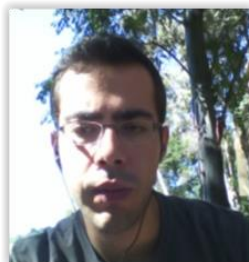


Relatório Final do Projeto de Pesquisa:
O Método Monte Carlo e a sua Aplicação à
Termodinâmica do Gelo

Universidade Estadual de Campinas – Unicamp
Instituto de Física “Gleb Wataghin” – IFGW
Departamento de Física da Matéria Condensada

Estudante: João Paulo Castro Zerba, R.A:136258
Email: j136258 x(arroba)x dac.unicamp.br



Orientador: Prof. Doutor Alex Antonelli
Email: aantone x(arroba)x ifi.unicamp.br



Sumário das Atividades Desenvolvidas

- Simulação Computacional do modelo de Ising unidimensional
- Introdução à modelagem do gelo Ih

Resumo

Nesta segunda etapa da bolsa de iniciação científica, foi desenvolvido o estudo e implementação do modelo de Ising 1-D, onde foi aplicado o Método de Monte Carlo Metrópolis para amostragens e estudo estocástico para visualização do comportamento do sistema de spins.

Também começamos o estudo da modelagem do gelo I-hexagonal por integração termodinâmica, mas o tempo foi insuficiente para terminar já que o programa demandaria muito tempo para ser devidamente produzido, testado e analisar os dados por ele gerado. Portanto achamos mais apropriado dar continuidade neste trabalho em outra oportunidade.

- **Simulação Computacional do modelo de Ising unidimensional**

Introdução

O modelo de Ising (1925), devido ao físico Ernest Ising, é um modelo matemático sobre o ferromagnetismo na mecânica estatística. Ele consiste de variáveis discretas, s_i que representam o momento magnético de dipolo de spins atômicos, onde $s_i = \pm 1$. Os spins são organizados em rede, com cada um interagindo com seu próximo vizinho.

Este modelo é usado para cálculos de energia, magnetização, e outras propriedades físicas de uma rede. E que se simulado computacionalmente, permite estimar medidas de diversos tipos de materiais, com muitos átomos.

Solução exata para o modelo de Ising em 1-Dimensão

Em uma dimensão, a Hamiltoniana de Ising é:

$$H = - \sum_{i=1}^N J_{i,i+1} * s_i * s_{i+1} - h \sum_{i=1}^N s_i$$

Onde s_i representa o spin na posição i , que pode valer ± 1 , J que é a interação de troca, h o campo magnético externo e N corresponde ao número de spins em uma reta. Impondo condições de contorno nos spins de forma que $s_{N+1}=s_1$. Então, a topologia do espaço dos spins

é como a de um círculo. Finalmente, sejam todos os sítios equivalentes então temos que $J_{i,i+1} = J$. Logo:

$$H = -J \sum_{i=1}^N s_i * s_{i+1} - h \sum_{i=1}^N s_i$$

A função de partição Z vale:

$$Z(N, h, T) = \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} e^{\beta [J \sum_i^N s_i * s_{i+1} + \frac{1}{2} h \sum_i^N s_i * s_{i+1}]}$$

Para computar esta soma, define-se a matriz de transferência P , 2×2 , dada por:

$$P = \begin{pmatrix} e^{\beta(J+h)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{\beta(J-h)} \end{pmatrix}$$

E definindo os seguintes elementos de matriz:

$$\begin{aligned} \langle s|P|s' \rangle &= e^{\beta [J s s' + \frac{h}{2}(s+s')] } \\ \langle 1|P|1 \rangle &= e^{\beta(J+h)} \\ \langle -1|P|-1 \rangle &= e^{\beta(J-h)} \\ \langle 1|P|-1 \rangle &= \langle -1|P|1 \rangle = e^{-\beta J} \end{aligned}$$

Assim, a função de partição se torna:

$$\begin{aligned} Z(N, h, T) &= \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} \langle s_1|P|s_2 \rangle * \langle s_2|P|s_3 \rangle * \dots * \langle s_{N-1}|P|s_N \rangle * \langle s_N|P|s_1 \rangle \\ \Rightarrow Z(N, h, T) &= \sum_{s_1} \langle s_1|P|s_1 \rangle = \text{Tr}(P^N) \end{aligned}$$

Onde Tr é o traço da matriz P^N .

Uma simples maneira de calcular o traço é diagonalizar a matriz P .

Seja $\det(P - \lambda I) = 0$, e lembrando que para um x qualquer:

$$\sinh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2}, \quad \cosh(x) = \frac{e^x + e^{-x}}{2}$$

Então os autovalores são:

$$\lambda = e^{\beta J} \left[\cosh(\beta J) \pm \sqrt{\sinh^2(\beta J) + e^{-4\beta J}} \right] = \lambda_+ = \lambda_-$$

Onde os sinais de \pm λ denotam a escolha de sinal na radiciação na expressão do autovalor. Assim, o traço de P^N é então:

$$\text{Tr}(P^N) = \lambda_+ + \lambda_-$$

Como estamos interessados no limite termodinâmico, $\lambda_+ > \lambda_-$ para qualquer h , de forma que se N tender ao infinito ($N \rightarrow \infty$), λ_+^N domina sobre λ_-^N . Então, neste limite, a função de partição tem apenas um termo:

$$Z(N, h, T) \rightarrow \lambda_+$$

Assim, a energia livre por spin se torna:

$$g(h, T) = -KT \ln(\lambda_+) = -J - KT \ln \left(\cosh(\beta h) + \sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}} \right)$$

e a magnetização se torna:

$$m = \left(\frac{\partial g}{\partial h} \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta h} \ln(\lambda_+) = \frac{\sinh(\beta h) + \frac{\sinh(\beta h) * \cosh(\beta h)}{\sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}}}}{\cosh(\beta h) + \sqrt{\sinh^2(\beta h) + e^{-4\beta J}}}$$

Onde, na ausência de campo magnético externo $h=0$, logo temos que:

$$\cosh(\beta h) \rightarrow 1 \quad e \quad \sinh(\beta h) \rightarrow 0$$

Portanto, não há magnetização em qualquer temperatura finita em uma dimensão, não havendo pontos de transição.

