

UNIVERSIDAD DE GRANADA



**UNIVERSIDAD  
DE GRANADA**

FÍSICA COMPUTACIONAL

DOBLE GRADO EN FÍSICA Y MATEMÁTICAS

---

## Gas diluido. Potencial de Lennard-Jones

---

David Murillo Castellano

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>2</b>
1.1. El algoritmo de Verlet . . . . .	2
1.2. Potencial de Lennard-Jones . . . . .	2
1.3. Mecánica Estadística de un gas bidimensional . . . . .	3
<b>2. Resultados</b>	<b>4</b>
2.1. Física Estadística . . . . .	4
2.2. Transición de fase sólido-líquido . . . . .	8
2.2.1. Estado sólido . . . . .	8
2.2.2. Estado líquido . . . . .	10
2.2.3. Función de correlación de pares . . . . .	11
<b>3. Conclusiones</b>	<b>15</b>

# 1. Introducción

Los sistemas macroscópicos se conforman de una inmensa cantidad de átomos y moléculas, en concreto, del orden del número de Avogadro. Esto quiere decir que para estudiar el comportamiento, a nivel microscópico, de un gas diluido contenido en un recipiente de 1 L y en condiciones normales de presión y temperatura habría que considerar el movimiento de, aproximadamente,  $2,463 \cdot 10^{22}$  partículas. Esta es una tarea completamente inviable incluso en el más potente de los superordenadores que existen en la actualidad. De hecho, incluso para un número mucho menor de partículas, pueden no conocerse las soluciones exactas del movimiento, como sucede en el famoso problema de los tres cuerpos [1]. Es por ello que se necesitan métodos numéricos que permitan resolver de forma aproximada sistemas de ecuaciones diferenciales, ya que estos objetos matemáticos son los encargados de describir la dinámica de muchos sistemas físicos.

## 1.1. El algoritmo de Verlet

Entre dichos métodos de resolución existen algunos que son muy precisos, como es el caso del método de Runge-Kutta clásico, que es de cuarto orden. Sin embargo, esta precisión de las soluciones se logra a expensas de un gran coste computacional. Por ejemplo, el método anterior requiere evaluar cuatro veces la función que describe el sistema de ecuaciones para estimar la derivada en cada paso (puede consultarse [2] para más información sobre los métodos de Runge-Kutta). Por ello, estos métodos pueden no ser apropiados para estudiar sistemas con muchos cuerpos o de los que se desea conocer su evolución a largo plazo. Entre aquellos métodos que son más sencillos desde el punto de vista computacional se encuentra el algoritmo de Verlet en velocidad [3]. Se trata de un método de un paso y de primer orden de exactitud basado en la fórmula de la diferencia regresiva para la derivación numérica, de forma que la derivada temporal de la aceleración,  $\frac{d\mathbf{a}}{dt}$ , se calcula como

$$\frac{d\mathbf{a}(t)}{dt} = \frac{\mathbf{a}(t+h) - \mathbf{a}(t)}{h} + o(h)$$

donde  $h$  denota el paso con el que se aplica la fórmula. Así, si se desarrollan en series de Taylor hasta segundo orden la posición,  $\mathbf{r}$ , y la velocidad,  $\mathbf{v}$ , estas pueden expresarse como

$$\mathbf{r}(t+h) = \mathbf{r}(t) + h\mathbf{v}(t) + \frac{h^2}{2}\mathbf{a}(t) + o(h^3); \quad \mathbf{v}(t+h) = \mathbf{v}(t) + \frac{h}{2}[\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t+h)] + o(h^3)$$

Una de las principales características de este método es que conserva (en media) la energía y el momento angular del sistema estudiado.

## 1.2. Potencial de Lennard-Jones

Se pretende estudiar la dinámica molecular de un gas diluido de argón aplicando el algoritmo de Verlet. Para conocer las fuerzas que actúan sobre las partículas que componen el gas, puede suponerse que estas están sometidas a un potencial de Lennard-Jones (véase [3]), que es de la forma

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

donde  $r$  es la distancia entre partículas y  $\epsilon$  y  $\sigma$  son constantes relativas a la profundidad del potencial y la distancia a la que este es nulo, respectivamente. Este potencial indica que aparece una fuerza repulsiva entre partículas muy próximas, debido al solapamiento de capas electrónicas moleculares; mientras que a distancias mayores predominan las fuerzas intermoleculares atractivas (Fuerzas de van der Waals, [4]). De este modo, la fuerza que cada partícula ejerce sobre otra vendrá dada por

$$\mathbf{F}(r) = -\frac{\partial V}{\partial r} \hat{r} = 24\epsilon \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \left( 2 \frac{\sigma^6}{r^7} - \frac{1}{r} \right) \hat{r} \quad (1)$$

Por tanto, si cada átomo de argón tiene masa  $m$ , la aceleración que experimenta el átomo  $i$  en un sistema compuesto por  $N$  átomos podrá deducirse de la Segunda Ley de Newton

$$m\mathbf{a}_i = 24\epsilon \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \left( \frac{1}{r_{ij}} - 2 \frac{\sigma^6}{r_{ij}^7} \right) \hat{r}_{ij}$$

Siendo  $\hat{r}_{ij}$  el versor que une la partícula  $j$  con la partícula  $i$  y  $r_{ij}$  la distancia entre ambas. De esta forma, fijadas unas condiciones iniciales de posición y velocidad para cada partícula y la forma del recipiente en el que están contenidas, podría estudiarse la dinámica de los átomos de argón con ayuda del algoritmo de Verlet y tratar de deducir propiedades macroscópicas del sistema a partir de la información que se obtenga a nivel microscópico.

### 1.3. Mecánica Estadística de un gas bidimensional

En primer lugar, podría estudiarse la energía del sistema. Dado que el algoritmo permite estimar la posición y velocidad de todas las partículas para cada uno de los instantes en los que se discretice el tiempo, es posible obtener la energía cinética y potencial del sistema en función del tiempo y, a partir de estas, la energía total. Dado que se trata de un sistema conservativo, cabe esperar que su energía total permanezca constante en el tiempo. Además, la energía media del sistema se relaciona con su temperatura mediante el Teorema de Equipartición, una vez que este alcance el equilibrio térmico. De acuerdo con dicho teorema, cada grado de libertad (como una componente de posición o velocidad) que tiene una dependencia cuadrática en la energía contribuye a la energía media del sistema (si está en equilibrio térmico) en un factor  $\frac{1}{2}k_B T$ , siendo  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura del sistema [3]. Por tanto, para el gas bidimensional considerado, el Teorema de Equipartición adopta la forma

$$\frac{1}{2}m\langle v_x^2 + v_y^2 \rangle = k_B T \quad (2)$$

donde  $\langle \cdot \rangle$  denota un promedio (sobre el número de partículas y el tiempo) y  $v_x$  y  $v_y$  son las componentes en X e Y, respectivamente, de la velocidad de cada partícula.

Otro resultado teórico conocido es que la velocidad de las partículas que conforman un gas diluido en equilibrio térmico siguen una distribución de Maxwell-Boltzmann [3], esto es, la probabilidad,  $P$ , de encontrar una partícula que se desplaza con velocidad  $v$  se ajusta a la función

$$P(v) = \frac{m}{k_B T} v e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (3)$$

Además, para un gas bidimensional, la probabilidad de encontrar una partícula que se desplaza con componente X de velocidad  $v_x$  (análogo para Y) sigue una distribución normal, en concreto

$$P(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} \quad (4)$$

Por otro lado, el comportamiento de un gas real lo suficientemente diluido (por lo general, a alta temperatura y baja presión) puede modelarse de forma satisfactoria mediante la ecuación de estado de los gases ideales [5]. Por tanto, si se tienen  $N$  partículas en un recipiente de volumen  $V$ , se espera una dependencia lineal de la presión,  $P$ , con la temperatura según

$$PV = Nk_B T \quad (5)$$

Por último, podrían estudiarse otras propiedades macroscópicas de interés de los sistemas termodinámicos, como son las transiciones de fase y las temperaturas críticas a las que estas tienen lugar, además de observar si existen diferencias en el comportamiento a nivel microscópico de las partículas que componen el sistema en las diferentes fases.

