

Treballet Estat Sòlid - Paràmetres model

adanteixido

April 2018

1 Introducció

El potencial de Lennard Jones 12-6 té la forma [5]:

$$V_{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = \varepsilon \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

On σ i ε són paràmetres i $r_m = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$. Si derivem l'equació:

$$\vec{F}_{LJ} = -\vec{\nabla}V_{LJ} = -\frac{dV_{LJ}}{dr}\hat{r} = 12\frac{\varepsilon}{r_m} \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{13} - \left(\frac{r_m}{r} \right)^7 \right] \hat{r} \quad (2)$$

Dos àtoms no es fan força entre ells quan estan a distància r_m :

$$\vec{F}_{LJ} = 0 \iff \left(\frac{r_m}{r} \right)^{13} = \left(\frac{r_m}{r} \right)^7 \iff r_m = r \quad (3)$$

A més, en aquest punt el potencial esdevé:

$$V_{LJ}(r = r_m) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_m}{r_m} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r_m} \right)^6 \right] = -\varepsilon \quad (4)$$

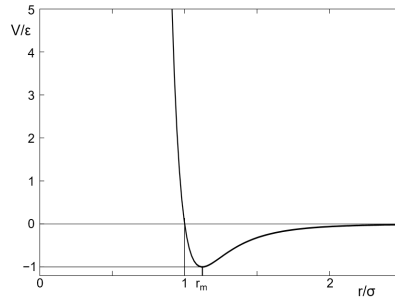


Figure 1: El potencial sempre té aquesta forma escalant-lo adequadament respecte σ i ε . [3]

Així, r_m es pot interpretar com la distància d'enllaç. D'altra banda, ε és la "força" de l'enllaç, específicament, l'energia que allibera en formar-se. Per últim, σ és la distància a la qual han d'estar els àtoms perquè el potencial sigui zero, com passa quan es troben infinitament lluny. Degut a això té la propietat que si deixem els dos "àtoms" o "boletes" quietes des de l'infinit i deixem que s'apropin per la pròpia atracció, els dos àtoms mai es podran apropar més d'una distància σ , "rebotaran" quan es trobin a aquesta distància. Crec que se l'anomena *hard diameter* (ref. missing).

2 Valors empírics dels paràmetres

Una taula misteriosa, trobada en un slide share, dona els valors empírics dels paràmetres σ i ε per a gasos nobles i algunes molècules simples:

ps8

Table E.1 Lennard-Jones (6-12) Potential Parameters and Critical Properties

		Lennard-Jones parameters			Critical properties ^{a,b}				
Substance	Molecular Weight <i>M</i>	σ (Å)	ε/k (K)	Ref.	T_c (K)	p_c (atm)	\tilde{V}_c (cm ³ /g-mole)	μ_c (g/cm ³ × 10 ³)	k_c (cal/cm ³ · s · K × 10 ⁶)
Light elements:									
H ₂	2.016	2.915	38.0	<i>a</i>	33.3	12.80	65.0	34.7	—
He	4.003	2.576	10.2	<i>a</i>	5.26	2.26	57.8	25.4	—
Noble gases:									
Ne	20.180	2.789	35.7	<i>a</i>	44.5	26.9	41.7	156.	79.2
Ar	39.948	3.432	122.4	<i>b</i>	150.7	48.0	75.2	264.	71.0
Kr	83.80	3.675	170.0	<i>b</i>	209.4	54.3	92.2	396.	49.4
Xe	131.29	4.009	234.7	<i>b</i>	289.8	58.0	118.8	490.	40.2
Simple polyatomic gases:									
Air	28.964 ^d	3.617	97.0	<i>a</i>	132.4 ^f	37.0 ^f	86.7 ^f	193.	90.8
N ₂	28.013	3.667	99.8	<i>b</i>	126.2	33.5	90.1	180.	86.8
O ₂	31.999	3.433	113.	<i>a</i>	154.4	49.7	74.4	250.	105.3
CO	28.010	3.590	110.	<i>a</i>	132.9	34.5	93.1	190.	86.5
CO ₂	44.010	3.996	190.	<i>a</i>	304.2	72.8	94.1	343.	122.
NO	30.006	3.470	119.	<i>a</i>	180.	64.	57.	258.	118.2
N ₂ O	44.012	3.879	220.	<i>a</i>	309.7	71.7	96.3	332.	131.
SO ₂	64.065	4.026	363.	<i>c</i>	430.7	77.8	122.	411.	98.6
F ₂	37.997	3.653	112.	<i>a</i>	—	—	—	—	—
Cl ₂	70.905	4.115	357.	<i>a</i>	417.	76.1	124.	420.	97.0
Br ₂	159.808	4.268	520.	<i>a</i>	584.	102.	144.	—	—
I ₂	253.809	4.982	550.	<i>a</i>	800.	—	—	—	—
Hydrocarbons:									
CH ₄	16.04	3.780	154.	<i>b</i>	191.1	45.8	98.7	159.	158.
CH ₂ =CH ₂	26.04	4.114	212.	<i>d</i>	308.7	61.6	112.9	237.	—
CH ₂ ≡CH ₂	26.05	4.228	216.	<i>b</i>	282.4	50.0	124.	215.	—
C ₂ H ₆	30.07	4.388	232.	<i>b</i>	305.4	48.2	148.	210.	203.
CH ₃ C≡CH	40.06	4.742	261.	<i>d</i>	394.8	—	—	—	—
CH ₃ CH=CH ₂	42.08	4.766	275.	<i>b</i>	365.0	45.5	181.	233.	—
C ₃ H ₈	44.10	4.934	273.	<i>b</i>	369.8	41.9	200.	228.	—
n-C ₄ H ₁₀	58.12	5.604	304.	<i>b</i>	425.2	37.5	255.	239.	—

En el cas de ε , ens la proporciona normalitzada per la constant de Boltzmann, anomenada k_B o k . Per això les unitats de la seva columna són els Kelvin.

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38064852 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (5)$$

<i>i</i> -C ₈ H ₁₈	58.12	5.393	295.	<i>b</i>	408.1	36.0	263.	239.	—
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	72.15	5.850	326.	<i>b</i>	469.5	33.2	311.	238.	—
<i>i</i> -C ₉ H ₂₀	72.15	5.812	327.	<i>b</i>	460.4	33.7	306.	—	—
C(CH ₃) ₄	72.15	5.759	312.	<i>b</i>	433.8	31.6	303.	—	—
<i>n</i> -C ₉ H ₂₀	86.18	6.264	342.	<i>b</i>	507.3	29.7	370.	248.	—
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	100.20	6.663	352.	<i>b</i>	540.1	27.0	432.	254.	—
<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₄	114.23	7.035	361.	<i>b</i>	568.7	24.5	492.	259.	—
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	128.26	7.463	351.	<i>b</i>	594.6	22.6	548.	265.	—
Cyclohexane	84.16	6.143	313.	<i>d</i>	553.	40.0	308.	284.	—
Benzene	78.11	5.443	387.	<i>b</i>	562.6	48.6	260.	312.	—
Other organic compounds:									
CH ₄	16.04	3.780	154.	<i>b</i>	191.1	45.8	98.7	159.	158.
CH ₃ Cl	50.49	4.151	355.	<i>c</i>	416.3	65.9	143.	338.	—
CH ₂ Cl ₂	84.93	4.748	398.	<i>c</i>	510.	60.	—	—	—
CHCl ₃	119.38	5.389	340.	<i>e</i>	536.6	54.	240.	410.	—
CCl ₄	153.82	5.947	323.	<i>e</i>	556.4	45.0	276.	413.	—
C ₂ N ₂	52.034	4.361	349.	<i>e</i>	400.	59.	—	—	—
COS	60.076	4.130	336.	<i>e</i>	378.	61.	—	—	—
CS ₂	76.143	4.483	467.	<i>e</i>	552.	78.	170.	404.	—
CCl ₂ F ₂	120.91	5.116	280.	<i>b</i>	384.7	39.6	218.	—	—

^a J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, corrected printing with notes added, Wiley, New York (1964).

