

Simulación en física de materiales

Daniel Vazquez Lago

24 de octubre de 2024

Índice

1. Objetivos	2
2. Organización	2
3. Simulación	3
3.1. Introducción teórica	3
3.2. Implementación en Fortran	4
3.3. Resultados	5
4. Conclusiones	6

1. Objetivos

El objetivo de esta segunda entrega de la asignatura es llegar a la posición de equilibrio de un sistema de 500 partículas, con una densidad $\rho = 0.5$ y una energía $E = 575$ (variables reducidas) a partir de una posición inicial fcc. Sin embargo para llegar al equilibrio primero debemos avanzar en el tiempo, es decir, hacer una simulación. En este proyecto veremos qué debemos implementar para poder calcular posiciones temporales sucesivas hasta la posición deseada. En el optativo 1 dos veremos si, realmente con los pasos logrados en este ejercicio se llega o no al equilibrio.

2. Organización

En esta sección mencionare como están organizados el proyecto. En primer lugar hay que decir que, por motivos de organización personal, he creado una carpeta llamada *Datos* donde se almacenan todos los `.dat` de todos los proyectos. Sin embargo para que se guarden correctamente he supuesto que se ejecuta desde el proyecto, esto es, desde el `.exe` que se genera al construir el proyecto. De hacerlo de otro modo esto llevaría a un error. En segundo lugar, se puede ver que tal y como recomendó el profesor, hay una carpeta donde guardo todos los archivos `.f95` (llamada *Programas fuente*) y otra donde esta el proyecto `.ftn95p`, para así poder reusarlos y que esté bien ordenado. Una breve descripción de los archivos:

- **Mod_01_Def_prec:** modulo usado para definir las precisiones doble precisión y entero, permitiéndolo usar datos con más cifras decimales.
- **Mod_02_Variables_comunes:** nos permite pasar las variables comunes entre las diferentes subrutinas y programas sin necesidad de definirlos en los propios programas.
- **Mod_03_Interface:** módulo que nos permite detectar errores a la hora de introducir datos en las subrutinas, así como detectarlos en las variables de salida de las mismas.
- **Sub_Potlj:** subrutina en la cual introducimos las posiciones y el número de partículas como variables de entrada y nos devuelve las aceleraciones/fuerzas, así como la energía potencial del sistema y sus derivadas respecto al volumen (primera y segunda).
- **Sub_Verlet:** subrutina la cual recibe una configuración inicial en el instante t y devuelve la nueva configuración inicial en $t + \Delta t$ (para esto esta subrutina llama a `Sub_Potlj`). Además también obtenemos con ella la energía potencial.

- **Pro_Equilibracion:** programa principal. Su principal función es leer la configuración inicial (partiendo de la fcc o bien de alguna más estable, siempre que verifique $E = -575$), y mediante un lazo iterar el número de veces que se desee la subrutina `Sub_Verlet`, avanzando un tiempo total $k\Delta t$, donde k es el número de pasos y Δt el intervalo temporal entre cada uno. Además escribirá en el mismo archivo que se leyó la configuración final, así como en nuevos archivos de datos las energías cinética, potencial y total; así como las velocidades (entre otros datos), en pos de ver si realmente se ha equilibrado.

3. Simulación

En esta sección vamos a ver como se hace la simulación, esto es, como calculamos la posición, velocidad... en la configuración $t+\Delta t$ a partir de los datos en t (o anteriores, esto es, $t-\Delta t$, $t-2\Delta t$). Primero haremos la introducción teórica, para luego ver la implementación práctica.

