no cálculo da região 1, cria-se uma descontinuidade no cálculo de forças da malha nos pontos de transição entre as regiões 1 e 2. Essa descontinuidade impede o bom acoplamento entre as escalas, gerando efeitos tais como a reflexão de fónons na interface entre as regiões 1 e 2. Este efeito seria o análogo ao que ocorreria caso se realizasse uma simulação de dinâmica molecular pura para um cristal, utilizando-se em metade dele um tipo de potencial, e na outra, outro tipo, sem que nenhuma correção especial fosse utilizada na fronteira. Uma forma de se lidar com este problema é construir uma lei constitutiva para a região 2 a partir do potencial de interação utilizado no cálculo de dinâmica molecular. Isso pode ser feito utilizando a regra de Cauchy-Born, o método de aglomerados de átomos virtuais, ou ainda, o modelo de ligações internas virtuais. Os dois primeiros modelos são detalhados a seguir.

4.6.1 Regra de Cauchy-Born

A regra de Cauchy-Born é um método de homogeneização, no qual medidas de rigidez e tensão no *continuum* são obtidas através de um potencial interatômico. Por ser um método de homogeneização, para que o uso desta regra seja válido é importante que a rede cristalina para a qual a regra se aplica tenha uma deformação homogênea; ou seja, a regra só pode ser utilizada em regiões nas quais não ocorrem deformações estruturais severas na rede cristalina. Sua aplicação se dá da seguinte maneira: primeiro vamos decompor a energia potencial interatômica do sistema, denotada por $U(\mathbf{u})$, em termos da densidade de energia potencial em cada átomo α , denotada por W_α :

$$U(\mathbf{u}) = \sum_{\alpha} W_{\alpha}(\mathbf{u}) \Delta V_{\alpha}; \quad (4.33)$$

onde o termo ΔV_{α} corresponde a um elemento de volume sobre o qual a densidade foi calculada. Comparando os lados direitos das equações 4.16 e 4.19, podemos obter a seguinte relação:

$$(\mathbf{N}^T \mathbf{f})_I = - \frac{\partial U(\mathbf{u})}{\partial \mathbf{d}_I}. \quad (4.34)$$

Substituindo a equação 4.33 na 4.34:

$$(\mathbf{N}^T \mathbf{f})_I = - \sum_{\alpha} \frac{\partial W_{\alpha}(\mathbf{u})}{\partial \mathbf{d}_I} \Delta V_{\alpha}. \quad (4.35)$$

Agora vamos aplicar uma regra da cadeia na equação 4.35, obtendo:

$$(\mathbf{N}^T \mathbf{f})_I = - \sum_{\alpha} \frac{\partial W_{\alpha}}{\partial \mathbf{F}_{\alpha}^T} \frac{\partial \mathbf{F}_{\alpha}^T}{\partial \mathbf{d}_I} \Delta V_{\alpha}. \quad (4.36)$$

O termo $\mathbf{F}_{\alpha}$ corresponde ao gradiente de deformação no contínuum avaliado na posição do átomo α . Da mesma forma que o campo de deslocamento total é escrito em termos de uma interpolação dos deslocamentos nos nodos, o gradiente de deformação pode ser obtido derivando-se as funções de interpolação, que geralmente são polinômios simples. Essa derivada das funções de interpolação continua sendo função do deslocamento dos nodos. Escrevendo o termo $\frac{\partial \mathbf{F}_{\alpha}^T}{\partial \mathbf{d}_I}$ diretamente em função das funções de interpolação, obtém-se:

$$(\mathbf{N}^T \mathbf{f})_I = - \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial \mathbf{N}_I}{\partial \mathbf{X}} \right)_{\mathbf{X}=\mathbf{X}_{\alpha}} \frac{\partial W_{\alpha}}{\partial \mathbf{F}_{\alpha}^T} \Delta V_{\alpha}. \quad (4.37)$$

Agora vamos fazer uso do seguinte fato: a derivada da densidade de energia com respeito ao gradiente de deformação corresponde ao primeiro estresse de Piola-Kirchoff, denotado por $\mathbf{P}$. Esta grandeza é utilizada nas equações constitutivas da teoria de elasticidade não linear, o que nos dá uma conexão entre o potencial atômico e a teoria da elasticidade. Aproximando a soma da equação 4.37 por uma soma discreta (isso é possível uma vez que supomos que a deformação é homogênea), podemos

escrever a seguinte forma de quadratura:

$$(\mathbf{N}^T \mathbf{f})_I = - \sum_q \frac{\partial \mathbf{N}_I}{\partial \mathbf{X}}(\mathbf{X}_q) \mathbf{P}(\mathbf{X}_q) w_q; \quad (4.38)$$

sendo que o termo w_q é o peso na integração associado ao ponto $\mathbf{X}_q$.

A regra de Cauchy-Born é um dos métodos mais populares para se construir uma equação constitutiva através de um potencial interatômico. Ela é fortemente utilizada, por exemplo, no método multiescala de análise quasicontínua [22–25].

4.6.2 Método de aglomerados de átomos virtuais

Este método foi proposto em 2004 [79, 80], e é um pouco mais flexível que regra de Cauchy-Born. Na grande maioria dos potenciais utilizados em cálculos com elementos finitos, a energia potencial $\Phi(\mathbf{u})$ é função do deslocamento do material, denotado por $\mathbf{u}$. Por outro lado, potenciais interatômicos utilizados em dinâmica molecular geralmente possuem a energia potencial dada em função da distância entre pares de átomos α e β , denotada por $\mathbf{r}_{\alpha\beta} = \mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta$. A primeira coisa a se fazer no método de aglomerados de átomos virtuais é escrever $\mathbf{r}_{\alpha\beta}$ em função de $\mathbf{u}$:

$$\mathbf{r}_{\alpha\beta} = \mathbf{X}_{\alpha\beta} + \mathbf{u}_{\alpha\beta}; \quad (4.39)$$

sendo que $\mathbf{X}_{\alpha\beta}$ denota a posição inicial dos átomos. Utilizando a aproximação de elementos finitos para o deslocamento total, podemos reescrever a equação 4.39 como:

$$\mathbf{r}_{\alpha\beta} = \mathbf{X}_{\alpha\beta} + \sum_I (N_I(\mathbf{X}_\alpha) - N_I(\mathbf{X}_\beta)) \mathbf{d}_I. \quad (4.40)$$

Tomando a derivada de 4.40:

$$\frac{\partial \mathbf{r}_{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{d}_I} = (N_I(\mathbf{X}_\alpha) - N_I(\mathbf{X}_\beta)). \quad (4.41)$$

Agora vamos supor que a energia potencial do sistema pode ser decomposta na forma da soma da energia de cada ligação entre pares de átomos:

$$U(\mathbf{u}) = \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha}. \quad (4.42)$$

Utilizando a equação 4.34 com a equação 4.42, e fazendo o uso da regra da cadeia na derivação:

$$(\mathbf{N}^T \mathbf{f})_I = - \sum_{\alpha} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{\partial \Phi_{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha\beta})}{\partial \mathbf{r}_{\alpha\beta}} \frac{\partial \mathbf{r}_{\alpha\beta}}{\partial \mathbf{d}_I} \Delta V_{\alpha}. \quad (4.43)$$

A soma com $\alpha \neq \beta$ visa evitar que as ligações sejam contadas duas vezes no cálculo das forças. Substituir a equação 4.41 na 4.43 nos leva à expressão final pra a força na escala grossa:

$$(\mathbf{N}^T \mathbf{f})_I = - \sum_{\alpha} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{\partial \Phi_{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha\beta})}{\partial \mathbf{r}_{\alpha\beta}} (N_I(\mathbf{X}_{\alpha}) - N_I(\mathbf{X}_{\beta})) \Delta V_{\alpha}. \quad (4.44)$$

Para tornar prático o cálculo da equação 4.44, vamos reescrevê-la de maneira que a soma seja avaliada apenas em certos pontos discretos da escala grossa (pontos de quadratura). Denotando por $\bar{\alpha}$ o conjunto reduzido de posições atômicas utilizado na quadratura, a equação 4.44 se torna:

$$(\mathbf{N}^T \mathbf{f})_I \approx - \sum_{\bar{\alpha}} \sum_{\bar{\alpha} \neq \bar{\beta}} w_{\bar{\alpha}} \frac{\partial \Phi_{\bar{\alpha}}(\mathbf{r}_{\bar{\alpha}\bar{\beta}})}{\partial \mathbf{r}_{\bar{\alpha}\bar{\beta}}} (N_I(\mathbf{X}_{\bar{\alpha}}) - N_I(\mathbf{X}_{\bar{\beta}})); \quad (4.45)$$

na qual $w_{\bar{\alpha}}$ é o peso de integração associado ao ponto de quadratura $\mathbf{X}_{\bar{\alpha}}$.

Embora este método não seja tão popular quanto a regra de Cauchy-Born, uma vantagem que este possui é o fato de não ser uma teoria de homogeneização; ou seja, com ele podemos estudar estruturas cujo gradiente de deformação no *continuum* não seja uniforme (estruturas não-planares). O exemplo clássico são nanotubos de carbono. Para materiais nanoestruturados, este método é mais atrativo do que a regra de Cauchy-Born.

4.7 Cálculo da força de impedância

O cálculo da força de impedância (equação 4.31) pode ser dividido em duas partes. A primeira corresponde ao cálculo do núcleo de história temporal θ . Este núcleo

corresponde a uma série temporal de matrizes cujo papel é o de relacionar os deslocamentos dos átomos e da malha de elementos na fronteira da dinâmica molecular com a resposta aproximada e linearizada dos átomos que foram removidos do cálculo naquela região. A partir deste núcleo, uma força de impedância que equivale, aproximadamente, à força que seria realizada pelos átomos que foram removidos do cálculo sobre os átomos da fronteira da dinâmica molecular pode ser calculada.

O cálculo de θ é feito antes do cálculo multiescala propriamente dito. Os valores de θ dependem do potencial utilizado na dinâmica molecular, do tipo de rede cristalina e também do número de vizinhos de cada átomo considerados no cálculo da energia potencial. Uma vez avaliado o núcleo de história temporal, este é tabelado e utilizado posteriormente nos cálculos multiescala. Na bibliografia estão inclusas algumas referências onde este cálculo foi realizado [28, 32, 35].

A segunda parte do cálculo da força de impedância corresponde à avaliação da integral da equação 4.31. Esta avaliação é feita numericamente, através de somas de Riemann ou outro método similar.

Note que neste procedimento, supõe-se que o termo $\mathbf{R}_{0,m',n'}^d(\tau)$ na equação 4.31 é nulo; ou seja, o cálculo é feito a 0 Kelvin. Para cálculos em outras temperaturas este termo precisa ser estimado de alguma forma. Todavia, até a data em que esta dissertação foi escrita, nenhum trabalho foi publicado no qual esta estimativa tivesse sido realizada com sucesso. Esse é um tópico ainda em aberto neste método; o desenvolvimento de uma forma de se calcular corretamente o termo $\mathbf{R}_{0,m',n'}^d(\tau)$ seria um resultado muito importante para a extensão do método de ponte entre escalas.

4.8 Comentários

Em resumo, para se implementar um cálculo com o método de Ponte entre Escalas, três componentes são necessários:

1. A interpolação dos resultados obtidos na dinâmica molecular para o *continuum*, na região onde ambos coexistem;

2. A construção de leis constitutivas para o *continuum* a partir do potencial utilizado na dinâmica molecular, para atuar nas regiões onde não existe o cálculo de dinâmica molecular;
3. A implementação da força de impedância que atua na fronteira limite da dinâmica molecular, impedindo que efeitos de superfície ali apareçam, e permitindo a passagem de vibrações da dinâmica molecular para o *continuum* e vice-versa.

Cada um destes itens pode ser implementado de formas diferentes. A interpolação dos resultados dos átomos para o *continuum* pode ser feita utilizando-se uma aproximação por elementos finitos, conforme ilustrado neste capítulo, ou ainda, algum outro tipo de aproximação, como por exemplo um método *meshfree* [12]. Para se construir um conjunto de leis constitutivas para o *continuum* a partir de um potencial interatômico, métodos tais como aglomerados de átomos virtuais [79, 80], a regra de Cauchy-Born, e o modelo de ligações internas virtuais [81, 82] podem ser utilizados. A força de impedância pode ser implementada utilizando-se um núcleo de história temporal ou termo equivalente, o qual pode ser calculado de diversas maneiras [83–85].

Capítulo 5

Simulações

5.1 Objetivos

Este capítulo visa ilustrar alguns exemplos de estudos que podem ser feitos com o *software* e ferramentas desenvolvidos neste projeto. O objetivo primário neste trabalho foi o desenvolvimento de *software*; conseqüentemente as aplicações ilustradas correspondem a cálculos rápidos de se realizar, feitos conforme se deu a evolução do sistema. A justificativa para se desenvolver um sistema novo, ao invés de se utilizar uma das diversas opções existentes, é o interesse de se implementar novas metodologias, em particular métodos multiescala, para os quais ainda não existem *softwares* disponíveis para o público em geral. Detalhes práticos relacionados à construção deste sistema aparecem no apêndice A.

Um aspecto importante destes cálculos é que, além de ilustrar o funcionamento dos recursos implementados, eles também serviram ao longo do processo de desenvolvimento para indicar defeitos que naturalmente tendem a surgir no processo de criação de *software*. Corrigidos os defeitos, as simulações novamente eram reiniciadas, até o ponto em que os componentes do sistema funcionassem conforme esperado. Esse ciclo de testes é fundamental para o amadurecimento de qualquer sistema computacional, e sua utilização neste trabalho se mostrou muito importante. Embora os problemas escolhidos sejam computacionalmente baratos de se tratar, dentro do possível foi realizado um esforço no sentido de explorar um pouco a física dos mesmos, em especial no caso de pequenos aglomerados atômicos.

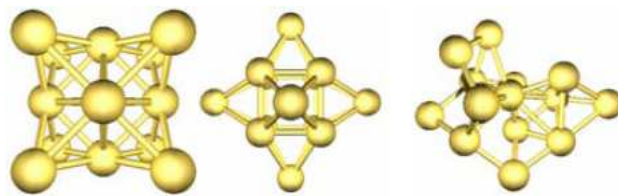


Figura 5.1: Simulação no ensemble microcanônico do aglomerado de Au_{14} . Da esquerda para a direita, fotos do aglomerado em $t = 0$, $t = 4500$ e $t = 9000$ femtosegundos.

5.2 Cálculos com dinâmica molecular

Esta seção ilustra cálculos realizados com dinâmica molecular. Nestes cálculos são utilizados diversos recursos do sistema, alguns dos quais incluem: geração de estruturas, recozimento simulado, simulações em diferentes ensembles estatísticos, uso de diversas parametrizações em um mesmo potencial e pós-processamento.

5.2.1 Estudo de estruturas pequenas: aglomerados de ouro e cobre

5.2.1.1 Um primeiro exemplo: Au_{14}

Como primeiro exemplo do funcionamento do sistema, considere o aglomerado de Au_{14} modelado pelo potencial de Gupta (equação 2.4) com a parametrização de *Mehl* e colaboradores [54] e ilustrado na figura 5.1. Este aglomerado foi construído a partir de uma célula do tipo fcc de átomos de ouro com parâmetro de rede $a = 4.07$ (valor experimental para o metal volumétrico), e em seguida, foi simulado ao longo de 9000 femtosegundos, com passos de 1 femtosegundo. Embora essa estrutura seja estável em uma situação de metal volumétrico, para apenas uma única célula isolada esta estrutura obviamente não é estável. Isso leva os átomos de ouro a oscilarem, saindo da estrutura fcc. É interessante observar a eficiência do algoritmo Velocity-Verlet (equações 2.8 e 2.16), cujo erro gera flutuações praticamente desprezíveis na energia total do sistema, conforme evidenciado pelo gráfico da figura 5.2. O valor médio calculado para a energia total do sistema nesta simulação é de $E = -40.769940 \pm 0.000002$ eV, sendo o erro padrão da média da ordem de 0.0000055% do valor da energia média.

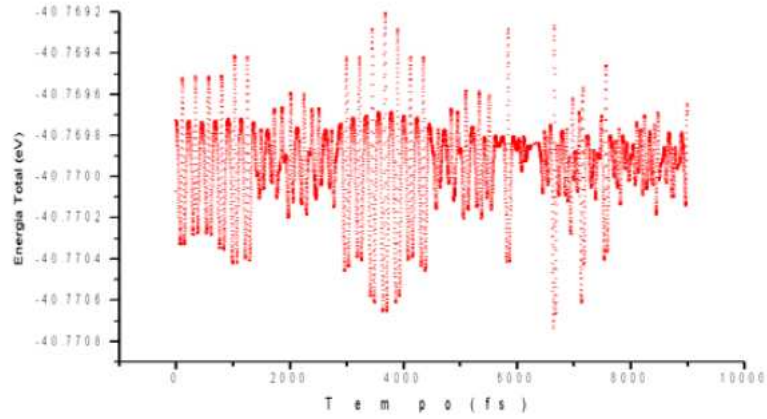


Figura 5.2: Oscilação, por erro numérico, na energia total do aglomerado de Au_{14} ao longo do tempo.

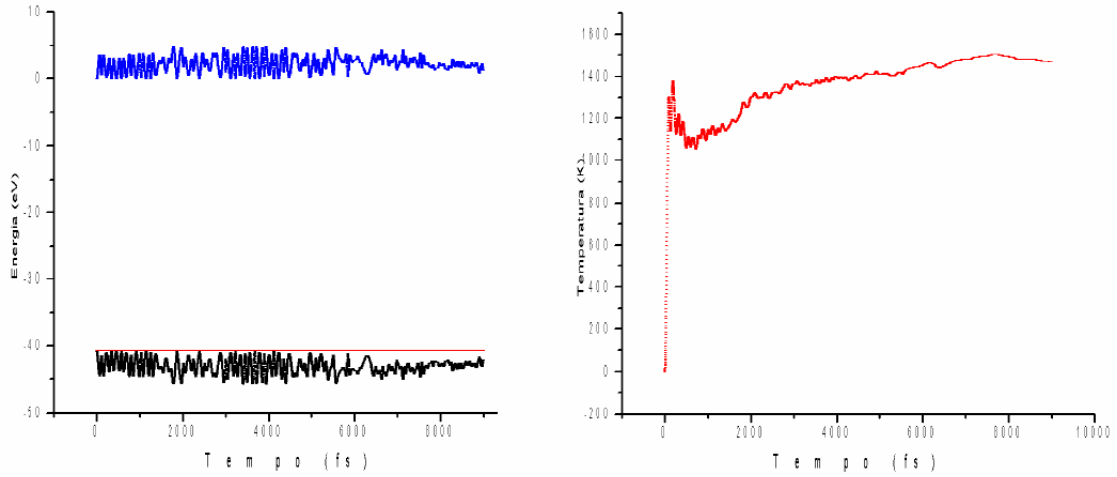


Figura 5.3: Simulação à energia constante de Au_{14} . No gráfico da esquerda temos as energias cinética (azul), potencial (preto) e total (vermelho). No gráfico da direita, temos a estimativa da temperatura instantânea do aglomerado ao longo do tempo.

Já as energias cinética, potencial e a temperatura instantânea do aglomerado flutuam, conforme era de se esperar neste ensemble. Estas grandezas aparecem ilustradas na figura 5.3. Observe que para estimar a temperatura instantânea a equação 2.31 foi utilizada.

