Propriedades termodinâmicas e estruturais de polímeros em duas e três dimensões através de amostragens no ensemble canônico e microcanônico

A. G. Cunha Netto[1] *e* ***A. A. Caparica***[2]

agcunhanetto@yahoo.com.br *caparica@if.ufg.br*

Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás

Resumo

Apresentamos neste trabalho duas técnicas que fazem uso do método Monte Carlo para obter as médias termodinâmicas de um sistema. A técnica desenvolvida por N. Metropolis [1], que é realizada no ensemble canônico (T, V, N) e o algoritmo de Wang-Landau [2], estudado no ensemble microcanônico (E, V, N). Obtemos as propriedades de um modelo de homopolímeros em rede, nos casos de duas [3] e três [4] dimensões. O algoritmo de Wang-Landau permitiu calcular a energia livre e entropia, quantidades não possíveis de serem estimadas pelo algoritmo de Metropolis. Outra vantagem do algoritmo de Wang-Landau é possibilitar investigar cadeias bem maiores.

Objetivos

Implementar os algoritmos de Wang-Landau (que permite estimar a densidade de estados através de um passeio aleatório no espaço de macroestados) e Metropolis (que gera estados com probabilidade proporcional ao fator de Boltzmann) em cadeias de homopolímeros em rede em duas e três dimensões.

Metodologia

Para o desenvolvimento e implementação dos algoritmos descritos anteriormente utilizamos como ferramenta a linguagem de programação FORTRAN90, devido a sua praticidade. Todo nosso trabalho vem sendo realizado no sistema operacional LINUX, pois ele apresenta uma série de vantagens sobre outros sistemas, tais como: menor tempo de CPU, maior segurança no arquivamento de informações, etc.

Resultados e discussão

Na representação do polímero, o modelo usado é o *"self-avoiding walk"* (caminho auto-excludente) que descreve o chamado *"excluded volume"* que prediz que dois monômeros não podem ocupar o mesmo sítio da rede no mesmo instante. Evoluímos o polímero através do método da reptação, que faz com que cada monômero acrescido em uma extremidade da cadeia implica na retirada de um monômero na outra extremidade. Incluimos o efeito da temperatura supondo uma interação entre os vizinhos mais próximos não consecutivos da cadeia (*"Interaction self-avoiding walk"*).

Através do algoritmo de Wang-Landau estimamos a densidade de estados para diferentes tamanhos de cadeia. Na figura 1 mostramos $ln\,[g(E)]$ para cadeias de 100 monômeros $(2D)$ e 50 monômeros $(3D)$.

Conhecida a densidade de estados podemos estimar o valor esperado de uma grandeza ter-

[1] Aluno

[2] Orientador

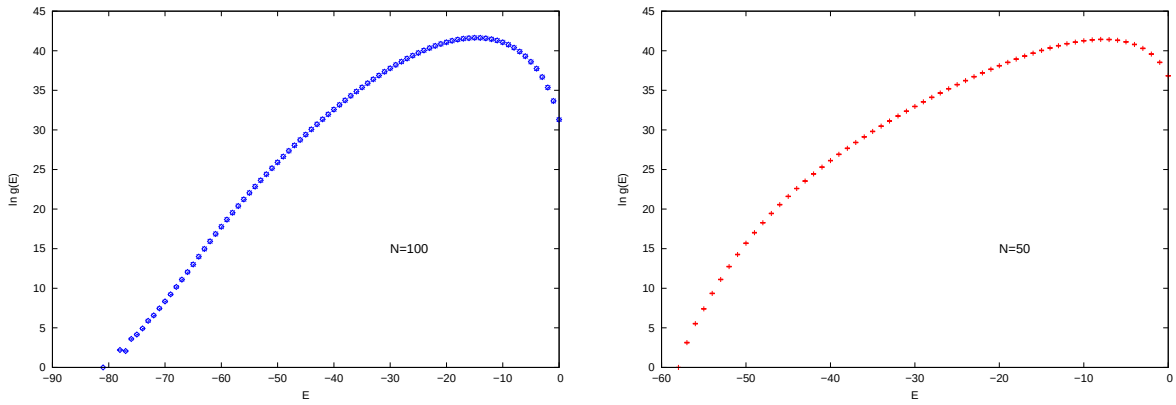

Figura 1: *Logaritmo da densidade de estados em função dos níveis de energia para cadeias de* N=100 $(2D)$ *e* N=50 $(3D)$ *monômeros.*

modinâmica A do sistema através da média canônica

$$\langle A\rangle_T = \frac{\sum_E \langle A\rangle_E g(E) e^{-E/k_BT}}{Z}, \qquad Z = \sum_E g(E) e^{-E/k_BT}. \tag{1}$$

Aqui $\langle A\rangle_E$ é a média microcanônica da observável A do sistema, obtida na simulação para cada nível de energia E.

Quando realizamos simulações de Monte Carlo através da amostragem de Metropolis, fixamos um valor para a temperatura e estimamos a média termodinâmica $\langle A\rangle_T$, sendo necessária uma nova simulação para cada novo valor de temperatura. Na amostragem de Wang-Landau estimamos a densidade de estados e a média microcanônica $\langle A\rangle_E$, obtendo qualquer propriedade termodinâmica desejada, em qualquer temperatura, através de uma simples operação analítica.

