

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física Gleb Wataghin

Alexandre Hernandes Barrozo

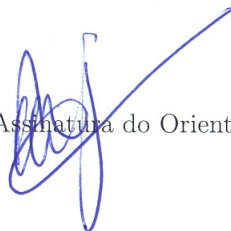
Flutuações Quânticas em Cálculos de Energia Livre por Dinâmica Molecular Clássica

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin para
obtenção do título de mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Maurice de Koning

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno
Alexandre Hernandes Barrozo, e orientada pelo Prof. Dr. Maurice de Koning.

Assinatura do Orientador

A handwritten signature in blue ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke extending to the right.

Campinas, 2011

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP**

B279f	<p>Barrozo, Alexandre Hernandes, 1987- Flutuações quânticas em cálculos de energia livre por dinâmica molecular clássica / Alexandre Hernandes Barrozo. -- Campinas, SP : [s.n.], 2011.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Maurice de Koning. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.</p> <p style="text-align: center;">1. Física computacional. 2. Simulação atomística. 3. Dinâmica molecular. I. Koning, Maurice de, 1969- II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.</p>
-------	--

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Quantum fluctuations in free energy calculations by means of classical molecular dynamics

Palavras-chave em inglês:

Computational physics

Atomistic simulation

Molecular dynamics

Área de Concentração: Física Estatística e Termodinâmica

Titulação: Mestre em Física

Banca Examinadora:

Maurice de Koning [Orientador]

Alex Antonelli

Caetano Rodrigues Miranda

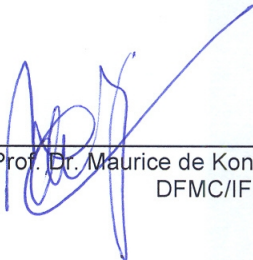
Data da Defesa: 30-09-2011

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE
ALEXANDRE HERNANDES BARROZO – R.A. 041729 APRESENTADA E
APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 30 / 09 / 2011.

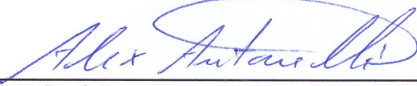
COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Maurice de Koning - Orientador do Candidato
DFMC/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Caetano Rodrigues Miranda – CCNH/UFABC



Prof. Dr. Alex Antonelli – DFMC/IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais Cláudio e Márcia, e meus irmãos Paula e André por serem meu Norte, Sul, Leste e Oeste, nunca deixando eu me perder nos caminhos tortuosos da vida.

Agradeço ao meu orientador Prof. Maurice de Koning, por ter sido um grande professor, orientador e colega de trabalho. É o exemplo de profissional que pretendo seguir.

Aos meus colegas de IFGW pelas ricas discussões e procrastinações que compõem o dia-a-dia de um acadêmico.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Às bandas “Spin Up Your Ass” e “Seu Bacana e os Parlamentares”, por regar minhas veias com boa música.

Ao Parlamento, por me acolher nestes últimos dias de trabalho e por todos os bons momentos e risadas.

À Nerv Foundation, por me manter são com muita insanidade. *Long live Nerv.*

Resumo

Fizemos estudos de uma nova técnica proposta para amostrar o ensemble canônico [H. Dammak et al., Phys. Rev. Lett. **103**,190601 (2009)], capaz de amostrar flutuações quânticas através de Dinâmica Molecular(DM) clássica. Esta técnica é baseada nos termostatos estocásticos clássicos, que se baseiam nas equações de Langevin, com a diferença de usar um ruído com correlação temporal, ao invés de ruído branco.

Aplicamos esta técnica para o cálculo de grandezas termodinâmicas de sistemas cuja solução analítica (ou numérica) é conhecida. Mais especificamente, focamos o estudo no cálculo de energias livres através de integração termodinâmica fora do equilíbrio.

Neste trabalho também desenvolvemos um método que nos permite alterar a temperatura do termostato ao longo da simulação. Este método é baseado no reescalonamento do ruído aleatório que constitui este termostato quântico.

Mostramos aqui que, apesar de termos excelentes resultados para o caso do oscilador harmônico, esta técnica apresenta falhas no que se diz respeito a potenciais anarmônicos, amostrando distribuições fundamentalmente incorretas.

Abstract

We study a new method devised to sample the canonical ensemble [H. Dammak et al., Phys. Rev. Lett. **103**,190601 (2009)], which includes quantum fluctuations by means of classical Molecular Dynamics. This method is based on classical stochastic thermostats, except that it uses colored noise, instead of a white one.

We apply this method to compute thermodynamical properties of systems whose analytical (or numerical) solution for the Schrödinger equation is known. Specifically, we focus on free-energy calculations using non-equilibrium thermodynamics integration.

In this work, we also develop a technique that allows one to change the thermostat's temperature during the simulation. This technique is based on rescaling the random noise sequence that constitutes the thermostat.

We show that, although we have excellent results for the harmonic oscillator case, problems arise while studying anharmonic potentials, in which the method sample distributions that are fundamentally incorrect.

Conteúdo

1	Introdução	1
1.1	Simulação Atomística	1
1.2	Objetivos	3
2	Dinâmica Molecular	4
2.1	Introdução	4
2.2	Integração das Equações de Movimento	5
2.3	Algoritmo de Verlet	6
3	Termostatos de Dinâmica Estocástica	8
3.1	Introdução	8
3.2	Equação de Langevin	8
3.3	Termostato Clássico	11
3.4	Teorema de Flutuação-Dissipação Quântico	12
3.4.1	Dissipação	13
3.4.2	Flutuação	14
3.4.3	Relação entre Flutuação e Dissipação	15
3.5	Termostato Quântico	15
3.6	Propriedade de Reescalamento do Ruído	16
4	Cálculo de Energia Livre	18
4.1	Integração Termodinâmica - Processos Reversíveis	18
4.2	Integração Termodinâmica - Processos Fora do Equilíbrio	19
5	Aplicações	22
5.1	O Oscilador Harmônico	22
5.1.1	Energia em função da temperatura	22
5.1.2	Mudança na frequência	25
5.1.3	Mudança na temperatura	26
5.2	Outros potenciais	27
5.2.1	O potencial de Morse	27
5.2.2	O Oscilador Quártico	29

6	Conclusões	34
	Apêndice A Procedimento para Gerar o Ruído Utilizado no Termostato Quântico	35
	Apêndice B Data Bunching	38
	Apêndice C Publicação Submetida	40

Capítulo 1

Introdução

1.1 Simulação Atomística

Durante as últimas décadas, o uso de computadores para estudos de problemas em física tornou-se fundamental. O fato de podermos resolver numericamente equações diferenciais sem solução analítica conhecida com alto grau de precisão, aliado à possibilidade de simular processos estocásticos, entre outras possibilidades, fez possível a análise de muitos sistemas que antes não eram acessíveis. Com isto, surgiu um novo ramo dentro da física: a Física Computacional [1, 2].

Física Computacional é descrito como a área da física onde se estuda a análise numérica de modelos matemáticos que representam um problema físico. Dentro deste ramo, existe uma parte conhecida como Simulação Atomística [3, 4, 5], que, em poucas palavras, é o conjunto de técnicas para se fazer Física Estatística numérica. Estas técnicas são capazes de nos fornecer informações termodinâmicas de um sistema dado seu Hamiltoniano.

A ideia de se utilizar Simulação Atomística surge em vários casos. Em termos de teoria, muitas vezes queremos estudar sistemas cuja solução analítica não é conhecida. Estas técnicas são capazes de fornecer valores numéricos para grandezas que procuramos simplesmente sabendo o Hamiltoniano destes sistema. Como outra aplicação, podemos utilizá-las para testar a validade de algum modelo matemático que criamos para descrever um fenômeno. Os resultados obtidos podem ser comparados com dados experimentais, e assim validamos ou rejeitamos este modelo. Em termos da parte experimental, podemos simular sistemas submetidos a condições extremas de temperatura e pressão, que seriam impossíveis de se fazer num laboratório.

As técnicas de Simulação Atomística podem ser divididas, basicamente, em dois grupos: Monte Carlo e Dinâmica Molecular [3, 4, 5]. Monte Carlo é uma técnica onde se amostra diretamente o ensemble desejado, ou seja, as densidades de probabilidade dos estados. Em outras palavras, é um método estocástico. É muito utilizado para se estudar modelos de magnetismo em matéria condensada, como é

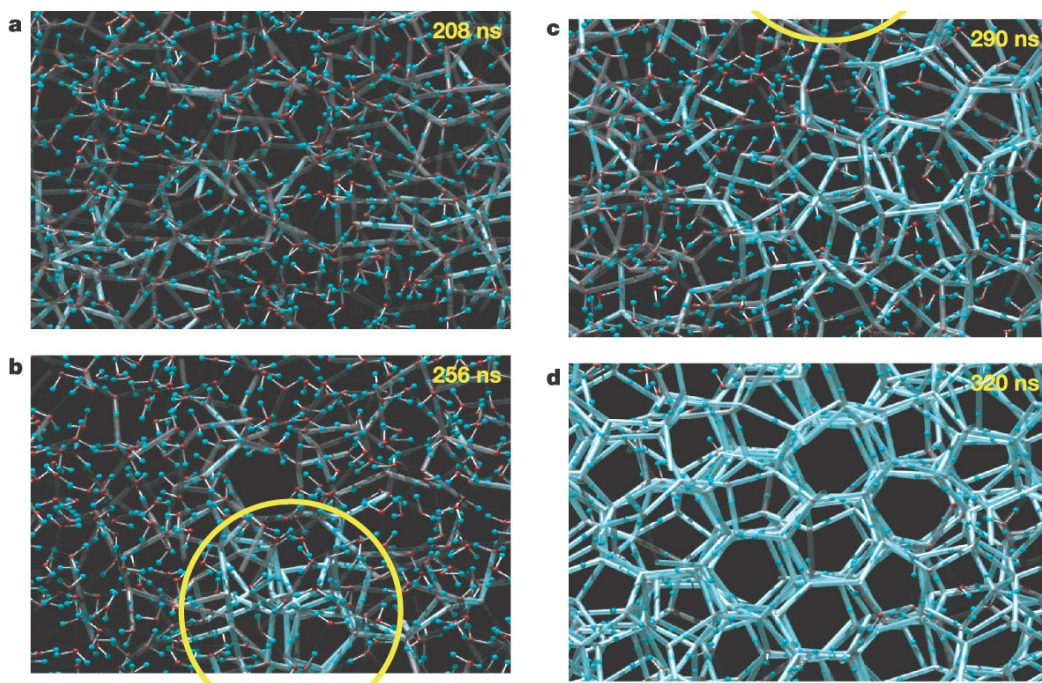


Figura 1.1: Estudo de transição de fase da água utilizando Dinâmica Molecular Clássica. Pontos vermelhos representam átomos de oxigênio, pontos azuis são os átomos de hidrogênio, e os bastões azuis representam pontes de hidrogênio. Apesar da escala de tempo mostrada nas figuras, o tempo necessário para uma simulação deste tipo (da ordem de $10^{-7}s$) chega a meses.

o caso do modelo de Ising. Dinâmica Molecular consiste em, dado o Hamiltoniano do sistema, obtemos e integramos numericamente as equações de Newton, sendo que ao longo da simulação vamos extrair médias de observáveis que desejamos estudar. A ideia aqui não é analisar a dinâmica do sistema literalmente, mas sim fazer uma amostragem de ensembles. Diferente do Monte Carlo, este método é determinístico.

Como um exemplo de estudo feito com Dinâmica Molecular, podemos citar a solidificação da água [6]. Neste trabalho, Matsumoto et al. conseguiram visualizar o fenômeno de nucleação da água, que segundo eles ocorria devido à formação de um número suficiente de pontes de hidrogênio numa mesma região do espaço, formando um pequeno núcleo de gelo. Não só isso, eles conseguiram analisar a forma com que estes núcleos evoluíam até a formação de cristais maiores.

Apesar do grande sucesso que estas técnicas têm obtido ao longo dos anos, certas dificuldades começam a surgir quando queremos estudar sistemas onde efeitos quânticos tornam-se significantes. Existem diversos casos onde é necessário levar em conta tais efeitos, como em sistemas a baixas temperaturas, sólidos abaixo de sua temperatura de Debye (estudo da transição de fase diamante-grafite [7]), He-4

sólido [8], etc. O fato é que a teoria que a Simulação Atomística tenta resolver é a Física Estatística Clássica. Seria necessário adaptá-la para levar em conta efeitos quânticos.

Quanto ao caso do Monte Carlo, existe uma técnica conhecida como *Path-Integral Monte Carlo* [9], que consiste na amostragem de ensembles usando o formalismo de integrais de trajetória de Feynman para a Mecânica Quântica. Apesar de ser uma técnica bastante eficiente, temos que a mesma possui um custo computacional elevado, o que torna seu uso inviável para se estudar vários casos. A questão que surge é: existe outra alternativa para se fazer amostragem de estatística quântica?

No fim de 2009, H. Dammak et al. propuseram o uso de Dinâmica Molecular Clássica para a amostragem do ensemble canônico tal que fossem incluídas flutuações quânticas [10]. Este método consiste em alterar as equações de Newton, adicionando um ruído com uma certa correlação temporal, e um termo de arraste. Apesar desta técnica não levar conta estatísticas relacionadas a férmions ou bósons, seria possível fazer amostragem das flutuações quânticas.

1.2 Objetivos

O principal objetivo desta tese é o estudo desta nova técnica para amostrar flutuações quânticas. Para isto, buscamos estudar propriedades termodinâmicas de sistemas cuja solução analítica (ou numérica) é conhecida. Das propriedades termodinâmicas escolhidas, daremos ênfase ao estudo das energias livres, que são grandezas termodinâmicas de extrema importância para vários estudos, como espontaneidade de reações químicas e transições de fases.