5.2.1.2 Recozimento simulado

Um procedimento usado há décadas na metalurgia para a melhoria de ligas metálicas consiste em derreter a liga, colocá-la no molde desejado e então esfriá-la muito lentamente. Isso facilita um melhor rearranjo dos átomos no metal, formando estruturas

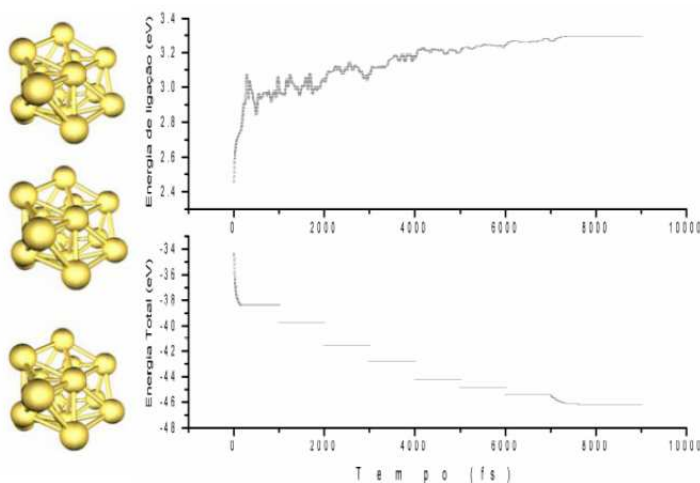


Figura 5.4: Resultados da simulação do Au_{14} feita com um processo de recozimento simulado descontínuo. Ao alto temos, de cima para baixo, fotos do aglomerado em $t = 0$, $t = 4500$ e $t = 9000$ femtosegundos. O gráfico de cima representa a energia de ligação média do sistema ao longo do tempo, e o de baixo, a energia total.

mais estáveis e com menos defeitos. Existe um método de otimização baseado neste mesmo princípio, conhecido como *recozimento simulado* [86], que pode ser usado para se estudar quais são as estruturas mais estáveis de sistemas atômicos em geral. A idéia do método consiste basicamente em reduzir de modo gradual a energia ou temperatura do sistema, até que este atinja uma posição de equilíbrio num mínimo de potencial. Executar o procedimento várias vezes para um mesmo sistema a partir de condições iniciais diferentes implica em percorrer diferentes trechos do espaço de configurações possíveis de maneira a mapear quais configurações (isômeros no caso de aglomerados) são mais estáveis. Este método faz parte de um conjunto de algoritmos conhecidos como *meta-heurísticas*, cuja aplicação principal se dá na busca por soluções de problemas de otimização de sistemas com várias variáveis que não poderiam ser resolvidos através de heurísticas tradicionais. Existem muitas outras maneiras de se descobrir quais as estruturas mais estáveis para os aglomerados, tais como a busca tabu e algoritmos genéticos, por exemplo. Todavia, estas metodologias são diferentes o suficiente de um cálculo de dinâmica molecular tradicional para que saiam do escopo deste projeto. Já o recozimento simulado pode ser implementado de maneira muito simples; basta realizar ajustes nas velocidades dos átomos durante simulações no ensemble microcanônico, ou ainda, ajustar a temperatura do banho térmico no caso do ensemble canônico. Voltando ao exemplo do aglomerado de Au_{14} ,

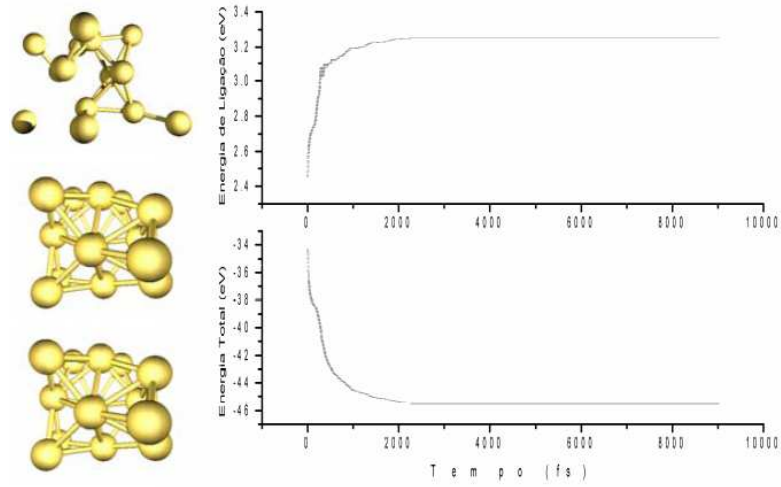


Figura 5.5: Resultados da simulação para o Au_{14} feita com um processo de recozimento simulado contínuo. Ao alto temos, de cima para baixo, fotos do aglomerado em $t = 0$, $t = 4500$ e $t = 9000$ femtosegundos. O gráfico de cima representa a energia de ligação média do sistema ao longo do tempo, e o de baixo, a energia total.

temos nas figuras 5.4 e 5.5 os gráficos de duas simulações diferentes, desta vez com a aplicação do procedimento de recozimento simulado. Nestas duas simulações o sistema foi inicialmente montado como uma célula de uma rede fcc de lado igual a $4.21 \text{ \AA}$, e então cada átomo teve sua posição modificada aleatoriamente de um valor variando de 0 a $1 \text{ \AA}$ em cada eixo de direção. Isso visa remover a simetria do sistema, o que facilita o processo de recozimento simulado. No gráfico da figura 5.4 o recozimento é feito de modo descontínuo, com as velocidades sendo re-escaladas por um grande fator, em um único tempo. No gráfico da figura 5.5 o re-escalamento é contínuo, com o aglomerado perdendo 0.1% de sua energia cinética a cada femtosegundo. Em ambas as simulações as condições iniciais foram iguais. Na tabela 5.1 temos cada um dos protocolos de recozimento usados, sendo o protocolo 1 usado na simulação da figura 5.5, e o protocolo 2 na simulação da figura 5.4. O funcionamento dos protocolos é o seguinte: Dada certa estrutura inicial, construída posicionando-se os átomos em localizações aleatórias, porém próximas, a evolução temporal do sistema é calculada. A cada instante da evolução temporal, a velocidade de cada átomo em cada direção é multiplicada pelo fator de re-escalamento correspondente, de maneira que o mesmo perca energia cinética. Esse procedimento é mantido até o término da simulação, no qual o aglomerado se encontra parado (0 K) em uma con-

Protocolo 1	
Intervalo de tempo	Fator de re-escalamento
0-149	0.800
150-8799	0.995
8800-9000	0.800

Protocolo 2	
Intervalo de tempo	Fator de re-escalamento
0-149	0.8
150-999	1.0
1000	0.8
1001-1999	1.0
2000	0.6
2001-2999	1.0
3000	0.4
3001-3999	1.0
4000	0.2
4001-4999	1.0
5000	0.1
5001-5999	1.0
6000	0.05
6001-6999	1.0
7000-8699	0.99
8700-9000	0.8

Tabela 5.1: Protocolos utilizados durante o recozimento simulado.

figuração meta-estável. Repetindo-se o procedimento ao longo de muitas simulações com condições iniciais diferentes, esta varredura procura encontrar qual a estrutura mais estável para o aglomerado após a minimização da energia do sistema. Na figura 5.6 temos os valores para as energias de ligação médias encontradas para aglomerados de Au_{14} ao longo de 200 simulações distintas. Para metade das simulações usamos o protocolo 1, e para a outra metade, o 2. A estrutura mais estável encontrada também aparece na figura 5.6, em ângulos diferentes, e sua energia de ligação está assinalada no gráfico. A energia de ligação média desta estrutura é de 3.315785 eV, tendo sido calculada através da parametrização de *Mehl* e colaboradores [54]. Comparando este resultado com o de uma das referências [87], observa-se que a estrutura encontrada é a mesma, porém o valor da energia de ligação é levemente diferente (3.282734 eV). Essa diferença ocorre devido ao fato do trabalho da referência utilizar uma parametrização diferente e mais antiga do que a nossa, feita por Cleri e Rosato [53]. É interessante comparar a energia de ligação das estruturas mais estáveis de diferentes aglomerados; isso dá uma idéia da estabilidade de cada um em relação aos outros, e conseqüentemente, de quais em princípio poderiam ser mais comuns em uma amostra.

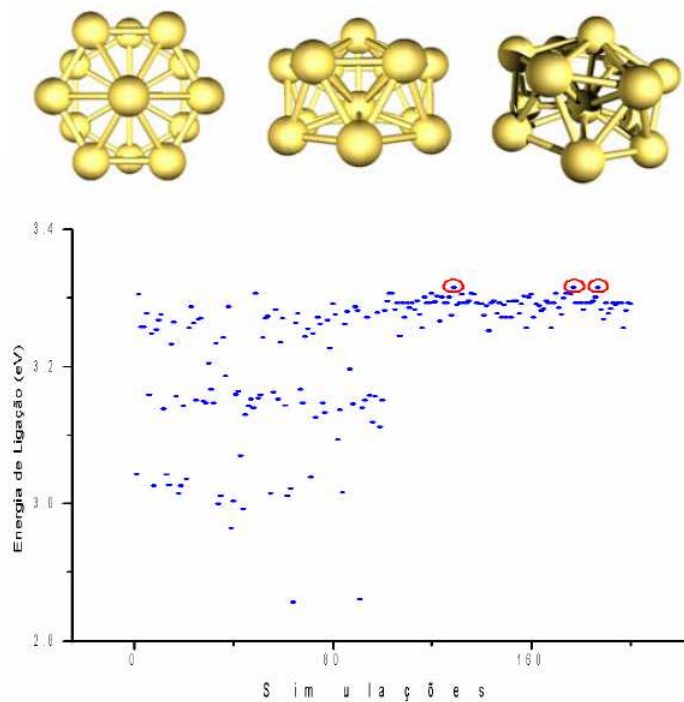


Figura 5.6: Em cima, três fotos em ângulos diferentes da estrutura mais estável encontrada ao longo de 200 simulações. No gráfico temos as energias finais encontradas em cada simulação. O estado mais estável ocorreu três vezes (pontos marcados em vermelho no gráfico), e corresponde à estrutura mostrada nas fotos.

5.2.1.3 Estruturas mais estáveis para o ouro e o cobre

Nas figuras 5.7 e 5.8 temos os resultados de simulações para aglomerados de ouro e cobre puros cujo número de átomos variou entre 2 e 27. Cada aglomerado foi simulado 200 vezes, com condições iniciais levemente diferentes em cada uma. Os dois protocolos da tabela 1 foram utilizados nas simulações, sendo 100 simulações com cada um para cada aglomerado. Caso a simulação da melhor estrutura terminasse com o sistema possuindo ainda um pouco de energia cinética, ele novamente sofria um processo de recozimento, com parâmetro de re-escalamiento igual a 0.2 partindo do final da simulação, para garantir que a estrutura final esteja de fato a zero Kelvin. Em todas as simulações utilizamos a mesma parametrização [54]. Para verificar nossos resultados tomamos como base uma comparação com os resultados do trabalho de Darby e seus colaboradores [87] que estudaram o mesmo problema utilizando algoritmos genéticos e uma parametrização diferente [53]. Como as parametrizações são diferentes, é esperada uma diferença nas estruturas encontradas, principalmente

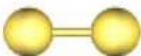
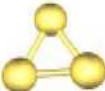
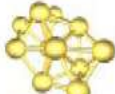
Aglomerado	Figura	Aglomerado	Figura
Au ₂		Au ₃	
Au ₄		Au ₅	
Au ₆		Au ₇	
Au ₈		Au ₉	
Au ₁₀		Au ₁₁	
Au ₁₂		Au ₁₃	
Au ₁₄		Au ₁₅	
Au ₁₆		Au ₁₇	
Au ₁₈		Au ₁₉	
Au ₂₀		Au ₂₁	
Au ₂₂		Au ₂₃	
Au ₂₄		Au ₂₅	
Au ₂₆		Au ₂₇	

Figura 5.7: Estruturas mais estáveis encontradas para aglomerados de ouro contendo de 2 a 27 átomos.

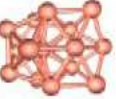
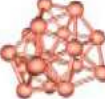
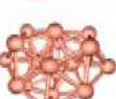
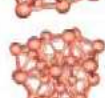
Aglomerado	Figura	Aglomerado	Figura
Cu ₂		Cu ₃	
Cu ₄		Cu ₅	
Cu ₆		Cu ₇	
Cu ₈		Cu ₉	
Cu ₁₀		Cu ₁₁	
Cu ₁₂		Cu ₁₃	
Cu ₁₄		Cu ₁₅	
Cu ₁₆		Cu ₁₇	
Cu ₁₈		Cu ₁₉	
Cu ₂₀		Cu ₂₁	
Cu ₂₂		Cu ₂₃	
Cu ₂₄		Cu ₂₅	
Cu ₂₆		Cu ₂₇	

Figura 5.8: Estruturas mais estáveis encontradas para aglomerados de cobre contendo de 2 a 27 átomos.

no que se refere à distância entre os átomos e valores numéricos para os mínimos de energia potencial. Isso ocorre por que ao se construir uma parametrização usa-se como referência dados experimentais para metais volumétricos, ou seja, amostras grandes, geralmente macroscópicas. Tenta-se então ajustar os parâmetros do potencial para que este reproduza da melhor maneira possível estes dados experimentais. Embora os resultados obtidos sejam em geral muito bons, sempre existe uma pequena diferença entre o resultado obtido e o experimental. Esse erro, que é pequeno para simulações com milhares de átomos que são usadas para verificação da parametrização, muitas vezes se torna um problema para estudos com sistemas pequenos, de dezenas ou poucas centenas de átomos, como é o nosso caso. A opção de se utilizar uma parametrização diferente da usada pelo grupo de Darby se deve pelo fato da parametrização de Mehl ter sido calculada majoritariamente usando-se cálculos de primeiros princípios. Isso, em princípio, poderia gerar resultados mais precisos neste tipo de aplicação. Para comparar nosso resultado com a referência, adotamos o seguinte procedimento: uma vez encontrado o suposto mínimo global com a parametrização de Mehl (nosso padrão), executamos novamente um recozimento simulado para esse mínimo, usando, todavia, a parametrização de Cleri e Rosato. Ao se mudar a parametrização as distâncias de equilíbrio entre os átomos mudam um pouco, de modo que o aglomerado pode mudar de tamanho. Todavia, isso em geral não é suficiente para que a estrutura encontrada chegue a se tornar outra. Assim chega-se ao valor de mínimo daquela estrutura para a parametrização de Cleri e Rosato, usada no trabalho de Darby. Podemos então comparar diretamente nossos resultados com os deles, verificando se conferem. Ao se realizar essa conferência, nossos resultados coincidiram para a maioria dos aglomerados estudados. As exceções foram os seguintes aglomerados: Au_{17} , Au_{20} , Au_{25} , Au_{26} e Au_{27} . Os resultados para a energia potencial de cada aglomerado estudado, utilizando-se como referência a parametrização de Mehl, encontram-se na tabela 5.2. Na tabela, os valores em preto são os dos aglomerados onde os mínimos globais coincidiram, e os em azul, onde não coincidiram. Para os casos que não coincidiram, os valores das energias são maiores do que os do trabalho de Darby quando se toma como referência a parametrização de Cleri e Rosato. Isso indica que o procedimento não

N	Energia Cu _N (eV)	Energia Au _N (eV)
2	-2.529294670470	-4.987156491642
3	-4.948162362834	-8.379551670819
4	-7.706550096717	-11.939453295498
5	-10.346586927962	-15.345154410645
6	-13.194849251223	-18.862950827062
7	-15.940810728943	-22.302145918938
8	-18.576888784507	-25.645731515381
9	-21.414291701069	-29.115737559218
10	-24.284115745987	-32.542468728597
11	-27.136936229934	-35.926275282999
12	-30.256863232115	-39.372599442803
13	-33.750192053608	-42.888058433007
14	-36.254144967810	-46.420986027530
15	-39.149411668552	-49.960348110498
16	-41.994912204644	-53.548186967846
17	-44.844715979276	-57.066452765382
18	-47.816765361201	-60.558170665427
19	-51.226289824612	-64.006597978535
20	-54.015593541060	-67.447334196598
21	-56.824176304760	-70.949049045454
22	-59.745921037851	-74.502500736038
23	-63.042066586332	-78.072883910922
24	-65.821969378648	-81.654244805306
25	-68.790081473121	-85.059366440846
26	-71.884843404703	-88.606274643885
27	-74.813905196691	-92.087833955838

Tabela 5.2: Mínimos de potencial encontrados para cada aglomerado. Os valores marcados em azul correspondem a mínimos estruturalmente diferentes dos da literatura [87]. Os valores marcados em preto aparecem consistência com as referências. Na tabela, as energias foram calculadas com a parametrização da referência [54].

conseguiu encontrar o mínimo global para o aglomerado. Isso se deve ao fato do procedimento de recozimento simulado não ser tão eficiente para a busca de mínimos neste tipo de problema quanto um procedimento baseado em algoritmos genéticos; além disso, conforme aumenta o número de átomos no aglomerado, aumenta o número de isômeros amorfos com energia muito próxima do mínimo global. Isso torna muito difícil encontrar o mínimo para aglomerados maiores. É importante ressaltar que, recordando que parametrizações empíricas são calculadas a partir de sistemas grandes, seu uso para sistemas pequenos deve ser muito criterioso e, se possível, evitado caso seja possível realizar um estudo com um modelo melhor, como por exemplo os baseados em teoria do funcional de densidade. Essa mudança já está ocorrendo, em especial a partir de 2000 [88–90].

Na figura 5.9 temos a variação da energia de ligação nas estruturas mais estáveis encontradas em função do número de átomos do aglomerado. Isso ajuda a indicar a variação da estabilidade do aglomerado em função do número de átomos presentes, mostrando assim qual tipo deve se formar mais em um experimento. Os resultados indicam que quanto menor o aglomerado, mais instável ele fica, salvo uma exceção:

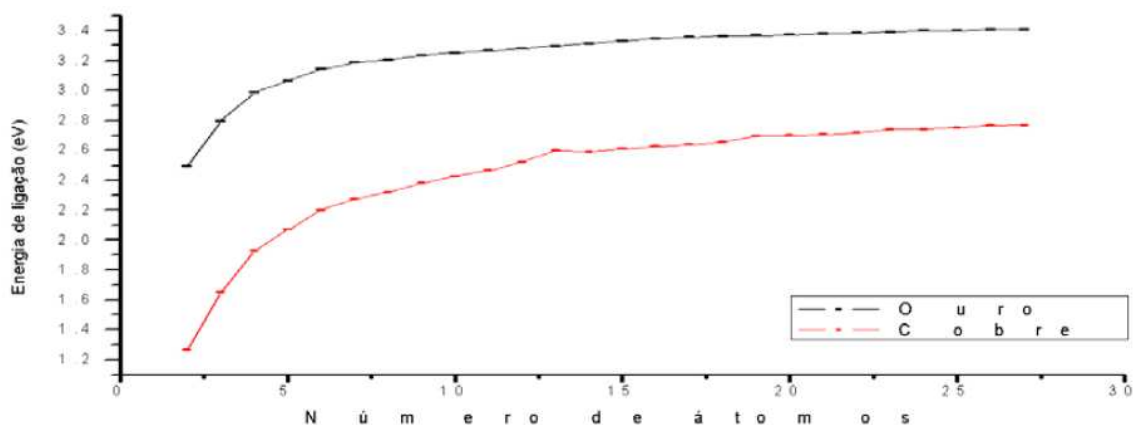


Figura 5.9: Energia de ligação média das estruturas mais estáveis encontradas em função do número de átomos do aglomerado.

o aglomerado Cu_{13} é levemente mais estável que o Cu_{14} . A taxa de variação dessa instabilidade diminui consideravelmente conforme aumenta o número de átomos no aglomerado. Por exemplo, a diferença entre a energia de ligação média do Cu_{27} (mais estável) e o Cu_{15} é de cerca de 0.15 eV, enquanto que a do Cu_3 e do Cu_{15} é de cerca de 1.05 eV. Um aspecto interessante desse gráfico é que a excessão que ocorre no caso do Cu_{14} sugere que seu processo de derretimento talvez possua alguma característica especial, conforme será mostrado mais a frente.

5.2.1.4 Derretimento de pequenos aglomerados

Uma vez determinadas as estruturas mais estáveis para os aglomerados, as variações estruturais destes podem ser estudadas em função da temperatura. Esta parte do estudo possui um custo computacional mais elevado; consequentemente o foco foi limitado a dois casos: o Au_{13} e o Cu_{14} . Estes aglomerados já foram estudados na literatura [91] utilizando-se a parametrização de Cleri e Rosato, e cada um possui um tipo de transição de estado distinto. Desta forma, servem como modelos para o comportamento de transições estruturais que podem ser encontradas em outros aglomerados.

Nesta primeira parte resultados típicos de algumas das grandezas indicadas na seção 2.5 são mostrados. O cálculo destas grandezas tem por objetivo avaliar a qualidade das simulações realizadas e servir como ferramenta auxiliar para a identificação de transições de estado. O aglomerado escolhido para este primeiro exemplo

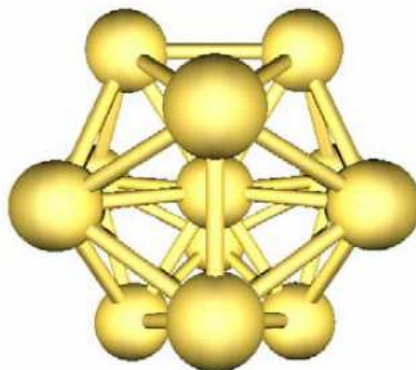


Figura 5.10: Estrutura mais estável para o aglomerado Au_{13} a zero Kelvin.

é o Au_{13} . As simulações são feitas no ensemble canônico, com um tempo total de simulação de 30.000 femtosegundos discretizados em intervalos de 1 femtosegundo. Toda simulação é iniciada com o sistema em sua configuração mais estável a zero Kelvin (figura 5.10), previamente determinada. Como a dinâmica molecular com potenciais empíricos é uma teoria clássica, efeitos quânticos típicos de baixas temperaturas não existem no modelo, logo o que temos é simplesmente o aglomerado com energia cinética nula. A partir do momento que o aglomerado começa a interagir com as cadeias de termostatos de Nosé-Hoover sua temperatura sobe, e os átomos passam então a ganhar energia cinética até uma situação na qual se comportam como se estivessem à temperatura constante. Durante este período de transição entre o zero de temperatura e a temperatura desejada o sistema está fora do equilíbrio, logo grandezas termodinâmicas do mesmo não podem ser calculadas com as equações propostas. Para garantir que o cálculo esteja correto, são descartados os primeiros 500 femtosegundos da simulação sempre que se for calcular alguma grandeza, tal qual temperatura média ou calor específico. Em geral, o tempo de termalização dos aglomerados nestes cálculos variou na prática de 3 a 50 femtosegundos; logo o descarte dos primeiros 500 femtosegundos produz uma ótima margem de segurança contra erros. Para verificar o bom andamento da simulação, é interessante conferir o valor da hamiltoniana estendida do sistema e estimar a temperatura instantânea do mesmo ao longo do tempo. Nas figuras 5.11 e 5.12 temos gráficos destas grandezas para três simulações do aglomerado Au_{13} , nas temperaturas de 50, 400 e 900 Kelvin. Nota-se claramente que a conservação piora conforme aumenta

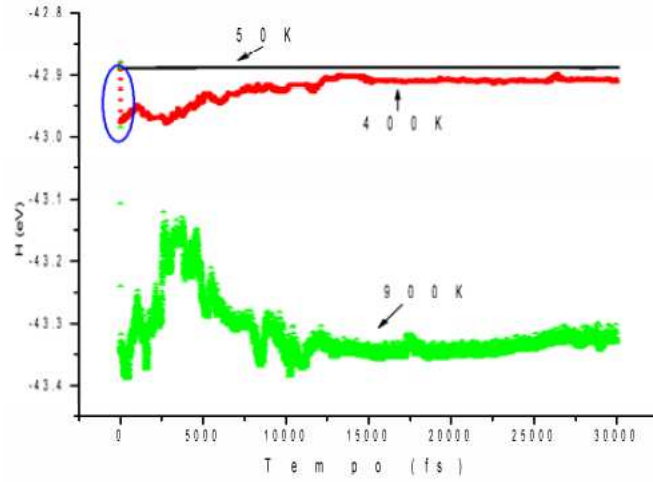


Figura 5.11: Conservação da Hamiltoniana estendida do sistema ao longo do tempo da simulação. Detalhe em azul: oscilação da Hamiltoniana a 400 K durante a fase de termalização.

