



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO

Facoltà di Scienze e Tecnologie
Laurea Triennale in Fisica

Studio dell'attrito in un modello molecolare bistabile

Relatore: Prof. Nicola Manini
Correlatore: Prof. Luciano Reatto

Giacomo Cavallini
Matricola n° 828258
A.A. 2018/2019

Codice PACS: 68.35.-p

Studio dell'attrito in un modello molecolare bistabile

Giacomo Cavallini

Dipartimento di Fisica, Università degli Studi di Milano,
Via Celoria 16, 20133 Milano, Italia

Giugno 9, 2020

Sommario

Questo lavoro di tesi modella in maniera semplificata il comportamento di una molecola complessa dotata di due configurazioni localmente stabili, la quale viene fatta scorrere su una superficie con corrugazione periodica. In questo studio, al variare dei parametri caratterizzanti il modello investighiamo il ruolo delle deformazioni della molecola per il suo attrito.

Relatore: *Prof. Nicola Manini*

Correlatore: *Prof. Luciano Reatto*

Indice

1	Introduzione	3
2	Modello	4
3	Calcolo analitico della forza di attrito statico F_d per fissata distanza interatomica	7
4	Simulazioni numeriche	9
4.1	Test	10
4.2	Simulazioni	11
5	Discussione e conclusioni	20
A	Appendix	
	Metodo numerico di integrazione	26
	References	28

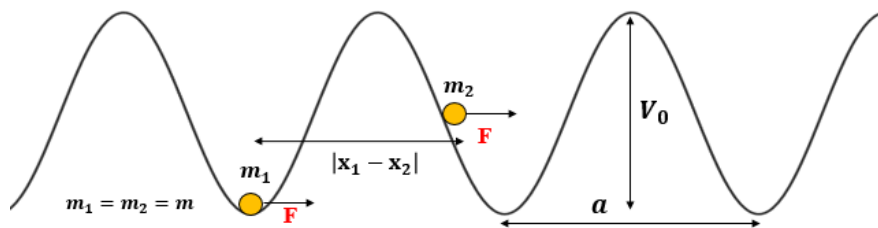


Figura 1: Rappresentazione grafica del modello.

1 Introduzione

L'attrito è un fenomeno fisico costantemente presente nella vita quotidiana, nel quale si assiste alla trasformazione di energia meccanica ordinata in energia disordinata, sotto forma di calore. Lo si trova in fenomeni macroscopici e microscopici. Negli ultimi decenni si è intensificato lo studio dell'attrito su scala atomica con la formulazione e studio di modelli teorici nel tentativo di interpretare i risultati sperimentali ottenuti in particolare tramite lo sviluppo di nuove tecniche di microscopia a risoluzione atomica (*AFM Atomic Force Microscope*). Lo studio dell'attrito su scala atomica è di grande interesse a livello applicativo per le nuove tecnologie, in cui la miniaturizzazione dei dispositivi elettronici ha portato la necessità di trovare nuovi metodi per affrontare il problema dell'usura, la quale non può venir più trattata tramite lubrificanti tradizionali.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di sviluppare un primo modello estremamente semplificato per lo studio di fenomeni di attrito atomico per sistemi di materia soffice, tramite un modello molecolare bistabile, nel quale una molecola biatomica rappresentata da due punti materiali, che interagiscono tramite un potenziale bistabile, viene fatta scorrere tramite una forzante costante nel tempo su di una superficie con corrugazione periodica, rappresentata da un potenziale sinusoidale statico, come mostra la Fig. 1.

Il lavoro di tesi è organizzato nel seguente modo: in Sez. [2] viene descritto il modello sviluppato; Sez. [3] presenta i risultati ottenuti dallo studio analitico della forza di attrito statico F_d nella condizione di molecola rigida; in Sez. [4] tramite simulazioni numeriche ricaviamo il comportamento della forza di attrito statico e introduciamo alcuni comportamenti che può assumere la molecola in regime di scorrimento; in Sez. [5] concludiamo discutendo i risultati ottenuti. Nell'Appendice [A] viene descritto il metodo numerico di integrazione utilizzato nelle simulazioni.

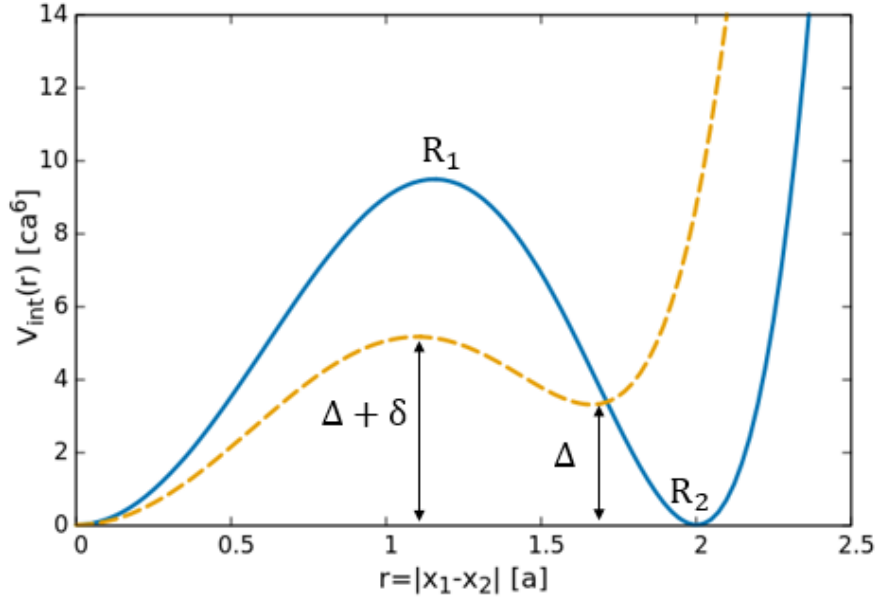


Figura 2: Esempio di possibili andamenti del potenziale di interazione V_{int} di Eq. (3), nel modello molecolare bistabile con prefattore del potenziale c . La linea continua rappresenta l'andamento nel caso in cui $R_1 = \frac{R_2}{\sqrt{3}}$, con $R_1 = \frac{2}{\sqrt{3}}a$ e $R_2 = 2a$, in cui i due stati di equilibrio stabile sono alla stessa energia nulla, separati da una barriera di potenziale con altezza $\delta = 9.4815 \text{ ca}^6$; la linea tratteggiata rappresenta l'andamento per $R_1 = \frac{9}{8}a$ e $R_2 = \frac{13}{8}a$. Il minimo più profondo si trova in $r = 0 \text{ a}$, con energia nulla. Il secondo minimo si trova in $r = R_2$ con energia $\Delta = 4.0312 \text{ ca}^6$. La barriera di energia da superare per passare all'altro minimo in questo caso vale $\delta = 1.2998 \text{ ca}^6$.

2 Modello

Il lavoro che segue modella in maniera estremamente semplificata il comportamento di una molecola complessa, quale può essere per esempio un peptide dotato di due configurazioni stabili o metastabili, che viene fatta scorrere sotto l'effetto di una forza esterna su di una superficie corrugata. Il modello è approssimato ad un sistema meccanico classico in una dimensione, nel quale i gradi di libertà interni del sistema sono ricondotti ad uno, e la corrugazione della superficie è descritta con una singola componente di Fourier. Non viene tenuto conto di una dipendenza dalla temperatura, come si può trovare nei lavori [1], [2]. Facciamo inoltre astrazione di eventuali soluzioni liquide che circondano il sistema.

Il modello descrive una molecola biatomica che viene fatta scorrere sotto l'effetto di una forzante F costante nel tempo, su di una "superficie" monodi-

mensionale corrugata rappresentata da un potenziale sinusoidale statico V_{ext} . La molecola è rappresentata da due punti materiali di massa unitaria m . Il mutuo potenziale con cui interagiscono gli atomi della molecola è $V_{int}(r) = V_{int}(|x_1 - x_2|)$. Questo potenziale è bistabile, caratterizzato quindi dal avere due minimi di energia in cui la molecola si trova stabilmente legata. Quello da noi usato presenta il primo minimo nell'origine, ad energia nulla, mentre il secondo lo si può spostare tramite i parametri R_1 e R_2 , che rappresentano rispettivamente la posizione lungo l'ascissa del massimo e del secondo minimo. In Fig. 2 è rappresentato il potenziale di interazione intramolecolare. Si osserva che nel caso particolare in cui $R_1 = \frac{R_2}{\sqrt{3}}$, gli stati di equilibrio stabile della molecola si trovano alla stessa energia, pari a zero. L'Hamiltoniana complessiva del sistema è:

$$H = \sum_{i=1}^2 \frac{P_i^2}{2m} + V_{int}(|x_1 - x_2|) + V_{ext}(x_1) + V_{ext}(x_2). \quad (1)$$

Il potenziale sinusoidale $V_{ext}(x)$ è:

$$V_{ext}(x) = -\frac{V_0}{2} \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right). \quad (2)$$

V_0 rappresenta l'ampiezza picco-picco e a il periodo.

Per il seguito adottiamo un sistema di unità di misura basato sulla massa m dei singoli atomi componenti la molecola, sull'ampiezza V_0 della corrugazione e sulla sua spaziatura a .

Il potenziale di interazione $V_{int}(r)$, con $r = |x_1 - x_2|$ è ottenuto tramite un modello analitico, con un polinomio $f(\xi) = a\xi - b\xi^2 + c\xi^3$, $\xi \geq 0, a > 0, b > 0, c > 0$. Definiamo:

$$V_{int}(r) = f(\xi = r^2) = c \left(\xi^3 - \frac{3}{2}(R_1^2 + R_2^2)\xi^2 + 3R_1^2 R_2^2 \xi \right). \quad (3)$$

R_1 e R_2 sono due parametri che regolano la distanza e l'energia del secondo stato legato in cui può trovarsi la molecola. La condizione richiesta per avere gli stati legati alla stessa energia è $R_1 = \frac{R_2}{\sqrt{3}}$. L'ampiezza c , che dimensionalmente risulta essere un'energia per unità di lunghezza elevata alla sesta, può essere intesa come un fattore di "durezza" della molecola. All'aumentare di questa si aumenta la profondità delle buche del potenziale di interazione e così le forze che agiscono sulla molecola per farla rimanere alla distanza di legame. Con $c \rightarrow \infty$ si ottiene una condizione di molecola "rigida", dove la distanza interatomica si mantiene costante.

