

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”

SIMULAÇÕES ATOMÍSTICAS DE EVENTOS RAROS  
ATRAVÉS DO MÉTODO SUPER-SIMÉTRICO

Dissertação de Mestrado apresentada por:

EDGAR JOSUÉ LANDINEZ BORDA

Orientador

Dr. MAURICE DE KONING

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno Edgar Josué Landinez Borda e aprovada pela Comissão Julgadora.

22 de Novembro de 2010,

Maurice de Koning

Prof. Dr. Maurice de Koning  
DFMC / IFGW / UNICAMP  
Matr. 288048

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

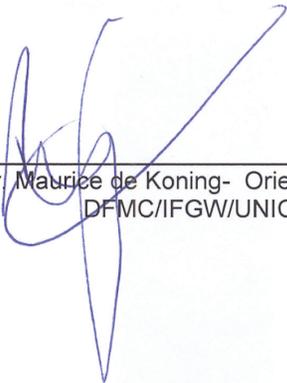
L234s	Landinez Borda, Edgar Josué Simulações atomísticas de eventos raros através do método super-simétrico / Edgar Josué Landinez Borda. – Campinas, SP : [s.n.], 2010.
	Orientador: Maurice de Koning. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".
1	1. Eventos raros. 2. Simulações atomísticas.
2	3. Método super-simétrico. 4. Dinâmica molecular.
3	I. Koning, Maurice de. II. Universidade Estadual de
4	Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.
	5 (vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Atomistic simulations of rare events via the super-symmetric method
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Rare events
  2. Atomistic simulations
  3. Super-symmetric method
  4. Molecular dynamics
- **Área de Concentração:** Física Estatística e Termodinâmica
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca Examinadora:**  
Prof. Marurice de Koning  
Prof. Alex Antonelli  
Prof. Caetano Rodrigues Miranda
- **Data da Defesa:** 03-11-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



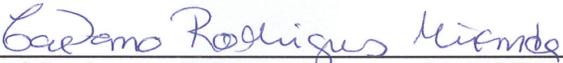
MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **EDGAR JOSUE LANDINEZ BORDA - RA 087200** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 03 / 11 / 2010.

**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

# Dedicatoria

Este trabajo, esta dedicado con gran amor a mi familia.

# Agradecimentos

Primeiro de tudo, agradei ao Senhor Criador de Todas as Coisas, por me dar a oportunidade de fazer este trabalho. Eu sou muito grato ao Professor Maurice de Koning, pela orientação, paciência e confiança oferecida para a realização deste trabalho.

Para meus amigos que estavam comigo aqui e à distância, obrigado pela companhia e amizade sincera.

Agradeço à coordenação de pós-graduação IFGW pelos benefícios oferecidos, para realizar este trabalho.

À minha família pelo carinho e amor que sempre me acompanharam durante estes dois anos de trabalho.

Finalmente, a CAPES pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

# Resumo

Nesta dissertação abordamos o problema da escala temporal nas simulações atomísticas, focando no problema de eventos raros. A solução deste problema só é possível com o desenvolvimento de técnicas especiais. Especificamente, estudamos o método super-simétrico para encontrar caminhos de reação. Este método não apresenta as limitações comuns de outros métodos para eventos raros. Aplicamos o método a três problemas padrão e encontramos que o método permite estudar as transições raras sem precisar de um conhecimento detalhado do sistema. Além disso permite observar qualitativamente os mecanismos de transição.

# Abstract

This thesis deals with the problem of time scale in atomistic simulations, focusing on the problem of rare events. The solution to this problem is only possible with the development of special techniques. Specifically, we studied the super-symmetric method to find reaction pathways. This method does not have the usual limitations of other methods for rare events. We apply the method to three standard problems and find that the method allows to study the rare transitions without a detailed knowledge of the system. In addition, it allows us to observe qualitatively the transition mechanisms.

---

## Sumário

---

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>10</b>
1.1	Simulação Atomística . . . . .	10
1.1.1	Características e Limitações . . . . .	11
1.2	Limitações e Estratégias . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Eventos Raros</b>	<b>19</b>
2.0.1	Manifestação de um Evento Raro . . . . .	22
2.0.2	Taxas de transição . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Super-simetria e caminhos de reação</b>	<b>30</b>
3.1	Equação de Kramers super-simétrica . . . . .	31
3.1.1	Subespaços da extensão super-simétrica . . . . .	33
3.2	Implementação da Dinâmica de Langevin super-simétrica . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Aplicações</b>	<b>40</b>
4.1	Potencial Biestável . . . . .	41

4.2	Entropic Switch . . . . .	46
4.3	Modelo de Ising Clássico . . . . .	50
4.3.1	Rede de Spins bidimensional . . . . .	54
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>57</b>
<b>A</b>	<b>Taxa de Reação</b>	<b>59</b>

### 1.1 Simulação Atomística

As propriedades macroscópicas da matéria condensada são determinadas pelos processos atômicos fundamentais que ocorrem na escala microscópica. Desta forma, a compreensão e a caracterização destes processos são objetivos centrais na física da matéria condensada, na ciência dos materiais e na química. Alguns exemplos destas áreas de pesquisa incluem a dinâmica de transições de fase de primeira ordem, a deformação plástica dos sólidos e as reações químicas. No caso da deformação plástica de sólidos, por exemplo, os processos atômicos envolvidos no movimento de defeitos determinam se um sólido é maleável ou quebradiço

Em muitas situações, o estudo direto destes processos atômicos através de experimentos realizados em laboratório apresenta sérios desafios. Um exemplo típico é o estudo da matéria condensada sob condições extremas de temperatura e pressão, como

ocorrem no interior de planetas. Tais condições são muito difíceis e muitas vezes até impossíveis de serem criadas em laboratório. Nestas e outras situações, os métodos de simulação computacional, como a dinâmica molecular (MD), e o Monte Carlo (MC) tem representado poderosas ferramentas de investigação. Em certos aspectos eles até são muito similares aos experimentos reais, permitindo a observação da evolução de um sistema ao longo de experimentos computacionais controlados. Juntamente com o desenvolvimento de algoritmos e *hardware* computacionais, o desenvolvimento da Teoria do Funcional Densidade [1] e de uma variedade de técnicas da Física Estatística (Teoria de Renormalização de Campos)[2], esta perspectiva computacional se tornou uma ferramenta padrão na Física da Matéria Condensada e outras áreas científicas.

### 1.1.1 Características e Limitações

As simulações atomísticas trabalham com problemas de grande complexidade, que tem um número da ordem de  $10^2$  e  $10^{10}$  partículas.

Cada uma destas partículas possui graus de liberdade como posição e momentum. As partículas interagem com as outras através de uma interação descrita por uma função de energia potencial  $V(x_1, x_2, x_3 \cdots x_N)$ , com  $x_i$  a posição da partícula  $i$ . Esta função potencial pode ser interpretada como uma superfície no espaço de  $3N$  dimensões ( $N$  o número de partículas) que é conhecida como paisagem de energia potencial. As características desta paisagem (mínimos, barreiras) determinam o comportamento. Com esta superfície podemos determinar as características relevantes da dinâmica do sistema em questão.

A Figura (1.1), mostra uma representação esquemática da paisagem de energia potencial de uma molécula de DNA. A Figura descreve a energia potencial da molécula em função de uma coordenada configuracional  $X$ , (no eixo épsilon a energia potencial

no eixo  $X$ , uma coordenada no espaço de configuração). Os mínimos de energia (linhas em verde) correspondem a estados metaestáveis. Maior mínimo da energia é onde a molécula tem não tem um padrão de configuração fixo (é desordenada ou aleatória), e o menor mínimo de energia, é onde a molécula é ordenada em um padrão helicoidal [3]. Além disso, temos um ponto de sela (ponto com as setas) que controla o mecanismo de transição pelo qual a molécula passa indo de um estado para o outro.

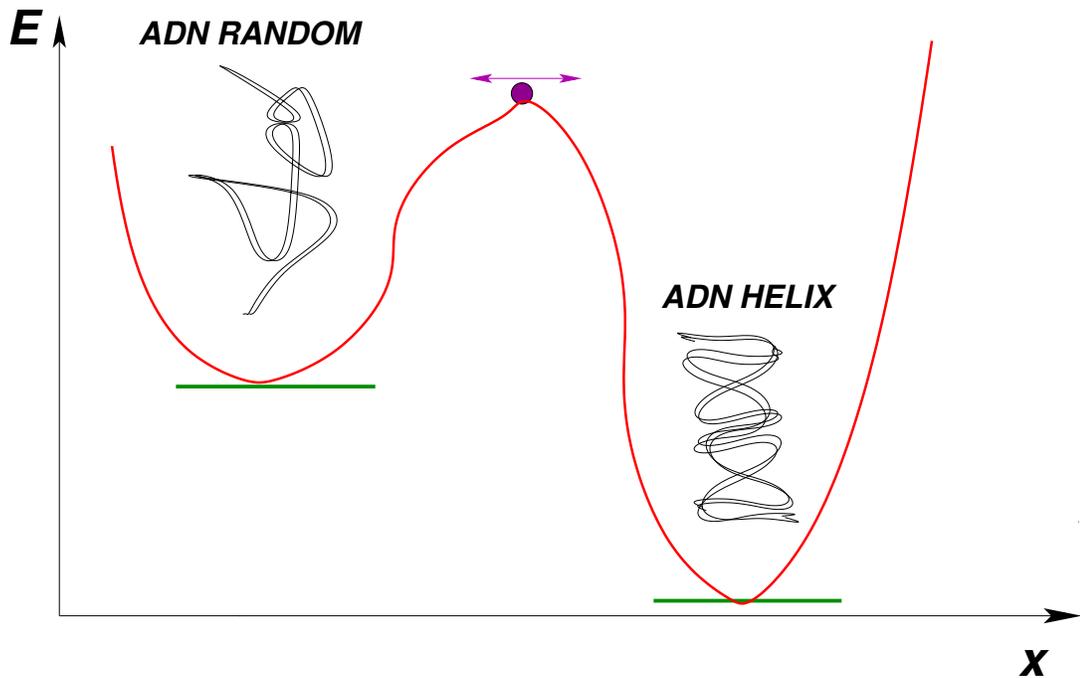


Figura 1.1: Representação esquemática de uma paisagem de energia potencial para uma molécula de DNA, com dois mínimos (estados estáveis) e um ponto de sela (mecanismo de transição)

Embora exista uma grande variedade de diferentes ferramentas computacionais para simular um sistema no nível atômico, todas são baseadas na amostragem da paisagem de energia potencial do sistema em questão.

No caso da MD, a amostragem ocorre por meio da integração numérica direta das equações de Newton:

$$\vec{F}_i = -\nabla_i V(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3 \cdots \vec{x}_N) = m_i \vec{a}_i \quad (1.1)$$

Onde  $\vec{F}_i$  é a força total na partícula  $i$ , ( $i=1 \cdots N$ ,  $N$  o número de partículas),  $\nabla_i$  o gradiente sob as coordenadas da partícula  $i$ ,  $m_i$  é a sua massa e  $\vec{a}_i$  é a sua aceleração. Juntamente com a escolha de um potencial interatômico adequado e condições iniciais e de contorno (especificando volume, pressão, temperatura). A integração gera uma seqüência de estados no espaço de fase em função do tempo.

Outra classe de ferramentas para a amostragem da paisagem de energia potencial é o método MC. Esta abordagem é intrinsecamente estocástica, fazendo uma amostragem direta da densidade de probabilidade dos ensembles relevantes. Um ensemble muito utilizado é o canônico [4], onde o número de partículas, o volume e a temperatura permanecem fixos.

O algoritmo de Metropolis [5] é um dos mais usados na literatura para gerar configurações de acordo com o ensemble canônico através de um processo Markoviano [6]. O algoritmo consiste nos seguintes passos:

- Calcular a energia potencial total da configuração atual,  $V$
- Selecionar aleatoriamente uma partícula  $i$
- Deslocar aleatoriamente a partícula,  $r'_i = r_i + \delta_i$
- Calcular a energia potencial total da configuração modificada,  $V'$
- Aceitar esta nova configuração com a probabilidade  $p = \min(1, \exp(-\beta[V' - V]))$

onde  $\beta = 1/k_B T$ , com  $T$  a temperatura absoluta e  $k_B$  a constante de Boltzmann.

## 1.2 Limitações e Estratégias

Apesar das grandes virtudes da simulação atomística, como a possibilidade de estudar sistemas sob condições que não podem ser realizados em laboratório, ela está sujeita a duas limitações fundamentais. Estas limitações são consequências da escala natural na qual ocorrem os processos de interesse. A seguir discutiremos em mais detalhe essas duas restrições e algumas estratégias para aliviá-las.

Nas simulações na escala atômica, a escala espacial característica é de  $\text{\AA}$ ngstroms ( $10^{-10}$  m), que é a ordem de grandeza da distância interatômica na matéria condensada. Pela limitação dos recursos de hardware disponíveis, o número de átomos que pode ser considerado numa simulação é limitado. Restringindo o volume do sistema que pode ser simulado. A maior simulação de DM até hoje conta com um número de bilhões de átomos ( $10^{12}$ ), no cluster de Oak Ridge National Laboratory[7]. Mas mesmo assim, apesar deste número ser grande, estamos ainda muito longe da escala do número de Avogadro ( $10^{23}$ ). Existem processos, como a fratura de um sólido, por exemplo, onde escalas espaciais superiores estão envolvidas[8]. Nestes casos, uma simulação direta do fenômeno não é possível.