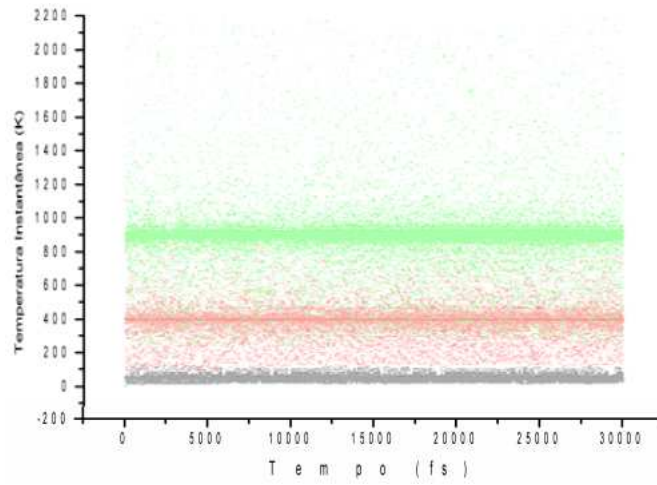


Figura 5.12: Temperatura instantânea do aglomerado ao longo da simulação. Em preto temos $T = 50K$, em vermelho $T = 400K$, e em verde, $T = 900K$.

a temperatura da simulação. Isso é causado por peculiaridades do algoritmo de integração do sistema, e pode ser amenizado aumentando-se o número de iterações do mesmo. Com o número de iterações que estamos utilizando, para o pior caso ($T = 900K$) e desconsiderando os primeiros 500 femtosegundos, o valor médio e erro padrão da média de H são -43.3217 ± 0.0003 eV. No valor mais distante da média temos um desvio percentual de 0.47% em relação à média. Dado que o tempo foi propagado 30.000 vezes, isso indica excelente conservação da hamiltoniana do sistema, o que dá confiabilidade ao procedimento utilizado. No gráfico da figura 5.12 temos a temperatura instantânea do sistema. Alguns fatores importantes devem ser considerados ao se analisar este gráfico: Primeiro, a precisão da equação para o cálculo da temperatura instantânea é proporcional ao número de átomos do aglomerado (dado que temperatura é uma grandeza macroscópica, para aglomerados pequenos estamos no limite da definição de temperatura). Logo é de se esperar muitas flutuações, o que é fácil de perceber no gráfico. Além disto, as flutuações também aumentam por contribuições de erros numéricos da simulação, os quais são maiores em altas temperaturas, conforme já visto no cálculo de H . Fazendo-se a média dos valores de temperatura instantânea do sistema nas três simulações da figura 5.12, estima-se a temperatura do aglomerado em cada simulação. Os resultados são 49.88 ± 0.07 , 399.6 ± 0.6 e 899 ± 1 Kelvin, onde o erro indicado é o erro padrão da média, definido como sendo a faixa de valores na qual os pontos calculados têm 68% de chance de estar. As médias das estimativas estão muito próximas dos valores corretos da temperatura, o que é indicativo de que tudo está correndo bem. Em todas as simulações que fizemos a temperatura média do sistema foi calculada (lembrando-se de descartar os primeiros 500 femtosegundos), servindo assim como parâmetro de verificação dos resultados. Podemos agora verificar o comportamento do desvio quadrático médio e da função de autocorrelação de velocidades para cada uma destas três simulações. Os resultados aparecem nas figuras 5.13 e 5.14. O desvio quadrático médio dá idéia da mobilidade dos átomos do sistema. Para um aglomerado a baixas temperaturas o desvio tende a ser nulo devido ao caráter oscilatório do movimento atômico. Já para o estado líquido tende a crescer com o tempo; este crescimento está ligado ao fenômeno de difusão dos átomos no

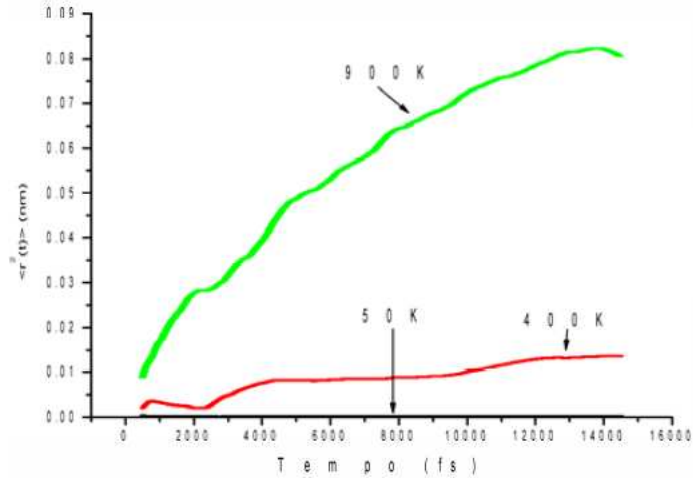


Figura 5.13: Desvio quadrático médio do Au_{13} para simulações em diferentes temperaturas.

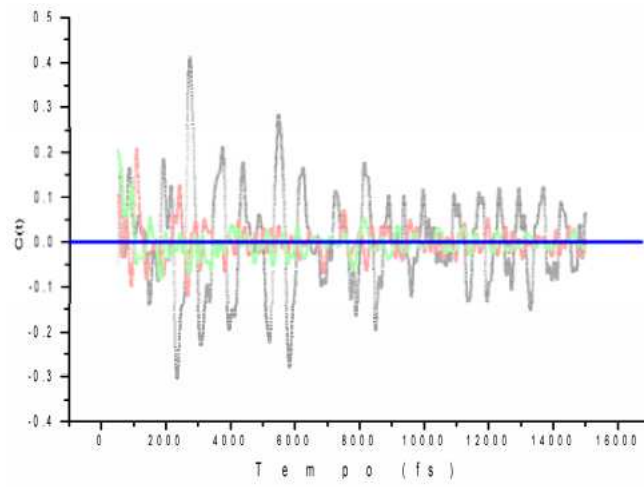


Figura 5.14: Autocorrelação de velocidades para o Au_{13} . Em preto $T = 50K$, em vermelho $T = 400K$ e em verde $T = 900K$. A linha azul indica o zero da função.

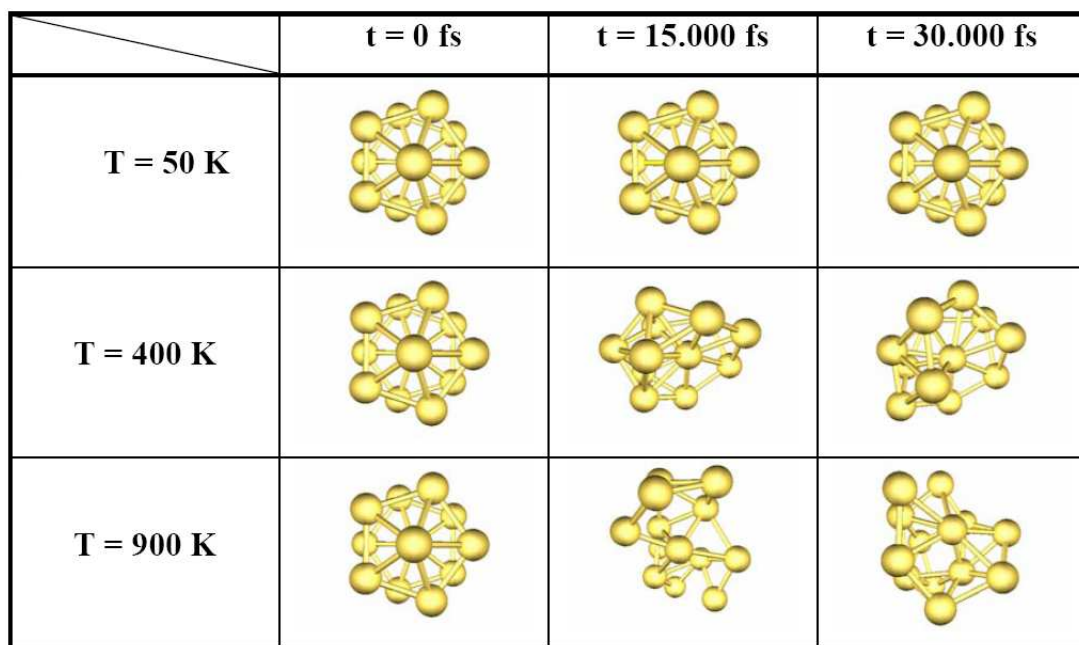


Figura 5.15: Configurações do aglomerado Au_{13} em diferentes tempos, para simulações nas temperaturas de 50K, 400K e 900K.

aglomerado. É interessante notar que em certa faixa de temperaturas obtém-se um caráter intermediário, característico da transição sólido-líquido. Um exemplo deste caso aparece na figura 5.13, temperatura de 400 K.

A função de autocorrelação de velocidades indica se o movimento dos átomos do sistema está ordenado (sólido) ou não (líquido). Quanto maior a temperatura, menos correlacionados tendem a estar os átomos. Esta tendência é perceptível verificando-se a amplitude da correlação ao longo do tempo. Para um aglomerado líquido a função tende a zero num tempo muito longo; já para um aglomerado sólido, tende a um estado no qual sua amplitude fica aproximadamente constante, indicando assim que os átomos do aglomerado apenas oscilam em torno de suas posições de equilíbrio, sem que haja mudança estrutural. Na figura 5.14 temos o gráfico da função de autocorrelação do aglomerado Au_{13} para as temperaturas de 50 K (preto), 400 K (vermelho) e 900 K (verde). A linha azul indica o zero da função. Nota-se que o aglomerado é claramente sólido a 50 K, e possui características de líquido nas temperaturas de 400K e 900 K. Para ilustrar estes resultados, temos na figura 5.15 fotos do aglomerado em diferentes momentos das simulações tomadas como referência.

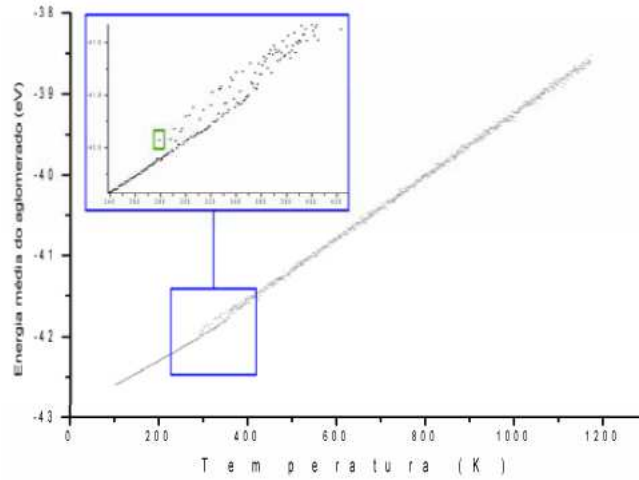


Figura 5.16: Energia total média do aglomerado Au_{13} em função da temperatura. Ampliado em azul temos o trecho com o início da transição de estado sólido-líquido. O ponto indicado em verde corresponde a $T = 279K$.

5.2.1.5 Derretimento em uma etapa: Au_{13}

A partir de agora, grandezas para o Au_{13} obtidas através de um grande número de simulações são mostradas. Para os próximos gráficos, cada ponto equivale a um valor estimado a partir de médias feitas em uma simulação do aglomerado com duração de 250.000 femtosegundos e tempo discretizado em unidades de 1 femtosegundo. Para cada temperatura é feita uma simulação distinta, para um total de 1070 simulações com variação de temperatura de 1 em 1 Kelvin. Esse processo pode parecer muito trabalhoso, porém pode facilmente ser automatizado através de *scripts*.

Na figura 5.16 temos o gráfico da energia média do aglomerado em função da temperatura. O início da transição sólido-líquido pode ser observado na temperatura de 279 Kelvin, na qual ocorre uma primeira descontinuidade no gráfico da energia. Na mesma temperatura temos a primeira de uma série de descontinuidades no valor do calor específico estimado a partir de flutuações, conforme pode ser visto na figura 5.17. Infelizmente, uma boa convergência estatística para o calor específico estimado pela equação 2.34 é difícil de se obter, o que dificulta um pouco a análise dos resultados. Simulações mais longas remediariam este problema, porém teriam como contrapartida um custo computacional elevado demais para nosso cronograma. Ao contrário de muitos materiais macroscópicos, o processo de derretimento de aglomerados pequenos ocorre ao longo de uma faixa de temperaturas relativamente grande,

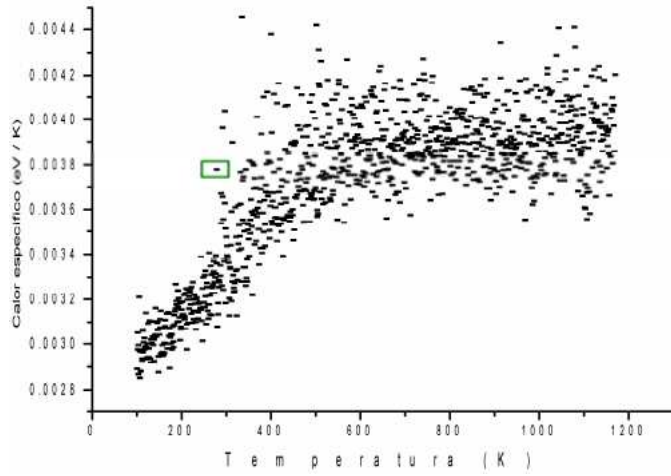


Figura 5.17: Calor específico estimado a partir da equação 2.34. O ponto indicado em verde indica $T = 279K$.

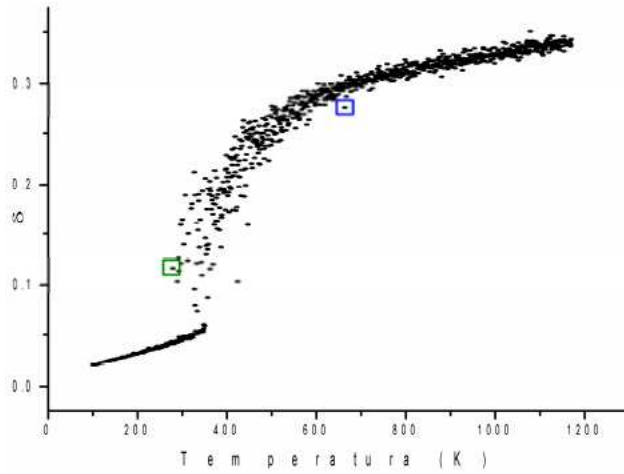


Figura 5.18: Flutuação quadrática média do comprimento das ligações interatômicas (δ) em função da temperatura. No detalhe em verde, $T = 279K$; no detalhe em azul, $T = 663K$.

e com algumas características peculiares, dependendo do aglomerado. Por esse motivo, não existe ainda um consenso geral quanto à definição precisa de temperatura de fusão para aglomerados. Adotaremos aqui a definição mais utilizada, que corresponde a definir a temperatura de fusão como sendo a temperatura na qual o sistema se encontra na metade da transição sólido-líquido do passo da transição com temperatura mais elevada. No caso do Au_{13} a transição ocorre em apenas um passo, iniciado claramente a 279 K. Para determinar onde a transição termina vamos fazer uso do cálculo de δ , dado que as grandezas das figuras 5.16 e 5.17 não possuem convergência estatística boa o bastante para a determinação do final da transição.

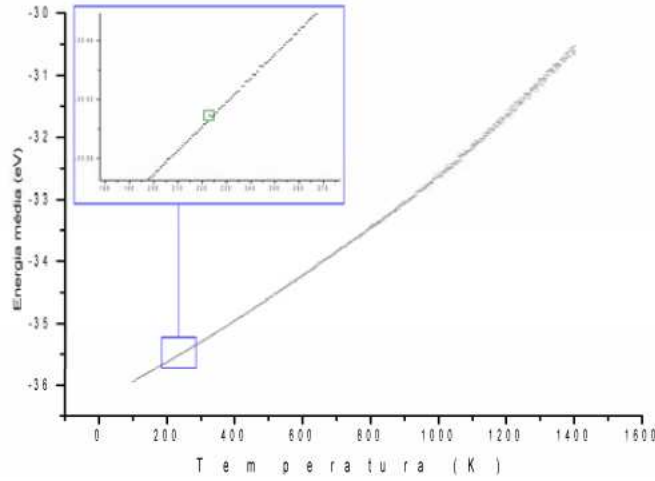


Figura 5.19: Energia total média do Cu_{14} em função da temperatura. Na ampliação temos indicado em verde $T = 223K$.

Na figura 5.18 temos o gráfico de δ em função da temperatura. Utilizando-se do critério de que o final da transição corresponde ao último ponto no qual δ possui uma flutuação significativamente maior do que a média dos pontos vizinhos, é possível estimar a temperatura final da transição em $T = 663K$. Logo a temperatura na qual o processo de fusão do Au_{13} se encontra a meio caminho entre o início e o fim equivale a $471K$. Este valor fica muito abaixo do valor para o ouro volumétrico ($1337.3K$) [92]. Esta é uma característica da maioria dos aglomerados metálicos (embora existam exceções [93]). De fato, trabalhos experimentais recentes [94] envolvendo aglomerados de ouro maiores mostram que a temperatura de fusão do aglomerado diminui drasticamente conforme diminui o tamanho do mesmo, principalmente para diâmetros inferiores a 5 nm (neste tamanho o aglomerado geralmente já possui cerca de 1000 átomos). Este é um dos fenômenos típicos presentes em nanoestruturas, e que faz com que estas possuam características tão distintas do equivalente volumétrico.

5.2.1.6 Derretimento em duas etapas: Cu_{14}

Agora os resultados obtidos para o Cu_{14} são ilustrados. Para este aglomerado foram também feitas 1170 simulações com as mesmas configurações do estudo do Au_{13} .

Na figura 5.19 temos o gráfico da energia total média do sistema. Ao contrário do Au_{13} , não é simples observar do início da transição de estado. Uma busca cuida-

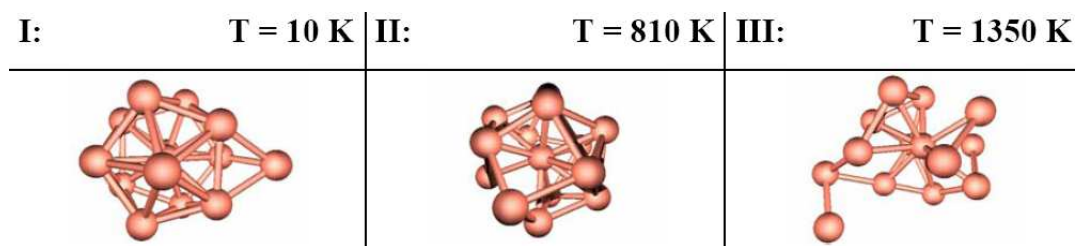


Figura 5.20: Exemplos de configurações assumidas pelo Cu_{14} em simulações a diferentes temperaturas.

dosa nos leva até um ponto onde existe uma pequena descontinuidade na função, em $T = 223K$; todavia o comportamento da função em torno deste ponto não é nada similar ao que ocorre com o Au_{13} . O que muda no processo de fusão do Cu_{14} é o fato deste ocorrer em duas etapas bastante distintas. Inicialmente o aglomerado sofre um pré-derretimento, no qual o átomo que na condição de maior estabilidade fica “fora” do aglomerado (figura 5.20-I) se insere na superfície, formando uma nova estrutura (figura 5.20-II). Esta nova estrutura é pouco estável, e sua dinâmica consiste em uma mistura de oscilações dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio (sólido) e difusão dos mesmos (líquido), o que faz com que a estrutura eventualmente se desmonte e se reconstrua ao longo da simulação. Conforme a temperatura aumenta, temos então uma segunda transição de estado, que leva o sistema para o estado líquido, sem a manutenção de uma estrutura definida (figura 5.20-III). Este tipo de comportamento não se restringe apenas ao aglomerado de Cu_{14} ; na literatura existem casos parecidos para aglomerados de outros metais [95,96]. Para aglomerados maiores o mesmo efeito que aqui causa a criação da estrutura instável gera muitos dos fenômenos de destruição e reconstrução de superfícies verificados em outros trabalhos [97]. Na figura 5.21 temos o gráfico de δ ao longo das simulações. Utilizando o mesmo critério da seção anterior podemos estimar as temperaturas inicial e final de cada transição de estado, sendo que a temperatura de derretimento será dada a partir dos resultados da segunda transição do sistema. O início da primeira transição se dá na temperatura de $223K$ (veja indicação na figura 5.19), e o término ocorre a $732K$. Podemos considerar a temperatura de $478K$ como sendo a temperatura da metade da primeira transição. A segunda transição se inicia na temperatura de $759K$ e termina em $1211K$. Com isso a estimativa da metade da segunda transição

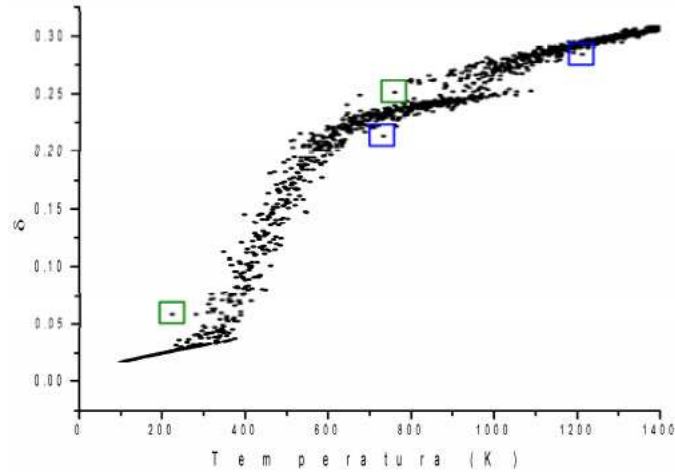


Figura 5.21: Flutuação quadrática média do comprimento das ligações interatômicas (δ) em função da temperatura. Em verde estão indicados os inícios de cada transição de estado, e em azul, os finais.

fica sendo de $985K$. Estes valores estão indicados na figura 5.21. A temperatura de fusão do cobre volumétrico é de $1357.77K$, logo a diminuição na temperatura de fusão do aglomerado de cobre não foi tão significativa quanto na de ouro. Embora se possa pensar que isso é causado pelo fato do Cu_{14} ter uma transição de estado em duas etapas, este não é o caso. Estudos [91] feitos para o aglomerado de Cu_{13} indicam que este possui uma temperatura de fusão próxima da do Cu_{14} , todavia com um processo de transição de apenas uma etapa, similar ao observado no Au_{13} .