Il primo stato legato è fissato in $x_1 = x_2$, e si trova ad un'energia nulla. L'energia a cui si trova il secondo stato legato in $|x_1 - x_2| = R_2$ vale:

$$\Delta = \frac{cR_2^6}{2} \left(3 \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2 - 1 \right). \quad (4)$$

La barriera di potenziale da superare per passare all'altro stato legato vale:

$$\delta = V_{int}(R_1) - V_{int}(R_2) = \frac{cR_2^6}{2} \left(1 - \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^6 + 3 \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^4 - 3 \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2 \right). \quad (5)$$

Le equazioni classiche del moto che descrivono la dinamica del sistema sono:

$$m\ddot{x}_1 = F - \frac{V_0\pi}{a} \sin\left(\frac{2\pi}{a}x_1\right) + c[6(x_2 - x_1)^5 - 6(x_2 - x_1)^3(R_1^2 + R_2^2) + 6(x_2 - x_1)R_1^2R_2^2] - m\gamma\dot{x}_1. \quad (6)$$

$$m\ddot{x}_2 = F - \frac{V_0\pi}{a} \sin\left(\frac{2\pi}{a}x_2\right) - c[6(x_2 - x_1)^5 - 6(x_2 - x_1)^3(R_1^2 + R_2^2) + 6(x_2 - x_1)R_1^2R_2^2] - m\gamma\dot{x}_2. \quad (7)$$

Nelle equazioni del moto F rappresenta la forza di trascinamento, quindi la forza esterna che viene applicata su ciascuno dei due atomi per farli muovere. Il termine γ rappresenta la viscosità della forza di damping agente sul sistema. Il termine viscoso ha il ruolo di dissipare l'energia pompata nel sistema dalla forza esterna. Questo permette di raggiungere degli stati stazionari statici o di scorrimento regolare, invece che delle dinamiche con progressiva e incontrollata accelerazione che si avrebbero in assenza di questo termine viscoso di normalizzazione. Il sistema di equazioni del moto è composto da equazioni differenziali non lineari ordinarie ODE, che non possono essere risolte analiticamente.

Inizialmente effettuiamo un'analisi preliminare della forza di attrito statico F_d tramite uno studio analitico nelle condizioni in cui la distanza tra i due atomi della molecola venga mantenuta costante, ottenuta nel limite $c \rightarrow \infty$. Questo ci permette di farci un'idea iniziale sull'andamento che avrà la forza di attrito statico F_d , inoltre permette di testare il corretto funzionamento del programma usato per le simulazioni numeriche e trarne conclusioni importanti. Successivamente, più interessante, è lo studio della forza di attrito statico F_d che agisce sulla molecola nel caso in cui questa, soggetta alle forze di interazione tra atomi e a quelle dovute al potenziale sinusoidale, sia in grado di deformarsi. In questo caso gli atomi della molecola possono muoversi liberamente, fino eventualmente anche ad arrivare ad avere un'energia abbastanza grande da essere in grado di superare la barriera che divide i due stati di equilibrio stabile.

Grandezze fisiche	Unità naturali
lunghezze	a
massa	m
energia	V_0
forza	$\frac{V_0}{a}$
viscosità γ	$\frac{\sqrt{V_0 m}}{a^2}$
prefattore c	$\frac{V_0}{a^6}$
tempo	$a \sqrt{\frac{m}{V_0}}$
velocità	$\sqrt{\frac{V_0}{m}}$

Tabella 1: Grandezze fisiche espresse nel sistema di unità naturali del modello.

Valuteremo in particolare quali siano le condizioni del modello per cui la forza di attrito statico è massima oppure minima. Questo avviene modificando la forma del potenziale di interazione tramite i parametri R_1 , R_2 e c , dunque cambiando la spaziatura iniziale a cui si tendono a posizionare i due atomi sul potenziale sinusoidale e la profondità della barriera che divide i due stati di equilibrio stabile nel potenziale di interazione. Infine discuteremo alcuni casi in regime di scorrimento in cui la molecola è in grado di oscillare tra i due minimi del potenziale di interazione.

Per le simulazioni abbiamo modificato un programma già esistente, che simulava il modello di Frenkel-Kontorova (FK) (che può essere considerato un fratello maggiore del nostro), il quale utilizza una catena di N particelle interagenti tramite potenziale armonico, che viene fatta scorrere su di un potenziale sinusoidale statico, con le stesse caratteristiche di quello da noi utilizzato [3] [4] [5]. Le equazioni del modello Eq. (6) e (7), vengono risolte numericamente utilizzando un metodo di integrazione numerica Runge-Kutta-Fehlberg, vedi Appendice A.

3 Calcolo analitico della forza di attrito statico F_d per fissata distanza interatomica

Partiamo da una molecola infinitamente rigida ($c \rightarrow \infty$) per cui la distanza di equilibrio tra i due atomi si mantiene costante. Anche se si tratta di un limite non realistico, fornisce comunque delle utili indicazioni sulla vera dinamica a c finito.

Avendo fissato la distanza $|x_1 - x_2| = R_2$, dalle equazioni del moto Eq. (6) e (7), possiamo ottenere un'unica equazione per il centro di massa.

$$M\ddot{x}_{CM} = 2F - V_{0eff} \frac{2\pi}{a} \sin\left(\frac{2\pi}{a}x_{CM}\right) - M\gamma\dot{x}_{CM}. \quad (8)$$

Dove $M = 2m$ massa totale, $x_{CM} = \frac{x_1+x_2}{2}$ è la posizione del centro di massa e V_{0eff} è l'ampiezza efficace del potenziale che agisce sul centro di massa. Nell'equazione per il centro di massa la forza totale dovuta al potenziale sinusoidale agente su x_{CM} è ottenuta tramite le formule di prostaferesi per il coseno ($\cos p + \cos q = 2 \cos \frac{p+q}{2} \cos \frac{p-q}{2}$). Da cui:

$$\begin{aligned} & -\frac{V_0}{2} \cos\left(\frac{2\pi}{a}x_1\right) - \frac{V_0}{2} \cos\left(\frac{2\pi}{a}x_2\right) = \\ & -\frac{V_0}{2} \left[\cos\left(\frac{2\pi}{a}x_1\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{a}x_2\right) \right] = \\ & -V_0 \cos\left(\frac{\pi}{a}(x_1+x_2)\right) \cos\left(\frac{\pi}{a}(x_1-x_2)\right). \end{aligned}$$

Poiché $|x_1-x_2| = R_2$ e $x_{CM} = \frac{x_1+x_2}{2}$, otteniamo la forma del potenziale sinusoidale V_{CM} che agisce sul centro di massa.

$$V_{CM}(x_{CM}) = -V_{0eff} \cos\left(\frac{2\pi}{a}x_{CM}\right). \quad (9)$$

Questo potenziale ha un'ampiezza efficace:

$$V_{0eff} = \left| V_0 \cos\left(\frac{\pi}{a}R_2\right) \right|, \quad (10)$$

che è funzione della spaziatura tra i due atomi, fissata a R_2 .

La forza totale che agisce su x_{CM} dovuta al potenziale sinusoidale V_{CM} presente nell'Eq. (8) la si ottiene da:

$$\begin{aligned} & -\frac{d}{dx_{CM}} \left(-V_{0eff} \cos\left(\frac{2\pi}{a}x_{CM}\right) \right) = \\ & -V_{0eff} \frac{2\pi}{a} \sin\left(\frac{2\pi}{a}x_{CM}\right). \end{aligned} \quad (11)$$

Lo studio della forza di depinning F_d oltre la quale la molecola inizia a scorrere lungo il potenziale sinusoidale V_{CM} viene fatto ricercando il massimo valore dell'Eq. (11), dunque la forza massima con cui il potenziale sinusoidale trattiene il dimero nella buca. La forza di depinning è funzione della spaziatura tra i due atomi R_2 , poiché lo è il V_{0eff} . A seguire presentiamo i risultati nei casi più significativi in cui si può trovare la molecola sul potenziale sinusoidale di periodo a .

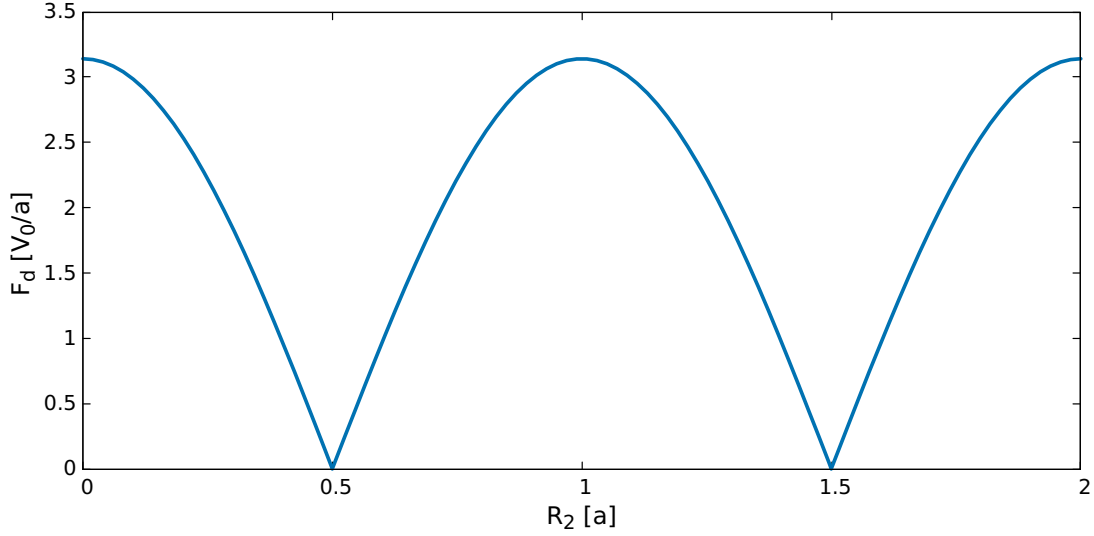


Figura 3: Andamento della forza di depinning F_d al variare della distanza interatomica R_2 nell'intervallo $(0, 2a)$ nell'approssimazione di molecola rigida, $c \rightarrow \infty$.