Implementando o modelo de Ising 1-D

Para um número grande de spins na rede, mesmo em uma dimensão, os cálculos podem ser muito difíceis e longos de serem calculados, já que como cada sítio de spin pode ter dois estados diferentes, ± 1 , logo há 2^N possíveis estados diferentes para o sistema, motivando a simulação computacional.

Assumindo o campo magnético externo igual a zero, $h=0$, pode-se mostrar que a magnetização seja também bem próxima de zero e calcular a energia do sistema.

Para a implementação do código foi usado o Método de Monte Carlo (MMC), devido à necessidade de amostragens massivas para a obtenção de resultados numéricos, mas adaptado

ao algoritmo de Metrópolis-Hastings que confere ao MMC um caráter Markoviano, ou seja, que os estados anteriores do sistema são irrelevantes desde que o estado atual seja conhecido.

O algoritmo da simulação, dada uma cadeia (vetor) de spins:

1. Escolher aleatoriamente um sítio de spin e calcular a energia do sistema, com a contribuição deste spin;
2. Inverter o sinal do spin (flipar* o spin) e calcular a nova energia do sistema;
3. Se a nova energia é menor, mantenho flipado o valor do spin;
4. Se a nova energia for maior, mantenho flipado apenas se $e^{-\beta(\Delta H)}$ for maior que um número aleatório gerado;
5. Repito até condição de parada (número de passos de Monte Carlo)

Podemos representar o algoritmo em fluxograma:

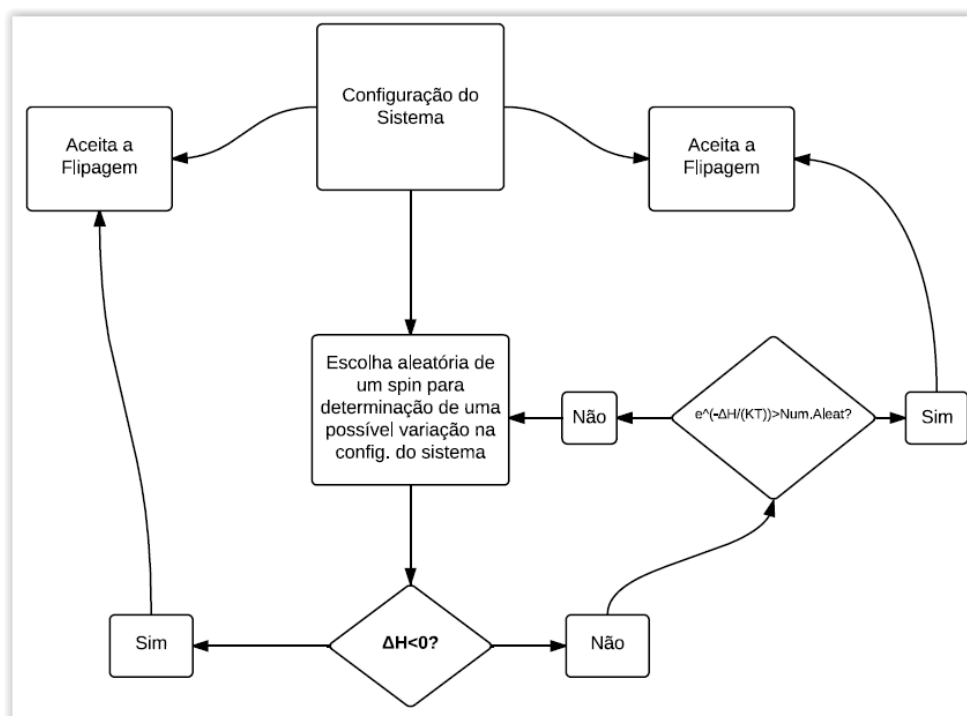


Fig. 1 Fluxograma algoritmo do modelo de Ising – 1D

Mas analisando fisicamente o problema, podemos otimizar este algoritmo:

Tomando um spin e seus dois vizinhos, temos as seguintes variações de energia: (Usaremos $J=1$ para as equações de energia)

$$H = -J \sum_{i=1}^3 s_i s_{i+1} = -s_1 s_2 - s_2 s_3 - s_3 s_1$$

Analisando primeiramente com todos os três spins up:

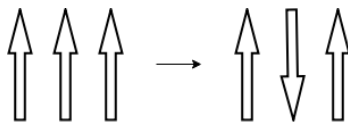


Fig.2

Assim:

$$H_{old} = -1 - 1 - 1 = -3, \quad H_{new} = 1 + 1 - 1 = +1, \quad \text{logo} \quad \Delta H = H_{new} - H_{old} = +4$$

Analisando o caso contrário:

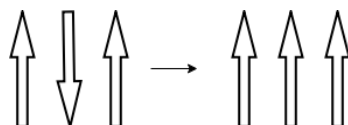


Fig.3

$$H_{old} = 1 + 1 - 1 = +1, \quad H_{new} = -1 - 1 - 1 = -3, \quad \text{logo} \quad \Delta H = H_{new} - H_{old} = -4$$

Agora para todos os spins down:

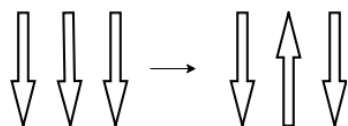


Fig.4

$$H_{old} = -1 - 1 - 1 = -3, \quad H_{new} = 1 + 1 - 1 = +1, \quad \text{logo} \quad \Delta H = H_{new} - H_{old} = +4$$

Analisando o caso contrário:

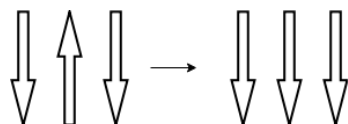


Fig.5

$$H_{old} = 1 + 1 - 1 = +1, \quad H_{new} = -1 - 1 - 1 = -3, \quad \text{logo} \quad \Delta H = H_{new} - H_{old} = -4$$

Pela condição periódica de contorno, a rede de spins tem a forma de um anel, logo os demais casos em que se têm os três spins up ou down são degenerados e portanto terão mesma variação na energia:

Para 3 spins up:

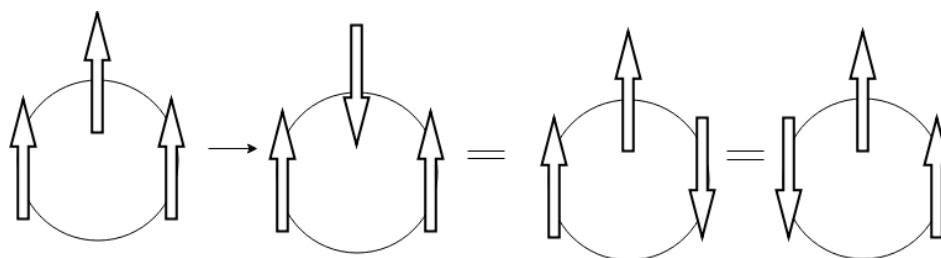


Fig.6 Casos equivalentes de um flip de 3 spins up

Para 3 spins down:

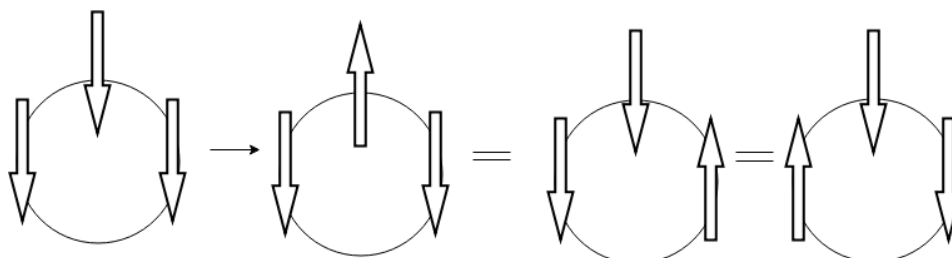


Fig.7 Casos equivalentes de um flip de 3 spins down

Já para casos em que os três spins não começam ou terminam alinhados, temos para um flip de um spin:

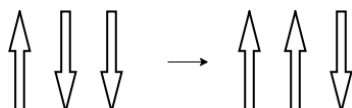


Fig.8

$$H_{old} = 1 - 1 + 1 = +1, \quad H_{new} = -1 + 1 + 1 = +1, \quad \text{logo } \Delta H = H_{new} - H_{old} = 0$$

Logo para esses casos não há alteração de energia na flipagem, então nesses casos não altera o sistema.

Percebe-se então que os únicos casos que aumentam a energia são aqueles em que temos um trio de spins up ou um trio de spins down, e $\Delta H = +4$.

Logo, com essa análise física do problema, o algoritmo fica mais rápido e eficiente.

Resultados e Análises

Para fins de cálculo foi utilizado a temperatura em unidades de energia. O modelo foi testado para diferentes temperaturas e tamanho da cadeia de spins, inicialmente todos os spins estavam up.

Para cada temperatura foi feito um estudo da evolução da magnetização com os passos de Monte Carlo e um histograma para checar se os valores gerados pela implementação eram em torno da média zero, como esperado.

Para uma cadeia de 1000 spins:

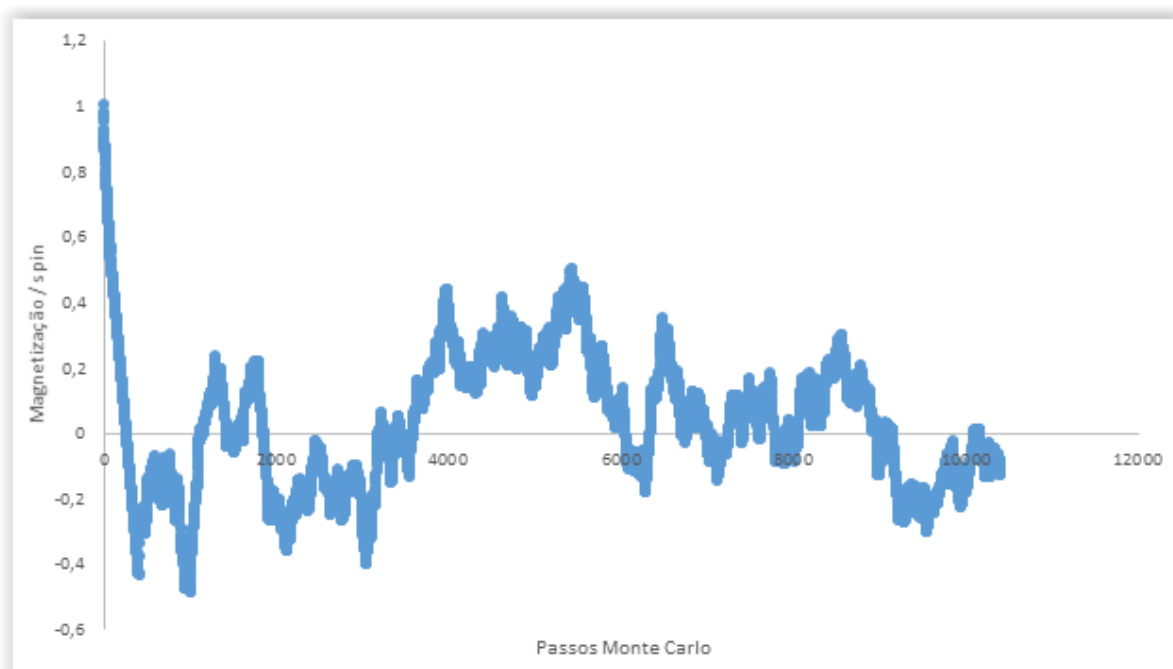


Fig.9 Gráfico de dispersão da magnetização por spin versus passos de Monte Carlo para $T=2$

