

Laboratorio 5

Ezequiel Cabrera

Introducción:

En contraste con los métodos de Monte Carlo para el estudio de la evolución del espacio de fases de sistemas complejos, la Dinámica Molecular emplea un enfoque sobre la evolución del sistema partiendo de las ecuaciones dinámicas de este, proporcionando una simulación sobre la evolución real del sistema, teniendo inclusive una metodología para obtener resultados similar a la empleada en laboratorio, teniendo que someter al sistema a una preparación previa y las mediciones de observables siendo realizadas en un tiempo finito.

En este trabajo se estudiará la evolución dinámica mediante el método de Velocity Verlet, de un sistema de N partículas dispuestas sobre un volumen cúbico interactuantes entre sí mediante un potencial intermolecular de Leonard Jones adimensionalizado:

$$U'(r) = 4 \cdot (r'^{-12} - r'^{-6})$$

Respetando la densidad ρ característica del material. Se realizaron mediciones sobre diferentes observables y comparaciones, variando diversos parámetros de las simulaciones.

Dado que no es posible simular la inmensa cantidad de partículas que componen un sistema termodinámico, se recurren a condiciones periódicas de contorno sobre el espacio donde viven las partículas simuladas. Por otro lado, es necesario considerar que para realizar mediciones de observables, se necesita que el sistema se encuentre en equilibrio, para esto se designa un tiempo de termalización sobre el que las velocidades son reescaladas para mantener una temperatura deseada, posterior a la termalización se pueden realizar mediciones.

En cuanto a la dinámica del sistema, este estará gobernada por las ecuaciones de Velocity-Verlet, el cual tiene en cuenta las fuerzas según las posiciones de las partículas:

Velocity-Verlet

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m}\Delta t^2$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{f}(t + \Delta t) + \mathbf{f}(t)}{2m}\Delta t$$

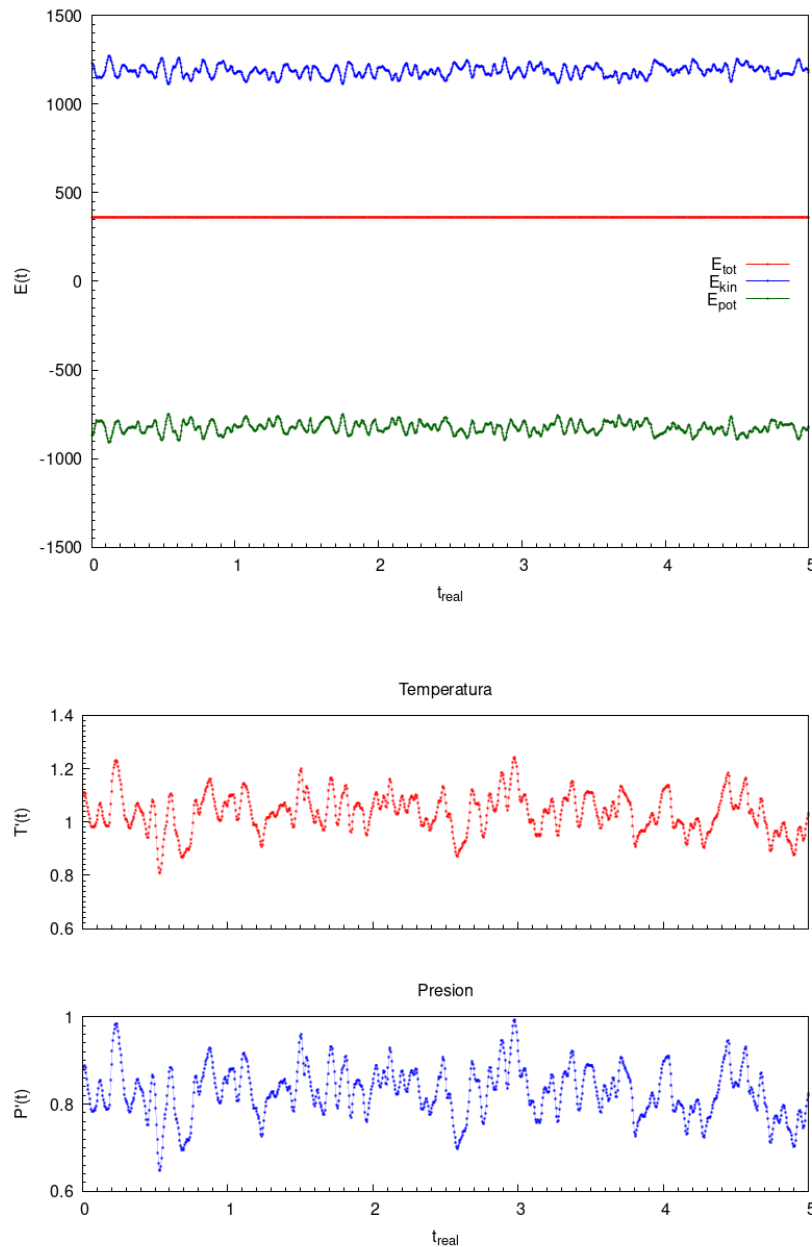
Fuerza (Lennard-Jones)

$$\vec{F}(r) = -\vec{\nabla}V(r) = -\frac{dV(r)}{dr}\hat{r} = 4\epsilon \left(12 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - 6 \frac{\sigma^6}{r^7} \right) \hat{r}$$