No capítulo 2 falaremos brevemente de Dinâmica Molecular Clássica, para contextualizar o trabalho desta tese. No capítulo 3 apresentaremos o formalismo por trás dos chamados termostatos estocásticos, que são um dos tipos de ferramenta para se amostrar o ensemble canônico a partir da Dinâmica Molecular. No capítulo 4 discutiremos sobre os métodos computacionais usados nos cálculos de energia livre. Em seguida, no capítulo 5, apresentaremos alguns dos resultados obtidos nos nossos estudos. Por fim, concluiremos no capítulo 6, discutindo sobre os sucessos e falhas do método que utilizamos ao longo deste trabalho.

Capítulo 2

Dinâmica Molecular

2.1 Introdução

Desde 1738, com o trabalho de Daniel Bernoulli sobre hidrodinâmica (primeira aparição da teoria cinética dos gases), cientistas buscaram explicar comportamentos termodinâmicos de sistemas de muitas partículas usando o formalismo da mecânica clássica. Nestes estudos, buscava-se compreender o comportamento termodinâmico de sistemas através de como a dinâmica do coletivo se dava, não sendo importante saber localizações ou momentos de cada partícula especificamente. A partir daí, as variáveis termodinâmicas começaram a ganhar interpretações estatísticas, o que deu origem à mecânica estatística.

Um dos postulados fundamentais da mecânica estatística diz que, para um sistema de N partículas em uma região de volume V , onde a energia E se conserva, existe uma quantidade gigantesca de configurações (ou microestados) que este sistema pode assumir, sendo todas estas com iguais probabilidades de serem encontrados. Partindo desta ideia, se somos capazes de resolver as equações de Newton para um número grande de partículas, sabendo como as mesmas interagem entre si, a princípio podemos analisar como as posições, velocidades, número de colisões entre as partículas e paredes de um recipiente, entre outras quantias evoluem estatisticamente e, assim, é possível observar a evolução termodinâmica do sistema, sem se importar com o microestado em específico. Isso implicaria que, quaisquer que sejam as condições iniciais de um sistema que tenham em comum as mesmas medidas termodinâmicas, podemos prever o comportamento do coletivo apenas integrando as equações de movimento de cada partícula.

Chamamos de Dinâmica Molecular (DM) a técnica de simulação computacional que envolve a integração das equações de Newton para muitos corpos. A ideia da DM não é ser usada para avaliarmos a evolução dinâmica do sistema em si, mas sim de servir como ferramenta para amostragem de ensemble. Este tipo de técnica é muito utilizado, por exemplo, na simulação de vários tipos de sólidos, líquidos, gases e até mesmo grandes moléculas. Para medirmos grandezas termodinâmicas

usando esta técnica, é preciso que as mesmas sejam escritas em função das posições e momentos de cada partícula. Se quiséssemos, digamos, medir a energia interna de um sistema de partículas, poderíamos calcular as energias de cada partícula individualmente para obtê-la. Desta forma:

$$E(t) = \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_{\alpha i}^2(t)}{2} + V(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.1)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, $V(r_1, r_2, \dots, r_N)$ é uma forma geral de potencial de interação entre as partículas, e $v_{\alpha i}$ e m_i representam a velocidade e a massa da partícula i , respectivamente.

Como estas medidas tem caráter estatístico, temos erros associados. Uma mesma observável deve ser medida várias vezes para se ter uma noção das flutuações às quais esta ficará sujeita. Os erros são dados pelo desvio-padrão das grandezas cujas médias estão sendo computadas dividido pela raiz do número de medidas independentes.

Em suma, o que precisamos para estudar a termodinâmica de um sistema seria especificar a interação entre as partículas e integrar as equações de Newton. A questão a se responder agora é: qual a melhor forma de integrar estas equações?

2.2 Integração das Equações de Movimento

Existe uma vasta literatura que discute sobre maneiras de se integrar as equações de Newton [1, 3]. Porém, devemos nos preocupar de que forma um procedimento numérico irá interferir na dinâmica do sistema. Consideremos um caso bem simples: o uso do método de Euler de primeira ordem,

$$r_{\alpha}(t + \Delta t) = r_{\alpha}(t) + v_{\alpha}(t)\Delta t + O(\Delta t^2), \quad (2.2)$$

$$v_{\alpha}(t + \Delta t) = v_{\alpha}(t) + \frac{f_{\alpha}(t)}{m} \Delta t + O(\Delta t^2), \quad (2.3)$$

aplicado ao caso do oscilador harmônico simples (r_{α} , v_{α} e f_{α} são, respectivamente, as componentes α (x, y ou z) da posição e da força resultante agindo sobre a partícula estudada.

Simulações mostram uma instabilidade na energia total do sistema, como mostra a Figura 2.1. Uma das soluções para este problema seria utilizar um procedimento mais preciso, como o método de Runge-Kutta de segunda ordem, ou ordem superior [1].

Apesar de existirem métodos de grande precisão (da ordem de até Δt^4), não sabemos se haverá conservação do Hamiltoniano do sistema? Os algoritmos citados acima não têm origem do estudo de sistemas Hamiltonianos, logo não podemos dizer em que casos a energia do sistema se conservará. De fato, existem os chamados

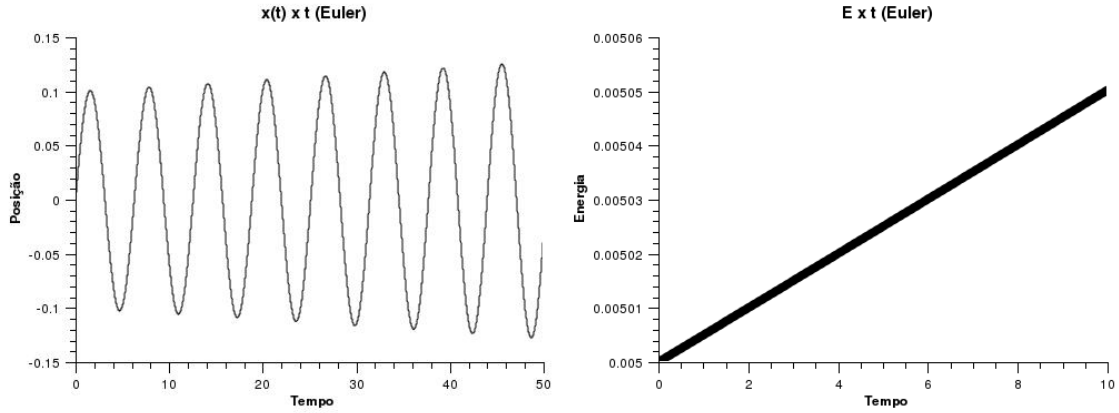


Figura 2.1: Gráfico da amplitude do movimento e da energia de um oscilador harmônico simples em função do tempo, obtidos a partir do método de Euler. Observe o aumento na amplitude, assim como o crescimento da energia.

algoritmos simpléticos¹, que são aqueles que respeitam a estrutura das equações de Hamilton, tendo assim a garantia de um "pseudo-hamiltoniano" conservado, que depende da discretização do passo temporal².

Como exemplo de algoritmo simplético, apresentaremos o algoritmo de Verlet, que é um procedimento simples de ser obtido, além de ser amplamente usado nas simulações de DM.

2.3 Algoritmo de Verlet

Começamos a partir da série de Taylor de r_α em torno de t . Até segunda ordem, temos que a expansão à direita será

$$r_\alpha(t + \Delta t) \approx r_\alpha(t) + \dot{r}_\alpha(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{r}_\alpha(t)\Delta t^2, \quad (2.4)$$

e a expansão à esquerda será

$$r_\alpha(t - \Delta t) \approx r_\alpha(t) - \dot{r}_\alpha(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{r}_\alpha(t)\Delta t^2. \quad (2.5)$$

Somando (2.4) e (2.5), e trocando as derivadas por variáveis dinâmicas, ficamos com

¹Não entraremos na explicação de como se obter este tipo de algoritmo. Para mais informações, consultar M. E. Tuckerman, *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*, Capítulo 3 (Oxford University Press, New York, 2010).

²Para passo temporal tendendo a zero, o pseudo-Hamiltoniano tende ao Hamiltoniano exato do sistema. Um exemplo de pseudo-hamiltoniano pode ser encontrado no livro citado na nota acima, seção 3.13.

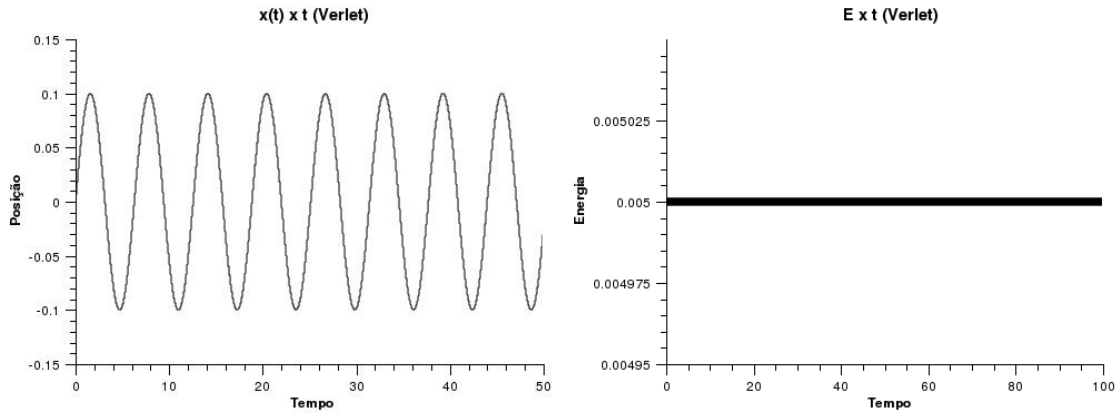


Figura 2.2: Gráfico da amplitude do movimento e da energia de um oscilador harmônico simples em função do tempo, obtidos a partir do método de Verlet. Aqui temos uma grande estabilidade das oscilações do sistema, assim como da energia. A energia do oscilador apresenta pequenas flutuações, imperceptíveis no gráfico.

$$r_{\alpha}(t + \Delta t) \approx 2r_{\alpha}(t) - r_{\alpha}(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m} f_{\alpha}(t). \quad (2.6)$$

Note que não há necessidade em calcularmos as velocidades para integrarmos as equações de movimento neste caso. Se nós as quisermos, podemos obtê-las através de

$$v_{\alpha} = \frac{r_{\alpha}(t + \Delta t) - r_{\alpha}(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (2.7)$$

O fato de não necessitarmos das velocidades para integrar as equações faz com que este algoritmo se destaque em termos de desempenho.

Uma das desvantagens deste algoritmo está no fato de precisarmos da posição da partícula anterior ao presente momento. No caso de iniciarmos uma simulação, seria necessário fazer algum tipo de chute. Mesmo assim, este algoritmo apresenta grande estabilidade e um erro da ordem de Δt^4 no cálculo das posições (precisão maior que Runge-Kutta de segunda ordem) [1], o que faz dele uma opção viável para DM.

O gráfico acima mostra os resultados obtidos para a mesma simulação que fizemos anteriormente, desta vez utilizando o algoritmo de Verlet. Observe que agora não temos mais a divergência da energia no sistema.

Capítulo 3

Termostatos de Dinâmica Estocástica

3.1 Introdução

No capítulo anterior apresentamos as ideias por trás da DM clássica. Dentre as ideias, introduzimos o algoritmo de Verlet, que é um algoritmo que respeita a estrutura das equação de Hamilton. Isso nos garante que haverá conservação de um hamiltoniano no sistema, ou em outra palavras, conservação de energia. No caso de o número de partículas e o volume da região que estamos simulando não mudar, o uso da integração de Verlet nos dá automaticamente o ensemble microcanônico. Neste caso, é preciso implementar um reservatório térmico que realiza a troca de calor com o sistema físico na temperatura desejada.

O fato de haver um reservatório para injetar ou retirar calor altera a dinâmica do sistema que queremos estudar. Neste caso é possível mostrar que, alterando as equações de Newton, conseguimos amostrar temperatura constante no nosso sistema (ensemble canônico). Uma das chaves para isso está nas equações de Langevin.

3.2 Equação de Langevin

Quando falamos em equação de Langevin geralmente remetemos ao problema do movimento Browniano, onde temos o caso de uma partícula macroscópica suspensa em um meio fluido. O movimento apresentado por tal partícula é bastante irregular devido aos impactos incessantes que esta sofre das moléculas do fluido. Em 1908, três anos após o famoso artigo de Einstein, "*On the motion of small particles suspended in liquids at rest required by the molecular-kinetic theory of heat*", onde foi apresentado um modelo discreto do problema (partículas sofrendo colisões em intervalos de tempo bem definidos), Paul Langevin propôs um novo modelo.

O objetivo seria descrever o movimento através das equações de Newton para a partícula suspensa sem levar em conta a dinâmica de interação entre a partícula macroscópica e os constituintes do fluido em detalhes. Faríamos isso utilizando as seguintes forças:

- Força de arraste: uma força que se opõe ao movimento da partícula, sendo proporcional à sua velocidade
- Força aleatória: responsável por "representar" os impactos incessantes da partícula Browniana com as moléculas do fluido.

Com isso, teríamos que a equação de movimento da partícula Browniana com a seguinte forma:

$$M\ddot{r}_\alpha = R_\alpha - M\gamma\dot{r}_\alpha, \quad (3.1)$$

onde R_α representa a força aleatória, γ é o coeficiente de arraste e α as componentes x , y e z .

É importante enfatizar aqui que a força aleatória não representa fielmente os impactos incessantes que a partícula Browniana sofre, mas sim um artifício para reproduzir as irregularidades presentes no movimento da partícula, e assim nos possibilitar a amostragem de um ensemble de partículas sujeitas a esta dinâmica.