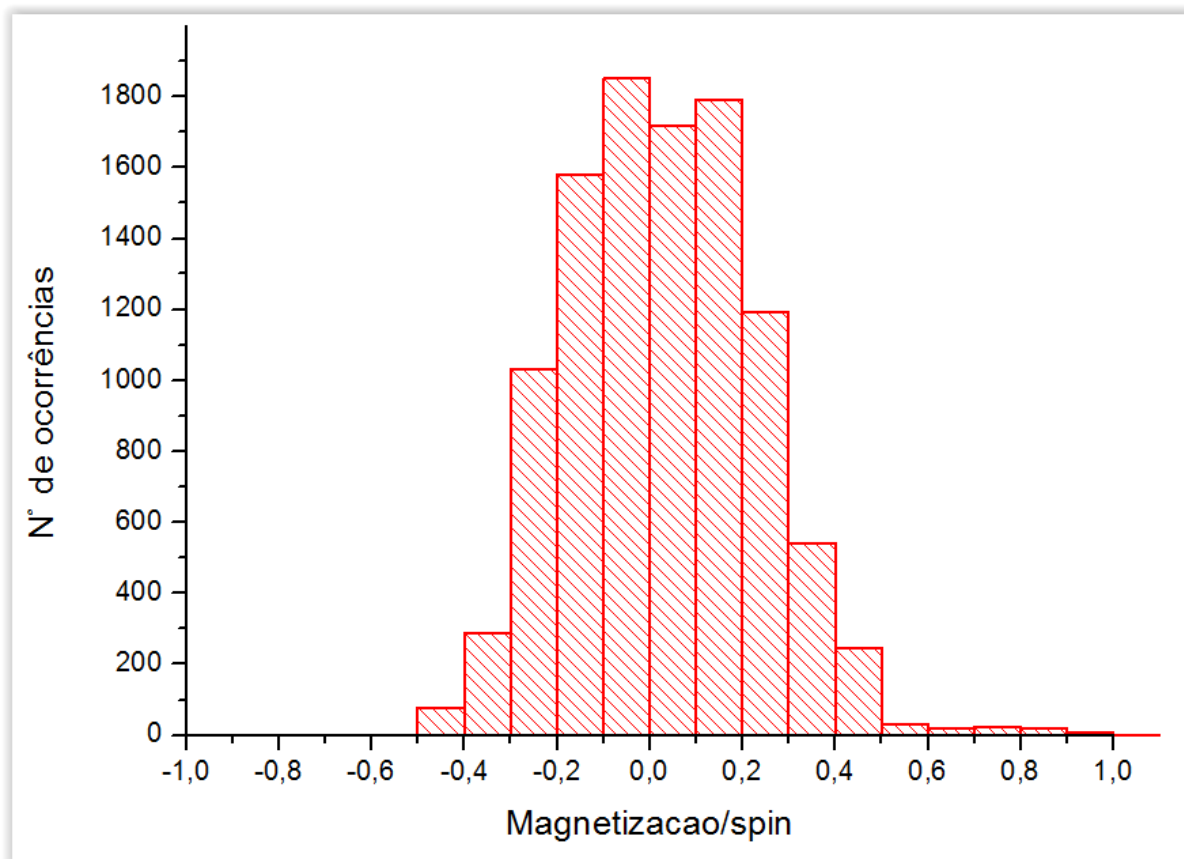


Fig.10 Histograma da magnetização por spin para T=2

Agora analisando para um Temperatura maior, T=10, e os outros parâmetros iguais, percebe-se um pouco mais de flutuações na cadeia.

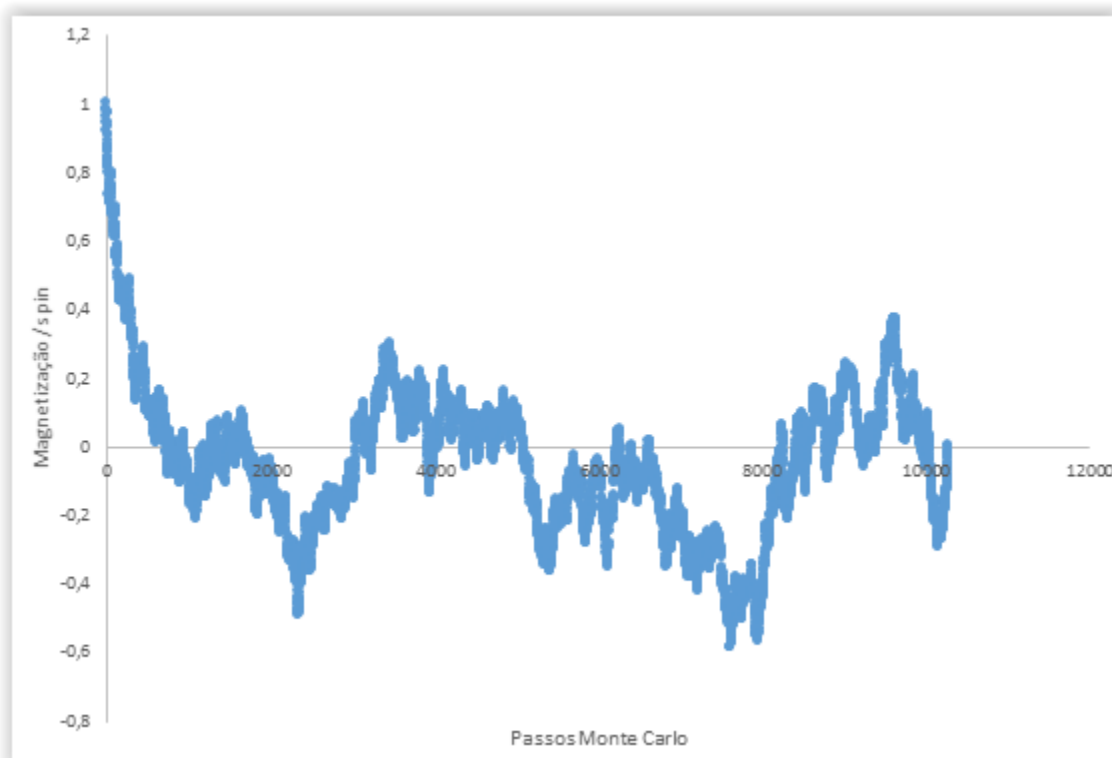


Fig.11 Gráfico de dispersão da magnetização por spin versus passos de Monte Carlo para $T=10$

