

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos
7600073 - Física Estatística Computacional

Projeto 6

Dinâmica Molecular

Rafael Fernando Gigante - N°USP 12610500

08 de julho de 2023

DINÂMICA MOLECULAR

Neste projeto faremos o modelo de um gás bidimensional composto por N moléculas presas numa área $A = L^2$. Consideraremos que a interação entre os pares de moléculas pode ser aproximada pelo potencial de Lennard-Jones

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

onde ϵ e σ são constantes de dimensões de energia e comprimento.

Para cada átomo i no gás temos as equações de movimento

$$\begin{aligned} \frac{dv_{i,x}}{dt} &= a_{i,x}, \quad \frac{dx_i}{dt} = v_{i,x}, \\ \frac{dv_{i,y}}{dt} &= a_{i,y}, \quad \frac{dy_i}{dt} = v_{i,y}, \end{aligned} \quad (2)$$

onde $v_{i,x}$ e $v_{i,y}$ são as componentes da velocidade do i -ésimo átomo que está localizado na posição (x_i, y_i) . As componentes da aceleração da partícula i pode ser obtida simplesmente somando a força individual que todas as outras partículas do sistema exercem nela, sendo

$$\begin{aligned} a_{i,x} &= \frac{1}{m} \sum_{k \neq i}^N f_{k,i} \cos(\theta_{k,i}) \\ a_{i,y} &= \frac{1}{m} \sum_{k \neq i}^N f_{k,i} \sin(\theta_{k,i}) \end{aligned} \quad (3)$$

sendo $f_{k,i}$ a força que a partícula k faz na partícula i e $\theta_{k,i}$ o ângulo que une as duas partículas faz com o eixo x . A força central pode ser derivada do potencial $V(r)$, então derivando (1) temos que a força é dada por

$$f_{k,i} = -\frac{\partial V}{\partial r_{k,i}} = 24\left(\frac{2}{(r_{k,i})^{13}} - \frac{1}{(r_{k,i})^7}\right), \quad r_{k,i} = \sqrt{(x_i - x_k)^2 + (y_i - y_k)^2} \quad (4)$$

Podemos discretizar as equações (2) utilizando o algoritmo de Verlet e obter

$$\begin{aligned} x_i(n+1) &= 2x_i(n) - x_i(n-1) + a_{i,x}(n)(\Delta t)^2, \quad n \geq 1 \\ y_i(n+1) &= 2y_i(n) - y_i(n-1) + a_{i,y}(n)(\Delta t)^2, \quad n \geq 1 \\ x_i(1) &= x_i(0) + v_{i,x}(0)\Delta t, \quad y_i(1) = y_i(0) + v_{i,y}(0)\Delta t, \\ v_{i,x} &= (x_i(n+1) - x_i(n-1))/2\Delta t, \\ v_{i,y} &= (y_i(n+1) - y_i(n-1))/2\Delta t \end{aligned} \quad (5)$$

