

Análisis numérico por el método de Dinámica Molecular de un fluido de Lennard-Jones

Daniel La Valle, Alfredo Sánchez

6 de diciembre de 2023

Resumen

En este trabajo se analizó el comportamiento de un fluido regido por un potencial de Lennard-Jones a partir de una implementación numérica que emplea el método de Dinámica Molecular. Se estudió el comportamiento de una muestra de partículas con temperatura y densidad variable, estando el volumen fijo y ajustado a la densidad del caso y con termostato de Langevin. Específicamente, se estudio la variación de la presión con la densidad y la temperatura, y se obtuvo la función de distribución radial para varios casos de interés.

1. Introducción

El presente trabajo consiste en la programación y análisis de resultados de una simulación computacional de un fluido regido por un potencial de Lennard-Jones, a partir de una implementación numérica que emplea el método de Dinámica Molecular(MD). El potencial queda definido según:

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

Implementar MD implica la integración de las ecuaciones de movimiento del sistema (ecuaciones de Newton), a intervalos de tiempo fijos, para estimar la evolución del sistema. En el presente caso, la integración se efectúa mediante el algoritmo de Velocity-Verlet. A este algoritmo se acopla el uso de un termostato de Langevin, obteniendo un conjunto de microestados en el ensamble NVT. Las fuerzas del sistema en este caso se determinan según:

$$F = -\nabla U(r) + m\gamma v + (2m\gamma k_B T)^{1/2} F_{estocastica}$$

Donde v es la velocidad de la partícula, γ representa un factor de rozamiento, m es la masa de la partícula, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y $F_{estocastica}$ es una fuerza aleatoria. El primer termino de esta expresión, gradiente del potencial, se corresponde con las fuerzas de interacción entre partículas; mientras que el segundo y tercer termino corresponden al termostato de Langevin. Este termostato consiste en la implementación de una fuerza de tipo viscosa, que afecta a las partículas en función de su velocidad y de una fuerza estocástica que da impulso al movimiento de las partículas.

2. Desarrollo

La integración de las ecuaciones de movimiento da en cada ciclo de MD la actualización de las variables de interés en un intervalo de tiempo dt , es decir, $x(t + dt)$, $v(t + dt)$, $F(t + dt)$. La implementación numérica de nuestro código se realizó en lenguaje de programación FORTRAN. En el Listing 1 se muestra el loop principal de nuestra implementación, donde se ejecutan los pasos de MD.

Listing 1: Loop principal de la implementación en FORTRAN del algoritmo de MD con Velocity-Verlet

```
!Loop de MD
dt = dtm
do i = 1, nmd
  !calculo r(t+dt) y v(t+ 1/2 dt)
  call pos_verlet(f, v, r, N, m, dt, L)
  !calculo fuerza y potencial en t+dt
  call calculos(u, f, r, N, sigma, epsilon, L,rc2, pvirial) !f(t+dt)
  !Termostato de Langevine
  call force_verlet(f, v, N, m, dt, T, gama)
  !v(t+dt)
  call velocidadverlet(f,v,m,N,dt)
  ! Saco datos
  if ( MOD(i,nstepscalcul)== 0 ) then
    !Energia cinetica
    ec = calc_ecinetica(v,N,m)
    !Temperatura
    Temp = 2*ec/(3*N*kb)
    !Presion
    presion = densidad*kb*Temp + 1/(3*N*L**3)*pvirial
    ! Guardo datos para analisis
    write(oute,*) i, ' ',u/N, ' ',ec/N, ' ', (u+ec)/N,' ', &
      & Temp, densidad, presion
    ! Guardo posicion de particulas
    call savePosInFile (r, N, outp)
  end if
end do
```

Nuestra implementación considera una muestra de $N=200$ partículas. El comportamiento de la muestra se evalúa para diferentes valores de densidad y temperatura. El volumen en cada caso se ajusta al correspondiente a la densidad evaluada y manteniendo N constante.

Además del loop principal, se ejecutan previamente un loop de minimización de energía potencial (sin actualización de velocidades ni termostato) y un loop de termalización (Velocity-Verlet) en el que no se guardan datos, con el fin de estabilizar el sistema antes de muestrear las variables que se van a evaluar.

En nuestro [repositorio](#) se puede encontrar la implementación del código.

3. Resultados

3.1. Efecto de la variación de la densidad en la presión

Se estudio cual es el efecto sobre la presión del sistema cuando se varia la densidad manteniendo una temperatura constante $T = 1,1$. La presión se calcula según lo establecido en el teorema del virial mediante la siguiente formula.

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij}$$

En la Figura 1 (izquierda) se muestra la curva obtenida a partir de los resultados calculados para la presión en sistemas con $\rho = (0,001; 0,01; 0,1; 0,2; 0,3; 0,35; 0,4; 0,45; 0,5; 0,55; 0,6; 0,65; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0)$. Se puede ver como la curva se aleja del comportamiento del gas ideal, primero por defecto y luego por exceso. Este comportamiento se debe al efecto del potencial de interacción de pares considerado en el virial. En la figura (derecha) se grafica la desviación estándar de la presión para los casos simulados, observando que la misma aumenta con la densidad.