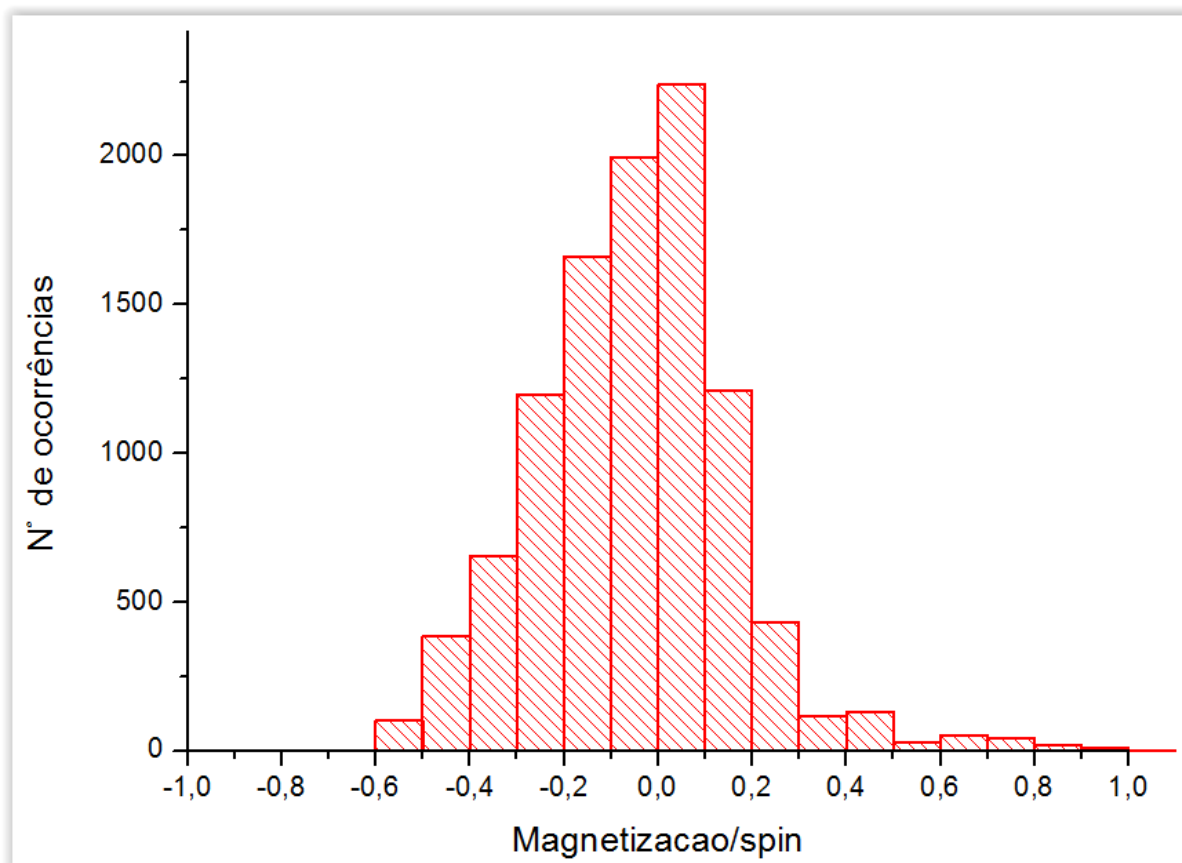


Fig.12 Histograma para $T=10$ da magnetização por spin

E para uma temperatura menor, temos menos flutuações, o sistema é mais estável:

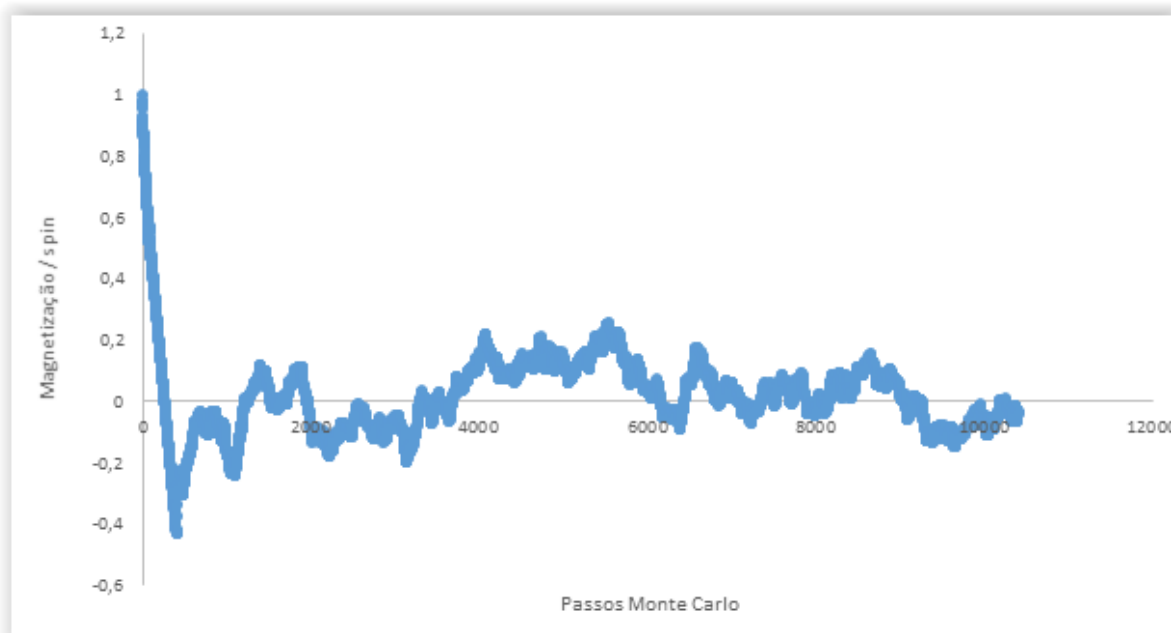


Fig.13 Gráfico de dispersão da magnetização por spin versus passos de Monte Carlo para $T=0,1$