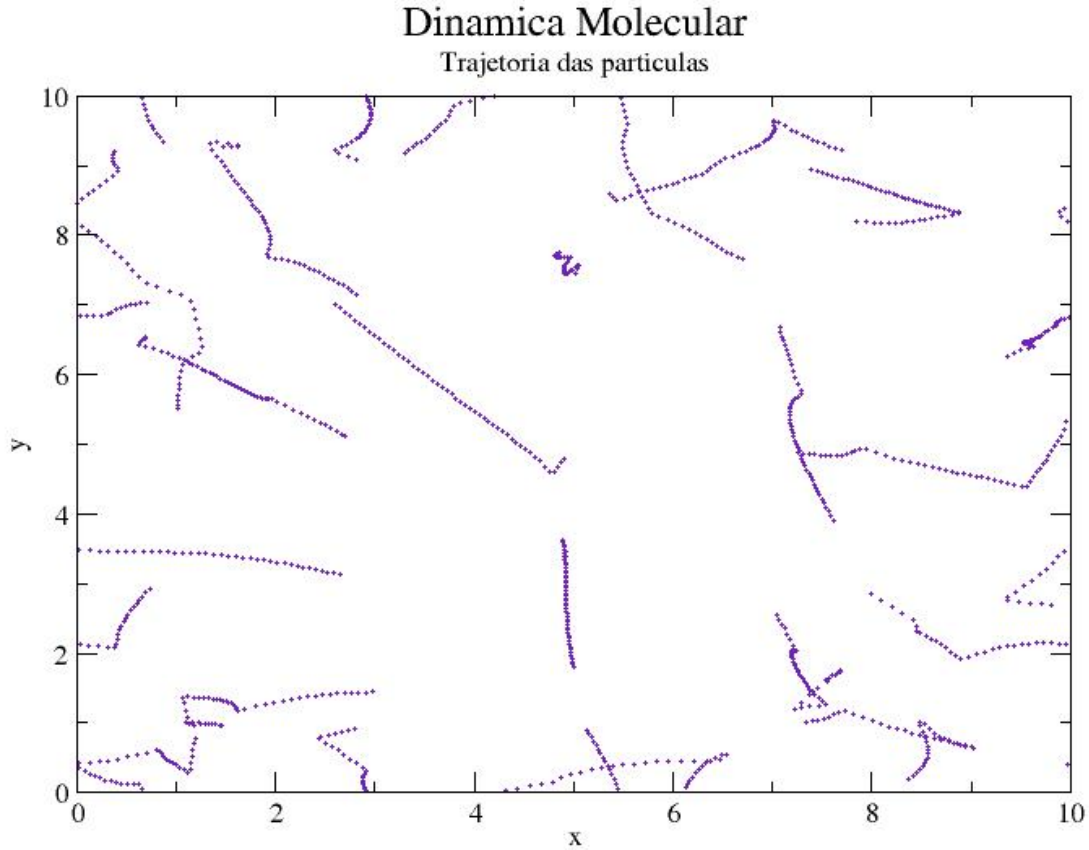


Figura 1: Trajetória de 20 partículas em uma caixa 10x10 com condições de contorno periódicas, com velocidade inicial $v = 1$ e passo temporal $\Delta t = 0.02$.

TAREFA A

Nesta tarefa utilizaremos o modelo descrito acima para o caso de $N = 20$ partículas em uma caixa de $L = 10$, onde o intervalo de tempo será $\Delta t = 0.02$ e a velocidade inicial das partículas será $v_0 = 1$. Consideramos a configuração inicial do sistema desordenada, ou seja, colocamos as partículas equidistantes uma das outras e as deslocamos uma distância máxima de $L/4\sqrt{N}$ em uma direção aleatória. Além disso, a condição de contorno da caixa será periódica, de modo que a força entre as partículas será dada sempre pela menor distância entre elas. Partículas que estejam separadas uma distância $|\vec{r}| > 3$ interagem fracamente e consideramos a força entre elas nula.

O resultado obtido pode ser visualizado na figura 1, onde foram realizadas 150 iterações, também pode ser encontrado um filme na pasta junto com o restante dos arquivos.

TAREFA B

Nesta tarefa veremos a evolução das velocidades do sistema anterior, coletamos os valores do módulo da velocidade e de suas componentes de cada partícula em um intervalo de $20\Delta t$. Então, para um grande número de dados podemos fazer um histograma da distribuição de velocidades e compará-los com a distribuição de Maxwell-Boltzmann

$$\begin{aligned} P(v) &\sim \frac{v^2}{K_B T} \exp\left(-\frac{mv^2}{2K_B T}\right), \\ P(v_x) &\sim \frac{1}{\sqrt{K_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2K_B T}\right), \\ P(v_y) &\sim \frac{1}{\sqrt{K_B T}} \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2K_B T}\right). \end{aligned} \quad (6)$$

Para o módulo da velocidade obtemos a distribuição da figura 2 (a), onde vemos que a velocidade com maior probabilidade de se encontrar uma partícula é em torno de $v = 1$. Nesse caso, aplicando a distribuição de Maxwell-Boltzmann com o parâmetro $K_B T$ ajustado para 0.5 conseguimos ajustar os máximos de probabilidade. Para as componentes x e y da velocidade, temos que ambas se distribuíram centradas no 0, isso pois soltamos as partículas em direções aleatórias, então o equilíbrio do sistema é atingido com elas se movimentando para ambos os lados igualmente. O parâmetro $K_B T$ para ajustar a distribuição de Maxwell-Boltzmann com o histograma foi de 0.9.