A outra limitação envolve a escala temporal. O fato das técnicas de simulação atomística modelar os movimentos atômicos, a escala temporal natural da simulação é dos movimentos atômicos típicos, que, em matéria condensada, é da ordem  $10^{-12}$  s. Com isso, o tempo real total que pode ser simulado está sujeito a limitações. Na referência [7] foi possível atingir uma escala temporal da ordem de  $\sim \mu\text{s}$ . No entanto, muitos processos de interesse acontecem numa escala temporal muito maior. Exemplos de tais fenômenos são, entre muitos outros, as reações químicas[9], a formação de um

núcleo crítico em transições de fase de primeira ordem [10], a evolução de sistemas no estado vítreo [11] e o movimento de defeitos em sólidos cristalinos [12]. Nestes casos, a escala temporal típica dos processos pode atingir até segundos, inviabilizando totalmente o estado direto através das ferramentas de simulação atômica.

As estratégias adotadas para atacar estas limitações têm sido diferentes para os dois tipos de limitação. Para a limitação espacial, a solução é principalmente a paralelização dos algoritmos, juntamente com o desenvolvimento de supercomputadores. A escala espacial pode ser aumentada através do método de decomposição espacial de domínios, em que o volume do material a ser estudado é dividido em volumes (ou domínios) menores. Cada volume é atribuído a um processador, que se comunica com aqueles que estão tratando os volumes próximos, conforme mostra esquematicamente a Figura 1.2.

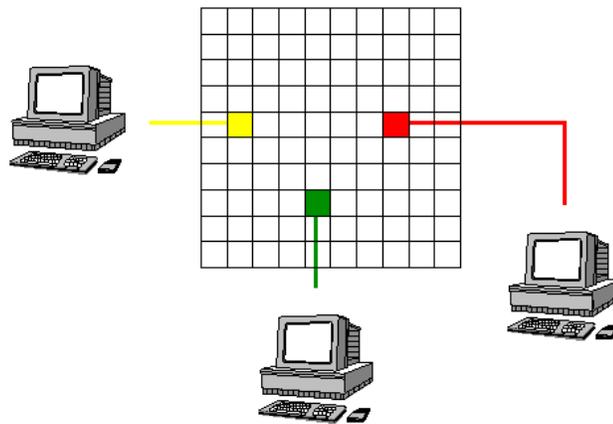


Figura 1.2: Decomposição espacial para paralelização dos algoritmos, o maior volume é dividido em pequenos volumes e as dinâmicas de cada volume pequeno é atribuído para um processador simultaneamente .

O Cray XT5 Jaguar foi anunciado como o supercomputador mais rápido da atualidade, com uma taxa de processamento sustentado de 1,759 PETAFLUPS[13] (PETA=  $10^{15}$ , FLOPS=Floating point Operations Per Second) no Oak Ridge National

Laboratory, nos permite fazer simulações de dinâmica molecular, como mencionado anteriormente[7], na ordem de 1000 bilhões de partículas.

Infelizmente, a computação em paralelo não tem o mesmo efeito na solução do problema da escala temporal. Se quiséssemos fazer a paralelização na escala temporal tomaria o intervalo de tempo total de evolução de meu sistema e dividido este em pequenos intervalos, a evolução de cada intervalo temporal é atribuído simultaneamente a um micro-computador, como mostra a Figura 1.3. Mas a evolução temporal de um sistema não pode ser decomposta em intervalos de tempo menores independentes. Pelo fato da evolução temporal envolver um problema de condições iniciais, é preciso conhecer o estado anterior do sistema antes de podermos determinar o próximo.

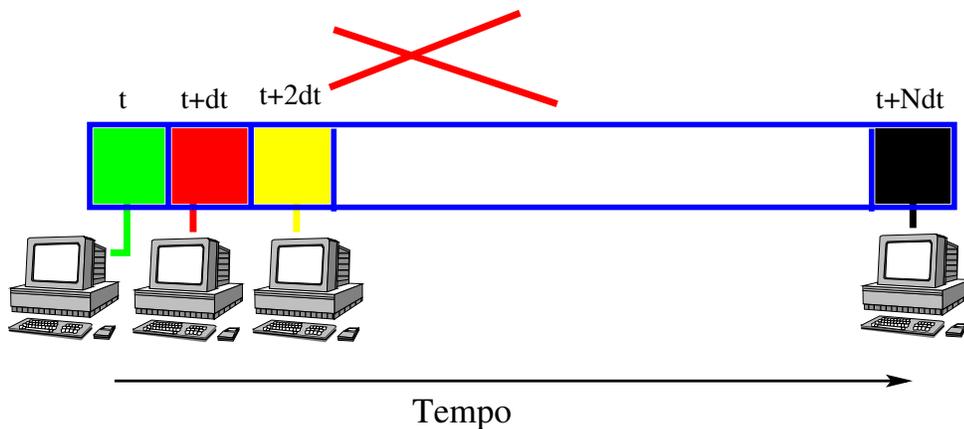


Figura 1.3: Decomposição na escala temporal não é possível de fazer, já que cada pequeno intervalo da decomposição não é independente na evolução temporal.

Desta maneira, a única estratégia eficaz no tratamento da escala temporal em simulações atômicas é o desenvolvimento de técnicas e algoritmos mais especializados.

Uma estratégia para superar as dificuldades associadas com a vasta gama de escalas de comprimento e tempo consistem em granulação grossa (*coarse graining*). Esta

abordagem visa eliminar variáveis irrelevantes e manter apenas os graus de liberdade que são essenciais para os fenômenos de interesse. Por exemplo, a complexidade dos modelos para soluções poliméricas é muitas vezes reduzida usando modelos mola-partícula, onde grupos inteiros de átomos são substituídos por partículas [11]. Também é possível simplificar os modelos pela integração sistemática de parte microscópicas dos graus de liberdade tal que a energia potencial total pode ser escrita em termos de interações efetivas [14], [15]. Esses modelos simplificados podem ser simulados de forma muito eficiente e acessíveis a tempo de aumentar as escalas por ordens de magnitude. Desenvolvimento de tais modelos, entretanto, requer considerável conhecimento sobre a natureza do problema (por exemplo, quais graus de liberdade podem ser eliminados e quais são essenciais) e tal conhecimento é muitas vezes indisponível. Por exemplo, não está claro como seria construir a formulação de granulação grossa para um líquido super-resfriado que se aproxima da transição vítrea.

Para as situações nas quais não temos este tipo de formulação precisamos de algoritmos específicos. Duas técnicas são o *Nudged Elastic Band* (NEB) [16], *Transition Path Sampling* (TPS) [17]. Estas técnicas são baseadas em cadeias de estados (uma seqüência de estados na paisagem de energia do sistema) que conectam um estado inicial ao final na paisagem de energia potencial. Estas técnicas visam encontrar o ponto ou pontos de sela entre estes dois estados. Embora eficazes o sucesso do método depende da escolha do caminho inicial. Os anteriores métodos tornam-se uma restrição sobre as possíveis soluções do problema e exclui possíveis mecanismos físicos envolvidos no sistema. Uma escolha inadequada deste caminho inicial pode excluir certos mecanismos de transição entre os dados estados inicial e final. Assim, os métodos se tornam dependentes de certa "intuição" na escolha do caminho inicial, o que é um elemento indesejável.

Nesta dissertação focamos num método alternativo, que não necessita de um caminho inicial. Além disso nem precisa da identificação do estado final. Assim, esta abordagem chamado de método super-simétrico, em princípio elimina o elemento "intuição", permitindo encontrar o caminho de transição sem qualquer conhecimento prévio do problema. Para testar o método, aplicamos o método, só com a escolha do estado inicial ou de saída sem nenhuma restrição sobre o estado final, aplicamos o método em três problemas padrão, um potencial bi-estável, um potencial com "entropic switch" e um modelo de Ising em uma e duas dimensões.

O conteúdo deste trabalho está organizado da seguinte forma: no capítulo 2 é feita uma introdução ao problema do evento raro, capítulo 3, descrevemos a equação de Kramers super-simétrica para correntes de probabilidade, que é a base teórica do método super-simétrico, junto com descrição de uma implementação da dinâmica de Langevin super-simétrica, no capítulo 5, mostra a aplicação do método super-simétrico em três problemas-padrão em comparação com outros métodos, finalmente, descrevemos as conclusões.

## CAPÍTULO 2

---

### Eventos Raros

---

Muitos problemas em física, ciência de materiais, química e biologia podem ser formulados como um sistema que explora uma paisagem de energia potencial complexo em um espaço multidimensional. Exemplos bem conhecidos incluem transições de fase em matéria condensada, reações químicas, nucleação, mudanças conformacionais em biopolímeros. Paisagens de energia tipicamente apresentam características como hierarquia de estruturas e escalas temporais, dando origem à natureza multi-escala da dinâmica.

Estamos interessados em um sistema dinâmico com escalas temporais bem definidas, ou seja, processos que levam um tempo muito longo na dinâmica que caracteriza os estados do sistema com estabilidade local, comparados com o tempo da dinâmica de transição entre esses diferentes estados estáveis. A transição de um estado estável para o outro acontece de uma forma rápida. Nesta dinâmica de passagem é na que

estamos realmente interessados. Logo observar esta dinâmica de passagem leva um tempo muito longo já que fica a maior parte do tempo nos estados estáveis[18].

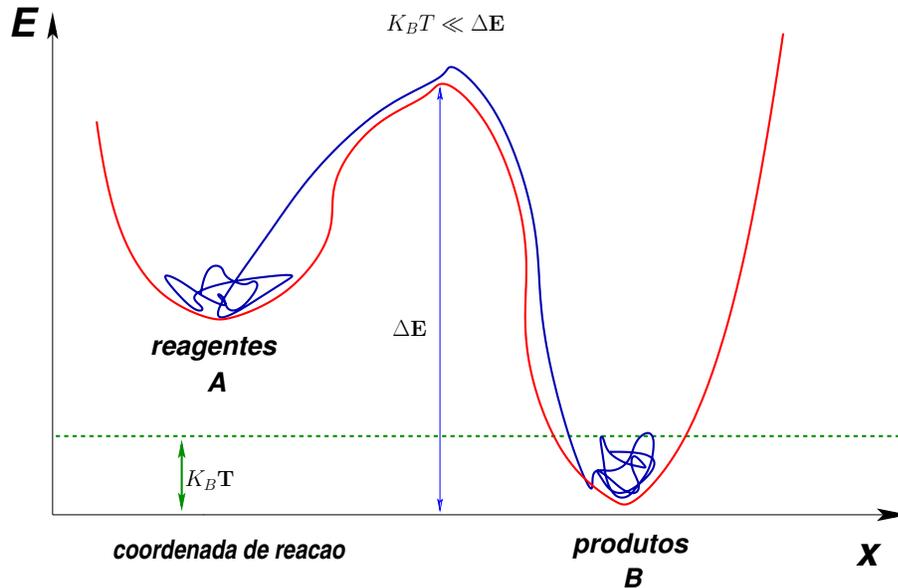


Figura 2.1: Representação de uma trajetória numa paisagem de energia potencial, começa em A e termina em B. O sistema gasta mais tempo nas flutuações nos mínimos que no passagem de transição

Considere agora a situação mostrada na Figura 2.1. As regiões A e B são dois subconjuntos do espaço de configuração tal que, se uma trajetória dinâmica é iniciada em A, o sistema permanece no estado durante um tempo longo  $t_{stable}$ , até que encontra uma maneira de escapar para B. No entanto, a duração desta transição de A para o outro estado B acontece em um tempo  $t_{transition}$ , este tempo é muito menor comparado com o tempo nos estados estáveis é dizer  $t_{transition} \ll t_{stable}$ .

Esta separação de escalas de tempo é o efeito da disparidade entre as barreiras de energia ou gargalo entrópico e a energia térmica  $E_T = k_B T$  que divide o sistema em estados com tempos de vida  $t_{stable}$ . Os estados podem ser considerados como dois

vales separados por uma cordilheira com passagens de alta e estreita. Um caminhante cego é lento em um vale vagará consideravelmente antes de encontrar uma maneira de escapar. Quando isso acontecer, ele vai relaxar comparativamente rápido na outra bacia.

O objeto da investigação dos eventos raros [19] é a própria transição, ou seja, estamos interessados em:

Chamamos de caminho de reação o conjunto de estados de transição, quais são as passagens de separação entre estados estáveis, dentro disso também estamos interessados em saber que é a mudança relevante que o sistema deve ser submetido a mudar de estado, o mecanismo de transição.

Chamamos de tempos ou taxas de reação notada por: O tempo que leva para fazer uma transição entre os estados estáveis.

Nas simulações a aplicação direta de Dinâmica Molecular (MD), em princípio, podem nos fornecer todas as informações da cinética que estamos procurando. No entanto, o tempo de vida  $t_{stable}$  depende exponencialmente da altura das barreiras, e pode tornar-se muito grande. Uma característica comum é o fato de que o tempo de expectativa de transição podem facilmente exceder as capacidades do computador atual por várias ordens de magnitude. Neste caso, a transição torna-se um evento raro e métodos especiais devem ser empregados.