Resultados:

1) Ensamble microcanónico (NVE)

a)



Como era de esperar del sistema ya en equilibrio, solo la energía total se mantiene “constante” (las fluctuaciones son despreciables frente a los demás observables) mientras que los demás observables fluctúan, dado que la dinámica se trató en el microcanónico (NVE). Algo destacable es que la temperatura media del sistema en equilibrio se corresponde a la temperatura inicial $T_0 = 1.1$, esto debido a que durante el periodo de terminación, las velocidades fueron recalculadas cada 50 steps según el termostato más simple discutido en el teórico.

- b)** Para realizar la estadística correspondiente a cada observable se tomó un promedio sobre los valores instantáneos de cada medición. Los resultados obtenidos del sistema ya en equilibrio fueron (en unidades adimensionalizadas y sin considerar *tail correction*):

$$E_{tot} = -361.5 \pm 0.1$$

$$E_{kin} = 1190 \pm 30$$

$$E_{pot} = -820 \pm 30$$

$$T = 1.04 \pm 0.07$$

$$P = 0.82 \pm 0.06$$

Se ve que la variación de la energía total se encuentra en un orden por debajo en comparación con las variaciones relativas del resto de observables. Pese a que se trabaje sobre el microcanónico donde las variaciones de la energía total son idealmente nulas, en la dinámica real, las partículas al encontrarse en una temperatura mayor que 0, poseen un momento lineal no nulo y en consecuencia se encuentran en movimiento alterando sus posiciones de equilibrio, si bien estas variaciones de la energía potencial y cinética se verían compensadas de manera continua para preservar la energía total constante, en la simulación se realizan evaluaciones discretas por lo que se pierde la información entre cada evaluación temporal, lo cual llevaría al sistema a oscilar, aunque sea de manera leve, en torno a un valor energético medio constante. Estas fluctuaciones de la energía total es una medida de los errores de integración del método numérico.

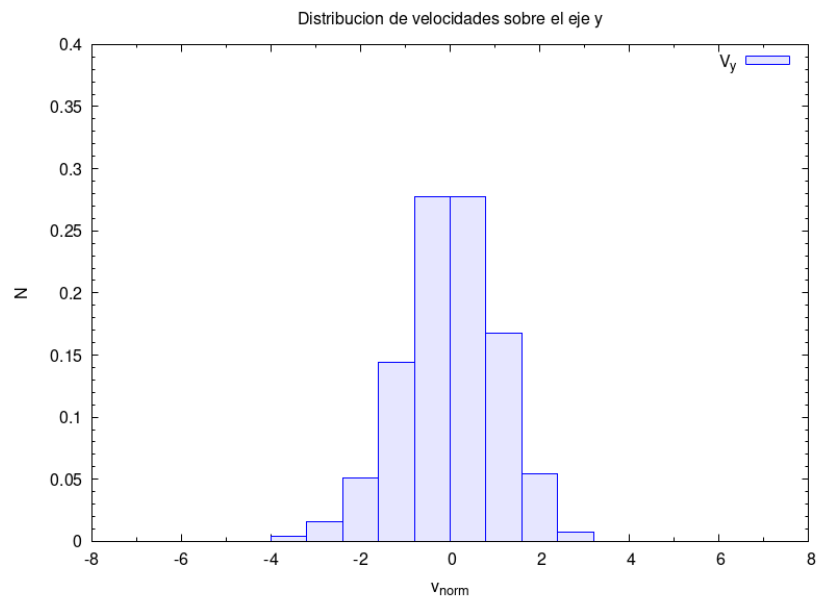
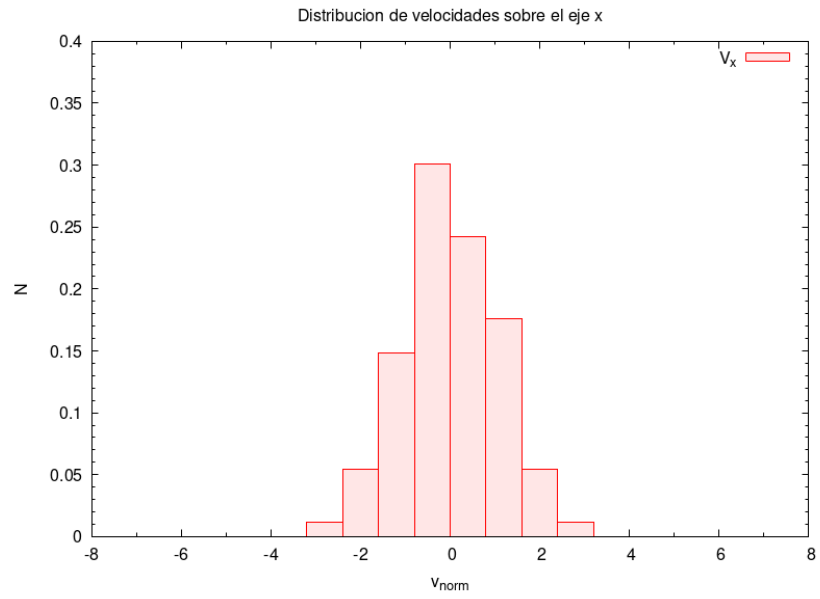
Se determinaron las correcciones por truncamiento del potencial en r_{cut} y los resultados fueron los siguientes:

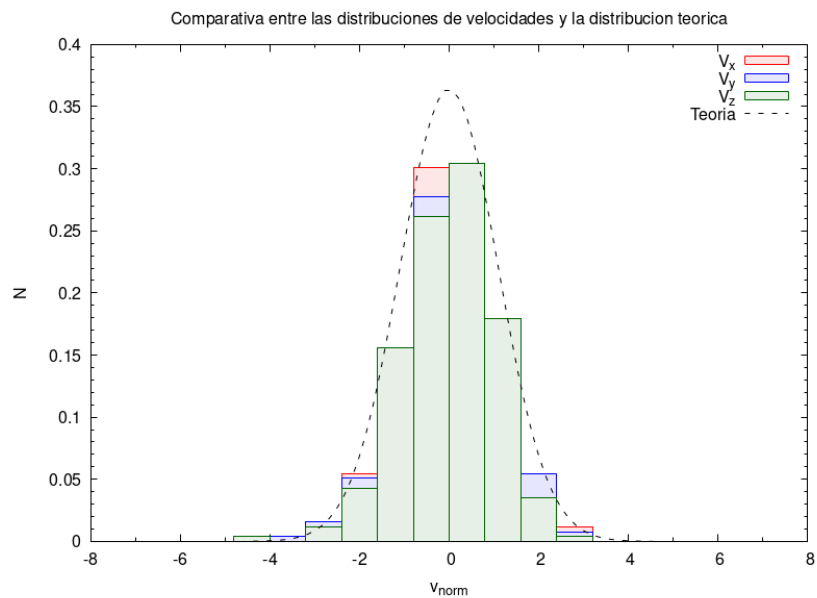
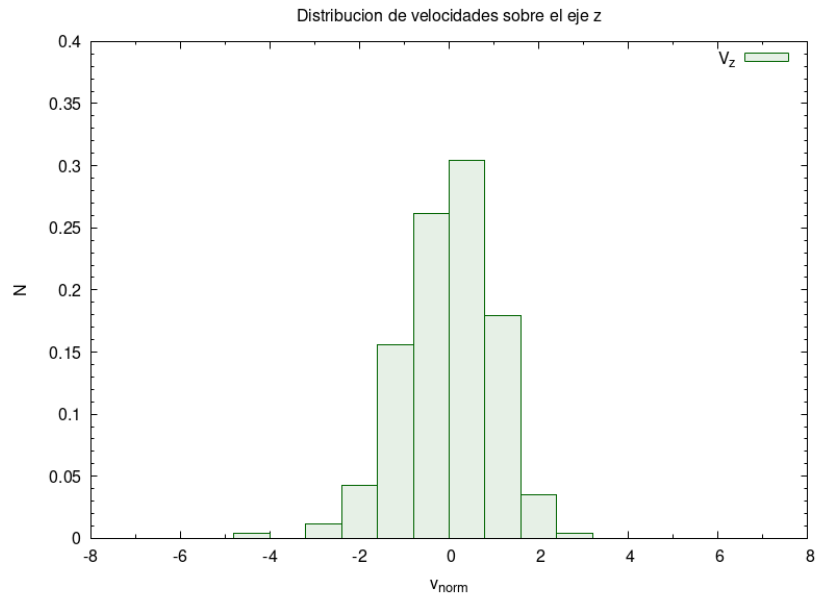
$$\Delta E_{tail} = -0.4$$

$$\Delta P_{tail} = -0.7$$

Por lo que la corrección solamente es apreciable para la presión y se vuelve significativa solo a energías bajas.