O problema agora está em entender que tipo de termo estocástico estamos lidando e em como resolver a equação diferencial com este termo. Vamos nos focar primeiramente na equação. Em geral, adotamos o procedimento de fazer médias sobre um grande número de experimentos, de tal forma a substituímos o termo estocástico pela sua média (ou correlação) [11], e assim, eliminá-lo da equação¹. A equação para a velocidade pode ser escrita como:

$$\dot{v}_\alpha(t) = \Gamma_\alpha(t) - \frac{v_\alpha(t)}{\tau}, \quad (3.2)$$

onde $\tau = 1/\gamma$ é conhecido como tempo característico. A solução pode ser usada para construir $v_\alpha^2(t)$, e assim teremos:

$$\begin{aligned} v_\alpha^2(t) &= v_\alpha^2(0)e^{-\frac{2t}{\tau}} + 2e^{-\frac{2t}{\tau}} \left[v_\alpha(0) \int_0^t e^{\frac{u}{\tau}} \Gamma(u) du \right] \\ &+ e^{-\frac{2t}{\tau}} \int_0^t \int_0^t e^{\frac{(u_1+u_2)}{\tau}} \Gamma(u_1)\Gamma(u_2) du_1 du_2 \end{aligned} \quad (3.3)$$

Faz sentido tomar a média da força aleatória sendo nula, como se ela representasse colisões ocorrendo com iguais probabilidades para todas as direções. Assim, tomando a média da equação acima, ficamos com:

¹De maneira mais formal, utiliza-se cálculo de Itô para se resolver equações diferenciais estocásticas, mas não abordaremos este método, pois foge do escopo deste trabalho

$$\langle v_\alpha^2(t) \rangle = v_\alpha^2(0)e^{-\frac{2t}{\tau}} + e^{-\frac{2t}{\tau}} \int_0^t \int_0^t e^{\frac{(u_1+u_2)}{\tau}} \langle \Gamma(u_1)\Gamma(u_2) \rangle du_1 du_2, \quad (3.4)$$

que, após uma mudança de variáveis, e considerando t suficientemente grande², pode ser escrita de uma maneira mais simples:

$$\langle v_\alpha^2(t) \rangle = v_\alpha^2(0)e^{-\frac{2t}{\tau}} + \frac{\tau}{2} \left(1 - e^{-\frac{2t}{\tau}}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \langle \Gamma(t)\Gamma(t+s) \rangle ds, \quad (3.5)$$

Agora lembremos que a teoria cinética dos gases nos diz que, para um sistema em equilíbrio térmico, devemos ter que $\langle v^2(t) \rangle = \langle v_x^2(t) + v_y^2(t) + v_z^2(t) \rangle = 3k_B T/M$. Se considerarmos que a partícula entra em equilíbrio com o sistema para $t \rightarrow \infty$, devemos ter que a função de autocorrelação de $\Gamma(t)$ será:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \langle \Gamma(t)\Gamma(t+s) \rangle ds = \frac{2k_B T}{M\tau}. \quad (3.6)$$

Esta relação é conhecida como **Teorema de Flutuação-Dissipação** [12], nome dado devido à relação entre a correlação das forças aleatórias (flutuação) e o termo de arraste (dissipação). Temos, pois, que para uma força aleatória de média nula e função de autocorrelação cuja integral em todo seu domínio é dada pela equação acima, conseguimos montar equações de Newton para o movimento Browniano que são capazes de reproduzir os mesmos resultados obtidos por Einstein, mas através de uma visão mais determinística. Esta expressão acima implica que $\Gamma(t)$ é um ruído branco, isto é, ruído sem correlação temporal ($\langle \Gamma(t_1)\Gamma(t_2) \rangle = \delta(t_1 - t_2)$).

As equações de Langevin possuem uma propriedade bastante relevante. Temos que as suas soluções possuem uma distribuição de probabilidades que é solução das chamadas equações Fokker-Planck [12]. Considerando a equação de Langevin numa forma mais geral, isto é,

$$\dot{v}(t) = -\frac{\partial V}{\partial r} + \Gamma(t) - \frac{v(t)}{\tau} \quad (3.7)$$

A equação Fokker-Planck associada tem a seguinte forma:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial(v\rho)}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial p} \frac{\partial V}{\partial r} \frac{\partial(\gamma v\rho)}{\partial v} + \frac{\gamma k_B T}{m} \frac{\partial^2 \rho}{\partial v^2}, \quad (3.8)$$

cuja solução estacionária ($\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$) é

$$\rho(r, v) = C \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{mv^2}{2} + V(r) \right) \right]. \quad (3.9)$$

²Por suficientemente grande, entenda t muito maior que o tempo médio entre colisões que a partícula sofrerá. Se pensarmos que a correlação entre as forças aleatórias após este tempo médio vai a zero, tanto faz integrarmos em intervalos pequenos ou grandes

A expressão acima é exatamente a forma da densidade de probabilidade do ensemble canônico clássico. Isto nos mostra que as equações de Langevin são capazes de amostrar este ensemble no caso clássico.

Para casos onde flutuações quânticas tornam-se insignificantes, este procedimento apresenta ótimos resultados. Entretanto, vale lembrar que só levamos em conta resultados clássicos até o momento. Para levarmos em conta flutuações quânticas, obviamente devemos analisar o problema do ponto de vista da Mecânica Quântica, isto é, analisando a equação de Schrödinger. Antes de entrarmos nesta discussão, apresentaremos a ideia por trás do termostato estocástico clássico.

3.3 Termostato Clássico

Em 1978, Schneider e Stoll [13] amostraram o ensemble canônico a partir de simulações de DM usando equações de Langevin com ruído branco (correlação do ruído é uma delta de Dirac) pela primeira vez. Este tipo de termostato é muito vantajoso no sentido de ser eficiente para simulações que requerem tempos longos, pois precisa de poucos parâmetros, e o fato de haver uma força dissipativa para estabilizar a velocidade das partículas do sistema nos permite utilizar passos temporais maiores, possibilitando longas simulações de maneira eficaz.

Como implementar computacionalmente um procedimento de integração neste caso, ou seja, como gerar um ruído tal que

$$\langle \Gamma(t)\Gamma(t+s) \rangle = \delta(s), \quad (3.10)$$

e, com isto, resolver numericamente as equações de Newton?

Felizmente esta implementação é bastante simples. Bastaria utilizarmos um gerador de números aleatórios contido em qualquer biblioteca de programação. Existem, entretanto, procedimentos computacionais que nos garantem que o teorema de Liouville seja respeitado. Em outras palavras, existem procedimentos simpléticos para se realizar a integração das equações de Langevin com ruído branco [14]. Este possui a seguinte forma:

$$r_\alpha(t + \Delta t) = r_\alpha(t) + \frac{1}{m} \left[\exp(-\gamma\Delta t/2)p_\alpha(t) + \sqrt{mk_B T[1 - \exp(-\gamma\delta)]}\zeta_1(t) \right] + \frac{f_\alpha(r(t))}{m} \frac{\Delta t^2}{2} \quad (3.11)$$

$$p_\alpha(t + \Delta t) = \left[\frac{f_\alpha(r(t + \Delta t)) - f_\alpha(r(t))}{2} \Delta t + p_\alpha(t) \right] \exp(-\gamma\Delta t) + \sqrt{mk_B T[1 - \exp(-\gamma\delta)]} [\zeta_1(t) \exp(-\gamma\Delta t/2) + \zeta_2(t)], \quad (3.12)$$

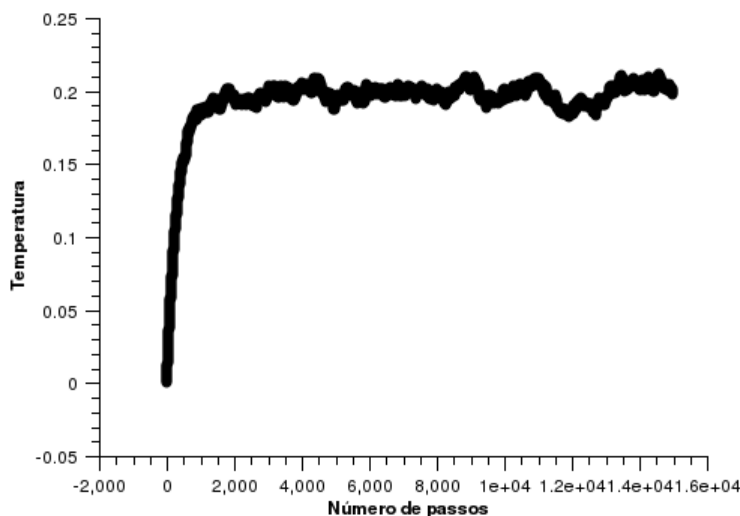


Figura 3.1: Simulação de um sistema de 256 partículas com potencial interatômico do tipo Lennard-Jones. Temperatura ajustada para 0.2 (em unidades de DM).

onde $\zeta_1(t)$ e $\zeta_2(t)$ são pares de números aleatórios gaussianos que podem ser gerados, por exemplo, por uma amostragem Box-Muller [3].

Antes de prosseguirmos com o trabalho, fizemos um teste simples para verificar o funcionamento deste termostato, como mostra a Figura 3.1. Aqui aplicamos este termostato num gás monoatômico que interage através de um potencial Lennard-Jones.

Hoje em dia muitos softwares profissionais de DM (LAMMPS, por exemplo [15]) utilizam este termostato devido à sua conveniência. Entretanto, devemos lembrar que no presente caso só conseguimos amostrar o ensemble canônico clássico, ou seja, não somos capazes de amostrar flutuações quânticas do sistema estudado. O fato é que moldamos as equações de Langevin para que elas fossem capazes de respeitar o teorema de equipartição, resultado este da mecânica estatística clássica. Para trabalharmos em um regime quântico, é imprescindível levarmos em conta efeitos quânticos, e eis que surge uma questão: como fazer um termostato para isso?

3.4 Teorema de Flutuação-Dissipação Quântico

Originalmente, o Teorema de Flutuação-Dissipação surgiu no trabalho intitulado *Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors* em 1928, por Harry Nyquist, onde foi deduzida uma expressão para as flutuações na força eletromotriz em condutores devido à energia térmica dissipada. Esta expressão também permitiu obter o espectro de frequências das flutuações. Baseado neste trabalho, Callen e Welton [16] deduziram uma expressão para o espectro de frequências das flutuações em sistemas quânticos lineares dissipativos. Reproduziremos aqui, de maneira resumida,

as ideias por trás deste trabalho.

Tomando como analogia o caso dos circuitos elétricos, vamos definir que a potência dissipada nos sistemas quânticos que estudaremos é proporcional ao quadrado da magnitude das forças que perturbam estes sistemas³.

3.4.1 Dissipação

Vamos supor que o sistema estudado seja perturbado por um potencial elétrico $V(t) = V_0 \sin \omega t$. Fazendo analogia aos sistemas elétricos, escrevemos o hamiltoniano perturbado como sendo:

$$H = H_0 + V(t)Q(q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots), \quad (3.13)$$

onde H_0 é o hamiltoniano do sistema não perturbado e Q representa uma carga efetiva que dependerá das coordenadas do sistema. Sendo $\psi_n (n = 1, 2, \dots)$ as autofunções da equação de Schrödinger sem perturbação, com autovalores E_n , podemos escrever a solução geral do problema não perturbado como

$$\Psi(t) = \sum_n a_n(t) \psi_n \quad (3.14)$$

Usando a teoria de perturbação dependente do tempo, podemos analisar como o sistema evolui, absorvendo ou emitindo energia.

Para calcularmos a potência dissipada no sistema, devemos analisar todas as transições que nele ocorre ao longo do tempo. Dado que o potencial oscila somente com uma frequência ω , podemos calcular a taxa de probabilidade de transição de estados do sistema usando a regra de ouro de Fermi. Temos então que esta taxa é dada por:

$$w = \frac{\pi V_0^2}{2\hbar} [|\langle E_n + \hbar\omega | Q | E_n \rangle|^2 \rho(E_n + \hbar\omega) + |\langle E_n - \hbar\omega | Q | E_n \rangle|^2 \rho(E_n - \hbar\omega)] \quad (3.15)$$

A partir deste resultado, podemos calcular a probabilidade de haver uma mudança de energia no sistema apenas multiplicando (3.11) por $\hbar\omega$, ou seja, a taxa de energia que entra ou sai do sistema. Esta taxa é exatamente a definição de potência dissipada pelo sistema.

Com esta definição, aliado ao fato que consideraremos o sistema numa dada temperatura fixa (ensemble canônico), e considerando todos os autoestados possíveis, podemos calcular a potência média dissipada pelo sistema. Usando o fato de que a potência dissipada em média é

³Para circuitos $P = V^2 R / |Z|^2$, onde P é a potência, V a força eletromotriz, R a resistência e Z a impedância do sistema

$$P = \frac{V_0^2}{2} R/|Z|^2, \quad (3.16)$$

podemos calcular o termo responsável pela dissipação no sistema. Assim:

$$\begin{aligned} R/|Z|^2 &= \pi\omega \int_0^\infty \rho(E) \exp(-\beta E) [|\langle E_n + \hbar\omega | Q | E_n \rangle|^2 \rho(E_n + \hbar\omega) \\ &\quad - |\langle E_n - \hbar\omega | Q | E_n \rangle|^2 \rho(E_n - \hbar\omega)] dE \end{aligned} \quad (3.17)$$

Apesar deste resultado ser obtido somente para perturbação senoidal, qualquer outro potencial $V(t)$ onde seja possível a expansão em séries de Fourier nos dará o mesmo resultado.