Na figura 5.22 temos o gráfico do calor específico do aglomerado estimado a partir das flutuações quadráticas da energia. Assim como ocorreu com o Au_{13} , este não convergiu bem para o Cu_{14} . Conforme já discutido na seção anterior, esta convergência pode ser melhorada através da realização de simulações mais longas. Embora esta estimativa para o calor específico não esteja precisa o suficiente para indicar as temperaturas de transição, para fins ilustrativos podemos partir dos resultados de temperatura calculados pelo δ e assim separar no gráfico da figura 5.22 as diferentes situações em que o sistema pode se encontrar. Isto dá uma idéia do comportamento do calor específico do aglomerado para cada situação. Uma característica relevante do estado de transição é que nele o calor específico do aglomerado em média cresce numa taxa muito próxima da do estado sólido. Isso indica que, embora mais suscetível a flutuações térmicas, neste estado o aglomerado tende a preservar

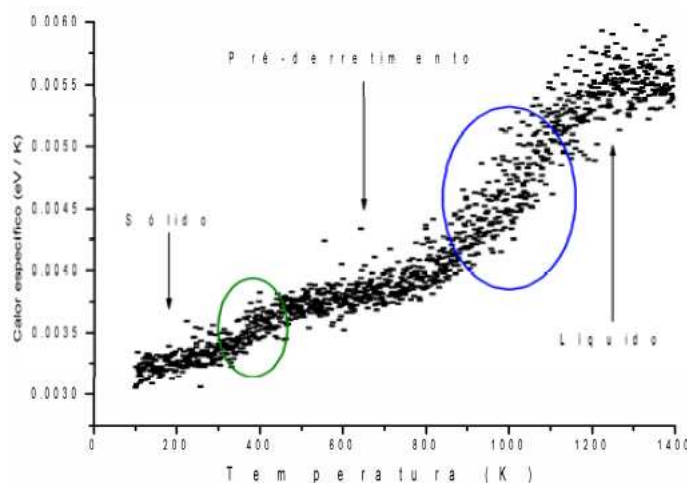


Figura 5.22: Calor específico do Cu_{14} . Indicada em verde temos a transição do estado sólido para o estado de pré-derretimento, e em azul, a transição do estado de pré-derretimento para o líquido.

características dinâmicas típicas de baixas temperaturas. Para conferir melhor o que ocorre no estado de transição, temos nas figuras 5.23 e 5.24 o desvio quadrático médio e a função de autocorrelação de velocidades para o aglomerado de Cu_{14} nas temperaturas de $50K$ (sólido), $740K$ (pré-derretimento) e $1350K$ (líquido). A função de autocorrelação para o aglomerado em estado de pré-derretimento é extremamente próxima da do estado líquido, ou seja, indica que o movimento dos átomos não é ordenado. Já o desvio quadrático médio se encontra num valor intermediário entre o sólido e o líquido, ou seja, embora os átomos não estejam simplesmente vibrando em torno de posições de equilíbrio, estes também não estão se difundindo livremente. Temos então um comportamento entre o sólido e o líquido, o que caracteriza o estado de pré-derretimento.

5.2.2 Estudo de estruturas grandes: fraturas

Nesta seção alguns resultados para simulações com estruturas contendo milhares de átomos são apresentadas. Nestes cálculos alguns recursos do sistema não utilizados nos cálculos da seção anterior são ilustrados; em específico, a idéia aqui é verificar o efeito de diferentes condições de contorno sobre um mesmo problema. Um detalhe importante aqui é o uso de um mecanismo de decomposição de domínio no algoritmo para o cálculo das forças entre os átomos. Sem esse mecanismo um cálculo com esta

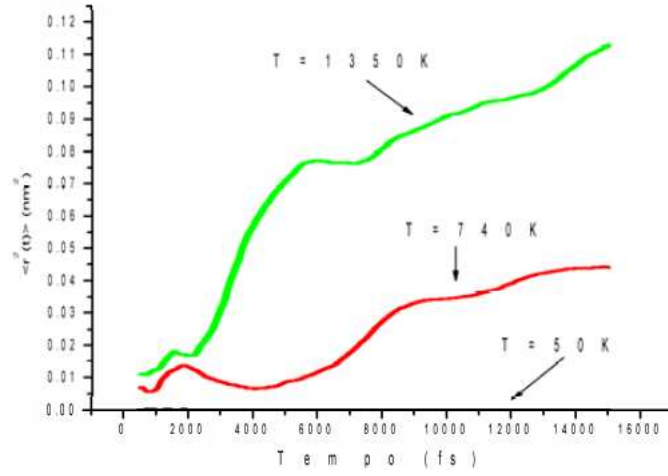


Figura 5.23: Desvio quadrático médio dos átomos do Cu_{14} nas temperaturas de $50K$, $740K$ e $1350K$ em função do tempo.

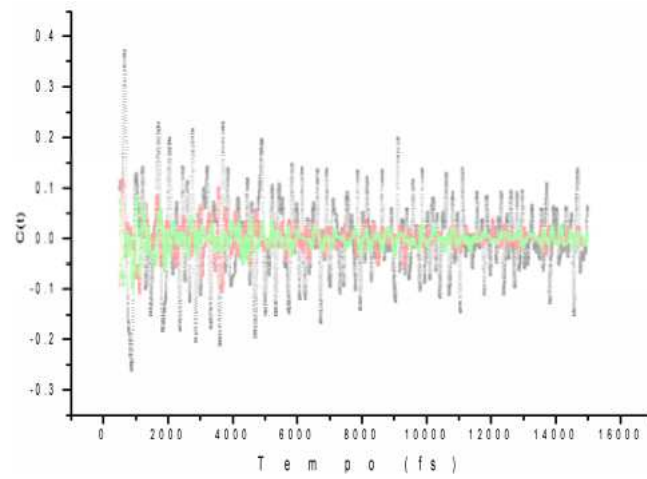


Figura 5.24: Autocorrelações de velocidades para $T = 50K$ (preto), $740K$ (vermelho) e $1340K$ (verde).

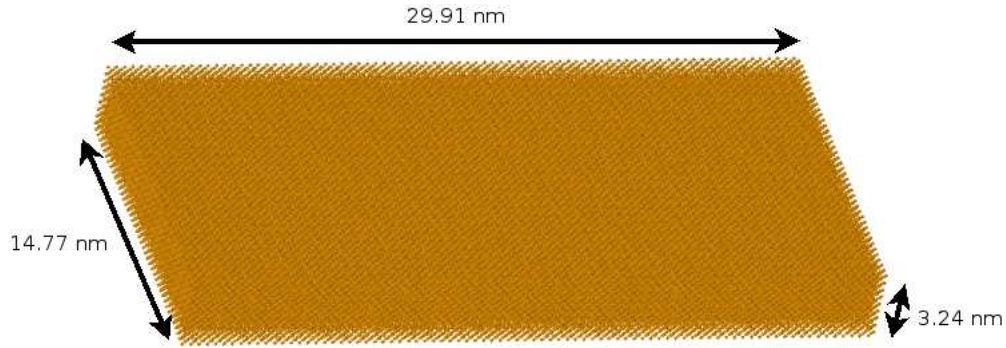


Figura 5.25: Modelo de placa cristalina utilizado para a simulação do início do processo de fratura. Suas medidas são: 29.91 nm, 14.77 nm e 3.24 nm ao longo das direções $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$, respectivamente.

quantidade de átomos seria impraticável. A decomposição de domínio implementada no sistema é um primeiro passo rumo ao desenvolvimento de uma versão para computação paralela.

O problema-modelo nesta seção é a evolução de uma fratura dinâmica em um cristal sujeito a diferentes condições de contorno e de defeito inicial. O modelo de testes é um cristal fcc modelado através do potencial de Lennard-Jones com parâmetros ajustados ao cobre [98], o qual é recortado na forma de uma placa fina. Suas medidas aparecem ilustradas na figura 5.25. Nestes cálculos serão utilizadas apenas interações de primeiros vizinhos. Consequentemente, este cristal foi construído com uma distância entre os primeiros vizinhos em cada célula igual a $6\sqrt{2}\sigma$, o que equivale à configuração de equilíbrio do cristal. Este resultado pode ser obtido analiticamente minimizando-se o potencial de um átomo representativo em função das distâncias dos seus primeiros vizinhos.

A partir desta estrutura base, algumas variantes contendo defeitos foram construídas e estiradas ao longo da direção $\hat{x}$ (a que mede 29.51 nm). A taxa de estiramento adotada equivale a um aumento de 0.0025 nm no tamanho total da estrutura, aplicado a cada 25 femtosegundos. Este estiramento é sempre distribuído de maneira uniforme em todo o cristal, não sendo aplicado portanto apenas em suas bordas.

Um aspecto que deve ser observado é que em todas as simulações o defeito no cristal que induz o surgimento da fratura foi inserido em um dos lados da placa, e não no seu meio. Isso gera uma assimetria no problema com relação às condições de contorno na direção $\hat{x}$: uma onda vibracional que se propague ao longo da estrutura

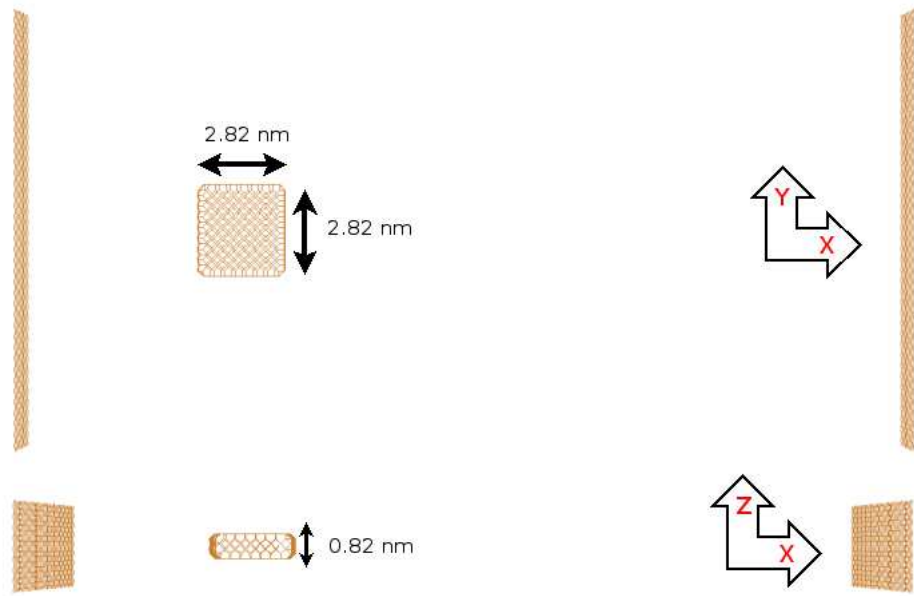


Figura 5.26: Ilustração de uma vacância grande inserida na placa, que serve como origem de uma fratura no cristal. A figura foi gerada mostrando-se apenas os átomos cuja energia potencial possuía um desvio maior do que 10% em relação à média, em $t = 0$, tomando-se como referência um cálculo com paredes presas. Isso inclui na visualização os vizinhos da vacância e também os átomos das extremidades ao longo da direção $\hat{x}$, onde não estamos utilizando condições periódicas de contorno.

na direção $-\hat{x}$ irá atingir as condições de contorno do problema muito antes de uma onda que se propague na direção $+\hat{x}$. O efeito que essa assimetria gera nos resultados é interessante, e será ilustrado mais a frente.

Nestes cálculos são utilizadas condições periódicas de contorno nas direções $\hat{y}$ e $\hat{z}$. Já na direção $\hat{x}$, a qual se faz o estiramento, foram feitos cálculos nos quais são utilizadas as condições de contorno ao longo desta direção, e também cálculos nos quais isso não é feito, ficando os átomos da fronteira de estiramento artificialmente congelados.

5.2.2.1 Fraturas baseadas em uma vacância grande

Estes exemplos se baseiam na introdução de uma grande vacância na placa. O defeito em questão possui 2.82 nm de comprimento ao longo das direções $\hat{x}$ e $\hat{y}$, e 0.82 nm ao longo da direção $\hat{z}$, conforme ilustrado na figura 5.26. A partir desta estrutura, simulações são feitas no ensemble microcanônico com estiramento da placa aplicado ao longo da direção $\hat{x}$.

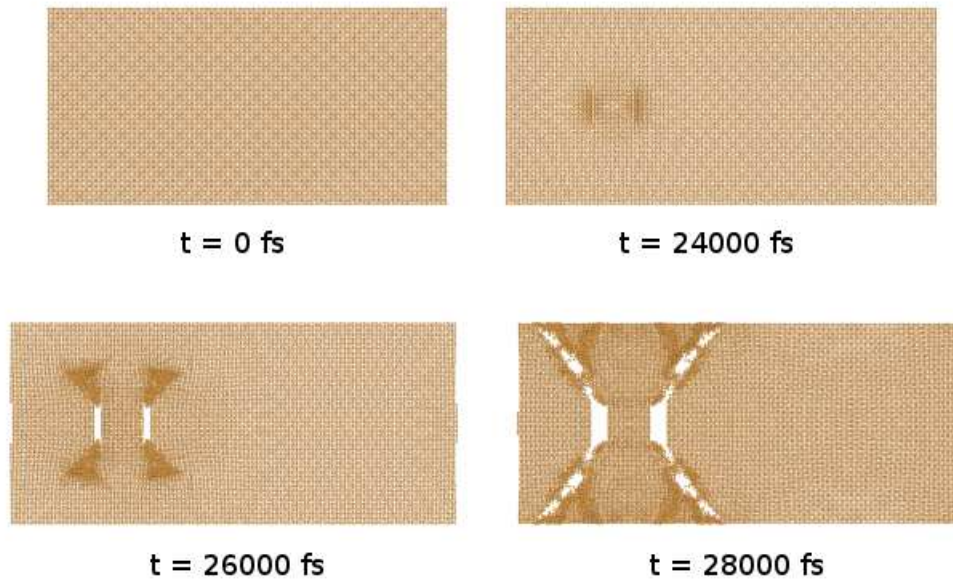


Figura 5.27: Fratura gerada a partir do cálculo com uma vacância grande e condições periódicas de contorno nas direções $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$.

Aplicando-se condições periódicas de contorno em todas as direções do cristal, inclusive na de estiramento, obtém-se o resultado ilustrado na figura 5.27. Conforme o cálculo avança, a placa é gradativamente estirada até o ponto em quatro frentes de fratura surgem do defeito original. A explicação para isso é simples: estamos utilizando interações de primeiros vizinhos, e o defeito é um cubóide muito fino em uma direção; consequentemente podemos pensar nele como sendo aproximadamente um quadrado 2D. Os átomos vizinhos aos vértices deste quadrado possuem menos vizinhos para interagir do que quaisquer outros átomos da estrutura, logo estes são os pontos mais frágeis do material, e ali a frente de fratura se inicia.

Conforme a fratura se expande, uma considerável quantidade de ondas vibracionais se propagam pela estrutura, sendo transmitidas através de suas bordas pelas condições periódicas de contorno. As quatro frentes de fratura se expandem na forma de um “X” até tocarem os limites da placa, aproximadamente em $t = 27000$ femtosegundos. Um pouco antes disso acontecer, uma nova frente de fratura secundária é criada a partir de cada uma das frentes primárias. Estas frentes secundárias podem ser observadas na figura 5.27, em $t = 28000$ femtosegundos.

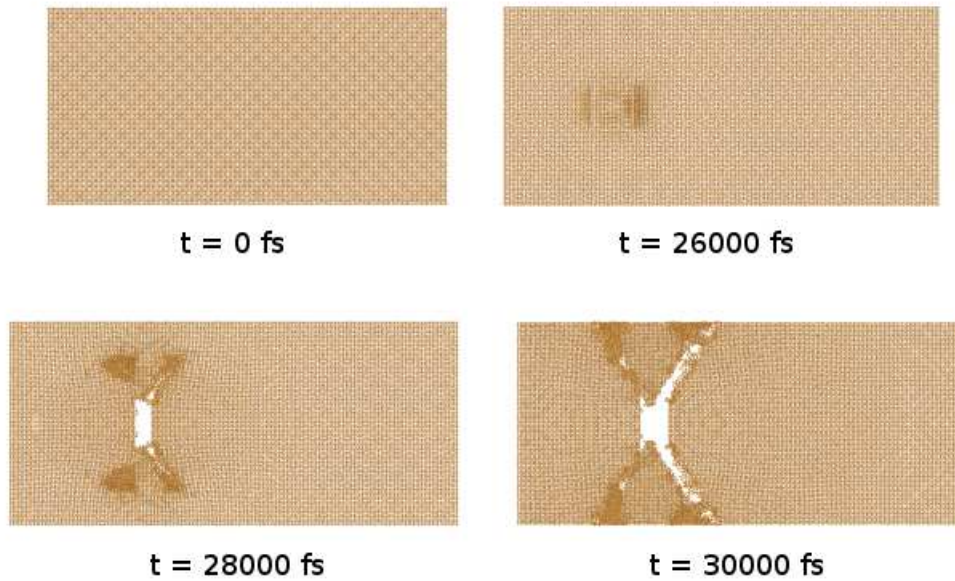


Figura 5.28: Fratura gerada a partir do cálculo com uma vacância grande e condições periódicas de contorno nas direções $\hat{y}$ e $\hat{z}$. Na direção $\hat{x}$ os átomos do primeiro e último plano da estrutura foram congelados, servindo como suporte aos demais.

Agora uma variante do cálculo será feita: ao longo da direção de estiramento do material (direção $\hat{x}$) não serão mais aplicadas condições periódicas de contorno. Ao invés disso, os átomos pertencentes ao primeiro e ao último plano ao longo desta direção serão congelados, atuando como suporte para os demais. Esta mudança leva a resultados bem diferentes na simulação, conforme ilustrado na figura 5.28. Ao se abandonar o uso das condições periódicas de contorno nesta direção uma região fixa no material foi criada onde necessariamente ocorrerão fenômenos de reflexão de vibrações (no caso as duas fronteiras onde os átomos foram congelados). Se o problema tratado fosse perfeitamente simétrico, como por exemplo, se a vacância fosse localizada exatamente no meio da placa, a região onde ocorreria a reflexão de vibrações seria coincidente com a região na qual ocorreria a transmissão de ondas caso condições periódicas de contorno fossem utilizadas. Neste exemplo específico os resultados dos cálculos seriam os mesmos. Todavia, se o problema não for perfeitamente simétrico, tal como é o caso, então a criação de uma região artificial de reflexão influencia nos resultados do cálculo, gerando artefatos puramente numéri-

cos. Isso ocorre por que dado certo par de ondas geradas na fratura (como o defeito é simétrico neste problema, se uma onda é gerada na direção $+\hat{x}$, então outra igual é também gerada, ao mesmo tempo, na direção $-\hat{x}$), a onda que vai na direção $-\hat{x}$ é refletida antes, pois a zona de reflexão está mais próxima dela. Isso gera uma perturbação não homogênea no material, que não é compensada pela perturbação da outra onda que ainda não foi refletida. Dessa forma, ao invés de retornarem ao ponto de origem juntas, e portanto compensando seus deslocamentos, as ondas retornam ao ponto de origem em separado, o que influencia na vibração dos átomos próximos ao defeito de maneira tal que no momento crítico do surgimento da fratura as frentes de fratura tomam direções diferentes.

É interessante observar que, tanto o uso de condições periódicas de contorno quanto o congelamento de planos de átomos são situações artificiais. O natural seria o material ser muito grande, de maneira que vibrações geradas por fraturas ou quebras de ligações atômicas fossem propagadas ao infinito, se dissipando gradativamente.

Outro aspecto importante nesta questão é a atuação dos átomos congelados sobre seus vizinhos. Uma vez congelados, estes átomos atuam forçando seus vizinhos, e por tabela, os vizinhos dos vizinhos, a ficarem organizados na forma da estrutura cristalina, sem muito espaço para flutuações. Se uma onda cuja frente não é plana e paralela aos átomos congelados atinge o material, esta tenta efetuar oscilações nos átomos conforme os atinge, ou seja, de uma forma que vai contra a idéia de se ter um plano inteiro de átomos fixos. Dessa forma, a deformação que ocorre nos átomos próximos a zona de reflexão é diferente da que ocorreria se a onda simplesmente estivesse passando por uma área onde não existe esta zona de reflexão (como é o caso nas condições periódicas de contorno). Esse efeito é observado nos cálculos dessa seção através da deformação das frentes de fratura que estão mais próximas da zona de reflexão.