^b L. S. Tee, S. Gethin, and W. E. Stewart, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **5**, 356–363 (1966). The values for benzene are from viscosity data on that substance. The values for other substances are computed from Correlation (iii) of the paper.

^c L. Monchick and E. A. Mason, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1676–1697 (1961); parameters obtained from viscosity.

^d L. W. Flynn and G. Thodos, *AIChE Journal*, **8**, 362–365 (1962); parameters obtained from viscosity.

^e R. A. Swihla, NASA Tech. Report R-112 (1962); parameters obtained from viscosity. This report provides extensive tables of Lennard-Jones parameters, heat capacities, and calculated transport properties.

^f Values of the critical constants for the pure substances are selected from K. A. Kobe and R. E. Lynn, Jr., *Chem. Rev.*, **52**, 117–236 (1962); *Amer. Petroleum Inst. Research Proj. 44*, Thermodynamics Research Center, Texas A&M University, College Station, Texas (1966); and *Thermodynamic Functions of Gases*, F. Din (editor), Vols. 1–3, Butterworths, London (1956, 1961, 1962).

^g Values of the critical viscosity are from O. A. Hougen and K. M. Watson, *Chemical Process Principles*, Vol. 3, Wiley, New York (1947), p. 873.

^h Values of the critical thermal conductivity are from E. J. Owens and G. Thodos, *AIChE Journal*, **3**, 454–461 (1957).

ⁱ For air, the molecular weight *M* and the pseudocritical properties have been computed from the average composition of dry air as given in COESA, U.S. Standard Atmosphere 1976, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. (1976).

Figure 2: Segona meitat de la taula amb els paràmetres de Lennard-Jonnes, inclou les seves pròpies referències per als valors. [4]

Un tercer paràmetre amagat, que també determina les interaccions entre àtoms, és la massa de cada un d'ells. La taula ens proporciona la massa molecular *M* en *g/mol*.

2.1 Unitats reduïdes o adimensionals

Segons la Viquipèdia [5], els coeficients de Lennard-Jones es poden posar a 1 sense pèrdua de generalitat. Ho fem a través de modificar les escales de longitud i energia: podem escriure sempre les longituds i energies agafant σ i ε com a mesura:

$$r^* = \frac{r}{\sigma} \quad E^* = \frac{E}{\varepsilon} \implies V_{LJ} = 4 \left[\left(\frac{1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r} \right)^6 \right]$$

Per a retornar a l'escala del SI, només cal multiplicar pel σ o ε corresponents a l'àtom o molècula apolar que estiguem simulant.

També podem agafar com a massa unitat la massa de l'àtom o molècula que estiguem simulant. Aleshores la manera de passar de les unitats mesurades en

el sistema internacional al nostre sistema reduït, que és adimensional, es troba en la següent taula:

Propietat	Símbol	Forma reduïda
Longitud	r^*	$\frac{r}{\sigma}$
Energia	E^*	$\frac{E}{\varepsilon}$
Massa	m^*	$\frac{m}{m_{atom}}$
Temps	t^*	$\frac{t}{\tau} = \frac{t}{\sqrt{\frac{m_{atom}\sigma^2}{\varepsilon}}}$
Força	F^*	$\frac{F\sigma}{\varepsilon}$
Temperature	T^*	$\frac{Tk_B}{\varepsilon}$

Table 1: Indicació dels factors de conversió per canviar del SI al sistema reduït d'unitats. Per obtenir les unitats que no apareixen en la taula, s'han de combinar les que hi apareixen.

Fóra bo, per a la simulació, de usar les unitats reduïdes.