Na figura (2) mostramos resultados ($2D$ e $3D$) obtidos para a energia interna U e para o calor específico, que com a amostragem de Wang-Landau são calculados pelas expressões

$$U(T) = \frac{\sum_E E g(E) e^{-E/k_BT}}{\sum_E g(E) e^{-E/k_BT}} = \langle E\rangle \qquad C_v(T) = \frac{\langle E^2\rangle_T - \langle E\rangle_T^2}{T^2}, \tag{2}$$

e comparamos com os resultados obtidos via Metropolis. Investigar cadeias maiores através do algoritmo de Metropolis levaria um tempo computacional bem maior.

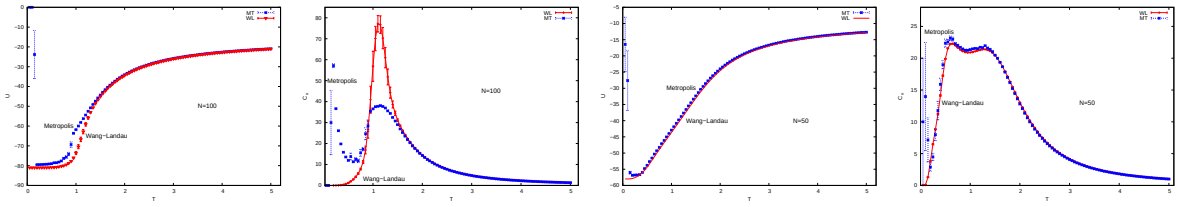

Figura 2: *Energia interna e calor específico em função da temperatura em duas e três dimensões, respectivamente.*

Uma propriedade estrutural das cadeias é a chamada distância quadrática média. Seu comportamento e sua flutuação com a temperatura são mostrados na figura 3, calculadas pela

expressão

$$R^2 = [(x_N - x_0)^2 + (y_N - y_0)^2 + (z_N - z_0)^2] \qquad \frac{dR^2}{dT}(T) = \frac{\langle ER^2 \rangle_T - \langle E \rangle_T \langle R^2 \rangle_T}{T^2}. \qquad (3)$$

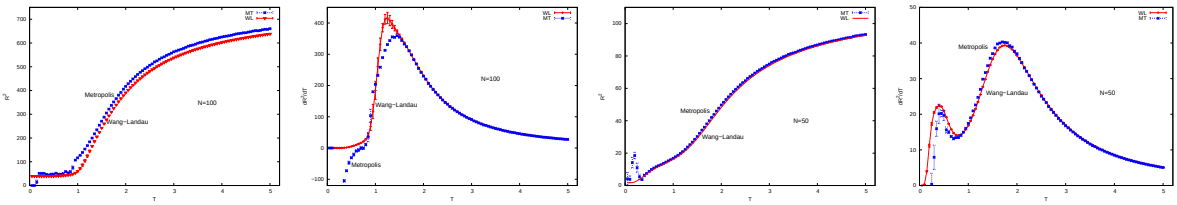

Figura 3: *Distância quadrática média e sua flutuação em função da temperatura para cadeias bi e tridimensionais.*

Duas médias interessantes não passíveis de serem obtidas pelos métodos convencionais de Monte Carlo são a energia livre e a entropia (fig. 4), expressas por:

$$F(T) = -k_B T ln(Z) \qquad S(T) = [E(T) - F(T)]/T. \qquad (4)$$

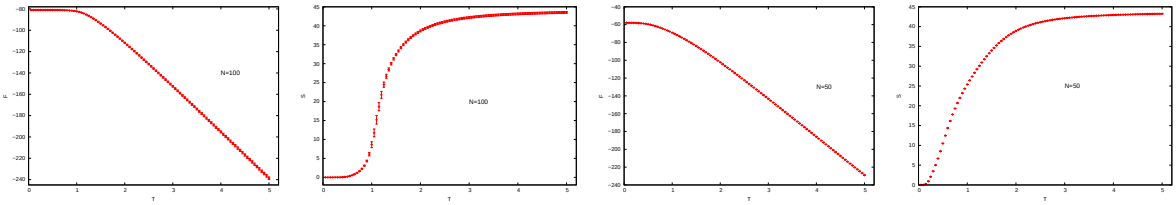

Figura 4: *Energia livre e Entropia em função da temperatura em duas e três dimensões, respectivamente.*

Conclusões

Propriedades termodinâmicas e estruturais de cadeias de homopolímeros bidimensionais e tridimensionais, em rede, foram investigadas por simulações de Monte Carlo através da amostragem de Wang-Landau e pelo algoritmo de Metropolis. O algoritmo de Metropolis não exibe uma boa descrição na região de baixas temperaturas. Tal dificuldade não é encontrada quando se utiliza o algoritmo de Wang-Landau, devido à temperatura surgir apenas como um parâmetro analítico após a simulação. Quantidades como energia livre e entropia foram determinadas utilizando a amostragem de Wang-Landau. Tal quantidades não podem ser obtidas pelo algoritmo de Metropolis, pois neste não é possível calcular a função de partição. Com a amostragem de Wang-Landau também podemos investigar cadeias bem maiores.

Referências

1. N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, J. Chem. Phys. **21** 1087 (1953).

2. F. Wang, D. P. Landau, Phys. Rev. Lett. **86**, 2050 (2001).

3. P. Grassberger, R. Hegger, J. Phys. I France **5**, 597-606 (1995).

4. P. Grassberger, R. Hegger, J. Chem. Phys. **102**, 17 (1995).