

# Simulação Computacional de Líquidos

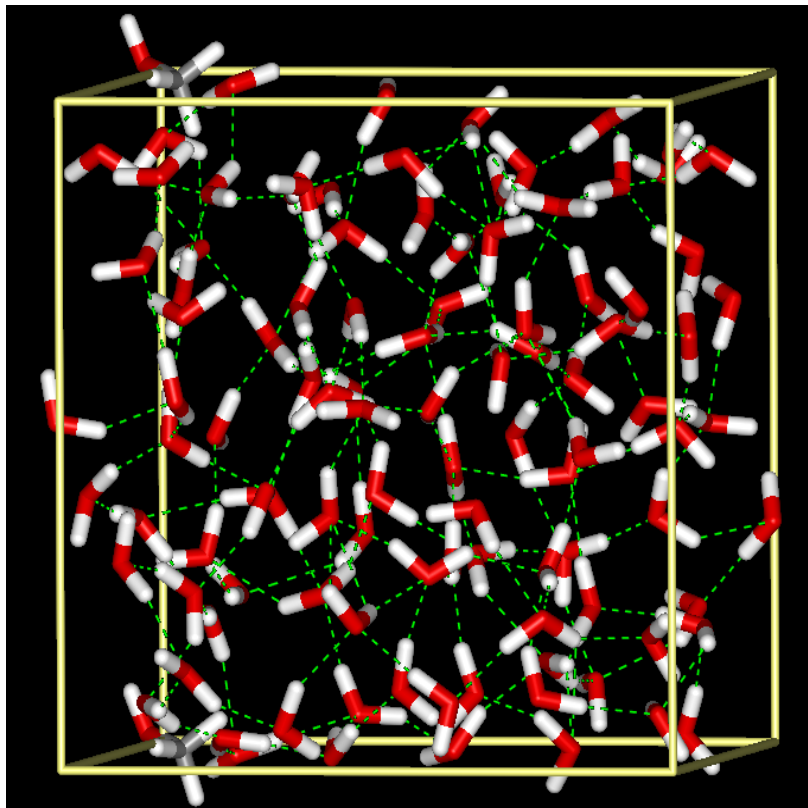
**Profa. Kaline Coutinho**

kaline@if.usp.br

Instituto de Física da USP

**Aula 7:** Mecânica estatística de líquidos:

- Ensembles;
- Propriedades termodinâmicas;
- Propriedades estruturais.



# Premissa:

Mecânica Estatística baseada no conceito de conjuntos (ensemble)

=

Mecânica Estatística baseada no conceito atomístico da matéria

$$A_{\text{observável}} = \langle A \rangle_{\text{tempo}} = \langle A \rangle_{\text{ensemble}}$$

$$\langle A \rangle_{\text{tempo}} = \langle A(\Gamma(t)) \rangle$$

$$\langle A \rangle_{\text{ensemble}} = \langle A(\Gamma) \rangle$$

$$\Gamma = \{\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{v}}\} = \Gamma(t) = \{\vec{\mathbf{r}}(t), \vec{\mathbf{v}}(t)\}$$

Condição de ergodicidade

Método Monte Carlo (molecular) = Método de Dinâmica Molecular

A distribuição de  $\Gamma$  satisfaz a densidade de probabilidade  $\rho(\Gamma)$ .

Essa função  $\rho(\Gamma)$  é determinada por um conjunto fixo de grandezas macroscópicas ( $NVT$ ,  $NPT$ ,  $NVE$ ,  $\mu VT$ , etc) que define o *ensemble* e se conserva.

### Teorema de Liouville

Lei de conservação para a densidade de Probabilidade

$$\hat{L} = (\dot{\mathbf{r}} \cdot \nabla_r + \dot{\mathbf{p}} \cdot \nabla_p)$$

= operador de Liouville

$$\frac{d\rho_{ens}}{dt} = 0 \Rightarrow \rho_{ens}(\Gamma, t) = e^{-i\hat{L}t} \rho_{ens}(\Gamma, 0)$$

Ou seja a densidade de probabilidade não tem dependência explícita com o tempo.

Mas como os sistemas serão estudados no equilíbrio:

$$\frac{\partial \rho_{ens}}{\partial t} = 0 \Rightarrow \rho_{ens}(\Gamma)$$

$$\langle A \rangle_{\text{tempo}} = \langle A(\Gamma(t)) \rangle = \lim_{t_{\text{obs}} \rightarrow \infty} \int_0^{t_{\text{obs}}} A(\Gamma(t)) dt = \frac{1}{t_{\text{obs}}} \sum_{t=1}^{t_{\text{obs}}} A(\Gamma(t))$$

$$\langle A \rangle_{\text{ensemble}} = \langle A(\Gamma) \rangle = \iint A(\Gamma) \rho(\Gamma) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = \frac{1}{\ell} \sum_{i=1}^{\ell} A(\Gamma_i) \rho(\Gamma_i)$$

# Ensembles comuns para simulação:

Por simplificação, algumas vezes usamos a função peso,  $w_{ens}$ :

$$\rho_{ens}(\Gamma) = \frac{w_{ens}(\Gamma)}{Z_{ens}} \quad \text{onde} \quad Z_{ens} = \sum_{\Gamma} w_{ens}(\Gamma) \quad \text{Função de partição}$$

Micro-canônico  $\Rightarrow NVE$

Canônico  $\Rightarrow NVT$

Isotérmico-isobárico  $\Rightarrow NPT$

Grand-canônico  $\Rightarrow \mu VT$

No limite termodinâmica ( $N \rightarrow \infty$ ) os ensembles são equivalentes, mas para sistemas finitos existem formas de transformações.

# Pesos e Potenciais Termodinâmicos

Micro-canônico

$\Rightarrow NVE$

$$\left\{ \begin{array}{l} w_{NVE} = \delta(H(\Gamma) - E) \\ -ST\beta = -\ln Z_{NVE} \end{array} \right.$$

1a. Lei da Termodinâmica  $dU = TdS + PdV + \mu dN$  sistema conservativo  
 $S(N,V,U) \Rightarrow dS = -(\mu/T) dN - (P/T) dV + (1/T) dU$

Entropia

Canônico

$\Rightarrow NVT$

$$\left\{ \begin{array}{l} w_{NVT} = \exp(-H(\Gamma)\beta) \\ -A\beta = -\ln Z_{NVT} \end{array} \right.$$

$A = U - TS$  então  $A(N,V,T) \Rightarrow dA = \mu dN - P dV - S dT$

Energia Livre  
de Helmholtz

onde  $H(\Gamma) = K(\mathbf{v}) + U(\mathbf{r})$  e  $\beta = 1/k_B T$

# Pesos e Potenciais Termodinâmicos

$$\text{Isotérmico-isobárico} \Rightarrow NPT \quad \left\{ \begin{array}{l} w_{NPT} = \exp(- (H(\Gamma) + PV)\beta) \\ -G\beta = -\ln Z_{NPT} \end{array} \right.$$

$$G = U + PV - TS \quad \text{então} \quad G(N,P,T) \Rightarrow dG = \mu dN + V dP - S dT$$

**Energia Livre  
de Gibbs**

$$\text{Grand-canônico} \Rightarrow \mu VT \quad \left\{ \begin{array}{l} w_{\mu VT} = \exp(- (H(\Gamma) - \mu N)\beta) \\ -PV\beta = -\ln Z_{\mu VT} \end{array} \right.$$

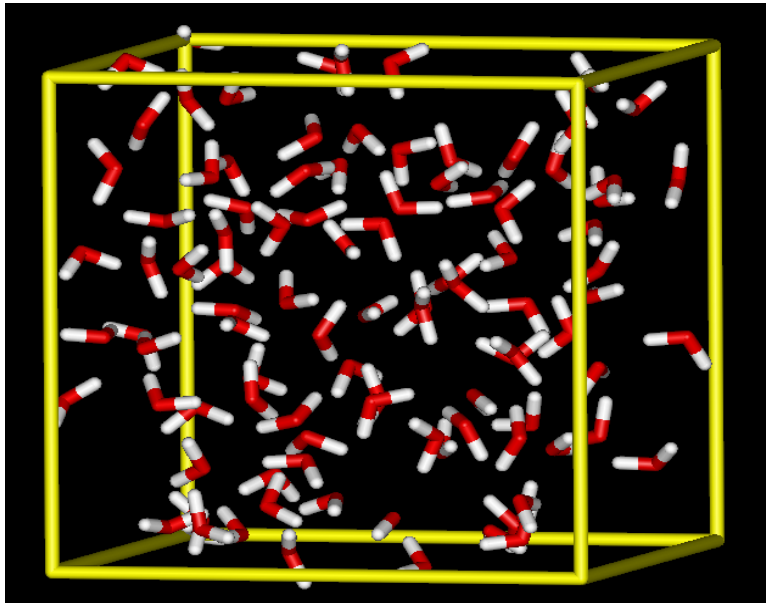
$$\Omega = U - TS - \mu N \quad \text{então} \quad \Omega(\mu, V, T) \Rightarrow d\Omega = -N d\mu - P dV - S dT$$

**Energia Livre  
de Landau**

onde  $H(\Gamma) = K(\mathbf{v}) + U(\mathbf{r})$  e  $\beta = 1/k_B T$

# Micro-canônico (NVE)

Ideal para ser usado em simulações com **Dinâmica Molecular**, pois devido as Leis de Conservação a energia é constante.