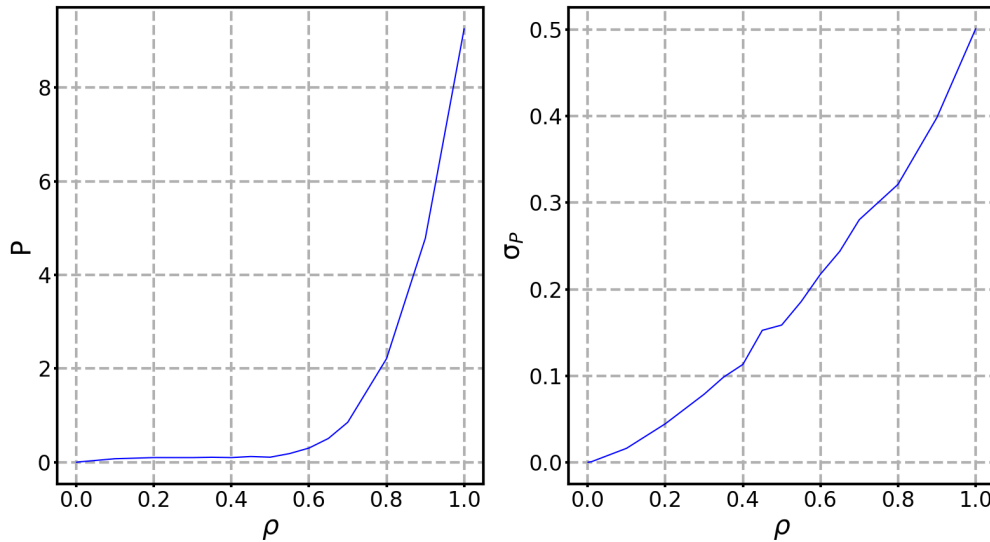


Figura 1: (Izquierda): Variación de la presión con respecto a la densidad. (Derecha): Desviación estándar de la presión. Valores calculados en $\rho = (0,001; 0,01; 0,1; 0,2; 0,3; 0,35; 0,4; 0,45; 0,5; 0,55; 0,6; 0,65; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0)$.

3.2. Efecto de la variación de la Temperatura en la presión

Se estudio cual es el efecto sobre la presión del sistema cuando se varia la Temperatura, manteniendo una densidad constate $\rho = 0,3$. La presión se calcula según lo establecido en el teorema del virial.

En la Figura 2 (izquierda) se muestra la curva obtenida a partir de los resultados calculados para la presión en sistemas con $T = (0,7; 0,77; 0,84; 0,91; 0,98; 1,05; 1,12; 1,19; 1,26; 1,33; 1,4)$. La curva queda por devajo del la correspondiente a la de un gas ideal, e incluso presenta presiones negativas. En la figura (derecha) se grafica la desviación estándar de la presión para los casos simulados.

