

PROJETO 6 - Física Estatística Computacional - IFSC - USP - 2023
DINÂMICA MOLECULAR

Francisco C. Alcaraz - IFSC - USP - São Carlos

Embora a física a nível atômico seja em geral descrita pela Mecânica Quântica, mesmo nesta escala, em certas situações, é adequadamente descrita pela Mecânica Clássica (Newtoniana). Este é o caso, por exemplo, quando estudamos a dinâmica dos graus de liberdade de translação de gases não degenerados. Neste caso a distribuição das velocidades das moléculas é dada pela distribuição de Maxwell-Boltzmann, e temos a validade do teorema da equipartição da energia.

Iremos no presente projeto, explorando as facilidades computacionais existentes, verificar como a física macroscópica aparecerá a partir das leis de Newton aplicada a nível microscópico. O modelo que usaremos é o de um gás bidimensional composto por N moléculas (graus de liberdades eletrônicos e nucleares congelados) encerradas numa área $A = L^2$. A interação entre pares de moléculas do gás é bem aproximada (como acontece, por exemplo com os gases nobres) pelo potencial Lennard-Jones (ou potencial 6-12)

$$V(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right], \quad (1)$$

sendo ϵ e σ constantes de dimensões de energia e comprimento, respectivamente, e que caracterizam o particular gás. Para o caso do argônio temos: massa $m = 39.95$ U.A., $\epsilon = 120K_B$ e $\sigma = 3.4\text{\AA}$, sendo K_B a constante de Boltzmann. O potencial acima pode ser colocado em uma formula universal expressando-se a energia e comprimento em unidades de ϵ e σ , respectivamente. A unidade de tempo apropriada é dada por $\sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$ (para o argônio vale $1.8 \cdot 10^{-12}$ s). A característica fundamental do potencial 6-12 são as suas caudas atrativas com dependências r^{-6} (devido a forças dipolares elétricas do tipo Van der Waals) e repulsivas com dependências r^{-12} (devido ao "princípio de Pauli").

Iremos calcular as trajetórias das partículas $\vec{r}_i(t)$ para cada partícula $i = 1, \dots, N$. Tais trajetórias são obtidas das equações de Newton

$$\frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \sum_{i \neq j=1}^N f(|\vec{r}_j - \vec{r}_i|) \frac{\vec{r}_j - \vec{r}_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2)$$

sendo $f(r) = -\frac{dV(r)}{dr}$ a força central derivada do potencial $V(r)$ dados em (1). Decompondo-se em coordenadas cartesianas $\vec{r}_i = (x_i, y_i)$ teremos

$$\begin{aligned} \frac{dv_{i,x}}{dt} &= a_{i,x}, & \frac{dx_i}{dt} &= v_{i,x}, \\ \frac{dv_{i,y}}{dt} &= a_{i,y}, & \frac{dy_i}{dt} &= v_{i,y}, \quad i = 1, \dots, N, \end{aligned} \quad (3)$$

$$(4)$$

sendo que

$$\begin{aligned} a_{i,x} &= \frac{1}{m} \sum_{i \neq k=1}^N f_{k,i} \cos(\theta_{k,i}), \\ a_{i,y} &= \frac{1}{m} \sum_{i \neq k=1}^N f_{k,i} \sin(\theta_{k,i}), \end{aligned} \quad (5)$$

e $f_{k,i}$ a força que a partícula k faz na partícula i e $\theta_{k,i}$ o ângulo que a linha que une as duas partículas faz com o eixo x. Da eq. (1) obtemos (em unidades de ϵ e σ)

$$f_{k,i} = -\frac{dV(r_{k,i})}{dr_{k,i}} = 24\left(\frac{2}{r_{k,i}^{13}} - \frac{1}{r_{k,i}^7}\right), \quad r_{k,i} = \sqrt{(x_k - x_i)^2 + (y_k - y_i)^2}. \quad (6)$$

Em nossos cálculos usaremos o algoritmo de Verlet, isto é:

$$\begin{aligned} x_i(n+1) &= 2x_i(n) - x_i(n-1) + a_{i,x}(n)(\Delta t)^2, \quad n \geq 1 \\ y_i(n+1) &= 2y_i(n) - y_i(n-1) + a_{i,y}(n)(\Delta t)^2, \quad n \geq 1 \\ x_i(1) &= x(0) + v_{i,x}(0)\Delta t, \quad y_i(1) = y(0) + v_{i,y}(0)\Delta t, \\ v_{i,x}(n) &= (x_i(n+1) - x_i(n-1))/2\Delta t, \\ v_{i,y}(n) &= (y_i(n+1) - y_i(n-1))/2\Delta t. \end{aligned} \quad (7)$$