3.1. Introducción teórica

Para conocer la posición de las partículas en el instante de $t+\Delta t$, si Δt es suficientemente pequeña, podemos desarrollar la serie de Taylor de $\mathbf{r}(t+\Delta t)$

$$\mathbf{r}(t+\Delta t) = \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t)(\Delta t)^2 + \frac{1}{6}\dddot{\mathbf{r}}(t)(\Delta t)^3 + \dots \quad (1)$$

Conocidos los valores de $\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}, \ddot{\mathbf{r}}...$ podremos calcular la nueva posición. Sin embargo esto nos lleva a dos preguntas ¿A qué nos referimos con Δt suficientemente pequeña? ¿Qué valor le asignamos a las variables $\dot{\mathbf{r}}...$? La primera pregunta la responderemos más adelante, respondamos por ahora a la segunda. Para conocer los valores de los diferentes $\dot{\mathbf{r}}$ debemos usar las ecuaciones canónicas de nuestro hamiltoniano \mathcal{H} (aunque en PVE el resultado sea trivial, puede que no lo sea en otras colectividades), dado por la energía cinética y un potencial que solo depende de la posición:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \varphi(\mathbf{r}_i) \quad (2)$$

donde $\varphi(\mathbf{r}_i)$ viene dado por el *potencial Lennard-Jones*. Si definimos la velocidad como $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ y la aceleración como $\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{a}_i$, tenemos que:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m} = \mathbf{v}_i \quad (3)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} \Rightarrow m\ddot{\mathbf{r}}_i = -\frac{\partial \varphi(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \Rightarrow \mathbf{a}_i = -\frac{1}{m} \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (4)$$

Una vez tenemos esto es sencillo ver que:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i \quad \mathbf{a}_i = -\frac{\partial \varphi(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (5)$$

Y por tanto podemos comprobar que

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)(\Delta t)^2 \quad (6)$$

donde hemos despreciado los términos de orden $(\Delta t)^3$ y superiores. Conocido $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ calcular $\mathbf{a}(t + \Delta t)$ es trivial, ya que

$$\mathbf{a}(t + \Delta t) = -\frac{\partial \varphi(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i(t + \Delta t)} \quad (7)$$

y además es trivial también el nuevo valor de la energía potencial. Para calcularlo solo tendríamos que usar la subrutina implementada en el anterior ejercicio (`Sub_Potlj`) con las nuevas posiciones.

Para obtener el valor de la velocidad podríamos usar el resultado más intuitivo según lo dicho, que sería $\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t$. Sin embargo este no es estable (la estabilidad está relacionada con el error acumulado en las últimas cifras de los números con los que trabaja el ordenador, ya que nosotros hablamos de números reales y el ordenador de números decimales finitos). Un promedio estable sería:

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}(\mathbf{a}(t + \Delta t) + \mathbf{a}(t)) \quad (8)$$

$$(9)$$

Este es el denominado **algoritmo velocity Verlet**. Aunque existen mas algoritmos, nosotros usaremos este porque es el más sencillo de implementar y funciona bien, sobretodo a bajas energías, como la nuestra. Escribiendo las ecuaciones todas juntas vemos que

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)(\Delta t)^2 \\ \mathbf{v}(t + \Delta t) &= \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}(\mathbf{a}(t + \Delta t) + \mathbf{a}(t)) \\ \mathbf{a}(t + \Delta t) &= -\frac{\partial \varphi(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \end{aligned}$$

3.2. Implementación en Fortran

Una vez dicho todo esto la implementación en fortran del algoritmo es muy sencilla. Ya hemos hecho un breve resumen de que contiene el programa principal en la sección 2, ahora haremos un breve esquema de los pasos que se realizan en dicho programa:

1. Leemos los datos de una configuración inicial (posiciones, velocidades, aceleraciones, energías).
2. Hacemos un lazo con un número k de pasos. En cada paso avanzaremos un instante Δt . En este bucle llamaremos en cada interacción a la subrutina Verlet, que nos devolverá la nueva configuración en $t + \Delta t$. Esta a su vez llamará a la subrutina Potlj para calcular los valores de la energía potencial y las aceleraciones (fuerzas). Cada 100 interacciones guardará los datos de las energías y las 3 velocidades de cada una de las 500 partícula que se usarán para el opatativo 1.
3. Una vez acabado el lazo escribirá la nueva configuración en los archivos donde los leyó.