## 2. Resultados

Se ha aplicado el algoritmo de Verlet en velocidad para estudiar distintas propiedades de sistemas formados por un bajo número de átomos de argón. Para ello, se consideraron en primer lugar  $N = 20$  átomos de argón dentro de una caja cuadrada plana de lado  $L = 10$ , pero con condiciones de contorno periódicas, es decir, se identificaron los lados paralelos del cuadrado, de forma que las partículas no chocan con los bordes de la caja. A fin de facilitar los cálculos, se tomaron como unidades reducidas de energía, distancia y masa  $\epsilon = 1$ ,  $\sigma = 1$  y  $m = 1$ , respectivamente. Teniendo en cuenta que para el argón  $\frac{\epsilon}{k_B} = 120$  K,  $\sigma = 3,4$  Å y su masa atómica es 39,948 g/mol, una unidad reducida de temperatura (tomando  $k_B = 1$ ) y tiempo corresponderán, respectivamente, con 120 K y 1,8 ps [3]. Con estas unidades, el módulo de la fuerza que la partícula  $j$  ejerce sobre la  $i$  puede calcularse, a partir de (1), como

$$F_{ij} = 24 \left( \frac{2}{r_{ij}^{13}} - \frac{1}{r_{ij}^7} \right)$$

Se observa que, para  $r_{ij} > 3$ ,  $|F_{ij}| < 0,011$ , por lo que, con el objetivo de reducir el coste computacional del algoritmo, se supondrá que dos partículas no sienten la presencia de la otra si están alejadas una distancia mayor de 3 (en adelante, a no ser que se especifique lo contrario, los valores de todas las magnitudes físicas estudiadas en las simulaciones se dan en sus respectivas unidades reducidas). Otra observación importante desde el punto de vista computacional es que la Tercera Ley de Newton permite obtener la fuerza experimentada por las partículas calculando solo la mitad de los sumandos.

Por último, a pesar de que en el guion se indicaba aplicar el algoritmo con un paso temporal mayor, dado que se observó que los tiempos de cómputo no eran altos (de hecho, no fue necesario emplear Joel) y que algunas simulaciones con determinadas condiciones iniciales no podían estudiarse adecuadamente con ese paso, se tomó  $\Delta t = 10^{-4}$ .

Todo el código empleado para la obtención de los datos de las simulaciones, así como el utilizado para crear las animaciones y gráficas, se encuentra en este [repositorio](#) de GitHub (las palabras subrayadas contienen hipervínculos a archivos de dicho repositorio).

### 2.1. Física Estadística

En primer lugar, se consideró una distribución inicial aleatoria de las partículas en la caja (aunque forzando a que la distancia entre todas ellas fuese mayor que 1 a fin de evitar aceleraciones excesivamente elevadas) y de las direcciones de sus velocidades iniciales, que tenían módulo unidad en todos los casos. Se simuló el sistema hasta el instante  $t = 50$  y se guardaron las posiciones de las partículas cada 200 pasos temporales (esto es, cada 0,02 unidades reducidas de tiempo), obteniendo esta [animación](#). La energía cinética y potencial del sistema en cada uno de dichos instantes, además de su energía total, aparecen representados en la Figura 1. En ella puede observarse que la energía total del sistema permanece, salvo pequeñas fluctuaciones (debidas probablemente al carácter aproximado del método y errores de cálculo), constante en el tiempo.

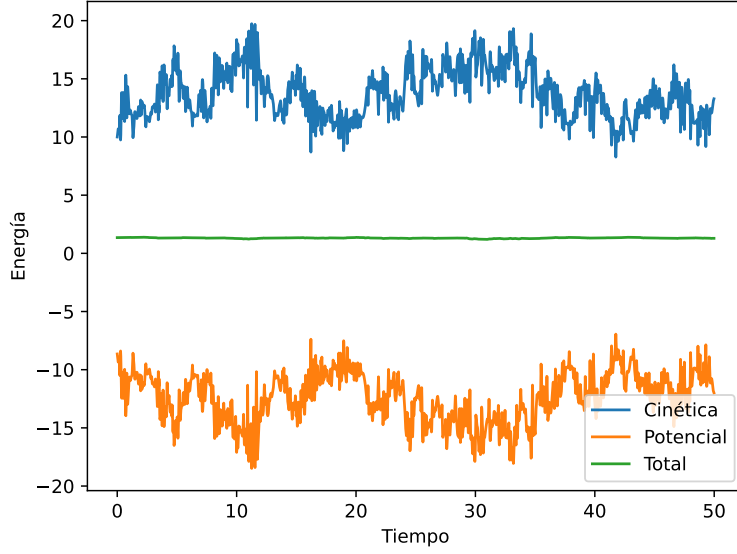


Figura 1: Energía cinética, potencial y total del sistema respecto al tiempo. Todas las magnitudes están dadas en las unidades reducidas consideradas.

Para estimar la temperatura media del sistema y obtener la distribución de velocidades de las partículas que lo componen, se decidió esperar a que el sistema alcanzase el estado de equilibrio, por lo que solo se consideraron instantes posteriores a  $t = 20$  para su cálculo. Conocida la energía cinética total de las partículas en cada instante, se hizo uso de la ecuación (2) para obtener la temperatura media del sistema, que resultó ser  $T = 0,69493$ , o, en Sistema Internacional,  $T = 83,4$  K. Posteriormente, se compararon los histogramas de velocidades obtenidos a partir de los datos de la simulación con las curvas asociadas a las ecuaciones (3) y (4) al tomar como valor de temperatura el calculado previamente. Los resultados alcanzados se muestran en las gráficas de la Figura 2. Se observa que los histogramas se ajustan de forma aproximada a la curva. En el caso de las componentes X de la velocidad, el histograma se encuentra ligeramente desplazado a la izquierda. Sin embargo, de esta misma gráfica puede deducirse también que, a pesar de haberse generado de forma aleatoria, inicialmente existían una mayor proporción de partículas que se desplazaban en el sentido negativo del eje X que en el positivo, lo que puede explicar esta pequeña discrepancia. En cualquier caso, cabe mencionar que si se hiciese una partición más fina del eje de abscisas, es decir, si se divadiese en más subintervalos (en este caso se tomaron 20) se esperaría obtener mejores resultados (al margen de la dependencia en las condiciones iniciales), puesto que el punto medio de cada subintervalo estaría más próximo a las velocidades reales de las partículas en cada instante.

Se obtuvieron resultados similares y que podían justificarse mediante razonamientos análogos al aumentar la velocidad inicial de las partículas. Estos pueden consultarse en las diferentes carpetas en las que se ha subdividido el repositorio de GitHub según el módulo de la velocidad inicial de los átomos de argón: 2, 3 o 4. La única diferencia notable entre todos ellos es que, como cabe esperar, al aumentar la velocidad inicial de las partículas también crece la energía del sistema, lo que se traduce, atendiendo al Teorema de Equipartición, en un incremento de la temperatura. Así, pasa de ser  $T = 0,69493$  cuando la velocidad inicial es 1, a  $T = 7,7685$  en el caso en que las partículas comienzan desplazándose con velocidad 4.