A condição inicial estabelece a densidade e a energia mecânica

$$E = K_o + U_o$$

Ao longo da simulação

$$E = \langle K \rangle + \langle U \rangle$$

Existe uma troca entre  $K$  e  $U$ , portanto como manter o sistema na temperatura desejada uma vez que  $\langle K \rangle = (3/2) Nk_B T$  ?

# Canônico (NVT)

Com  $T$  constante, Monte Carlo é ideal, pois pode-se facilmente desacoplar a parte cinética da configuracional.

$$H(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{p}}) = \sum_i^{3N} \left( p_i^2 / 2m \right) + U(\vec{\mathbf{r}})$$

$$Z_{NVT} = \iint e^{-H(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{p}})\beta} d\mathbf{p} d\mathbf{r} = \int e^{-K(\vec{\mathbf{p}})\beta} d\mathbf{p} \int e^{-U(\vec{\mathbf{r}})\beta} d\mathbf{r}$$

$$Z_{NVT} = \left( \frac{2m\pi}{\beta} \right)^{3N/2} Z_{NVT}^{\text{conf}}$$

$$\ln Z_{NVT} = \frac{3N}{2} \ln(2m\pi) - \frac{3N}{2} \ln(\beta) + \ln Z_{NVT}^{\text{conf}}$$

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle_{\text{cin}} + \langle A \rangle_{\text{conf}}$$



# Exemplo:

$$\langle E \rangle_{NVT} = \frac{1}{Z_{NVT}} \iint H e^{-H\beta} d\vec{p} d\vec{r} = -\frac{1}{Z_{NVT}} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_{NVT}$$

$$\langle E \rangle_{NVT} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{NVT}$$

Lembrando que  $\ln Z_{NVT} = c + \frac{3N}{2} \ln \beta + \ln Z_{NVT}^{\text{conf}}$

$$\langle E \rangle_{NVT} = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{NVT}^{\text{conf}} \Rightarrow \langle E \rangle_{NVT} = \frac{3N}{2} k_B T + \langle U \rangle_{NVT}$$

Energia

## B.1.2 Calor Específico a Volume Constante

K. Coutinho,  
Tese de doutorado,  
IFUSP (1997).

Definição do calor específico a volume constante,  $C_v$ :

$$C_v = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_v, \quad (\text{B.15})$$

onde  $Q$  é calor. Usando a primeira lei da termodinâmica  $dQ = dE + PdV$ , temos que  $dQ = dE$  pois o sistema neste ensemble ( $NVT$ ) não realiza trabalho. Portanto

$$C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial E}{\partial \beta} \quad (\text{B.16})$$

substituindo as equações B.11 e B.9, temos

$$C_v = -k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q \right] \quad (\text{B.17})$$

$$\begin{aligned} &= -k\beta^2 \left[ \frac{-3N}{2\beta^2} - \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Q \right] = \frac{3}{2} Nk - k\beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Q \\ \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Q &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right] = \frac{1}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} + \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Q} \right) \frac{\partial Q}{\partial \beta} \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

$$= \frac{1}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial \beta^2} - \frac{1}{Q^2} \left( \frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)^2 = \langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2 \equiv \langle \delta U^2 \rangle$$

então

$$\langle C_v \rangle = \frac{3N}{2} k + \frac{\langle \delta U^2 \rangle}{k_B T^2}$$

**Capacidade calorífica a volume constante**  
(B.19)

$$\ln Z = \frac{3N}{2} \ln(2\pi m) - \frac{3N}{2} \ln \beta + \ln Q \quad (\text{B.9})$$

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (\text{B.11})$$

### B.1.3 Pressão

K. Coutinho,  
Tese de doutorado,  
IFUSP (1997).

Definição de pressão,  $P$ :

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad (\text{B.20})$$

usando as equações B.1 e B.9, temos que

$$P = - \frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{-3N}{2\beta^2} \ln \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right) - \frac{1}{\beta} \ln \mathcal{Q} \right] = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \mathcal{Q}. \quad (\text{B.21})$$

Portanto

$$P = \frac{1}{\beta \mathcal{Q}} \frac{\partial \mathcal{Q}}{\partial V} \quad \text{onde} \quad \mathcal{Q} = \int_0^L \dots \int_0^L e^{-\beta U(\mathbf{r})} d\mathbf{r}. \quad (\text{B.22})$$

Fazendo uma mudança de variável  $\vec{q} = \vec{r}/L^3 = \vec{r}/V$  [136], obtemos

$$\mathcal{Q} = \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} L^{3N} d\mathbf{q} = L^{3N} \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q} = L^{3N} \mathcal{I}, \quad (\text{B.23})$$

onde

$$\mathcal{I} = \int_0^1 \dots \int_0^1 e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q}. \quad (\text{B.24})$$

Daí

$$\frac{\partial \mathcal{Q}}{\partial V} = \frac{\partial L}{\partial V} \frac{\partial \mathcal{Q}}{\partial L} = \frac{1}{3L^2} \frac{\partial}{\partial L} \left[ L^{3N} \mathcal{I} \right] = \frac{1}{3L^2} \left[ 3N \frac{L^{3N}}{L} \mathcal{I} + L^{3N} \frac{\partial \mathcal{I}}{\partial L} \right], \quad (\text{B.25})$$

voltando a expressão da pressão

$$P = \frac{1}{\beta L^{3N} \mathcal{I}} \frac{1}{3L^2} \left[ 3N \frac{L^{3N}}{L} \mathcal{I} + L^{3N} \frac{\partial \mathcal{I}}{\partial L} \right] = \frac{N}{\beta V} + \frac{L}{3\beta V} \frac{1}{\mathcal{I}} \frac{\partial \mathcal{I}}{\partial L} \quad (\text{B.26})$$

$$\begin{aligned} \frac{L}{3\beta V} \frac{1}{\mathcal{I}} \frac{\partial \mathcal{I}}{\partial L} &= \frac{L}{3\beta V} \frac{1}{\mathcal{I}} \frac{\partial}{\partial L} \left[ \int_0^1 \cdots \int_0^1 e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q} \right] \\ &= \frac{1}{V} \frac{1}{\mathcal{I}} \int_0^1 \cdots \int_0^1 \left( -\frac{L}{3} \frac{\partial U}{\partial L} \right) e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q} = \frac{\langle W \rangle}{V} \end{aligned} \quad (\text{B.27})$$

onde

$$\langle W \rangle = -\frac{1}{3} \left\langle r \frac{\partial U}{\partial r} \right\rangle \equiv \frac{\int_0^1 \cdots \int_0^1 \left( -\frac{L}{3} \frac{\partial U}{\partial L} \right) e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q}}{\int_0^1 \cdots \int_0^1 e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q}} = \frac{\mathcal{J}}{\mathcal{I}}, \quad (\text{B.28})$$

e utilizamos como simplificação para notação futura

$$\mathcal{J} = \int_0^1 \cdots \int_0^1 \left( -\frac{L}{3} \frac{\partial U}{\partial L} \right) e^{-\beta U(\mathbf{q}, L)} d\mathbf{q}. \quad (\text{B.29})$$

Voltando a expressão da pressão (equação B.26), temos que

**Pressão**  $\langle P \rangle = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{\langle W \rangle}{V}$  onde  $\langle W \rangle = -\frac{1}{3} \left\langle r \frac{\partial U}{\partial r} \right\rangle$  (B.30)

Separando os termos cinético e configuracional, realizamos simulação com Monte Carlo apenas para a parte configuracional e depois somamos *a posteriori* a parte cinética

Canônico ( $NVT$ )

⇒

A condição inicial estabelece a densidade. Em cada passo  $\mathbf{r}$  muda e um novo  $U(\mathbf{r})$  é obtido.