3.4.2 Flutuação

Agora vamos analisar a flutuação das correntes de carga efetiva no mesmo sistema em equilíbrio térmico, desta vez sem perturbação. Para isso, estudaremos a variância nas correntes desta carga. Temos que $\sigma^2 = \langle E_n | \dot{Q}^2 | E_n \rangle - \langle E_n | \dot{Q} | E_n \rangle^2$. Agora calculemos cada um destes termos.

$$\langle E_n | \dot{Q} | E_n \rangle = (i\hbar)^{-1} \langle E_n | [H_0, Q] | E_n \rangle = 0 \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} \langle E_n | \dot{Q}^2 | E_n \rangle &= \sum_m \langle E_n | \dot{Q} | E_m \rangle \langle E_m | \dot{Q} | E_n \rangle \\ &= \hbar^{-2} \sum_m \langle E_n | [H_0, Q] | E_m \rangle \langle E_m | [H_0, Q] | E_n \rangle \\ &= \hbar^{-2} \sum_m (E_n - E_m)^2 |\langle E_n | Q | E_m \rangle|^2 \end{aligned} \quad (3.19)$$

Com isso, consideremos a média feita para todos os autoestados possíveis. Transformando a soma acima em integral, e trabalhando para todas as frequências possíveis ($\omega = |E_n - E_m|/\hbar$):

$$\begin{aligned} \langle \dot{Q}^2 \rangle &= \int_0^\infty \hbar\omega^2 \left(\int_0^\infty \rho(E) \exp(-\beta E) [|\langle E + \hbar\omega | Q | E \rangle|^2 \rho(E + \hbar\omega) \right. \\ &\quad \left. + |\langle E - \hbar\omega | Q | E \rangle|^2 \rho(E - \hbar\omega)] dE \right) d\omega. \end{aligned} \quad (3.20)$$

E usando a lei de Ohm ($V = Z(\omega)\dot{Q}$), podemos obter a variância para uma força flutuante $\langle V^2 \rangle$.

3.4.3 Relação entre Flutuação e Dissipação

Usando as expressões (3.13) e (3.16) conseguimos a seguinte relação:

$$\langle V^2 \rangle = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty R(\omega) \theta(\omega, T) d\omega, \quad (3.21)$$

onde

$$\theta(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}. \quad (3.22)$$

$\theta(\omega, T)$ representa o espectro de frequências das flutuações do nosso sistema⁴. Observe que para $k_B T \gg \hbar\omega$, que corresponde a efeitos térmicos muito maiores que quânticos (temperaturas altas), temos $\theta(\omega, T) \approx k_B T$, que nos permite obter o Teorema de Flutuação-Dissipação clássico.

3.5 Termostato Quântico

Apesar de DM ser uma técnica baseada em mecânica clássica, Dammak et al. [10] propuseram um método para utilizá-la na amostragem de ensembles de sistemas onde flutuações quânticas tornam-se significantes. A ideia consiste em fazer um termostato baseado no apresentado anteriormente. Ao invés de usar ruído branco, este utilizará forças aleatórias gaussianas tendo um espectro caracterizado pelo teorema de flutuação-dissipação quântico. A equação de movimento para a i -ésima partícula de massa m_i será dada por:

$$m_i \ddot{r}_{i\alpha} = f_{i\alpha} + R_{i\alpha} - m_i \gamma \dot{r}_{i\alpha}, \quad (3.23)$$

O que caracterizará o termostato serão as forças aleatórias gaussianas $R_{i\alpha}$ e o coeficiente de arraste γ . Do teorema de flutuação-dissipação quântico, define-se que o espectro da força será dado por:

$$I_{R_{i\alpha} R_{j\beta}}(\omega) = 2m_i \gamma \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \theta(|\omega|, T), \quad (3.24)$$

onde $\theta(|\omega|, T)$ será dado por (3.18) e as deltas são os símbolos de Kronecker. A partir do espectro, utiliza-se o teorema de Wiener-Khinchin [11] para obter a função de correlação temporal das forças aleatórias:

$$\langle R_{i\alpha}(t) R_{j\beta}(t + \tau) \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{R_{i\alpha} R_{j\beta}}(\omega) \exp(-i\omega\tau) d\omega. \quad (3.25)$$

Como temos agora um ruído colorido (com correlação temporal), não podemos gerar números aleatórios individualmente. É necessário gerarmos uma sequência que respeite esta relação. Felizmente, existe um procedimento numérico sugerido

⁴Observe que sua forma coincide com o espectro do oscilador harmônico quântico.

por Maradudin [17] para gerar seqüências de dados com uma correlação desejada. Este envolve o uso de variáveis aleatórias Gaussianas e transformadas de Fourier que resultarão em *arrays* de dados contendo uma seqüência de valores que representarão as forças em diferentes intervalos de tempo, possuindo correlação desejada.

t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_9	t_{10}	t_{11}
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	----------	----------

O esquema acima mostra a ideia desta seqüência. Cada dado corresponde a uma força aleatória que agirá num dado tempo t_k a partir do momento inicial quando esta seqüência foi gerada. Essas forças podem ser geradas a partir da seguinte fórmula:

$$R(t_k) = \frac{\delta}{\sqrt{2L\Delta t}} \sum_{l=-L}^{L-1} \frac{1}{\sqrt{2}} (M_l + iN_l) \theta^{1/2}(|\omega_l|, T) e^{i\omega_l t_k}, \quad (3.26)$$

onde Δt é o passo temporal usado na dinâmica, $t_k = k\Delta t$ representa a discretização do tempo, $\omega_l = 2\pi l/2L\Delta t$, $2L$ representa o tamanho da seqüência dos ruídos, $\delta = \sqrt{2m_i\gamma}$, e M_l e N_l representam um par de variáveis aleatórias Gaussianas de média zero e desvio-padrão um. Estas variáveis gaussianas podem ser obtidos utilizando transformações de Box-Muller em números aleatórios de distribuição uniforme, por exemplo. Informações sobre como chegar a esta fórmula encontram-se no Apêndice A desta tese.

O ideal seria gerar uma seqüência de ruído do tamanho do número de passos necessário à simulação, para assim não perdermos a correlação dos ruídos em nenhum momento. Entretanto, este termostato requer muitos passos para atingir o equilíbrio térmico e para se obter médias satisfatórias das observáveis medidas⁵. Para um sistema com muitas partículas seria impossível gerar seqüências de forças muito extensas, devido a problemas de memória computacional. Logo, torna-se necessário encontrar um comprimento para a seqüência gerada que seja razoavelmente curto, mas que também não comprometa a correlação temporal das forças aleatórias. Como mostraremos mais adiante, é necessário fazer um estudo de convergência do tamanho do ruído todas as vezes que utilizarmos este termostato.

3.6 Propriedade de Reescalamento do Ruído

Muitas vezes desejamos estudar problemas onde há mudança na temperatura de maneira dinâmica. A seqüência de ruído gerada para este termostato deve ser suficientemente grande, assim garantimos a amostragem do ensemble canônico

⁵Este número grande depende do tipo de problema a ser atacado, variando da ordem de milhares em alguns casos, até milhões em outros, como mostraremos mais adiante.

na temperatura desejada. Este fato faz com que, aparentemente, este termostato apresente uma dificuldade para realizar alterações na temperatura. Entretanto, é possível mostrar que, dada uma sequência de ruído gerada para uma dada temperatura, existe uma maneira de reescalar os elementos da sequência de tal forma que esta represente os ruídos de uma temperatura diferente.

Para $\lambda > 0$, observe que (3.22) tem a seguinte forma:

$$\theta(|\lambda\omega|, \lambda T) = \lambda\theta(|\omega|, T). \quad (3.27)$$

Usando esta relação, podemos reescrever (3.26) como

$$R(t_k) = \frac{\delta}{\sqrt{2L\Delta t}} \sum_{l=-L}^{L-1} \frac{1}{\sqrt{2\lambda}} (M_l + iN_l) \theta^{1/2}(|\lambda\omega|, \lambda T) e^{i\omega_l t_k}. \quad (3.28)$$

Reescalemos Δt e T da seguinte forma:

$$\Delta t' = \Delta t/\lambda \rightarrow t'_k = t_k/\lambda, \omega'_k = \omega_k/\lambda \quad (3.29)$$

e

$$T' = \lambda T. \quad (3.30)$$

Com isso, a expressão para o ruído será

$$R(t_k) = \frac{1}{\lambda} \frac{\delta}{\sqrt{2L\Delta t'}} \sum_{l=-L}^{L-1} \frac{1}{\sqrt{2}} (M_l + iN_l) \theta^{1/2}(|\omega'_l|, T') e^{i\omega'_l t'_k}. \quad (3.31)$$

Finalmente, chegamos que

$$R\left(\frac{t_k}{\lambda}, \lambda T\right) \equiv \lambda R(t_k, T) \quad (3.32)$$

Portanto, se quisermos aumentar a temperatura do sistema ao longo da simulação, podemos reescalar a temperatura do termostato ao longo das sequências de ruído (lembrando de reescalar o Δt também), poupando esforço computacional desnecessário. Só devemos tomar cuidado que este reescalamto não pode aumentar muito o tamanho do Δt , pois isso poderia prejudicar a integração das equações de movimento.

Capítulo 4

Cálculo de Energia Livre

4.1 Integração Termodinâmica - Processos Reversíveis

Energias livres são grandezas termodinâmicas que nos permitem ter acesso a diversas informações sobre um sistema termodinâmico. Entre elas, podemos destacar transições e coexistência de fases.

Apesar de algumas grandezas como energia interna e entalpia de um sistemas serem de fácil cálculo quando trabalhamos com DM, entropia e energias livre são grandezas muito difíceis de se calcular. Dentre os motivos está o fato de, no caso do ensemble microcanônico, a contagem de microestados acessíveis do sistema é possível apenas para casos bem simples. No caso do ensemble canônico, temos o problema do cálculo da função de partição, que envolve integrais de grande dimensionalidade. Apesar disso, é possível calcular a energia livre de maneira indireta. Este cálculo indireto é conhecido como método de Integração Termodinâmica [3, 5], e é feito dentro do ensemble canônico. Aqui, o que se faz é calcular a diferença de energia entre diferentes sistemas, sendo que se sabemos calcular a energia livre de um (sistema de referência), obtemos a do outro (sistema de interesse).

Como vamos calcular uma diferença de energias livres, necessitamos definir um caminho termodinâmico entre um sistema de referência e o sistema onde queremos realizar os cálculos. Consideremos um sistema cujo Hamiltoniano depende de um fator λ , chamado de parâmetro de *switch* entre um sistema de referência e o sistema onde se deseja medir a energia livre. Tomemos o caso mais comum:

$$H(\lambda) = (1 - \lambda)H_{sys} + \lambda H_{ref}, \quad \lambda \in [0, 1], \quad (4.1)$$

sendo que, para $\lambda = 0$ estamos no sistema de interesse, e $\lambda = 1$ no de referência.

Façamos agora o cálculo da energia livre de Helmholtz $F(\lambda; N, V, T)$ para este Hamiltoniano. Para o caso do ensemble canônico, temos que:

$$F(\lambda) = -k_B T \ln Z(\lambda) = -k_B T \ln \left[\int \exp(-H(\lambda)/k_B T) d\Gamma \right] \quad (4.2)$$

para o caso clássico, e

$$F(\lambda) = -k_B T \ln \left[\text{Tr} \exp(-\hat{H}(\lambda)/k_B T) \right] \quad (4.3)$$

para o caso quântico, sendo que $Z(\lambda)$ representa a função de partição, \hat{H} representa o operador para o hamiltoniano (no caso clássico é apenas uma função) e a integral é feita sobre todo o espaço de fase Γ . Dado que os resultados finais deste procedimento são equivalentes, trabalharemos usando a forma clássica, para facilitar a visualização.

Se derivarmos F com relação a λ , teremos:

$$\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{\int (\partial H(\lambda)/\partial \lambda) \exp(-H(\lambda)/k_B T) d\Gamma}{Z(\lambda)}, \quad (4.4)$$

ou

$$\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} = \frac{\text{Tr} \left[\exp(-\hat{H}(\lambda)/k_B T) \partial \hat{H}(\lambda)/\partial \lambda \right]}{\text{Tr} \exp(-\hat{H}(\lambda)/k_B T)} = \left\langle \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda'}, \quad (4.5)$$

onde $\langle \rangle_{\lambda'}$ indica uma média de ensemble para um valor fixo de $\lambda = \lambda'$. Integrando a equação acima de um intervalo λ_1 a λ_2 resultará:

$$F(\lambda_2; N, V, T) - F(\lambda_1; N, V, T) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda' \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda'} \equiv W_{rev}, \quad (4.6)$$

onde W_{rev} representa o trabalho para um processo reversível.

Com isso, calculamos a integral acima realizando médias de ensemble para vários valores de λ entre os estados de interesse e referência, e realizamos uma soma de Riemann.

4.2 Integração Termodinâmica - Processos Fora do Equilíbrio

Para o procedimento apresentado anteriormente existe um certo problema. A dificuldade reside no fato de serem necessárias diversas simulações para se obter $\left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda'}$, assim como várias médias para efetuarmos a integral acima. Uma maneira de evitar tal procedimento custoso seria fazer com que λ dependesse do tempo, ao invés de variá-lo entre vários estados de transição em equilíbrio. Esta variação deve ser suficientemente lenta para que as distorções do espaço de fase não alterem o volume final do mesmo. Um processo deste tipo é conhecido como Adiabatic Switching [18]. Isso nos permite o uso de somente uma simulação para obtermos o

trabalho necessário para levarmos nosso sistema do estado de referência ao estado de interesse. Teríamos então:

$$W_{dyn} = \int_0^{t_{sim}} dt \frac{d\lambda}{dt} \frac{\partial H}{\partial \lambda} \quad (4.7)$$

onde t_{sim} é o tempo total de simulação.