- c)** Histograma de velocidades del ensamble NVE con velocidades iniciales dispuestas al azar:

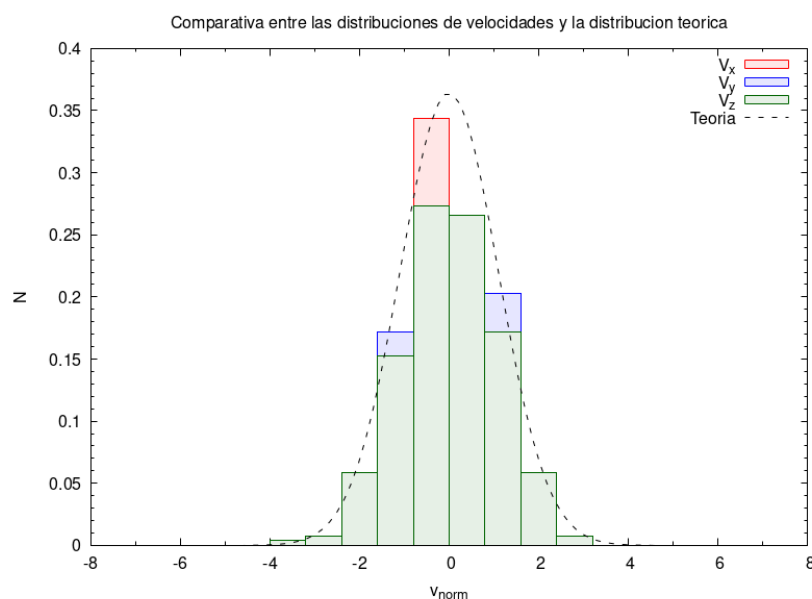




Se puede ver que cada componente de la velocidad posee una distribución gaussiana centrada en 0, dado que su desplazamiento medio es nulo, agrupando los gráficos se puede apreciar que se corresponde con la distribución de Maxwell-Boltzmann (línea de puntos) en una dimensión (un histograma por eje) correspondiente para la temperatura seteada del sistema, $T_0 = 1.1$.

- d) A través de las subrutinas brindadas por *gasdev* del N.R. Se implementaron para proporcionar una distribución de velocidades

correspondientes a una gaussiana para cada componente de velocidad de las partículas. Luego de la equilibración los resultados fueron los siguientes:

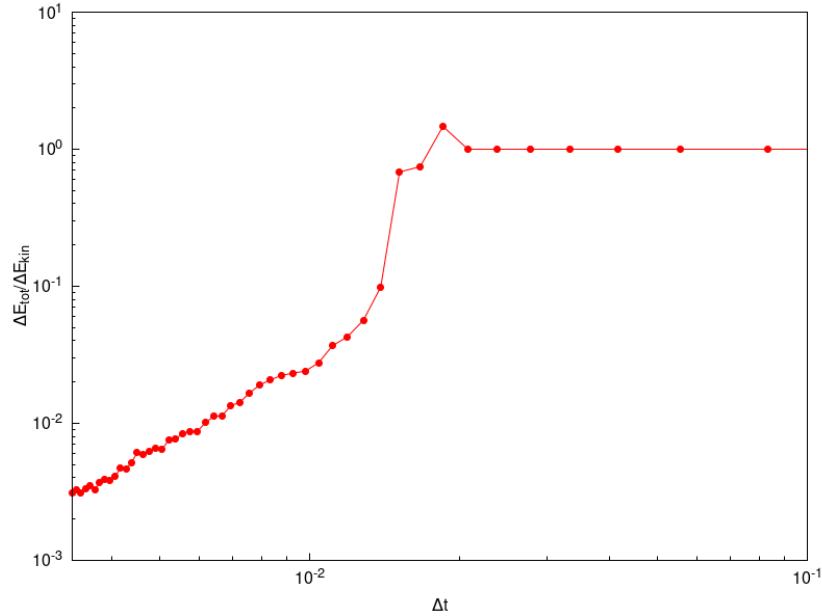


Lo cual proporciona un comportamiento análogo a lo obtenido en el inciso anterior. Luego, para la forma final de distribución de velocidades, se obtuvo el siguiente resultado:

El comportamiento de la distribución en ambos casos y en el caso del inciso anterior, se corresponden con una distribución de Maxwell-Boltzman esperada, la diferencia de la forma final radica en los parámetros de esta, presentado una acumulación más pronunciada de partículas con velocidad prácticamente nula en una de sus componentes.

Se puede concluir que la forma en la que son impuestas las velocidades al inicio de la etapa de termalización no influye a la distribución que presentan luego de finalizar esta etapa. Dado que si las velocidades se disponen inicialmente bajo una distribución gaussiana, el estado de equilibrio final (distribución de MB correspondiente) se alcanzaría más rápido, por lo que podría reducirse el tiempo de termalización; sin embargo, un menor tiempo de termalización conlleva menos tiempo de reescalado de velocidades bajo un termostato, por lo que un estudio más fino es necesario para afirmar que una distribución gaussiana de velocidades iniciales es óptima para la evolución del sistema.

