

# Treballet Estat Sòlid - Paràmetres model

adanteixido

April 2018

## 1 Introducció

El potencial de Lennard Jones 12-6 té la forma [4]:

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

On  $\sigma$  i  $\varepsilon$  són paràmetres i  $r_m = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$ . Fent-ne el gradient:

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

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 aquesta distància el potencial esdevé:

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

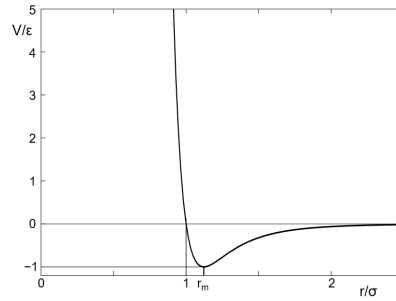


Figure 1: El potencial sempre té aquesta forma escalant-lo adequadament respecte  $\sigma$  i  $\varepsilon$ . [2]

Així,  $r_m$  es pot interpretar com la distància d'enllaç. D'altra banda,  $\varepsilon$  és la "força" de l'enllaç, específicament, l'energia que allibera en formar-se. Per últim,  $\sigma$  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" quiets des de l'infinit i deixem que s'apropin per la pròpia atracció, els dos àtoms mai es podran apropar més d'una distància  $\sigma$ , rebotaran quan es trobin a aquesta distància. Crec que se l'anomena *hard diameter* (ref. missing). A distància menor que  $\sigma$  el terme amb l'invers de la potència dotzena domina, i en ser una potència tant gran el potencial L-J es torna molt repulsiu ràpidament, com s'observa en la gràfica anterior 1.

## 2 Valors empírics dels paràmetres

Una taula misteriosa, trobada en un slide share, dona els valors empírics dels paràmetres  $\sigma$  i  $\varepsilon$  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 <sup>a,b</sup>				
Substance	Molecular Weight <i>M</i>	$\sigma$ (Å)	$\varepsilon/k$ (K)	Ref.	$T_c$ (K)	$p_c$ (atm)	$\tilde{V}_c$ (cm <sup>3</sup> /g-mole)	$\mu_c$ (g/cm <sup>3</sup> · s × 10 <sup>6</sup> )	$k_c$ (cal/cm <sup>3</sup> · s · K × 10 <sup>6</sup> )
<b>Light elements:</b>									
H <sub>2</sub>	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	—
<b>Noble gases:</b>									
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
<b>Simple polyatomic gases:</b>									
Air	28.964 <sup>d</sup>	3.617	97.0	<i>a</i>	132.4 <sup>f</sup>	37.0 <sup>g</sup>	86.7 <sup>h</sup>	193.	90.8
N <sub>2</sub>	28.013	3.667	99.8	<i>b</i>	126.2	33.5	90.1	180.	86.8
O <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> O	44.012	3.879	220.	<i>a</i>	309.7	71.7	96.3	332.	131.
SO <sub>2</sub>	64.065	4.026	363.	<i>c</i>	430.7	77.8	122.	411.	98.6
F <sub>2</sub>	37.997	3.653	112.	<i>a</i>	—	—	—	—	—
Cl <sub>2</sub>	70.905	4.115	357.	<i>a</i>	417.	76.1	124.	420.	97.0
Br <sub>2</sub>	159.808	4.268	520.	<i>a</i>	584.	102.	144.	—	—
I <sub>2</sub>	253.809	4.982	550.	<i>a</i>	800.	—	—	—	—
<b>Hydrocarbons:</b>									
CH <sub>4</sub>	16.04	3.780	154.	<i>b</i>	191.1	45.8	98.7	159.	158.
CH <sub>2</sub> =CH	26.04	4.114	212.	<i>d</i>	308.7	61.6	112.9	237.	—
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	28.05	4.228	216.	<i>b</i>	282.4	50.0	124.	215.	—
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	30.07	4.388	232.	<i>b</i>	305.4	48.2	148.	210.	203.
CH <sub>3</sub> C≡CH	40.06	4.742	261.	<i>d</i>	394.8	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	42.08	4.766	275.	<i>b</i>	365.0	45.5	181.	233.	—
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.10	4.934	273.	<i>b</i>	369.8	41.9	200.	228.	—
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58.12	5.604	304.	<i>b</i>	425.2	37.5	255.	239.	—

En el cas de  $\varepsilon$ , ens la proporciona normalitzada per la constant de Boltzmann,

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

<sup>a</sup> 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).