Isotérmico-isobárico ( $NPT$ ) ⇒

A condição inicial estabelece uma densidade inicial que muda durante a simulação. Em cada passo  $\mathbf{r}$  e  $V$  mudam.

Grand-canônico ( $\mu VT$ )

⇒

A condição inicial estabelece uma densidade inicial que muda durante a simulação. Em cada passo  $\mathbf{r}$  e  $N$  mudam.

# Equivalência entre ensembles

No limite termodinâmica ( $N \rightarrow \infty$ ) e fora das regiões de transição de fase os ensembles são equivalentes, **mas as simulações computacionais NÃO são realizadas nesse limite** e uns ensembles são mais recomendados que outros para calcular certas propriedades.

•  $NVT$

$$\langle C_V \rangle = \frac{3N}{2} Nk + \frac{\langle \partial U^2 \rangle}{k_B T^2} \quad \text{capacidade calorífica a volume constante}$$

$$\langle \gamma_V \rangle = \frac{Nk_B}{V} + \frac{\langle \partial W \partial U \rangle}{V k_B T^2} \quad \text{coeficiente de pressão térmica}$$

•  $NPT$

$$\langle H_{\text{conf}} \rangle = \langle U \rangle + P \langle V \rangle$$

$$\kappa_T = \frac{\langle \partial V^2 \rangle}{\langle V \rangle k_B T}$$

$$\langle \kappa_T \rangle = \left[ \frac{Nk_B T + \langle W \rangle}{V} - \frac{\langle \partial W^2 \rangle}{V k_B T} + \frac{\langle \Theta \rangle}{V} \right]^{-1}$$

compressibilidade isotérmica

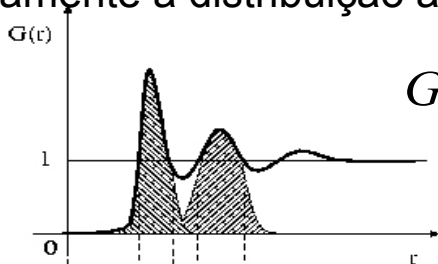
$$\langle C_P \rangle = \langle C_V \rangle + VT \langle \kappa_T \rangle \langle \gamma_V \rangle^2$$

$$\langle C_P \rangle = \frac{3 + \nu}{2} Nk + \frac{\langle \partial H_{\text{conf}}^2 \rangle}{k_B T^2}$$

$$\langle W \rangle = -\frac{1}{3} \left\langle r \frac{\partial U}{\partial r} \right\rangle \quad \langle \Theta \rangle = \frac{1}{9} \left\langle r \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial U}{\partial r} \right) \right\rangle$$

# Função distribuição radial de pares (medida experimentalmente por espalhamento de neutrões ou difração de raio-x)

Probabilidade de achar um par de átomos  $ij$  separados por uma distância  $r$ , comparativamente à distribuição aleatória.



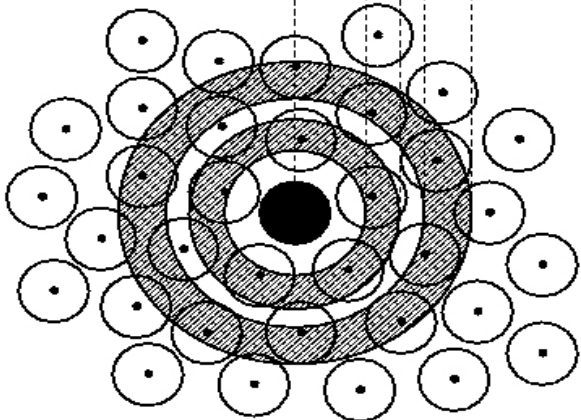
$$G_{12}(r) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z_{NVT}} \int e^{(-U(r)/kT)} dr_3 dr_4 \cdots dr_N$$

$$= \frac{N}{\rho^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle$$

Implementação:

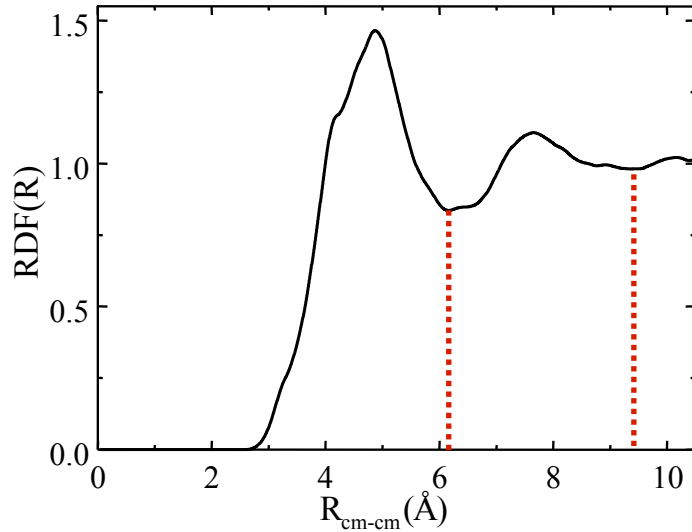
$$G_{ij}(r) = \frac{n_{ij}(r - dr/2, r + dr/2)}{n_{ij}^{\text{ideal}}(r - dr/2, r + dr/2)}$$

$$n_{ij}^{\text{ideal}} = \rho \frac{4\pi}{3} \left[ (r + dr/2)^3 - (r - dr/2)^3 \right]$$



# Propriedades Estruturais:

RDF CM-CM

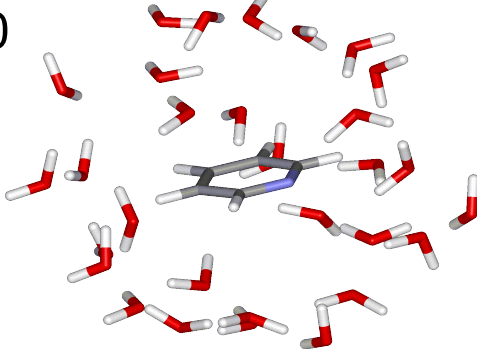


**Sistema: soluto-solvente**

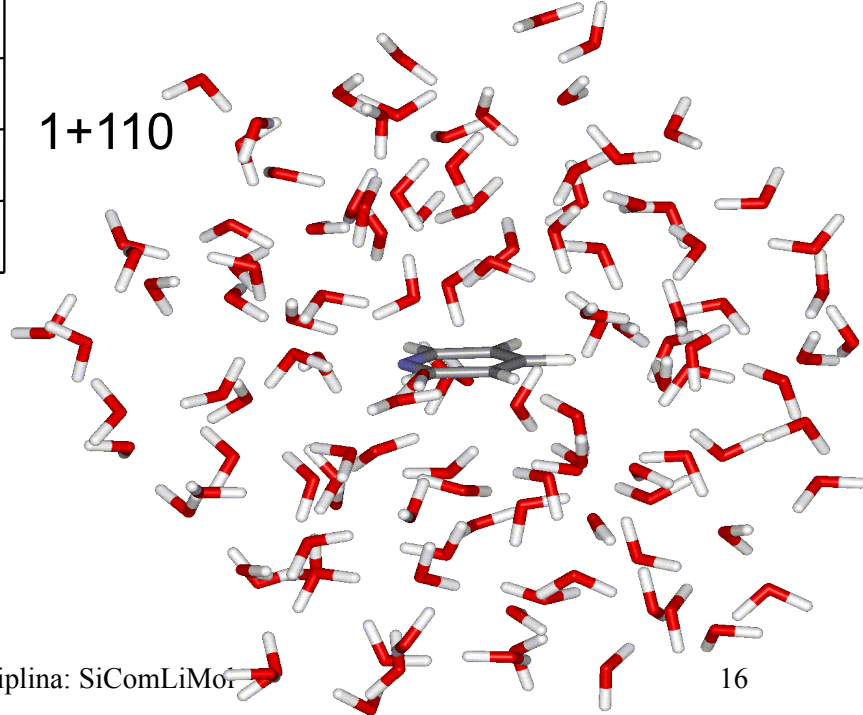
**Piridina em água (1+400)**

Malaspina, Coutinho, Canuto, JCP 117 (2002) 1692.