3.3. Resultados

Una vez corremos la simulación ($k_{\text{pasos}} = 5000$, $\Delta t = 10^{-4}$), obtenemos los resultados de la energía que vemos en la figura 1.



Figura 1: evolución de la energía total desde la configuración fcc y 5000 pasos.

Como podemos ver existe una caída de energía total hacia -575.5 sobre la cual, tras los 2000 pasos comienza a oscilar, es decir, se comienza a equilibrar en -575.5 . La razón por la que sucede esta caída tan repetida es que la configuración inicial es muy simétrica, y por tanto está muy lejos del equilibrio, por lo que su evolución, y los datos que podamos obtener de ella no corresponderá a una colectividad microcanónica de $E = -575$. Entonces lo que tenemos que hacer, para que la simulación tenga la energía deseada, será reescalar las velocidades reescalar las velocidades (adecuándose a la energía cinética que necesitamos para que $E = -575$), asegurándonos que el momento total se mantenga cero, al igual que hicimos en el ejercicio anterior (mismo algoritmo mismo proceso).

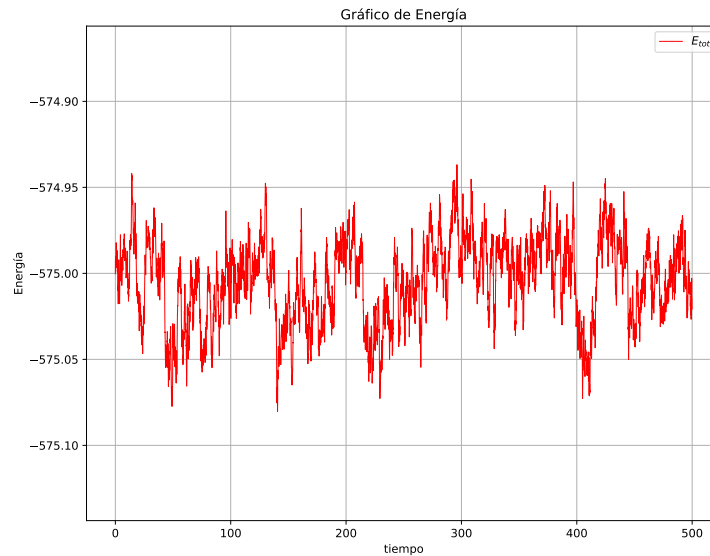


Figura 2: evolución de la energía total 500000 pasos.

Como podemos ver, a diferencia de la anterior inicialización, en esta no habrá un salto de

energía, ya que al haber dejado que ocurrieran 5000 pasos (aunque fuera en otra colectividad microcanónica), la configuración de las partículas ya no es simétrica, y por tanto estará mucho más cerca del equilibrio en la colectividad deseada, por lo que ahora podemos hacer un número mucho más elevado de pasos. Con 5×10^5 serán suficientes. Ahora lo que resta sería usar los datos de las energías cinéticas, potenciales, totales, así como las velocidades de cada una de las 500 partículas en las 3 direcciones (entre otros) para ver si realmente hemos llegado al equilibrio. Esto, sin embargo, lo dejaremos para el optativo 1.