La condizione per cui la forza di attrito statico F_d è massima la si ottiene quando gli atomi si trovano legati ad una distanza pari ad un multiplo del periodo a del potenziale sinusoidale, $R_2 = na$, $n = 0, 1, 2, \dots$. La forza massima di attrito statico vale:

$$F_d = \frac{\pi V_0}{a}. \quad (12)$$

La condizione per cui invece la forza di attrito statico F_d è minima la si ottiene quando gli atomi si trovano legati ad una distanza pari ad un multiplo dispari del semi periodo del potenziale sinusoidale, $R_2 = \frac{na}{2}$, $n = 1, 3, \dots$. In questo caso la risultante delle forze del potenziale sinusoidale che agiscono sulla molecola risulta in ogni istante nulla. La molecola è libera di scorrere. Si ottiene che:

$$F_d = 0. \quad (13)$$

In generale si ha:

$$F_d = \frac{\pi V_{0eff}}{a}, \quad (14)$$

come illustrato in Fig. 3.

4 Simulazioni numeriche

Il lavoro si è sviluppato in una prima parte dove abbiamo effettuato dei test per accertarsi del corretto funzionamento del programma, successivamente si sono

fatte le simulazioni per la ricerca della forza di attrito statico e alcune possibili deformazioni della molecola in regime di scorrimento.

4.1 Test

Nel primo test la forza di trascinamento F e la viscosità γ sono stati fissati uguali a zero. Il test consiste nel fare partire gli atomi ad una distanza di equilibrio R_2 pari ad un multiplo del periodo del potenziale sinusoidale $R_2 = na$, con $n = 1, 2, \dots$, $R_1 = \frac{R_2}{\sqrt{3}}$ e $c = 1 \frac{V_0}{a^6}$. Gli atomi, su un'osservazione per tempi di simulazione lunghi, con almeno $t = 1000 a \sqrt{\frac{m}{V_0}}$, effettuando una misura ad ogni intervallo $t_{step} = 1a \sqrt{\frac{m}{V_0}}$, rimangono nella posizione iniziale, presentando piccole oscillazioni dell'ordine di $10^{-10}a$ dovute a errori di arrotondamento che risultano più che accettabili.

Successivamente, sempre nelle condizioni di F e γ nulli, gli atomi vengono fatti partire ad una distanza di equilibrio pari ad un multiplo dispari del semi periodo del potenziale sinusoidale $R_2 = \frac{na}{2}$ con $n = 1, 3, 5, \dots$, $R_1 = \frac{R_2}{\sqrt{3}}$ e $c = 1 \frac{V_0}{a^6}$. Si hanno inizialmente piccole oscillazioni dell'ordine di $10^{-14}a$, che vengono velocemente amplificate dalle forze di V_{est} e V_{int} , fino che ad un certo punto hanno intensità tale da far scivolare gli atomi verso il fondo della buca energeticamente più favorevole, nel quale rimangono intrappolati ad oscillare. In presenza di un termine viscoso, ad esempio $\gamma = 0.1 \frac{\sqrt{V_0 m}}{a^2}$, le oscillazioni si smorzano, e il sistema si porta a fermarsi ad una posizione di equilibrio sul potenziale sinusoidale dove la risultante delle forze è nulla.

Rimanendo nelle condizione di forza e viscosità nulle, provando a partire con gli atomi a diverse distanze sul potenziale sinusoidale, con potenziali di interazioni non necessariamente coincidenti con i minimi alla stessa energia, la molecola soggetta alle forze di interazione e a quelle del potenziale sinusoidale tende sempre a portarsi ad oscillare in un intorno del fondo della buca del potenziale sinusoidale energeticamente più favorevole. In presenza di un termine viscoso il sistema tende a fermarsi ad una posizione di equilibrio dove la risultante delle forze è nulla. Se la differenza tra le forze dovute al potenziale sinusoidale che agiscono sui due atomi è maggiore della forza massima di interazione che mantiene la molecola in una configurazione legata, allora la molecola può portarsi ad un'altra distanza di equilibrio superando la barriera δ del potenziale di interazione.

Un ultimo test è stato effettuato per la ricerca di un valore appropriato del termine di damping γ . Per la determinazione di γ abbiamo posto la molecola con gli atomi ad una distanza di equilibrio R_2 pari al periodo del potenziale sinusoidale a , con $R_1 = \frac{R_2}{\sqrt{3}}$. Quello che ci aspettiamo dalle simulazioni è che

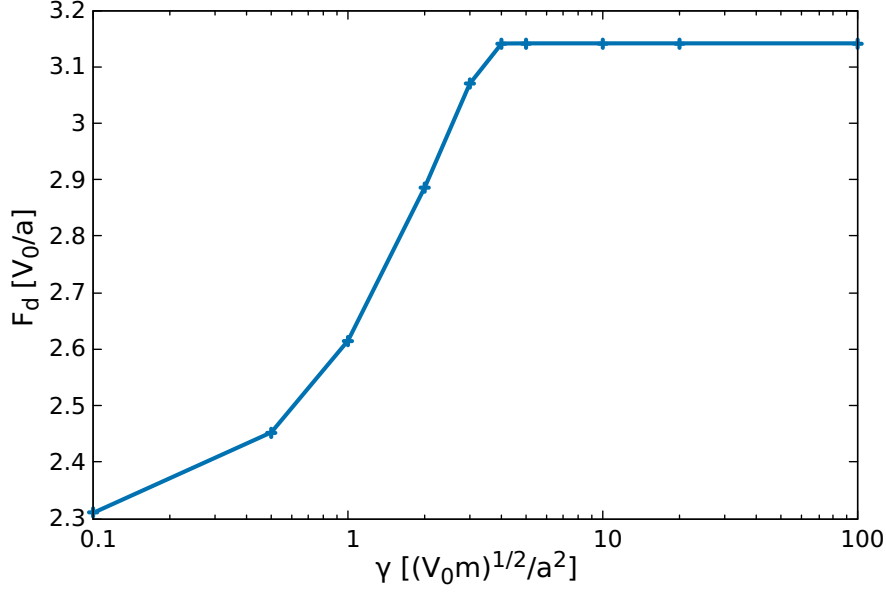


Figura 4: Andamento della forza di depinning F_d al variare di γ nel caso in cui gli atomi si trovino ad una distanza di equilibrio sul potenziale sinusoidale $R_2 = a$, $R_1 = \frac{R_2}{\sqrt{3}}$ e $c = 1 \frac{V_0}{a^6}$.

la misura della forza di depinning F_d restituisca un valore $F_d = \frac{\pi V_0}{a}$, ottenuto nelle stesse condizioni nel calcolo analitico. Nelle simulazioni le misure della F_d sono state prese al variare del termine di damping γ , cercando quello che meglio approssimasse il modello.

La Fig. 4 mostra che per valori di $\gamma \geq 5 \frac{\sqrt{V_0 m}}{a^2}$ si raggiunge un regime sovrasmorzato, e la forza di depinning si stabilizza intorno ad un valore $\frac{\pi V_0}{a}$. Noi abbiamo utilizzato un valore di damping pari a $\gamma = 10 \frac{\sqrt{V_0 m}}{a^2}$, che restituisce, per $R_2 = a$, una $F_d = 3.1415 \frac{V_0}{a}$ in buon accordo, a parità del termine c , con il risultato che ci aspettiamo. Un valore di γ troppo piccolo porterebbe ad un regime sottosmorzato, con la molecola che accumula energia nell'approccio al punto di flesso tale da farle superare la barriera del potenziale sinusoidale con forze minori di quelle attese. Un valore di γ troppo elevato porterebbe a delle simulazioni per la ricerca della forza di depinning con tempi eccessivamente lunghi.

4.2 Simulazioni

Una volta scelto il termine di viscosità più adatto, nel nostro caso $\gamma = 10 \frac{\sqrt{V_0 m}}{a^2}$ e verificato che il programma funzioni correttamente, si può procedere con la ricerca della forza di attrito statico F_d .

Le misure della forza di depinning F_d , tale che per forze di trascinamento

$F < F_d$ la molecola non scorra sul potenziale sinusoidale, e per forze $F > F_d$ si entri in regime di scorrimento, come mostrato in Fig. 5, sono state effettuate utilizzando il potenziale d'interazione riportato in Fig. 2. In particolare ci siamo concentrati al caso in cui i due minimi siano alla stessa energia, quindi ponendo la condizione $R_1 = \frac{R_2}{\sqrt{3}}$, e facendo partire gli atomi in una posizione sul potenziale sinusoidale pari alla distanza di equilibrio R_2 . Le misure di F_d sono state prese variando l'ampiezza c e il valore di R_2 nell'intervallo $(0, 4a)$. L'accuratezza sulla determinazione della F_d adottata nel calcolo è di $10^{-4} \frac{V_0}{a}$. Le risultanti barre d'errore sono quindi troppo piccole per essere visibili nelle figure. I risultati sono ottenuti per simulazioni di durata che variano da $t_{tot} = 3000a\sqrt{\frac{m}{V_0}}$ a $t_{tot} = 10000a\sqrt{\frac{m}{V_0}}$, effettuando una registrazione delle velocità e delle posizioni delle singole particelle ad ogni intervallo $t_{step} = 0.1a\sqrt{\frac{m}{V_0}}$ per evitare effetti di sotto campionamento. Questi tempi di simulazione risultano sufficientemente lunghi per distinguere chiaramente se la molecola tenda realmente ad arrestarsi o a raggiungere uno stato di scivolamento stazionario.

Concentriamoci inizialmente dei valori trovati della forza di depinning F_d nell'intervallo di valori di R_2 compresi tra $(a, 4a)$. L'andamento della forza di depinning, confrontato con l'andamento analitico della molecola rigida risulta in buon accordo per i valori osservati nelle regioni dei massimi, in $R_2 = na$, con $n = 0, 1, \dots$. Nelle regioni intermedie invece osserviamo un trend della F_d a diminuire, passando da un minimo a quello successivo. Prendendo una misura di F_d per un certo valore di R_2 e confrontandola con una misura fatta aumentando R_2 di un multiplo intero del periodo a , si osserva una diminuzione della F_d , che all'aumentare di R_2 tende sempre più a valori per molecola rigida, come mostrato in Fig. 6. Questo indica che la molecola non rigida ha sempre un attrito finito, che però si riduce all'aumentare di R_2 perché la rigidità efficace della molecola, a parità del termine c , aumenta assieme ad R_2 .