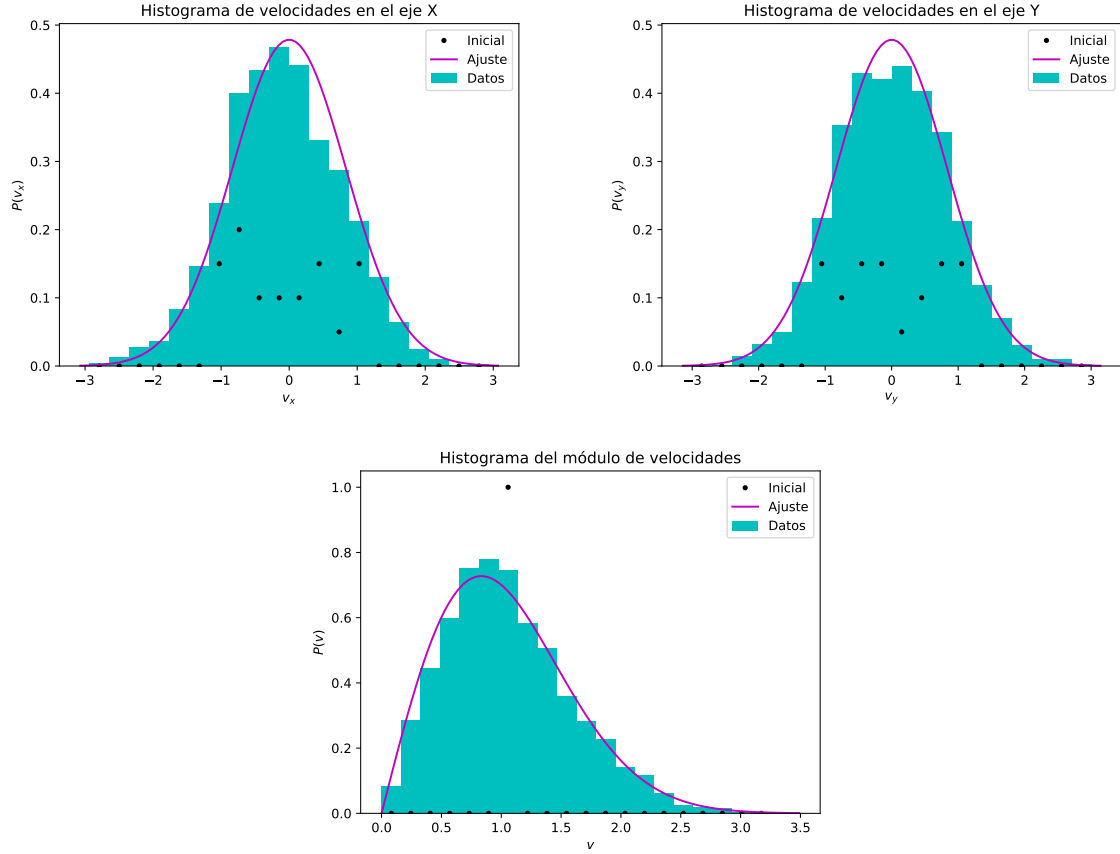


Figura 2: Comparativa entre los histogramas de velocidades obtenidos en la simulación (en cian) y las distribuciones teóricas (en magenta), además de la proporción de partículas que tenían esa velocidad inicial (en negro). Arriba: componentes de la velocidad, X (a la izquierda) e Y (a la derecha). Abajo: módulo de la velocidad.

También resulta interesante estudiar cómo cambian las magnitudes anteriores si, en lugar de suponer una distribución uniforme de la dirección de la velocidad inicial de las partículas, se supone que todas ellas se desplazan en una misma dirección en  $t = 0$ . Por ello, se decidió considerar el caso en el que todas las partículas comenzaban estáticas en el eje Y pero desplazándose hacia la derecha, con  $v_x$  distribuida uniformemente en  $[0, 1]$ . En este caso, se obtuvieron los histogramas que aparecen en la Figura 3.

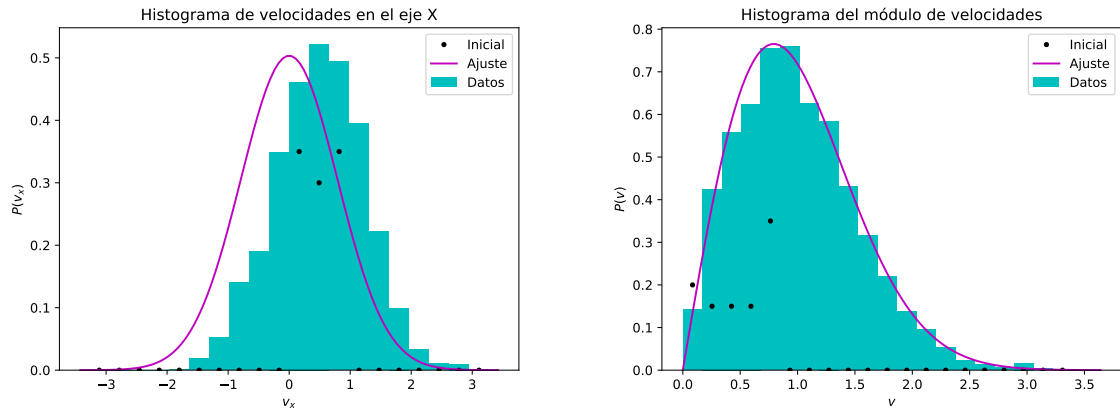


Figura 3: Comparativa entre los histogramas de velocidades obtenidos en la simulación y las distribuciones teóricas al suponer que todas las partículas comienzan moviéndose hacia la derecha con velocidad  $v_x \leq 1$ . Izquierda: componente X de la velocidad. Derecha: módulo de la velocidad.

Como cabía esperar, el histograma correspondiente al módulo de las velocidades se ajusta razonablemente bien a la distribución teórica mientras que el asociado a la componente X de la velocidad se encuentra desplazado hacia la derecha (debido a que las partículas se movían inicialmente en esa dirección). Al igual que en los casos anteriores, el histograma correspondiente a la componente Y de la velocidad, así como la animación de las partículas y el resto de magnitudes calculadas en el primer caso (velocidad inicial de módulo unidad distribuida uniformemente en todas direcciones) puede consultarse en esta [carpeta](#) del repositorio.

Por último, se decidió estudiar la ecuación de estado del sistema. Para ello, se observó la dependencia de la presión con la temperatura. La presión se define como la fuerza por unidad de área ejercida por las partículas y dicha fuerza puede calcularse como la derivada temporal del intercambio de momento entre las partículas y las paredes del recipiente cada vez que chocan con ellas. Si se supone que las paredes del recipiente son rígidas, al chocar con una pared vertical la componente X de la velocidad de la partícula pasará de  $v_x$  a  $-v_x$ , mientras que la componente Y no se verá alterada, por lo que la variación del momento será  $\Delta p = 2mv_x$  (análogo para  $v_y$  si la partícula choca con una pared horizontal). Por tanto, teniendo en cuenta que, al tratarse de un gas bidimensional, el área de la caja será el perímetro del cuadrado, la presión del sistema podrá calcularse como

$$P = \frac{1}{S} \frac{dp}{dt} \approx \frac{1}{4L} \left\langle \frac{\Delta p}{\Delta t} \right\rangle = \frac{1}{4L\Delta t} \langle \Delta p \rangle$$

donde  $\Delta t = 0,002$  (en esta ocasión sí se tomó el valor indicado por el guion) denota el paso con el que se aplica el algoritmo y  $\langle \cdot \rangle$  representa el promedio sobre todas las variaciones de momento producidas en el intervalo de tiempo estudiado. Por otro lado, dado que anteriormente se comprobó que al aumentar la velocidad de las partículas se incrementa la temperatura del sistema, se decidió calentar el sistema cada 20 unidades temporales una vez alcanzado el equilibrio (esto es, a partir de  $t = 20$ ) multiplicando en dichos instantes la velocidad de todas las partículas por un factor  $K = 1,3$ . En esta ocasión, se redujeron el número de partículas en el sistema a 16 y, al igual que antes, se partió de una configuración inicial en el que los átomos de argón se encontraban aleatoriamente distribuidos en la caja y con velocidad 1 en cualquier dirección. Todos los resultados obtenidos se encuentran en esta carpeta del repositorio. En la Figura 4 puede observarse cómo varía la energía del sistema frente al tiempo y la dependencia de la presión con la temperatura. Para verificar que existe una relación lineal entre estas dos últimas magnitudes, se decidió calcular la recta de regresión asociada a la nube de puntos obtenida, esto es, se llevó a cabo un ajuste de la forma  $P = aT + b$ , siendo  $a$  y  $b$  constantes reales a determinar. El valor obtenido para los parámetros del ajuste, así como el coeficiente de correlación lineal,  $r$ , asociado a este, se han incluido en la Tabla 1.