5.2.2.2 Fraturas baseadas em uma vacância pequena

Estes exemplos se baseiam na introdução de uma pequena vacância na placa. O defeito em questão possui 1.32 nm de comprimento ao longo das direções $\hat{x}$ e $\hat{y}$,

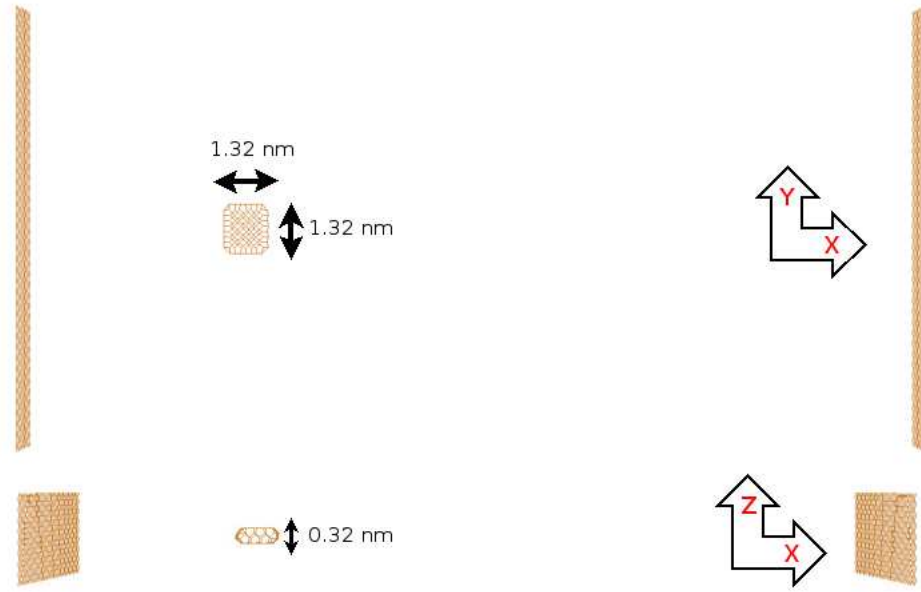


Figura 5.29: Ilustração de uma vacância pequena inserida na placa, que serve como origem de uma fratura no cristal. A figura foi gerada mostrando-se apenas os átomos cuja energia potencial possuía um desvio maior do que 10% em relação à média, em $t = 0$, tomando-se como referência um cálculo com paredes presas. Isso inclui na visualização os vizinhos da vacância e também os átomos das extremidades ao longo da direção $\hat{x}$, onde não estamos utilizando condições periódicas de contorno.

e 0.32 nm ao longo da direção $\hat{z}$, conforme ilustrado na figura 5.29 . A partir desta estrutura, simulações são feitas no ensemble microcanônico com estiramento da placa aplicado ao longo da direção $\hat{x}$. Esta estrutura é uma variante da estrutura da seção 5.2.2.1, porém com um defeito bem menor. A idéia aqui é verificar se o tamanho da vacância efetua alguma influência significativa no processo de fratura.

Da mesma forma como foi feito para o defeito grande, inicialmente foram aplicadas condições periódicas de contorno em todas as direções do cristal, inclusive na de estiramento. Na figura 5.30 os resultados encontrados para este caso são ilustrados. De uma forma geral, os resultados são parecidos com os obtidos para a vacância grande. Algumas diferenças em especial se fazem notar: como a vacância é menor, sua influência não é tão forte. Isso faz com que haja uma demora maior para a ocorrência da fratura, o que pode ser observado comparando-se os tempos da figura 5.30 com o da figura 5.27. Outro aspecto interessante é que neste exemplo as frentes de fratura estão muito mais inclinadas do que no exemplo com a vacância média. Neste exemplo, em $t = 37000$ femtosegundos, duas das frentes de fratura atingem

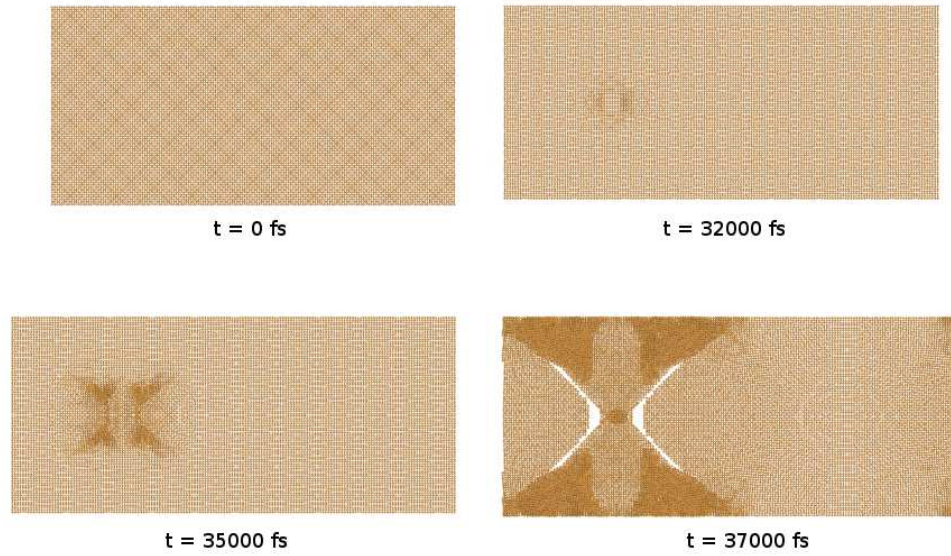


Figura 5.30: Fratura gerada a partir do cálculo com uma vacância pequena e condições periódicas de contorno nas direções $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$.

a borda esquerda da placa. No exemplo da figura 5.27 isso não acontece; todas as frentes de fratura terminam o cálculo tocando as extremidades superior ou inferior da placa. O mecanismo exato que leva a estas diferenças, em função do tamanho da vacância, não é ainda perfeitamente conhecido. Porém um fator importante neste resultado é a influência de ondas espúrias no cálculo, as quais se propagam pelo material ao longo da simulação.

Passa-se agora para uma simulação da placa com uma vacância pequena e paredes presas ao longo da direção $\hat{x}$. Os resultados aparecem na figura 5.31. Assim como ocorreu com a vacância grande, a remoção do uso de condições periódicas de contorno ao longo da direção $\hat{x}$ levou a resultados bem diferentes do obtido quando as condições são aplicadas. Uma questão interessante é que neste caso, o tempo necessário à ocorrência da fratura foi muito maior do que o equivalente no cálculo com condições de contorno. Como a única diferença entre os cálculos é a condição de contorno adotada na direção $\hat{x}$, é natural que a causa do fenômeno esteja vinculada a efeitos relacionados com estas condições. Todavia, o mecanismo exato deste processo não é conhecido.

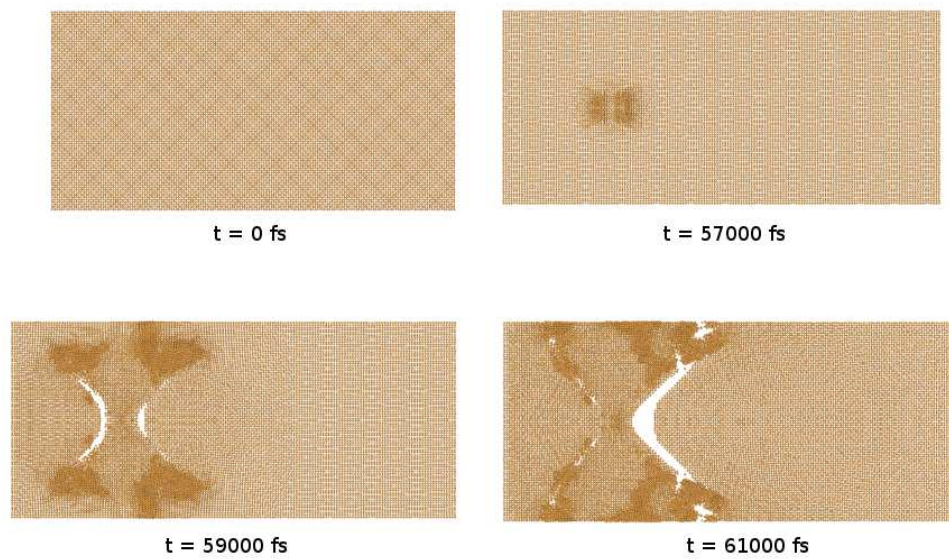


Figura 5.31: Fratura gerada a partir do cálculo com uma vacância pequena e condições periódicas de contorno nas direções $\hat{y}$ e $\hat{z}$. Na direção $\hat{x}$ os átomos do primeiro e último plano da estrutura foram congelados, servindo como suporte aos demais.

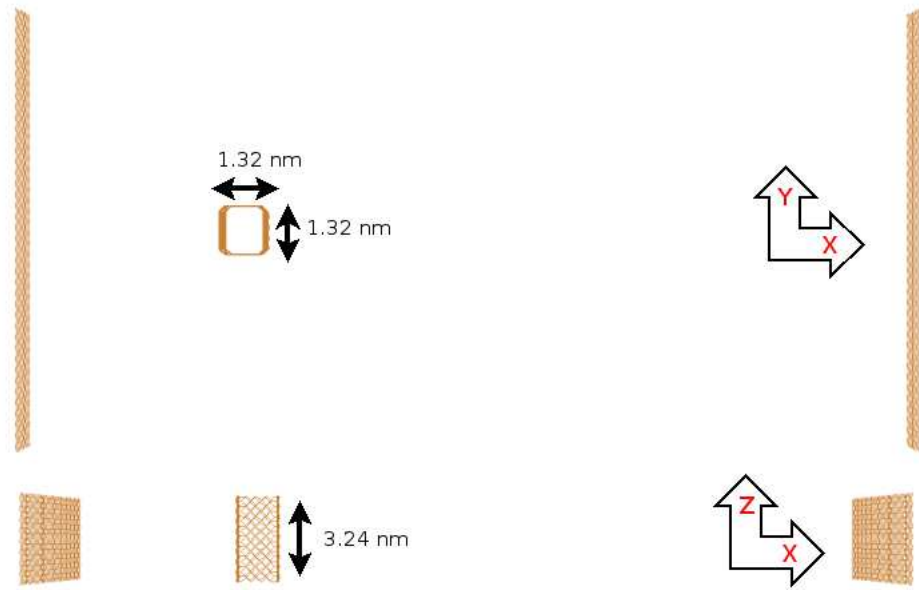


Figura 5.32: Ilustração de um furo inserido na placa, que serve como origem de uma fratura no cristal. A figura foi gerada mostrando-se apenas os átomos cuja energia potencial possuía um desvio maior do que 10% em relação à média, em $t = 0$, tomando-se como referência um cálculo com paredes presas. Isso inclui na visualização os vizinhos da vacância e também os átomos das extremidades ao longo da direção $\hat{x}$, onde não estamos utilizando condições periódicas de contorno.

5.2.2.3 Fraturas baseadas em um furo na placa

Estes exemplos se baseiam na introdução de um furo na placa, o qual a atravessa completamente na direção $\hat{z}$. Ao longo das direções $\hat{x}$ e $\hat{y}$ o defeito possui 1.32 nm de lado. Os demais parâmetros do cálculo são os mesmos utilizados nas seções anteriores. Uma ilustração deste furo aparece na figura 5.32.

Na figura 5.33 temos os resultados obtidos para um cálculo com um furo na placa e condições periódicas de contorno aplicadas em todo o material. Neste cálculo, a evolução do defeito é muito mais clara e uniforme do que o equivalente obtido tomando-se uma vacância dentro do cristal. Isso por que, no caso da vacância, havia uma certa liberdade para a frente de fratura oscilar ao longo do eixo $\hat{z}$. Neste caso, como o defeito é um furo que atravessa o material, as frentes de fratura já se iniciam com a largura da placa na direção $\hat{z}$. Isso leva a um resultado que se parece mais com um cálculo 2-D.

Na figura 5.34 temos os resultados obtidos para a simulação do furo com as paredes presas. Assim como nos outros exemplos, o fato da frente de fratura caminhar

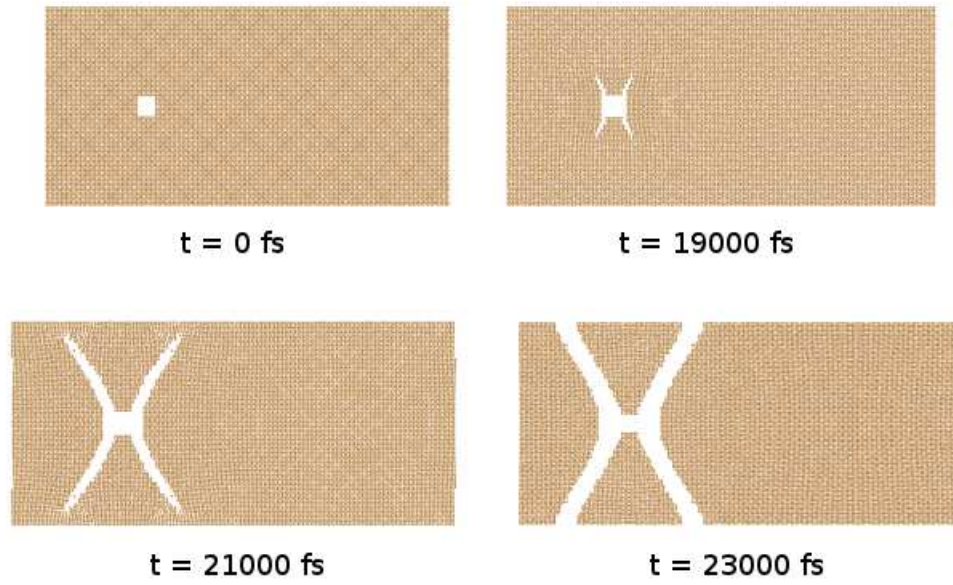


Figura 5.33: Fratura gerada a partir do cálculo com um furo na placa e condições periódicas de contorno nas direções $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$.

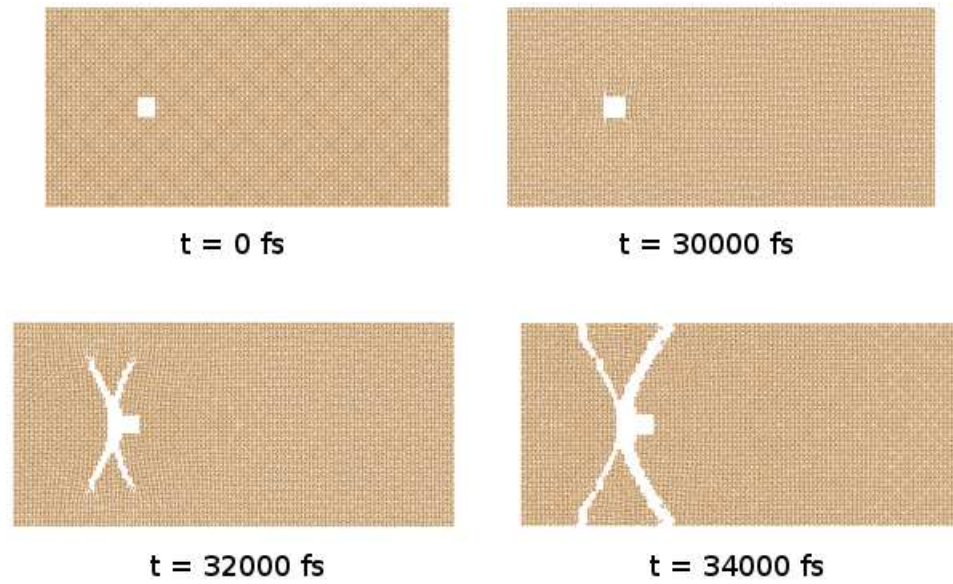


Figura 5.34: Fratura gerada a partir do cálculo com um furo na placa e condições periódicas de contorno nas direções $\hat{y}$ e $\hat{z}$. Na direção $\hat{x}$ os átomos do primeiro e último plano da estrutura foram congelados, servindo como suporte aos demais.

próxima da zona de reflexão da condição de contorno atua alterando sua dinâmica.

5.2.2.4 Comentários

As simulações realizadas com nesta seção visam ilustrar alguns aspectos dos programas desenvolvidos que não puderam ser demonstrados no estudo com aglomerados: a possibilidade de se realizar simulações de dinâmica molecular com diferentes condições de contorno e a possibilidade de fazê-lo para estruturas com milhares de átomos. Placas tais como as mostradas neste cálculo são produzidas muito facilmente através do gerador de estruturas do software. A inserção de defeitos tais como os mostrados também é feita de forma automática, assim como a programação das diferentes condições de contorno. A possibilidade de se realizar estiramentos no material, ou ainda, compressões, também é um recurso importante no estudo de problemas envolvendo superfícies, materiais volumétricos e nanofios, por exemplo.

5.3 Cálculos com componentes do sistema multi-escala

Conforme discutido na seção 4.8, três componentes são necessários para a realização de um cálculo completo com o método de ponte entre escalas: a interpolação dos resultados da dinâmica molecular para o *continuum* na região onde ambos coexistem; a construção de uma lei constitutiva a partir do potencial da dinâmica molecular para a região onde não se faz a dinâmica molecular, e o cálculo da força de impedância que atua sobre os átomos da fronteira da dinâmica molecular. Neste trabalho, os dois primeiros componentes foram implementados. Nas próximas seções temos simulações ilustrando seu funcionamento.

5.3.1 Interpolação dos resultados da dinâmica molecular para o *continuum*

Neste exemplo, uma fratura similar à realizada na seção 5.2.2.3 é realizada para uma placa quadrada. Esta placa possui 9.8 nm de comprimento ao longo da direção

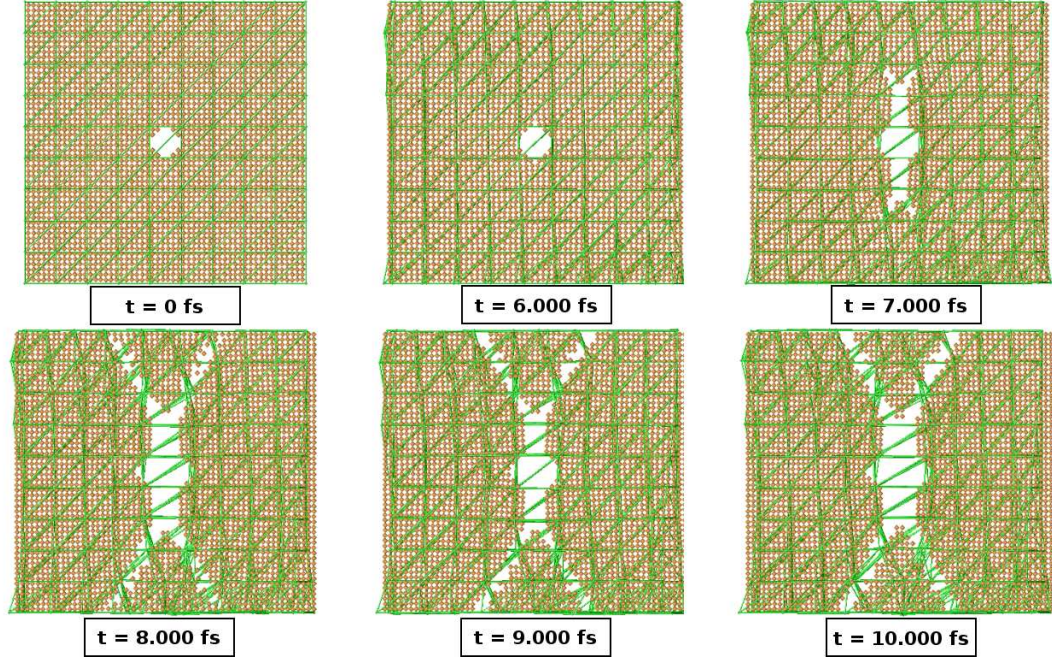


Figura 5.35: Propagação de uma deformação altamente não-linear, gerada devido a uma fratura calculada diretamente através de dinâmica molecular, para o *continuum*, discretizado em uma malha de elementos finitos.

$\hat{x}$, 9.8 nm de comprimento ao longo da direção $\hat{y}$, e 3.4 nm de comprimento ao longo da direção $\hat{z}$. No cálculo de dinâmica molecular, condições periódicas de contorno são adotadas em todas as direções. Um furo circular é feito na placa, atravessando-a completamente. A partir daí, a placa é estirada na direção $\hat{x}$, com taxa de estiramento e demais parâmetros de cálculo iguais aos adotados na seção 5.2.2.3.

O *continuum* correspondente a esta placa de átomos foi decomposto em uma malha de elementos tetrahedricos e sobreposto à placa. A partir daí, a simulação de dinâmica molecular foi executada, e o sistema de interpolação utilizado para fazer a malha de elementos acompanhar, aproximadamente, os deslocamentos dos átomos na simulação. Deste modo, temos uma comunicação direta entre escalas em apenas uma direção: a informação da dinâmica molecular é propagada diretamente ao *continuum*, porém o oposto não ocorre; para que oposto ocorra, os três componentes do método de ponte entre escalas precisam ser utilizados simultaneamente.

Na figura 5.35 temos uma ilustração do processo de fratura da placa e consequente efeito dessa dinâmica sobre a malha de elementos finitos. Note que a malha

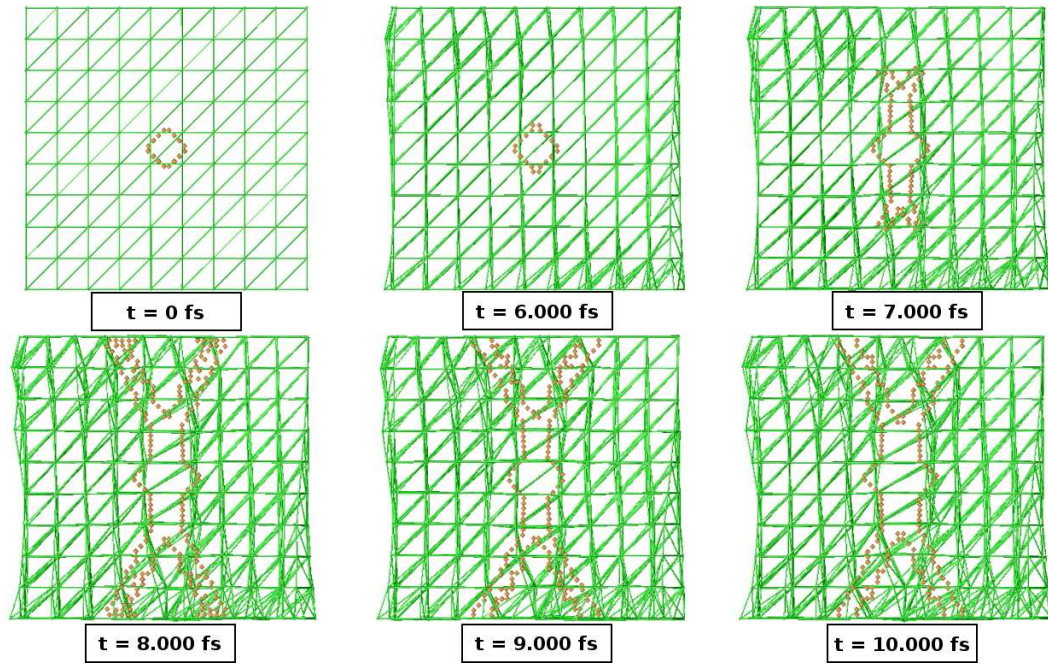


Figura 5.36: Utilizando um filtro que seleciona apenas os átomos cuja energia potencial possua um desvio em relação à média de pelo menos 10%, detalhes mais sutis do cálculo podem ser verificados.

atinge deformações altamente não lineares, que dificilmente seriam obtidas dentro de aproximações de *continuum* mais simples, tais como a aproximação elástica. A propagação de deformações como esta para a escala de *continuum* é um desenvolvimento importante.