1+30



1+110



Disciplina: SiComLiMo



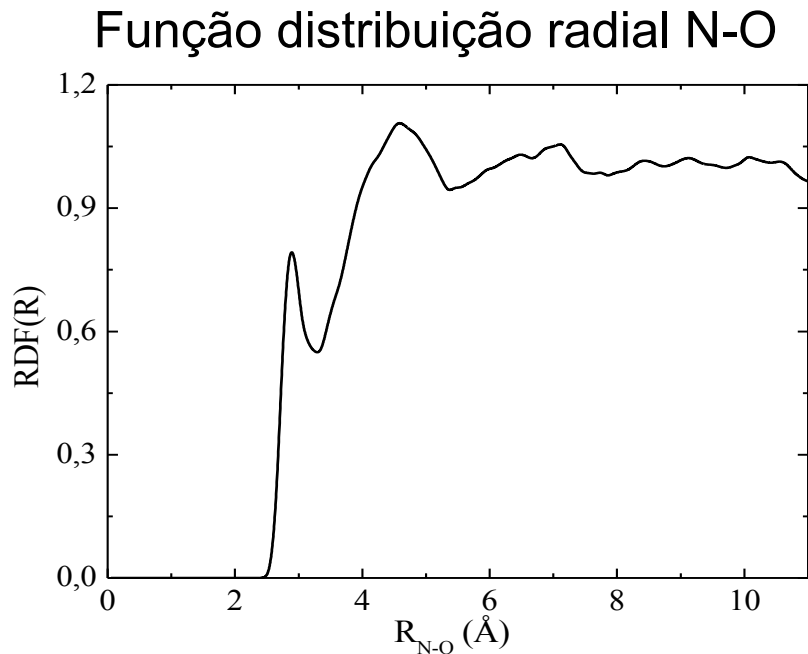
# Propriedades Estruturais:

## Ligações de Hidrogênio

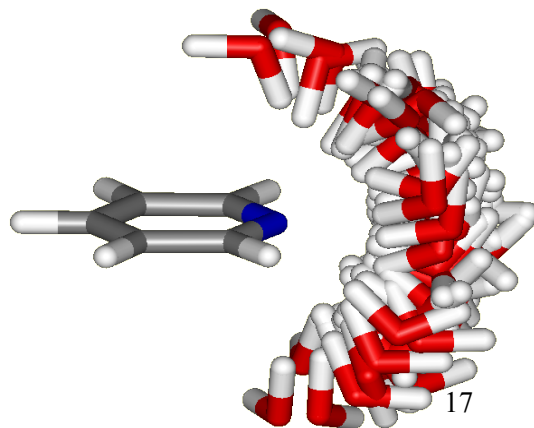
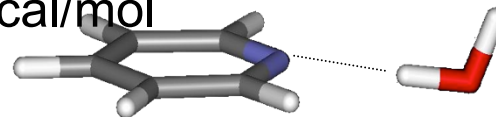
$$R_{X-O} \leq 4.0 \text{ \AA}$$

$$\alpha_{X\hat{O}H} \leq 30^\circ$$

$$E_{\text{lig}} \geq 2.5$$

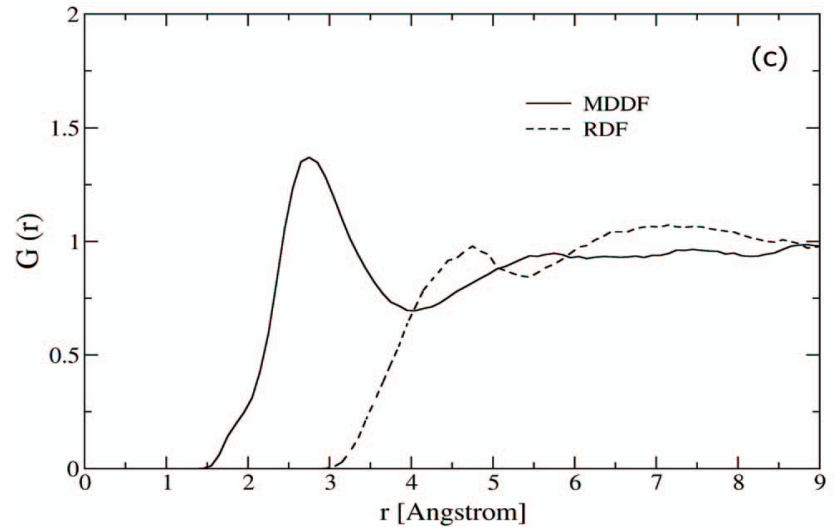
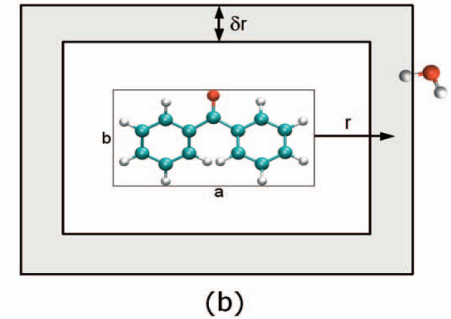
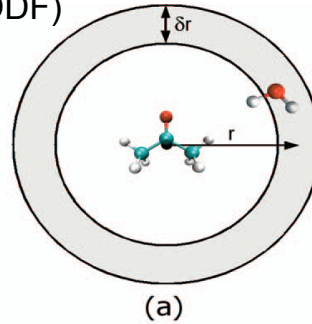
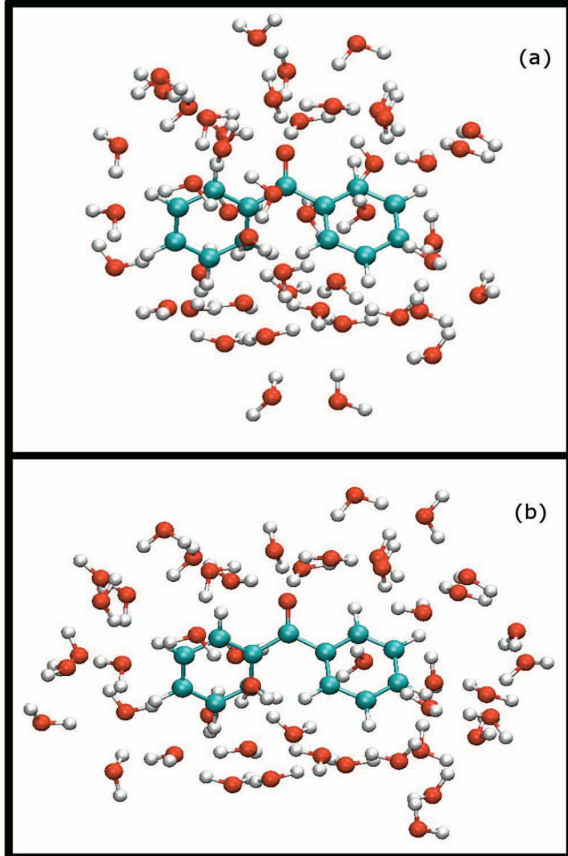


kcal/mol



# Propriedades Estruturais:

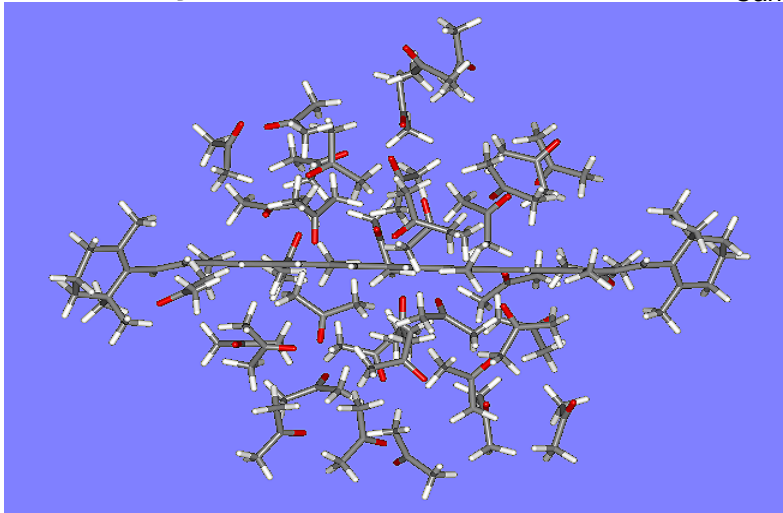
Minimum Distance Distribution Function (MDDF)



Georg, Coutinho, Canuto, J. Chem. Phys. **126**, 34507 (2007).