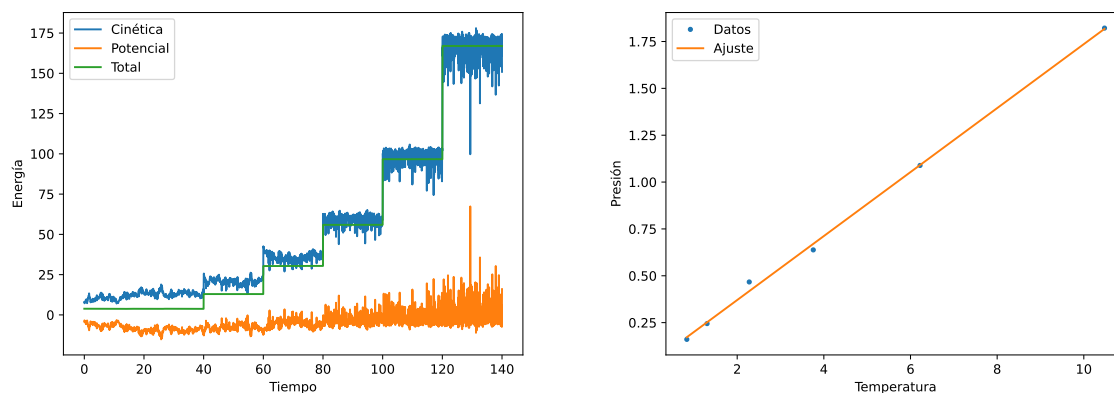


Figura 4: Izquierda: energía cinética, potencial y total del sistema en función del tiempo. Derecha: nube de puntos con los datos obtenidos en la simulación en los 6 intervalos considerados, además del ajuste lineal mínimo cuadrático de los mismos.



$a$	$b$	$r$
$0,171 \pm 0,004$	$0,029 \pm 0,020$	$0,999$

Tabla 1: Valor (en unidades reducidas) de las magnitudes relativas al ajuste lineal llevado a cabo para  $P$  frente a  $T$ .

El valor tan cercano a la unidad de  $r$  respalda la hipótesis de la existencia de una dependencia lineal entre  $P$  y  $T$ . De hecho, dado que el valor de la ordenada en el origen es bajo y 0 se encuentra relativamente próximo al intervalo de confianza alcanzado para este parámetro, puede razonarse que entre ambas magnitudes existe una relación de proporcionalidad directa. Nótese que este hecho coincide con lo que cabría esperar según la ecuación (5), puesto que, como ya se ha comentado anteriormente, los gases reales diluidos pueden modelarse como gases ideales. De dicha ecuación se deduce también que el valor esperado teóricamente para la pendiente del ajuste sería  $a_{teo} = \frac{N}{L^2} = 0,16$ , puesto que, al tratarse de un sistema en dos dimensiones, el volumen del recipiente se corresponde con el área del cuadrado. Por tanto, existe un error relativo del 6,88 % entre el valor obtenido mediante el ajuste con los datos proporcionados por la simulación y el valor teórico indicado por la ecuación de los gases ideales.

## 2.2. Transición de fase sólido-líquido

### 2.2.1. Estado sólido

Para llevar a cabo esta parte del estudio, se redujo el tamaño del lado de la caja a  $L = 4$  y se mantuvo el número de partículas,  $N = 16$ . En este caso, se distribuyeron inicialmente las partículas de forma uniforme por la red y en reposo, de forma que todas distaban 1 de sus vecinas al comienzo de la simulación. Al observar la [animación](#) obtenida al aplicar el algoritmo de Verlet, se comprueba que, al transcurrir una cantidad suficiente de tiempo ( $t \geq 5$  aproximadamente), las partículas abandonan la disposición cuadrada original para adoptar una geometría triangular, característica del sólido, puesto que es la estructura que minimiza la energía de las partículas sometidas a un potencial de Lennard-Jones [3].

A partir de este hecho, se decidió estudiar si existían algunas otras configuraciones iniciales para las que el sistema convergiese en el equilibrio a dicha geometría triangular. Se distribuyeron de nuevo las partículas uniformemente por la red pero en este caso se les dio una velocidad inicial unidad en dirección aleatoria. En la [animación](#) se observa cómo las partículas vuelven a adoptar la configuración triangular comentada anteriormente pero, en lugar de permanecer fluctuando levemente en torno a su posición de equilibrio, todo el sistema se desplaza como un conjunto. En esta simulación en concreto, el sistema tiende a trasladarse hacia arriba en el eje vertical. Al comprobar los histogramas de velocidad de las partículas, se advierte que el correspondiente al eje Y se encuentra levemente desplazado a la derecha a causa de que había una mayor cantidad de partículas con esa componente de velocidad positiva que negativa inicialmente, como puede observarse en la Figura 5.

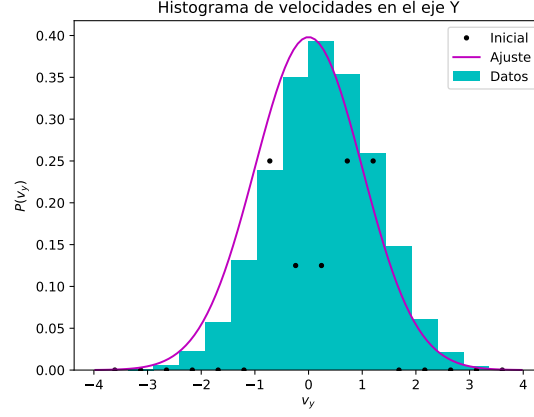


Figura 5: Histograma de componente Y de la velocidad de las partículas.

Posteriormente, se trató de estudiar cómo se comportaba el sistema cuando la geometría inicial era distinta a la cuadrada. En concreto, se distribuyeron inicialmente las partículas con forma de panal, es decir, con estructura hexagonal. Cabe notar que, teniendo en cuenta las condiciones de contorno periódicas, cada hexágono estará formado por 4 partículas, tendrá una anchura  $\sqrt{3}l$  y una altura  $3l$ , donde  $l$  denota el lado del hexágono. En la Figura 6 se ha incluido un esquema de la situación. Por consiguiente, si se incluyen  $m$  filas y  $n$  columnas de hexágonos en la caja, el sistema estará formado por  $4nm$  partículas, su altura será  $3lm$  y su anchura  $\sqrt{3}ln$ . En consecuencia, no es posible incluir esta distribución en una caja cuadrada, puesto que la ecuación  $3m = \sqrt{3}n$  no tiene solución sobre los enteros. Sin embargo, dado que  $\sqrt{3} \approx 1,73 \approx \frac{7}{4}$ , se decidió tomar  $m = 4$ ,  $n = 7$  y como lado de cada hexágono  $l = \frac{L}{12,0622}$  (media entre 12 y  $7\sqrt{3}$ ). De esta forma, se pasó a simular el sistema con 112 partículas, obteniendo esta [animación](#). Se tomó  $L = 12,5$  porque se comprobó que era la longitud para la que la temperatura media del sistema era más próxima a la que se obtuvo en el primer caso (en torno a 0,7) y se aumentó el paso temporal a  $\Delta t = 0,001$  para reducir el tiempo de cómputo. En la animación se observa que, a pesar de que no se llega a alcanzar un equilibrio como al partir de la disposición cuadrada (probablemente debido a que no todos los hexágonos iniciales son exactamente regulares), sí que en cada instante se forman diferentes cúmulos locales de partículas que adoptan una simetría triangular, como aparece en la Figura 6. Sin embargo, dichos cúmulos no son estables y al cabo de poco tiempo acaban desapareciendo, pasando a formarse en otros lugares de la red.