Neste projeto você deverá fazer um programa em que N partículas estão dentro de uma caixa quadrada de aresta L , em unidades de σ . Considere na elaboração do seu programa os seguintes pontos:

1) A condição inicial será desordenada. Uma forma de se conseguir tal configuração é obtida colocando-se inicialmente as partículas nos centros de uma rede quadrada (com espaçamento da rede L/\sqrt{N}), e deslocando-as de forma aleatória por espaçamentos de no máximo $1/4$ do espaçamento da rede quadrada efetiva (use a função `rand()` do FORTRAN para gerar um número aleatório entre 0 e 1). As velocidades iniciais de todas as partículas são iguais em módulo mas em direções aleatórias.

2) A condição de contorno da caixa será a periódica. Assim a força entre as partículas nas posições \vec{r}_1 e \vec{r}_2 será dada pela menor distância entre elas obedecendo-se a condição de contorno periódica, isto é, $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ ou $||\vec{r}_1 - \vec{r}_2| - L/2|$.

3) Partículas que estejam a uma distância $|\vec{r}| > 3$ interagem fracamente e consideramos nula as forças correspondentes.

4) Como $|f_{k,i}| = |f_{i,k}|$ é eficiente calcularmos coletivamente as forças dos pares de todas as partículas para dada configuração.

5) Quando calculamos as posições das moléculas em $t = (n + 1)\Delta t$, podemos calcular as velocidades e a energia total em $t = n\Delta t$.

6) Após calcularmos as novas posições das partículas devemos verificar se as mesmas excederam as dimensões da caixa e se for o caso recoloca-mo-as usando a condição de contorno periódica.

TAREFA A: Monte o programa para $N = 20$ em uma caixa de aresta $L = 10$ (densidade $\rho = 20/100 = 0.2$), considerando-se $v_0 = 1$, $\Delta t = 0.02$ e grafique as coordenadas das partículas a cada $3\Delta t$. Analise seus resultados.

TAREFA B: Para vermos o sistema evoluir para a condição de equilíbrio térmico considere a tarefa anterior e calcule o histograma das velocidades e suas componentes em intervalos de tempo múltiplos de $20\Delta t$. Compare com as distribuições de Maxwell-Boltzmann

$$P(v) \sim \frac{v^2}{K_B T} \exp\left(-\frac{mv^2}{2K_B T}\right),$$

$$P(v_x) \sim \frac{1}{\sqrt{K_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2K_B T}\right),$$

$$P(v_y) \sim \frac{1}{\sqrt{K_B T}} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2K_B T}\right). \quad (8)$$

TAREFA C: Repita a tarefa anterior iniciando metade das partículas com velocidade $\vec{v} = (v_x, v_y) = (1, 0)$ e a outra metade com velocidade $\vec{v} = (v_x, v_y) = (0, 1)$. Discuta seus resultados.

TAREFA D: A temperatura do sistema pode ser obtida pelo teorema da equipartição da energia, o que nos dá:

$$K_B T = \frac{m}{2} \langle v_x^2 + v_y^2 \rangle. \quad (9)$$

Calcule a temperatura do sistema na situação de equilíbrio das tarefas B e C.

TAREFA E: Uma situação bastante densa pode ser conseguida com $L = 4$ e $N = 16$ (porque?). Considere $v_0 = 1$ e $\Delta t = 0.005$. Grafique as posições das partículas em intervalos de $10\Delta t$ e em diferentes regimes de tempo: a) $0 \leq t \leq 0.1$, b) $0.2 \leq t \leq 0.4$, c) $13 \leq t \leq 16$. Você observa a cristalização das moléculas? Caso contrário diminua v_0 .

TAREFA F: Verificação da fusão do sólido. Após conseguir a fase sólida na tarefa anterior aumente a velocidade das moléculas por um fator $R = 1.5$ e espere o novo equilíbrio ser atingido. Repita o procedimento até ver as partículas liquefazerem-se. Ao incrementar a velocidade considere as posições anteriores das partículas corrigidas $\vec{r}_{ant} \rightarrow \vec{r}_{atual} - (\vec{r}_{atual} - \vec{r}_{ant})R$.

Referência

[1] - Nicholas J. Giordano, *Computational Physics* (Prentice Hall, New Jersey, 1997). Phys.