<sup>b</sup> L. S. Tee, S. Geth, 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.

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

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

<sup>e</sup> R. A. Svehla, 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.

<sup>f</sup> 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 (1960); and *Thermodynamic Functions of Gases*, F. Din (editor), Vols. 1–3, Butterworths, London (1956, 1961, 1962).

<sup>g</sup> 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.

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

<sup>i</sup> 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. [3]

anomenada  $k_B$  o  $k$ . Per això les unitats de la seva columna són els Kelvin.

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

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 [4], 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  $\sigma$  i  $\varepsilon$  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  $\sigma$  o  $\varepsilon$  corresponents de 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.

A l'hora de fer la simulació, és de gran utilitat fer servir les unitats reduïdes. Gràcies a usar-les, els valors calculats estaran propers a 1 en ordre de magnitud, el qual ajuda a evitar errors numèrics. A més, és possible oblidar-se de quin àtom en concret estem tractant, i a la vegada, simular-los tots, sempre i quan no es vulgui combinar més d'un tipus d'àtom.

### 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  $-\vec{p}_b$  (fem servir la lletra 'b' de bola). 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  $-\vec{r}_b$ . El vector que uneix els mencionats centres és la diferència entre les seves posicions:  $2\vec{r}_b$ , si li traiem la component en l'eix  $\hat{x}$ :

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

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.

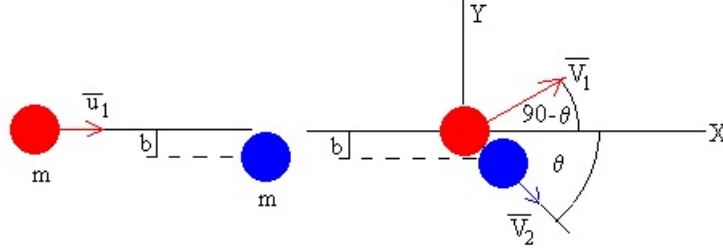


Figure 3: Esquema del xoc entre dues esferes rígides. En aquest esquema, enlloc de situar-nos en el sistema de referència del centre de masses, considerem el d'una de les esferes quieta. Obtingut de [5].

L'impacte entre les dues esferes, el contacte entre les seves superfícies, 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:

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

Restricció (els quadrats de les components han de sumar  $R^2$ ) que imposa:

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

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 en l'eix marcat per  $\hat{r}_b$ , que serà normal a les superfícies al punt on es toquen les esferes. 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  $\vec{p}_b$ :  $p_{new} = p_b$ , i així, es conserva l'energia. Per

últim, volem saber amb quin angle  $\theta$  respecte l'eix  $\hat{x}$  ha sortit rebotada l'esfera. Recordem que  $\vec{p}_b = p_b \hat{x}$  per definició.

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

Observem que en el cas d'esferes rígides, aquest angle  $\theta$  amb el que surten rebotades només depèn del radi de les esferes  $R$ , i del paràmetre d'impacte  $b$ . Presentem la relació en el gràfic:

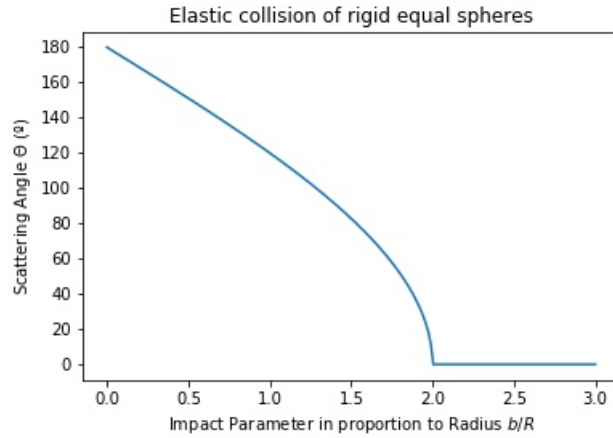


Figure 4: Angle amb que surten rebotades ambdues esferes respecte la seva velocitat original. Observem que quan  $b = 0$  tenim un xoc frontal, de manera que la velocitat canvia de sentit (gira  $180^\circ$ ), i quan  $b \geq 2R$  les esferes no xoquen de manera que la velocitat no canvia gens (gira  $0^\circ$ ). Elaboració pròpia.

Donat un xoc qualsevol, no d'esferes rígides, 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 5 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 de la col·lisió. 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 (eix  $\hat{y}$ ) que tenim quan els cossos encara estan infinitament lluny un de l'altre, quan encara no hi hagi pogut haver interacció que desvi els cossos en l'eix vertical. El mateix passa amb l'angle  $\theta$ , passa a ser l'angle quan ha passat infinit temps del xoc. A la pràctica per a mesurar-los considerarem els valors de  $b$  i  $\theta$  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.

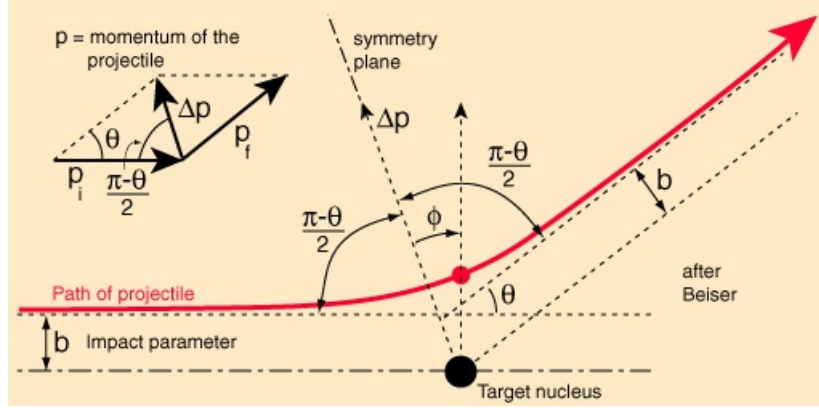


Figure 5: Xoc d'un projectil amb un nucli. Obtingut de [1].

## 4 Xoc amb potencials de Lennard-Jones

### 4.1 Simulació dels possibles xocs

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  $b$ , des de 0 fins a  $3\sigma$ , en intervals de  $0.03\sigma$ . Es provaran també diferents velocitats inicials, començant amb una velocitat de mòdul  $v_\infty = 1$  en unitats adimensionals. Es mesurarà l'angle de sortida  $\theta$  (angle de la velocitat al final de la simulació), i també la distància de màxima proximitat entre els dos àtoms, és a dir el mínim de  $2r_b$ , que anomenarem  $r_{min}$ . Es faran dues gràfiques d'aquestes mesures en funció de  $\frac{b}{\sigma/2}$ . Es farà respecte  $\sigma/2$  perquè és un anàleg del que seria el radi  $R$  en una esfera dura.

Exactament, les posicions inicials seran  $\vec{r}_b = (-4\sigma, -\frac{b}{2})$  per la partícula de velocitat inicial  $\vec{v}_b = v_\infty(1, 0)$ , i per a l'altra partícula el mateix amb els signes oposats.

#### 4.1.1 Resultats de la simulació

Usant  $v_\infty = 1$  obtenim les trajectòries de les figures 6 i 7. En la primera, observem tot el ventall de possibles trajectòries, en funció del paràmetre d'impacte, és a dir, el doble de l'altura a l'inici en l'eix vertical. S'observen els diferents angles  $\theta$  de sortida en tot el ventall de rectes que apareixen sortint cap a l'infinit.