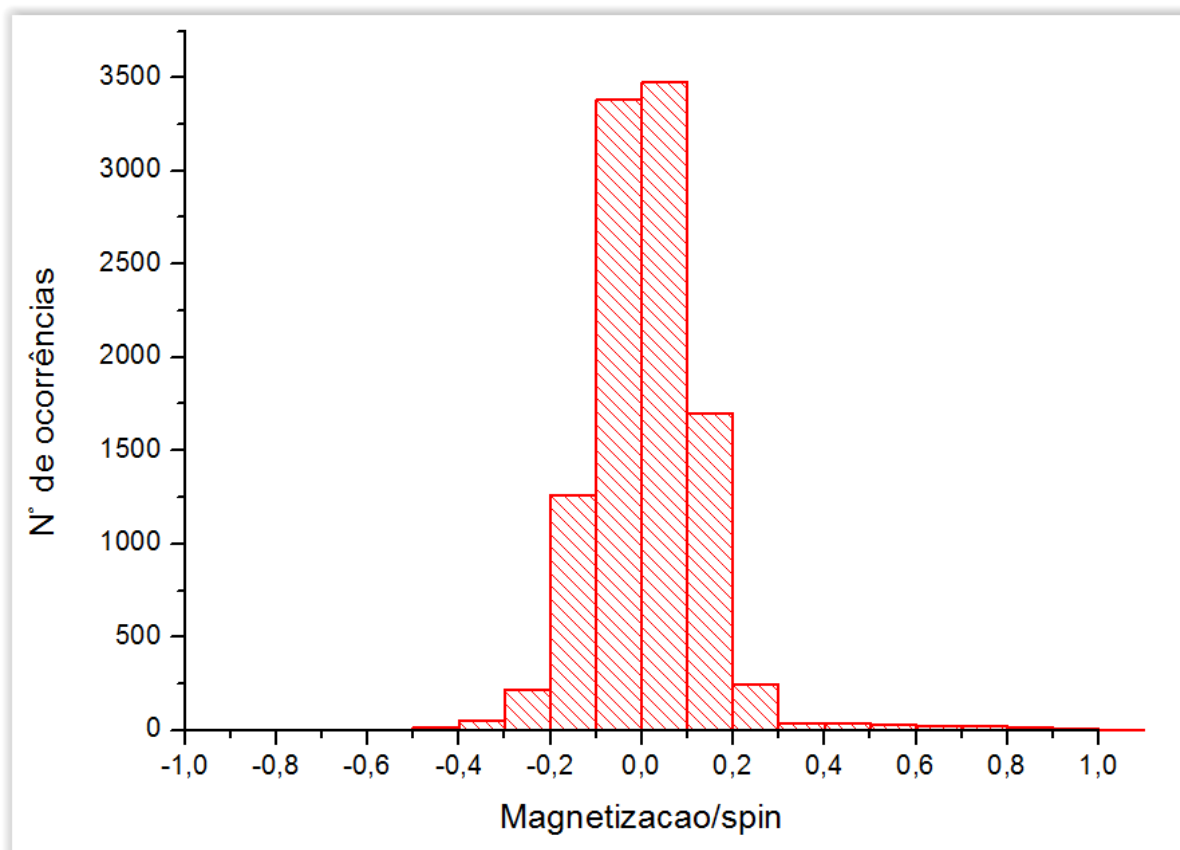


Fig.14 Histograma para $T=0,1$ da magnetização por spin

Em baixas temperaturas, H desempenha o papel principal, e o mínimo de F corresponde ao estado mais ordenado. Em temperaturas altas, S domina em F e o mínimo de F é obtido quando a entropia é máxima.

No caso 1-D, se fizermos a diferença de energia em uma cadeia totalmente ordenada de N spins (por exemplo só spins up) com uma cadeia de N spins em que temos metade spins up e outra metade spins down, teremos 2J de ΔH .

Como temos N spins, o número de possibilidades que pode-se começar um cluster é $W=N$. Portanto a energia livre:

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S = 2 - K_B T \ln N$$

Que se torna negativa apenas quando $K_B T_C = \frac{2}{\ln N}$, de maneira que $T_C \rightarrow 0$ quando $N \rightarrow \infty$.

Reafirmando que a temperatura crítica de transição para o modelo de Ising unidimensional é zero.

• Modelo do gelo Ih

Uma substância tão comum como a água, apresenta ainda pelo menos 16 fases sólidas conhecidas. A determinação e caracterização de suas estruturas cristalinas além do alcance de estabilidade num diagrama de pressão e temperatura tem sido assunto de pesquisa por várias décadas. Porém, apesar da grande quantidade de trabalho experimental e teórico nas fases sólidas da água, algumas de suas propriedades ainda carecem de um completo entendimento.. Isto ocorre devido à sua estrutura peculiar onde pontes de hidrogênio ligam moléculas vizinhas, formando uma rede.