Na figura 5.36 a mesma simulação é ilustrada, porém com um filtro de potencial no cálculo de dinâmica molecular. Neste filtro, apenas átomos cuja energia potencial possua um desvio de 10%, para cima ou para baixo, em relação à média da placa são mostrados. Estes átomos são aqueles que, em essência, estão vizinhos a um defeito na placa. Neste cálculo em particular, o uso deste tipo de artifício não foi tão importante, pois é fácil visualizar diretamente na figura 5.35 o que se passa. Todavia, em geral para cálculos de estruturas em três dimensões a visualização da propagação de um defeito ao longo do interior de uma estrutura é muito difícil. Nestes casos, o uso de cortes na imagem e artifícios como este facilitam consideravelmente a análise dos resultados.

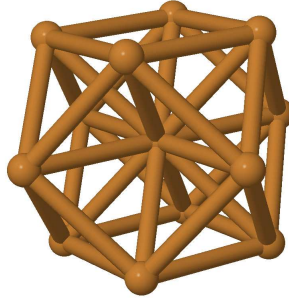


Figura 5.37: Aglomerado virtual de átomos. No centro temos um átomo representativo do cristal, cercado pelos seus doze primeiros vizinhos.

5.3.2 Dinâmica da malha de elementos finitos através de aglomerados virtuais de átomos

Neste exemplo o método de aglomerados virtuais de átomos é utilizado para se construir as leis constitutivas para o *continuum*, que por sua vez é modelado através do método dos elementos finitos. Utilizando o potencial de Lennard-Jones com os mesmos parâmetros dos cálculos da seção 5.2.2, o aglomerado ilustrado na figura 5.37 é construído. Átomos na superfície do aglomerado correspondem aos primeiros vizinhos de um átomo qualquer em um cristal com rede cúbica de face centrada. O objetivo do método é utilizar o potencial interatômico da dinâmica molecular para se calcular quais as forças que atuam sobre o átomo central do aglomerado, caso certa deformação equivalente à que sofre um elemento da malha de elementos finitos seja aplicada sobre o aglomerado, tomando-se o cuidado de ajustar as escalas de cada problema, conforme discutido em detalhes na seção 4.6.2. Essa força é então interpolada para a os nodos da malha de elementos finitos.

Na figura 5.38 temos uma ilustração da resolução de um problema de Dirichlet dinâmico para um cubo 10 nanômetros de lado subdividido em uma malha de tetrahedros. Em $t = 0$ femtosegundos, a estrutura está em equilíbrio interno, e as condições de contorno para o problema consistem em um deslocamento nulo ($u = 0$) nas fronteiras do *continuum*. Se mantido nessa situação, o cubo não sofre nenhuma tensão interna ou externa, e não se deforma.

Em $t = 99$ femtosegundos a condição de contorno do problema é mudada: um

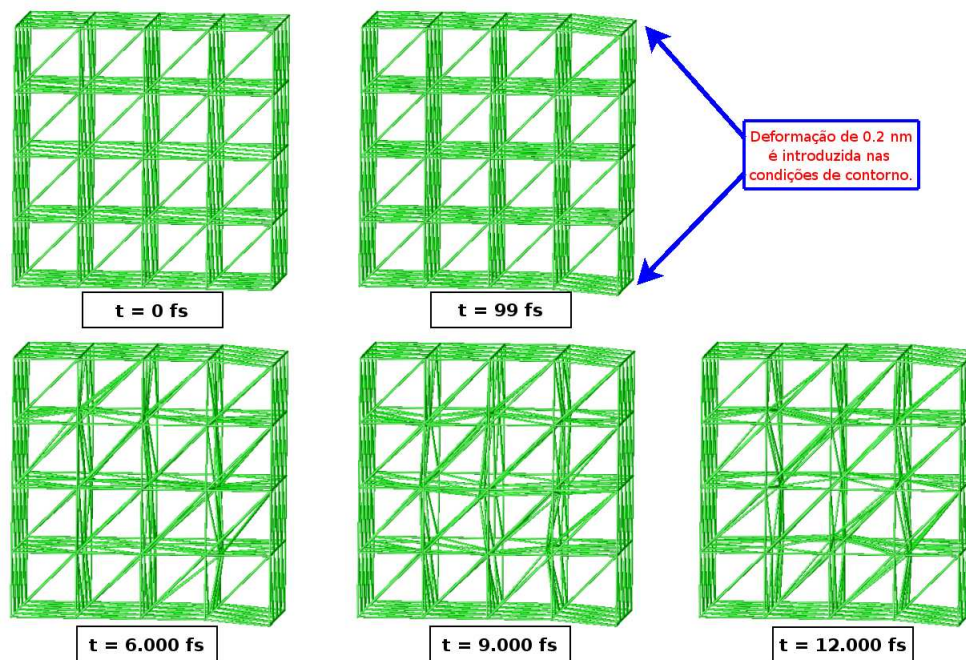


Figura 5.38: Cálculo com o método dos elementos finitos utilizando aglomerados virtuais de átomos. A partir de uma estrutura em equilíbrio ($t = 0$), uma deformação é aplicada nas condições de contorno do problema, causando uma resposta vibracional na malha.

deslocamento equivalente a 0.2 nm é aplicado sobre os nodos de duas arestas do cubo, conforme ilustrado na figura 5.38. Esses nodos são então mantidos travados, assim como os demais nodos da fronteira.

Em consequência desta deformação as tensões internas na malha não ficam mais em equilíbrio, o que inicia um processo de resposta à deformação externa, levando a deformações internas. Estando no ensemble microcanônico, isso implica na conversão de energia potencial em cinética: os nodos internos da estrutura começam a vibrar. Se nada mais for alterado, estes vão ficar vibrando indefinidamente. É interessante observar que, neste cálculo, a aceleração média dos nodos internos é da ordem de 10^{-6} nm/fs^2 . Esta ordem de grandeza é a mesma que ocorre em cálculos de dinâmica molecular tradicional modelados com o potencial de Lennard-Jones, tais como os feitos na seção 5.2.2.

Na figura 5.39 temos o resultado do mesmo cálculo, porém realizado dentro de um processo de recozimento simulado. Neste cálculo a cada passo da simulação 1.5% da energia cinética da malha foi removida. O processo continuou até o ponto em

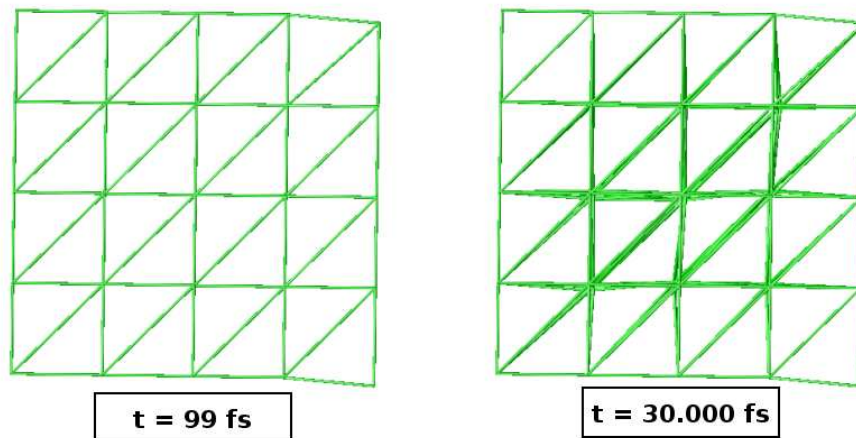


Figura 5.39: Deformação da malha após a realização de um recozimento simulado. Em $t = 30.000$ femtosegundos, a configuração de equilíbrio é encontrada.

que a malha atingiu um mínimo de energia potencial, conforme ilustrado. Note que a nova configuração de equilíbrio para o *continuum* corresponde a uma configuração com deformações internas, que compensam a deformação na fronteira imposta pelas condições de contorno. No caso de um cálculo multiescala, ao invés de se impor uma deformação na fronteira tal como feito aqui, as deformações serão originadas da região onde se faz a dinâmica molecular.

5.4 Comentários

O objetivo principal deste capítulo é ilustrar exemplos de simulações e estudos que podem ser realizados a partir da infraestrutura de softwares construída neste projeto.

Cálculos com dinâmica molecular clássica podem ser realizados para o estudo de diversas classes de problemas, conforme ilustrado nos exemplos deste capítulo.

Para um cálculo completo com o método de ponte entre escalas, três componentes são necessários, conforme discutido na seção 4.8. Destes, dois componentes foram implementados neste projeto. A implementação do componente que faltou (cálculo da força de impedância) chegou a ser iniciada, porém infelizmente não pode ser encerrada dentro do tempo disponível. Todavia, pode ser realizada em um projeto futuro, juntamente com a adição de novos recursos ao sistema.

Capítulo 6

Perspectivas Futuras

O objetivo deste trabalho foi iniciar o desenvolvimento de um sistema softwares para a simulação multiescala de materiais, com foco na nanociência. A partir do que foi produzido até então, simulações que ilustram aspectos dos recursos implementados foram realizadas e ilustradas no capítulo 5.

Perspectivas futuras para este trabalho podem ser divididas em dois grupos: novas implementações e aplicações.

Novas implementações incluem o cálculo da força de impedância no sistema multiescala, de maneira que um cálculo completo com esta metodologia possa ser feito. Além disso, os demais componentes também podem ser aprimorados em diversos aspectos; um levantamento exaustivo geraria uma lista muito grande para ser incluída nesta seção. Todavia, em especial, um avanço importante que vale a pena ressaltar é o desenvolvimento de uma versão paralela dos softwares, que permita seu uso para problemas computacionalmente mais intensivos, nos quais um método de acoplamento entre escalas se mostraria mais vantajoso. Outro avanço muito importante seria o acoplamento de um cálculo da escala de estrutura eletrônica no sistema. Em particular, um primeiro esforço nesse sentido poderia ser feito através da implementação um cálculo Tight-Binding nas bibliotecas base.

Utilizando-se o que já está pronto, aplicações poderiam ser feitas especialmente no estudo de problemas de dinâmica molecular com potenciais empíricos. Para este tipo de aplicação os softwares estão *estáveis*, tendo sido consideravelmente testados. Além de variantes daquilo que já foi mostrado no capítulo 5, problemas envolvendo

nanofios, superfícies e nanoestruturas compostas, tais como aglomerados ou fios depositados em superfícies podem ser estudados.

Os componentes do sistema multiescala foram desenvolvidos por último, e consequentemente ainda estão *instáveis*. Isso significa que não houve tempo para que estes fossem amplamente utilizados, podendo portanto possuir erros que ainda não foram descobertos. Todavia, em aplicações iniciais os resultados encontrados foram bons, o que indica que estes componentes não devem estar muito longe de se tornarem estáveis. Em particular, o método de aglomerados de átomos virtuais pode ser utilizado para se realizar simulações na microescala com o método dos elementos finitos, sem a presença de um cálculo de dinâmica molecular. Já a interpolação dos resultados da dinâmica molecular pode ser utilizada juntamente com o método multiescala de Hughes [77] para se transferir para escalas maiores informação obtida em um cálculo de dinâmica molecular. Além destas aplicações isoladas, ao se construir a implementação da força de impedância estes componentes podem ser utilizados em conjunto para se realizar um cálculo completo com o método de ponte entre escalas.

Referências Bibliográficas

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn. *Inhomogeneous electron gas*. Physical Review **136**, B864-B871, 1964.
- [2] W. Kohn; *Nobel Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals*. Reviews of Modern Physics, **71**, 1253-1266, 1999.
- [3] O. A. von Lilienfeld, R. D. Lins, U. Rothlisberger; *Variational particle number approach for rational compound design*. Physical Review Letters **95**, 153002, 2005.
- [4] L. Verlet; *Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*. Physical Review **159**, 98-103, 1967.
- [5] J. E. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. London A., 106, 463, 1924.
- [6] F. F. Abraham, R. Walkup, H. Gao, M. Duchaineau, T. D. De La Rubia, M. Seager; *Simulating materials failure by using up to one billion atoms and the world’s fastest computer: work-hardening*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA **99**(9), 5783-5787, 2002.
- [7] S. Jun, Y. Lee, S. Y. Kim, S. Im; *Large-scale molecular dynamics simulations of Al(111) nanoscratching*. Nanotechnology **15**, 1169-1174, 2004.
- [8] A. E. Assan; *Métodos Energéticos e Análise Estrutural*. Editora da Unicamp, 1996.
- [9] F. B. Hildebrand; *Finite-Difference Equations and Simulations*. Prentice-Hall, 1968.

- [10] H. Kardestuncer; *Finite Element Handbook*. McGraw-Hill, 1987.
- [11] P. K. Kythe; *An introduction to boundary element methods*. CRC, 1995.
- [12] G. R. Liu; *Meshfree methods: moving beyond the finite element method*. CRC, 2003.
- [13] H. T. Johnson, L. B. Freund, C. D. Akyüz, A. Zaslavsky; *Finite element analysis of strain effects on electronic and transport properties in quantum dots and wires*. Journal of Applied Physics **84**, 3714, 1998.
- [14] K. Stein, T. Tezduyar, R. Benney; *Computational methods for modeling parachute systems*. Computing in Science and Engineering **5**, 39-46, 2003.
- [15] E. Clementi, *Global scientific and engineering simulations on scalar, vector and parallel LCAP-type supercomputers*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London (A) **326**, 445, 1988.
- [16] U. Hornung, *Homogenization and Porous Media (Interdisciplinary Applied Mathematics)*. Springer, (1997).
- [17] S. Hao, W. K. Liu, B. Moran, F. Vernerey, G. B. Olson; *Multiscale constitutive model and computational framework for the design of ultra-high strength, high toughness steels*. Computer Methods in Applied Mechanical Engineering **193**, 1865-1908, 2004.
- [18] E. Lidorikis, M. E. Bachlechner, R. K. Kalia, A. Nakano, P. Vahishta; *Coupling length scales for multiscale atomistics-continuum simulations: atomistically induced stress distributions in Si/Si₃N₄ nanopixels*. Physical Review Letters **87**, 086104, 2001.
- [19] F. F. Abraham, J. Q. Broughton, N. Bernstein, E. Kaxiras; *Spanning the length scales in dynamic simulation*. Computers in Physics **12**(6), 538-546, 1998.
- [20] J. Q. Broughton, F. F. Abraham, N. Bernstein, E. Kaxiras; *Concurrent coupling of length scales: methodology and application*. Physical Review B **60**, 2391-2403, 1999.

- [21] R. E. Rudd, J. Q. Broughton; *Coarse-grained molecular dynamics and the atomic limit of finite elements*. Physical Review B **58**, R5893-R5896, 1998.
- [22] E. B. Tadmor, M. Ortiz, R. Phillips; *Quasicontinuum analysis of defects in solids*. Philosophical Magazine A **73**(6), 1529-1563, 1996.
- [23] J. Knap, M. Ortiz; *An analysis of the quasicontinuum method*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids **49**, 1899-1923, 2001.
- [24] R. E. Miller, E. B. Tadmor; *The quasicontinuum method: Overview, applications and current directions*. Journal of Computer-Aided Materials Design **9**, 203-239, 2002.
- [25] R. L. Hayes, M. Fago, M. Ortiz, E. A. Carter; *Prediction of Dislocation Nucleation During Nanoindentation by the Orbital-Free Density Functional Theory Local Quasi-continuum Method*. Multiscale Modelling and Simulation **4**, 359-389, 2005.
- [26] G. J. Wagner, W. K. Liu; *Coupling of atomistic and continuum simulations using a bridging scale decomposition*. Journal of Computational Physics **190**, 249-274, 2003.
- [27] H. S. Park, E. G. Karpov, W. K. Liu; *The bridging scale for two-dimensional atomistic/continuum coupling*. Philosophical Magazine **85**(1), 79-113, 2005.
- [28] H. S. Park, E. G. Karpov, P. A. Klein, W. K. Liu; *Three-dimensional bridging scale analysis of dynamic fracture*. Journal of Computational Physics **207**, 588-609, 2005.
- [29] S. Tang, T. Y. Hou, W. K. Liu; *A mathematical framework of the bridging scale method*. International Journal for Numerical Methods in Engineering **65**, 1688-1713, 2006.
- [30] W. K. Liu, H. S. Park, D. Qian, E. G. Karpov, H. Kadowaki, G. J. Wagner; *Bridging scale methods for nanomechanics and materials*. Computer Methods in Applied Mechanical Engineering **195**, 1407-1421, 2006.

- [31] H. S. Park, W. K. Liu; *An introduction and tutorial on multiple-scale analysis in solids*. Computer Methods in Applied Mechanical Engineering **193**, 1733-1772, 2004.
- [32] H. S. Park, E. G. Karpov, W. K. Liu; *Non-reflecting boundary conditions for atomistic, continuum and coupled atomistic/continuum simulations*. International Journal for Numerical Methods in Engineering **64**, 237-259, 2005.
- [33] P. A. Klein, J. A. Zimmerman; *Coupled atomistic-continuum simulations using arbitrary overlapping domains*. Journal of Computational Physics **213**, 86-116, 2006.
- [34] E. G. Karpov, G. J. Wagner, W. K. Liu; *A Greens's function approach to deriving non-reflecting boundary conditions in molecular dynamics simulations*. International Journal for Numerical Methods in Engineering **62**, 1250-1262, 2004.
- [35] G. J. Wagner, E. G. Karpov, W. K. Liu; *Molecular dynamics boundary conditions for regular crystal lattices*. Computer Methods in Applied Mechanical Engineering **193**, 1579-1601, 2004.
- [36] H. S. Park, E. G. Karpov, W. K. Liu; *A temperature equation for coupled atomistic/continuum simulations*. Computer Methods in Applied Mechanical Engineering **193**, 1713-1732, 2004.
- [37] B. Liu, Y. Huang, H. Jiang, S. Qu, K. C. Hwang; *The atomic-scale finite element method*. Computer Methods in Applied Mechanical Engineering **193**, 1849-1864, 2004.
- [38] S. P. Xiao, T. Belytschko; *A bridging domain method for coupling continua with molecular dynamics*. Computer Methods in Applied Mechanical Engineering **193**, 1645-1669, 2004.
- [39] M. Arndt, M. Griebel; *Derivation of Higher Order Gradient Continuum Models from Atomistic Models for Crystalline Solids*. Multiscale Modelling and Simulation **4**, 531-562, 2005.

- [40] W. Chen, J. Fish; *A generalized space-time mathematical homogenization theory for bridging atomistic and continuum scales*. International Journal for Numerical Methods in Engineering **67**, 253-271, 2006.
- [41] T. S. Gates, G. M. Odegard, S.J.V Frankland, T. C. Clancy; *Computational materials: multiscale modelling and simulation of nanostructured materials*. Composites Science and Technology **65**, 2416-2434, 2005.
- [42] W. A. Curtin, R. E. Miller; *Atomistic/continuum coupling in computational materials science*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering **11**, R33-R68, 2003.
- [43] G. Lu, E. Kaxiras; *An Overview of multiscale simulation of materials*. <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0401073> , 2004.
- [44] R. E. Rudd, J. Q. Broughton; *Concorrent coupling of length scales in solid state systems*. Physica Status Solidi(b) **217**, 251-291, 2000.
- [45] W. K. Liu, E. G. Karpov, S. Zhang, H. S. Park; *An introduction to computational nanomechanics and materials*. Computer Methods in Applied Mechanical Engineering **193**, 1529-1578, 2004.
- [46] Getfem++. <http://www-gmm.insa-toulouse.fr/getfem/>
- [47] OpenDX: The open source software project based on IBM's Visualization Data Explorer. <http://www.opendx.org/>
- [48] P. M. Morse, *Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics II: Vibrational Levels*, Physical Review, **34**, 57-64, 1929.
- [49] B. M. Axilrod, E. Teller, Journal of Chemical Physics, **11**, 299, 1943.
- [50] M. S. Daw, M. I. Baskes, *Embedded atom method: Derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metals*, Physical Review B, **29**, 6443, 1984.
- [51] K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, M. J. Puska, *Interatomic interactions in the effective medium theory*, Physical Review B, **35**, 7423, 1987.

- [52] R.P.Gupta. *Lattice Relaxation at a metal surface*, Physical Review B, **23**, 6225, 1981.
- [53] F. Cleri, V. Rosato, *Tight-binding potentials for transition metals and alloys*, Physical Review B **48**, 22-33, 1993.
- [54] N . I. Papanicolaou, G. C. Kallinteris, G. A. Evangelakis, D. A. Papaconstantopoulos, M. J. Mehl, *Second-moment interatomic potential for Cu-au alloys based on total-energy calculations and its application to molecular dynamics simulations*. Journal of Physics - Condensed Matter **10**, 10979-10990, 1998.
- [55] C. R. Losada, M. Hayoun, V. Pontikis, *Monte Carlo and molecular dynamics validation of an n-body potential for Cu3Au*, Mat. Res. Soc. Symp Proc **291**, 549, 1993.
- [56] H. C. Andersen. *Molecular dynamics at constant pressure and / or temperature*. Journal of Chemical Physics, **72**, 2384-2393, 1980.
- [57] S. Nosé. *A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble*. Molecular Physics, **52**, 255-268, 1984.
- [58] S. Nosé. *Unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods*. Journal of Chemical Physics, **81**, 511-519, 1984.
- [59] W. G. Hoover. *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*. Physical Review A, **31**, 1695-1697, 1985.
- [60] A. Bulgac, D. Kusnezov. *Classical limit for Lie Algebras*. Annals of Physics, **199**, 187-224, 1990.
- [61] G.J. Martyna, M. Klein, M. Tuckerman. *Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics*. Journal of Chemical Physics, **97**, 2635-2643, 1992.
- [62] G.J. Martyna, D. J. Tobia, M. Klein. *Constant pressure molecular dynamics algorithms*. J. Chemical Physics, **101**, 4177-4189, 1994.