## 2.0.1 Manifestação de um Evento Raro

Agora com o exemplo a seguir apresentamos o cenário em que a dinâmica de um sistema físico torna-se um evento raro, na Figura 2.2 mostra a solução da equação diferencial estocástica:

$$dx(t) = -\nabla_x V(x(t))dt + \sqrt{\epsilon}dW(t) \quad (2.1)$$

com o potencial

$$V(x) = \frac{1}{4}(1 - x^2)^2 \quad (2.2)$$

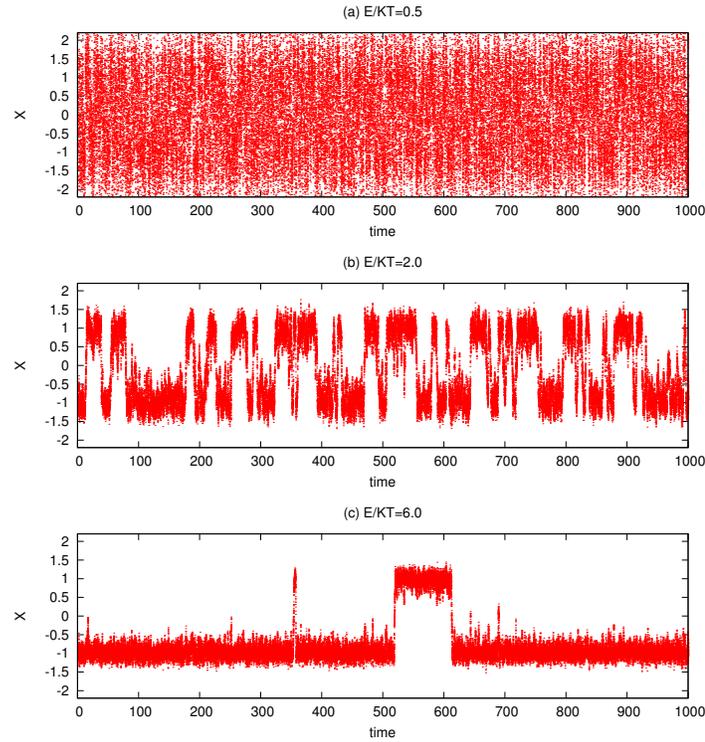


Figura 2.2: Trajetória de uma partícula em um poço duplo simétrico de potencial (equação 2.2), fazendo transições entre dois mínimos (1, -1) (estados metaestáveis), reduzindo a energia térmica em comparação com a altura da barreira de potencial gera a disparidade em escala de tempo entre o tempo de vida dos estados metaestáveis  $t_{stable}$  e o tempo que leva para fazer a transição  $t_{transition}$ .

onde  $dW(t)$  é ruído branco,  $\epsilon = \sqrt{\frac{2k_B T \Delta t}{m\gamma}}$  ( $\gamma$  coeficiente de atrito,  $k_B$  constante de Boltzmann,  $\Delta t$  o passo de tempo,  $T$  temperatura,  $m$  a massa),  $x(0) = -1$ . Sem a perturbação estocástica a solução é  $x(t) \equiv x(0) = -1$  no equilíbrio. Efetivamente, a parte determinística da dinâmica da equação não faz nada além de levar o sistema a estados de equilíbrio local. Com a perturbação aleatória o sistema flutua em torno dos dois mínimos locais  $x = -1$  e  $1$ . A frequência destas transições depende da magnitude de  $k_B T$  (magnitude da energia térmica), em comparação com a altura da barreira de energia entre eles. Se a energia térmica é grande comparada à altura da barreira, as visitas aos dois estados são frequentes, conforme mostrado nas Figuras 2.2 (a) e (b), se reduzirmos a energia térmica, a frequência das transições no entanto, se diminui, mudando a escala de tempo na qual as transições ocorrem.

Se a energia térmica é muito menor em comparação com a altura da barreira acontecem transições raras entre esses dois estados. A escala de tempo da transição,  $t_{transition}$  é muito menor do que a escala de tempo da flutuação em torno dos mínimos locais,  $t_{stable}$ . Por esta razão, nós nos referimos a  $x = -1$  e  $1$ , como os estados metaestáveis.

Este exemplo ilustra uma das principais dificuldades na modelagem de tais sistemas, ou seja, as disparidades entre as escalas de tempo. Apesar dos raros eventos ocorrerem com pouca frequência, são eles exatamente que controlam a evolução temporal do sistema. Um exemplo clássico da física da matéria condensada envolve as transições de fase de primeira ordem, onde a escala temporal característica é controlada pela formação do núcleo crítico. Esta formação é um evento raro, cuja escala temporal é muito menor que a dos movimentos atômicos. Outros exemplos incluem a mobilidade de defeitos em sólidos cristalinos e reações químicas. Neste contexto, estudar os eventos raros é uma necessidade vital para a compreensão da evolução temporal de sistemas

complexos.

## 2.0.2 Taxas de transição

A taxa de transição é o número de transições por unidade de tempo entre dois estados estáveis. Vamos mostrar é possível calcular essa taxa com o monitoramento das trajetórias, é dizer desde o ponto de vista microscópico do qual emerge o comportamento macroscópico. Como um exemplo prototípico [4], consideramos uma reação uni-molecular ( $A \rightleftharpoons B$ ), em que uma espécie se transforma numa espécie B. Vamos primeiro considerar para a descrição fenomenológica de reações uni-moleculares. Denotamos a densidade das espécies A e B e por  $C_A, C_B$ , respectivamente. As equações fenomenológicas das densidades são as seguintes:

$$\begin{aligned}\frac{dC_A}{dt} &= -k_{A \rightarrow B}C_A(t) + k_{B \rightarrow A}C_B(t) \\ \frac{dC_B}{dt} &= +k_{A \rightarrow B}C_A(t) - k_{B \rightarrow A}C_B(t)\end{aligned}\tag{2.3}$$

Claramente, como o número de moléculas é constante nesta reação, a densidade total é conservada:

$$\frac{d[C_A(t) + C_B(t)]}{dt} = 0\tag{2.4}$$

No equilíbrio, todas as concentrações são independentes do tempo, isto é, ( $\dot{C}_A = \dot{C}_B = 0$ ), isso implica que:

$$K \equiv \frac{\langle C_A \rangle}{\langle C_B \rangle} = \frac{k_{B \rightarrow A}}{k_{A \rightarrow B}}\tag{2.5}$$

onde K é a constante de reação de equilíbrio. Vejamos agora o que acontece se tivermos um sistema no equilíbrio e se aplica uma pequena perturbação  $\Delta C_A(t)$ , à concentração da espécie A (e, respetivamente, das espécies B). Podemos escrever a

equação da taxa de decaimento desta perturbação da seguinte forma:

$$\begin{aligned}\frac{d\Delta C_A}{dt} &= -k_{A\rightarrow B}\Delta C_A(t) + k_{B\rightarrow A}\Delta C_A(t) \\ \frac{d\Delta C_B}{dt} &= k_{A\rightarrow B}\Delta C_B(t) - k_{B\rightarrow A}\Delta C_B(t)\end{aligned}\quad (2.6)$$

Com condições iniciais  $\Delta C_A(t_0) = \Delta C_A(0)$ ,  $\Delta C_B(t_0) = \Delta C_B(0)$  para essas equações, temos que

$$\begin{aligned}\Delta C_A &= \Delta C_A(0) \exp [(-k_{A\rightarrow B} + k_{B\rightarrow A})t] \equiv \Delta C_A(0) \exp \left\{ \frac{-t}{\tau_R} \right\} \\ \Delta C_B &= \Delta C_B(0) \exp [(k_{A\rightarrow B} - k_{B\rightarrow A})t] \equiv \Delta C_B(0) \exp \left\{ \frac{-t}{\tau_R} \right\}\end{aligned}\quad (2.7)$$

onde definimos a constante de reação temporal:

$$\tau_R = (k_{A\rightarrow B} + k_{B\rightarrow A})^{-1} = k_{A\rightarrow B}^{-1} \left( 1 + \frac{\langle C_A \rangle}{\langle C_B \rangle} \right)^{-1} = \frac{\langle C_B \rangle}{k_{A\rightarrow B}} \quad (2.8)$$

Aqui com  $\langle C_A \rangle$  e  $\langle C_B \rangle$  as concentrações de equilíbrio. Com esta normalização,  $C_A(t)$  é simplesmente a probabilidade de que uma determinada molécula esteja no estado A. Queremos considerar agora a evolução da concentração de partículas B  $C_B(t)$  se todas as partículas são do tipo A, inicialmente, ou seja, nós não temos nenhuma partícula do tipo B. Lembrando que  $\langle C_A \rangle$  e  $\langle C_B \rangle$  são as concentrações de equilíbrio, da Eq.(2.7) nós sabemos que a concentração B ( $C_B$ ) evolui como:

$$C_B(t) = \langle C_B \rangle \left( 1 - \exp \left( -\frac{t}{\tau_R} \right) \right) \quad (2.9)$$

No momento inicial é zero e, em seguida no tempo aumenta até atingir o seu valor limite de equilíbrio. Até agora, discutimos a reação de um ponto de vista macroscópica, fenomenológico. Vamos considerara do ponto de vista microscópico.

Neste caso, a variável coletiva (ou coordenada de reação)  $q$ , pode ser um ângulo ou comprimento de ligação, que difere significativamente nos dois estados estáveis. Imagine, agora, que este sistema é monitorado por um longo tempo e o valor de  $q$  é registrado em intervalos regulares. Se a barreira de energia ( $\Delta E$ ) é elevada em comparação com a energia térmica ( $k_B T$ ), o topo da barreira, que deve ser vencido durante as transições de A para B, corresponde as configurações de baixa probabilidade. Assim, as transições de A para B e vice-versa ocorrem apenas raramente. Do ponto de vista puramente macroscópico, faz sentido considerar apenas as estatísticas das transições entre A e B negligenciando a dinâmica detalhada de  $q(t)$  nos estados estáveis. Isso pode ser feito monitorando a evolução temporal da função característica  $h_B[q(t)]$ . Esta função é definida como a unidade, se o sistema está ao lado direito da barreira e 0 caso contrário,

$$h_B[q(r)] = \begin{cases} 1 & \text{if } q(r) \geq q^*, \\ 0 & \text{if } q(r) < q^*. \end{cases} \quad (2.10)$$

$q^*$  é o ponto que define se o sistema esta em A ou B, como mostra a Figura 2.3.

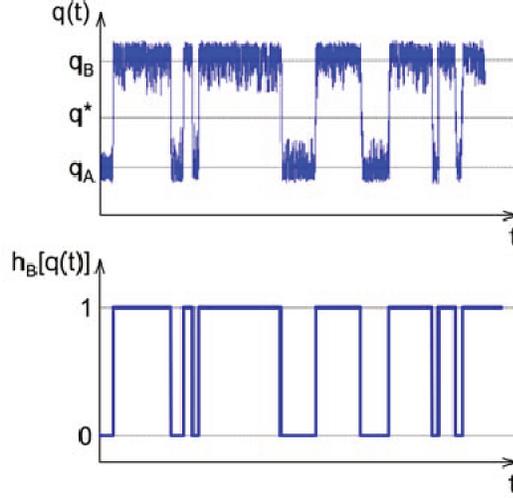


Figura 2.3: Acima a evolução temporal da coordenada de reação  $q(t)$ , para um sistema com energia livre  $F(q)$ . Na maior parte do tempo a coordenada de reação flutua em torno dos valores  $q_A$  e  $q_B$  típicos para os estados estáveis A e B, respectivamente. Raramente (na escala de tempo da flutuações de estado estável), o sistema alterna entre A e B. Embaixo a Figura mostra a função característica,  $h_B(t)$  em função do tempo. Extraído de [18].

A função  $h_A(q)$  para o estado A é definida de forma análoga. As funções  $h_a$  e  $h_b$  simplesmente detectam se o sistema reside em A ou B. Usando estas funções podemos expressar a probabilidade condicional de encontrar o sistema no estado B no tempo  $t$  desde que estava em A no momento em  $t = 0$ :

$$C(t) \equiv \frac{\langle h_A[q(0)]h_B[q(t)] \rangle}{\langle h_A \rangle} \quad (2.11)$$

Aqui, os parênteses  $\langle \dots \rangle$  denota uma média de equilíbrio sobre condições iniciais ou equivalentemente, uma média temporal sobre uma longa trajetória, ou seja,

$$\langle h_A[q(0)]h_B[q(t)] \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau h_A[q(t')]h_B[q(t' + t)]dt' \quad (2.12)$$

As médias  $\langle h_A \rangle$  e  $\langle h_B \rangle$  são as probabilidades de encontrar o sistema no estado A e

B, respectivamente, ao longo de uma trajetória de equilíbrio. A função de correlação temporal  $C(t)$  Eq. (2.11) é uma descrição de estatísticas das transições de A para B no sistema de equilíbrio em termos de graus de liberdade microscópicos. Para fazer contato com uma descrição macroscópica, em uma experiência com muitas moléculas do tipo A e B na amostra, é útil considerar a evolução temporal das concentrações  $C_A(t) = N_A(t)/V$  e  $C_B(t) = N_B(t)/V$  aqui lembramos a definição de concentração como o número de partículas por unidade de volume. Desde que as moléculas só podem converter em si e não são criadas ou destruídas, o número total de moléculas  $N = N_A(t) + N_B(t)$  bem como a soma  $C_A(t) + C_B(t)$  é constante no tempo. A concentração de moléculas do tipo B  $C_B(t)$  como uma função do tempo pode ser expresso em termos da probabilidade condicional  $C(t)$ , Eq. 2.11:

$$C_B(t) = \frac{N_B(t)}{V} = \frac{N}{V} C(t) = (\langle C_A \rangle + \langle C_B \rangle) C(t) \quad (2.13)$$

As equações fenomenológicas descrevem fielmente a cinética do sistema para tempos muito maiores que a escala de tempo molecular  $t_{mol}$ . Grosseiramente falando, o tempo de correlação molecular  $t_{mol}$  é o tempo necessário para o sistema “esquecer” a transição de A para B. Para tempo  $t \gg t_{mol}$ , qualquer novo evento é independente da anterior. Neste regime uma comparação das Eqs 2.9 e 2.13 conduz a:

$$C(t) = \langle h_B \rangle \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \right) \quad (2.14)$$

Assim, a função de correlação temporal  $C(t)$  é esperado aproximar seu valor assintótico  $\langle h_B \rangle$  exponencialmente. Essa igualdade estabelece uma ligação entre a dinâmica microscópica do sistema (lado esquerdo) e a descrição fenomenológica cinética em termos de constantes de taxa de reação (lado direito). Se existe uma separação de escalas de tempo, haverá um momento regime  $t_{mol} < t < \tau_R$  no qual  $C(t)$  cresce

linearmente. Neste regime:

$$C(t) \simeq k_{A \rightarrow B} t \quad (2.15)$$

ou equivalentemente a derivada temporal de  $C(t)$ , também chamado fluxo reativo, tem um platô horizontal com altura igual à constante de reação  $k_{A \rightarrow B}$ ,

$$k(t) \equiv \dot{C}(t) \equiv \frac{dC}{dt} \simeq k_{A \rightarrow B} \quad (2.16)$$

Esta equação é a base para a estimativa das constantes de reação com a teoria de transição de estados. Baseado na estatística das trajetórias do sistema entre os estados estáveis.