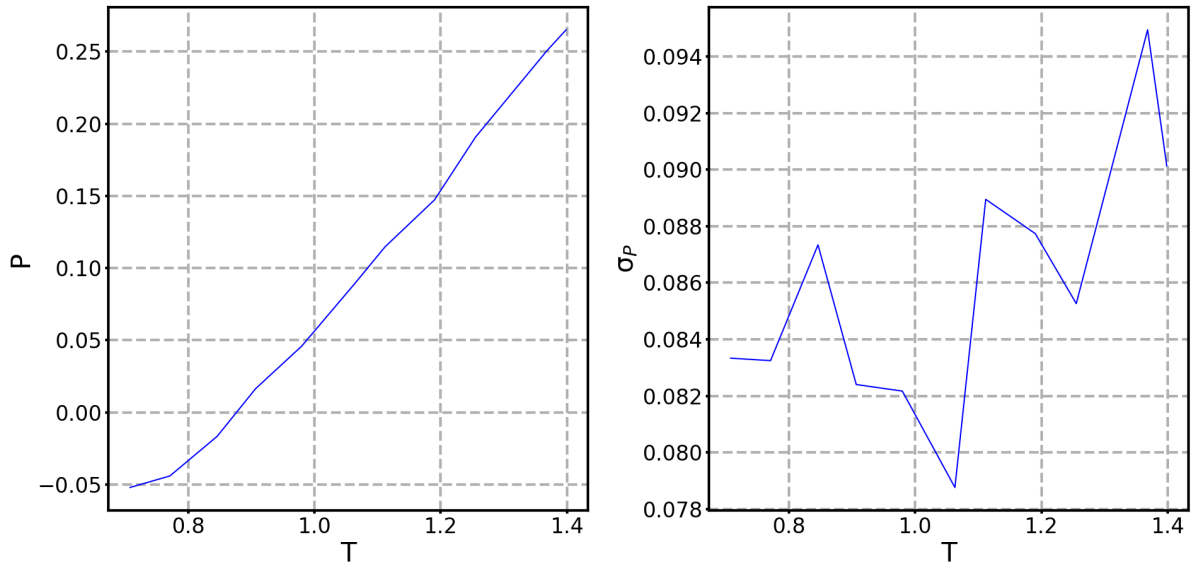


Figura 2: Izquierda: Variación de la presión con respecto a la Temperatura. Derecha: Desviación estándar de la Temperatura. Valores calculados en $T = (0,7; 0,77; 0,84; 0,91; 0,98; 1,05; 1,12; 1,19; 1,26; 1,33; 1,4)$

3.3. Función de distribución radial

La función de distribución radial representa el numero medio de partículas que se encuentra a una distancia r de una partícula utilizada como origen en un casquete de espesor dr . En la Figura 3 se muestra el calculo obtenido de la función de distribución radial del sistema para cuatro casos, a saber: $(T = 1,1, \rho = 0,001)$; $(T = 1,1, \rho = 0,3)$; $(T = 1,4, \rho = 0,3)$ y $(T = 1,1, \rho = 0,8)$. Los resultados obtenidos son consistentes con lo esperado. Se observa que a mayor temperatura los picos disminuyen en amplitud, indicando disminución de orden (el valor se aproxima a una constante de valor uno, es decir, a un gas ideal). Cuando se varia la densidad, se observa que la separación entre los picos disminuye con el aumento de densidad y que ,a baja densidad, la función marca un pico inicial que tiene luego a un valor casi constante con pequeños picos en torno al valor del gas ideal.

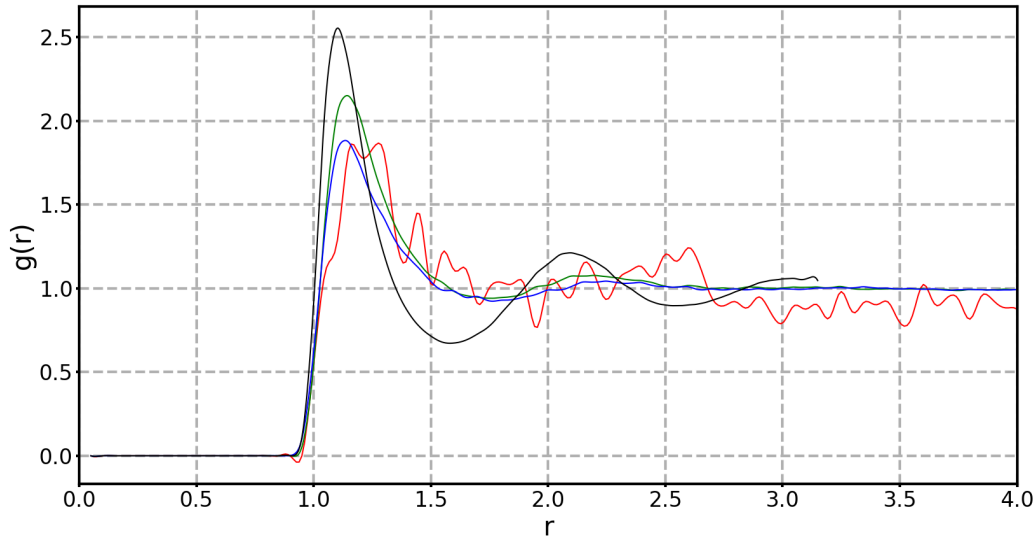


Figura 3: Funcion de distribucion radial para $(T = 1,1, \rho = 0,001)$ en rojo; $(T = 1,1, \rho = 0,3)$ en verde; $(T = 1,4, \rho = 0,3)$ en azul y $(T = 1,1, \rho = 0,8)$ en negro.

4. Conclusiones

El el presente trabajo se estudio un fluido de Lennard-Jones mediante la implementación de un programa de Dinámica Molecular, empleando el algoritmo de integración Velocity-Verlet y un termostato de Langevin. Mediante la simulación del sistema se obtuvieron curvas que representan la variación de la presión con respecto a la densidad (Figura 1) y con respecto a la temperatura (Figura 2). En ambos casos se concluye que la presión aumenta tanto con la densidad como con la temperatura. Ambas curvas estan fuertemente influenciadas por el peso del termino del virial, lo que las aparta notablemente del modelo del gas ideal. Además, se estudio la fusión de distribución radial para varias condiciones de densidad y temperatura. Se observa que a menor temperatura los picos de la distribución son mas marcados y, a mayor densidad, esta mas juntos. En el caso de una densidad baja, se observa que la distribución tiene rápidamente a ser aproximadamente constante y de valor medio uno, lo que se corresponde con un gas ideal.