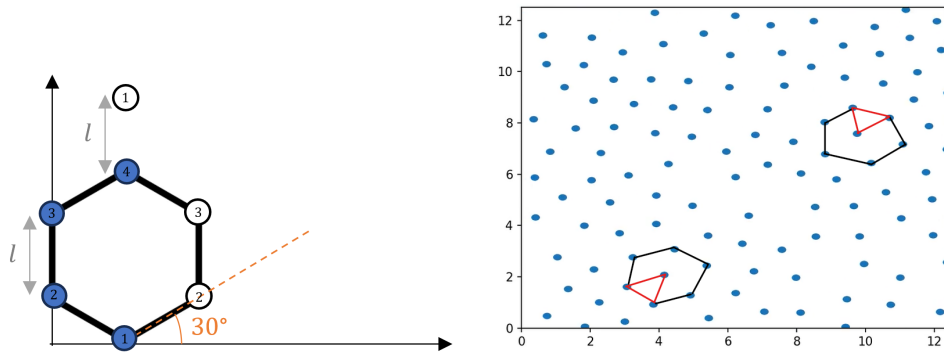


Figura 6: Izquierda: esquema de celda hexagonal con condiciones de contorno periódicas. En azul se representan las partículas reales del sistema y en blanco las posiciones que también estarían ocupadas al aplicar las condiciones de contorno. Se han numerado las partículas y huecos para facilitar su identificación. Derecha: frame de la animación obtenida a partir de la simulación donde se muestra que, localmente, las partículas adoptan estructuras triangulares.

### 2.2.2. Estado líquido

Es lógico pensar que si el sistema de partículas considerado presenta un estado sólido, al elevar la temperatura lo suficiente se debería alcanzar la fusión y que el sistema pase a ser líquido. Además, en la segunda simulación llevada a cabo en el sistema anterior (disposición cuadrada con velocidad inicial no nula), se observó que, además de la traslación global del sistema, las fluctuaciones de las partículas en torno a su posición de equilibrio eran más amplias que en el caso en el que se parte del reposo. Como ya se ha comentado anteriormente, la temperatura del sistema está relacionada con la energía de las partículas que lo componen por el Teorema de Equipartición. Por tanto, a fin de observar la transición de sólido a líquido del sistema, se decidió volver a partir de la configuración inicial cuadrada y en reposo (con  $N = 16$  partículas en una caja cuadrada de lado  $L = 4$ ) pero calentar el sistema en determinados instantes de tiempo. Para ello, se simuló de nuevo el sistema hasta  $t = 50$  pero en los instantes  $t = 20, 30, 35$  y  $45$  se multiplicó ambas componentes de velocidad de todas las partículas por un factor  $K = 1,5$ . En la [animación](#) obtenida se observa como, al igual que en las simulaciones anteriores, tras un corto periodo de tiempo el sistema adopta la geometría triangular ya comentada previamente. Sin embargo, conforme avanza el tiempo y el sistema se calienta, se observa cómo la amplitud de las oscilaciones de las partículas en torno a la posición de equilibrio son cada vez mayores hasta que llega un instante en el que las partículas comienzan a desplazarse por toda la red, momento en el que sistema habría pasado a la fase líquida. Ya que es complicado distinguir unos átomos de otros en la simulación, se decidió representar el desplazamiento cuadrático de una de las partículas con respecto a su posición inicial. Para ello, se promedió el desplazamiento cuadrático que había experimentado en todos los pasos temporales comprendidos cada 0,02 unidades de tiempo (que es cuando las posiciones se guardan en el fichero para representarlas luego). Así, se obtuvo la gráfica que aparece en la Figura 7. En efecto, en ella se observa cómo dichas variaciones de la posición pasan de ser ínfimas a crecer muy bruscamente y comenzar a oscilar a partir de, aproximadamente,  $t = 35$ . El resto de magnitudes estudiadas, como la energía o la temperatura media del sistema en cada subintervalo, además de los histogramas de velocidad correspondientes a cada uno pueden consultarse, al igual que para las simulaciones previas, en esta [carpeta](#) del repositorio.

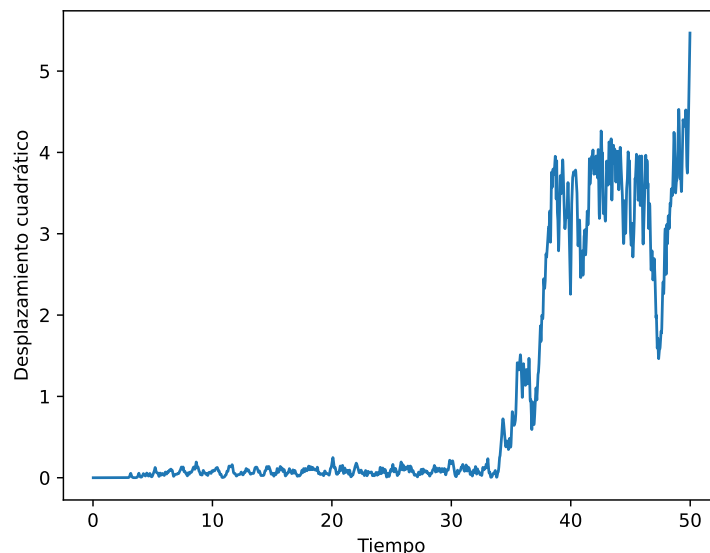


Figura 7: Desplazamiento cuadrático de una de las partículas de red con respecto a su posición inicial frente al tiempo.

A fin de determinar con mayor precisión la temperatura a la que se produce la transición de fase, se decidió calentar el sistema lentamente. Para ello, se multiplicó por un factor  $K = 1,1$  la

velocidad de las partículas cada 60 unidades temporales y se registró la separación al cuadrado de dos partículas inicialmente vecinas en la red. La gráfica obtenida se ha incluido en la Figura 8 y en ella se observa cómo aparece un incremento drástico en la separación cuadrática de los átomos considerados a partir de  $t = 227$  aproximadamente. La gráfica anterior se ha acompañado también con las temperaturas medias entre cada dos instantes en los que se aumentaba la velocidad de las partículas del sistema para facilitar la identificación de una relación entre dicho suceso y la variación en la separación de las partículas. Aunque en  $t = 240$  se observa como ambas partículas se separan aun más, en el instante en el que se registra un mayor crecimiento de esta magnitud ( $t = 227$ ) no tiene lugar ningún calentamiento del sistema. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que, aunque se calcule la temperatura promedio, en realidad esta fluctúa (ligeramente) en cada instante incluso si no se calienta el sistema, del mismo modo que lo hace la energía cinética de sus partículas. Por tanto, no es necesario que la transición de fase tenga lugar exactamente en uno de los instantes en los que se aumenta la energía de los átomos de argón. En cualquier caso, puede concluirse que la temperatura de cambio de fase del sistema se encuentra entre las temperaturas medias correspondientes a los subintervalos de tiempo  $[180, 240]$  y  $[240, 300]$ , que son  $T_1 = 1,04$  y  $T_2 = 1,16$ . Al igual que en los casos anteriores, las temperaturas medias asociadas a los instantes previos y la energía del sistema en cada uno de ellos, pueden consultarse en esta [carpeta](#) del repositorio.

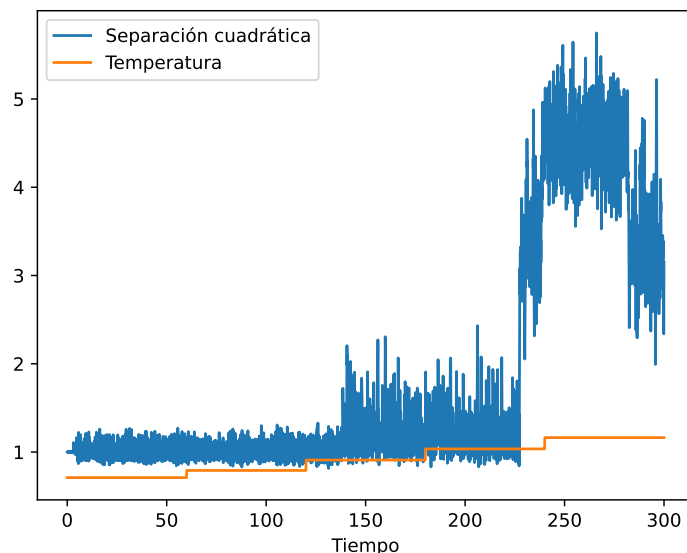


Figura 8: Separación cuadrática de dos partículas inicialmente vecinas (en azul) y temperatura media del sistema cada 60 unidades temporales (en naranja) frente al tiempo.