Nesta rede, cada molécula de água é circundada por outras quatro em uma ordem tetraédrica. A orientação de cada molécula com respeito às suas quatro vizinhas dependem do cumprimento das assim chamadas regras do gelo de Bernal-Fowler:

- 1) Entre 2 átomos adjacentes de oxigênio (O) há apenas um de hidrogênio (H) mais próximo de um dos átomos de oxigênio;
- 2) Cada átomo de oxigênio é circundado por quatro átomos de hidrogênio, dois deles ligados covalentemente (mais próximos do O) e outros dois formando pontes de hidrogênio (mais afastados do O).

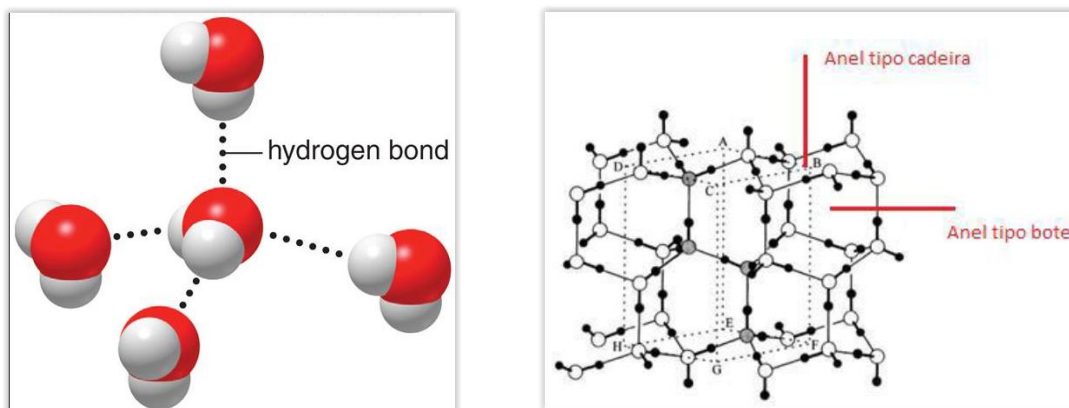


Fig. 16 a) Estrutura tetraédrica do gelo Ih

b) Estrutura em rede do gelo Ih

Note que ligações covalentes são mais fortes que pontes de hidrogênio, já que há o compartilhamento dos elétrons entre os átomos, causando uma atração mútua e mantendo a molécula resultante unida. A causa da atração do hidrogênio (positivo) para o oxigênio, é que o átomo de oxigênio tem duas regiões de carga negativa devido aos chamados orbitais lone pair. Essa interação não é do tipo dipolo elétrico. É mais como uma interação de duas cargas pontuais de sinais opostos. Claramente menor do que um compartilhamento de elétrons como na ligação covalente.

A estratégia para simular computacionalmente a rede de moléculas de água em duas dimensões seria usando condições periódicas de contorno, já que para desconsiderar efeitos de borda seria necessárias muitas partículas, o que haveria muito custo computacional, o sistema teria que ser muito grande para ser simulado.

Assim este truque elimina o efeito de fronteira, e teríamos n moléculas de água onde o oxigênio seria o nó dos quadrados (células) e então estas células seriam como que replicadas infinitamente através do espaço, simulando apenas algumas células. Assim uma molécula da fronteira esquerda interage com a que começa na direita, analogamente na direção vertical.

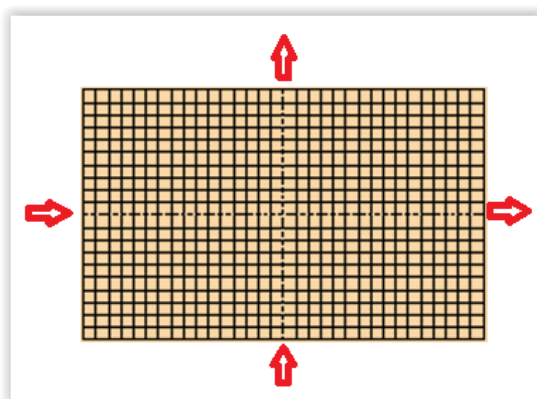


Fig.17 Esquema da rede de moléculas sob condições periódicas de contorno

É útil imaginar que esta rede simulada seria como uma folha enrolada formando uma mangueira e depois suas terminações circulares fossem unidas formando um toro:

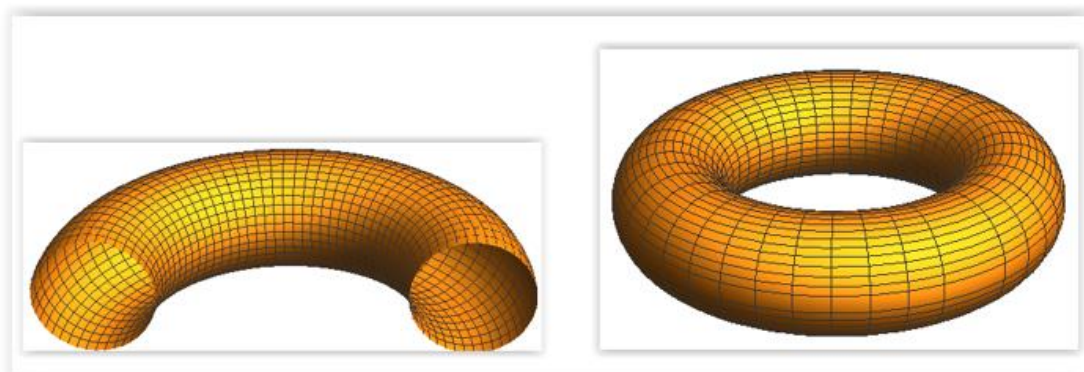


Fig.18 Topologia do sistema bidimensional de moléculas de gelo

O plano seria utilizar o método de inverse scalling onde no método de Monte Carlo do programa fossem ajustando (aumentando) bem devagar ao longo dos passos a variação de energia U , por um parâmetro multiplicador de modo que os átomos fossem ligados. E então encontrar a entropia residual usando relações de energia e entropia termodinâmicas.