La primera diferència respecte al cas de les boles de billar, o esferes rígides, és que ara els angles  $\theta$  de sortida poden ser negatius, quan amb l'esfera rígida sempre eren positius, i entre 0 i 180 graus. Això significa que, en l'esfera rígida, després del xoc les esferes es desviaven allunyant-se sempre de l'esfera amb la que xoquen, perquè només hi havia repulsió. Ara, en el xoc entre àtoms usant el potencial de Lennard-Jones, els àtoms poden corbar la seva trajectòria cap a

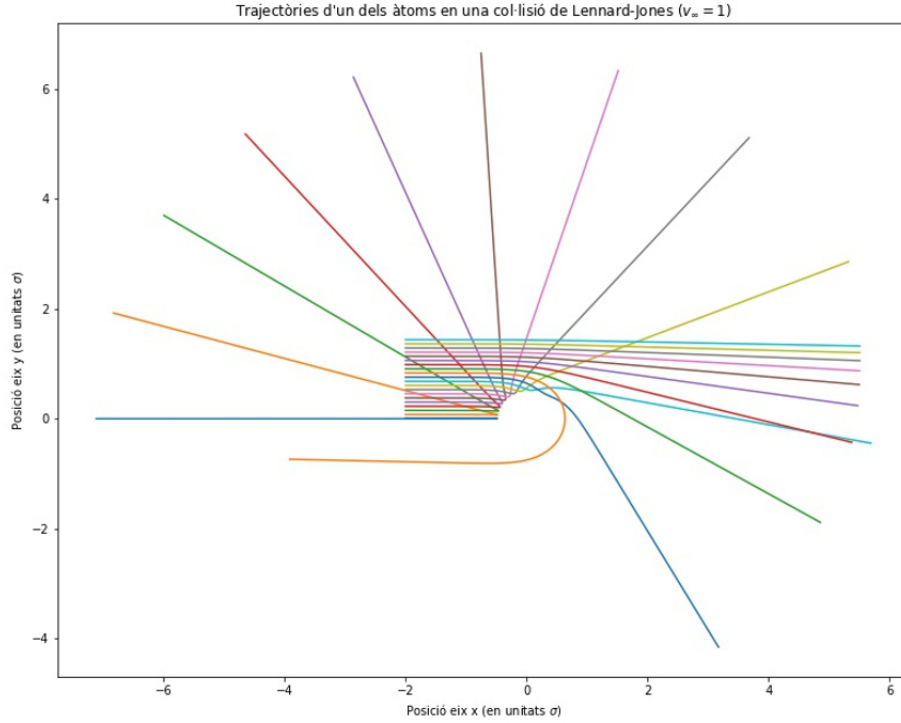


Figure 6: Trajectòria d'un dels dos àtoms en el xoc, per diferents paràmetres d'impacte  $b$ . L'àtom comença a l'esquerra amb velocitat horitzontal cap a la dreta, s'observa quin és el paràmetre d'impacte de cada trajectòria gràcies a que cada paràmetre d'impacte genera a l'inici en la trajectòria una línia paral·lela a la resta de trajectòries. L'altura de la línia paral·lela escollida indica la grandària del paràmetre d'impacte  $b$ . Elaboració pròpia.

on és l'altre i arribar a desviar-se en el sentit contrari que en el xoc entre esferes rígides, donant angles negatius. Fins i tot, amb paràmetres inicials precisos, fan intents de donar voltes l'un al voltant de l'altre. Tot això pot passar gràcies a que el potencial de Lennard-Jones té un terme atractiu, qualitat que no estava representada en absolut en el model de les esferes rígides.