### 2.2.3. Función de correlación de pares

La función de correlación de pares o función de distribución radial,  $g(r)$ , es una magnitud útil para estudiar la estructura de los sistemas y se define como la densidad de partículas en función de la distancia,  $r$ , a una partícula de referencia. Se estudiará entonces la forma que adopta  $g$  en cada uno de los tres estados estudiados con los datos obtenidos de las simulaciones y se comparará con lo que cabría esperar desde un punto de vista teórico. Pueden consultarse todos los ficheros obtenidos de las simulaciones relativas a esta sección en esta [carpeta](#) del repositorio.

En el caso del sólido, las partículas adoptan una estructura triangular para minimizar la energía del sistema y describen oscilaciones de pequeña amplitud respecto a una posición de equilibrio fija. Por tanto, cabe esperar que las distancias medias de la partícula de referencia a las demás coincidan con la distancia entre las respectivas posiciones fijas. En la Figura 9, se muestra la disposición esperada de dichas partículas. Para deducirla, en primer lugar se fijó una partícula de referencia (en azul, recuérdense las condiciones de contorno periódicas) y se supuso que las

partículas vecinas se distribuían formando un hexágono en torno a ella (en fucsia), puesto que es el único polígono regular formado completamente por triángulos equiláteros. Además, teniendo en cuenta la separación inicial entre partículas y la forma del potencial de Lennard-Jones, se hipotetizó que dichos triángulos eran de lado unidad. Por otro lado, para minimizar la energía del sistema, es lógico pensar que las partículas van a distribuirse lo más espaciadas posibles por toda la red, por lo que habrá un átomo en el punto más distante de la partícula de referencia, es decir, en el centro del cuadrado (en rojo). Además, por la simetría del sistema del sistema y de las condiciones de contorno, la función de correlación no debería depender de la partícula seleccionada (aunque esto no es del todo cierto con las hipótesis que se realizarán próximamente, pues no todas las partículas formarán triángulos equiláteros con sus vecinas), por lo que se supuso que dicha partícula estaba rodeada por la misma estructura hexagonal que la de referencia (en verde). De este modo, ya se han colocado 14 partículas en la retícula y, las dos restantes (en amarillo), se ubicaron en las posiciones de la red que se vieron más vacías, intentando deducir cuál sería su posición de equilibrio a partir de la distribución de sus vecinas. El número de partículas que estarían a cada distancia del átomo de referencia bajo estas suposiciones se ha incluido en la Tabla 2.

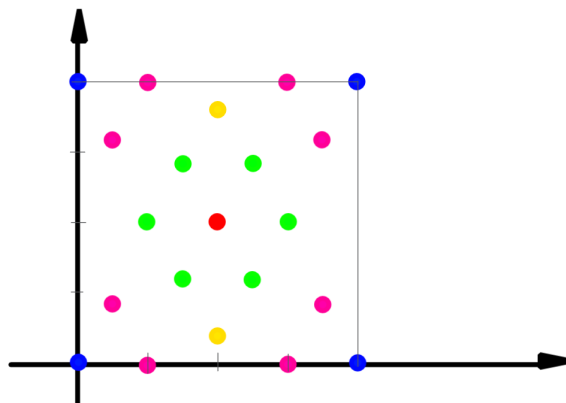


Figura 9: Posiciones esperadas para las partículas en equilibrio, teniendo en cuenta las condiciones de contorno periódicas.

Distancia	1	1,88	2,08	2,24	2,83
Nº de partículas	6	4	2	2	1

Tabla 2: Cantidad de partículas que se encontrarían a cada distancia de la partícula de referencia si las posiciones de equilibrio del sólido fuesen las de la Figura 9.

Para comparar este marco teórico con los resultados de las simulaciones, se aplicó de nuevo el algoritmo de Verlet con los mismos parámetros que se emplearon en el primer caso estudiado en la sección Estado sólido, pero ahora además se llevó un recuento de las posiciones relativas del resto de partículas con respecto a otra de referencia, promediadas cada 0,01 unidades temporales desde  $t_1 = 20$  hasta  $t_2 = 50$ . Para la creación del histograma, se dividió el eje de abscisas, correspondiente a dicha distancia relativa, en 40 subintervalos o bins de  $[1, 3]$  (recuérdese que la máxima separación, debido a las condiciones de contorno, es  $2\sqrt{2}$ ). Los resultados obtenidos a partir de la simulación junto con la distribución que se esperaba hallar a partir del modelo teórico aparecen en la Figura 10. Cabe señalar que, para evitar inconvenientes con la escala, las densidades teóricas se han multiplicado por una constante para que coincidan con las frecuencias simuladas en el primer bin, de modo que el resto puedan compararse de forma más sencilla. Se observa que, aunque los resultados obtenidos no se adaptan de forma exacta a la distribución teórica, sí que coinciden en muchos aspectos. Por ejemplo, el modelo explica que no se encuentren prácticamente partículas a distancias comprendidas entre 1,25 y 1,7. Además, cabe recordar que la distribución teórica de las partículas no se ha obtenido a partir de ningún resultado conocido

de la física, sino que ha sido tan solo un razonamiento de lo que cabría esperar encontrarse atendiendo a la simetría del sistema, por lo que es lógico que haya determinados resultados que no concuerden con lo deducido de estas suposiciones. A esto, hay que añadirle el ruido introducido por las vibraciones de los átomos respecto a sus posiciones de equilibrio. También hay que recordar que, debido a las condiciones de contorno periódicas, todas las fluctuaciones de la partícula más lejana hacen que esta reduzca su distancia con la partícula de referencia, lo cual es coherente con que el pico de distribución asociado a ella este desplazado ligeramente a la izquierda. Por último, aunque el modelo no explica con exactitud la distribución de partículas en zonas próximas a 2, sí que predice que hay una densidad considerable de partículas a dicha distancia y que debe haber un valle entre las partículas a una distancia próxima pero menor que 2 y las que están a una distancia mayor.

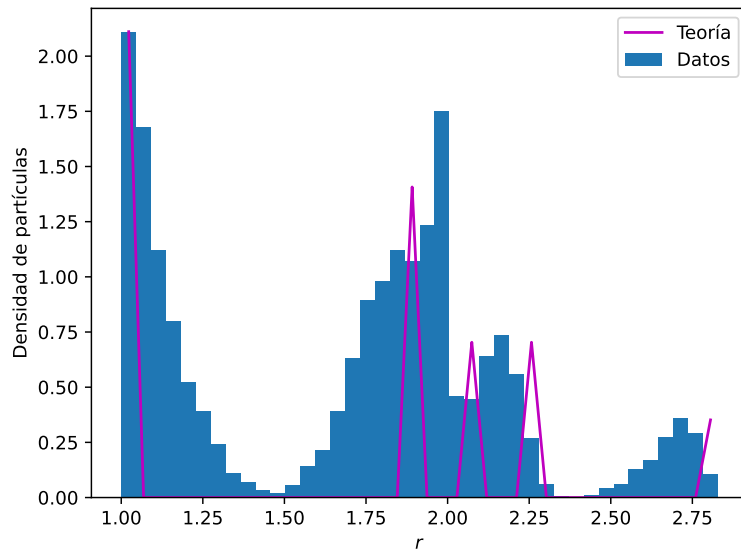


Figura 10: Histograma con las distancias relativas a la partícula de referencia obtenidas en la simulación (en azul) y la distribución teórica (en magenta).