## CAPÍTULO 3

---

### Super-simetria e caminhos de reação

---

A equação de Kramers habitual é um tipo particular da equação de Fokker Planck que descreve a evolução temporal da distribuição de probabilidade do sistema de interesse. A generalização super-simétrica, proposta por Kurchan e colaboradores [20],[21], no sub-espaço de um férmion é uma equação tipo Fokker Planck que gera a evolução das correntes de reação do sistema de interesse. Estas representam o fluxo de probabilidade entre os estados metaestáveis, que descrevem o caminho que liga um estado meta-estável ao outro. A seguir, apresentamos a generalização super-simétrica da equação de Kramers, que é a base teórica do método super-simétrico.

### 3.1 Equação de Kramers super-simétrica

Consideramos um sistema de  $n$  partículas interagentes no espaço tridimensional, definido pela Hamiltoniana

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{q}) \quad (3.1)$$

Aqui os vetores  $\mathbf{q} = (\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_n)$  e  $\mathbf{p} = (\vec{p}_1, \dots, \vec{p}_n)$  são as posições e momentos associados com as partículas e  $V(\mathbf{q})$  é a função que descreve a energia potencial do sistema. Para simplificar a notação, vamos atribuir a cada partícula a mesma massa  $m$ .

A dinâmica de um sistema acoplado a um banho térmico à temperatura  $T$  constante é descrito por meio de uma equação de Langevin [22],

$$\mathbf{q} = \frac{\mathbf{p}}{m}$$

$$\dot{\mathbf{p}} = -\vec{\nabla}V(\mathbf{q}) + \sqrt{2m\gamma T}\eta - \gamma\mathbf{p} \quad (3.2)$$

onde estamos tomando a constante de Boltzmann  $k_B = 1$ ,  $\gamma$  é o coeficiente de atrito e  $\eta$  é um vetor de ruído branco Gaussiano, com as propriedades:

$$\langle \eta_\mu(t) \rangle = 0 \quad (3.3)$$

$$\langle \eta_\mu(t)\eta_\nu(t') \rangle = \delta_{\mu\nu}\delta(t-t') \quad (3.4)$$

Os índices  $\mu$  e  $\nu$  indicam os graus de liberdade do espaço de configuração  $1, \dots, N$ , com  $N = 3n$ . A densidade de probabilidade no espaço de fase  $W(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  evolui de acordo com a equação de Kramers [22],

$$\frac{\partial W(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)}{\partial t} = -H_K W(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \quad (3.5)$$

onde  $H_K$  é:

$$H_K = \sum_{\mu=1}^N \left[ \frac{\partial}{\partial q_\mu} \frac{p_\mu}{m} - \frac{\partial}{\partial p_\mu} \left( m\gamma T \frac{\partial}{\partial p_\mu} + \gamma p_\mu + \frac{\partial V}{\partial q_\mu} \right) \right] \quad (3.6)$$

A equação de Kramers pode ser reescrita como uma equação de continuidade para a corrente de probabilidade [22]:

$$\frac{\partial W(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = -\sum_{\mu}^N \left( \frac{\partial J_{q_\mu}}{\partial q_\mu} + \frac{\partial J_{p_\mu}}{\partial p_\mu} \right) \quad (3.7)$$

Com  $\vec{J} = (J_{q_\mu}, \dots, J_{p_\mu})$ ,

$$\begin{aligned} J_{q_\mu} &= \frac{p_\mu}{m} W(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \\ J_{p_\mu} &= - \left( m\gamma T \frac{\partial}{\partial p_\mu} + \gamma p_\mu + \frac{\partial V}{\partial q_\mu} \right) W(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) \end{aligned} \quad (3.8)$$

O índice  $\mu$  varia entre 1 e  $N$ . A super-simetria escondida na equação de Kramers pode ser expressa através de um acoplamento dos graus de liberdade de *bósons*, no espaço de fase, com um número igual de graus de liberdade de *férmions*. Em [21] mostra-se que a extensão super-simétrica da equação de Kramers pode ser feita através da extensão do espaço do operador  $H_K$  com  $4N$  operadores de férmions:

$$\{a_\mu, a_\nu^\dagger\} = \delta_{\mu\nu}, \quad \{b_\mu, b_\nu^\dagger\} = \delta_{\mu\nu} \quad (3.9)$$

A extensão super-simétrica da equação de Kramers Eq.3.5 incluindo estes operadores é:

$$H_{SK} = H_K + \frac{1}{m} \sum_{\mu, \nu=1}^N \frac{\partial^2 V}{\partial q_\mu \partial q_\mu} b_\mu^\dagger a_\nu + \sum_{\mu=1}^N (\gamma b_\mu^\dagger b_\mu - a_\mu^\dagger b_\mu) \quad (3.10)$$

Ao definir um vetor  $\mathbf{x}$  de  $2N$  coordenadas, tal que os componentes são:  $x_\mu = q_\mu$  e  $x_{N+\mu} = p_\mu$  para  $\mu = 1, \dots, N$ , o operador de evolução Eq.3.10 pode ser expresso de

uma forma mais compacta:

$$H_{SK} = H_K + \sum_{i,j=1}^{2N} A_{ij} c_i^\dagger c_j \quad (3.11)$$

onde  $(c_1, \dots, c_{2N}) = (a_1, \dots, a_N, mb_1, \dots, mb_N)$  e a matriz  $\mathbf{A}$  é definida como:

$$\mathbf{A} = \left\{ \begin{array}{cc} 0 & -\delta_{ij}/m \\ \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} & \gamma \delta_{i,j} \end{array} \right\} \quad (3.12)$$

A solução para a versão super-simétrica da Eq.3.5 pode ser expressa na forma:

$$|\psi^k(\mathbf{x}, t)\rangle = \sum_{i_1, \dots, i_k} \psi_{i_1, \dots, i_k}(\mathbf{x}, t) c_{i_1}^\dagger \cdots c_{i_k}^\dagger |-\rangle \quad (3.13)$$

a função  $\psi_{i_1, \dots, i_k}(\mathbf{x}, t)$  fisicamente corresponde à densidade de probabilidade no espaço de fase. O vetor  $|-\rangle$  é vácuo de fermions,  $k$  é o número de férmions,  $k$  é então um autovalor do operador

$$N_f = \sum_i c_i^\dagger c_i \quad (3.14)$$

se usarmos esta notação, podemos escrever a equação 3.10 como:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi^k(\mathbf{x}, t)\rangle = -H_{SK} |\psi^k(\mathbf{x}, t)\rangle \quad (3.15)$$

### 3.1.1 Subespaços da extensão super-simétrica

Agora queremos saber qual é o conteúdo físico que tem a extensão super-simétrica e as vantagens desta formulação. Vamos primeiro considerar a solução para Eq.3.15 no subespaço de zero férmions, para este caso temos

$$|\psi^{(0)}(\mathbf{x}, t)\rangle = W(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) |-\rangle \quad (3.16)$$

e a equação de Kramers Eq. 3.5 é recuperada. Se começarmos a partir de uma condição inicial  $|\psi(\mathbf{x}, 0)\rangle$ , podemos expandir a solução geral  $|\psi(\mathbf{x}, t)\rangle$  em autovetores direitos  $|\psi_\alpha^R(\mathbf{x})\rangle$  do operador  $H_K$ ,

$$|\psi(\mathbf{x}, t)\rangle = \sum_{\alpha} C_{\alpha}(t) |\psi_{\alpha}^R(\mathbf{x})\rangle \quad (3.17)$$

de modo que a equação fornece:

$$|\psi(\mathbf{x}, t)\rangle = \sum_{\alpha} C_{\alpha}(0) e^{-\lambda_{\alpha} t} |\psi_{\alpha}^R(\mathbf{x})\rangle \quad (3.18)$$

onde,

$$H_K |\psi_{\alpha}^R(\mathbf{x})\rangle = \lambda_{\alpha} |\psi_{\alpha}^R(\mathbf{x})\rangle \quad (3.19)$$

Para esta solução, podemos observar que quando  $t$  aumenta, dominam os termos da soma com menores autovalores. Para  $t \rightarrow \infty$  apenas o estado com  $\lambda = 0$  sobrevive, este é o estado estacionário, que representa a distribuição de equilíbrio. Se o sistema mostra uma separação de escalas de tempo, como no caso dos eventos raros que temos um  $t_{transition} \ll t_{stable}$ , essa situação corresponde a um "gap" entre os autovalores de  $H_K$ .

Em geral, para um tempo intermediário  $t'$ , tal que  $t_{transition} \ll t' \ll t_{stable}$  podemos obter uma solução aproximada da evolução do sistema como uma superposição linear de  $K$  autovalores direitos abaixo do gap:

$$|\psi(\mathbf{x}, t')\rangle \approx \sum_{\alpha}^{K-1} C_{\alpha}(0) e^{-\lambda_{\alpha} t'} |\psi_{\alpha}^R(\mathbf{x})\rangle \quad (3.20)$$

Pode ser demonstrado [21] que há combinações apropriadas de  $K$  autovalores direitos abaixo do gap, de modo que a densidade de probabilidade associada  $W(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$  é

positiva e normalizada, diferente de zero apenas em regiões não sobrepostas do espaço de configuração, e estacionário em escalas de tempo muito menores que  $t_{stable}$ . Estes estados podem ser usados como uma definição formal da meta-estabilidade. Importante, é que a aproximação da solução é independente da origem da separação de escalas de tempo.

Finalmente, vamos examinar o que acontece para o caso de  $k = 1$ . Neste caso, a solução da Eq. 3.15 é da forma:

$$|\psi^{(1)}(\mathbf{x}, t)\rangle = \sum_{\mu}^N \psi_{\mu}(\mathbf{x}, t) c_{\mu}^{\dagger} |-\rangle \quad (3.21)$$

que faz parte do subespaço de um férmion. Com essa podemos reescrever a Eq.3.10 no subespaço de um férmion como,

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi_{\mu}(\mathbf{x}, t) = -H_K \psi_{\mu}(\mathbf{x}, t) - \sum_{\nu=1}^{2N} A_{\mu\nu} \psi_{\nu}(\mathbf{x}, t) \quad (3.22)$$

Esta é a extensão super-simétrica da equação de Kramers Eq.3.5, no subespaço de um férmion. Podemos notar que, de uma maneira análoga ao setor de zero férmions, a solução da equação era a densidade de probabilidade correspondente à equação de Kramers Eq.3.5. No sub-espço de um férmion a Eq. 3.22 esta é uma equação de evolução para as correntes de probabilidade [21]. Agora na próxima seção, mostraremos como aplicar o método na prática para obter os caminhos de reação.

## 3.2 Implementação da Dinâmica de Langevin supersimétrica

Para obter as correntes devemos encontrar os auto estados da Hamiltoniana supersimétrica Eq.3.10 no sector um férmion abaixo do gap. Este pode ser obtida resolvendo a Eq. 3.22, em tempos maiores do que a escala microscópica a partir de várias configurações iniciais. No caso de zero férmions, é pratico fazer uma simulação da dinâmica de Langevin 3.2 ao invés de resolver a equação de Fokker-Planck, a fim de obter estados metaestáveis. A questão que surge naturalmente é qual equação de difusão, que reproduz Eq.3.10 no subespaço de um férmion.