Si osserva come nel caso in cui i due minimi siano alla stessa energia, quindi ponendo la condizione $R_1 = \frac{R_2}{\sqrt{3}}$, la barriera di potenziale che separa i due stati di equilibrio stabile sia proporzionale a cR_2^6 , come mostra l'Eq. (15). Quindi all'aumentare di R_2 , a parità del parametro c , la barriera tende a crescere molto velocemente, e così anche le forze che agiscono sulla molecola per tenerla alla distanza di equilibrio stabile nello stato legato in cui si trova. La barriera di potenziale nella condizione in cui $R_1 = \frac{R_2}{\sqrt{3}}$ vale:

$$\delta = \frac{4}{27}cR_2^6. \quad (15)$$

Nella Fig. 6 si osserva che le posizioni dei minimi della forza di depinning si trovano spostati a posizioni maggiori di $R_2 = \frac{(2n+1)}{2}a$. Questo avviene perché la

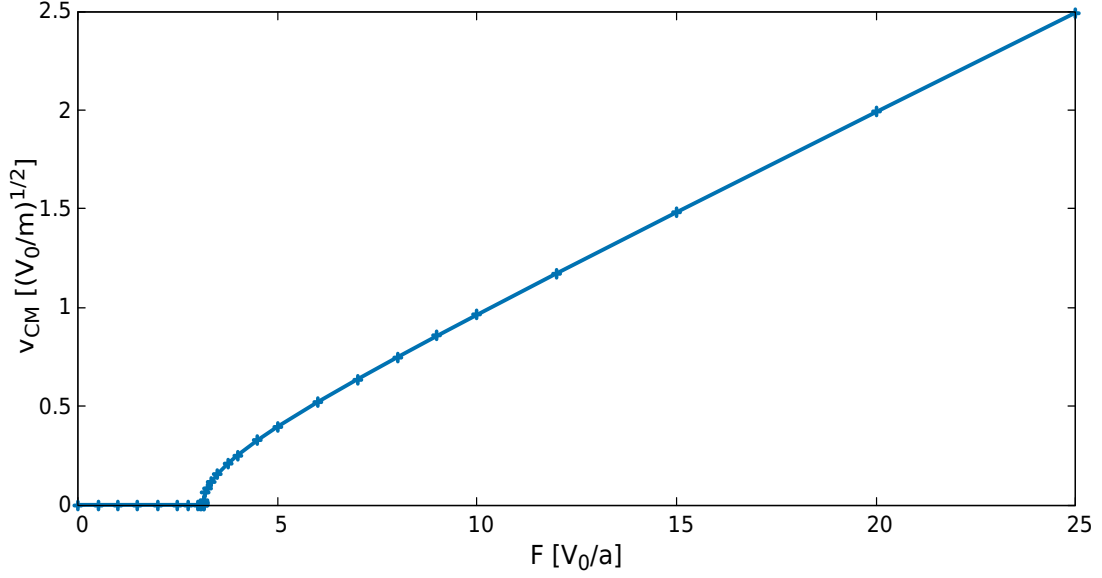


Figura 5: Andamento della velocità del centro di massa v_{CM} della molecola in funzione della forza di trascinamento F applicata, nel caso di atomi alla distanza di equilibrio $R_2 = a$.

condizione di minimo della F_d corrisponde alla situazione in cui la deformazione della molecola aiuta meglio a superare la barriera del potenziale sinusoidale. La buca del potenziale di interazione con minimo in R_2 non è simmetrica. In un intorno di R_2 si osserva che per $r < R_2$ la pendenza della curva del potenziale risulta più soffice rispetto a valori di $r > R_2$. Allora per distanze interatomiche nell'intorno dei minimi analitici nelle posizioni di $\frac{(2n+1)}{2}a$ sul potenziale sinusoidale, quando la molecola si trova alla distanza di equilibrio $R_2 < \frac{(2n+1)}{2}a$, si lascia comprimere più facilmente di quanto si lasci allungare nelle condizioni in cui $R_2 > \frac{(2n+1)}{2}a$.

Per valori di R_2 nell'intervallo $(0, a)$ la barriera δ del potenziale intermolecolare e la sua curvatura nel minimo in R_2 risultano molto più piccole che a periodi maggiori, questo significa che basta una piccola eccitazione per far sì che gli atomi siano in grado di superare la barriera e portarsi nell'altra configurazione di equilibrio. Nel caso in cui $R_1 = \frac{R_2}{\sqrt{3}}$, dall'Eq. (15) osserviamo che la barriera va come cR_2^6 , e quindi per valori di $R_2 \in (0, a)$, a parità di c , la δ risulta molto più piccola che per distanze di equilibrio maggiori del periodo a .

Le simulazioni mostrano che nella ricerca della forza di depinning gli atomi partendo da una posizione di equilibrio R_2 compresa tra $(0, a)$, tendono a portarsi nel primo minimo del potenziale di interazione, alla distanza di equilibrio nulla. Questo passaggio avviene quando la differenza tra le forze che agiscono sugli atomi

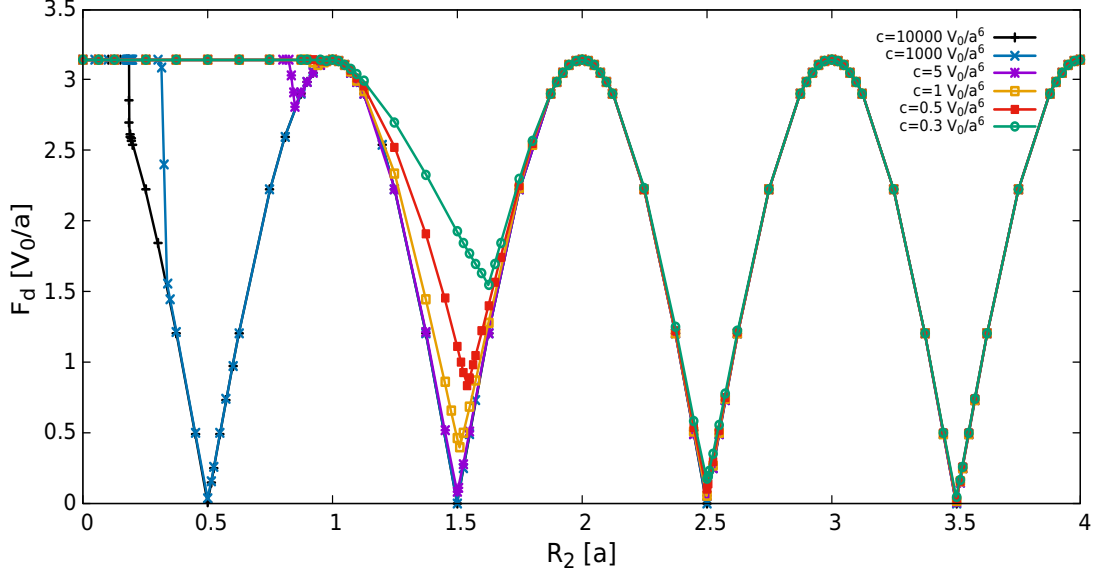


Figura 6: Andamento della forza di depinning F_d al variare di R_2 nell'intervallo $(0, 4a)$, per diversi valori di c , con $R_1 = \frac{R_2}{\sqrt{3}}$ e $\gamma = 10\frac{\sqrt{V_0 m}}{a^2}$.

dovute al potenziale sinusoidale non sono in equilibrio con le forze esercitate dal potenziale di interazione per mantenere gli atomi a una distanza nell'intorno di R_2 .

Quando si verifica che i due atomi si trovano nella stessa posizione, con $x_1 = x_2$, il sistema può essere considerato come un corpo unico e si ha un'unica equazione del moto per descrivere il sistema. Ad ogni istante gli atomi sono soggetti alle stesse forze, e il calcolo della forza di depinning restituisce che la forza necessaria da applicare su ogni atomo tale da far superare alla molecola la barriera del potenziale sinusoidale risulta essere $\frac{\pi V_0}{a}$, che è proprio la forza massima esercitata da V_{ext} su di una particella intrappolata nella buca del potenziale sinusoidale. Ci troviamo nella condizione in cui uno dei due atomi collassa irreversibilmente sull'altro, in una configurazione da cui la molecola non può più uscire.

Aumentando la barriera di potenziale δ , quindi incrementando l'ampiezza c , si può ottenere un andamento dei valori della forza di depinning nell'intervallo $(0, a)$ coerenti con quelli per molecola semirigida. Questo avviene poiché si aumenta l'indeformabilità della molecola, che tende a fissarsi in un intorno della distanza di equilibrio R_2 . Se ne ha un esempio in Fig. 7.

In regime di scorrimento, con la molecola soggetta ad una forzante esterna maggiore della forza di depinning F_d , si possono osservare delle deformazioni durante il moto che portano la molecola ad oscillare tra i due stati di equilibrio

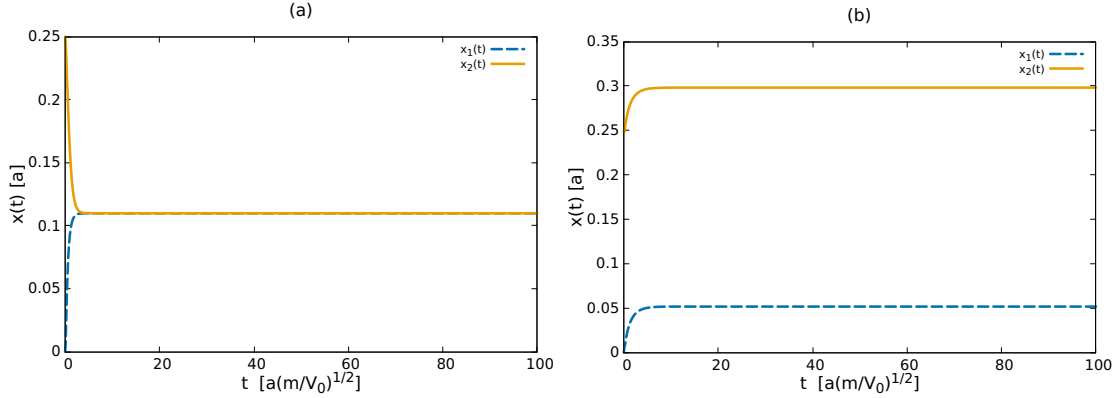


Figura 7: Esempio di moto degli atomi della molecola nel caso in cui questi partano nelle condizioni di distanza di equilibrio $R_2 = \frac{1}{4}a$, $R_1 = \frac{R_2}{\sqrt{3}}$ e con $\gamma = 10\frac{\sqrt{mV_0}}{a^2}$, sotto l'azione di una stessa forzante $F = 2\frac{V_0}{a}$. **(a)** $c = 1\frac{V_0}{a^6}$: la forza di depinning risulta essere $F_d = 3.1415\frac{V_0}{a}$, con $\delta = 3.6169 \cdot 10^{-5}V_0$. Gli atomi collassano irreversibilmente nello stato legato a distanza di equilibrio nulla. Questo avviene perché la differenza tra le forze del potenziale sinusoidale che agiscono sugli atomi è maggiore della forza di interazione massima per mantenere gli atomi alla distanza di $\frac{a}{4}$. **(b)** $c = 10000\frac{V_0}{a^6}$, gli atomi sono fissati alla distanza di equilibrio R_2 dalla barriera di potenziale $\delta = 0.3617V_0$. Il comportamento è attribuibile a quello di molecola semi-rigida. In questo caso il calcolo della forza di depinning restituisce $F_d = 2.2219\frac{V_0}{a}$, che risulta coerente con l'Eq. (14).

stabile del potenziale di interazione.