Para estudiar la función de correlación del sistema en su fase líquida, se partió de la misma configuración inicial, 16 partículas distribuidas uniformemente en una red cuadrada de lado 4. Sin embargo, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los apartados previos, para alcanzar la fase líquida es necesario aumentar la temperatura del sistema. Para ello, se dotó a las partículas de una velocidad inicial de módulo no nulo y dirección aleatoria. Para observar cómo cambia  $g$  con la temperatura, se simuló el sistema con dos condiciones iniciales de velocidad distinta. En el primer caso, se le dio a las partículas una velocidad inicial de módulo unidad, que se corresponde con una temperatura media de 1 aproximadamente (próxima pero por debajo de la temperatura de cambio de fase); mientras que en el segundo el módulo de la velocidad inicial fue 4, lo que supone una temperatura media de 5,4. Los histogramas correspondientes a ambas situaciones se han incluido en la Figura 11. Cuando aún no se ha superado la temperatura de transición de fase, se observa cómo la densidad de los picos ha disminuido con respecto a los de la Figura 10 y aparecen partículas, aunque pocas, en zonas que antes eran casi prohibidas, todo ello debido a la mayor amplitud de las vibraciones de las partículas en la red. En cualquier caso, los máximos de densidad siguen siendo visibles y  $g$  mantiene la forma característica del estado sólido. Sin embargo, a temperaturas más altas, la densidad del que era el pico principal en la Figura 10 se reduce a prácticamente el 50 % de su valor original y la anchura de todos los máximos aumenta considerablemente. Esto se debe a que, al pasar al estado líquido, los átomos abandonan sus posiciones fijas de equilibrio en la red y comienzan a desplazarse libremente por ella, aunque sigue siendo importante la interacción entre partículas y por ello continúan apareciendo máximos

de probabilidad en las mismas posiciones que en el estado sólido.

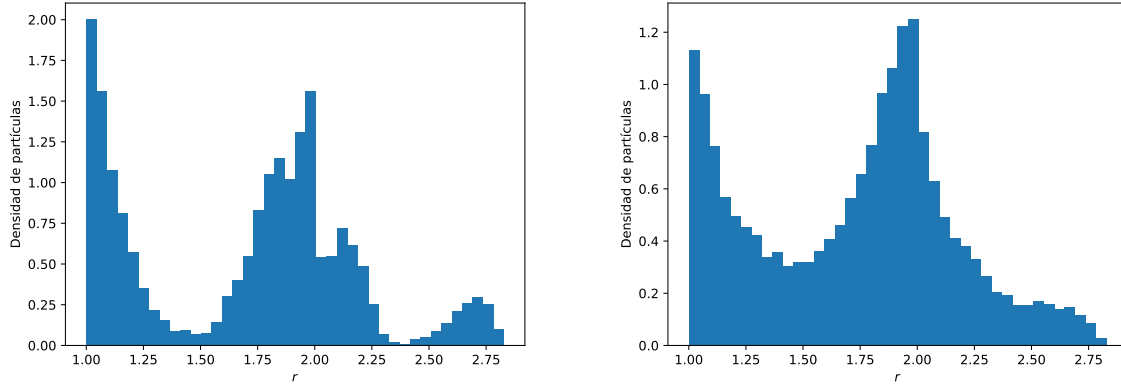


Figura 11: Histograma de distribución de distancias respecto a la partícula de referencia para distintas temperaturas. Izquierda: temperatura media 1. Derecha: temperatura media 5,4.

Por último, para estudiar el estado gaseoso se mantuvo el número de partículas en 16 pero se aumentó el tamaño del lado de la caja a 10, al igual que en la simulación realizada para estudiar la ecuación de estado del gas, para tener así un gas diluido. Como ya se dedujo en esa sección, en ese caso el sistema puede modelarse por un gas ideal, por lo que, tras alcanzar el equilibrio, este debería comportarse como si estuviese formado por partículas que se mueven de forma aleatoria y que no interactúan entre ellas. Dado que la aproximación de gas ideal es mejor cuanto mayor sea la temperatura del sistema y menor su presión, se distribuyeron las partículas inicialmente de forma aleatoria por la red y se les confirió una velocidad inicial de módulo 2 y dirección aleatoria. Esta aproximación implica que la distribución de las partículas en la red podrá suponerse uniforme, por lo que la densidad de partículas a una distancia  $r$  de la partícula de referencia dependerá exclusivamente de “cuántos puntos” existan en la red a dicha distancia. En la Figura 12 se ha esquematizado la situación, teniendo en cuenta las condiciones de contorno periódicas del sistema. Como ahí se observa, para  $r > L/2$ , los puntos que distan  $r$  de la partícula de referencia pasan de ser 4 cuartos de circunferencia a trozos más pequeños de arco, puesto que estos se intersecan. Además, como ya se ha comentado anteriormente, el punto de la red más alejado de la partícula de referencia será el centro, que se encuentra a una distancia  $L/\sqrt{2}$ . Según el razonamiento anterior, la densidad de partículas deberá ser entonces proporcional a la función que describe la longitud de dichos arcos para cada distancia,  $r$ , que vendrá dada por

$$f(r) = \begin{cases} 2\pi r & , \text{ si } r \leq \frac{L}{2} \\ 2\pi r - 8r \arccos\left(\frac{L}{2r}\right) & , \text{ si } \frac{L}{2} < r \leq \frac{L}{\sqrt{2}} \end{cases}$$

donde se ha hecho uso de que, según el esquema,  $\cos\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta(r)}{2}\right) = \frac{L/2}{r}$ , siendo  $\theta(r)$  la anchura angular de cada uno de los 4 arcos de radio  $r > L/2$ . Por tanto, para obtener la expresión teórica de  $g(r)$  basta con normalizar  $f(r)$  de forma que integre 1 en su dominio. Dado que  $\int_0^{L/\sqrt{2}} f(r) dr = L^2$ , se tiene que  $g(r) = \frac{1}{L^2} f(r)$ ,  $\forall r \in [0, L/\sqrt{2}]$ .

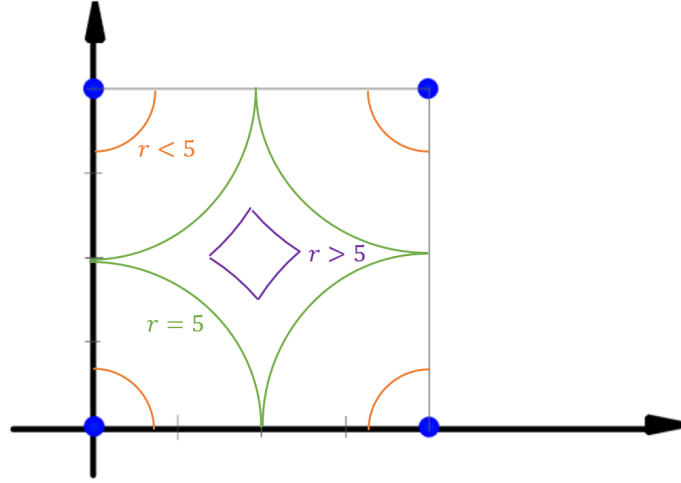


Figura 12: Arcos que contienen los puntos que se encuentran a una distancia  $r$  de la partícula de referencia, según si  $r \leq L/2$  o  $r > L/2$ . En el caso considerado,  $L = 10$ .

Para la obtención del histograma de distancias a partir de la simulación, en esta ocasión se aumentó el número de bins en los que se divide el eje de abscisas a 120, de forma que la anchura de cada uno fuese aproximadamente la misma que en los casos anteriores. Los resultados obtenidos junto con la distribución teórica se muestran en la Figura 13. En ella se observa cómo, salvo pequeñas fluctuaciones locales, el histograma se ajusta de forma adecuada a la distribución teórica.