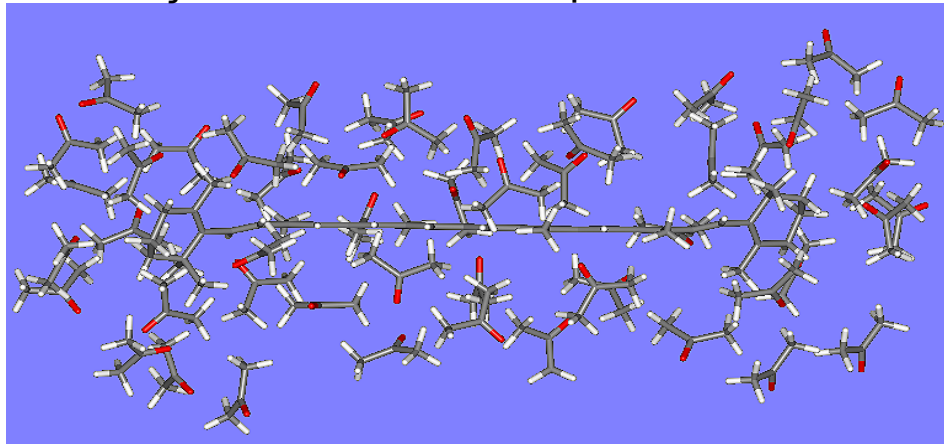
## Distribuição esférica

Canuto, Coutinho, Trzesniak, *Adv. Quantum Chem.* **41**, 161 (2002)



## $\beta$ -Caroteno em acetona

## Distribuição de vizinhos mais próximos



# Simulação Computacional de Líquidos

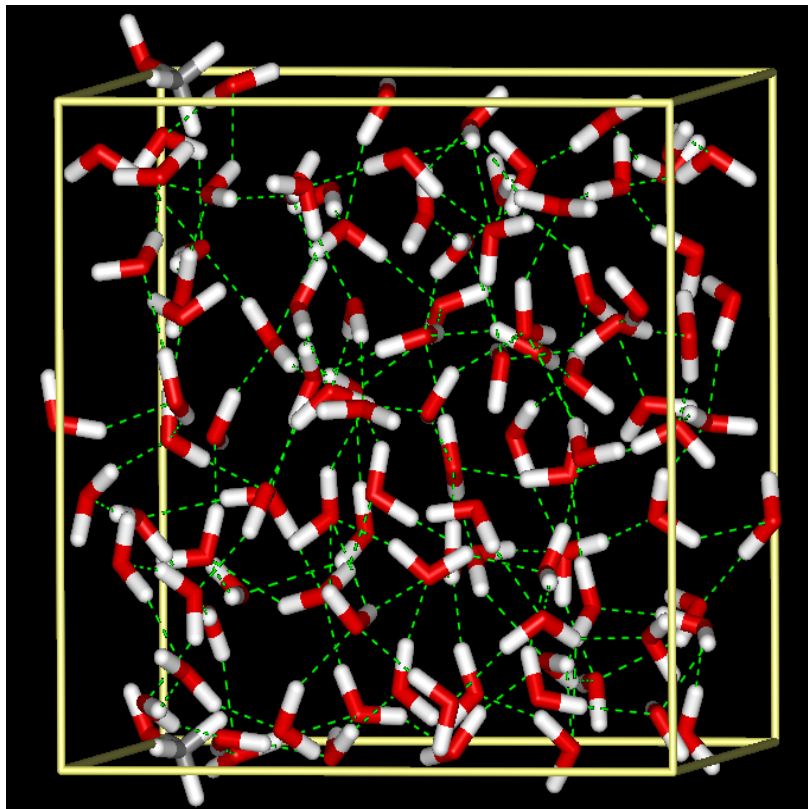
**Profa. Kaline Coutinho**

kaline@if.usp.br

Instituto de Física da USP

**Aula 8:** Continuação da  
Mecânica estatística de  
líquidos:

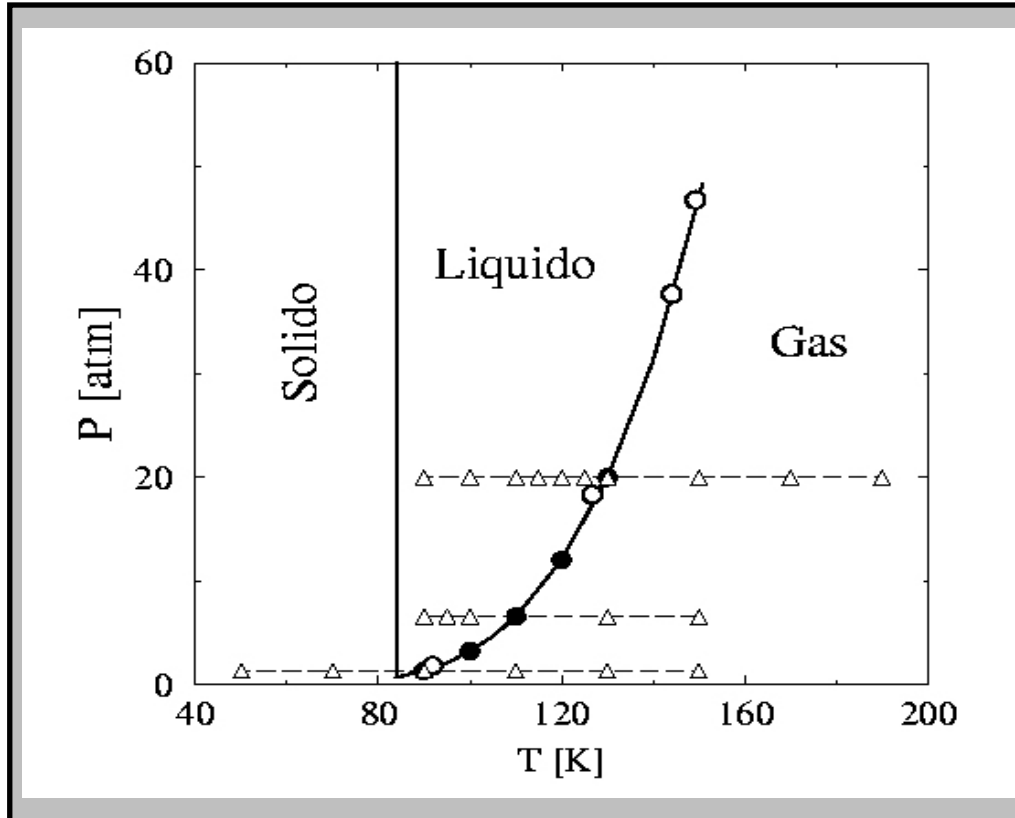
- Ensembles;
- Propriedades termodinâmicas;
- Propriedades estruturais.



# Resultados para propriedades termodinâmicas e estruturais

Argônio ( $\epsilon = 0.2374 \text{kcal/mol}$  e  $\sigma = 3.41 \text{\AA}$ )

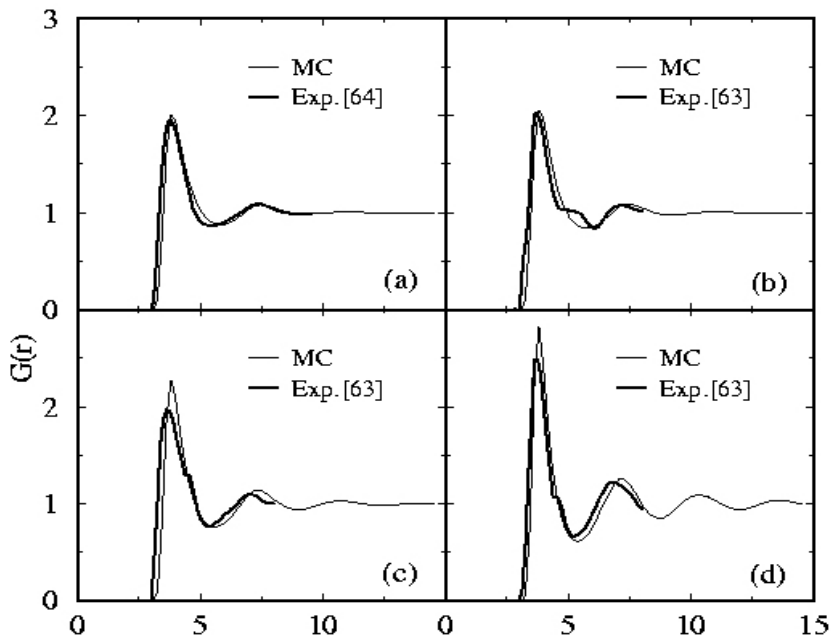
Maitland e Smith (1971).