Contudo, estaremos trabalhando com processos fora do equilíbrio e isso nos força a lidar com dois tipos de erro: o estatístico, associado às diferentes condições iniciais do sistema, e o sistemático, associado ao modo como se dá o processo de transição (energia dissipada durante o processo), sendo esta sempre positiva por ser oriunda da geração de entropia desta transição, que se dá fora do equilíbrio.

A maneira de resolver o problema do erro estatístico é simplesmente realizar várias vezes o mesmo processo, e obter uma média. Com isso, ficaríamos com:

$$\langle W_{dyn} \rangle = W_{rev} + \Delta E_{diss}. \quad (4.8)$$

Um fato interessante a se observar é que a distribuição que se obtém dos W_{dyn} se aproxima da forma de uma gaussiana para um processo em regime linear, isto é, suficientemente lento [19]. Quanto mais rápido for o processo, mais larga será esta distribuição, assim como mais distante o pico ficará do valor de W_{rev} . Para tempos infinitos de simulação, que representam processos quase estáticos, temos dissipação nula, como mostra a Figura 4.1.

Para descobrir o erro sistemático, basta lembrar que este é unicamente associado ao processo realizado, independente dos microestados das condições iniciais. Usando este fato, observe que os processos de ida e volta terão a seguinte forma:

$$\langle W_{dyn}(1 \rightarrow 2) \rangle = W_{rev} + \Delta E_{diss} \quad (4.9)$$

$$\langle W_{dyn}(2 \rightarrow 1) \rangle = -W_{rev} + \Delta E_{diss} \quad (4.10)$$

Lembremos que estas relações são válidas somente no regime linear, onde ΔE_{diss} terá o mesmo valor na ida e na volta, além de ser positivo sempre.

Assim podemos somar as médias dos dois trabalhos dinâmicos e dividir por dois para obter a dissipação de energia, ou então subtraí-las e dividir por dois para encontrar o trabalho reversível, e assim, a diferença de energia livre de Helmholtz.

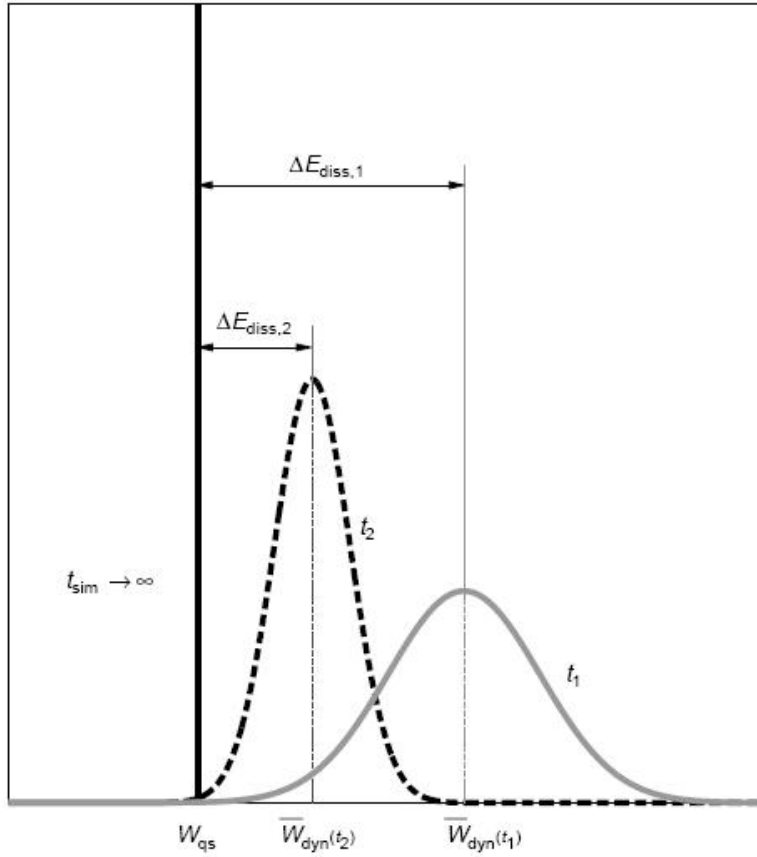


Figura 4.1: Formato das distribuições para W_{dyn} para três tempos diferentes ($t_2 > t_1$). Observe que para $t_{sim} \rightarrow \infty$ a distribuição acaba assumindo a forma de uma Delta de Dirac. Figura extraída de [19]

Capítulo 5

Aplicações

5.1 O Oscilador Harmônico

Um dos casos quânticos cuja solução analítica é conhecida é o oscilador harmônico. Para fazermos uma análise do funcionamento deste termostato, realizamos vários estudos onde calculávamos propriedades para este sistema. Estes estudos foram feitos no regime de baixas temperaturas, onde as flutuações quânticas tornam-se significantes. Desejamos verificar se tais flutuações são amostradas corretamente.

5.1.1 Energia em função da temperatura

Como primeiro caso estudado, analisamos a energia de um oscilador harmônico em função da temperatura. O objetivo aqui era verificar se o termostato é realmente capaz de amostrar as flutuações quânticas do sistema (a curvatura presente nas regiões de baixa temperatura). Aqui fizemos, primeiramente, uma análise de convergência da energia do oscilador em $T = 0$. Os parâmetros escolhidos nestas simulações foram $\Delta t = 0.01$, $\gamma = 0.001$, $\hbar = k = 1$ e $\omega = 1$. Cada medida de energia realizada foi feita como média de 10^7 valores de energia em sequência.

Para este caso, queríamos realizar 2000 medidas da energia do nosso sistema. Entretanto, sabemos que o termostato possui um ruído com correlação temporal, o que faz com que nossas medidas sejam correlacionadas. Como esta correlação temporal decai com o tempo, precisamos descobrir o tempo necessário para descorrelacionarmos totalmente as medidas feitas atuais com relação a medidas feitas no passado.

Existe um procedimento para análise de erros de sistemas que possuem correlação temporal, conhecido como *Data Bunching* [9]¹. A ideia aqui é analisar toda uma sequência de dados obtidos e verificar a convergência do erro conforme forçamos uma descorrelação com toda essa sequência. Esta descorrelação é criada conforme começamos a agrupar dados adjacentes, tiramos médias destes grupos, e

¹Este método, a princípio, foi desenvolvido para análise de erro em cadeias de Markov.

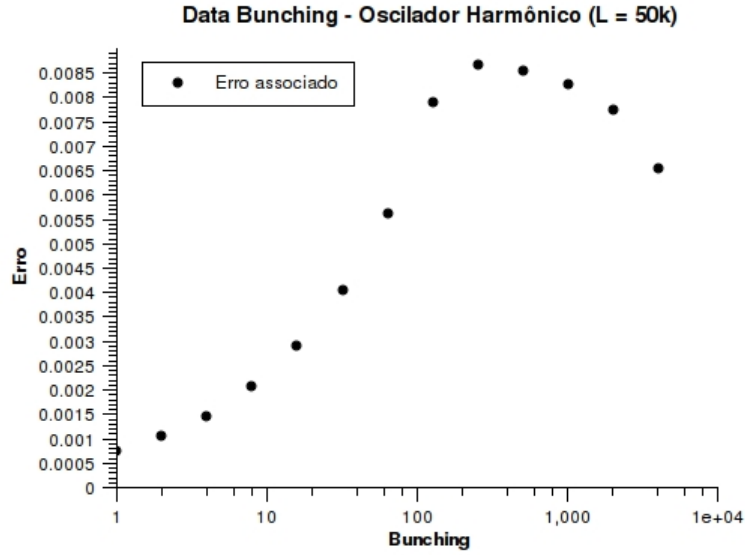


Figura 5.1: Procedimento de Data Bunching realizado no estudo de um oscilador harmônico para $T = 0$, com ruído de tamanho 5×10^4 .

calculamos o erro associado a estas médias de grupos. Sendo repetido este processo, ocorre que os dados se descorrelacionam, e obtemos uma convergência do valor do erro estatístico. Consulte o apêndice B deste trabalho para mais informações.

A Figura 5.1 mostra um dos gráficos desta análise de erro, que foi feita para este caso que estamos estudando. Neste caso, rodamos a simulação por 2×10^8 passos, onde analisamos 2048 pontos (médias de energia feitas em grupos de 10^5). Como foi a partir de um bunching de 256 que o erro já estabilizou, podemos deduzir que os dados se descorrelacionaram após, aproximadamente, um décimo desta simulação, que corresponde a 2×10^7 passos. Logo, se quisermos descorrelacionar uma medida da outra, bastaria rodarmos mais de 2×10^7 passos de dinâmica molecular entre os processos de medida.

A partir desta análise, optamos por utilizar um tempo muito maior para descorrelacionar os dados (2×10^8), e este tempo foi utilizado toda vez que queríamos descorrelacionar medidas durante os casos que foram aqui estudados.

Agora vamos aos primeiros resultados obtidos neste caso. Queríamos, antes de mais nada, analisar o efeito do tamanho do ruído nas medidas de energia. A Figura 5.2 mostra os dados obtidos para o oscilador harmônico em $T = 0$. Observe que para ruídos muito curtos, os valores obtidos não correspondem ao resultado analítico (curva em vermelho).

Para este caso de análise de energia do oscilador harmônico em temperatura constante, convém utilizar o tamanho do ruído $L > 10^4$ para garantirmos a amostragem das flutuações quânticas do nosso sistema. Tomando $L = 5 \times 10^4$, fizemos a análise da energia do mesmo oscilador harmônico, só que para temperaturas di-

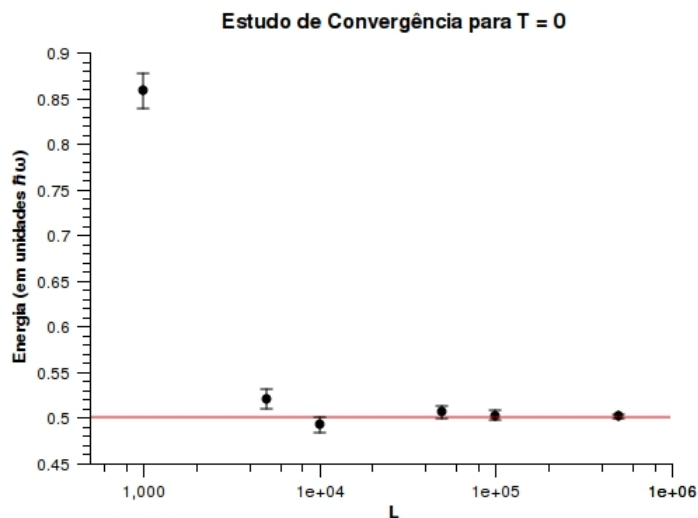


Figura 5.2: Análise da energia de um oscilador harmônico a $T = 0$ em função do tamanho do ruído.

ferentes, como mostra a Figura 5.3.

Lembremos que esta análise deve ser feita toda vez em que estudaremos um novo caso, pois para diferentes casos, pode ser necessário utilizar um tamanho de ruído maior para se obter maior precisão.

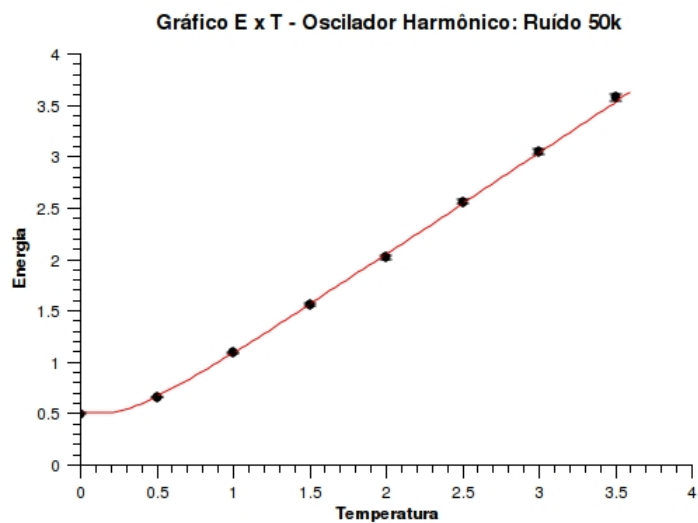


Figura 5.3: Análise da energia de um oscilador harmônico em função da temperatura para $L = 5 \times 10^4$. Barra erro parece imperceptível devido à escala de energia do gráfico, mas a barra de erro dos dados cobre a curva teórica (vermelho).

5.1.2 Mudança na frequência

Utilizando o método de Integração Termodinâmica fora do equilíbrio descrito no capítulo 3, foram realizadas simulações de processos onde se alterava a frequência de um oscilador harmônico. Em termos da equação apresentada deste método, fizemos:

$$H(\lambda) = K + (1 - \lambda(t))x^2 + \lambda(t)\frac{x^2}{2}, \quad (5.1)$$

com K correspondendo à energia cinética e $\lambda(t)$ sendo uma função linear do tempo que ia de 0 a 1.

Buscamos realizar este processo de maneira vagarosa, para que trabalhássemos no regime linear. Calculamos a média de W_{dyn} para processo de ida e volta, e assim obtivemos a diferença de energia livre entre osciladores nestas duas frequências. Os parâmetros de simulação utilizados foram os mesmos adotados no estudo da energia do oscilador em função da temperatura, só que usando ruído $L = 5 \times 10^5$. Neste caso, fizemos uma análise de convergência do ΔF para tempos distintos de *switch* entre os estados. Para cada tempo de *switch* obtivemos 2000 dados para análise estatística.

A Figura 5.4 mostra os trabalhos nos processos de ida e volta, e o trabalho reversível obtido dos mesmos. Note que os valores para o trabalho dinâmico convergem, havendo muita pouca dissipação para o tempo de 5×10^7 .