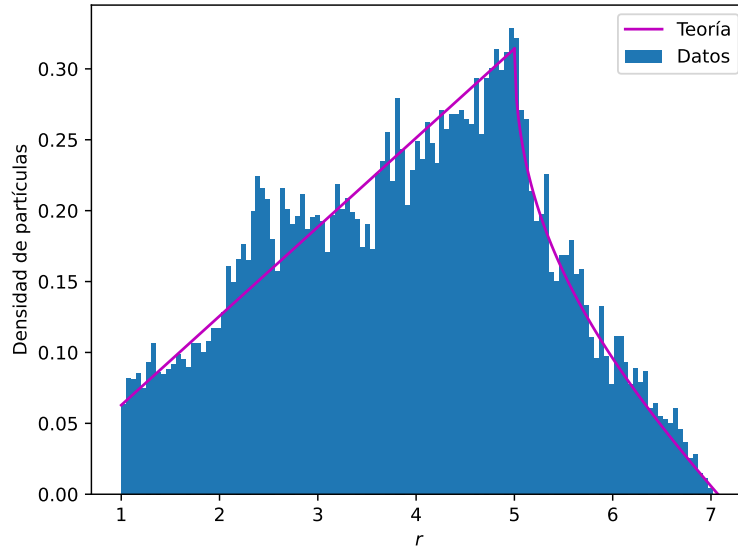


Figura 13: Histograma con las distancias relativas a la partícula de referencia obtenidas en la simulación (en azul) y la distribución teórica (en magenta).

### 3. Conclusiones

A la vista de los resultados expuestos a lo largo de la sección anterior puede concluirse que, en líneas generales, estos se corresponden en gran medida con lo que cabía esperar de forma teórica, por lo que puede concluirse que el algoritmo de Verlet en velocidad es adecuado para el estudio de la dinámica molecular de sistemas con pocas partículas y que presenten transición de fase. Además, se ha comprobado que, en efecto, dicho algoritmo conserva la energía del sistema para los tiempos estudiados. Este es un buen indicador de que el paso considerado para cada



simulación es suficiente y la dinámica simulada para el sistema será próxima a la que se tendría en la realidad, pero que no puede expresarse de forma analítica porque el número de cuerpos considerado impide resolver de forma exacta el sistema de ecuaciones diferenciales que lo describe.

En cuanto a la Termodinámica y la Mecánica Estadística del sistema, se ha comprobado que se cumple el Teorema de Equipartición para el gas bidimensional estudiado, puesto que la temperatura deducida al aplicarlo, conocida la energía cinética del sistema en cada instante, hace que los histogramas de velocidades obtenidos en las simulaciones se adecúen correctamente a las distribuciones teóricas (que dependen de  $T$ ). De hecho, las discrepancias detectadas entre dichos histogramas y los resultados teóricos pueden justificarse atendiendo a la distribución inicial de velocidades de las partículas ya que, a pesar de elegirse la dirección de estas de forma aleatoria, en determinadas simulaciones aparecía una mayoría de partículas desplazándose inicialmente en una dirección determinada. Esto se debe a que se requeriría tomar un valor más elevado de  $N$  si se desea que las direcciones de velocidad inicial de las partículas se distribuyan realmente como una uniforme en  $[0, 2\pi]$ . La suposición de que dichas discrepancias se deben a este hecho se ve apoyada por los resultados extraídos de la simulación en la que se consideraba que todas las partículas del sistema comenzaban con componente de velocidad nula en  $Y$  pero moviéndose hacia la derecha.

El método seguido también permite concluir que este gas real se comporta como ideal si está lo suficientemente diluido, puesto que se ha comprobado que bajo tales condiciones existe una dependencia de proporcionalidad directa entre la presión del sistema y su temperatura. La diferencia obtenida entre el valor hallado para la pendiente de la recta y el que se esperaría encontrar atendiendo a la ecuación de los gases ideales (error relativo de casi el 7%), puede explicarse atendiendo a la forma en la que se ha calculado la presión. En primer lugar, dado que solo se conoce la velocidad de las partículas en un conjunto discreto de instantes, se supuso que las partículas atravesaban la pared con la misma velocidad que tenían en el instante justo anterior, lo que puede inducir errores en el cálculo. Sin embargo, dado que habrá átomos que crucen las paredes acelerando y otros decelerando, al considerar un tiempo lo suficientemente largo los errores debidos a este hecho deberían cancelarse aproximadamente en media. Otro parámetro que puede influir en este error es el tamaño del paso, puesto que la presión se calcula aproximando una derivada por un cociente de incrementos cuyo denominador es  $\Delta t$ , por lo que cabría esperar mejores resultados si se redujese su valor.

Por otro lado, el algoritmo ha permitido comprobar que, bajo ciertas condiciones de tamaño y temperatura, el sistema tiende a alcanzar la estructura triangular característica del sólido al partir de una configuración inicial ordenada (cuadrada) y en reposo. También se ha podido explicar el movimiento de los átomos si estos parten con una velocidad inicial no demasiado alta, aunque las condiciones de contorno periódicas del sistema han impedido poder estudiar con detalle qué sucedería si las partículas se dispusieran inicialmente formando hexágonos regulares. Sin embargo, sí que se ha observado el comportamiento del sistema en la transición de su fase sólida a líquida. Las animaciones llevadas a cabo han permitido comprobar de forma cualitativa cómo, conforme se aumentaba la temperatura del sistema, las oscilaciones de las partículas del sólido con respecto a sus posiciones de equilibrio se hacían más amplias hasta acabar abandonándolas por completo, momento en el que el sistema ya había pasado a la fase líquida. Además, con ayuda de las funciones de desplazamiento y separación cuadráticos, se estimó que la temperatura de cambio de fase se encuentra en el intervalo  $[1,04, 1,16]$  para  $L = 4$  y  $N = 16$ .

Por último, se procedió a abordar el problema de caracterizar la forma de la función de distribución radial para cada estado estudiado del sistema. Para el caso del sólido, el histograma obtenido presentaba picos evidentes y había determinadas distancias para las que la densidad de partículas encontrada era prácticamente nula, tal y como cabe esperar para átomos que describen pequeñas oscilaciones respecto a posiciones de equilibrio fijas. Debido a la falta de formación acerca de Física del Estado Sólido, no se encontró ningún modelo que explicase de forma exacta cuáles eran las posiciones de dichos máximos para una red con condiciones de contorno periódicas. Por ello, se tomó como modelo teórico uno muy aproximado que se basaba fundamentalmente

en las condiciones de simetría del sistema. A pesar de que dicho modelo no concuerda de forma exacta con los resultados de la simulación, sí que permite predecir las distancias a las que habrá una densidad nula de partículas (en torno a 1,45) y a las que se espera encontrar picos. Conforme se calienta el sistema, se observa cómo disminuye la altura de dichos picos y estos se ensanchan. Una vez alcanzado el estado líquido, la distribución alcanza máximos en las mismas distancias para las que se encontraban los picos principales de la distribución del sólido, sin embargo, estos tienen una altura mucho menor y ahora se encuentran partículas con una densidad de probabilidad considerable a cualquier distancia de la partícula de referencia. Esto se corresponde con el comportamiento esperado para el estado líquido: las partículas pueden ocupar cualquier punto de la red en lugar de permanecer en torno a posiciones de equilibrio fijas pero las interacciones entre las partículas siguen siendo importantes. Para el estado gaseoso, se comprueba que el histograma obtenido se ajusta considerablemente bien a la distribución radial que correspondería a un sistema de partículas que se desplazan de forma aleatoria y sin interactuar entre ellas, es decir, un gas ideal. Este hecho es congruente con la relación lineal entre presión y temperatura que se había demostrado previamente.

## Referencias

- [1] Mardling, R. A. (2008) *Resonance, chaos and stability: The three-body problem in astrophysics*. Springer, Dordrecht.
- [2] Atkinson, K. (1989). *An introduction to numerical analysis*. John Wiley and Sons.
- [3] Giordano, N. J.; Nakanishi, H. (2006) *Computational Physics*. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River.
- [4] Delgado-Téllez de Cepeda, L. (2012) *Estudios teóricos de interacciones débiles moleculares*. TESEO
- [5] Biel-Gayé, J. (1998) *Formalismo y Métodos de la Termodinámica. Volumen 1*. Reverté, Barcelona.