K. Coutinho,  
Tese de  
doutorado,  
IFUSP (1997).

# Propriedades Estruturais:

(a)  $T=149.3\text{K}$ ,  $P= 46.8\text{ atm}$  e  $\rho=0.737\text{ g/cm}^3$  (b)  $T=144.1\text{K}$ ,  $P= 37.7\text{ atm}$  e  $\rho=0.870\text{ g/cm}^3$  (c)  $T=129.7\text{K}$ ,  $P= 18.3\text{ atm}$  e  $\rho=1.100\text{ g/cm}^3$  (d)  $T= 91.8\text{K}$ ,  $P= 1.8\text{ atm}$  e  $\rho=1.365\text{ g/cm}^3$



$T$	$\rho$	1º pico		2º pico		3º pico		4º pico	
		Exp.	MC	Exp.	MC	Exp.	MC	Exp.	MC
91.8	1.365	3.78	3.8	6.91	7.2	10.31	10.3	13.67	13.6
129.7	1.100	3.80	3.8	6.88	7.2	10.93	10.7		
144.1	0.870	3.80	3.8	7.14	7.4	11.20	10.9		
149.3	0.737	4.00	3.8	7.80	7.6				

O ombro mostrado nas curvas experimentais não existe. Isso foi mostrado por experimentos mais recentes.

# No ensemble NVT:

$$\langle c_V \rangle = \frac{3N}{2}k + \frac{\langle \partial(U/N)^2 \rangle}{k_B T^2}$$

Calor específico a volume constante

$$\langle \gamma_V \rangle = \frac{Nk_B}{V} + \frac{\langle \partial W \partial U \rangle}{V k_B T^2}$$

Coefficiente de pressão térmica

$$\langle P \rangle = \frac{Nk_B T + \langle W \rangle}{V}$$

Pressão

$$\langle \kappa_T \rangle = \left[ \langle P \rangle - \frac{\langle \partial W^2 \rangle}{V k_B T} + \frac{\langle \Theta \rangle}{V} \right]^{-1}$$

Compressibilidade isotérmica

$$\langle W \rangle = -\frac{1}{3} \left\langle r \frac{\partial U}{\partial r} \right\rangle \quad \langle \Theta \rangle = \frac{1}{9} \left\langle r \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial U}{\partial r} \right) \right\rangle$$

1o. e 2o. Virial

# Propriedades Termodinâmicas (no NVT):

K		g/cm <sup>3</sup>									
$T$	$\rho$	$\langle U \rangle / N$		$c_V$		$\gamma_V$		$\kappa_T 10^4$		$P$	
		Exp.	MC	Exp.	MC	Exp.	MC	Exp.	MC	Exp.	MC
130	1.065	-1.0152	-1.029(2)	4.061	4.17(3)	8.00	8.8(1)	14.00	13(11)	20.01	35(2)
120	1.166	-1.1156	-1.135(2)	4.302	4.32(6)	10.30	11.2(3)	7.60	4.8(8)	12.01	58(2)
110	1.247	-1.2063	-1.223(1)	4.541	4.49(4)	12.70	13.6(3)	4.60	3.4(3)	6.58	80(2)
100	1.315	-1.2971	-1.301(1)	4.541	4.66(9)	15.60	15.8(7)	3.26	2.3(2)	3.21	98(5)
90	1.378	-1.3759	-1.376(1)	4.613	5.06(7)	19.00	19.8(5)	2.41	1.9(1)	1.32	107(3)

Energia interna por  
molécula = entalpia de  
vaporização em kcal/mol

↑  
Calor específico a volume  
constante em cal/mol K

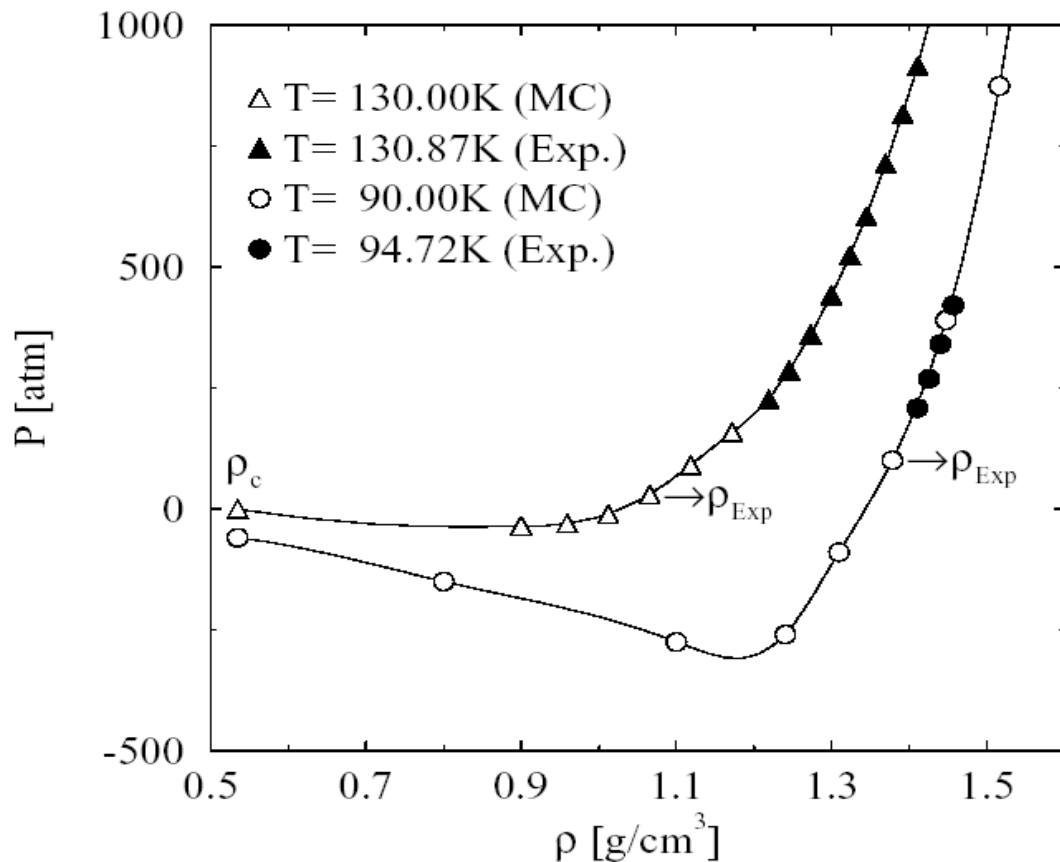
↑  
Coeficiente de pressão  
térmica em atm/K

↑  
Compressibilidade  
isotérmica em 1/atm

↑  
Pressão em atm

Embora a pressão não esteja correta a  $G(r)$  está em  $T = 91.8\text{K}$ ,  $P = 1.8\text{ atm}$  e  $\rho = 1.365\text{ g/cm}^3$





Quando mais próximo da linha de transição líquido-sólido, pequenas variações de densidade podem gerar grandes mudanças na pressão calculada.

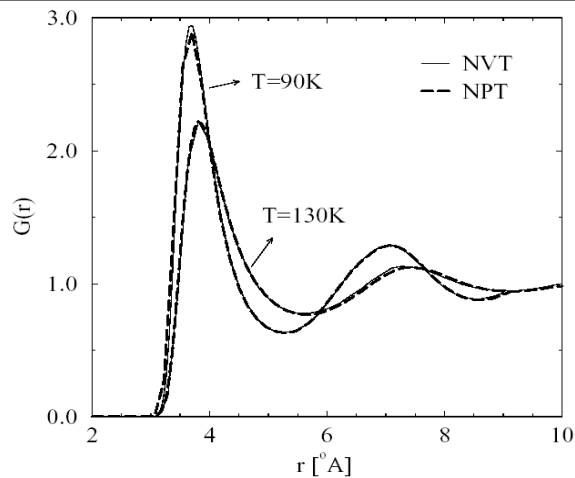
Em T= 90K com uma redução de 2% na densidade obtemos P~1atm.