Així, és possible oblidar-se de quin àtom en concret estem tractant, i a la vegada, simular-los tots. (Sempre i quan no combinem més d'un tipus d'àtom, que pot ser xulo=)

3 Anàlisi del xoc elàstic de boles de billar

Tenim dues esferes movent-se per l'espai, en moviment rectilini uniforme perquè no hi ha forces. Es mouen una cap a l'altra i col·lisionaran. La col·lisió es produirà en un punt de la superfície d'ambdues. Considerem a partir d'ara sempre el punt de vista (sistema de referència) del centre de masses: les dues pilotes tenen velocitats en un mateix eix i oposades perquè la suma dels seus moments és zero, i.e. una té el moment oposat a l'altra: \vec{p}_b i $-\vec{p}_b$. Denotem l'eix on es troben els moments com \hat{x} . Els vectors posició del centre de les esferes, si tenen igual massa, també són oposats l'un de l'altre, en denotem un com \vec{r}_b i l'altre serà $-\vec{r}_b$. Si a \vec{r}_b li traiem la component en l'eix \hat{x} :

$$\frac{\vec{b}}{2} := \vec{r}_b - (\vec{r}_b \cdot \hat{x})\hat{x} \quad (6)$$

El vector obtingut es manté sempre constant abans del xoc, ja que no hi ha moviment en la seva direcció, o dit altrament, ja que la velocitat de l'esfera $\vec{v}_b = \frac{\vec{p}_b}{m_b} = v_b \hat{x}$ és perpendicular a ell: $\vec{v}_b \cdot \vec{b} = 0$. Definim:

$$b = |\vec{b}| \quad \vec{b} = b\hat{y}$$

On b s'anomena paràmetre d'impacte, i \hat{y} , perpendicular a la velocitat, marcarà l'eix vertical en un dibuix en el pla.

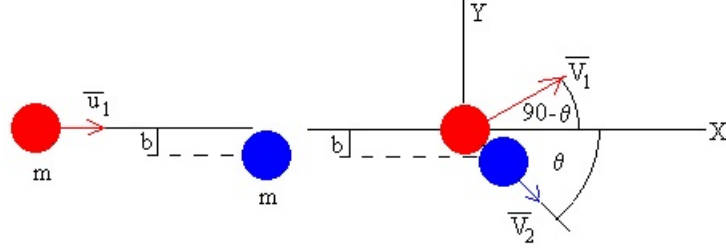


Figure 3: Esquema del xoc entre dues esferes rígides. En aquest esquema, enlloc de situar-nos en el sistema de referència del centre de masses, considerem el una de les esferes quieta. Obtingut de [6].

L'impacte entre les dues esferes es produirà quan les posicions dels seus centres difereixin en dues vegades el seu radi R , i.e. quan estiguin a distància R del centre de masses:

$$t = t_{xoc} \iff |\vec{r}_b| = R, \quad \hat{r}_b = \frac{\vec{r}_b}{R}$$

Restricció que imposa:

$$\vec{r}_b = \sqrt{R^2 - b^2} \hat{x} + b \hat{y} = R \left[\sqrt{1 - \left(\frac{b}{R}\right)^2} \hat{x} + \frac{b}{R} \hat{y} \right] = R \hat{r}_b \quad (t = t_{xoc})$$

En el xoc, les esferes només podran intercanviar moment en l'eix que passa pel punt on son tangents i pels seus centres, és a dir per l'eix marcat per \hat{r}_b . Així, esdevé un xoc en una dimensió:

$$p_{1D} = \vec{p}_b \cdot \hat{r}_b$$

Una esfera té moment p_{1D} en aquesta direcció, l'altra té el mateix amb el signe oposat $-p_{1D}$. Quan xoquin, l'única possibilitat que evita que es travessin, i a la vegada conservin la suma dels moments i de l'energia, és que el moment p_{1D} canviï de signe per a ambdues esferes. En equacions s'escriu:

$$\vec{p}_{new} = \vec{p}_b - 2p_{1D}\hat{r}_b \quad (7)$$

Observem que com que el que hem fet és canviar de signe una component, el mòdul de \vec{p}_{new} és igual que el de \vec{p}_b : $p_{new} = p_b$. Per últim, volem saber amb quin angle θ respecte l'eix \hat{x} ha sortit rebotada l'esfera. Recordem que $\vec{p}_b = p_b \hat{x}$.