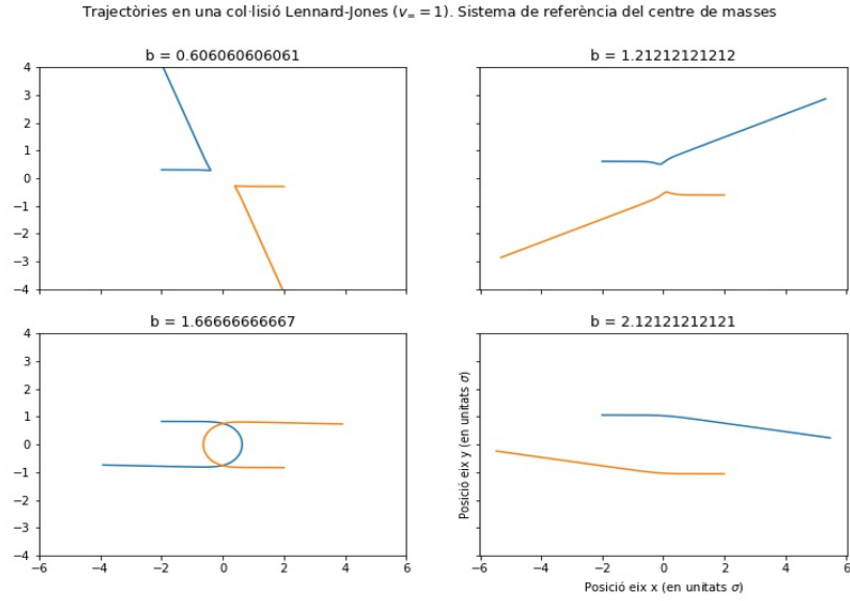


Figure 7: Quatre exemples de trajectòries representatives per diferents paràmetres d'impacte  $b$ , amb una velocitat inicial fixa  $v_{\infty} = 1$ . Apareixen les trajectòries dels dos àtoms que col·lisionen. Com que estem en el sistema de referència del centre de masses, i els àtoms tenen igual massa, les seves trajectòries són simètriques. Elaboració pròpia.

(incloure enllaços a vídeos)

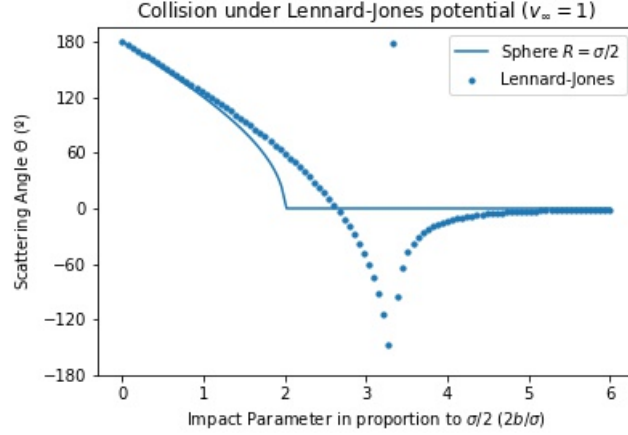


Figure 8: Angle de sortida  $\theta$  en un xoc entre àtoms que interaccionen amb un potencial de Lennard-Jones, en funció del paràmetre d'impacte  $b$ . Es compara amb el resultat que havíem obtingut per a les boles de billar, esferes rígides. Elaboració pròpia.

Observem en la figura 8 que quan el paràmetre d'impacte  $b$  és petit ( $\frac{b}{\sigma} < \frac{1}{2}$ ) i el xoc és gairebé frontal recuperem el comportament d'esfera rígida, ho podem entendre com a que s'entra molt ràpidament en la zona de potencial repulsiu i aquest passa a dominar el xoc, de manera que el comportament passa a ser el de les boles de billar, es produeix un rebot sobtat. Quan el paràmetre d'impacte és suficientment gran, amb més de  $3\sigma$  n'hi ha prou, també recuperem el comportament de no interacció de les boles de billar ( $\theta = 0^\circ$ ) que tenen quan passen a una distància entre elles més gran que  $2R$  (observem que  $2R$  es pot assimilar a  $\sigma$ , la distància a partir de la qual la repulsió acumulada des de l'infinít passa a ser més gran que l'atracció acumulada. En el cas de les esferes,  $2R$  és la distància que no poden travessar de cap forma). Quan el paràmetre d'impacte  $b$  es troba en la zona intermèdia, dominen els efectes de l'atracció, que causa que els àtoms girin un temps un al voltant de l'altre i surtin amb  $\theta_{LJ} < 0^\circ$ , o si  $b$  és més petit, existeix una combinació dels dos efectes atractiu i repulsiu. Aquesta combinació fa que l'angle de rebot  $\theta$  sigui més gran que en el xoc entre les boles de billar ( $\theta_{billar} < \theta_{LJ}$ ), i es dona de la següent forma: primer, el potencial atractiu apropa els dos àtoms, fent que es trobin més frontalment més que si l'atracció no hi hagués sigut, segon, en trobar-se més frontalment s'entra més ràpid en la zona repulsiva de manera que "la força del rebot", que es pot entendre com l'angle de rebot  $\theta$  amb que surten, passa a ser més gran.