4. Conclusiones

Una vez dicho todo esto ya tenemos todo el añadido

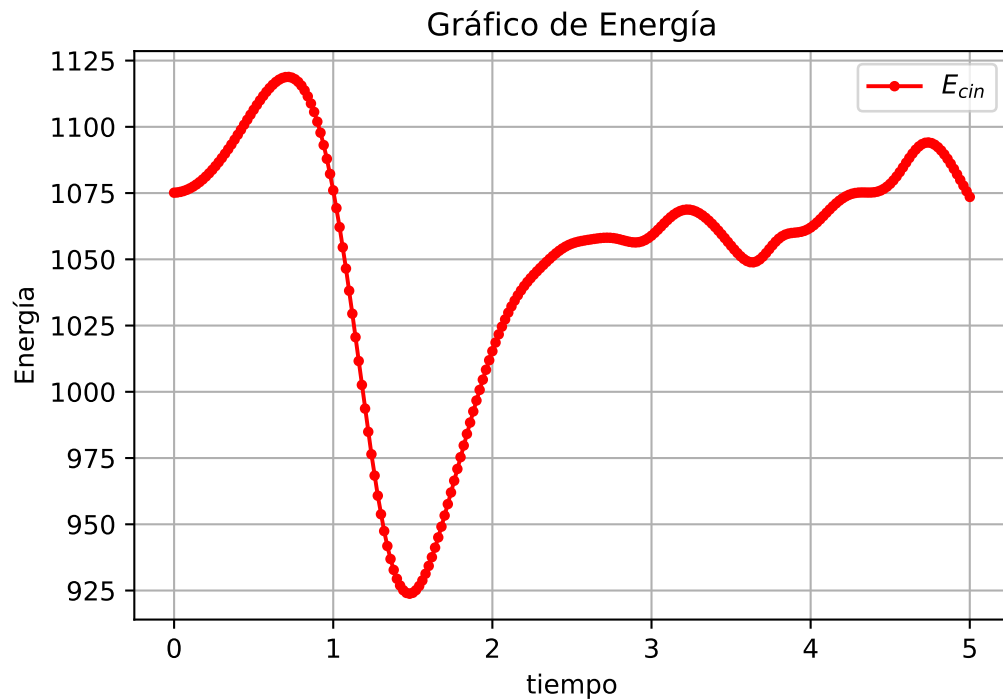


Figura 3: evolución de la energía cinética desde la configuración fcc y 5000 pasos.

Referencias

- [1] J. M. Haile. *Molecular Dynamics Simulation*.



Figura 4: evolución de la energía potencial desde la configuración fcc y 5000 pasos.