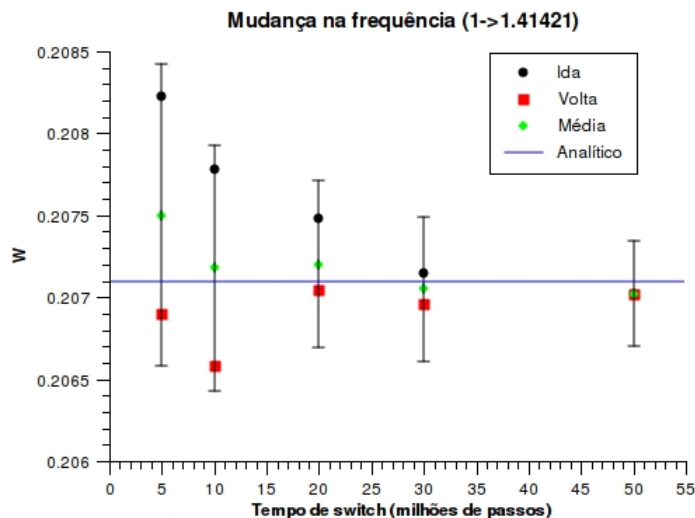


Figura 5.4: Análise de convergência do trabalho realizado para levar um oscilador de uma frequência $\omega = 1$ até $\omega = \sqrt{2}$. Simulação feita em $T = 0$. Valor esperado para ΔF era 0.2071.

5.1.3 Mudança na temperatura

Agora vamos analisar a energia livre do sistema em função da temperatura, utilizando a propriedade de reescalamiento do ruído apresentada no Capítulo 3 desta tese e o método fora do equilíbrio, apresentado no Capítulo 4. Da definição de F ($F = U - TS$, onde U é a energia interna do sistema e S a entropia), temos que

$$\frac{\partial(F/T)}{\partial(1/T)} = U \quad (5.2)$$

de onde tiramos que

$$\Delta(F/T) = \int_{T_i}^{T_f} U d(1/T) = \int_{t_i}^{t_f} \frac{-U}{T_0^2 \lambda^2(t)} \frac{d\lambda(t)}{dt} dt \quad (5.3)$$

Como a temperatura foi reescalada, temos que os passos temporais também foram. Portanto, a expressão acima ficará

$$\Delta(F/T) = \int_{t_i}^{t_f} \frac{-U}{T_0^2 \lambda^2(t)} \frac{d\lambda(t)}{dt} dt \quad (5.4)$$

Vamos supor que a temperatura varie linearmente, assim como foi feito o *switch* entre os hamiltonianos dos sistemas de referência e de interesse para a Integração Termodinâmica. Neste caso, $T(t) = \lambda(t)T_0$. Durante a simulação, a sequência será reescalada, de forma a corresponder à temperatura no tempo. É preciso lembrar sempre de reescalar o passo temporal da simulação. Para analisar a função $F(T)$, tomamos o valor da mesma numa dada temperatura e vamos alterando. O procedimento foi feito da seguinte maneira:

- 1 200 milhões de passos para equilibrar em temperatura T .
- 2 10 milhões de passos passando da temperatura T para $T/2$.
- 3 200 milhões de passos na nova temperatura.
- 4 10 milhões de passos volta da temperatura $T/2$ para T .
- 5 Voltar ao passo 2 (repetir 1000 vezes).

As temperaturas T usadas foram 0.015625, 0.03125, 0.0625, 0.125, 0.25, 0.5 e 1. O processo começou em $T = 0.015625$, onde tomamos o valor de $F(T = 0.015625)$ analítico como valor de referência. A partir daí, o $F(T = 0.03125)$ foi obtido numericamente e, em seguida, utilizado como referência para calcular $F(T = 0.0625)$, e assim por diante.

A Figura 4.5 mostra o formato da curva que obtivemos usando esta técnica. Notavelmente, conseguimos fazer a amostragem correta dos efeitos quânticos nas regiões de temperatura próximas de zero.

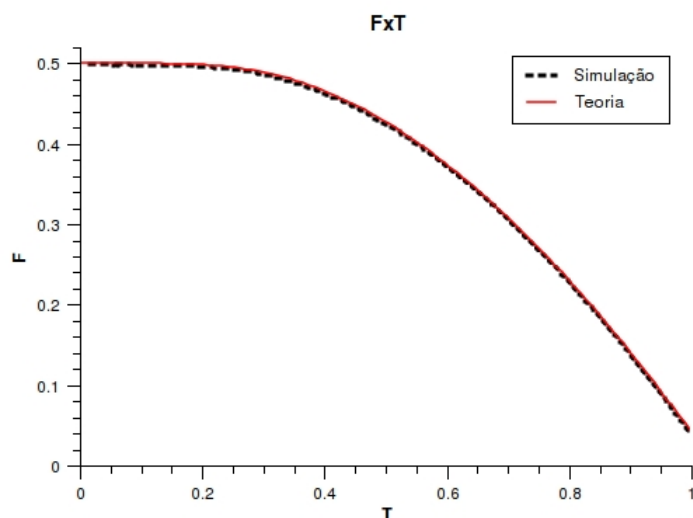


Figura 5.5: Curva $F \times T$ obtida utilizando método fora do equilíbrio descrito no capítulo 3. Curva pontilhada representa dados obtidos e curva vermelha, os dados teóricos.

5.2 Outros potenciais

Nesta seção mostraremos mais resultados de cálculo de energia total e energia livre, mas desta vez utilizando potenciais diferentes do harmônico. Nesta seção mostraremos algumas das dificuldades que encontramos ao trabalhar com este termostato.

5.2.1 O potencial de Morse

Ao tentar resolver as equações de Schrödinger para moléculas diatômicas, muitas vezes utiliza-se o chamado potencial de Morse para analisar as vibrações dos núcleos destas moléculas [20]. A grande vantagem de utilizar-se este potencial está no fato deste ser um modelo capaz de amostrar dissociações destas moléculas. A Figura 4.6 mostra o formato do potencial de Morse.

Este potencial possui a seguinte forma:

$$V(r) = D [1 - \exp(-\alpha(r - r_e))]^2, \quad (5.5)$$

onde D é uma constante que representa a profundidade do potencial, α também é uma constante, representando alargamento do potencial, e r_e é a posição de mínimo do potencial.

Este potencial é um dos poucos em que é possível obter solução analítica para a equação de Schrödinger. O espectro de autoestados é constituído por estados ligados e estados contínuos. Para o caso dos estados ligados, temos que as energias associadas são dadas por

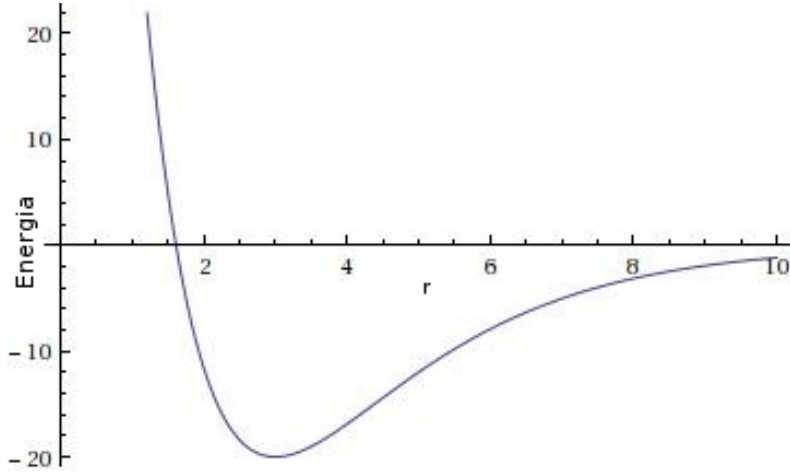


Figura 5.6: Formato da curva do potencial de Morse usando os parâmetros $D = 20$, $\alpha = 1$ e $r_e = 3$. Gráfico feito no software Mathematica 8.

$$E(n) = \hbar\alpha(n + 1/2)(2D/\mu)^{1/2} - \hbar^2\alpha^2(n + 1/2)^2/2\mu, \quad (5.6)$$

onde μ representa a massa reduzida para um sistema de duas partículas, e n é um número inteiro tal que $0 \leq n \leq (k - 1)/2$, sendo $k = (8\mu D)^{1/2}/\hbar\alpha$.

Neste caso aplicamos novamente o método de integração termodinâmica. Desta vez, a equação para o Hamiltoniano ficou:

$$H(\lambda) = K + (1 - \lambda(t))V_{Morse}(x) + \lambda(t)\frac{3.162^2 x^2}{2}, \quad (5.7)$$

Os parâmetros escolhidos para o potencial de Morse foram $D = 20$, $\alpha = 0.5$. O potencial harmônico de frequência de $\omega = 3.162$ e $m = 1$ corresponde ao potencial com a mesma curvatura do mínimo do potencial de Morse usado aqui. Outros valores utilizados foram $T = 1$, $\hbar = 0.1$, $\Delta t = 0.01$ e $\mu = 1$. A escolha destes parâmetros se deu, primeiramente, pelo fato de que para simulações com D menores e $\hbar = 1$ ocorria dissociação da partícula no potencial, o que nos forçaria a levar em conta estados contínuos, e tornaria o cálculo mais complicado; a escolha de uma temperatura maior foi devido ao fato de, para temperaturas muito próximas de zero, a diferença de energia livre seria muito pequena (da ordem de 10^{-4}), ordem menor que a precisão que obtemos com este termostato (10^{-3}). O tamanho do ruído utilizado foi $L = 5 \times 10^5$.

A Figura 5.7 mostra uma análise de convergência do trabalho realizado entre os potenciais estipulados. Note que o resultado convergiu e ficou sempre acima do resultado analítico. Entretanto, neste caso, os resultados ainda concordam com o valor analítico dentro da barra de erro.

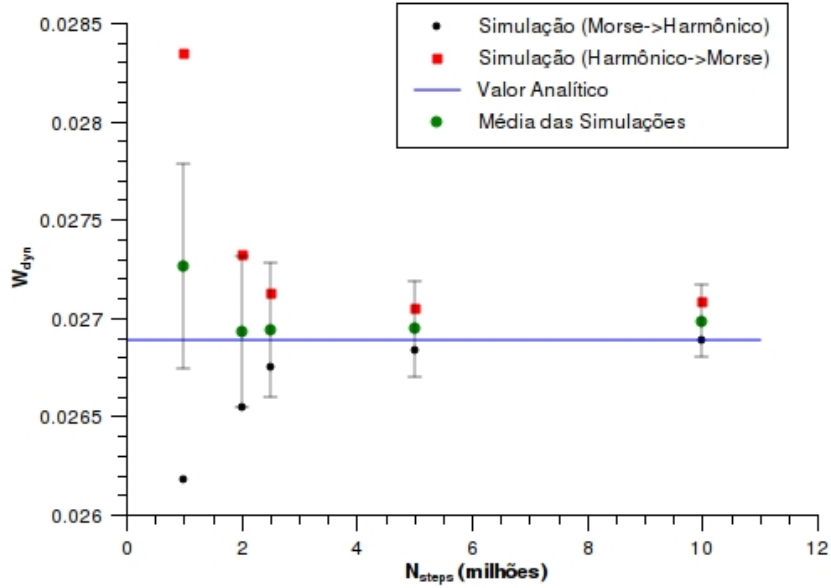


Figura 5.7: Análise de convergência do trabalho realizado para levar um sistema de um potencial harmônico de frequência $\omega = 3.162$ até um potencial de Morse de $D = 20$, $\alpha = 0.5$. Simulação feita em $T = 1$. Valor esperado para ΔF era 0.0269.

5.2.2 O Oscilador Quártico

O potencial de um oscilador quártico possui a forma $V(x) = \frac{x^4}{2}$. A equação de Schrödinger para este potencial possui solução numérica com precisão muito grande, e é um resultado bastante consolidado. O resultado de energia obtido para o estado fundamental é 0.5301 [21] (para $\hbar = m = 1$).

Para estudarmos este caso, fizemos várias simulações, usando tamanhos de ruído e até Δt diferentes. A tabela abaixo mostra alguns dos valores que obtivemos.

L	Δt	Energia	Erro
5×10^4	0.01	0.549	0.008
5×10^6	0.01	0.55	0.003
5×10^6	0.001	0.548	0.002

Observamos que, neste caso, os resultados ficaram fora da barra de erro, sendo que o desvio do valor numérico é de mais de 2%, sendo que este parece ser sistemático. Este foi um resultado que era inesperado a princípio.

Para analisarmos melhor este problema, estudamos o que este termostato deveria fazer: amostrar as distribuições espaciais e de momento do sistema ($|\psi(x)|^2$ e $|\phi(p)|^2$). Fizemos os gráficos destas distribuições tanto no caso do potencial quártico quanto para o harmônico.