(Repulsió, cobra, petó i ignorància) de menor a major paràmetre d'impacte

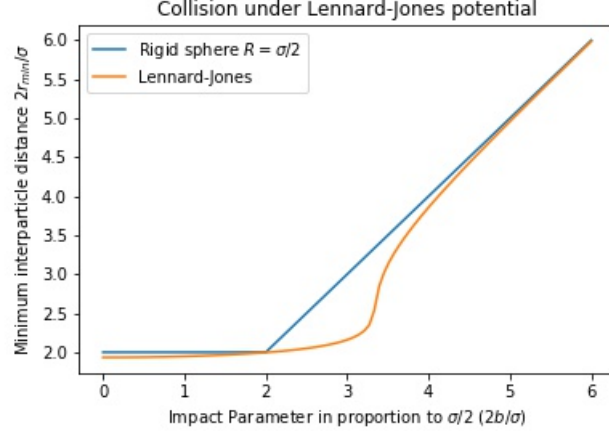


Figure 9: Comparació entre la distància a la que com a molt s'apropen dos àtoms amb potencial de Lennard-Jones entre sí (amb velocitat inicial  $v_\infty = 1$ ), a la que s'apropen dues esferes rígides amb radi  $\sigma/2$ , en funció del paràmetre d'impacte  $b$ . Elaboració pròpia.

En el gràfic 9 observem com per a paràmetres d'impacte  $b < \sigma$  (en el gràfic  $2b/\sigma < 2$ ) els àtoms s'apropen a lleugerament menys de la distància  $\sigma$  entre ells, penetrant a la zona de potencial positiu. Per a  $3.5 > 2b/\sigma > 2$  s'apropen molt més els àtoms, que s'atreuen, que les esferes rígides o boles de billar, que passen de llarg sense interacció.

## 4.2 Distància de màxima proximitat

La distància de màxima proximitat entre els dos àtoms en un xoc, es podria assimilar al concepte del radi d'una esfera rígida. Hem proposat inicialment que sigui una mesura feta en les simulacions, i així s'ha fet en l'apartat anterior, però hi ha una forma d'obtenir el seu valor analíticament.

Hi ha una propietat del problema que no usàvem en el xoc d'esferes rígides, que és la conservació del moment angular. Tenim aquesta conservació gràcies a que les forces que apareixen degudes al potencial de Lennard-Jones compleixen les lleis de Newton i a que no hi ha cap força exterior al sistema de les dues partícules.

$$\vec{L}_T = \vec{r}_b \times \vec{p}_b + -\vec{r}_b \times (-\vec{p}_b) = 2\vec{r}_b \times \vec{p}_b \quad (9)$$

Considerant quan  $t = -\infty$ :

$$\vec{L}_T(t = -\infty) = (\vec{b} + (2\vec{r}_b \cdot \hat{x})\hat{x}) \times m_b v_\infty \hat{x} = m_b v_\infty b \hat{y} \times \hat{x} = -m_b v_\infty b \hat{z} \quad (10)$$

I per la conservació del moment angular tindrem que sempre:

$$\vec{L}_T = 2\vec{r}_b \times \vec{p}_b = -m_b v_\infty b \hat{z} = \vec{L}_T(t = -\infty) \quad (11)$$