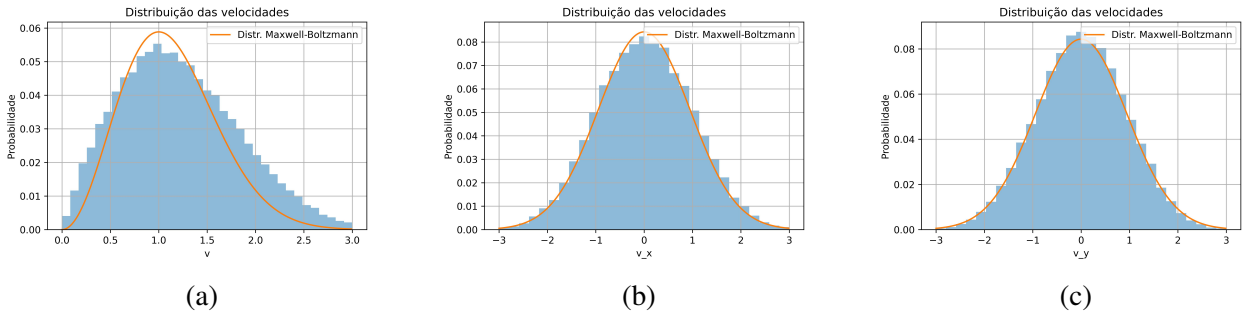


Figura 2: Distribuição das velocidades para o sistema da Tarefa A

TAREFA C

Realizaremos o mesmo procedimento que na tarefa anterior para o caso em que metade das partículas são iniciadas com velocidade $\vec{v} = (1, 0)$ e a outra metade com $\vec{v} = (0, 1)$, onde $\vec{v} = (v_x, v_y)$.

Como o módulo da velocidade inicial não foi alterado (continua sendo 1, conforme no exercício anterior), então a sua distribuição continua apresentando o mesmo comportamento observado na tarefa anterior. No entanto, ao analisar as componentes x e y da velocidade notamos uma grande diferença: o pico de probabilidade agora está centrado em uma velocidade de 0.5 para ambas as

componentes. Tal deslocamento se dá justamente pela forma que iniciamos o sistema, assim quando o sistema entra em equilíbrio as partículas tendem a se moverem na direção positiva de x e y devido a conservação de momento, o que pode ser observado ao fazermos um filme do movimento delas (olhar o arquivo na pasta). Dessa forma, não há valores de $K_B T$ que façam essas distribuições assumirem a forma de Maxwell-Boltzmann.