A equação 3.22 pode ser resolvida com o Anzats  $\psi_\mu(x, t) = \phi(x, t)u_\mu(t)$  [20], ao inserir o Anzats esta equação Eq.3.22 é separada em duas novas equações. Como explicado a seguir: onde  $\mathbf{u}$  é um vetor de dimensão  $2N$ , que não dependem de  $\mathbf{x} \equiv (\mathbf{q}, \mathbf{p})$  e  $\phi(\mathbf{x}, \mathbf{t})$  evolui com a equação de Kramers 3.5:

$$\frac{\partial \phi(x, t)}{\partial t} = -H_K \phi(x, t) \quad (3.23)$$

Isso deixa para o vetor  $\mathbf{u}$  a equação da evolução:

$$\frac{d}{dt} u_\mu = - \sum_{\nu}^{2N} A_{\mu\nu} u_\nu \quad (3.24)$$

A fim de evitar a divergência da norma de  $\mathbf{u}$ , a equação 3.24 pode ser modificada pela adição de um termo:

$$\frac{d}{dt} u_\mu = N(u) u_\mu - \sum_{\nu}^{2N} A_{\mu\nu} u_\nu \quad (3.25)$$

A norma de  $\mathbf{u}$ , ( $|\mathbf{u}|$ ) é agora constante já que escolhe:

$$N(u) = -\frac{\mathbf{u}^\dagger A \mathbf{u}}{|\mathbf{u}|^2} \quad (3.26)$$

Isto pode ser visto como uma rotação sobre o vetor  $\mathbf{u}$ . A distribuição conjunta  $W(\mathbf{x}, u, t)$  evolui de acordo com:

$$\frac{\partial W(\mathbf{x}, u, t)}{\partial t} = \left[ -H_{FP}^K - N(u) + \left( \sum_{\mu}^{2N} A_{\mu\nu} u_{\nu} - N(u) u_{\mu} \right) \right] W(\mathbf{x}, u, t) \quad (3.27)$$

como pode ser verificado

$$\psi_{\mu}(x, t) \equiv \int d^{2N} u u_{\mu} W(\mathbf{x}, u, t) \quad (3.28)$$

e integrando por partes. Podemos agora ler o método de difusão ou dinâmica de Langevin, mas aumentado pelo vetor  $u$ , vamos ter um conjunto de caminhantes (walkers) aleatórios com graus de liberdade  $(\mathbf{x}, \mathbf{u}(t))$  onde  $\mathbf{u}(t)$  evolui localmente como (3.25) buscando a direção instável para encontrar o caminho de reação, o método esta resumido na seguinte Figura. 3.1:

- Nós evoluímos  $\phi(x, t)$  acordo com 3.23 dinâmica de Langevin. Logo obtemos as novas coordenadas de posição e momentum  $x \equiv (q, p)$  de cada walker.
- Em seguida, fazemos a dinâmica de  $u$  acordo com 3.24 para cada walker, salvar a norma do vetor e normalizar.
- Finalmente precisa introduzir uma etapa de "branching" ou "biasing", a etapa de clonagem tomamos cada caminhante e ter a probabilidade de viver o morrer  $N(u(t + dt))$  com a taxa de clonagem de cada caminhante  $p = \left[ e^{\int -u^\dagger A u dt} + \xi \right]$  é dizer toma a parte inteira da taxa de clonagem mais um  $\xi$  que é um número

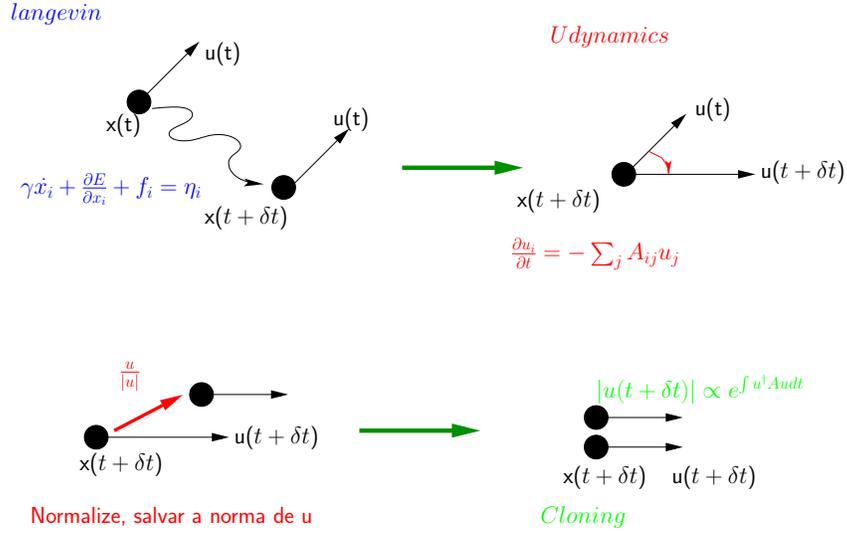


Figura 3.1: dinâmica de langevin super simétrica

aleatório uniformemente distribuído entre 0 e 1 que dão uma chance de viver no caso que a taxa seja menor que 1 e uma chance de clonagem se a taxa é maior que 1.

Clones nascem no mesmo lugar com a mesma informação ou seja mesmas coordenadas  $\mathbf{x}$  e mesmo vetor  $\mathbf{u}$ . As etapas de rotação e clonagem desempenham o papel de tirar a direção menos estável, tanto como nos métodos de autovetor ou projeção.

Depois de um tempo transitório  $t'$ , ( $t_{transition} < t' \ll t_{stable}$ ), o sistema tende a um regime no qual as partículas se organizam ao longo de trilhas: "os caminhos da reação", a distribuição é quase estacionária, há regiões do nascimento e da emigração (perto dos selins) e nas regiões de imigração e de morte (nos estados): existe apenas uma pequena taxa de mortalidade global da ordem do inverso do tempo de reação ao longo do caminho específico.

Em resumo o método super-simétrico é uma dinâmica molecular reforçada ou

aumentada que pode ser usado para obter o caminho de transição, em problemas de eventos raros. No próximo capítulo, podemos desenvolver uma aplicação para três problemas-padrão

## CAPÍTULO 4

---

### Aplicações

---

Na seqüência vamos aplicar o método super-simétrico a um conjunto de problemas envolvendo eventos raros, o objetivo é avaliar o funcionamento do método para identificar vantagens e desvantagens na sua aplicação. especificamente, consideramos transições raras num potencial bi-estável, num switch entrópico e no modelo de Ising. Para a implementação das aplicações usamos unidades reduzidas de Lennard-Jones, é dizer nosso potencial é da forma  $V(q) = \epsilon f(q/\sigma)$  onde o parâmetro  $\epsilon$  define a ordem de grandeza na energia. Para a integração da dinâmica de Langevin Eq. 3.23 foi utilizado o método referenciado em [23]. A evolução de vetor  $\mathbf{u}$  Eq. 3.25 foi implementado com o método de ponto meio implícito [24].

## 4.1 Potencial Biestável

Vamos começar com um sistema bidimensional simples, caracterizado por uma energia potencial com dois mínimos e dois pontos de sela, mesmo este problema simples já revela as características mais importantes no problema de encontrar caminhos de reação. A paisagem de energia bidimensional é descrita pela seguinte função [20], [18],

$$V(x, y) = (4(1 - x^2 - y^2)^2 + 2(x^2 - 2)^2 + ((x + y)^2 - 1)^2 + ((x - y)^2 - 1)^2) \quad (4.1)$$

Neste caso vamos considerar que o atrito é alto, é dizer caso super-amortecido. Este sistema possui dois mínimos em  $(\pm\sqrt{\frac{5}{4}}, 0)$ , e dois pontos de sela em  $(0, \pm 1)$ . O potencial é simétrico, como mostra a Figura 4.1. Estamos interessados em observar transições entre os dois mínimos.

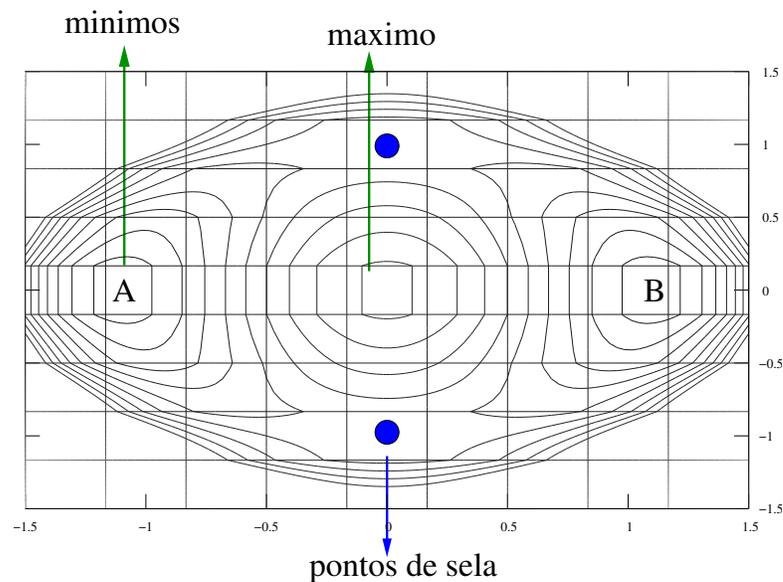


Figura 4.1: Exemplo simples um potencial bi-estavel

Já que o potencial é simétrico, os pontos de sela são equivalentes. De esta forma os caminhos de transição entre A e B devem ocorrer de maneira equivalente pelos dois

pontos de sela. Com isso, em princípio, um bom método para encontrar caminhos de reação deve ser capaz de encontrar *a priori* os dois caminhos de reação. Além de especificar um caminho inicial, seria desejável também que o método pudesse encontrar sozinho o estado final de transição. Como mencionamos anteriormente, o método NEB [16], é um método que usa uma cadeia de estados na paisagem de energia, que conecta os estados inicial e final dados. O método consiste da escolha de um caminho inicial, seguida um processo de minimização. Este processo é ilustrado na Figura 4.2:

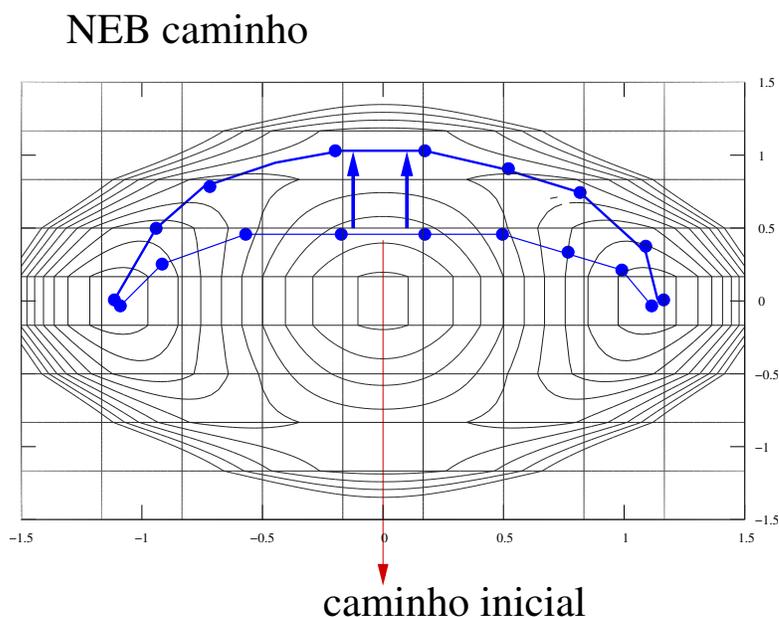


Figura 4.2: Método NEB. As setas indicam o efeito do procedimento de minimização.

Neste caso, para uma paisagem de energia potencial o método consegue encontrar o caminho de transição entre os estados de interesse. No entanto para o dado caminho inicial, não consegue encontrar o outro. Isto é devido à escolha do caminho inicial. Neste caso é a exclusão de um caminho de reação, conforme Figura 4.3:

## NEB caminho

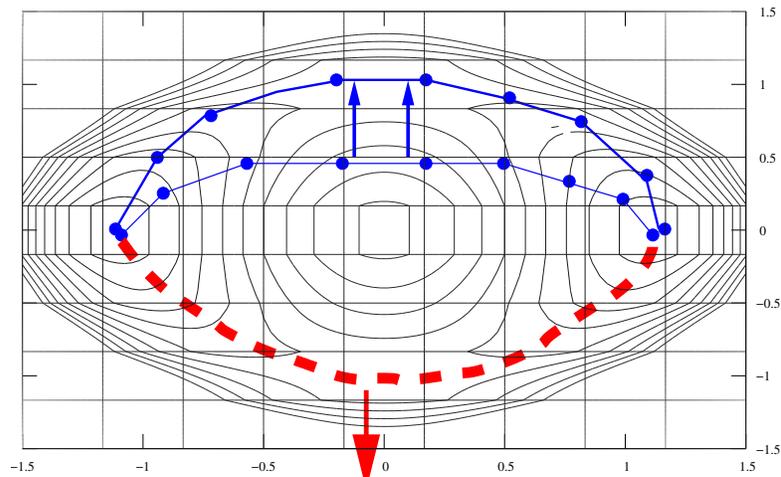


Figura 4.3: O método NEB, como aqueles que precisam dar um caminho inicial podem excluir, caminhos alternativos de reação para o sistema.

Este obviamente, é um efeito indesejável, vamos aplicar o método super-simétrico neste mesmo problema. Preparamos o sistema num estado inicial só, e vamos acompanhar a evolução de um grupo de walkers. Definimos a temperatura adimensional  $\beta$  como a relação entre  $\epsilon$  o parâmetro de ordem grandeza da energia (unidades reduzidas de Lennard Jones) e a energia térmica  $\beta = \frac{\epsilon}{k_B T}$ . Escolhemos  $\beta = 8$ , além disso estamos considerando o caso de atrito alto  $\gamma = 3$ , logo só utilizando o método super-simétrico sem considerar inércia[25].

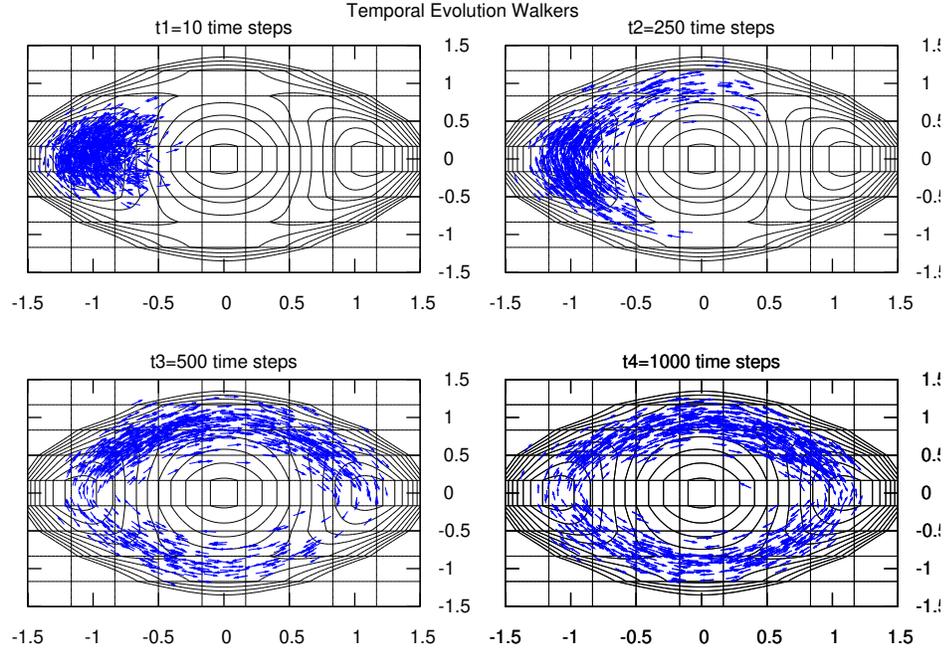


Figura 4.4: Evolução temporal dos caminhos de reação, numa paisagem bidimensional de energia, a temperatura adimensional  $\beta = 8$ .

