

Dinâmica Molecular

Lucas Monteiro (fc52849@alunos.fc.ul.pt)

Evolução de um sistema de N partículas numa caixa tridimensional utilizando potencial de Lennard-Jones, algoritmo de Verlet e implementação de raio de corte. Estudo da energia potencial e cinética do sistema e da conservação da energia total.

Introdução

Pretende-se estudar a dinâmica molecular de N partículas numa caixa tridimensional de lado L , considerando condições de fronteira periódicas. Para esse efeito vai ser utilizado o algoritmo de Verlet, que vai ditar a evolução do sistema. Este algoritmo tem algumas vantagens em relação a outros, como por exemplo o fato de ser reversível no tempo, não necessitar do cálculo da velocidade das partículas e ter um erro baixo, na ordem de Δt^4 , como se mostra na equação (2). O algoritmo começa por discretizar as equações do movimento de Newton obtendo:

$$\vec{x}(t \pm \Delta t) = \vec{x}(t) \pm \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)}{2}\Delta t^2 \pm \frac{\vec{b}(t)}{6}\Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (1)$$

Somando $\vec{x}(t + \Delta t)$ e $\vec{x}(t - \Delta t)$ obtemos o algoritmo de Verlet, representado em (2). Tanto Δt como o intervalo de tempo que se pretende simular são definidos inicialmente.

$$\vec{x}(t + \Delta t) = 2\vec{x}(t) - \vec{x}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2)$$

Assim, para saber a posição da partícula no próximo instante de tempo necessitamos apenas de conhecer a sua posição atual e a anterior, assim como a aceleração. As posições iniciais, $\vec{x}(0)$ e $\vec{x}(\Delta t)$, são definidas no início do algoritmo e a aceleração é dada pela segunda lei de Newton e pela derivada de um potencial entre partículas.

$$\vec{F} = m\vec{a} \Leftrightarrow \vec{a}_i = \frac{\vec{F}_i}{m_i} = \frac{1}{m_i} \sum_j \vec{f}_{ij} = \frac{1}{m_i} \sum_j -\vec{\nabla} V_{ij}$$

Então, enquanto o potencial decresce as partículas atraem-se, quando aumenta afastam-se; estabilizando num extremo, onde o gradiente do potencial é nulo.

O potencial que se vai utilizar é o potencial de Lennard-Jones que é muito usado para simular de forma realista, e simples, interações intermoleculares. O potencial V_{ij} representa a interação entre um par de partículas i, j e é dado pela fórmula (3), onde \mathbf{d}_x , \mathbf{d}_y e \mathbf{d}_z são as distâncias entre as partículas nas diferentes componentes. É no modo como estas distâncias são calculadas que as condições de fronteira são utilizadas e cumpridas.

$$V_{ij}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad r = \sqrt{d_x^2 + d_y^2 + d_z^2} \quad (3)$$

No entanto, de modo a poupar poder computacional e, consequentemente, diminuir o tempo de simulação, aplica-se um *raio de corte*, r_c , a partir do qual o potencial de interação é desprezável, ou seja, nulo. De modo a $V'_{ij}(r_c) = 0$, fazemos com que $V'_{ij}(r) = V_{ij}(r) - V_{ij}(r_c)$.

Mas deste modo $\vec{\nabla} V'_{ij}$, que tem de ser calculado para se descobrir a aceleração da partícula, apresenta uma descontinuidade em $r = r_c$. Para resolver este problema corrige-se o potencial (3) para o (4) que é nulo a partir de um raio de corte definido, sem apresentar descontinuidades tanto no ponto como na sua derivada, podendo-se então calcular a aceleração das partículas em estudo.

$$V'_{ij}(r) = \begin{cases} V_{ij}(r) - V_{ij}(r_c) - \frac{dV_{ij}}{dr} \Big|_{r_c} (r - r_c), & |r| < r_c \\ 0, & |r| \geq r_c \end{cases} \quad (4)$$

Durante o trabalho utilizou-se $r_c = 2.5\sigma$ que é o valor usualmente utilizado para potenciais de Lennard-Jones. Também foram utilizadas unidades de simulação, ou seja, as distâncias medidas em unidades de σ , energia em unidades de ϵ e massa em unidades de m , onde as partículas tinham todas a mesma massa ($\forall_i m_i = m$).