Nelle Fig. 8 - 11 sono rappresentati alcuni potenziali di interazione con le rispettive deformazioni nel tempo per valori di R_2 compresi tra $(0, a)$. Il parametro c è preso uguale a $1\frac{V_0}{a^6}$, e le barriere δ del potenziale di interazione sono tali da permettere di osservare delle possibili deformazioni che assume la molecola in regime di scorrimento. Gli atomi vengono fatti partire alla distanza di equilibrio R_2 .

Nelle Fig. 12 - 16, sono rappresentate delle possibili deformazioni che assume la molecola in regime di scorrimento al variare dell'ampiezza c , per potenziali di interazione con distanze di equilibrio $R_2 > a$, dove le barriere di potenziale δ crescono molto rapidamente.

Iniziamo con l'osservare come si deforma la molecola in regime di scorrimento nel caso in cui la distanza di equilibrio R_2 , a cui partono gli atomi sul potenziale sinusoidale abbia valori compresi tra $(0, a)$. Per R_2 a valori nel primo periodo la

barriera del potenziale di interazione δ , a parità di c , risulta molto più piccola che per periodi maggiori, questo perché l'altezza della barriera è proporzionale a cR_2^6 , e quindi si riduce drasticamente per valori di $R_2 < a$.

Si osserva come gli atomi soggetti ad una forza di trascinamento, ad esempio $F = 4\frac{V_0}{a}$, poco maggiore del valore massimo della forza di depinning F_d , partendo dalla posizione di equilibrio R_2 , con una barriera δ che permetta il passaggio da un minimo di equilibrio stabile all'altro di V_{int} , capita che possano tendere a portarsi alla distanza di equilibrio nulla, come mostrano Fig. 9 e 10. La molecola ha inizialmente un'energia che le permette ampie oscillazioni tra le due buche del potenziale di interazione. Con il passare del tempo questa energia tende a dissiparsi, e gli atomi oscillando a distanze per cui entrambi si trovano nella stessa buca del potenziale sinusoidale, sotto l'effetto delle forze di V_{ext} che attirano verso il fondo della buca, quando queste risultano maggiori delle forze interatomiche che mantengono gli atomi alla distanza R_2 , allora si verifica un collasso irreversibile della molecola nello stato con distanza di equilibrio nulla.

Per forze di trascinamento sensibilmente maggiori della forza di depinning, ad esempio $F = 30\frac{V_0}{a}$, si osserva che la molecola non ha la possibilità di fare lunghe oscillazioni, e risentendo meno delle forze del potenziale sinusoidale gli atomi scorrono velocemente sulla superficie, oscillano in un intorno della separazione da cui partono. Soggetti principalmente alle forze di interazione, ad un certo punto queste fanno collassare la molecola alla distanza di equilibrio energeticamente più favorevole.

Per valori intermedi della forza F si osservano diverse deformazioni che può assumere la molecola. Come illustrato nella Fig. 11, per certi valori della forza di trascinamento, poco maggiori delle forze per cui si osserva un collasso della molecola alla distanza di equilibrio nulla, osserviamo come la deformazione della molecola entra in un regime oscillatorio persistente, in cui rimane ad oscillare tra le due buche del potenziale di interazione. Quelle che succede è che l'energia iniettata dall'esterno bilancia la dissipazione viscosa del modello.

Studiamo ora alcuni casi di come si deforma in regime di scorrimento una molecola con distanza di equilibrio $R_2 > a$ al variare dell'ampiezza c , della forza di trascinamento F e della spaziatura iniziale con cui partono gli atomi sul potenziale sinusoidale.

Nel primo caso studiato, con $R_2 = \frac{5}{4}a$ e $R_1 = \frac{R_2}{\sqrt{3}}$, gli atomi vengono fatti partire ad una distanza di $\frac{a}{2}$ sul potenziale sinusoidale, in prossimità del massimo in R_1 . Iniziamo con l'osservare come la molecola per forze di trascinamento F non molto sopra la forza di depinning, ad esempio nel nostro caso $F = 4\frac{V_0}{a}$, venga trascinata lentamente sul potenziale sinusoidale, il quale esercitando una forza sugli atomi, insieme a quelle di interazione, permette inizialmente alla molecola

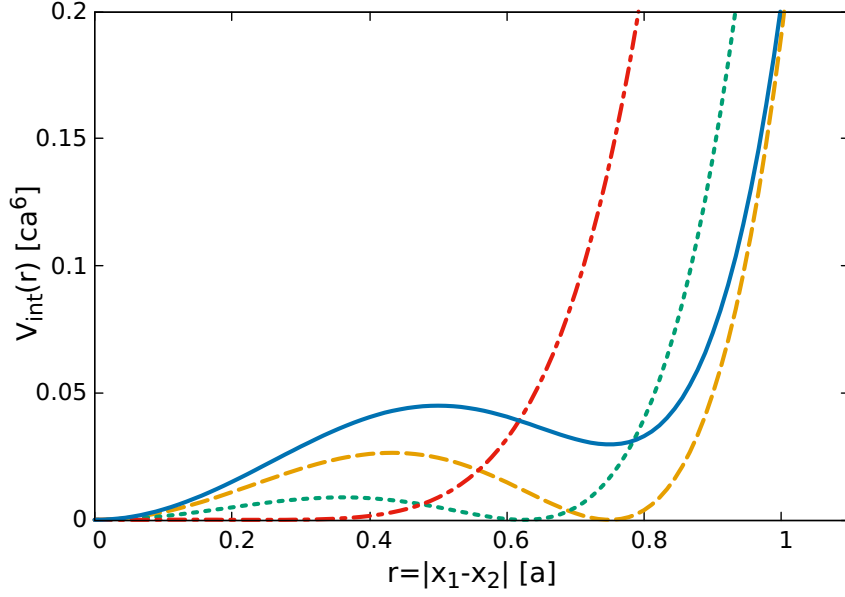


Figura 8: Forma del potenziale di interazione per diversi valori dei parametri R_1 e R_2 appartenenti all'intervallo $(0, a)$ con $c = 1 \frac{V_0}{a^6}$, utilizzati per studiare come si deforma la molecola in regime dinamico. *Linea continua*: $R_2 = 0.75a$, $R_1 = 0.5a$, $\Delta = 0.0297 \text{ ca}^6$, $\delta = 0.0152 \text{ ca}^6$; *linea tratteggiata*: $R_2 = \frac{3}{4}a$, $R_1 = \frac{\sqrt{3}}{4}a$, $\Delta = 0 \text{ ca}^6$, $\delta = 0.0264 \text{ ca}^6$; *linea puntinata*: $R_2 = \frac{5}{8}a$, $R_1 = \frac{5\sqrt{3}}{24}a$, $\Delta = 0 \text{ ca}^6$, $\delta = 0.0088 \text{ ca}^6$; *linea punto – linea*: $R_2 = \frac{1}{4}a$, $R_1 = \frac{\sqrt{3}}{12}a$, $\Delta = 0 \text{ ca}^6$, $\delta = 0.00004 \text{ ca}^6$.

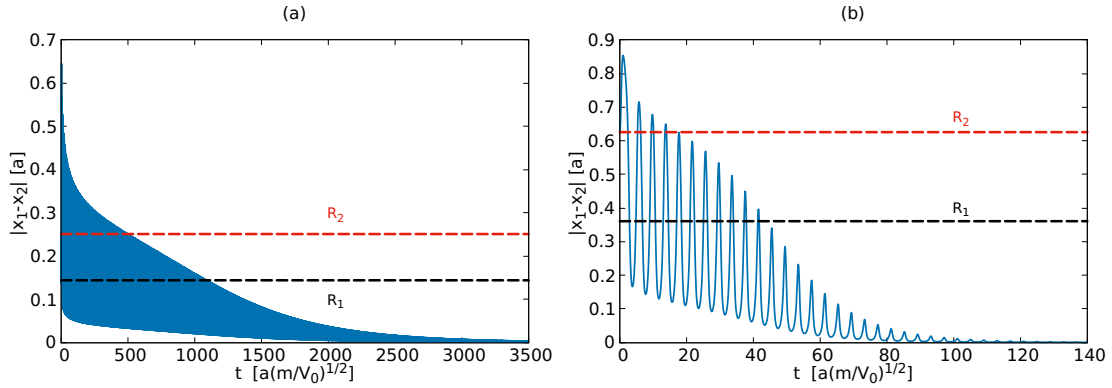


Figura 9: Andamento della distanza interatomica in regime di scorrimento con una forza esterna $F = 4 \frac{V_0}{a}$, $\gamma = 10 \frac{\sqrt{V_0 m}}{a^2}$ e $c = 1 \frac{V_0}{a^6}$. **(a)** $R_2 = \frac{1}{4}a$, $R_1 = \frac{\sqrt{3}}{12}a$; **(b)** $R_2 = \frac{5}{8}a$, $R_1 = \frac{5\sqrt{3}}{24}a$. Le linee tratteggiate rossa e nera rappresentano rispettivamente la posizione del minimo in R_2 e del massimo in R_1 del potenziale di interazione.