- e) Para la determinación de $[\Delta E_{tot}/\Delta E_{kin}](\Delta t)$ se realizó una corrida variando el parámetro Δt en el intervalo $[0.3 \cdot 10^{-2} : 0.1]$, por falta de tiempo no se pudo abarcar valores menores:

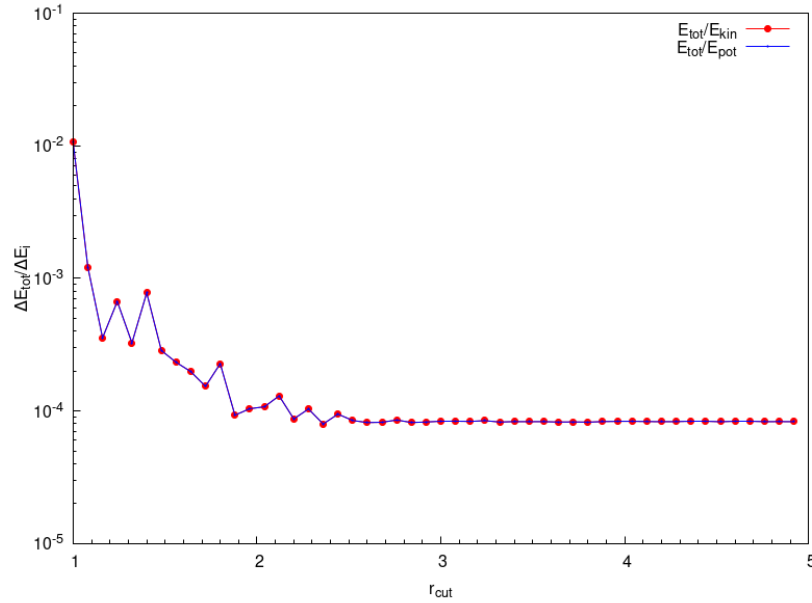


Para valores $\Delta t > 0.02$ no se observa ningún beneficio entre diferentes elecciones de Δt , mientras que para valores bajos, $\Delta t < 0.02$, se observa que el error crece con una tendencia cuadrática en Δt :

$$[\Delta E_{tot}/\Delta E_{kin}](\Delta t) \simeq Cte \cdot \Delta t^2$$

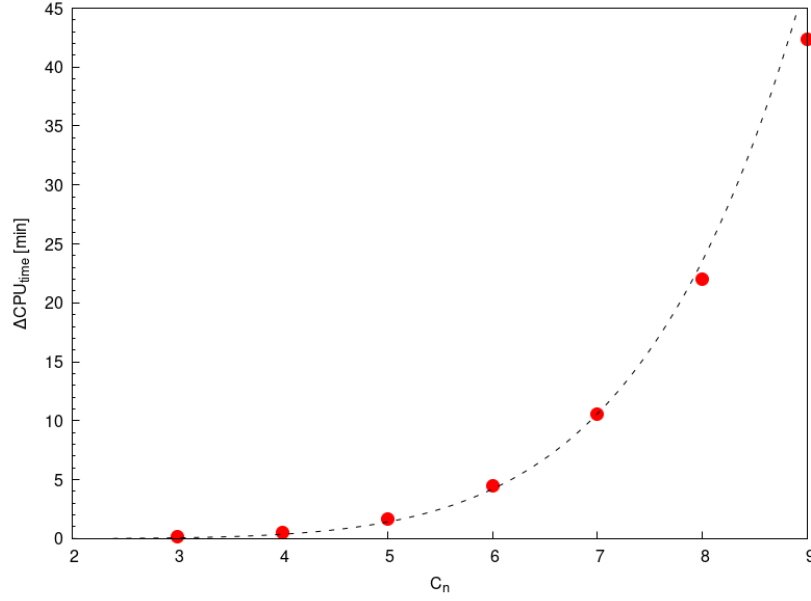
Se aprecia que con $\Delta t = 0.01$ las fluctuaciones de la energía total ya son aceptables.

- f) En cuanto a $[\Delta E_{tot}/\Delta E_{kin}](\Delta r_{cut})$ y $[\Delta E_{tot}/\Delta E_{pot}](\Delta r_{cut})$, se realizaron 50 variaciones de r_{cut} en el intervalo $[1:5]$ y los resultados fueron los siguientes:



Un aspecto notable es la indistinción de $\Delta E_{tot}/\Delta E_{kin}$ y $\Delta E_{tot}/\Delta E_{pot}$ a diferentes r_{cut} , cabe señalar que los valores difieren un orden 10^{-6} . Por otro lado, es notable que para valores de r_{cut} superiores a 2.5 no se introducen fluctuaciones en la energía total, ya que se satura ya en $r_{cut} = 2.5$, reduciendo la incerteza de E_{pot} y E_{kin} relativa a E_{tot} en un valor crítico de $\sim 10^{-4}$.