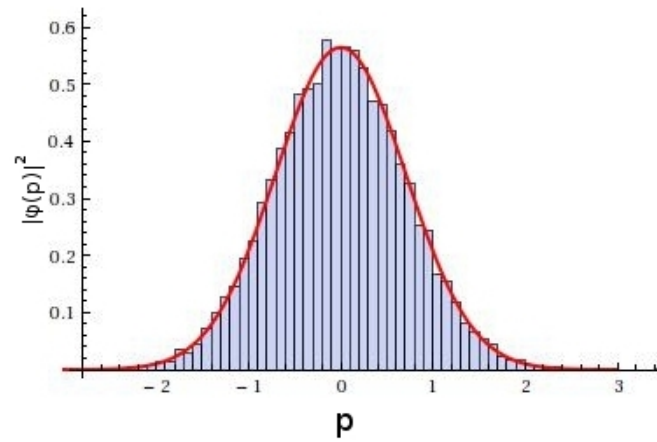
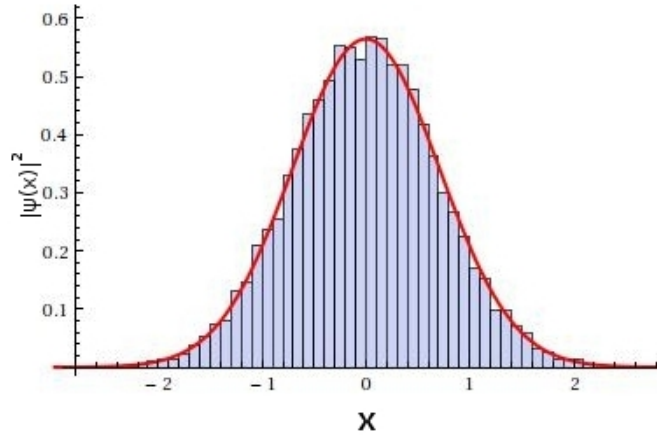


Figura 5.8: Distribuição espacial e de momento para o caso do oscilador harmônico. Curva em vermelho: $|\psi(x)|^2$ e $|\phi(p)|^2$ analíticas para o oscilador harmônico. Análise feita para $T = 0$, num total de 200 milhões de passos de DM após atingir o equilíbrio

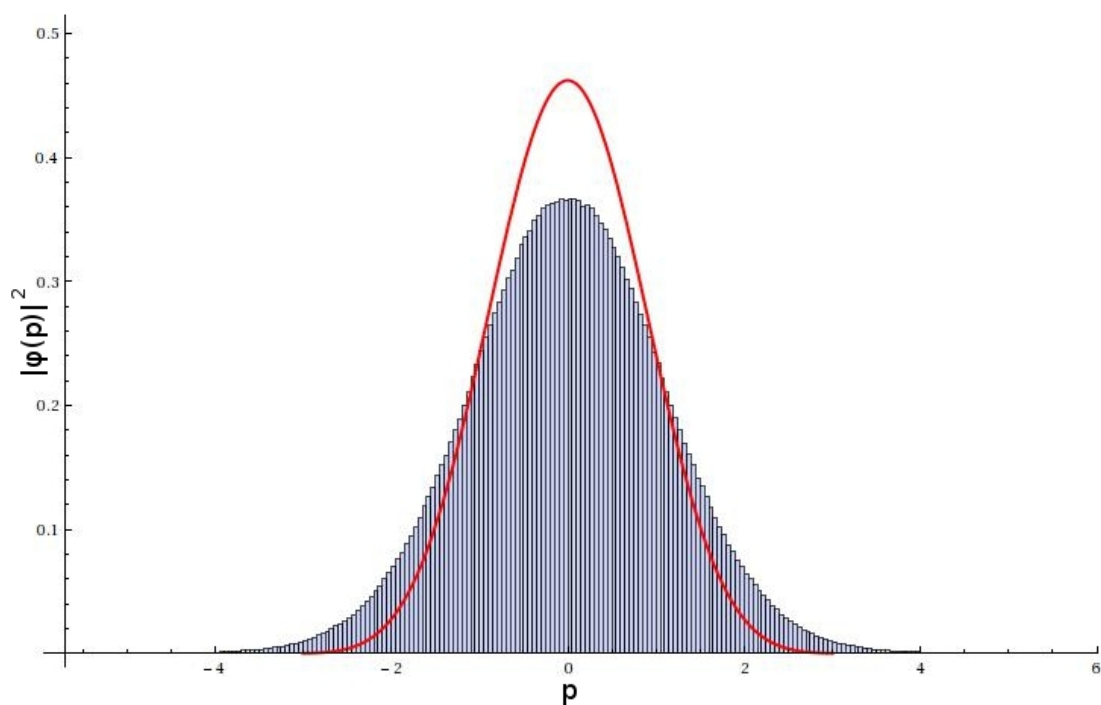
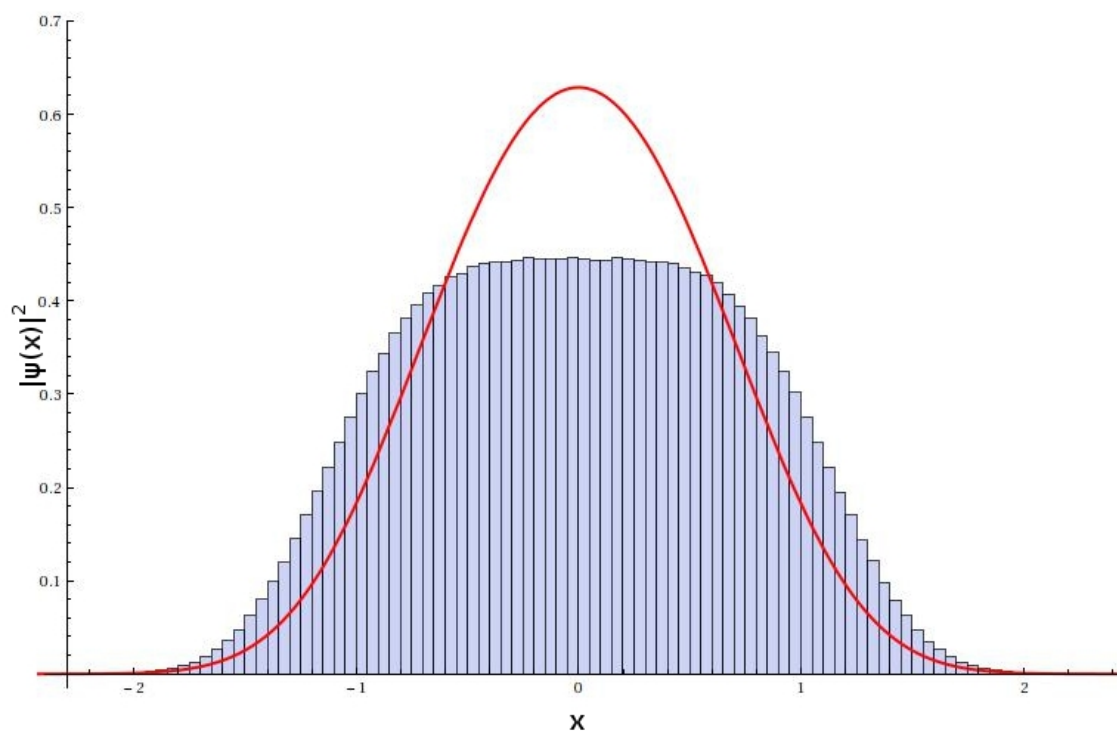


Figura 5.9: Distribuição espacial e de momento para o caso do oscilador quártico. Curva em vermelho: $|\psi(x)|^2$ e $|\phi(p)|^2$ numéricos para o oscilador quártico.

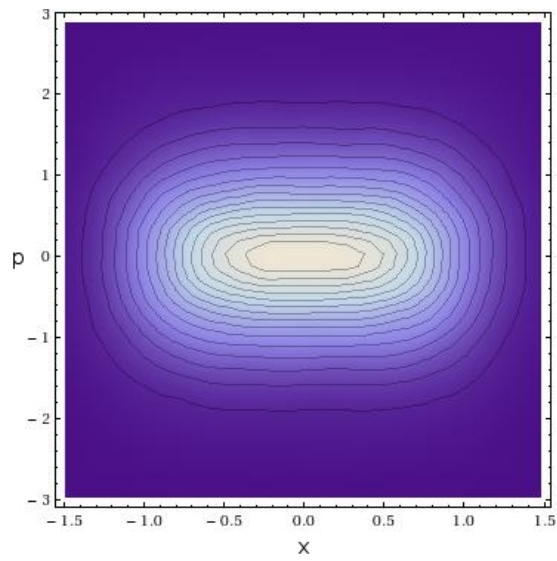
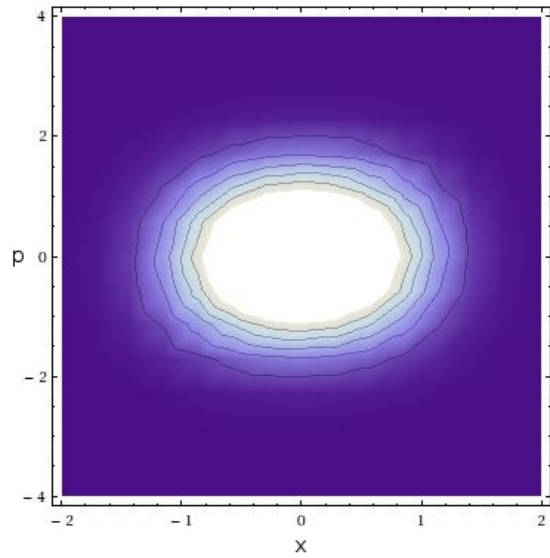


Figura 5.10: Mapa do espaço de fase. Cores mais claras representam densidade maior de probabilidade. Figura mais acima representa valores numéricos exatos. Figura mais abaixo representa dados obtidos em nossas simulações.

Observe aqui que as distribuições espaciais e de momento, apesar de serem muito bem respeitadas para o caso do oscilador harmônico, é amostrada incorretamente para o caso do oscilador quártico. Como obtivemos um resultado acima tanto no caso quártico, quanto no potencial de Morse, isso indica uma falha no método para potenciais anarmônicos. Um *comment* reportando este problema no método foi submetido ao jornal *Physical Review Letters* (vide Apêndice C) em agosto de 2011.

Capítulo 6

Conclusões

Nestes dois anos de trabalho, buscamos entender o funcionamento desta nova técnica de amostragem de ensemble canônico em regime quântico. Devido ao fato de a técnica ser muito recente, foram necessários vários testes para avaliar o quão eficiente esta era. O artigo que descreve o método [10], entretanto, não deixa muito claro os motivos pelos quais certos procedimentos foram escolhidos, ou como escolher os parâmetros, como é o caso da constante de arraste γ .

Não somente isso, o artigo afirma coisas que não foram testadas pelos autores. Nas palavras deste artigo: “*The method is valid at any temperature and for any interatomic potential as well as for ab initio schemes*”. De fato, mostramos que esta citação do artigo não é verdadeira.

O único caso onde obtivemos efetivamente resultados precisos foi o caso do oscilador harmônico. No caso do potencial de Morse e do oscilador quártico, as medidas mostram valores acima do valor analítico ou numérico. Este fato foi confirmado analisando as distribuições espaciais e de momento nos casos do oscilador harmônico e quártico.

O que explicaria o fato de funcionar para potenciais harmônicos, e falhar na presença de anarmonicidades? Qual seria a causa deste problema? Estas são questões ainda em aberto.

Apêndice A

Procedimento para Gerar o Ruído Utilizado no Termostato Quântico

Na seção 3.5 introduzimos um tipo de termostato capaz de amostrar o ensemble canônico, conseguindo levar em conta efeitos quânticos. Neste apêndice mostraremos a maneira com a qual geramos o ruído necessário para este termostato.

Primeiro vamos considerar a discretização do tempo, dada por $t_k = k\Delta t$. Queremos números aleatórios da forma

$$R(t_k) = \delta \sum_{j=-\infty}^{\infty} W_j X_{j+k}, \quad (\text{A.1})$$

onde $\delta = \sqrt{\langle R(t)^2 \rangle}$, X_{j+k} representa variáveis aleatórias gaussianas de média nula e correlação unitária ($\langle X_i X_j \rangle = \delta_{ij}$), e W_j representa o peso dado a cada variável aleatória, sendo esta a responsável por moldar a correlação desejada. Com isso, teremos que

$$\langle R(t_k) \rangle = 0 \quad (\text{A.2})$$

$$\langle R(t_k) R(t_{k+l}) \rangle = \delta^2 \sum_{j=-\infty}^{\infty} W_j W_{j-l} = \delta^2 P(|t_l|) \quad (\text{A.3})$$

Escrevendo a função para o peso em termos de uma transformada de Fourier inversa, ficaríamos com:

$$P(|t_l|) = \frac{1}{2\pi} \int e^{i\omega t_l} g(|\omega|) d\omega. \quad (\text{A.4})$$

Agora, aproximando a somatória para passos temporais muito pequenos:

$$\sum_{j=-\infty}^{\infty} W_j W_{j+k} = \frac{1}{\Delta t} \int_{-\infty}^{\infty} W(t) W(t + k\Delta t) dt \quad (\text{A.5})$$

Observe que temos uma convolução aqui. Usando a famosa propriedade de transformadas de Fourier para uma convolução, e o fato de termos a expressão de uma transformada inversa em (2.17), calculemos a transformada da expressão acima:

$$\frac{1}{\Delta t} w^2(\omega) = g(|\omega|), \quad (\text{A.6})$$

onde

$$W_j = \int w(|\omega|) e^{-i\omega t_j} d\omega. \quad (\text{A.7})$$

Finalmente, temos que:

$$W_j = (\Delta t)^{1/2} \int g^{1/2}(|\omega|) \frac{e^{i\omega t_j}}{2\pi} d\omega \quad (\text{A.8})$$

Temos que a função $g(|\omega|)$ é a transformada de Fourier da função de correlação das forças aleatórias. Voltando às equações (2.11), (2.12) e (2.13), temos que $g(|\omega|) = \theta(|\omega|, T)$.