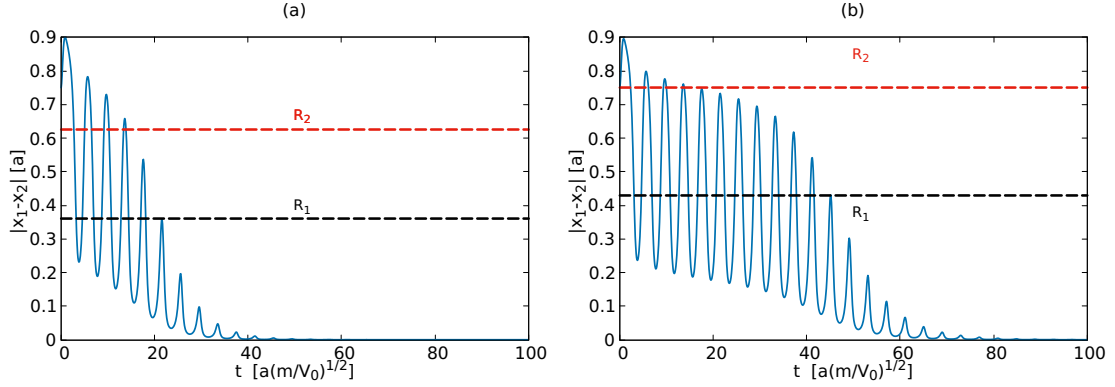


Figura 10: Stesse condizioni di Fig. 9, ma per **(a)** $R_2 = 0.75a$, $R_1 = 0.5a$, mentre **(b)** $R_2 = \frac{3}{4}a$, $R_1 = \frac{\sqrt{3}}{4}a$.

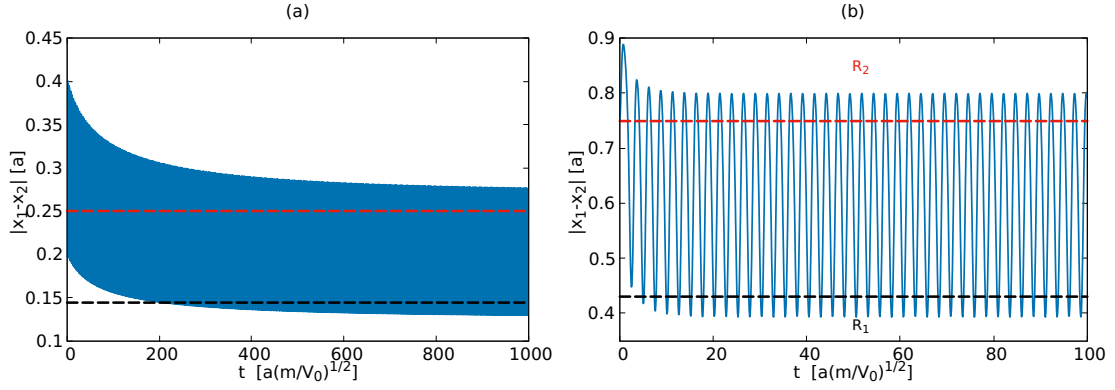


Figura 11: Regime oscillatorio permanente tra le due buche del potenziale di interazione. **(a)** $F = 7.5 \frac{V_0}{a}$, $R_2 = \frac{1}{4}a$, $R_1 = \frac{\sqrt{3}}{12}a$, $\gamma = 10 \frac{\sqrt{V_0 m}}{a^2}$; **(b)** $F = 5 \frac{V_0}{a}$, $R_2 = \frac{3}{4}a$, $R_1 = \frac{\sqrt{3}}{4}a$, $\gamma = 10 \frac{\sqrt{V_0 m}}{a^2}$.

di oscillare tra le due buche del potenziale V_{int} . Con il passare del tempo parte dell'energia con cui partono gli atomi tende a dissiparsi, e questi ad aumentare la loro spaziatura, rimanendo intrappolata ad oscillare in un intorno della distanza di equilibrio R_2 , come viene mostrato nella Fig. 12.

Fig. 13 mostra come i due atomi se vengono fatti partire a distanze minori, per esempio $0.35a$, a parità di forza F , sotto l'azione delle forze attrattive dovute al potenziale di interazione, insieme alle forze del potenziale sinusoidale che spingono la molecola nel fondo della buca, permettono inizialmente delle oscillazioni tra le due buche di V_{int} , che nel tempo, con il dissiparsi dell'energia collassano alla distanza di equilibrio nulla.

Al diminuire dell'ampiezza c , quindi all'aumentare della deformabilità della molecola, l'attrito aumenta, e così l'energia che viene dissipata durante l'oscil-

lazione. I tempi per cui la molecola riesce ad oscillare tra le due buche di V_{int} risultano comunque allungarsi, proprio per l'aumentare della facilità con cui la molecola può superare la barriera di potenziale δ . Nel caso con distanza iniziale $\frac{a}{2}$, con $F = 4\frac{V_0}{a}$, le ampiezze di oscillazione della molecola risultano essere in un intorno della seconda buca. L'asimmetria del sistema, con le forze di interazione repulsive per portare gli atomi ad una distanza di equilibrio R_2 più intense di quelle attrattive per portarli ad una distanza di equilibrio nulla, insieme alle forze esercitate dal potenziale sinusoidale, favoriscono l'aumentare della spaziatura tra gli atomi, e la molecola a portarsi in un intorno della distanza di equilibrio R_2 .

Nel caso con spaziatura iniziale di $0.35a$, con $F = 4\frac{V_0}{a}$, la molecola inizialmente oscilla tra i due minimi del potenziale di interazione, mantenendo però le ampiezze di oscillazione in un intorno della prima buca di V_{int} . In questo caso le forze di interazione attrattive, insieme alle forze esercitate dal potenziale sinusoidale, portano gli atomi a risentire meno della asimmetria del potenziale di interazione nell'intorno di R_1 . Queste condizioni permettono alla molecola di collassare alla distanza di equilibrio nulla.

Rimanendo nel caso con spaziatura iniziale di $0.35a$ proviamo a diminuire ulteriormente la forza di trascinamento. Nel nostro caso usiamo $F = 3.5\frac{V_0}{a}$. In Fig. 14a osserviamo come per forze di scorrimento molto piccole l'intensificarsi degli effetti dovuti alle forze del potenziale sinusoidale può portare la molecola ad aumentare l'ampiezza delle proprie oscillazioni fino ad arrivare ad avere ampiezze tali da favorire un'oscillazione nell'intorno di R_2 .

Per forze di trascinamento significativamente maggiori della forza di depinning, nel nostro caso $F \geq 10\frac{V_0}{a}$, si osserva che la molecola non ha la possibilità di fare lunghe oscillazioni risentendo meno delle forze del potenziale sinusoidale. Gli atomi scorrono oscillando in un intorno della distanza da cui partono. Soggetti principalmente alle forze di interazione la molecola si porta nell'intorno della distanza di equilibrio energeticamente più favorevole, si veda Fig. 14b.

Come nel caso per $R_2 = \frac{5}{4}a$, la molecola con potenziale di interazione con $R_2 = \frac{3}{2}a$, riportata nelle Fig. 15 - 17, presenta un comportamento simile a quello studiato nel caso precedente. La differenza è che il potenziale presenta una barriera maggiore, come anche la strada che deve percorrere la molecola per passare da un minimo all'altro del potenziale di interazione. Il risultato è che le oscillazioni tra le due buche del potenziale di interazione, a parità del termine c e della forza F , scompaiono in tempi minori.

In entrambi i casi trattati gli atomi sono stati fatti partire a distanze sul potenziale sinusoidale diverse da quelle di un minimo di equilibrio stabile. Questo viene fatto per permettere alla molecola di riuscire inizialmente ad entrare in un

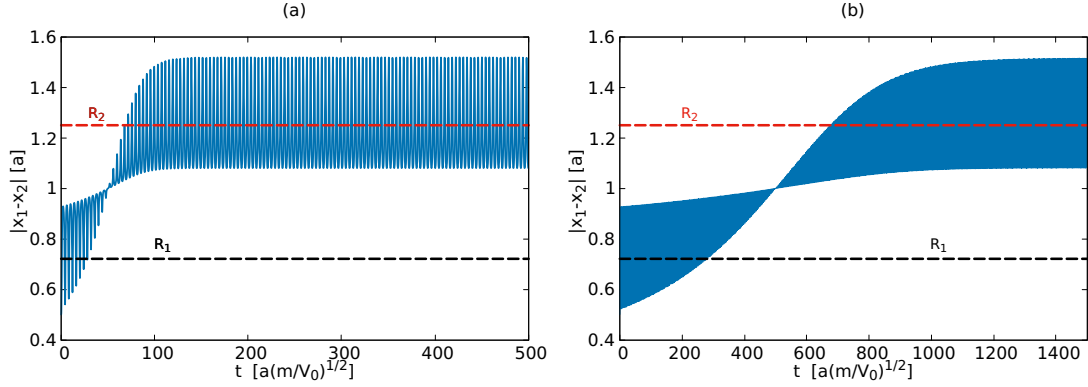


Figura 12: Andamento della distanza interatomica in regime di scorrimento con una forza esterna $F = 4 \frac{V_0}{a}$, $\gamma = 10 \frac{\sqrt{V_0 m}}{a^2}$, $R_1 = \frac{5\sqrt{3}}{12}a$ e $R_2 = \frac{5}{4}a$. La molecola è stata fatta partire ad una distanza iniziale di $0.5a$ sul potenziale sinusoidale. **(a)** $c = 0.01 \frac{V_0}{a^6}$, $\delta = 0.00565V_0$; **(b)** $c = 0.001 \frac{V_0}{a^6}$, $\delta = 0.0006V_0$.

regime oscillante tra le due buche di V_{int} . Si osserva come per distanze di equilibrio $R_2 > a$, può accadere che anche per barriere di potenziale δ molto piccole, se la molecola viene fatta partire ad una distanza di equilibrio stabile, la dinamica oscillatoria rimane confinata nell'intorno di tale minimo.

5 Discussione e conclusioni

Nello studio della forza di attrito statico F_d per un sistema molecolare bistabile, in cui una molecola biatomica con potenziale di interazione V_{int} di Eq. (3), venga fatta scorrere con una forzante costante nel tempo su di una superficie corrugata rappresentata dal potenziale sinusoidale statico V_{ext} di Eq. (2), si evincono le conclusioni discusse qui di seguito.

