

FFI 202 – Física Computacional II

Quinto Projeto: Dinâmica Molecular

Instruções

- Crie um diretório “PROJ5_nome” em /home/public/FISCOMP2/PROJ5
- Não proteja seu diretório para não ser lido por “g” e “o” :-)
- Deixe no diretório um arquivo de nome “rel_proj5.pdf”, com um relatório (elaborado utilizando `latex`) sobre o projeto, incluindo texto, listagens dos códigos, gráficos e tabelas.

Introdução

O método de dinâmica molecular permite seguir a evolução de um sistema de muitas partículas (moléculas) a partir da evolução temporal para cada uma delas. (Por outro lado, no método de Monte Carlo tem-se uma descrição de propriedades médias do sistema, a partir de regras estatísticas.) Neste projeto vamos implementar a evolução das moléculas segundo a mecânica clássica (leis de Newton), integrando as equações de movimento para cada partícula utilizando o algoritmo de Verlet, descrito a seguir, e seguindo os passos descritos nos exercícios abaixo.

Considere as equações de Newton para a trajetória $\vec{r}_i(t)$ de cada partícula i (sendo $i = 1, \dots, N$)

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

onde $f(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ é a força na partícula i devida à interação com a partícula j (supõe-se que esta dependa apenas da distância entre as partículas e que aponte na direção da distância vetorial entre elas). Em termos das coordenadas $\vec{r}_i = (x_i, y_i)$ temos

$$\frac{dv_{i,x}}{dt} = a_{i,x}; \quad \frac{dx_i}{dt} = v_{i,x} \quad (2)$$

$$\frac{dv_{i,y}}{dt} = a_{i,y}; \quad \frac{dy_i}{dt} = v_{i,y}, \quad (3)$$

onde \vec{v}_i é a velocidade e \vec{a}_i é a aceleração da partícula i , dada em termos das forças acima e da massa m das partículas por

$$a_{i,x} = \frac{1}{m} \sum_{i \neq j=1}^N f(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \frac{(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \hat{e}_x}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4)$$

$$a_{i,y} = \frac{1}{m} \sum_{i \neq j=1}^N f(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \frac{(\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \hat{e}_y}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (5)$$

A iteração pelo algoritmo de Verlet consiste na seguinte evolução temporal (tomando intervalos de tempo Δt indexados por n)

$$x_i(n+1) = 2x_i(n) - x_i(n-1) + a_{i,x}(n) (\Delta t)^2, \quad n \geq 1 \quad (6)$$

$$y_i(n+1) = 2y_i(n) - y_i(n-1) + a_{i,y}(n) (\Delta t)^2, \quad n \geq 1 \quad (7)$$

$$x_i(1) = x(0) + v_{i,x}(0) \Delta t \quad (8)$$

$$y_i(1) = y(0) + v_{i,y}(0) \Delta t \quad (9)$$

para as coordenadas e

$$v_{i,x}(n) = [x_i(n) - x_i(n-1)]/2\Delta t \quad (10)$$

$$v_{i,y}(n) = [y_i(n) - y_i(n-1)]/2\Delta t \quad (11)$$

para as velocidades.

Neste projeto, vamos supor que a força entre duas moléculas quaisquer de um gás ideal possa ser obtida pelo potencial de Lennard-Jones (ou potencial 6-12)

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

onde ϵ e σ são parâmetros (ajustáveis para o gás considerado) e r é a distância entre as moléculas. Desta forma temos a força

$$f(r) = -\frac{dV(r)}{dr} \quad (13)$$

para uso nas equações da evolução temporal acima.

Vamos considerar o gás argônio, para o qual temos: $m = 39.95 u$, $\epsilon = 120 K$ e $\sigma = 3.4 \text{ \AA}$ (K é a constante de Boltzmann). Note que uma forma conveniente de tratar o problema é considerar a energia em unidades de ϵ e o comprimento em unidades de σ (e a massa em unidades de m). Qual será assim a unidade correspondente para o tempo e qual seu valor em segundos?

Exercícios

1) **Elaboração do programa:** considere N partículas em uma caixa **bidimensional** quadrada de aresta L , em unidades de σ . Tome:

- condição inicial desordenada: posições iniciais aleatórias para as partículas podem ser tomadas colocando-as nos centros das “células” de uma rede quadrada (com espaçamento de rede L/\sqrt{N}) e deslocando-as de forma aleatória por um vetor de módulo inferior a $1/4$ do espaçamento da rede; as velocidades iniciais de todas as partículas são tomadas iguais em módulo mas em direções aleatórias.
- condição de contorno periódica: as forças serão calculadas levando-se em conta a menor distância entre duas partículas. Após calcular as novas posições das partículas é preciso verificar se elas excederam as dimensões da caixa e nesse caso reposicioná-las utilizando a periodicidade em L .
- alcance finito (e.g. $r \leq 3$) para a interação: desta forma, a força entre partículas que estejam separadas por uma distância acima do alcance é tomada como nula.

Rode seu programa para $N = 20$, $L = 10$, $v_0 = 1$, $\Delta t = 0.002$. Adapte o script do projeto 4 para visualizar a evolução do sistema como um filme. (Note: verifique se há casos em que a distância r está pequena demais, causando divergências no cálculo da aceleração. Neste caso, diminua o passo de integração.) Produza gráficos ilustrando a evolução do sistema.

2) **Distribuição de velocidades:** observe como o sistema evolui para o equilíbrio térmico. Você pode produzir histogramas da velocidade e comparar com a distribuição de Maxwell-Boltzmann para as probabilidades do módulo da velocidade v ou da componente v_x (equivalentemente v_y)

$$P(v) \sim \frac{v^2}{KT} \exp\left(-\frac{mv^2}{2KT}\right) \quad (14)$$

$$P(v_x) \sim \frac{1}{\sqrt{KT}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2KT}\right), \quad (15)$$

onde K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

3) **Dependência das velocidades iniciais:** repita o item anterior com a condição inicial dada por metade das partículas com velocidade $v_0 = 1$ na direção x e a outra metade na direção y . Discuta seus resultados.

4) **Temperatura do sistema:** ao teorema da equipartição de energia permite calcular a temperatura do sistema em termos das velocidades médias das moléculas

$$K T = \frac{m}{2} \langle v_x^2 + v_y^2 \rangle. \quad (16)$$

Calcule a temperatura do sistema nas duas situações descritas nos ítems acima.

5) **Fase sólida:** obtenha uma fase densa, por exemplo tomando $L = 4$ e $N = 16$. Considere $v_0 = 1$ e $\Delta t = 0.005$ e observe o que acontece na evolução até $t = 15$. Você observa a cristalização das moléculas? (caso contrário diminua v_0)

6) **Fusão do sólido:** após conseguir a fase sólida no ítem anterior, aumente a velocidade das moléculas por um fator 1.5 (como isso pode ser feito?) e espere até que o novo equilíbrio seja atingido. Repita o procedimento até que o sólido tenha se fundido.