Figura 4.4 apresenta a evolução de um conjunto de walkers, impulsionada pela dinâmica de Langevin super-simétrica. O elemento notável é que não é exigido o conhecimento prévio do problema. Iniciando todos os walkers em um dos mínimos o conjunto da população caminhantes é capaz de encontrar os dois caminhos de reação. Depois de um tempo transitório, o sistema tende a um regime no qual os walkers se organizam ao longo de trilhas: os dois caminhos de reação. A distribuição é quase estacionária, há regiões de criação e emigração (perto dos pontos de sela) e regiões de imigração e morte (nos mínimos).

As correntes de transição, que seguem os caminhos de reação, podem ser obtidos, determinando a distribuição de walkers através da expressão no capítulo anterior:

$$\psi_i(x, t) \equiv \int d^{2N} u u_i W(x, u, t)$$

Agora, uma vez que temos a corrente de reação como a média da distribuição de walkers em cada vetor  $u_i$  Eq.4.1, podemos determinar a taxa de reação. Para isso usamos as propriedades do formalismo de super-simétrico para a equação Fokker-Planck, através de expressões 4.2, (ver derivação no apêndice A).

$$\tau_{reaction} = \lambda_{max}^{-1} = \frac{\sum_i \lambda_i C_i^2}{\sum_i \lambda_i^2 C_i^2} = \frac{\int d^N q e^{\beta V} J^2}{\int d^N q e^{\beta V} (\nabla J)^2} \quad (4.2)$$

Baseados nos resultados obtidos para a corrente de reação determinamos a constante de reação usando a expressão 4.2, obtendo  $k_{A \rightarrow B} = 4.3 \cdot 10^{-5} \delta t^{-1}$ .

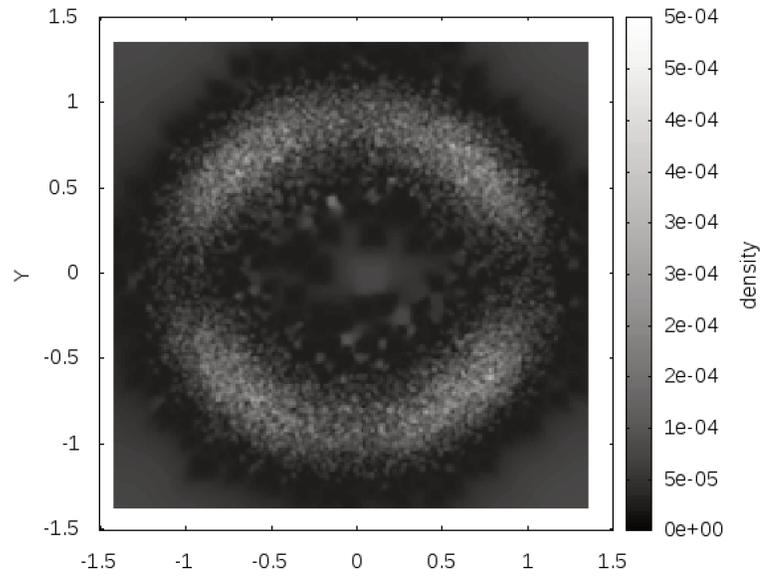


Figura 4.5: Distribuição de walkers no paisagem de energia potencial, preto é baixo, branco é alto

Para comparar, também determinamos a constante de reação usando o formalismo da função de correlação descrito no capítulo 2.

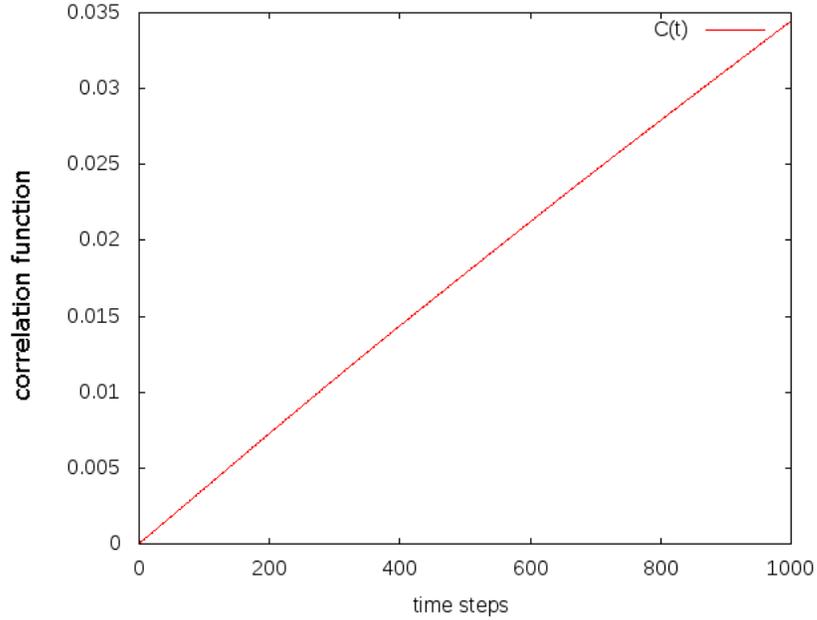


Figura 4.6: Função de correlação, definida em Eq.2.15 para a paisagem de energia bidimensional como os dois mínimos.

Obtemos através da função de correlação Figura 4.6, uma taxa  $k_{A \rightarrow B} = 1.2869 \cdot 10^{-5} \delta t^{-1}$ . As ordens de grandeza dos dois resultados são os iguais o que é satisfatório. Por outro lado, o cálculo da constante de reação usando o formalismo super-simétrico é uma tarefa complicada. No caso deste problema apenas 2 dimensões ainda foi possível fazer uma análise quantitativa das correntes de transição. Em problemas mais complexos, isso será muito mais difícil.

## 4.2 Entropic Switch

Na segunda aplicação, estudamos um exemplo com dois canais de reação diferentes. Para este caso escolhemos o potencial de três bacias descrito pela seguinte função:

$$v(x, y) = 3e^{-x^2 - (y - \frac{1}{3})^2} - 3e^{-x^2 - (y - \frac{5}{3})^2} - 5e^{-(x-1)^2 - y^2} - 5e^{-(x+1)^2 - y^2} + 0.2x^4 + 0.2 \left( y - \frac{1}{2} \right)^4 \quad (4.3)$$

que já foi considerado em [26],

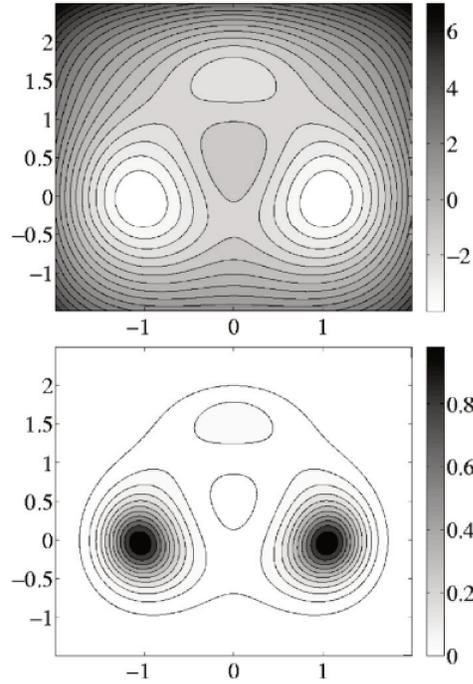


Figura 4.7: Extraído da referencia [26], acima gráfico de contornos da energia e embaixo gráfico de contornos das distribuições de equilíbrio

Como mostra imagem superior da Figura 4.7 , o potencial 4.3 tem dois mínimos locais perto de  $(\pm 1, 0)$ , e um mínimo local maior em torno de  $(0, 1.5)$ , três pontos de sela, aproximadamente,  $(\pm 0.6, 1.1)$ ,  $(-1.4, 0)$  e um máximo em  $(0, 0.5)$ . Assim, os dois mínimos profundos estão ligados por dois mecanismos diferentes, um dos quais contém um mínimo adicional menos pronunciado. Os dois pontos de sela do canal superior energia potencial igual. O mecanismo de baixo só envolve um ponto de sela cuja energia potencial é maior comparado aos outros dois. É conhecido da teoria das grandes desvios ([27]) que, no limite que  $\beta = \frac{1}{k_B T} \rightarrow \infty$  a reação irá ocorrer através do canal superior com uma probabilidade 1, uma vez que a barreira de energia é menor. Por isso, esperamos que a dinâmica preferisse o canal superior em baixas, mas temperaturas finitas.

Em altas temperaturas, entretanto, a canal de baixo deve ser preferido, pois é direto. Este efeito entrópico de comutação foi descoberto e analisado em [28]. Neste exemplo, foram realizados experimentos em duas temperaturas adimensionais  $\beta = \frac{\epsilon}{k_B T} = 6.67$  representa a temperatura baixa onde o canal superior é preferido.  $\beta = 1.67$  representa a alta temperatura, no qual o inferior é preferido conforme mostra a Figura 4.8.

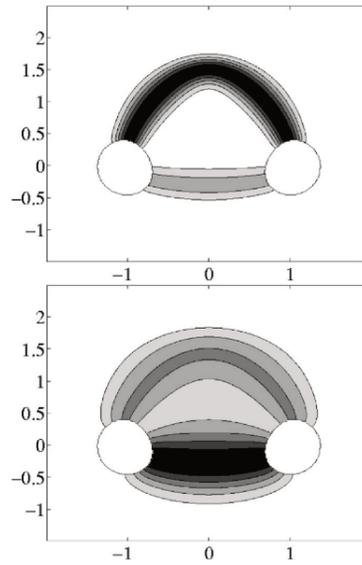


Figura 4.8: Corrente de probabilidade no switch entrópico. Temperatura baixa de  $\beta = 6.67$  (superior), Temperatura alta  $\beta = 1.67$  (inferior), resultados de [26].

Para responder à pergunta de qual o canal de reação é o preferido em diferentes temperaturas, devemos considerar a probabilidade atual de trajetórias reativas. Na Figura 4.8 mostramos os tubos de transição calculada através de TPT (Transition path theory) [26]. A intensidade das linhas indica a intensidade da corrente de probabilidade. Pode-se ver claramente que os tubos de transição fornecem a informação desejada. A baixas temperaturas como na imagem superior, o canal de transição preferido é o superior. Por outro lado, temperaturas elevadas o canal de baixo é preferido.

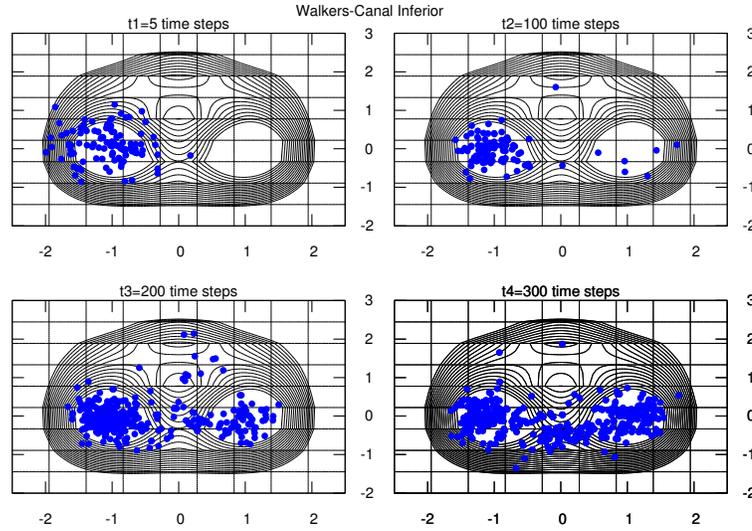


Figura 4.9: Formação de caminhos de reação para temperatura  $\beta = 1.67$  temperatura alta, dinâmica super-simétrica.

Agora queremos verificar este efeito com o método super-simétrico, sem depender de uma escolha inicial para o caminho.

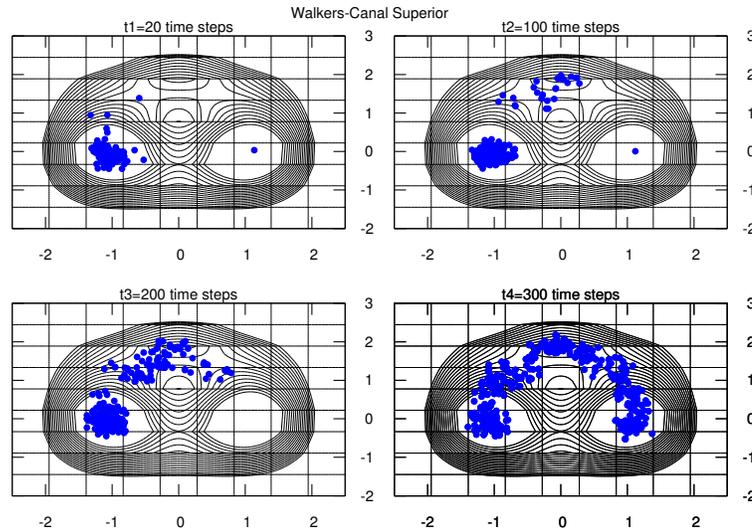


Figura 4.10: Formação de caminhos de reação para uma temperatura  $\beta = 6.67$  temperatura baixa, por dinâmica super-simétrica

Conforme mostram as Figuras 4.9 e 4.10, o método super-simétrico confirma o resultado obtido com TPS.