Nello studio della forza di attrito statico, ci siamo focalizzati principalmente su potenziali di interazione V_{int} in cui i due stati di equilibrio stabile sono posti alla stessa energia, tramite la condizione di $R_1 = \frac{R_2}{\sqrt{3}}$, e facendo partire la molecola ad una distanza di legame R_2 sul potenziale sinusoidale.

Dallo studio analitico della forza di attrito statico, nel limite di molecola rigida ($c \rightarrow \infty$), otteniamo che i minimi per F_d si trovano quando gli atomi sono distanziati sul potenziale sinusoidale a $|x_1 - x_2| = \frac{(2n+1)}{2}a$, per $n = 0, 1, 2, \dots$, con un valore di $F_d = 0 \frac{V_0}{a}$. I massimi invece si ottengono quando $|x_1 - x_2| = na$, per $n = 0, 1, 2, \dots$, con un valore di $F_d = \frac{\pi V_0}{a}$.

L'andamento della forza di depinning ottenuto dalle simulazioni, confrontato

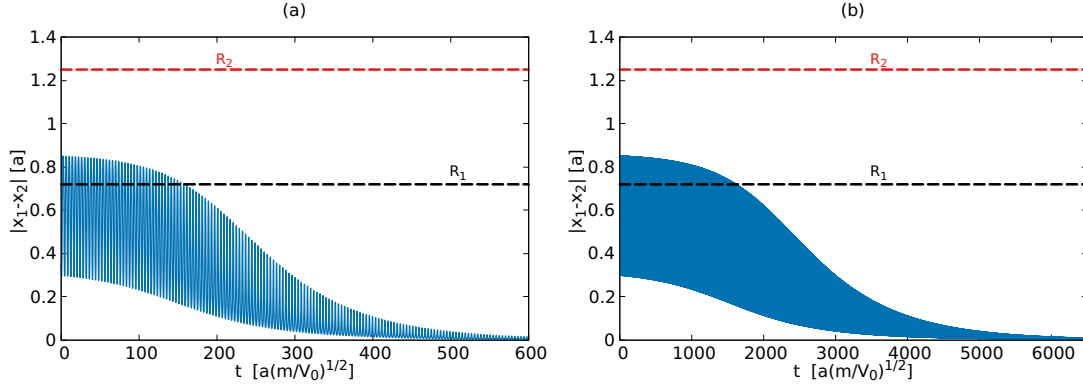


Figura 13: Stesse condizioni di Fig. 12, ma con spaziatura iniziale tra gli atomi pari a $0.35a$. **(a)** $c = 0.01 \frac{V_0}{a^6}$; **(b)** $c = 0.001 \frac{V_0}{a^6}$.

con l'andamento analitico della molecola rigida, risulta in buon accordo per i valori osservati nelle regioni dei massimi in $R_2 = na$, con $n = 0, 1, \dots$. Nelle regioni intermedie osserviamo invece un trend della F_d a diminuire nel passaggio da un minimo a quello successivo, e all'aumentare del termine c . Prendendo una misura di F_d per un certo valore di R_2 e confrontandola con una misura fatta aumentando R_2 di un multiplo intero del periodo a , si osserva una diminuzione della F_d , che all'aumentare di R_2 si avvicina sempre più ai valori di molecola rigida, come mostrato in Fig. 6. Questo indica che la molecola non rigida ha sempre un attrito finito, che però nelle regioni intermedie tra i punti $R_2 = na$, si riduce all'aumentare di R_2 perché la rigidità efficace della molecola, a parità di c , aumenta assieme ad R_2 .

All'aumentare di R_2 o dell'ampiezza c , aumenta la profondità della barriera δ che divide i due stati di equilibrio stabile del potenziale di interazione, e questo porta all'aumento delle forze interatomiche che tengono la molecola alla distanza di equilibrio R_2 . Abbiamo trovato come l'ampiezza della barriera di potenziale nella condizione di minimi alla stessa energia sia direttamente proporzionale a cR_2^6 , si veda Eq. (15).

Le simulazioni mostrano come per barriere di potenziale δ che permettono il passaggio da un minimo di equilibrio all'altro, gli atomi abbiano la possibilità di finire nell'intorno della posizione di equilibrio con $x_1 = x_2$. Quando questo accade diciamo che gli atomi subiscono un collasso irreversibile in uno stato da cui non possono più scappare. Nella condizione in cui $x_1 = x_2$ il sistema può essere considerato come un corpo puntiforme. Gli atomi ad ogni istante sono soggetti alle stesse forze, e la forza necessaria da applicare su ogni atomo per fargli superare la barriera del potenziale sinusoidale vale $\frac{\pi V_0}{a}$, che è la forza massima esercitata da V_{ext} sugli atomi. Aumentando l'ampiezza c possiamo ricondurci al

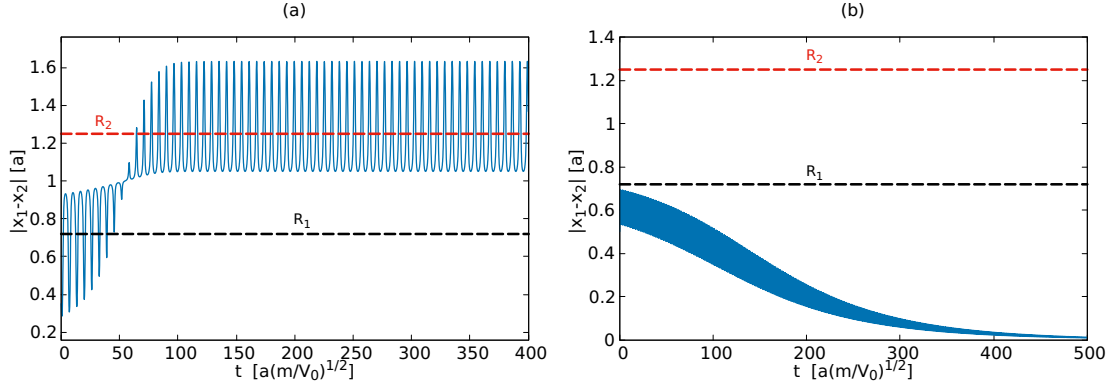


Figura 14: **(a)** Andamento della distanza interatomica in regime di scorrimento con una forza esterna $F = 3.5 \frac{V_0}{a}$, $\gamma = 10 \frac{\sqrt{V_0 m}}{a^2}$, $R_1 = \frac{5\sqrt{3}}{12}a$, $R_2 = \frac{5}{4}a$ e $c = 0.01 \frac{V_0}{a}$. La molecola è stata fatta partire ad una distanza iniziale di $0.35a$ sul potenziale sinusoidale. **(b)** Stesse condizioni di (a), ma con $F = 10 \frac{V_0}{a}$ e spaziatura iniziale della molecola pari a $0.5a$.

caso di molecola semi-rigida in cui gli atomi sono vincolati ad oscillare nell'intorno del proprio minimo di partenza senza avere la possibilità di scavalcare la barriera δ . Si veda Fig. 7.

La scelta di un potenziale di interazione con i minimi alla stessa energia sembra essere una buona scelta per lo studio della forza di attrito statico.

Passiamo ora ai risultati preliminari ottenuti in regime di scorrimento in cui si sono osservate alcune possibili deformazioni dinamiche che può assumere la molecola.

In regime di scorrimento per potenziali di interazione con distanze di equilibrio R_2 minori del periodo a , e per barriere di potenziale δ che permettano agli atomi di spostarsi da una distanza di equilibrio stabile all'altra di V_{int} , si osserva una tendenza delle molecole a crollare alla distanza di equilibrio nulla. Questo avviene perché gli atomi oscillando per distanze in cui entrambi si trovano nella stessa buca del potenziale sinusoidale, sotto l'effetto delle forze di V_{ext} che attirano verso il fondo della buca, quando queste risultano maggiori delle forze interatomiche per tenere gli atomi ad una distanza di equilibrio di R_2 , la molecola crolla nello stato con distanza di equilibrio nulla, con $x_1 = x_2$, in cui rimane intrappolata.

Per forze sensibilmente maggiori della forza di attrito statico F_d invece si osserva come la molecola risentendo meno delle forze del potenziale sinusoidale, scorra liberamente su V_{ext} . Risentendo principalmente delle forze di interazione, la molecola si porta ad oscillare nell'intorno della distanza di equilibrio stabile

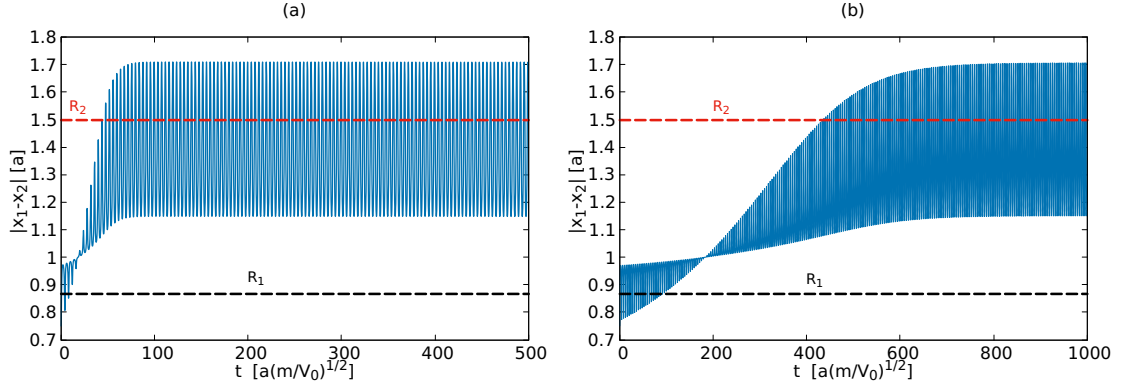


Figura 15: Andamento della distanza interatomica in regime di scorrimento con una forza esterna $F = 4\frac{V_0}{a}$, $\gamma = 10\frac{\sqrt{V_0 m}}{a^2}$, $R_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}a$ e $R_2 = \frac{3}{2}a$. La molecola è stata fatta partire ad una distanza iniziale di $0.75a$ sul potenziale sinusoidale. **(a)** $c = 0.01\frac{V_0}{a^6}$, $\delta = 0.0169V_0$; **(b)** $c = 0.001\frac{V_0}{a^6}$, $\delta = 0.0017V_0$.

energeticamente più favorevole.