Esta energia pode ser calculada usando o seguinte esquema onde se considera as possíveis ligações dos átomos sem levar em conta as regras do gelo:

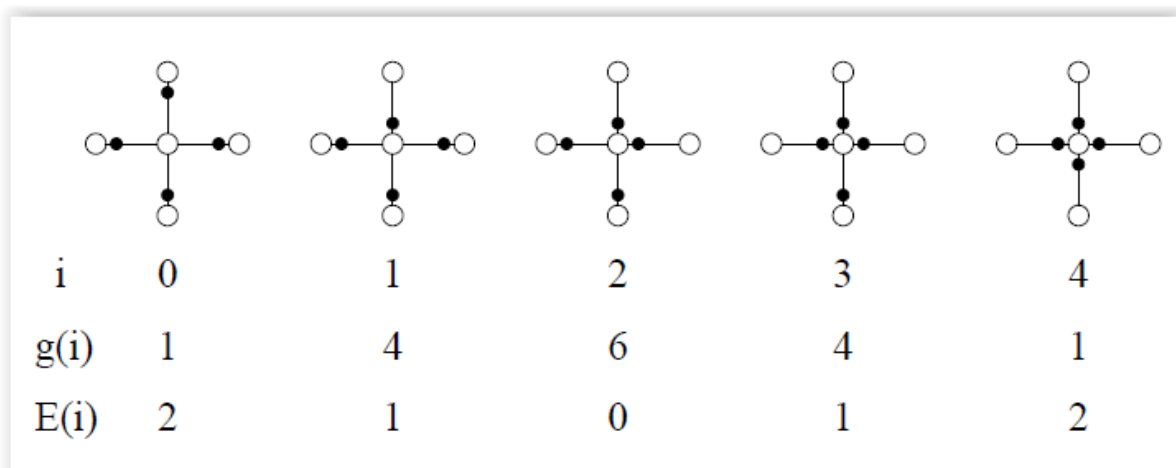


Fig. 19 Esquema de ligações entre átomos na molécula de gelo. Hidrogênio são os círculos pretos e o oxigênio os círculos brancos. (i) indica o número de átomos de hidrogênio perto do O; $g(i)$ indica a sua multiplicidade; $E(i)$ se refere à energia do modelo.

A energia do sistema na rede pode ser calculada por $U = \sum_{n=1}^N E(i_n)$, onde $E(i_n) = i_n - 2$.

E a energia tem o mínimo em $i_n=2$, que é quando temos as ligações de H e O cumprindo as regras do gelo.

Conclusão e considerações finais

A simulação computacional é sem dúvida a maneira mais moderna, prática e até mesmo, na grande maioria das vezes, mais econômica de se entender problemas físicos que em vários casos seriam complicados de serem estudados em laboratórios usando as tecnologias atuais. Assim este ramo da física avança no tempo no sentido de fazer previsões e até mesmo comprovações de leis físicas na matéria.

O modelo de Ising unidimensional é um grande exemplo do uso prático do Método de Monte Carlo já que se conhecem os resultados analíticos e pudemos comparar os resultados que foram como previstos pela teoria.

Devido ao tempo não foi possível a conclusão da modelagem computacional do gelo em 2 dimensões, apesar do estudo e entendimento do caso, o a implementação do programa, seus testes e análise de dados de fato ultrapassa o período de bolsa. Sendo então mais apropriado sua continuidade em uma outra oportunidade.

Referências Bibliográficas

- F. Reif, *Statistical Physics, Berkeley Physics Course – volume 5* (McGraw Hill, 1967).
(Livro de apoio em que foi usado para aprofundar os conceitos da entropia de sistemas físicos, em que se usa definições tanto termodinâmicas quanto também de física estatística)
- D. P. Landau and K. Binder, *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* (Cambridge University Press, 2009).
(Livro para estudo do Método de Monte Carlo – Metrópolis, utilizado na criação do modelo de Ising unidimensional)
- L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 2680 (1935).
(Artigo de Linus Pauling em que se discute o problema da entropia residual)
- V. Petrenko and R. Whitworth, *Physics of Ice* (Clarendon Press, 1999).
(Este livro é a referência em que o método da obtenção da entropia residual de Pauling foi baseada, e que foi estudado a geometria do cristal de gelo)
- *The Chemical Physics of Ice*. N.H. Fletcher, *Cambridge Monography of Physics*.
(Este livro é uma antiga referência e que foi usado para entender melhor a entropia do gelo no ponto zero de temperatura, seus cálculos e interpretações)
- M. de Koning, A. Antonelli, and S. Yip, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3973 (1999).
(Artigo de apoio base para entender o uso do Monte Carlo em aplicação da Física da Matéria Condensada)
- C. P. Herrero and R. Ramirez, *Chem. Phys. Lett.* **568–569**, 70 (2013).
(Artigo de apoio para a entropia residual do gelo)

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alex Antonelli, pela disposição, dedicação, paciência e pela amizade durante todo o projeto.

E ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – Pibic, pelo Serviço de Apoio ao Estudante – SAE e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPQ.

E ao coordenador da disciplina de Iniciação Científica do IFGW, Prof. Dr. Jose Joaquin Lunazzi.

Opinião do Orientador

O professor Alex Antonelli diz que o projeto de iniciação ficou muito bom, e que foi produtivo no conhecimento de técnicas de física computacional, já que domínio dessas técnicas se torna cada vez mais necessárias para um profissional de exatas, devido a importância no meio científico e no mercado de trabalho.

E apesar do projeto não ter sido completamente concluído, muito se conquistou, já que o objetivo inicial do trabalho era um tanto ousado, isso corroborou para um ritmo de trabalho sério, o que aconteceu.

Interação com público

A apresentação em público foi muito importante para que eu pudesse não só expor meu trabalho como também poder explicá-lo para outros que estavam interessados e curiosos sobre o tema. A interação com o público como um todo veio para reforçar meu aprendizado, apesar de não ter levado a nenhuma modificação na minha pesquisa.