- g)** Se tomaron comparativas entre los tiempos de simulación para sistemas de N_c desde 3 a 9, siendo N_c la cantidad de celdas unitarias por lado del cubo simulado, para nuestro caso de una red FCC la cantidad de celdas unitarias por lado se relaciona con la cantidad de partículas n de la siguiente forma $n = 4 \cdot N_c^3$ y los resultados fueron los siguientes:

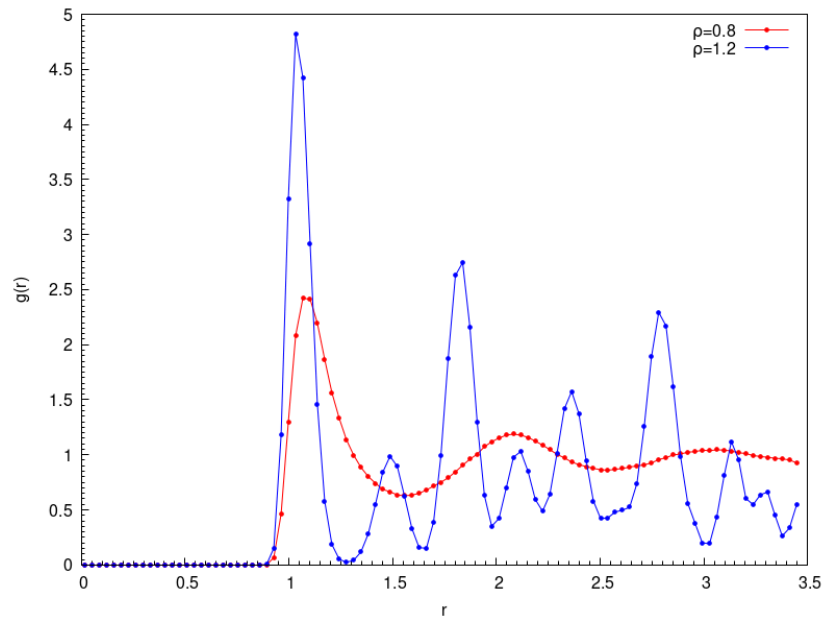


Los tiempos de simulación fueron aproximados por

$\Delta CPU_{time} \simeq 9 \cdot 10^{-5} \cdot N_c^6 \simeq 6 \cdot 10^{-6} \cdot n^2$, lo cual aparenta proveer una estimación adecuada para las dimensiones implementadas.

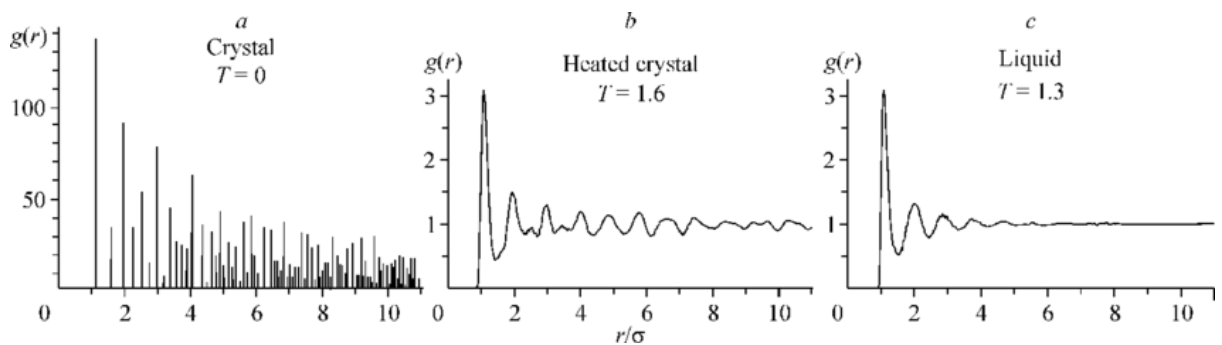
2) Ensemble canónico (NVT)

- d) Funcion de correlacion para distintas densidades a temperatura inicial $T_0 = 1$ y con partículas dispuestas inicialmente sobre una red FCC. Cada medición fue promediada por cada partícula durante todo el tiempo de simulación t_{run} luego del tiempo de termalización t_{run} .