Definim ara  $t_{xoc}$  com el moment en què els dos àtoms estan a la distància de màxim apropament. En aquest moment la norma del vector  $\vec{r}_b$  tindrà un mínim, i equivalentment la velocitat i el moment seran perpendiculars al vector posició  $\vec{r}_b$ :

$$0 = \frac{d\|\vec{r}_b\|^2}{dt} = \frac{d(\vec{r}_b \cdot \vec{r}_b)}{dt} = 2 \frac{d\vec{r}_b}{dt} \cdot \vec{r}_b = 2\vec{v}_b \cdot \vec{r}_b$$

Degut a la perpendicularitat:

$$\|\vec{L}_T\| = 2\|\vec{r}_b \times \vec{p}_b\| = 2r_b p_b = 2r_b m_b v_b \quad (t = t_{xoc})$$

Ara, usant que gràcies a 11 coneixem el valor del moment angular:

$$2r_b m_b v_b = m_b v_\infty b \quad (t = t_{xoc})$$

$$2r_b = b \frac{v_\infty}{v_b} \quad (t = t_{xoc})$$

I observem que  $2r_b$  és també el mòdul del vector que uneix els dos àtoms. Així,  $2r_b(t = t_{xoc}) = r_{min}$  és la distància de màxim apropament entre els dos àtoms en el xoc. Anomenarem  $v_{xoc} = v_b(t = t_{xoc})$ . Així, l'expressió anterior queda:

$$r_{min} = b \frac{v_\infty}{v_{xoc}} \quad o \quad v_{xoc} = b \frac{v_\infty}{r_{min}} \quad (12)$$

Tenim una altra propietat del sistema a utilitzar, que és la conservació de l'energia, gràcies a que tenim un potencial, es conserva la quantitat:

$$E = T + V_{LJ} = \frac{1}{2} m_b v_b^2 + \frac{1}{2} m_b v_b^2 + 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (13)$$

On  $T$  és la suma de l'energia cinètica dels dos àtoms considerats. Si considerem unitats adimensionals l'expressió de l'energia queda:

$$E = v_b^2 + 4 \left( \frac{1}{r^*} \right)^{12} - 4 \left( \frac{1}{r^*} \right)^6 \quad (14)$$

I per la seva conservació:

$$E = v_\infty^2 \quad (15)$$

En canvi, aplicant 14 quan  $t = t_{xoc}$ :

$$E = (bv_\infty)^2 \left( \frac{1}{r_{min}} \right)^2 + 4 \left( \frac{1}{r_{min}} \right)^{12} - 4 \left( \frac{1}{r_{min}} \right)^6 = v_\infty^2 \quad (16)$$

Hem obtingut una equació polinòmica que podem resoldre numèricament per a trobar el valor de  $r_{min}$  en unitats reduïdes. Observem que aquest valor serà depenent tant de  $b$  com de  $v_\infty$ .

Per a un cas senzill, el xoc frontal, que ocorre quan  $b = 0$ :

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{r_{min}}\right)^{12} - \left(\frac{1}{r_{min}}\right)^6 &= \frac{v_\infty^2}{4} \\ x^2 - x &= \frac{v_\infty^2}{4}, \quad x := \left(\frac{1}{r_{min}}\right)^6 \\ x &= \frac{1 \pm \sqrt{1 + v_\infty^2}}{2}, \quad r_{min} = \left(\frac{1}{x}\right)^{1/6} \end{aligned} \quad (17)$$

Quan  $v_\infty^2 \neq 0$ , una de les arrels serà negativa, de manera que no en podrem fer l'arrel sexta posteriorment. Així, trobem un únic valor possible de  $r_{min}$ , com era esperat.

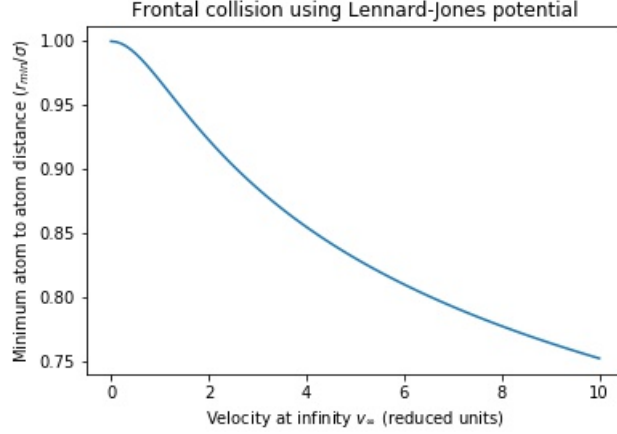


Figure 10: Distància de màxima aproximació en funció de  $v_\infty$ , en el cas considerat de xoc frontal ( $b = 0$ ). Elaboració pròpia.