Com este resultado, podemos começar a montar o procedimento computacional para o cálculo do ruído. Para adaptarmos as transformadas de Fourier acima para o uso de *Fast Fourier Transform* (FFT), vamos supor que nosso ruído possua um tipo de periodicidade longa de $2T$ passos, ou seja, $R(t_{i+2T}) = R(t_i)$. Se desejamos que tal suposição seja satisfeita, devemos fazer com que W_j e X_j possuam a mesma periodicidade. Escrevemos então

$$W_j = \frac{1}{\sqrt{2T}} \sum_{l=-T}^{T-1} w_l e^{i(2\pi l j / 2T)} \quad (\text{A.9})$$

e

$$X_j = \frac{1}{\sqrt{2T}} \sum_{l=-T}^{T-1} x_l e^{i(2\pi l j / 2T)}. \quad (\text{A.10})$$

Para a expressão da inversa w_l , temos que

$$w_l = \frac{1}{\sqrt{2T}} \sum_{j=-T}^{T-1} W_j e^{-i(\frac{2\pi l j}{2T})}, \quad (\text{A.11})$$

ou aproximando para uma integral para $T \rightarrow \infty$ e $\Delta t \rightarrow 0$,

$$w_l = \frac{1}{\sqrt{2T\Delta t}} \int_{j=-\infty}^{\infty} W(t) e^{-i(\frac{2\pi l t}{2T\Delta t})} dt. \quad (\text{A.12})$$

Da expressão (A.8), ficamos com

$$w_l = \frac{1}{\sqrt{2T\Delta t}} \theta^{1/2}(|\omega_l|), \quad (\text{A.13})$$

onde $\omega_l = \frac{2\pi l}{2T\Delta t}$.

Agora vamos para a inversa x_l :

$$x_l = \frac{1}{\sqrt{2T}} \sum_{j=-T}^{T-1} X_j e^{-i(\frac{2\pi lj}{2T})} \quad (\text{A.14})$$

Reescrevendo-a separando a exponencial complexa da transformada de Fourier

$$x_l = \frac{1}{\sqrt{2}}(M_l + iN_l), \quad (\text{A.15})$$

onde

$$M_l = \frac{1}{\sqrt{T}} \sum_{j=-T}^{T-1} X_j \cos \frac{2\pi lj}{2T} = M_{-l} \quad (\text{A.16})$$

e

$$N_l = -\frac{1}{\sqrt{T}} \sum_{j=-T}^{T-1} X_j \sin \frac{2\pi lj}{2T} = -N_{-l}. \quad (\text{A.17})$$

Com tudo isso podemos agora montar o ruído, que será dado por:

$$R(t_k) = \frac{\delta}{\sqrt{2T\Delta t}} \sum_{l=-T}^{T-1} \frac{1}{\sqrt{2}}(M_l + iN_l)\theta^{1/2}(|\omega_l|)e^{i\omega_l t_k}, \quad (\text{A.18})$$

Das propriedades de X_j , vemos que M_l e N_l são variáveis Gaussianas de média nula e correlação unitária. Portanto podemos gerá-los, por exemplo, por transformações Box-Muller de variáveis aleatórias de distribuição uniforme [3].

Apêndice B

Data Bunching

Ao fazermos uma análise do tempo necessário para descorrelacionarmos medidas, como mostramos na seção 4.1, utilizamos um procedimento que é conhecido como *Data Bunching* [9].

Ao fazermos uma análise de erro para uma simulação cujos dados possuam uma correlação temporal, obviamente não podemos tratar os dados obtidos como independentes. Neste caso, não podemos aplicar a análise de erro usual (cálculos de desvio-padrão direto, por exemplo).

A ideia deste procedimento é analisar uma simulação bem longa, onde coletamos vários dados. Valores calculados em tempos distantes um do outro vão se tornando cada vez mais descorrelacionados. O que se faz é juntar os valores em grupos (*bunches*), de dois em dois. Calculamos a média dentro destes grupos e obtemos uma nova sequência, com metade do tamanho. Repetimos o processo com esta nova sequência, que equivaleria a pegarmos a sequência inicial e juntarmos valores em grupos com quatro dados. A Figura B.1 mostra a ideia por trás deste procedimento.

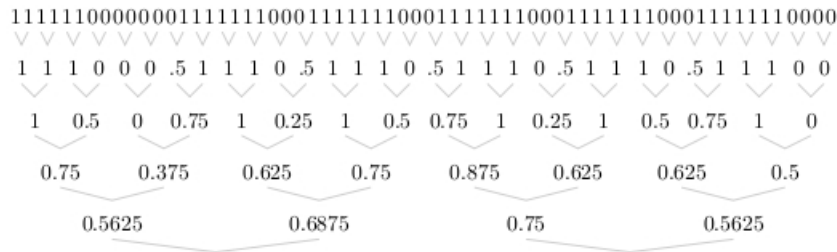


Figura B.1: Exemplo de como o procedimento é executado. Figura extraída de [9].

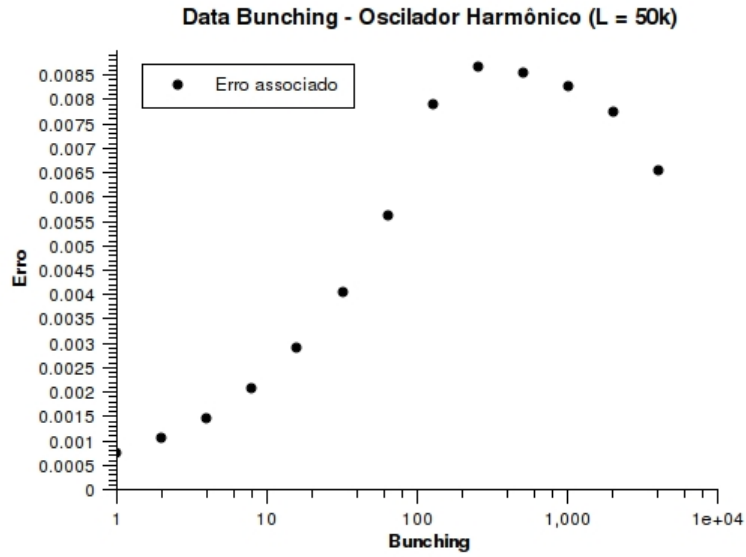


Figura B.2: Data Bunching aplicado no estudo do oscilador harmônico em temperatura nula. Cada valor de energia foi obtido após 10^5 passos. Note a região do plateau, que indica o momento em que os dados se tornaram decorrelacionados. Isto nos dará o tempo para decorrelacionar as medidas.

Conforme os dados vão se tornando decorrelacionados, o erro aparente aumenta até convergir num dado valor. Nesta região onde o erro estabiliza indica que os dados já estão decorrelacionados. Em termos de um gráfico do erro em função do tamanho dos grupos, a região de *plateau* indica o erro associado da simulação.

Como um exemplo de gráfico, observe novamente o gráfico obtido em uma de nossas simulações:

Apêndice C

Publicação Submetida

Neste apêndice apresentamos o que foi submetido até agora do nosso trabalho ao periódico *Physical Review Letters*.

Comment on "Quantum Thermal Bath for Molecular Dynamics Simulation"

Alexandre H. Barrozo and Maurice de Koning
*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas,
 UNICAMP, 13083-859, Campinas, São Paulo, Brazil*

The recent Letter by Dammak *et al.* [1] proposes a Langevin-type quantum thermal bath (QTB) for sampling quantum fluctuations in classical molecular dynamics (MD) simulations. Although only in the case of the harmonic oscillator a comparison was made with exact data, the authors claim that the thermostat "is valid at any temperature and for any interatomic potential as well as for ab initio schemes". In this Comment we challenge this assertion by showing that the method fails for anharmonic models. Furthermore, the QTB is inconsistent with the second fluctuation-dissipation theorem [2].

The QTB is a stochastic thermostat based on the Langevin equation [2]

$$m\dot{v} = -\frac{\partial V}{\partial x} - \zeta_0 v + \eta(t), \quad (1)$$

where x is the position, v is the velocity, $V(x)$ is an interaction potential, ζ_0 is the friction coefficient and $\eta(t)$ is a random noise. Usually, $\eta(t)$ is a Gaussian white noise satisfying $\langle \eta(0)\eta(t) \rangle = k_B T \zeta_0 \delta(t)$ by virtue of the second fluctuation-dissipation theorem [2] in the classical limit. To incorporate quantum fluctuations, Dammak *et al.* modify only the random noise, imposing its autocorrelation function to satisfy

$$\langle \eta(0)\eta(t) \rangle = \frac{\zeta_0}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\hbar\omega}{2} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (2)$$

Unfortunately, the resulting colored-noise Langevin equation produces incorrect results for anharmonic potentials. To illustrate this we apply the method to a quartic oscillator (with potential energy $V(x) = \frac{1}{2}x^4$ and a ground-state energy of 0.53018104 [4]), for $T = 0$. We use $m = \hbar = 1$, an integration time-step $\Delta t = 0.01$ and a frictional constant $\zeta_0 = 0.001$. The random noise sequences obeying Eq. (2) were generated in bunches of 1×10^7 MD steps using the method of [3]. Equilibrium averages were obtained along a series of 2×10^9 integration steps for 100 independent oscillators.

While correct for the harmonic oscillator, the QTB results systematically overestimate the ground-state energy of the quartic oscillator by $\sim 2\%$, giving 0.541 ± 0.002 . Similar overestimates were also observed for other anharmonic potentials, with the magnitude of the deviation growing with increasing degree of anharmonicity.

The origin of the discrepancies lies in the incorrect sampling of the ground-state probability-density functions. This is clearly illustrated in Fig. 1, which shows

a comparison between the quantum-mechanical ground-state probability densities of the quartic oscillator in the

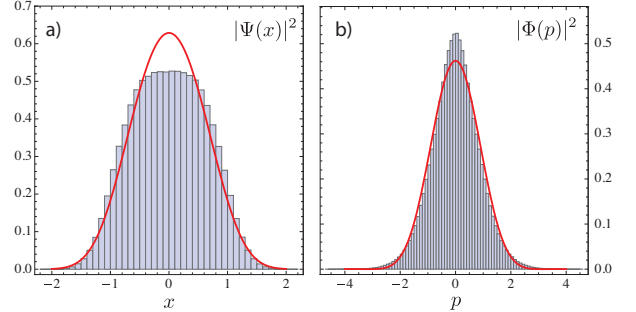


Figure 1. (Color online) Comparison between the position (panel a) and momentum (panel b) representations of the ground-state probability densities of the quartic oscillator (lines) and the distributions generated by QTB (histograms).

position and momentum representations, respectively, and the distributions generated by the QTB method.

Finally, it is relevant to note that the QTB equations are inconsistent with the second fluctuation-dissipation theorem [2], by which the presence of a colored noise must be accompanied by a corresponding time-dependent retarded frictional kernel $\zeta(t)$ [2]. In the classical limit, for instance, the friction kernel is related to the colored-noise correlation function by $\langle \eta(0)\eta(t) \rangle = k_B T \zeta(t)$. Thus, in case of any colored noise, the Langevin equation based on a constant friction coefficient ζ_0 must be replaced by a generalized Langevin equation [2]

$$m\dot{v} = -\frac{\partial V}{\partial x} - \int_{-\infty}^t \zeta(t-t')v(t')dt' + \eta(t) \quad (3)$$

with a time-dependent friction kernel $\zeta(t)$.

The authors acknowledge support from the Brazilian agencies CNPq, Fapesp and Capes.

-
- [1] H. Dammak, Y. Chalopin, M. Laroche, M. Hayoun, and J.-J. Greffet, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 190601 (2009).
 - [2] R. Kubo, M. Toda, and N. Hatshitsume, *Statistical Physics II: Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Springer-Verlag, 1978).
 - [3] A. A. Maradudin, T. Michel, A. R. McGurn, and E. R. Méndez, *Annals of Physics* **203**, 255 (1990).
 - [4] K. Banerjee, S. P. Bhatnagar, V. Choudhry, and S. S. Kanwal, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **360**, 575 (1978).

Bibliografia

- [1] N. J. Giordano e H. Nakanishi, *Computational Physics*, (2a. Edição, Pearson Prentice Hall, New Jersey, 2006).
- [2] J. M. Thijssen, *Computational Physics*, (Cambridge University Press, 1999).
- [3] M. E. Tuckerman, *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation* (Oxford University Press, New York, 2010).
- [4] M. P. Allen, D. J. Tildesley *Computer Simulation of Liquids*, (Oxford University Press, New York, 1987)
- [5] D. Frenkel e B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, (2nd Edition, Academic Press, San Diego, 1996).
- [6] M. Matsumoto et al., *Molecular dynamics simulation of the ice nucleation and growth process leading to water freezing*, Nature 416, (2002)
- [7] R. Z. Khaliullin, H. Eshet, T. D. Kühne, J. Behler, M. Parrinello, Nucleation mechanism for the direct graphite-to-diamond phase transition, Nature Materials, (publicado online em 24/07/2011)
- [8] D. Ceperley, *Solid helium: Supersolid: crystal or plastic?*, Nature Physics 2, 659-660 (2006)
- [9] W. Krauth, *Statistical Mechanics: Algorithms and Computations* (Oxford University Press, New York, 2006).
- [10] H. Dammak, Y. Chalopin, M. Laroche, M. Hayoun e J.J. Greffet, Phys. Rev. Lett. **103**, 190601 (2009).
- [11] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics*, Capítulo 14 (2nd Edition, Elsevier, 1996).
- [12] R. Kubo, M. Toda e N. Hashitsume *Statistical Physics II - Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Capítulo 2 (Springer-Verlag, Germany, 1978).
- [13] T. Schneider e E. Stoll, Phys. Rev. B **17**, 1302 (1978).

- [14] G. Bussi e M. Parrinello, Phys. Rev. E **75**, 056707 (2007).
- [15] <http://lammmps.sandia.gov>
- [16] H. B. Callen, T. A. Welton, Phys. Rev **83**, 34 (1951).
- [17] A. A. Maradudin, T. Michel, A.R. McGurn e E.R. Mendez, Ann. Phys. (Leipzig) **203**, 255 (1990).
- [18] M. Watanabe e W. P. Reinhardt, Phys. Rev. Lett. **65**, 3301 (1990).
- [19] M. de Koning, W. Cai, A. Antonelli e S. Yip, Comp. In Science and Eng. (May/June 2000).
- [20] P. M. Morse, Phys, Rev, **34**, 57 (1929).
- [21] M. Trott, *The Mathematica GuideBook for Symbolics*, Seção 2.10 (Springer, New York, 2006).