Analisando o potencial (4) nota-se que é nulo em $|r| \geq 2.5\sigma$, decrescendo cada vez mais rápido desde esse valor até $|r| \approx 1.1231\sigma$, onde apresenta o seu valor mínimo e a partir do qual cresce rapidamente para o infinito em $|r| = 0$. Assim, quando $1.1231\sigma < |r| < 2.5\sigma$ o potencial é atrativo e quando $|r| < 1.1231\sigma$, repulsivo.

O potencial é uma função par, ou seja $V'_{ij}(r) = V'_{ij}(-r) = -V'_{ji}(r)$, logo podemos reduzir para metade as operações necessárias para calcular a aceleração das partículas num certo momento, que é necessário calcular para evoluir o sistema de acordo com (2).

Também se vai estudar a evolução da energia do sistema $E = U + K$, onde U é a energia potencial e K a cinética dadas pelas equações em (5). Espera-se que E se mantenha constante durante o movimento pois trata-se de um sistema isolado, ou seja, não há transferência de energia para o sistema logo esta só se pode converter nas suas diversas formas mas nunca é criada ou destruída.

$$U = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N V'_{ij}, \quad K = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 \stackrel{m_i=1}{=} \frac{1}{2} \sum_i v_i^2 \quad (5)$$

Para calcular a energia cinética de uma partícula em t vai ser necessário conhecer a sua velocidade nesse instante, $\vec{v}_i(t)$. Utilizando as equações em (1) podemos deduzir a sua equação, dada pela fórmula (6), subtraindo $\vec{x}(t - \Delta t)$ a $\vec{x}(t + \Delta t)$; e daí a sua energia cinética. Note-se que o erro é maior pois não se calculam os termos de ordem Δt^3 .

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{x}_i(t + \Delta t) - \vec{x}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (6)$$

1. Gás de Lennard-Jones

Começou-se por testar o código para duas partículas paradas a uma distância de $r=d_x=2\sigma$, de maneira a que o potencial entre elas seja não nulo e atrativo. Como $d_y, d_z = 0$ toma-se o problema como unidimensional. A caixa em estudo tem lado $L=L_x=20\sigma$ e $\Delta t = 0.01t$.

Neste caso espera-se que E tenha um valor negativo pois a energia inicial, ou seja quando as partículas ainda não se movem logo $K = 0$, provém apenas de U , que é negativo á distância definida. Assim as partículas vão estar ligadas e oscilar entre as suas posições iniciais.

Também se fez um teste com parâmetros semelhantes ao anterior mas onde as partículas estavam mais afastadas, de forma a que o $U = 0$ no início, mas uma delas com velocidade $v = 1\frac{\sigma}{t}$ direcionada á outra. A velocidade é definida indiretamente pelas posições iniciais, sendo $x(0) = x_i$ e $x(\Delta t) = x_i + v\Delta t$. Neste caso espera-se que E tenha um valor positivo e igual a $K(0) = 0.5\epsilon$ pois a sua energia inicial vai ser igual a K inicial.

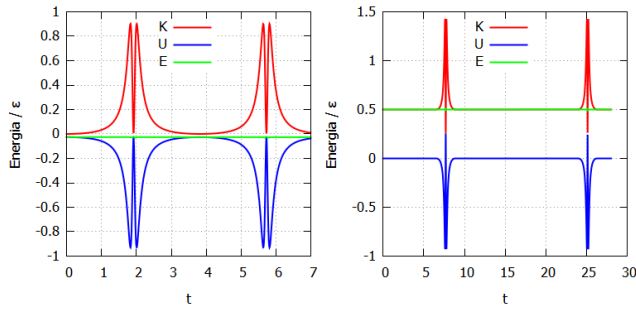


Figura 1. Gráfico da energia em função do tempo, numa caixa 1D de $L = 20\sigma$ com 2 partículas e $\Delta t = 0.01t$. As posições iniciais são $x_1(0) = 1\sigma$ e (á esquerda) $x_2(0) = 19\sigma$ sem animação e (á direita) $x_2(0) = 10\sigma$ com $v_2(0) = -1\frac{\sigma}{t}$.