### 4.3 Modelo de Ising Clássico

O modelo de Ising foi proposto como tese de doutoramento em 1924 para Ernst Ising, um estudante de W. Lenz. Ising tentou explicar determinados fatos observados empiricamente sobre materiais ferromagnéticos utilizando um modelo proposto por Lenz (1920). Foi referido no artigo de Heisenberg (1928)[29], que usou o mecanismo de troca para descrever o ferromagnetismo. O nome tornou-se bem estabelecido com a publicação de um artigo de Peierls (1936), que deu uma prova não-rigorosa que a magnetização espontânea deve existir. A descoberta ocorreu quando foi demonstrado que a formulação da matriz do modelo permite a função de partição a ser relacionados ao maior autovalor da matriz (Kramers e Wannier 1941, Montroll 1941, 1942, Kubo 1943) [30]. Kramers e Wannier (1941) calcularam a temperatura de Curie usando um modelo bidimensional de Ising, e uma solução completa de análise foi posteriormente dada por Onsager (1944).

O modelo de Ising pode ser usado para descrever o comportamento de elementos individuais (por exemplo, átomos, animais, dobras da proteína de membrana biológica, comportamento social, etc) na sua interação com outros elementos na sua vizinhança. [31] O modelo de Ising mais recentemente tem sido usado para modelar a separação de fase em ligas binárias e vidros de spin. Em biologia, pode modelar redes neurais, ou células do coração. Também pode ser aplicado em sociologia. Mais de 12.000 artigos têm sido publicados entre 1969 e 1997, utilizando o modelo de Ising.

No contexto desta dissertação, estamos interessados em fazer uma aplicação do modelo de Ising ferromagnético, mas clássico no sentido de que os graus de liberdade são contínuos. Além disso introduzimos uma velocidade de rotação, tal que o sistema

é uma rede de rotores rígidos que interagem de acordo com o Hamiltoniana de Ising. Esta Hamiltoniana está descrito por:

$$H = \sum_i \frac{I\dot{\theta}_i^2}{2} + \sum_{i,j} (-J)S_i^z \cdot S_j^z - \sum_i B S_i^z \quad S_i = \{S_i^x, S_i^z\} = \{\sin(\theta_i), \cos(\theta_i)\} \quad (4.4)$$

onde temos um único grau de liberdade de espaço, o ângulo que faz com o eixo z. Os spins interagem apenas com os vizinhos mais próximos ( $i \rightarrow (i + 1, i - 1)$ , no caso unidimensional ) e, possivelmente, um campo magnético  $B$ . Este sistema tem dois mínimos na paisagem de energia que são conhecidos como o estado "UP"(todos os spins apontando para cima) e do estado "Down"(todos os spins apontando para baixo). Na ausência de campo magnético, a paisagem deve ter uma forma simétrica, como mostra a representação esquemática do potencial na Figura 4.11 , apesar da forma e altura serem desconhecidos.

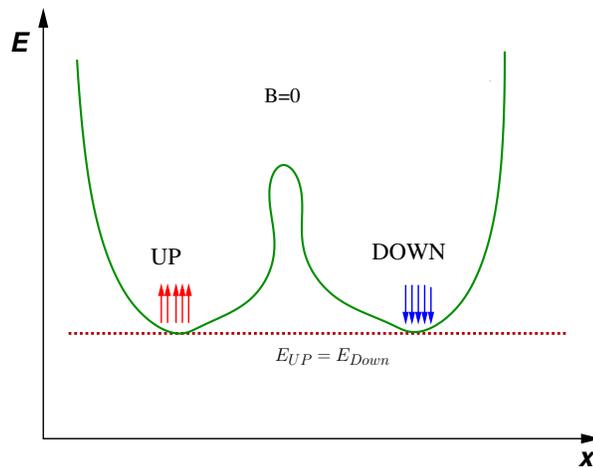


Figura 4.11: Representação esquemática da paisagem de energia potencial modelo de Ising sem campo magnético.

As propriedades estatísticas e energéticas do sistema nesse potencial simétrico (com campo magnético zero ) são equivalentes em ambos os estados Up e Down. A

situação muda quando quebramos a simetria aplicando um campo magnético.

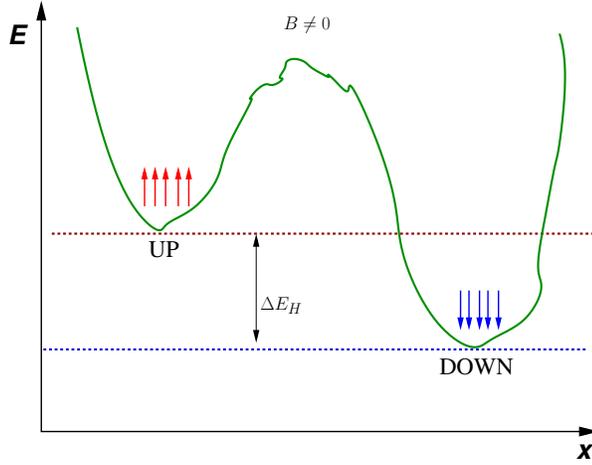


Figura 4.12: Representação esquemática da paisagem de energia potencial modelo de Ising com campo magnético.

A presença de um campo magnético provoca uma mudança na paisagem da energia potencial tal que os estados Up e Down, tenham energia diferentes, conforme na Figura 4.12. Um campo magnético na orientação negativa do eixo z, aumento da energia do estado Up em  $+NB$  e diminui para o estado Down em  $-NB$ , com  $N$  o número de spins.

Neste sistema estamos interessados no decaimento do estado meta-estável  $Up$  para o estado meta-estável  $Down$ . Dependendo da temperatura do banho térmico, este é um evento raro. Para mostrar isso, apresentamos primeiro uma simulação de dinâmica de Langevin convencional para um sistema unidimensional de 100 spins, com interação de primeiros vizinhos e condições de contorno periódicas. Escolhemos  $\beta = \frac{J}{k_B T} = 8$ ,  $\epsilon = J$  e  $B = -J$ . Inicialmente o sistema é preparado no estado Up. Para monitorar o decaimento calculamos a magnetização no eixo z

$$\vec{M}_z = \frac{1}{N} \sum_i S_i^z = \sum_i \cos(\theta_i) \quad (4.5)$$

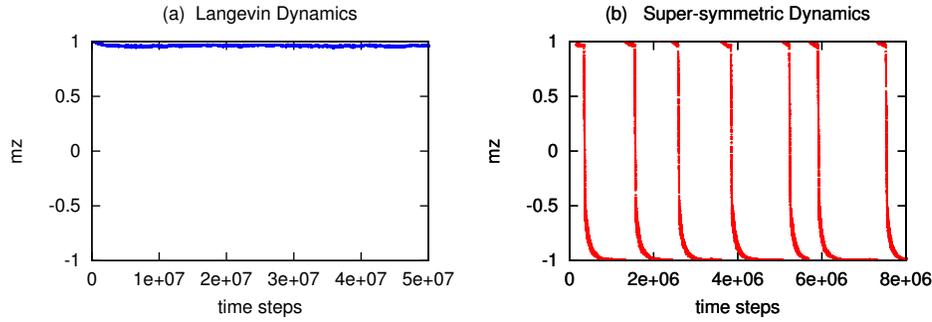


Figura 4.13: Figura de magnetização no eixo  $Z$ , esquerda dinâmica de langevin convencional, fica no estado meta-estável, direita dinâmica susy faz a transição, encontra a transição entre os estados, encontrando o caminho de reação

Os resultados estão mostrados na Figura 4.13 (a). A dinâmica de Langevin convencional, durante um período de mais de  $5 \times 10^7$  passos, não observa o decaimento. O sistema permanece "preso" no estado meta-estável  $Up$ . Em seguida usamos a dinâmica super-simétrica para abordar a mesma situação. Os resultados estão registrados na Figura 4.13 (b), que mostra uma seqüência de 7 simulações iniciando no estado meta-estável  $Up$ . Em todos os casos, o decaimento do estado meta-estável ocorre em  $\sim 10^5$  passos. Isto implica uma aceleração de, no mínimo, um fator de  $10^2$  em relação à dinâmica de Langevin convencional.

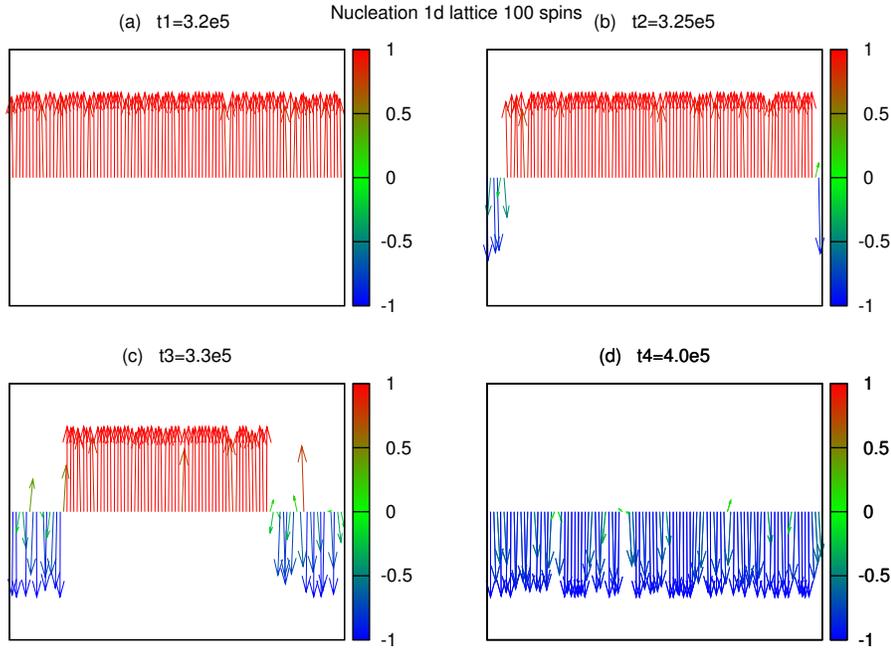


Figura 4.14: Configuração de spins para diferentes tempos ao longo da simulação super-simétrica. O mecanismo de decaimento ocorre através de um processo de nucleação e crescimento.

Os resultados das simulações super-simétricas permitem também a análise qualitativa do mecanismo de decaimento do estado metaestável. A Figura 4.14 mostra uma sequência de configurações de spin em função do tempo ao longo de uma simulação super-simétrica típica. O sistema inicia no estado meta-estável  $Up$ . Em seguida aparece um pequeno *domínio* de spins para baixo, que cresce até atingirmos o estado estável  $Down$ . Desta maneira, podemos concluir que o mecanismo de transição de decaimento envolve o processo de nucleação e crescimento típico de transições de fase de primeira ordem.

### 4.3.1 Rede de Spins bidimensional

Por fim, consideramos o problema do decaimento de um estado meta-estável no modelo de Ising clássico bi-dimensional. A hamiltoniana é dada por

$$H = \sum_i \frac{I\dot{\theta}_i^2}{2} + \sum_{i,j} (-J)S_i^z \cdot S_j^z - \sum_i B S_i^z \quad S_i = \{S_i^x, S_i^z\} = \{\sin(\theta_i), \cos(\theta_i)\} \quad (4.6)$$

Os spins estão arranados numa rede quadrada (10x10) tal que cada spin possui 4 vizinhos. Impomos condições periódicas de contorno. Aplicando campo  $B = -J$  e mantendo uma temperatura  $\beta = \frac{J}{k_B T} = 8$  preparamos o sistema no estado meta-estável  $Up$ . Monitorando a magnetização no eixo z, podemos notar que ha dinâmica de Langevin convencional não á nenhum evento de decaimento nos primeiros  $10^8$  passos, conforme mostra a Figura 4.3.1(a). usando a dinâmica super-simétrica, no entanto, o decaimento ocorre rapidamente em aproximadamente  $10^5$  passos Figura 4.3.1(b).

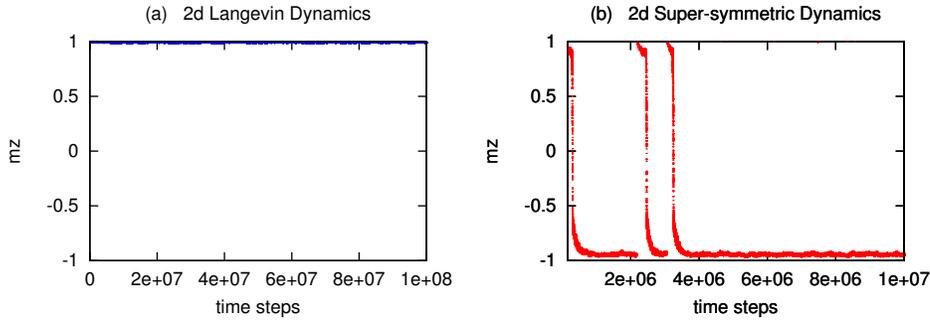


Figura 4.15: Figura de magnetização no eixo z. a) Dinâmica de langevin convencional. b) Dinâmica super-simétrica

Como no caso 1-dimensional, podemos usar os resultados da dinâmica super-simétrica para analisar o mecanismo do decaimento. A Figura 4.3.1 mostra uma seqüência de *snapshots* da configuração de spins instantânea. Cada quadrinho colorido representa um spin. A primeira configuração (a) é típica do estado  $Up$  com quase todos os quadrinhos de cor clara. Na segunda Figura (b) se forma um pequeno *domínio* de spins *down* (quadrinhos de cor escura) que em seguida cresce até atingirmos o estado *down* na Figura (d).