Observem que quan l'hem deixat caure desde l'infinit, sense donar-li velocitat inicial,  $r_{min} = \sigma$ , com havíem dit al principi en anomenar-la *hard diameter*. A mesura que donem més velocitat als àtoms, poden penetrar més l'un en el potencial repulsiu de l'altre, però cada cop costa més, de fet la cua de la gràfica decau molt lentament, amb  $O(v_\infty^{-1/6})$ , és a dir similarment a l'invers de l'arrel sisena de la velocitat inicial o a l'infinit.

Un altre cas límit és quan  $r_{min} \gg 1$ , aleshores els termes d'ordre més gran en  $\frac{1}{r_{min}}$  seràn despreciables i l'equació 16 queda:

$$(bv_\infty)^2 \left(\frac{1}{r_{min}}\right)^2 = v_\infty^2 \implies r_{min} = b \quad (18)$$

És a dir, que si els àtoms no s'apropen prou, no interaccionaran i la distància mínima a la que passaran l'un de l'altre és el propi paràmetre d'impacte. Ens

trobaríem en el mateix cas que quan les esferes rígides no xoquen i passen de llarg l'una de l'altra, s'aproximaran com a molt  $b$ , la distància que sempre mantenen en l'eix  $\hat{y}$ .

## 5 Conclusió

El potencial de Lennard-Jones ens permet fer la simulació d'un xoc que té una casuística més variada que el xoc d'esferes rígides, sobretot gràcies al seu potencial atractiu, que és el que causa les majors discrepàncies entre tots dos models. A més les discrepàncies es troben en la zona de valors intermedis per al paràmetre d'impacte:  $b \in [0.5\sigma, 3\sigma]$ , i quan com a valoració de com ha sigut el xoc mesurem l'angle de sortida  $\theta$  veiem discrepàncies en tots dos sentits, per a valors petits de  $b$  veiem un increment de l'angle de sortida, i per a valors grans una disminució, passant a tenir angles negatius que ens indiquen que en aquests valors de  $b$  els àtoms donen voltes o parts de volta l'un a l'altre.

Una altra qüestió és que és difícil assimilar una quantitat del sistema de dos àtoms que descriu Lennard-Jones al radi  $R$  d'una esfera rígida. Un bon candidat és  $\frac{\sigma}{2}$  però no acaba de ser-ho del tot, ja que en funció del paràmetre d'impacte i la velocitat a la que ens apropem, els àtoms podran penetrar més en l'esfera repulsiva de l'altre.

Per últim, com a anàlisi extra, però que no s'ha inclòs en el treball per evitar estendre'l més, es podrien analitzar els efectes de modificar el mòdul de la velocitat inicial  $v_\infty$ .

## References

- [1] HyperPhysics. Impact parameter for nuclear scattering. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Nuclear/impar.html>. Accessed: 2018-04-15.
- [2] 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.
- [3] Unknown. Tabla propiedades. <https://www.slideshare.net/Laura0choa2/tabla-propiedades>. Accessed: 2018-04-14.
- [4] Wikipedia. Lennard-Jones potential. [https://en.wikipedia.org/wiki/Lennard-Jones\\_potential](https://en.wikipedia.org/wiki/Lennard-Jones_potential). Accessed: 2018-04-14.
- [5] Ángel Franco García. Choque de dos bolas de billar. [http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica\\_/solido/mov\\_general/choque/choque.html](http://www.sc.ehu.es/sbweb/fisica_/solido/mov_general/choque/choque.html). Accessed: 2018-04-15.