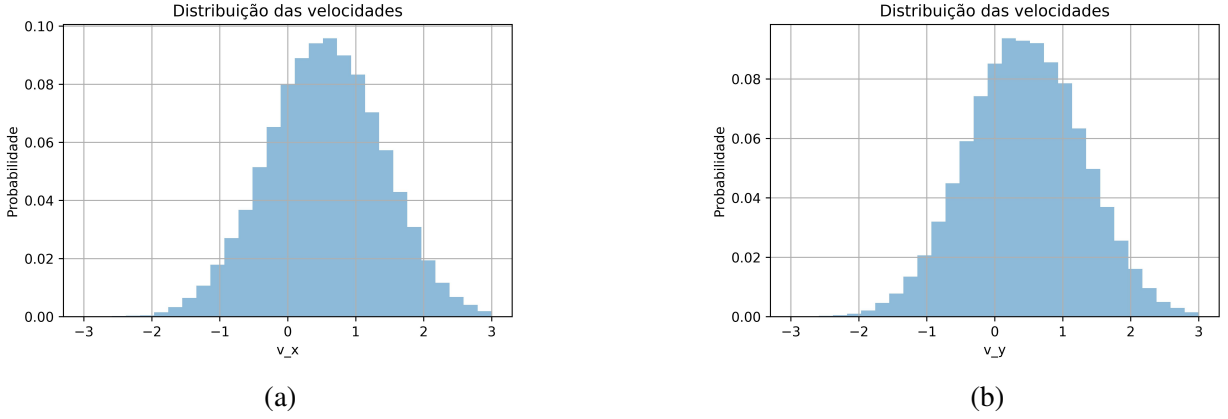


Figura 3: Distribuição das velocidades para o sistema descrito na Tarefa C

TAREFA D

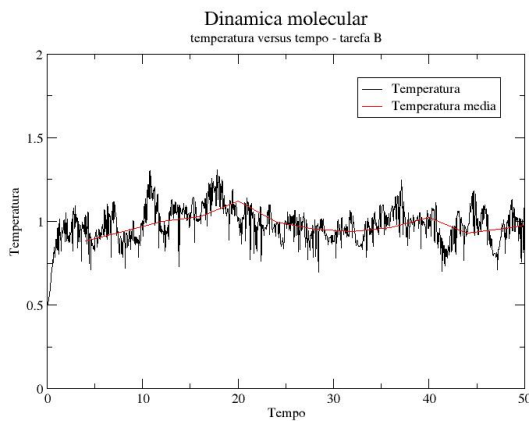
Nesta tarefa iremos calcular a temperatura do sistema nas situações descritas na tarefa B e C utilizando do teorema da equipartição de energia, o que nos dá

$$K_B T = \langle \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2) \rangle \quad (7)$$

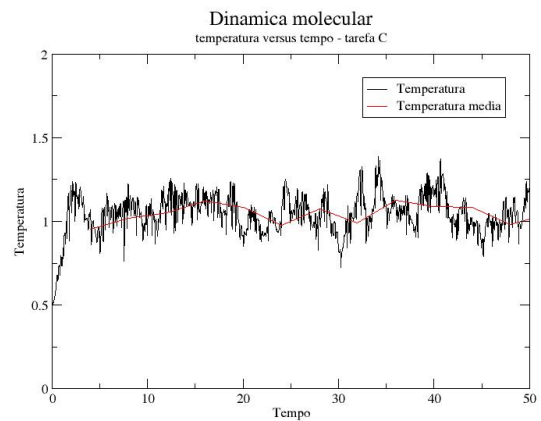
Analisando os resultados obtidos na figura (4), vemos que no caso do sistema descrito na tarefa B, o qual as partículas são iniciadas com velocidade inicial em uma direção aleatória, o equilíbrio na temperatura é rapidamente atingido, de modo que temos $K_B T \sim 0.9$ para o seu valor médio. Para o estado da tarefa C, as componentes x e y da velocidade das partículas do sistema se encontram longe da distribuição de Maxwell-Boltzmann, com metade das partículas iniciadas com velocidade inicial apenas na componente x e as restante apenas com velocidade na componente y, porém mesmo assim o sistema atinge o equilíbrio com a mesma temperatura que no caso anterior, isso devido ao módulo da velocidade permanecer inalterado.

TAREFA E

Nesta tarefa e na seguinte consideraremos um sistema denso, onde $N = 16$ e $L = 4$ ($\rho = 1$). Além disso, as partículas partem do repouso, $v_0 = 0$, e o intervalo de tempo é de $\Delta t = 0.005$. A



(a) Sistema da Tarefa B

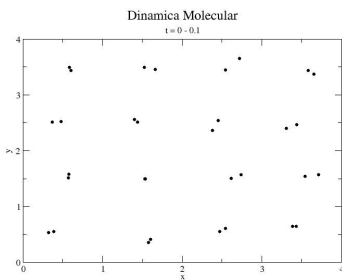


(b) Sistema da Tarefa C

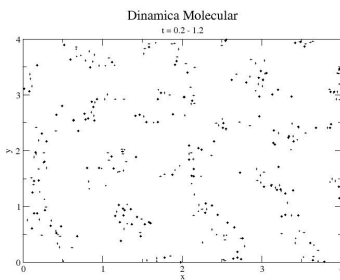
Figura 4: Temperatura versus tempo, onde a temperatura média foi calculada em intervalos de $\Delta t = 4$

posição das partículas são salvas em um arquivo em intervalos de $10\Delta t$.