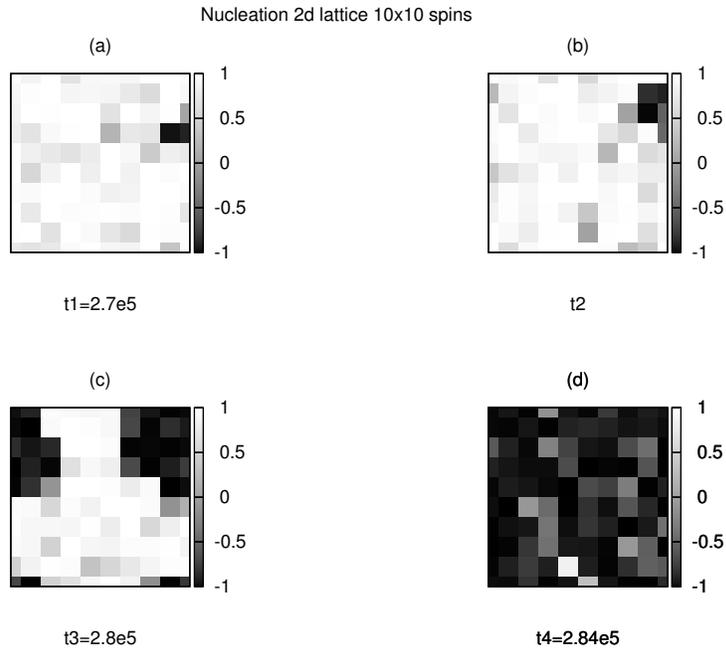


Figura 4.16: Configuração de spins 10x10, para diferentes tempos, o sistema apresenta nucleação como mecanismo para fazer à transição a fase de crescimento são os spins para baixo, a cor indica a magnetização no eixo z.

Novamente o método super-simétrico é capaz de acelerar significativamente a concorrência de um evento raro. Além disso permite analisar, em termos qualitativos o mecanismo de transição.

## CAPÍTULO 5

---

### Conclusões

---

Nesta dissertação abordamos o problema da escala temporal em simulações atomísticas, especificamente os eventos raros. Este problema representa a limitação fundamental mais complexa no uso das ferramentas computacionais, uma vez que o desenvolvimento da computação paralela não representa uma solução sistemática para aliviar esta limitação e apenas o desenvolvimento de técnicas especiais de simulação pode oferecer avanços representativos.

Estudamos em detalhe um destes métodos, o método *super-simétrico* que concentra toda a atenção na busca de raras e curtas trajetórias que representam transições entre estados metaestáveis da paisagem de energia potencial de um sistema complexo. Através da aplicação do método em três problemas padrão: o potencial bi-estável, switch entrópico e o modelo de Ising, analisamos as vantagens e dificuldades do método para encontrar as trajetórias reativas ou caminhos de reação. Primeiro notamos que o

método é computacionalmente custoso já que implica o cálculo da matriz Hessiana. Por outro lado observamos que a dinâmica super-simétrica não tem as limitações comuns de outros métodos para eventos raros, como o NEB e TPS. Não é necessário escolher um caminho inicial e também não precisa especificar o estado final da transição. Desta maneira, não precisa ter um conhecimento detalhado do problema para encontrar as possíveis transições entre estados meta-estáveis, o que é um elemento útil no estudo dos eventos raros.

Uma breve comparação da implementação do método para encontrar as taxas de reação foi feito através da aplicação ao potencial bi-estável. Neste caso comparamos a taxa obtida com o método de supersimetria e o método da função de correlação. Observamos uma concordância entre as ordens de grandeza. Porém com o aumento da dimensão do sistema, o cálculo da taxa com o método super-simétrico se torna uma tarefa muito difícil. A aplicação do método ao problema do switch entrópico, mostra que o método funciona de forma independente da natureza física da transição do sistema. Por último estudamos o evento de decaimento no modelo de ising, do estado *up* para o *down*. O método foi bem sucedido, encontrando e permitindo uma análise qualitativa do mecanismo de transição.

# APÊNDICE A

---

## Taxa de Reação

---

Neste apêndice, vamos mostrar como podemos calcular uma expressão geral para da taxa de reação para o caso super-amortecido apartir das propriedades de estados meta-estáveis. No caso de super-amortecido (atrito alto) a equação de kramers se reduz á equação que não considerar os graus de liberdade de momentum,

$$\frac{\partial W(q, t)}{\partial t} = -H_{FP}W(q, t) \quad H_{FP} = \sum_{\mu} \frac{\partial}{\partial q_{\mu}} \left\{ T \frac{\partial}{\partial q_{\mu}} + \frac{\partial V}{\partial q_{\mu}} \right\} \quad (\text{A.1})$$

$\mu$  sob as coordenadas do espaço de configuração  $\mathbf{q}$  de acordo com o capitulo 3, está é a equação de Fokker Planck sem a inércia [22], estamos considerando aqui apenas metade dos graus de liberdade do sistema, para identificar a corrente de probabilidade

$J_{\mu}$ :

$$\frac{\partial W(q, t)}{\partial t} = -H_{FP}W(q, t) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} \quad J_{\mu}(q) = \left[ T \frac{\partial}{\partial q_{\mu}} + \frac{\partial V}{\partial q_{\mu}} \right] W(q, t) \quad (\text{A.2})$$

Vamos obter uma fórmula para a taxa em termos da corrente de reação não normalizada  $J(q)$ . A única suposição que fazemos é que o tempo de reação é mais lento, que qualquer outro relaxamento. Dado uma solução de Eq.A.1  $\Phi(q, t)$  podemos encontrar a corrente de probabilidade diretamente.

$$J_\mu(x) = \left[ T \frac{\partial}{\partial x_\mu} + \frac{\partial E}{\partial x_\mu} \right] \Phi(q, t) \quad (\text{A.3})$$

Em tempos intermediários  $t'$  como no capítulo 3,  $\Phi(q, t)$  é uma combinação K linear de autovetores exatos  $\psi_\alpha^R = \langle q | \psi_\alpha^R \rangle$  com autovalor abaixo do gap

$$\Phi(q, t) = \sum_\alpha^K C_\alpha \psi_\alpha^R(q) \quad (\text{A.4})$$

se o estado estacionário não tem corrente, então há apenas  $K - 1$  correntes independentes, ao invés de  $K$  deles. as correntes de reação associadas são combinação linear das correntes obtidos agindo sobre cada um deles

$$J_\mu^\alpha(q) \equiv \left[ T \frac{\partial}{\partial q_\mu} + \frac{\partial V}{\partial q_\mu} \right] \psi_\alpha^R(q) \quad (\text{A.5})$$

Para o caso super -amortecido o operador de Fokker Planck é hermitiano[22], vamos primeiro calcular:

$$\begin{aligned} \int d^N x e^{\beta V} J^2 &= \int d^N q \left[ \left( T \frac{\partial}{\partial q} + \frac{\partial V}{\partial q} \right) \Phi(q, t) \right] e^{\beta V} \left[ \left( T \frac{\partial}{\partial q} + \frac{\partial V}{\partial q} \right) \Phi(q, t) \right] \\ &= T \int d^N q \left[ \left( T \frac{\partial}{\partial q} + \frac{\partial V}{\partial q} \right) \Phi(q, t) \right] \frac{\partial}{\partial q} (e^{\beta V} \Phi(q, t)) \\ &= T \int d^N q \Phi(q, t) e^{\beta V} (H_{FP} \Phi(q, t)) = \sum_\alpha \lambda_\alpha C_\alpha^2 \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

e similarmente

$$\int d^N x e^{\beta E} (\nabla J)^2 = \int d^N x (H_{FPP}) e^{\beta E} (H_{FPP}) = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}^2 C_{\alpha}^2 \quad (\text{A.7})$$

porque as somas A.7 são dominadas pelo maior autovalor  $\lambda_{max}$  que contribuíram para o estado  $\Phi(q, t)$ , temos que o menor tempo de escape é:

$$\tau_{reaction} = \lambda_{max}^{-1} = \frac{\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} C_{\alpha}^2}{\sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}^2 C_{\alpha}^2} = \frac{\int d^N q e^{\beta V} J^2}{\int d^N q e^{\beta V} (\nabla J)^2} \quad (\text{A.8})$$

Esta é a equação da taxa de transição é uma generalização da fórmula de Arrhenius [32]. Note que a normalização actual é irrelevante. Esta fórmula é válida na hipótese de separação das escalas temporais, independentemente de sua causa. Para o caso não super-amortecido a derivação é similar o leitor pode consultar [21].

---

## Referências Bibliográficas

---

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, (1964).
- [2] J. Cardy, Scaling and Renormalization in statistical physics, Cambridge University Press (1996)
- [3] A.A. Vedenov, A. M. Dykhne and M. D. Frank -Kametskii, The helix coil transition in DNA, Sovietic physics Uspekhi, Vol 14, N. 6, 715 (1972)
- [4] D. Frenkel and B. Smith, Understanding Molecular Simulation, from algorithms to applications, Second Edition, Academic Press 2002
- [5] N. Metropolis and S. Ulam, The Monte Carlo Method. J. Am. stat. Ass. 44, 335, (1949).
- [6] M. P. Allen and D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids Oxford University Press, Oxford (1989)

- [7] D.C. Rapaport, Multibillion-atom molecular dynamics simulation: Design considerations for vector-parallel processing, *Computer Physics Communications* 174 (2006) 521–529
- [8] Markus J. Buehler and Zhiping Xu, Materials science: Mind the helical crack, *Nature* 464, 42-43(4 march 2010)
- [9] J. Pilling, Paul W. Seakins, *Reaction Kinetics*, Oxford University Press, Oxford, 1995.
- [10] P. Papon, J. Leblond, P.H.E. Meijer, S.L. Schnur, *The Physics of Phase Transitions*, Springer, New York, 2002.
- [11] C. Abrams, L. Delle Site, and K. Kremer, in *Bridging Time Scales: Molecular Simulations for the Next Decade*, edited by P. Nielaba, M. Mareschal, and G. Ciccotti, Springer, Berlin(2002).
- [12] R. Phillips, *Crystals, Defects and Microstructures: Modeling Across Scales*, Cambridge University Press, (2001)
- [13] <http://www.sciencedaily.com/releases/2009/11/091116204229.htm>
- [14] C. N. Likos, *Phys. Rep.* 348, 267 (2001).
- [15] A. A. Louis, P. G. Bolhuis, J. P. Hansen, and E. J. Meijer *Phys. Rev. Lett.* 85, 2522 (2000).
- [16] G. Henkelman, G. Jóhannesson, and H. Jónsson, *Methods for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths*, in *Progress on Theoretical Chemistry and Physics*, Ed. S. D. Schwartz, 269-300 (Kluwer Academic Publishers, 2000).

- [17] C. Dellago and Peter G. Bolhuis, Transition Path Sampling And Other Advanced Simulation Techniques For Rare Events, Adv. Poly. Sci., Springer (2008)
- [18] C. Dellago, P. Bolhuis, F. S. Csajka, and D. Chandler, "Transition Path Sampling and the Calculation of Rate Constants", J. Chem. Phys., 108, 1964 (1998)
- [19] D. Moroni, Efficient Sampling of Rare Event Pathways from simple models to nucleation, Phd. thesis (2005) <http://dare.uva.nl/record/149505>
- [20] S. T. Nicola, J. Kurchan, Topological Methods for Searching Barriers and Reaction Paths Phys. Rev Lett. 91, 188302, (2003)
- [21] Tailleur J, Tanase-Nicola S, Kurchan J, Kramers equation and supersymmetry, Journal of statistical physics, 2006, vol. 122, no4, pp. 557-595
- [22] H. Risken, The Fokker Planck Equation, Methods of solution and Applications, Second Edition 1989, Springer-Verlag
- [23] G. Bussi, M. Parrinello Phys. Rev. E 75, 056707 (2007)
- [24] Ernst Hairer, Christian Lubich and Gerhard Wanner, Geometric Numerical Integration: Structure-Preserving Algorithms for Ordinary Differential Equations. Springer, Berlin, 2002.
- [25] S. T. Nicola, J. Kurchan, Metastable States, Transitions, Basins and Borders at Finite Temperatures , Journal of Statistical Physics, Vol. 116, No. 5/6, September 2004.
- [26] P. Metzner, Christof Schütte and Eric Vanden-Eijnden, Illustration of transition path theory on a collection of simple examples J. Chem. Phys. 125, 084110 (2006)

- [27] M. I. Freidlin and A. D. Wentzell, *Random Perturbations of Dynamical Systems* Springer-Verlag, New York, 1984.
- [28] S. Park, M. Sener, D. Lu, and K. Schulten, *J. Chem. Phys.* 119, 1313 (2003).
- [29] Heisenberg, W. "Zur Theorie des Ferromagnetismus." *Zeitschr. f. Physik* 49, 619-636, 1928.
- [30] Kubo, E. An Analytic Method in Statistical Mechanics. *Busseiron Kenkyu* 1, 1-13, 1943.
- [31] Montroll, E. Statistical Mechanics of Nearest Neighbor Systems. *J. Chem. Phys.* 9, 706, 1941.
- [32] Laidler, K. J. (1997) *Chemical Kinetics*, Third Edition, Benjamin-Cummings