Un comportamento interessante per distanze di equilibrio $R_2 < a$ è quello osservato in Fig. 11, nel quale l'energia fornita dall'esterno al sistema bilancia le dissipazioni intrinseche dovute alle deformazioni della molecola durante lo scorrimento. Questo porta ad un regime di oscillazione permanente.

Per distanze di equilibrio R_2 maggiori del periodo a , si osserva invece come la molecola faticchi ad oscillare tra i due minimi di V_{int} se viene posta ad una distanza di partenza sul potenziale sinusoidale pari ad una delle distanze di equilibrio stabile. Abbiamo osservato come al variare della forza di trascinamento, e della distanza iniziale a cui partono gli atomi, tali da permettere alla molecola di entrare in un regime oscillatorio per cui si possa osservare un passaggio da una buca all'altra del potenziale di interazione, quando queste deformazioni presentano una tendenza a stare nella prima buca di V_{int} , allora la molecola nel tempo tende a collassare nello stato con distanza di equilibrio nulla. Mentre per ampiezze di oscillazione maggiori, che presentano una tendenza a stare nella seconda buca di V_{int} allora la molecola si porta nel tempo in un introno della distanza di equilibrio R_2 .

Si osserva inoltre come al diminuire del termine di durezza c le molecole aumentando la loro deformabilità allungano i tempi di oscillazione tra i due minimi del potenziale di interazione.

Uno studio interessante potrebbe essere quello di osservare come variano le deformazioni all'aumentare della distanza di equilibrio R_2 a parità della stessa

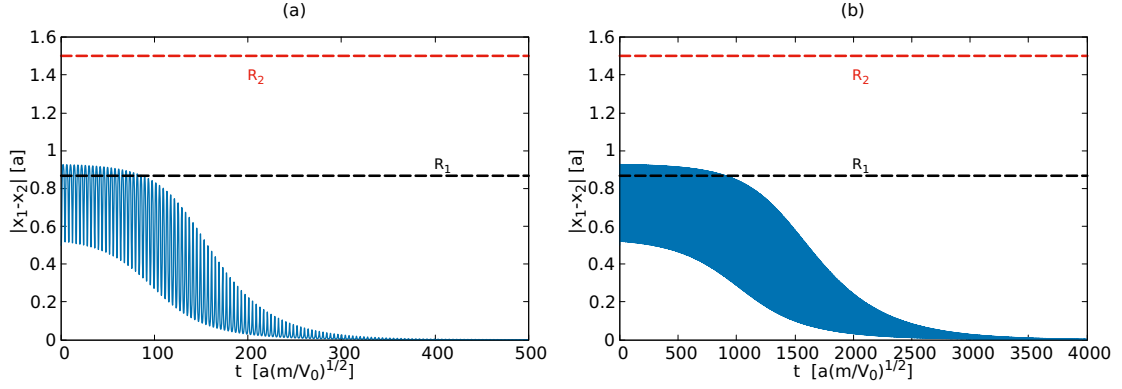


Figura 16: Stesse condizioni di Fig. 15, ma con spaziatura iniziale tra gli atomi pari a $\frac{a}{2}$. **(a)** $c = 0.01 \frac{V_0}{a^6}$; **(b)** $c = 0.001 \frac{V_0}{a^6}$.

barriera di potenziale δ .

Anche per $R_2 > a$, per forze di trascinamento sensibilmente maggiori di quelle di depinning la molecola risente meno delle forze del potenziale sinusoidale, scorrendo su di esso soggetta principalmente alle forze interatomiche. Questo porta la molecola a collassare nell'intorno della distanza di equilibrio energeticamente più favorevole, come mostrano le Fig. 14b e 17b.

Possibili sviluppi futuri possono includere varianti del modello con coefficienti di viscosità che agiscono sugli atomi o le loro masse diverse, oppure forze di trascinamento differenti applicate ai due atomi. Questo in particolare destabilizzerebbe il minimo in $|x_1 - x_2| = 0$, portando a trasformazioni reversibili tra tale minimo e quello in $|x_1 - x_2| = R_2$.

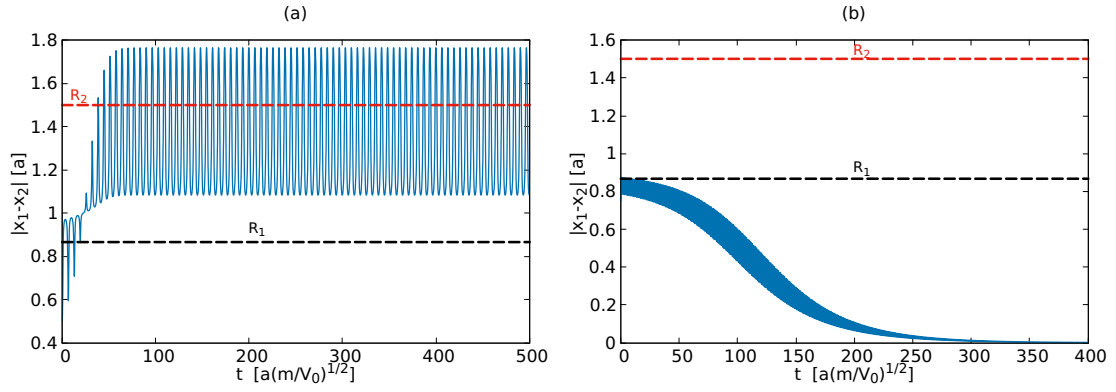


Figura 17: **(a)** Andamento della distanza interatomica in regime di scorrimento con una forza esterna $F = 3.5 \frac{V_0}{a}$, $\gamma = 10 \frac{\sqrt{V_0 m}}{a^2}$, $R_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}a$, $R_2 = \frac{3}{2}a$ e $c = 0.01 \frac{V_0}{c^6}$. La molecola è stata fatta partire ad una distanza iniziale di $0.5a$ sul potenziale sinusoidale. **(b)** Stesso condizioni di (a), ma con spaziatura iniziale della molecola pari a $0.75a$ e $F = 10 \frac{V_0}{a}$.

A Appendix

Metodo numerico di integrazione

Per risolvere le equazioni del moto Eq. (6), (7) si utilizza il metodo numerico Runge-Kutta-Fehlberg RKF45. Tale metodo migliora il più tradizionale Runge-Kutta RK al quarto ordine, il quale utilizza un'integrazione one-step, che viene anch'esso utilizzato per risolvere equazioni differenziali ordinarie ODE. In RK al quarto ordine la funzione viene calcolata quattro volte per ogni passo di integrazione h , il quale restituisce risultati con una precisione di $O(h^4)$. Riducendo il passo ad es. $\frac{h}{2}$ si migliora l'accuratezza del risultato, che però può portare ad una quantità di computing molto elevata nel momento in cui il passo diventi troppo piccolo. Il metodo Runge-Kutta-Fehlberg ottimizza questo processo utilizzando un algoritmo che utilizza un metodo adaptive stepsize, il quale permette di determinare il passo migliore da utilizzare ad ogni step aumentando la precisione dei risultati a $O(h^5)$. Il metodo RKF45 funziona in questo modo: si sceglie un tempo iniziale e uno finale in cui far calcolare la simulazione, con in passo h con cui spostarsi. Si calcola la funzione con RK al quarto ordine:

$$x(t+h) = x(t) + \frac{25}{216}K_1 + \frac{1408}{2565}K_3 + \frac{2197}{4104}K_4 - \frac{1}{5}K_5, \quad (16)$$

dove le costanti sono:

$$K_1 = hf(t, x), \quad (17)$$

$$K_2 = hf\left(t + \frac{1}{4}h, x + \frac{1}{4}K_1\right), \quad (18)$$

$$K_3 = hf\left(t + \frac{3}{8}h, x + \frac{3}{32}K_1 + \frac{9}{32}K_2\right), \quad (19)$$

$$K_4 = hf\left(t + \frac{12}{13}h, x + \frac{1932}{2197}K_1 - \frac{7200}{2197}K_2 + \frac{7296}{2197}K_3\right), \quad (20)$$

$$K_5 = hf\left(t + h, x + \frac{439}{216}K_1 - 8K_2 + \frac{3680}{513}K_3 - \frac{845}{4104}K_4\right). \quad (21)$$

Si calcola ora la costante k_6 :

$$K_6 = hf\left(t + \frac{1}{2}h, x - \frac{8}{27}K_1 + 2K_2 - \frac{3544}{2565}K_3 + \frac{1859}{4104}K_4 - \frac{11}{40}K_5\right). \quad (22)$$

Otteniamo così un'approssimazione al quinto ordine:

$$x(t+h) = x(t) + \frac{16}{135}K_1 + \frac{6656}{12825}K_3 + \frac{28561}{56430}K_4 - \frac{9}{50}K_5 + \frac{2}{55}K_6. \quad (23)$$

Si assume ora che l'approssimazione al quinto ordine dia una soluzione quasi esatta. Facendo la differenza tra le due soluzioni, otteniamo una stima dell'errore.

Il passo successivo è andare a confrontare l'errore con la tolleranza richiesta nel calcolo degli integrali. Se l'errore risulta maggiore allora si rigetta il passo che si sta utilizzando e si rifanno i calcoli con uno nuovo passo che è la metà di quello rigettato, mentre se l'errore risulta troppo minore della tolleranza richiesta allora il passo viene raddoppiato, questo perché con un passo troppo piccolo si incomberebbe in un processo di computing eccessivamente elevato. Quando il passo risulta circa uguale alla tolleranza allora viene accettato e si passa al calcolo del punto successivo partendo da un tempo $t + h$.

Riferimenti bibliografici

- [1] C. Fusco, A. Fasolino, Microscopic mechanisms of thermal and driven diffusion of non rigid molecules on surfaces. *Thin Solid Films* **35-39**, 428 (2003).
- [2] S. Gonçalves, C. Fusco, A. R. Bishop, and V. M. Kenkre. Bistability and hysteresis in the sliding friction of a dimer. *Phys. Rev. B* **72**, 195418 (2005).
- [3] L.M. Floría and J.J. Marzo, *Adv. Phys.* **45**, 505 (1996).
- [4] O.M. Braun and Yu. S. Kivshar, *The Frenkel-Kontorova Model: Concepts, Methods, and Applications* (Springer, Berlin, 2004).
- [5] A. Vanossi, N. Manini, M. Urbakh, S. Zapperi, and E. Tosatti, *Rev. Mod. Phys.* **85**, 529 (2013).