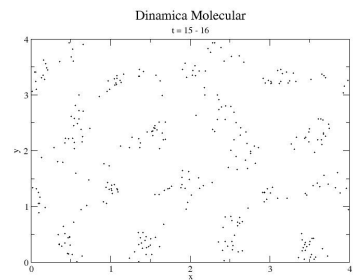
Nos tempos iniciais da simulação vemos que as partículas não estão em equilíbrio e se movem de forma considerável. Com o passar do tempo vemos o sistema atingindo um estado de equilíbrio, onde o movimento das partículas vai ficando restrito a uma região cada vez mais limitada. Nesse arranjo temos um sólido cristalino. Devemos notar também que as partículas se deslocam de modo a manterem uma forma de triângulo entre si, sendo essa de fato a estrutura que minimiza a energia para o potencial de Lennard-Jones.



(a) $t = 0 - 0.1$



(b) $t = 0.2 - 1.2$



(c) $t = 15 - 16$

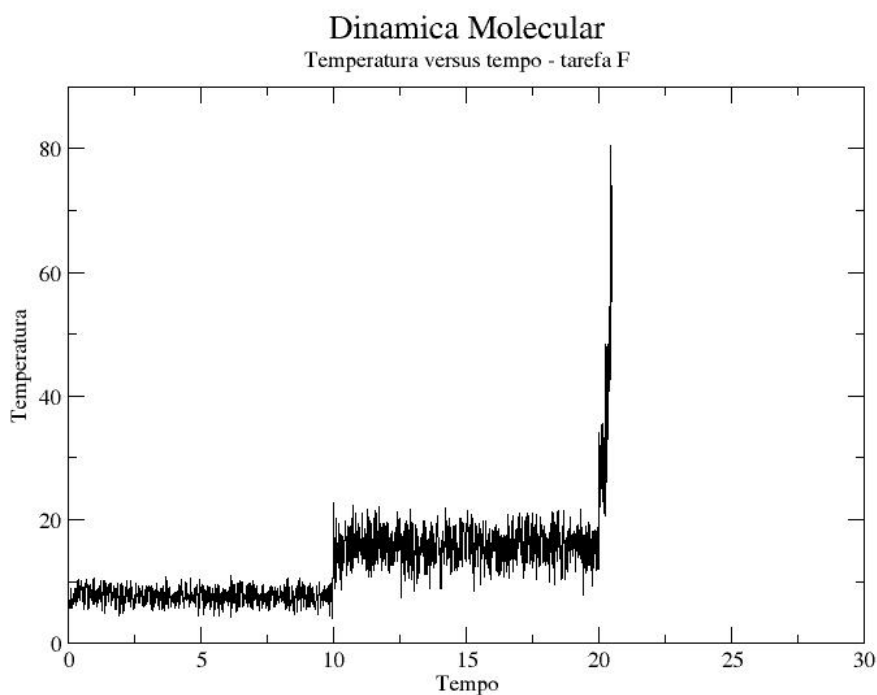
Figura 5: Trajetória das partículas em um sistema de baixa temperatura.

TAREFA F

Com as moléculas na fase sólida adquirida na tarefa anterior, iremos aumentar a velocidade delas por um fator de $R = 1.5$.

Na figura 6 temos o gráfico obtido ao fazer a temperatura do sistema em função do tempo. Nos tempos 10 e 20 onde há aumentos abruptos na temperatura são referentes ao momentos em que

a velocidade das partículas foram aumentadas. Neste caso no segundo aumento de velocidade as partículas ficaram tão rápidas que a temperatura começou a crescer indefinidamente. Na pasta dos arquivos contém uma animação do movimento das partículas que se passa entre os tempos 18 e 20.5, nela é possível notar o padrão de movimento das partículas se alterando nos últimos instantes, onde elas perdem padrão de seu movimento cristalizado e passam a se movimentar mais livremente. Infelizmente, mesmo após um número frustrante de tentativas, não foi possível obter uma configuração que permanecesse estável após o segundo aumento de velocidade, não significando a impossibilidade de se realizar tal feito.



(a) Sistema da Tarefa B

Figura 6: Temperatura versus tempo do sistema da tarefa F, momentos antes da temperatura explodir