- [63] Y. Liu, M. E. Tuckerman. *Generalized Gaussian moment thermostating: A new continuous dynamical approach to the canonical ensemble*. Journal of Chemical Physics, **112**, 1685-1700, 2000.
- [64] D. Frenkel, B. Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. 2^a edição, Academic Press, 2002.
- [65] M. P. Allen, D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford Science Publications, 1989.
- [66] G. Martyna, M. E. Tuckerman, D. J. Tobias, M. Klein. *Explicit reversible integrators for extended systems dynamics*. Molecular Physics, **87**, 1117-1157, 1996.
- [67] H. Yoshida. *Construction of higher order symplectic integrators*. Physics Letters A, **150**, 262-268, 1990.
- [68] M. Suzuki. *General theory of fractal path integrals with applications to many-body theories and statistical physics*. Journal of Mathematical Physics, **32**, 400-407, 1991.
- [69] M. P. Allen, D. J. Tildesley; *Computer Simulation of Liquids - pag 25*. Oxford University Press, 1994.
- [70] J. Z. Yang, X. Li; *Comparative study of boundary conditions for molecular dynamics simulations of solids at low temperature*. Physical Review B **73**, 224111, 2006.
- [71] G. M. Mase. *Schaum's outline of theory and problems of continuum mechanics*. McGraw-Hill, 1970.
- [72] U. C. Jindal. *Reduction of stress concentration around a hole in a uniaxially loaded plate*. Journal of Strain Analysis **18**, 135-141, 1983.
- [73] Y. C. Fung. *A first course on continuum mechanics*. Prentice Hall, 1969. Ver página 73.
- [74] R. Courant; *Variational methods for the solution of problems of equilibrium and vibrations*. Bulletin of the American Mathematical Society **49**, 1-23, 1943.

- [75] W. Ritz; *Über eine Neue Methode zur Lösung gewisser Variationsprobleme der Mathematischen Physik*. J. Reine Angew. Math. **135** 1-61, 1909.
- [76] M. J. Turner, R. W. Clough, H. C. Martin, J. L. Topp. *Stiffness and deflection analysis of complex structures*. Journal of Aeronautical Sciences **23**, 805-824, 1956.
- [77] T. Hughes, G. Feijoo, L. Mazzei, J. Quincy; *The variational multiscale method: a paradigm for computational mechanics*. Computer Methods in Applied Mechanical Engineering **166**, 3-24, 1998.
- [78] T. Iitaka, T. Ebisuzaki; *First-principles calculation of elastic properties of solid argon at high pressures*. Physical Review B **65**, 012103, 2001.
- [79] D. Qian, G. J. Wagner, W. K. Liu; *A multiscale projection method for the analysis of carbon nanotubes*. Computer Methods in Applied Mechanical Engineering **193**, 1603-1632, 2004.
- [80] D. Qian, R. H. Gondhalekar; *A virtual atom cluster approach to the mechanics of nanostructures*. International Journal for Multiscale Computational Engineering **2**(2) 277-289, 2004.
- [81] H. Gao, P. Klein; *Numerical simulation of crack growth in an isotropic solid with randomized internal cohesive bonds*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids **46**, 187-218, 1998.
- [82] G. Thiagarajan, Y. Y. Huang, K. J. Hsia; *Fracture simulation using an elastoviscoplastic virtual internal bond model with finite elements*. Journal of Applied Mechanics **71**, 796-804, 2004.
- [83] S.A. Adelman, J. D. Doll; *Generalized Langevin equation approach for atom / solid-surface scattering: general formulation for classical scattering off harmonic solids*. Journal of Chemical Physics **64**, 2375-2388, 1976.
- [84] W. Cai, M. de Koning, B. B. Bulatov, S. Yip; *Minimizing boundary reflections in coupled-domain simulations*. Physical Review Letters **85**, 3213-3216, 2000.

- [85] W. E, Z. Y. Huang; *A dynamic atomistic-continuum method for the simulation of crystalline materials*. Journal of Computational Physics **182**, 234-261, 2002.
- [86] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi; *Optimization by simulated annealing*. Science **220**, 4598, 1983.
- [87] S. Darby, T. Mortimer-Jones, R. Johnston, C. Roberts; *Theoretical study of Cu-Au nanoalloy clusters using a genetic algorithm*. Journal of Chemical Physics **116**, 1536, 2002.
- [88] H. Häkkinen, U. Landman; *Gold clusters (Au_n , $2 \leq N \leq 10$) and their anions*. Physical Review B **62**, 2287, 2000.
- [89] O. Häberlen, S. Chung, M. Stener, N. Rösch; *From clusters to bulk: a relativistic density functional investigation on a series of gold clusters Au_n , $n = 6, \dots, 147$* . Journal of Chemical Physics **106**, 5190, 1997.
- [90] B. Kiran, P. Jena, X. Li, A. Grubisic, S.T. Stokes, G. F. Ganteför, K.H. Bowen, R. Burgert, H. Schnöckel; *Magic rule for Al_nH_m magic clusters*. Physical Review Letters **98**, 256802, 2007.
- [91] M. López, P. Marcos, J. Alonso; *Structural and dynamical properties of Cu-Au bimetallic clusters*. Journal of Chemical Physics **104**, 1056, 1996.
- [92] <http://www.webelements.com/>
- [93] A.A. Shvartsburg, M. F. Jarrold; *Solid Clusters above the bulk melting point*. Physical Review Letters **85**, 2530-2532, 2000.
- [94] K. Dick, T. Dhanasekaran, Z. Zhang, D. Meisel; *Size-dependent melting of silica-encapsulated gold nanoparticles*. Journal of the American Chemical Society **124**, 2312-2317, 2002.
- [95] J. García-Rodeja, C. Rey, L.J. Gallego, J. A. Alonso; *Molecular-dynamics study of the structures, binding energies and melting of clusters of fcc transition and noble metals using the Voter and Chen version of the embedded-atom model*. Physical Review B **49**, 8495-8498, 1994.

- [96] C. Rey, L. J. Gallego, J. García-Rodeja, J. A. Alonso, M. P. Iñiguez; *Molecular-dynamics study of the binding energy and melting of transition-metal clusters*. Physical Review B **48**, 8253-8262, 1993.
- [97] H. B. Liu, J. A. Ascencio, M. Perez-Alvarez, M. J. Yacaman; *Melting behaviour of nanometer sized gold isomers*. Surface Science **491**, 88-98, 2001.
- [98] X. Ma, W. Yang; *Molecular dynamics simulation on burst and arrest of stacking faults in nanocrystalline Cu under nanoindentation*. Nanotechnology **14**, 1208-1215, 2003.
- [99] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D.
<http://www.jmol.org/>
- [100] Persistence of Vision Raytracer. <http://www.povray.org/>

Apêndice A

Aspectos do desenvolvimento de softwares para cálculos multiescala

A.1 Discussão da proposta original

No projeto original deste trabalho, a seguinte proposta foi feita:

“O objetivo deste projeto é iniciar o desenvolvimento de uma infraestrutura para simulações computacionais em múltiplas escalas visando aplicações em ciência de materiais”.

A construção de uma infraestrutura é diferente da construção de um programa que faça simulações específicas. A idéia da infraestrutura consiste em construir um sistema de bibliotecas que possa ser expandido ao longo do tempo com relativa facilidade, sem que a pessoa que realiza a expansão precise conhecer o funcionamento do sistema todo. Isso é fundamental no caso de softwares para cálculos científicos feitos na academia, uma vez que estes tendem a crescer em tamanho, complexidade e funcionalidade, ao mesmo tempo em que são desenvolvidos por uma equipe composta geralmente por alunos que mudam ao longo do tempo. Infelizmente, muitas vezes o que acontece na prática é a construção de softwares que realizam apenas o cálculo específico necessário a certa tese ou dissertação. Caso alguém queira posteriormente continuar tal trabalho, muitas vezes acaba tendo que refazer o código todo para fazer um cálculo que seja apenas ligeiramente diferente.

A construção de uma infraestrutura permite a gradual criação e reaproveitamento

de componentes novos de uma maneira que busca minimizar alterações em partes já prontas do código. Isso reduz a incidência de erros, facilita o aprendizado de novos programadores e permite que novas funcionalidades sejam adicionadas ao longo do tempo, auxiliando portanto no amadurecimento e crescimento do software de simulação com o passar dos anos e das pessoas.

A.2 Estrutura do software

O objetivo desta seção é ilustrar, de maneira pictórica, a estrutura organizacional do sistema construído. Aqui não é inclusa uma lista exaustiva do que existe; na data em que este documento foi escrito, haviam 44 classes no sistema, totalizando 11.216 linhas físicas de código¹. Essa contagem não inclui a biblioteca `getfem++` [46], códigos de terceiros incluídos no sistema nem os *scripts* auxiliares. A idéia aqui é ilustrar alguns exemplos de como a implementação é feita, assim como algumas escolhas de design adotadas podem influenciar trabalhos futuros que venham a ser construídos utilizando esta infraestrutura.

O sistema construído pode ser subdividido nas seguintes partes:

- **Biblioteca de classes base:** Engloba algoritmos e sistemas de armazenagem de dados que podem ser reaproveitados com frequência. Escrito em C++, com otimizações em C.
- **Núcleos de cálculo:** São programas que utilizam a biblioteca base para realizar cálculos específicos; por exemplo, certo tipo de simulação de dinâmica molecular. Escritos em C++.
- **Motores:** Consiste em um conjunto de núcleos de cálculo, juntamente com a interface ao usuário. Seu papel é o de interagir com o usuário, realizar testes de sanidade nas ordens por este enviadas e transmitir aos núcleos de cálculo aquilo que deve ser feito.

¹A contagem física de linhas de código pode ser feita facilmente em ambiente unix através do comando `wc`. A sintaxe para contar as linhas contidas nos arquivos de código contidos no diretório atual e em seus subdiretórios é:

`"find . -regex '.*\.(c|h|cxx|cpp\|)' -print0 | xargs -0 cat | wc -l"`.

- **Auxiliares:** Engloba uma miscelânea de *shell scripts* e outros programas que visam automatizar conjuntos de simulações e controlar programas de visualização externos.

A partir desta estrutura, um programa de cálculo específico (núcleo) pode ser construído por um programador utilizando a biblioteca base sem que o programador conheça o funcionamento interno da biblioteca base. Tudo que ele precisa saber é a interface de comunicação da base. Da mesma maneira, novas funcionalidades podem ser adicionadas à biblioteca base sem que os programas de cálculo já existentes necessariamente tenham que ser modificados. O mesmo vale para as comunicações entre núcleos de cálculo e motores. Sem essa separação, cada nova alteração no código iria requerer adaptações em tudo que já foi feito, levando a situações cada vez piores conforme o programa cresça de tamanho.

A seguir, cada um dos conjuntos de componentes é detalhado.

A.2.1 Bibliotecas base

Consiste em um conjunto de classes cujo papel é prover algoritmos de cálculo e armazenamento de dados. Temos aqui dois grandes grupos: containers e algoritmos:

A.2.1.1 Containers

Consistem em classes cuja função é, essencialmente, armazenar dados. Existem containers representativos da informação relativa a um átomo, à região do espaço onde se faz a simulação, aos nodos da malha de elementos finitos, e assim por diante. Em geral os containers são inicializados pelos núcleos de cálculo uma única vez. A partir daí, referências a eles são passadas aos diferentes algoritmos de cálculo do programa conforme a necessidade. Onde possível, foram implementados mecanismos de sobrecarga de operadores visando facilitar operações entre containers. Um exemplo aparece na classe denominada *Atom*, cuja função é armazenar os dados de um átomo na simulação. No algoritmo 2 temos uma ilustração do que seria o processo de criar uma cópia de um átomo existente na simulação sem o uso dos operadores sobrecarregados. Nesta situação, o desenvolvedor precisaria copiar um a um cada

Algoritmo 2 Exemplo do processo de cópia explícita do conteúdo de um container representativo de um átomo para outro.

```
Atom atomo1, atomo2; //Criando 2 containers.  
atomo1.setx( atomo2.x ); // Coordenada x do atomo1 fica igual a do átomo 2.  
atomo1.sety( atomo2.y ); // Idem para coordenada y  
atomo1.setz( atomo2.z ); // Idem para coordenada z  
atomo1.setvx( atomo2.x ); // Idem para velocidade na direção x.  
.  
.  
.  
// Seguem mais 34 linhas de código transferindo dados,  
// de maneira a tornar o átomo 1 um clone do átomo 2.
```

Algoritmo 3 Ilustração da mesma operação realizada pelo algoritmo 2, porém utilizando-se operadores da classe.

```
Atom atomo1, atomo2; //Criando 2 containers.  
atomo1 = atomo2;
```

campo do container de origem para o container de destino. Se repetida muitas vezes num mesmo núcleo de cálculo, essa operação ficaria mais suscetível a erros devido à repetição, além de aumentar desnecessariamente o tamanho do código. No algoritmo 3 temos uma ilustração do mesmo procedimento do algoritmo 2, porém feito usando-se a função redefinida. Comparando-se os algoritmos, é fácil perceber como essa estrutura facilita o trabalho de quem for posteriormente desenvolver usando esta biblioteca. Note que isso é equivalente a se escrever uma subrotina que receba referências aos dois átomos, e copie os dados de um para outro. O detalhe é que ao invés de se denominar essa rotina por um nome qualquer, ela foi associada ao operador de igualdade “=” na linguagem, o que é mais intuitivo dado o seu propósito.

A.2.1.2 Algoritmos

Cada grupo de algoritmos afins possui uma interface de métodos virtuais comum, definida em uma classe abstrata, a qual é herdada pelas classes acima na hierarquia de herança. A idéia é construir um sistema de algoritmos polimórficos, de forma tal que outras partes do programa que utilizem certo grupo de algoritmos possam fazê-lo usando sempre a interface comum. Esta padronização no acesso permite que novos algoritmos sejam adicionados dentro de um mesmo grupo sem a necessidade de alterar outras partes da biblioteca. Além disso, caso existam trechos de código

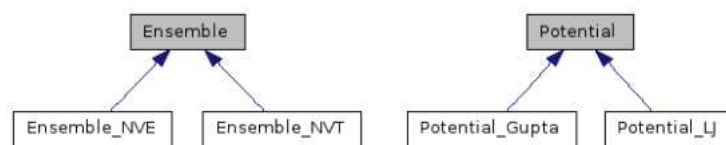


Figura A.1: Diagrama de classes ilustrando a estrutura de organização de grupos de algoritmos afins. A partir de uma classe abstrata comum a certo grupo, são criadas classes afins que herdam a interface virtual da classe abstrata e a reescrevem caso a caso.

comuns a todos os algoritmos de certo grupo estes trechos podem ser definidos na classe abstrata, evitando assim a repetição de código. Tomemos como exemplo dois grupos de algoritmos típicos de um cálculo de dinâmica molecular: ensembles estatísticos e potenciais interatômicos. Na figura A.1, temos uma ilustração dos diagramas de classes em UML destes dois grupos. Neste exemplo, temos as classes abstratas *Ensemble* e *Potential*, as quais são herdadas pelas classes *Ensemble_NVE*, *Ensemble_NVT*, *Potential_LJ* e *Potential_Gupta*. Suponha que certo algoritmo do grupo *Ensemble* necessite de informação originada de classes do tipo *Potential* (por exemplo, o cálculo das acelerações dos átomos no algoritmo de integração temporal). Ao escrever o código de certo ensemble, faz-se uma referência para a classe abstrata *Potential*. Já na execução do programa, o que é passado ao ensemble é uma referência à objetos derivados de *Potential*: *Potential_LJ* ou *Potential_Gupta*. Dessa forma, ao se executar o programa, qualquer que seja o potencial transmitido (seja neste exemplo o *Potential_Gupta* ou o *Potential_LJ*), o código irá funcionar.

Este mecanismo é conhecido como *polimorfismo* na programação orientada a objetos. Sua vantagem é que permite que o programa escale em tamanho com grande reaproveitamento de código. Ainda no exemplo entre ensembles e potenciais, suponha que no futuro existam na infraestrutura, digamos, nove potenciais definidos e três ensembles. Ao se adicionar um quarto ensemble, este irá funcionar com os nove potenciais já definidos, sem que se faça nenhuma alteração no código dos potenciais ou dos outros três ensembles. O mesmo vale para um novo potencial; caso se adicione um décimo potencial, ele automaticamente já funcionaria com os ensembles existentes sem nenhuma alteração no código dos ensembles ou dos outros potenciais.

Esta organização de código é de fato utilizada na infraestrutura na relação entre ensembles estatísticos e potenciais interatômicos na dinâmica molecular. Além deste exemplo, existem outros algoritmos nos quais isto foi implementado. Este modelo facilita muito o aprendizado de novos programadores que venham a trabalhar no sistema. Por exemplo, temos em nosso grupo um aluno que iniciou agora seu mestrado e cujo projeto consiste em estudar semicondutores com a infraestrutura deste projeto. Ao implementar o novo potencial que ele irá usar, tudo que ele precisa fazer é escrever uma classe nova, derivada da classe *Potential* que faça o cálculo para o novo potencial. A partir daí, este já funcionará nos ensembles microcanônico e canônico que foram escritos neste projeto, sem que nenhuma alteração seja feita nos códigos dos ensembles. De fato, o aluno novo nunca precisará sequer ler esses códigos se assim desejar. Essa possibilidade deve facilitar o crescimento do sistema no futuro, conforme ele escalar em tamanho.

A.2.2 Núcleos de Cálculo

Consiste em um conjunto de classes que utiliza a biblioteca de classes base para realizar simulações. Os núcleos de cálculo são mais voltados para problemas específicos, e conseqüentemente possuem códigos mais difíceis de se reaproveitar em novas aplicações. Um software de simulação construído usando a infraestrutura pode conter um ou mais núcleos, dependendo da necessidade. De certa forma, um núcleo de cálculo pode ser pensado como sendo um “programa dentro do programa principal”. Usando a biblioteca base, foram construídos núcleos para diversas aplicações; entre elas temos:

- **Construção de cristais;**
- **Construção de malhas de elementos finitos;**
- **Simulação de dinâmica molecular;**
- **Simulação multiescala;**
- **Pós-Processamento de dados das simulações.**

A.2.3 Motores

Consistem em classes construídas utilizando-se os núcleos de cálculo ou ainda, outros motores. A visão de aplicação para os motores é que estes sejam utilizados na interação com o usuário, filtrando a informação passada pelo mesmo e realizando sobre essa informação testes de sanidade e outras correções que venham a ser necessárias antes que os dados sejam passados aos núcleos de cálculo. Isso separa a interação com o usuário do processo de cálculo, tornando mais objetiva a função de cada componente; desta forma, os núcleos podem ser construídos supondo-se que a informação a estes enviada estará sempre no formato correto. Isso evita o uso do sistema de controle de excessões presente na biblioteca base e nos núcleos de cálculo em situações nas quais isto poderia ser evitado, como por exemplo, caso o usuário simplesmente peça para o sistema realizar um cálculo absurdo. Isso se traduz para o usuário final em um sistema mais amigável e estável, que não falhe tão facilmente quando o usuário comete um erro. Do ponto de vista do programador, separa o código em camadas com propósitos distintos, permitindo que alterações em uma delas não afetem as demais. Na figura A.2 temos um diagrama de caso de uso que ilustra a comunicação entre os diversos componentes do sistema.

Uma vez que o objetivo primário dos motores é interagir com o usuário e repassar os dados por este inseridos aos núcleos de cálculo, seria natural que esta parte do sistema fosse construída na forma de uma interface gráfica. Infelizmente, por questão de tempo, não foi possível escrever os motores de cálculo neste formato; ao invés disso eles foram implementados em modo texto, através de menus interativos no console ou ainda, informações enviadas diretamente pelo *prompt* de comando, à escolha do usuário. No futuro isso este recurso pode vir a ser implementado.