**ATENÇÃO:** A PRESSÃO É UMA GRANDEZA QUE FLUTUA MUITO, POR ISSO USUALMENTE NÃO É CONSIDERADA COMO BOM INDICADOR DO EQUILÍBRIO.

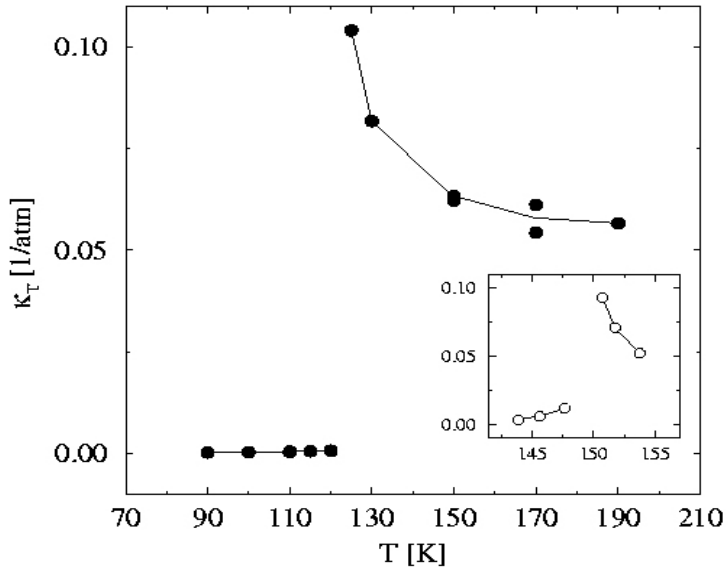
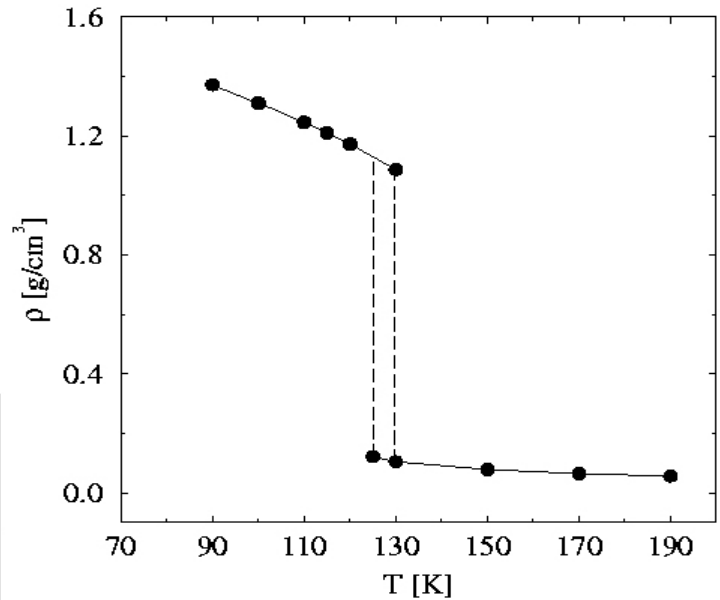
# Comparando NVT e NPT:

$T$	$\rho$	$\langle U \rangle / N$		$c_V$		$\gamma_V$		$\kappa_T 10^4$		$P$	
		Exp.	MC	Exp.	MC	Exp.	MC	Exp.	MC	Exp.	MC
130	1.065	-1.0152	-1.029(2)	4.061	4.17(3)	8.00	8.8(1)	14.00	13(11)	20.01	35(2)
90	1.378	-1.3759	-1.376(1)	4.613	5.06(7)	19.00	19.8(5)	2.41	1.9(1)	1.32	107(3)

$T$	$P$	$\langle U \rangle / N$		$c_P$		$\kappa_T 10^4$		$\alpha_P 10^3$		$\rho$	
		Exp.	MC	Exp.	MC	Exp.	MC	Exp.	MC	Exp.	MC
130	20.01	-1.0152	-1.053(5)	14.33	14.5(2)	14.00	12(2)	11	16.8(8)	1.065	1.086(6)
90	1.32	-1.3759	-1.396(3)	10.13	10.4(4)	2.41	2.23(9)	4.58	15.5(2)	1.378	1.369(2)

