

Exercício 7 – Dinâmica Molecular

Cláudio Santos nº 42208 MIEF

claudiosb7@hotmail.com

Sumário: Simulação de dinâmica molecular, usando o algoritmo de Verlet, para N partículas sujeitas ao potencial de Lennard Jones numa caixa três dimensões. Demonstração da conservação da energia mecânica do sistema.

7.1

Considere-se o potencial de Lennard Jones que é uma interação entre pares de partículas:

$$V_{ij} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

O movimento das partículas é dado pela força, que é definido como o gradiente do potencial.

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}V(r) = F_x\vec{e}_1 + F_y\vec{e}_2 + F_z\vec{e}_3$$

O potencial apenas depende da distância entre partículas. Contudo esta distância depende das coordenadas cartesianas logo têm-se que aplicar a regra da cadeia no cálculo deste gradiente.

$$\nabla V(r) = \frac{dV}{dr} \frac{dr}{dx} \vec{e}_1 + \frac{dV}{dr} \frac{dr}{dy} \vec{e}_2 + \frac{dV}{dr} \frac{dr}{dz} \vec{e}_3$$

onde, fazendo as contas, cada componente é dada por:

$$\frac{dV}{dr} = -24\epsilon\sigma \left(\frac{2}{r^{13}} - \frac{1}{r^7} \right)$$

$$\frac{dr}{dx} = \frac{x}{r}; \quad \frac{dr}{dy} = \frac{y}{r}; \quad \frac{dr}{dz} = \frac{z}{r}$$

Pela 2ª Lei de Newton, a aceleração da partícula em cada componente cartesiana é dada pela soma de todas as forças aplicadas a dividir pela massa.

$$\ddot{x} = \frac{\sum F_x}{m}; \quad \ddot{y} = \frac{\sum F_y}{m}; \quad \ddot{z} = \frac{\sum F_z}{m};$$

Ao longo de todo o exercício, considerou-se $\sigma=1$, $\epsilon=1$ e $m=1$ (unidades unitárias).

O algoritmo de Verlet consiste em calcular a posição seguinte de uma partícula através da posição actual, a posição passada e da aceleração (obtida pelo conjunto de equações acima). Considera-se uma aproximação de segunda ordem para uma posição futura e passada, somando as equações e anulando a dependência na velocidade.

$$\vec{x}_{n+1} = \vec{x}_n + \dot{\vec{x}}_n \Delta t + \frac{1}{2} \ddot{\vec{x}}_n (\Delta t)^2$$

$$\vec{x}_{n-1} = \vec{x}_n + \dot{\vec{x}}_n (-\Delta t) + \frac{1}{2} \ddot{\vec{x}}_n (\Delta t)^2$$

$$\vec{x}_{n+1} = 2\vec{x}_n + \ddot{\vec{x}}_n (\Delta t)^2$$

onde Δt é o passo de integração.

Para tornar o algoritmo mais rápido, usou-se um raio de corte $R_c=2,5\sigma$ que significa que o potencial é zero para distâncias superiores a este valor. Contudo neste ponto têm-se que impor continuidade no potencial e por isso redefiniu-se o potencial.

$$r \leq R_c, \quad V_{ij} = V_{ij}(r) - V_{ij}(R_c) - \frac{dV}{dr}(R_c)(r - R_c)$$

Impôs-se no sistema condições de fronteira periódicas para as posições das partículas. Isto significa que se a partícula ultrapassar a parede da caixa, aparece na parede oposta. Também se considerou estas condições de fronteira para o cálculo da distância mais próxima entre cada par de partículas: se directamente ou se pelas paredes da caixa. Teve-se o cuidado de preservar o sinal para o cálculo das forças.

A partir da nova posição da partícula e da posição passada, calcula-se a velocidade em cada posição. Obtém-se o módulo da velocidade ao quadrado para calcular a energia cinética.

$$\vec{v} = \frac{\vec{x}_{n+1} - \vec{x}_{n-1}}{2\Delta t}$$

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2$$

Para uma iteração da dinâmica molecular, somou-se a energia cinética do sistema sobre todas as partículas para obter a energia cinética do sistema. Fez-se o mesmo para a energia potencial do sistema (soma do potencial aplicado em todas as partículas) mas dividiu-se no final o valor por dois pois conta-se cada par de partículas duas vezes.

Somou-se a energia cinética com a energia potencial para obter a energia mecânica. O objectivo é mostrar que a energia mecânica se conserva em todas as iterações.

Neste exemplo, considerou-se o lado da caixa com tamanho $L=10$. A caixa tem $N=50$ partículas. O passo de integração utilizado foi $\Delta t=10^{-4}$. Considerou-se um tempo de integração máximo igual a 10^5 .

Antes de aplicar o algoritmo de Verlet, é necessário definir como condições iniciais uma posição actual e uma posição passada. Escolheu-se aleatoriamente a posição actual de cada partícula. A posição passada foi definida como um incremento aleatório (no máximo igual ao passo de integração) num sentido também aleatório.

Obteve-se o seguinte gráfico de cada um dos tipos de energia em função do tempo de integração:

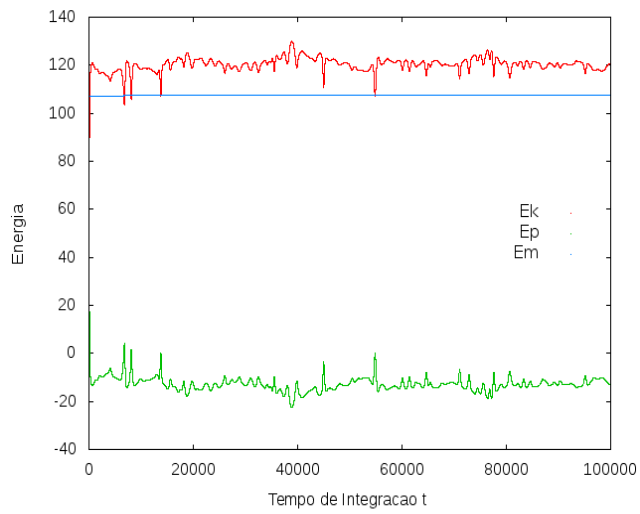


Figura 1: Energia em função do tempo de integração. A vermelho a energia cinética, a verde a energia potencial e a azul a energia mecânica.

Do gráfico conclui-se que a energia mecânica de facto é conservada: as variações de energia cinética e potencial compensam-se mutuamente.