A.2.4 Auxiliares

Consistem em um conjunto de scripts construídos para automatizar o processo de realização de baterias de simulação, pós-processamento e visualização. No caso da visualização, por exemplo, não existem softwares específicos para a visualização de cálculos multiescala do tipo feito neste projeto. Conseqüentemente, para visualizar

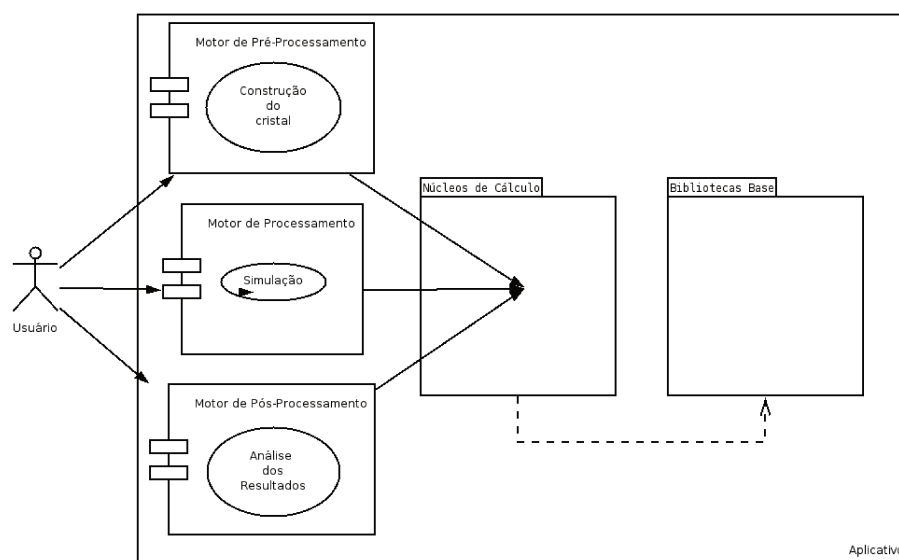


Figura A.2: Diagrama de casos de uso ilustrando um exemplo de funcionamento do sistema. Neste exemplo um aplicativo é construído a partir de três motores, os quais interagem com o usuário, cada um correspondendo a um caso de uso. Uma vez verificada a qualidade da informação recebida, o motor envia uma mensagem aos núcleos de cálculo para que estes efetuem o processamento. Os núcleos, que possuem aplicações específicas, são construídos a partir de elementos de uma biblioteca base comum, o que facilita o reaproveitamento de código.

os resultados dos cálculos foi preciso construir um sistema de visualização próprio a este requerimento. Para este fim, um sistema de visualização baseado na plataforma OpenDX [47] foi construído. Essencialmente, esse sistema lê os resultados da simulação e constrói, a partir da biblioteca base do OpenDX, a cena que se deseja ilustrar. Com essa abordagem, é possível visualizar resultados de cálculos compostos de mais de uma escala, ou ainda, de escalas individuais. Uma captura de tela de uma pequena parte desse script de visualização aparece na figura A.3. Na figura A.4 temos um exemplo de imagem gerada a partir desse sistema. Além desta ilustração, todas as imagens de simulações com componentes multiescala e com estruturas contendo milhares de átomos (seções 5.2.2 e 5.3) feitas nesse trabalho foram construídas deste modo. Para este tipo de estrutura, softwares tais como o Jmol [99] falham ao tentar gerar a imagem, uma vez que esta contém um número muito grande de elementos. Já para os cálculos com aglomerados ilustrados na seção 5.2.1 as estruturas foram importadas pelo Jmol e então renderizadas pelo PovRay [100].

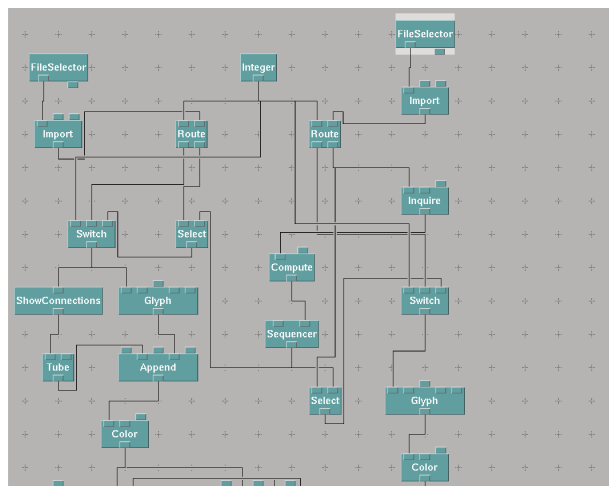


Figura A.3: Ilustração de parte do script de visualização multiescala construído a partir da plataforma OpenDX. O OpenDX possui um editor de scripts gráfico, no qual cada função de sua biblioteca corresponde a uma caixinha na figura.

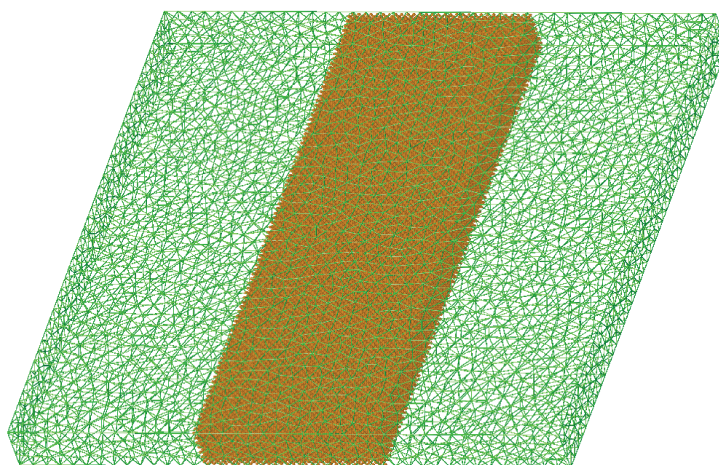


Figura A.4: Exemplo de visualização multiescala gerada a partir do sistema construído nesse projeto. Em verde temos uma malha de elementos finitos; em dourado, um conjunto de átomos organizados em forma cristalina.

Apêndice B

Removendo graus de liberdade indesejados na escala fina

Esta seção descreve de forma mais detalhada o processo de construção de uma equação de Langevin generalizada para a remoção de graus de liberdade indesejados na região de acoplamento entre um cálculo de dinâmica molecular e de elementos finitos. Considere que qualquer sítio de ocupação de um cristal seja denotado por tripletos de inteiros do tipo (l, m, n) , onde os índices indicam múltiplos, cada um ao longo de determinado vetor, dos três vetores primitivos da estrutura cristalina. Suponha que desejamos remover todos os átomos cujos sítios são dados por $l > 0$. Reescrevendo a equação 4.28 na forma de somas ao longo dos possíveis sítios de ocupação do cristal, temos:

$$\ddot{\mathbf{u}}'_{l,m,n}(t) = \sum_{l'=l-1}^{l+1} \sum_{m'=m-\mu}^{l+\mu} \sum_{n'=n-\nu}^{l+\nu} \mathbf{M}_A^{-1} \mathbf{K}_{l-l',m-m',n-n'} \mathbf{u}'_{l',m',n'}(t) + \mathbf{M}_A^{-1} \mathbf{f}_{l,m,n}^{ext}(t); \quad (\text{B.0.1})$$

sendo que $\mathbf{f}_{l,m,n}^{ext}(t)$ é a força externa que atua sobre a célula unitária (l, m, n) . As matrizes de rigidez $\mathbf{K}$ relacionam os deslocamentos na célula $(-l', -m', -n')$ com as forças na célula (l, m, n) . As constantes μ e ν representam o alcance das forças nas direções m e n , respectivamente. Caso determinado sítio esteja desocupado, sua matriz de rigidez será nula, implicando que este sítio não contribui para o cálculo das forças internas do sistema. Ao longo da direção l estamos supondo que cada

célula unitária interage apenas com seu primeiro vizinho. Já para as direções m e n esta restrição não se aplica. É possível remover a restrição de interações apenas entre primeiros vizinhos na direção l de maneira a melhorar o cálculo para potenciais que possuam termos de muitos corpos [32,35]; todavia isto requer o cálculo de um número considerável de matrizes de rigidez. Outro ponto a se ressaltar é que esta restrição é realmente necessária apenas na fronteira entre as regiões 1 e 2. Em pontos mais internos da região 1, o cálculo de dinâmica molecular pode ser feito utilizando-se interações de maior alcance, uma vez que para dado raio de corte da simulação cada átomo possui todos os vizinhos que teria naturalmente no cristal. O processo de remoção de graus de liberdade que estamos fazendo nesta seção tem por finalidade criar planos de átomos sujeitos a “forças virtuais”, que interagem de uma maneira artificial dentro de uma dinâmica de Langevin, impedindo que o cristal relaxe devido à ausência de forças nos planos de átomos da fronteira entre as regiões 1 e 2. Para fazer isso, vamos calcular os deslocamentos dos átomos das células onde $l > 0$ em termos dos deslocamentos dos demais átomos da estrutura, e substituir este resultado na equação B.0.1. Isso nos livra do problema de resolver explicitamente os graus de liberdade em $l > 0$ ao mesmo tempo que implicitamente o efeito desses graus de liberdade é incluído na dinâmica do restante do sistema.

O próximo passo no cálculo consiste em supor que, para os átomos da fronteira entre as regiões ($l = 0$) a dinâmica será dada por uma força externa que atua somente nestes átomos. Os demais átomos sentirão a força externa indiretamente; ou seja:

$$\mathbf{f}_{l,m,n}^{ext}(t) = \delta_{l,0} \mathbf{f}_{0,m,n}^{ext}(t). \quad (\text{B.0.2})$$

Agora vamos aplicar sobre a equação B.0.1 uma transformada de Laplace e uma transformada de Fourier discreta. Isso resulta em:

$$s^2 \hat{\mathbf{U}}'(p, q, r, s) - s \hat{\mathbf{u}}'(p, q, r, 0) - \hat{\mathbf{u}}'(p, q, r, 0) = \hat{\mathbf{A}}(p, q, r) \hat{\mathbf{U}}'(p, q, r, s) + \mathbf{M}_A^{-1} \hat{\mathbf{F}}_0^{ext}(q, r, s); \quad (\text{B.0.3})$$

sendo que p , q e r correspondem, respectivamente, aos índices espaciais l , m e n .

A notação com chapéu indica variáveis transformadas pela transformada de Fourier discreta, enquanto que variáveis transformadas pela transformada de Laplace são indicadas pela variável da transformada s . O termo $\hat{\mathbf{A}}(p, q, r)$ é a transformada de Fourier de $\mathbf{M}_A^{-1}\mathbf{K}_{l,m,n}$.

Resolvendo a equação B.0.3 podemos encontrar os deslocamentos no espaço das transformadas em termos da força externa:

$$\hat{\mathbf{U}}'(p, q, r, s) = \hat{\mathbf{G}}(p, q, r, s) \left(\mathbf{M}_A^{-1} \hat{\mathbf{F}}_0^{ext}(q, r, s) + s \hat{\mathbf{u}}'(p, q, r, 0) + \hat{\mathbf{u}}'(p, q, r, 0) \right); \quad (\text{B.0.4})$$

nos quais $\hat{\mathbf{G}}(p, q, r, s) = \left(s^2 \mathbf{I} - \hat{\mathbf{A}}(p, q, r) \right)^{-1}$. Agora tomamos a transformada de Fourier inversa da equação B.0.4 na direção $\hat{x}$, obtendo assim o deslocamento da posição atômica l na direção $\hat{x}$:

$$\tilde{\mathbf{U}}'_l(q, r, s) = \mathbf{M}_A^{-1} \tilde{\mathbf{G}}_l(q, r, s) \hat{\mathbf{F}}_0^{ext}(q, r, s) + \tilde{\mathbf{R}}_l^d(q, r, s); \quad (\text{B.0.5})$$

sendo que:

$$\tilde{\mathbf{R}}_l^d(q, r, s) = s \sum_{l'=-L/2+1}^{L/2} \tilde{\mathbf{G}}_{l-l'}(q, r, s) \mathbf{U}_{l'}^l(q, r, 0) + \sum_{l'=-L/2+1}^{L/2} \tilde{\mathbf{G}}_{l-l'}(q, r, s) \dot{\mathbf{U}}_{l'}^l(q, r, 0). \quad (\text{B.0.6})$$

A notação com til ($\sim$) indica imagens de Fourier misturadas, que dependem dos valores originais e dos transformados. A equação B.0.6 corresponde à parte aleatória do deslocamento, a qual é dada pelas condições iniciais dos graus de liberdade removidos, os quais por sua vez dependem da temperatura do cristal.

Escrevendo a equação B.0.5 para $l = 0$ e $l = 1$, obtemos os deslocamentos $\tilde{\mathbf{U}}'_1$ e $\tilde{\mathbf{U}}'_0$. Escrevendo $\tilde{\mathbf{U}}'_1$ em termos de $\tilde{\mathbf{U}}'_0$ podemos eliminar a força $\hat{\mathbf{F}}_0^{ext}$, obtendo assim:

$$\tilde{\mathbf{U}}'_1(q, r, s) = \tilde{\mathbf{Q}}(q, r, s) \left(\tilde{\mathbf{U}}'_0(q, r, s) - \tilde{\mathbf{R}}_0^d(q, r, s) \right) + \tilde{\mathbf{R}}_1^d(q, r, s); \quad (\text{B.0.7})$$

sendo que:

$$\tilde{\mathbf{Q}}(q, r, s) = \tilde{\mathbf{G}}_1(q, r, s) \tilde{\mathbf{G}}_0^{-1}(q, r, s). \quad (\text{B.0.8})$$

Invertendo a transformada de Fourier em B.0.7 e utilizando a propriedade de convolução da transformada de Fourier discreta¹, obtemos:

$$\mathbf{U}'_{1,m,n}(s) = \sum_{m'=-M/2+1}^{M/2} \sum_{n'=-N/2+1}^{N/2} \mathbf{Q}_{m-m',n-n'}(s) (\mathbf{U}'_{0,m',n'}(s) - \mathbf{R}_{0,m',n'}^d(s)) + \mathbf{R}_{1,m,n}^d(s); \quad (\text{B.0.9})$$

sendo que:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{l,m,n}^d(s) = & s \sum_{l'=-L/2+1}^{L/2} \sum_{m'=-M/2+1}^{M/2} \sum_{n'=-N/2+1}^{N/2} \tilde{\mathbf{G}}_{l-l',m-m',n-n'}(s) \mathbf{U}'_{1',m',n'}(0) + \\ & + \sum_{l'=-L/2+1}^{L/2} \sum_{m'=-M/2+1}^{M/2} \sum_{n'=-N/2+1}^{N/2} \tilde{\mathbf{G}}_{l-l',m-m',n-n'}(s) \dot{\mathbf{U}}'_{1',m',n'}(0). \end{aligned} \quad (\text{B.0.10})$$

As constantes L , M e N são o número de células unitárias nas direções x , y e z , respectivamente. As forças linearizadas atuantes no plano $l = 0$ devido ao plano $l = 1$ podem ser escritas como:

$$\mathbf{F}_{m,n}^{1 \rightarrow 0}(s) = \sum_{m'=m-\mu}^{m+\mu} \sum_{n'=n-\nu}^{n+\nu} \mathbf{K}_{-1,m-m',n-n'} \mathbf{U}'_{1,m',n'}(s). \quad (\text{B.0.11})$$

Substituindo a equação B.0.9 na B.0.11 e tomando a transformada de Laplace inversa, temos a força que a camada de átomos em $l = 1$ efetua na camada com $l = 0$:

¹A transformada de Fourier discreta é: $\hat{x}(p) = \mathcal{F}_{n \rightarrow p} \{x_n\} = \sum_n x_n e^{-ipn}$, $p \in [-\pi, \pi]$
Sua inversa é dada por: $x_n = \mathcal{F}_{p \rightarrow n}^{-1} \{\hat{x}(p)\} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \hat{x}(p) e^{ipn} dp$
O teorema de convolução diz que: $\mathcal{F}_{n \rightarrow p} \{\sum_{n'} x_{n-n'} y_{n'}\} = \hat{x}(p) \hat{y}(p)$

$$\mathbf{f}_{m,n}^{1 \rightarrow 0}(t) = \sum_{m'=-M/2+1}^{M/2} \sum_{n'=-N/2+1}^{N/2} \int_0^t \theta_{m-m',n-n'}(t-\tau) \left(\mathbf{u}'_{0,m',n'}(\tau) - \mathbf{R}_{0,m',n'}^d(\tau) \right) d\tau + \mathbf{R}_{0,m,n}^f(t). \quad (\text{B.0.12})$$

O núcleo de história temporal $\theta_{m,n}(t)$ é definido como:

$$\theta_{m,n}(t) = \mathcal{L}^{-1} \left(\Theta_{m,n}(s) \right); \quad (\text{B.0.13})$$

$$\Theta_{m-m',n-n'}(s) = \sum_{m'=m-\mu}^{m+\mu} \sum_{n'=n-\nu}^{n+\nu} \mathbf{K}_{-1,m-m',n-n'} \mathbf{Q}_{m',n'}(s). \quad (\text{B.0.14})$$

E o termo de força aleatória $\mathbf{R}_{0,m,n}^f(t)$ é definido como:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{0,m,n}^f(t) = & \sum_{l'=-L/2+1}^{L/2} \sum_{m'=-M/2+1}^{M/2} \sum_{n'=-N/2+1}^{N/2} \mathbf{K}_{-1,m-m',n-n'} \dot{\mathbf{g}}_{l-l',m-m',n-n'}(t) \mathbf{u}'_{l',m',n'}(0) + \\ & + \sum_{l'=-L/2+1}^{L/2} \sum_{m'=-M/2+1}^{M/2} \sum_{n'=-N/2+1}^{N/2} \mathbf{K}_{-1,m-m',n-n'} \mathbf{g}_{l-l',m-m',n-n'}(t) \dot{\mathbf{u}}'_{l',m',n'}(0); \quad (\text{B.0.15}) \end{aligned}$$

sendo que:

$$\mathbf{g}_{l,m,n}(t) = \mathcal{L}^{-1} \left(\tilde{\mathbf{G}}_{l,m,n}(s) \right); \quad (\text{B.0.16})$$

$$\dot{\mathbf{g}}_{l,m,n}(t) = \mathcal{L}^{-1} \left(s \tilde{\mathbf{G}}_{l,m,n}(s) \right). \quad (\text{B.0.17})$$

Para se calcular a força na equação B.0.12 é preciso realizar uma soma sobre todos os átomos na fronteira entre as regiões 1 e 2. Numa simulação típica na qual o uso de acoplamento de escalas se faz necessário, esta região de fronteira tende a conter centenas ou até milhares de átomos. Para melhorar a eficiência computacional do cálculo, é preciso truncar a soma em algum momento. Por isso vamos reescrever a equação B.0.12 da seguinte maneira:

$$\mathbf{f}_{m,n}^{1 \rightarrow 0}(t) = \sum_{m'=m-m_c}^{m_c} \sum_{n'=n-n_c}^{n_c} \int_0^t \theta_{m-m',n-n'}(t-\tau) (\mathbf{u}'_{0,m',n'}(\tau) - \mathbf{R}_{0,m',n'}^d(\tau)) d\tau + \mathbf{R}_{0,m,n}^f(t). \quad (\text{B.0.18})$$

Nesta formulação os somatórios estão truncados; os índices n_c e m_c indicam o número máximo de vizinhos utilizados no cálculo da força de impedância, que é o termo contendo a integral na equação B.0.18.

Agora podemos escrever a equação de movimento da escala fina na fronteira onde $l = 0$. Para isso utilizamos as equações B.0.1 e B.0.18, lembrando que $\mathbf{A}_{0,m,n} = \mathbf{M}_A^{-1} \mathbf{K}_{0,m,n}$:

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{u}}'_{0,m,n} = & \mathbf{A}_{0,m,n} \mathbf{u}'_{0,m,n} + \mathbf{M}_A^{-1} \mathbf{R}_{0,m,n}^f(t) + \\ & + \mathbf{M}_A^{-1} \sum_{m'=m-m_c}^{m_c} \sum_{n'=n-n_c}^{n_c} \int_0^t \theta_{m-m',n-n'}(t-\tau) (\mathbf{u}'_{0,m',n'}(\tau) - \mathbf{R}_{0,m',n'}^d(\tau)) d\tau. \end{aligned} \quad (\text{B.0.19})$$

O núcleo de história temporal na equação B.0.19 contém, implicitamente, o efeito das células unitárias com $l > 0$ que foram eliminadas. Adicionando a equação B.0.19 com a 4.27, utilizando o fato de que estamos supondo a igualdade entre $\mathbf{u}$ e $\mathbf{q}$ e notando-se que:

$$\mathbf{M}_{A0}^{-1} \mathbf{f}_{0,m,n}(\bar{\mathbf{u}}) + \mathbf{A}_{0,m,n} \mathbf{u}'_{0,m,n} = \mathbf{M}_{A0}^{-1} \mathbf{f}_{0,m,n}; \quad (\text{B.0.20})$$

sendo que $\mathbf{M}_{A0}$ é uma matriz diagonal contendo as massas dos átomos do plano $l = 0$, podemos obter, finalmente, uma equação de movimento modificada para os átomos da fronteira entre as regiões 1 e 2 que não depende de nenhum grau de liberdade dos átomos eliminados ($l > 0$):

$$\mathbf{M}_{A0} \ddot{\mathbf{q}}_{0,m,n}(t) = \mathbf{f}_{0,m,n}(t) + \mathbf{R}_{0,m,n}^f(t) +$$

$$+ \sum_{m'=m-m_c}^{m_c} \sum_{n'=n-n_c}^{n_c} \int_0^t \theta_{m-m',n-n'}(t-\tau) (\mathbf{u}'_{0,m',n'}(\tau) - \mathbf{R}_{0,m',n'}^d(\tau)) d\tau. \quad (\text{B.0.21})$$

Por último, a igualdade entre $\mathbf{u}$ e $\mathbf{q}$ pode ser utilizada juntamente com a equação 4.1 para que possamos escrever:

$$\mathbf{u}'_{0,m',n'}(\tau) = \mathbf{q}_{0,m',n'}(\tau) - \bar{\mathbf{u}}_{0,m',n'}(\tau). \quad (\text{B.0.22})$$

Utilizando a equação B.0.22 na B.0.21, e repetindo por conveniência a equação 4.23, obtemos no quadro abaixo a formulação final para as equações de movimento do conjunto de átomos e da malha de elementos finitos:

$$\mathbf{M}_A \ddot{\mathbf{q}}(t) = \mathbf{f}(t) + \mathbf{R}_{0,m,n}^f(t) + \mathbf{f}_{0,m,n}^{imp}(t); \quad (\text{B.0.23})$$

$$\mathbf{M} \ddot{\mathbf{d}} = \mathbf{N}^T \mathbf{f}(\mathbf{u}); \quad (\text{B.0.24})$$

sendo:

$$\mathbf{f}_{0,m,n}^{imp}(t) = \sum_{m'=m-m_c}^{m_c} \sum_{n'=n-n_c}^{n_c} \int_0^t \theta_{m-m',n-n'}(t-\tau) (\boxtimes) d\tau;$$

$$\boxtimes = \mathbf{q}_{0,m',n'}(\tau) - \bar{\mathbf{u}}_{0,m',n'}(\tau) - \mathbf{R}_{0,m',n'}^d(\tau). \quad (\text{B.0.25})$$