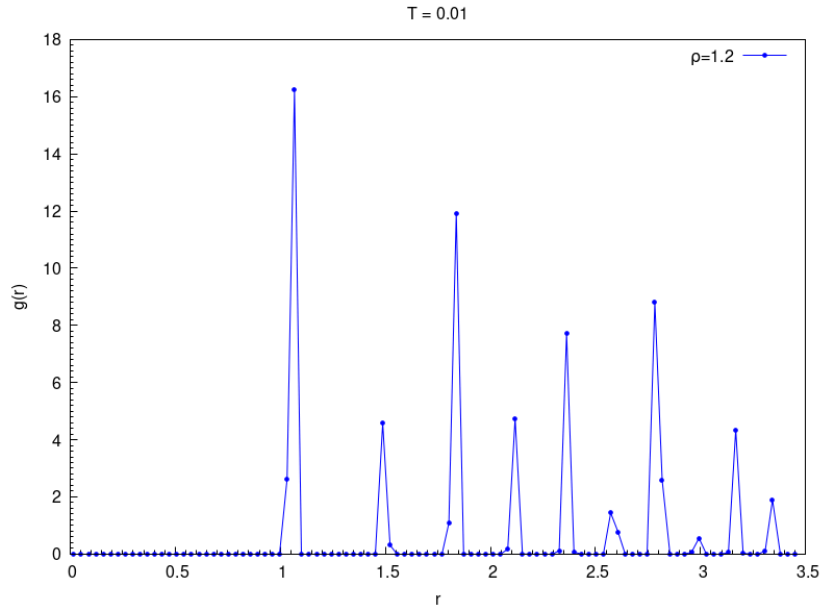


Para el caso de la densidad de 0.8 la correlación es la esperada, teniendo una mayor densidad de vecinos en $r = 1[\sigma]$ luego presentando una densidad constante sin ningún tipo de estructura aparente. Mientras que para la densidad de 1.2 se observan picos pronunciados a distancias puntuales, indicando una estructura cristalina presente en el sistema; sin embargo, la forma de $g(r)$ no se corresponde adecuadamente a la presente en un sólido cristalino, lo que apunta a problemas inducidos en la evolución dinámica de las partículas.

Buscando literatura relacionada, encontré un estudio de *Kim, Alexandra & Medvedev, N.. (2006). Melting and homogeneous crystallization of a Lennard-Jones system* donde se grafica $g(r)$ correspondiente a un cristal, un cristal calentado y un líquido. Realizando una comparativa se puede ver que para el sistema de densidad 1.2 a $T_0 = 1$ nos estaríamos encontrando frente a un cristal levemente calentado.

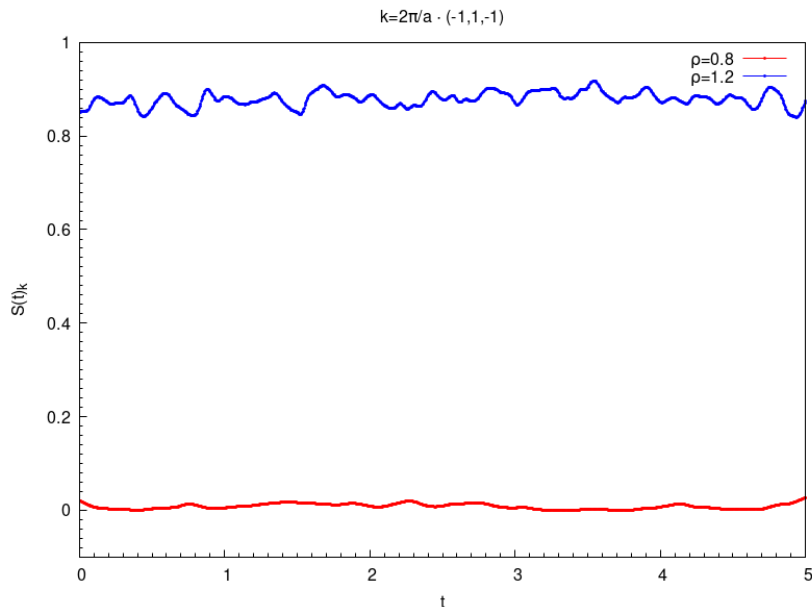


Para verificar que este sea el caso, realice una corrida de simulación con baja temperatura ($T_0 = 0.01$), lo esperable es que si se trata de un cristal levemente calentado, al bajar la temperatura, $g(r)$ tendría una forma semejante al cristal del gráfico a) con picos propios de una red cristalina.



Efectivamente, este fue el caso, además esto es de ayuda para determinar de manera más precisa las posiciones de los picos y en consecuencia saber donde están los vecinos de la FCC

- e) Para el factor de forma, se evaluó la evolución temporal, manteniendo constante el parámetro k , correspondiente a uno de los vectores de la red recíproca de una red FCC.



Lo obtenido para el caso de la densidad 0.8 se corresponde con la estructura de un sistema líquido siendo $S(t)_k \approx 0$, indicando que el sistema no presenta un ordenamiento característico. Para el caso de

densidad 1.2, $S(t)_k$ se encuentra más próximo a 1 indicando un ordenamiento preferencial de los átomos en el sistema; sin embargo, se observa que el factor oscila notablemente en torno a 0.83, por lo que se puede inducir teniendo en cuenta además de lo obtenido en el inciso a) que los átomos se encuentran orbitando fuertemente en torno a los sitios de red correspondientes a la FCC como cabría esperar de un cristal levemente calentado.