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \frac{\vec{p}_{new} \cdot \hat{x}}{p_{new}} = \frac{(\vec{p}_b - 2\vec{p}_b \cdot \hat{r}_b \hat{r}_b) \cdot \hat{x}}{p_b} = \hat{x} \cdot \hat{x} - 2(\hat{x} \cdot \hat{r}_b)(\hat{r}_b \cdot \hat{x}) = \\ &= 1 - \left(1 - \left(\frac{b}{R}\right)^2\right) = \left(\frac{b}{R}\right)^2 \quad (8) \end{aligned}$$

Observem que en el cas d'esferes rígides, aquest angle θ només depèn del radi de les esferes R , i del paràmetre d'impacte b . Donat un xoc qualsevol, podem mesurar l'angle amb que un dels cossos surt desviat, i a més podem escollir i variar el paràmetre d'impacte i el mòdul de la velocitat inicial dels cossos que xocaran. En la següent figura 4 es mostra un exemple, en que un dels cossos és molt més massiu i per això no es mou i queda quiet fins i tot després del "xoc". El xoc deixa de ser entre esferes rígides, de manera que la desviació de la velocitat es gradual i el paràmetre d'impacte passa a ser la distància vertical que tenim quan els cossos estan infinitament lluny un de l'altre, quan encara no hi ha pogut haver interacció que desviï els cossos en l'eix vertical. El mateix passa amb l'angle θ , passa a ser l'angle quan son a l'infinit. A la pràctica per a mesurar-los considerarem els valors de b i θ com la distància vertical i l'angle quan els dos cossos estan prou lluny com per haver-se exercit o exercir-se en un futur una força negligible.

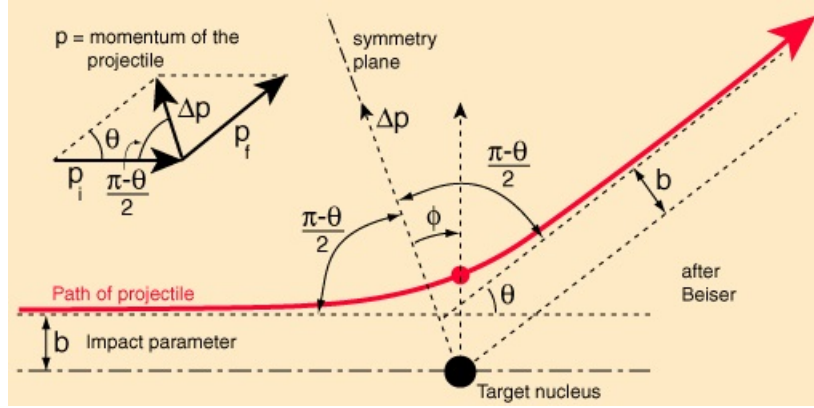


Figure 4: Xoc d'un projectil amb un nucli. Obtingut de [2].

4 Simulació d'un xoc amb potencials de Lennard-Jones

Es realitzarà l'experiment de fer xocar dos àtoms iguals que tinguin entre ells un potencial de Lennard-Jones. Ens situarem en el sistema de referència del centre de masses (posicions i moments exactament oposats). S'utilitzaran diferents paràmetres d'impacte, des de 0 fins a 3σ . Es provaran també diferents velocitats inicials. Es mesurarà l'angle de sortida θ , i també la distància de màxima proximitat, és a dir el mínim de r_b .

5 Conclusion

"I always thought something was fundamentally wrong with the universe" [1]

References

- [1] D. Adams. *The Hitchhiker's Guide to the Galaxy*. San Val, 1995.
- [2] HyperPhysics. Impact parameter for nuclear scattering. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Nuclear/impar.html>. Accessed: 2018-04-15.
- [3] Olaf Lenz and Rainald62. Lennard-jones graph. <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1820269>. Created with Xmgrace by Olaf Lenz, manually modified by Rainald62, CC BY-SA 3.0.
- [4] Unknown. Tabla propiedades. <https://www.slideshare.net/Laura0choa2/tabla-propiedades>. Accessed: 2018-04-14.
- [5] Wikipedia. Lennard-Jones potential. https://en.wikipedia.org/wiki/Lennard-Jones_potential. Accessed: 2018-04-14.
- [6] Ángel Franco García. Choque de dos bolas de billar. http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica_/solido/mov_general/choque/choque.html. Accessed: 2018-04-15.