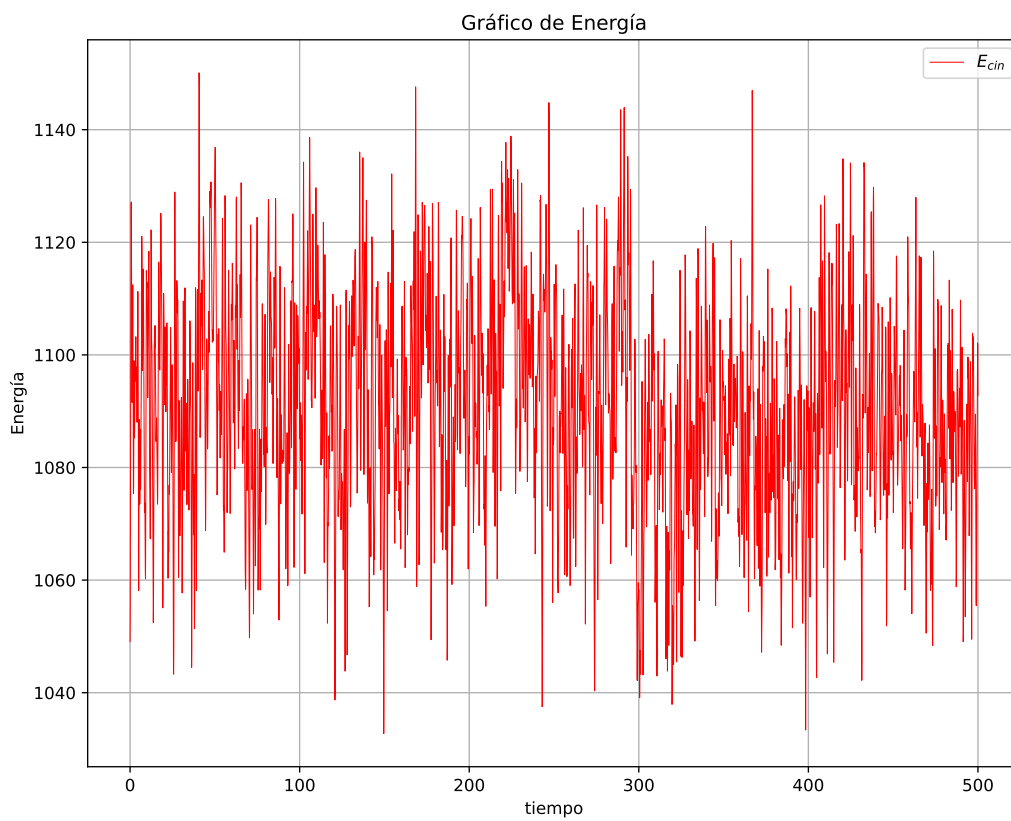


Figura 5: evolución de la energía cinética 500000 pasos.

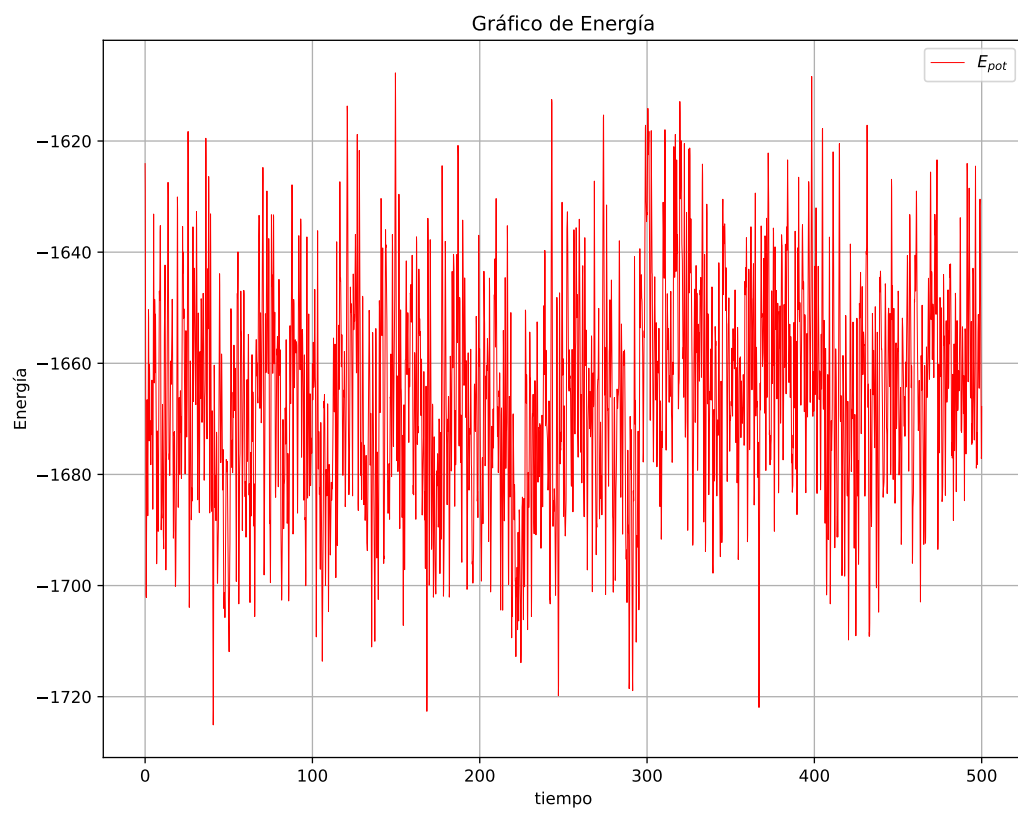


Figura 6: evolución de la energía potencial 500000 pasos.