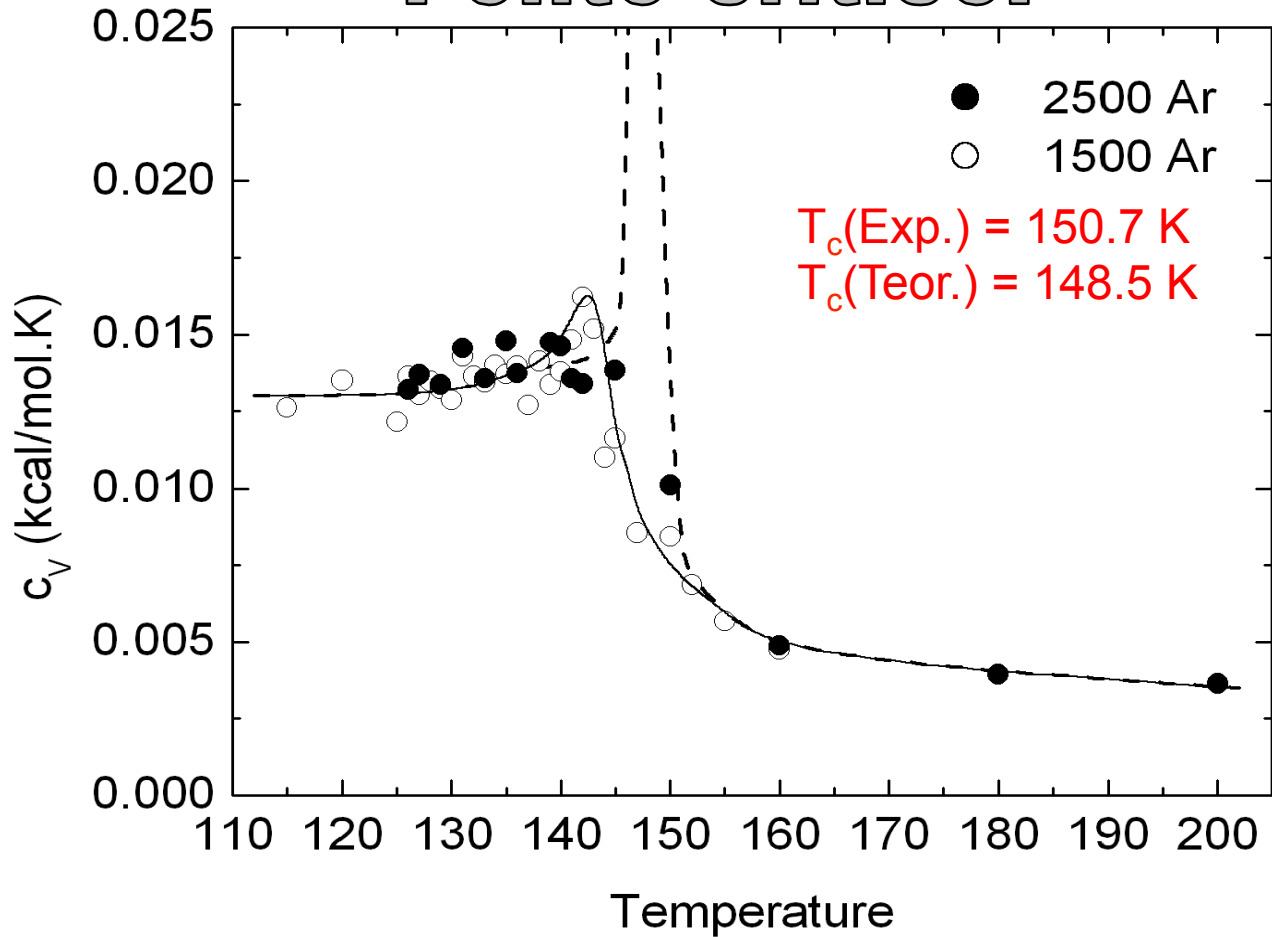


# Transição de fase:

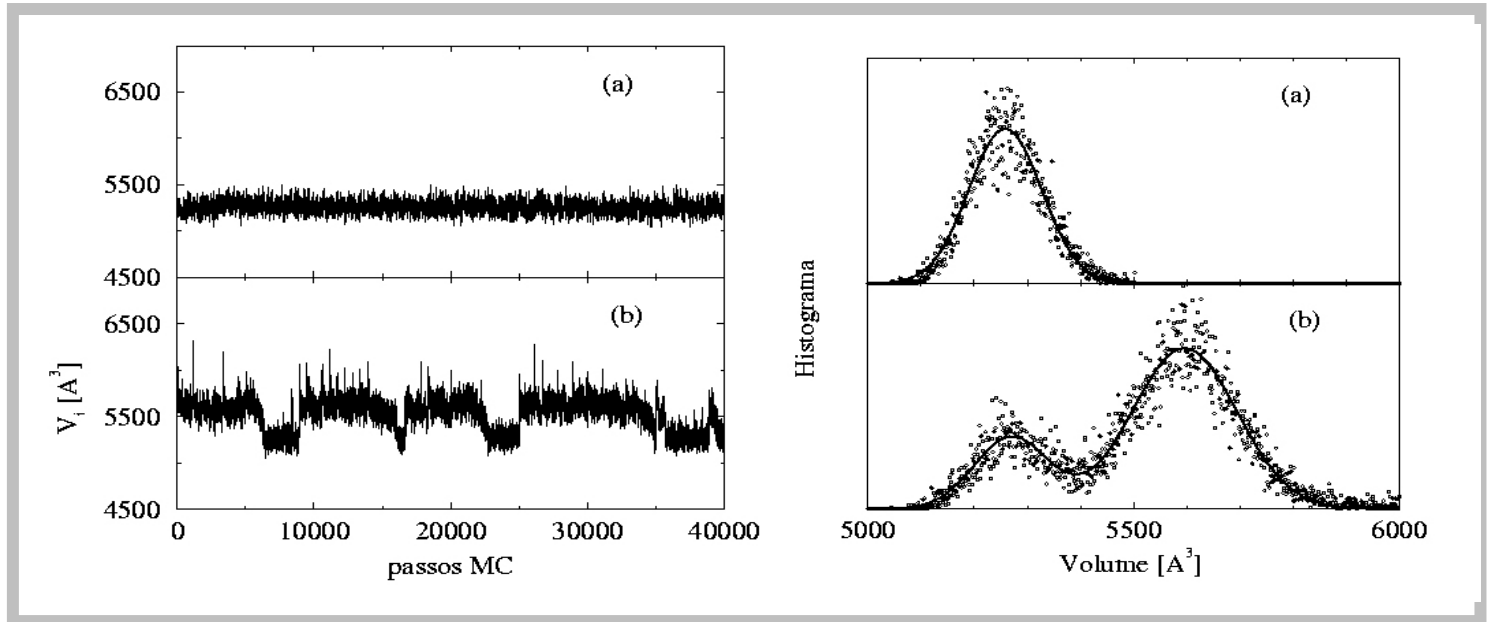


Observamos a variação da densidade e da compressibilidade isotérmica.

# Ponto crítico:



# Transição de fase:



Argônio na linha de transição líquido  $\Leftrightarrow$  sólido ( $P = 1.32 \text{ atm}$  e  $T = 70 \text{ K}$ ). A diferença nas condições das duas simulações (a) e (b) está na condição inicial.

# Estatística

## Médias:

$\langle A \rangle =$  constante quando  $L \rightarrow \infty$

$$\langle A \rangle = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L A(\Gamma_i)$$

## Desvio padrão:

$\sigma(A) =$  constante quando  $L \rightarrow \infty$

$$\sigma(A) = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L (A(\Gamma_i) - \langle A \rangle)^2} = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}$$

## Erro da média:

$er(A) = 0$  quando  $L \rightarrow \infty$

$$er(A) = \frac{\sigma(A)}{\sqrt{L}} = \sqrt{\frac{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2}{L}}$$

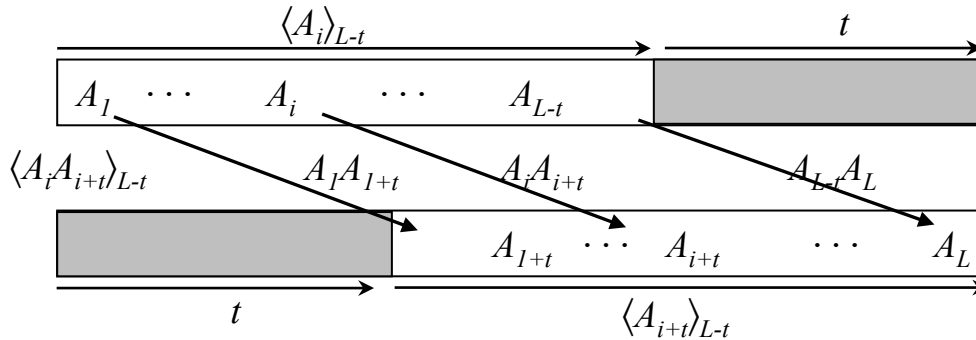
Se os  $A(\Gamma_i)$  forem estatisticamente decorrelacionados.

As configurações sucessivas,  $A(\Gamma_i)$ , geradas em simulações computacionais são sempre muito similares, ou seja estatisticamente correlacionadas.

A forma de calcular o intervalo de correlação estatística, ou o tempo de correlação é através da função de auto-correlação:

$$C(t) = \frac{\langle \partial A_i \partial A_{i+t} \rangle}{\langle \partial A^2 \rangle}$$

$$C(t) = \frac{\langle \partial A_i \partial A_{i+t} \rangle}{\langle \partial A^2 \rangle} = \frac{\langle A_i A_{i+t} \rangle_{L-t} - \langle A_i \rangle_{L-t} \langle A_{i+t} \rangle_{L-t}}{\langle A^2 \rangle_L - \langle A \rangle_L^2}$$



$C(t)$  = 1 correlação perfeita  
 = -1 correlação perfeita negativa e  
 = 0 não há correlação, ou decorrelação

$$\tau = \int_0^{\infty} C(t) dt \quad \text{Representa o tempo de correlação.}$$

Essa função também pode ser usada para calcular a correlação entre duas grandezas diferentes:

$$C_{AB} = \frac{\langle \partial A \partial B \rangle}{\sigma(A)\sigma(B)} \quad \text{ou} \quad C_{AB}(t) = \frac{\langle \partial A_i \partial B_{i+t} \rangle}{\sigma(A)\sigma(B)}$$

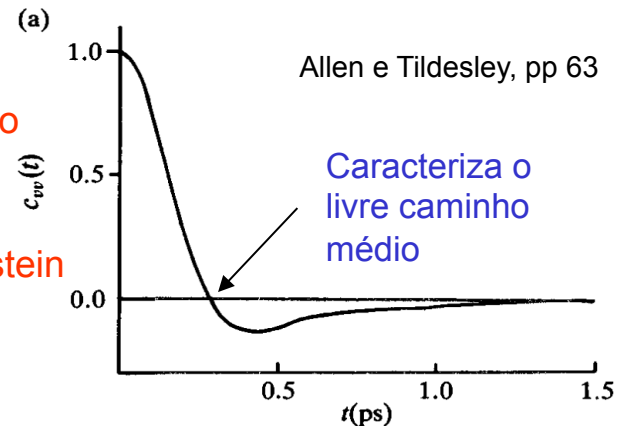
Função de correlação temporal

A função de auto-correlação temporal é bastante utilizada para estudar propriedades de transporte de fluidos.

Coeficiente de difusão:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0) \rangle dt \quad \text{Relação de Kubo}$$

$$D = \frac{1}{6t} \left\langle \left| \vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0) \right|^2 \right\rangle \quad \text{Relação de Einstein}$$





## Reorientação molecular:

$$\langle \vec{u}_i(t) \cdot \vec{u}_i(0) \rangle = \langle \cos \phi(t) \rangle = e^{-2D_r t}$$

$$\tau = 1 / D_r \quad \text{Tempo de relaxação rotacional}$$

$$P_1 = \langle \cos \phi(t) \rangle$$

$P_1$  e ordens mais elevadas dos polinômios de Legendre podem ser medidos experimentalmente, por infravermelho e fluorescência ( $P_1$ ) e ordens maiores por Raman, NMR, depolarização e espalhamento de luz.