Correu-se então a simulação para os dois casos de teste mencionados e verificou-se tudo o que se esperava, com a U a aumentar quando K decrescia, e vice-versa, mantendo a energia total sempre estável e igual aos valores iniciais, como se observa na Figura 2. No primeiro caso a energia total é negativa daí o tempo entre colisões ser mais baixo que no outro caso, onde depois de uma colisão, a partícula que adquire energia cinética dá a volta inteira ao sistema até haver nova colisão.

Analisando os gráficos com mais detalhe nota-se que a energia total oscila por volta do tempo onde se dá a colisão. Estas oscilações podem-se dever a erros de aproximação, pois nos momentos em que as partículas estão muito próximas pode haver cálculos com muitas casas decimais envolvidas.

Experimentou-se para outros valores de Δt , tanto maiores como menores, no entanto $\Delta t = 0.01$ foi o que apresentou menos problemas e menores oscilações, havendo

até alguns em que a energia total não se conservava. Este valor tem de ser bem escolhido pois o sistema evolui de acordo com a equação (2) que depende tanto de Δt^0 como Δt^2 , o que pode causar possíveis erros numéricos.

Sabendo então o valor apropriado de Δt passou-se para um sistema tridimensional de 125 partículas (5^3) e lado $L=L_x=L_y=L_z=100\sigma$, que inicialmente foram arranjadas numa rede cúbica, distanciadas por 2σ em todas as direções e animadas com uma velocidade aleatória dada por uma probabilidade de 50% de terem uma velocidade de módulo $0.6\frac{\sigma}{t}$ em cada componente. Assim a partícula pode não ter velocidade inicial, mas também pode adquirir uma velocidade de até $\sqrt{3} \cdot 0.6^2 \approx 1\frac{\sigma}{t}$ de módulo.

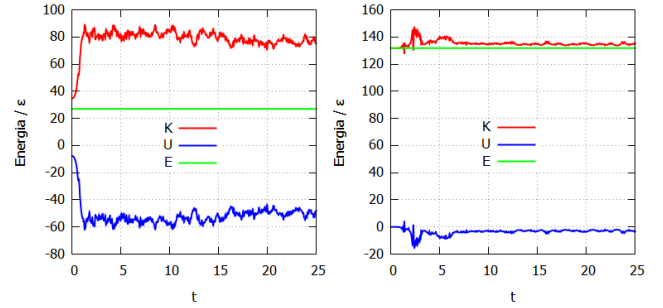


Figura 2. Gráfico da energia em função do tempo, numa caixa 3D de $L = 100\sigma$ com 125 partículas e $\Delta t = 0.01t$. Á esquerda as partículas foram distanciadas por 2σ e animadas aleatoriamente com $|v_{\text{máx}}| \approx 1$, e á direita por 4σ e $|v_{\text{máx}}| \approx 2$.

Como era de esperar as partículas estão próximas o suficiente para a energia potencial do sistema inicial não ser nulo. O sistema depois evolui com a energia cinética a aumentar rapidamente e a potencial a decrescer, mantendo a energia total do sistema constante. Testou-se duplicar o módulo da velocidade componente, com probabilidade de 50%, para $1.2\frac{\sigma}{t}$ ou módulo máximo de $\sqrt{3} \cdot 1.2^2 \approx 2\frac{\sigma}{t}$.

Notou-se que o sistema evoluiu de maneira semelhante apenas diferindo o fato de agora a energia total ser maior, o que faz sentido pois tem-se um estado inicial do sistema muito mais energético, visto que $K \propto v^2$.

Experimentou-se também arranjarr as partículas de maneira semelhante mas distanciadas por 4σ , de modo a que o potencial não atue entre elas inicialmente. Como se observa na Figura 2, U é nulo no início mas quando as partículas começam a interagir o seu módulo aumenta.

Conclusão

Simulou-se com sucesso um sistema de partículas de Lennard-Jones utilizando o algoritmo de Verlet. Calculou-se a evolução da energia cinética e potencial do sistema e verificou-se que a energia total do sistema se conserva. Não se esperava utilizar um valor de Δt tão elevado o que pode ser indicio de um erro sistemático na maneira como o código foi implementado.