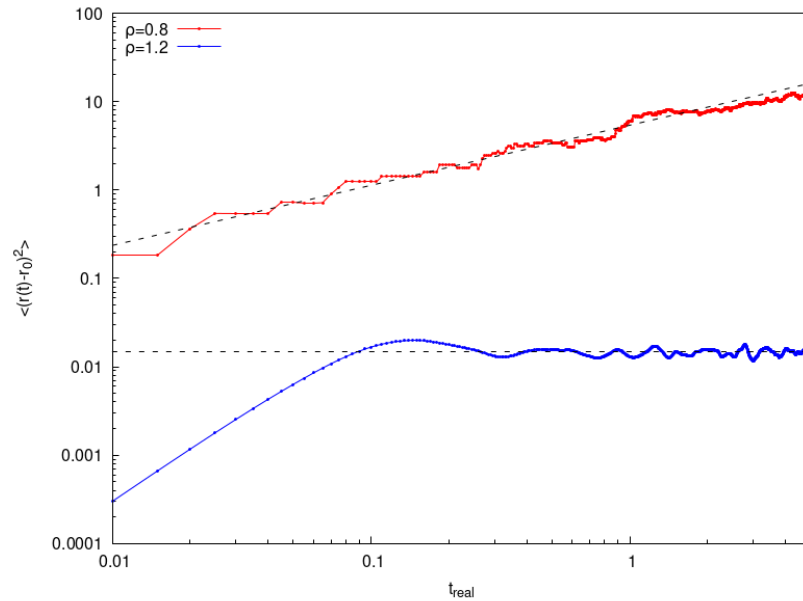
f) Para el coeficiente de difusión se puede ver que por definición

$$\langle |\bar{r}(t) - \bar{r}_0|^2 \rangle = \langle |[\sum_{i=1}^{n_t} \Delta \bar{r}_i + \bar{r}_0] - \bar{r}_0|^2 \rangle$$

donde $\Delta \bar{r}_i$ se corresponde a la diferencia entre las posiciones a tiempo t_i y t_{i+1} , y n_t se corresponde con los pasos de simulación hasta llegar al tiempo t . Por lo que resolviendo, la relación final es independiente del \bar{r}_0 y solo depende de la suma de los desplazamientos entre cada paso de simulación:

$$\langle |\sum_{i=1}^{n_t} \Delta \bar{r}_i|^2 \rangle \approx 6 \cdot D \cdot t$$

lo cual es conveniente en este caso, dado que $\Delta \bar{r}_i$ puede ser determinado de manera sencilla antes de aplicar las condiciones periódicas de contorno. Los resultados obtenidos fueron



Para el caso de densidad 0.8 se puede ver que con parámetro de ajuste $D \sim 0.9$ ajusta la tendencia difusiva del sistema. Mientras que para la densidad 1.2, el desplazamiento cuadrático medio adquiere valores constantes, dado que los átomos del sistema no difunden y se encuentran situados en las proximidades de los sitios de red de una FCC.

Conclusión:

En lo que respecta al primer inciso, los resultados obtenidos se corresponden con lo esperado, arrojando observables constantes y presentando variaciones de la energía total despreciables frente a los otros observables. En el apartado que respecta a la variación de diversos parámetros de simulación, los resultados obtenidos destacan una posible problemática inducida al momento de obtener los resultados, dado que las subrutinas implementadas para la evolución de la dinámica, son las mismas que las utilizadas en los primeros incisos, lo que sugiere que el problema se encuentra en la corrida de simulación para ciertos valores de los parámetros, a falta de tiempo no se pudo profundizar en los problemas que se pudieron haber inducido en el código implementado.

En cuanto al segundo inciso y la simulación correspondiente al ensemble canónico, los resultados obtenidos se corresponden a un sistema líquido (densidad 0.8) y un sistema de características de un sólido cristalino (densidad 1.2), sin embargo, los parámetros de estructura observados

para el caso del sistema sólido se aproximan a los deseados, sin embargo, destacan una oscilación notable en torno a los sitios de red como se observa en la figura de $g(r)$.

Como conclusión final sobre las técnicas de *Molecular Dynamics* para la simulación de sistemas dinámicos complejos, se afrontaron diversas complicaciones a la hora de obtener los resultados esperados, denotando la sensibilidad del método a errores inducidos por malas prácticas, llegando a cambiar completamente la dinámica en algunos casos. Sin embargo, también se encontró la fortaleza notable del método para simular sistemas reales y observar la evolución dinámica de un sistema. A forma de autoevaluación se podría decir que se pudo adquirir el conocimiento necesario para reconocer las virtudes brindadas por afrontar un problema a través de *MD*; *sin embargo*, se requiere de más práctica y estudio del método para corregir errores inducidos por malas prácticas.