

Memoria 1 Simulación en física de Materiales

Daniel Vazquez Lago

14 de octubre de 2024

Índice

1. Objetivos	2
2. Procedimiento	2
2.1. Posiciones de las partículas	3
2.2. Condiciones de contorno periódicas	4
2.3. Energía potencial	5
2.3.1. Corrección de la energía	7
2.3.2. Derivadas del potencial	7
2.3.3. Cálculo de la fuerza	8
2.4. Velocidades y energía cinética	9
3. Conclusión	10
4. Organización	10

1. Objetivos

El objetivo de esta primera entrega de la asignatura es generar un sistema de 500 partículas con una densidad de 0.5 y energía $E=575$ (variables reducidas), que en posteriores entregas se usará como base para crear una simulación donde las partículas se muevan e interaccionen entre ellas, esto es, se usará como base para hacer una simulación de dinámica molecular. Consecuentemente esta simulación tendrá que dar un valor a las siguientes variables:

- La posición de las 500 partículas.
- La velocidad/momento de las 500 partículas.
- La aceleración/fuerza de las 500 partículas.
- La energía cinética (T) y potencial (V) del sistema, verificando que $T + V = -575$.
- La derivada primera y segunda de la energía potencial respecto el volumen (que usaremos para calcular valores como la presión, el coeficiente de compresibilidad...).

Además de crear el sistema, también se nos pide que guardemos los datos más relevantes de esta configuración inicial en un archivo `.dat`.

2. Procedimiento

En el proyecto ajunto se puede ver que el orden para definir las variables es el siguiente:

1. Posiciones de las 500 partículas.
2. Energía potencial, sus derivadas respecto al volumen del sistema y las aceleraciones de las partículas.
3. Velocidades de las partículas y energía cinética

Mientras que el último paso será guardar todos los datos en un archivo. Uno podría pensar que este orden es gratuito, pero nada mas lejos de la realidad, este orden es el correcto para generar la configuración inicial, tal y como veremos a continuación.

En los siguientes apartados se describirá como se han definido las variables y porqué lo hemos hecho así, todo desde un punto de vista puramente teórico, dejando la programación a un lado. La sección final está hecha para hacer una breve descripción de como está organizado el proyecto, carpetas...

2.1. Posiciones de las partículas

En esta práctica las partículas se han colocado disponiendo una red fcc, de tal manera que nuestro sistema será una caja (cubo) formado por un número determinado de celdas convencionales (que tienen, por definición, el mismo volumen y el mismo número de partículas encerradas en su interior).

La razón por la cual se ha elegido una configuración fcc tiene que ver con la energía potencial. Una red fcc nos permite colocar las partículas a una distancia lo suficientemente grande como para que, inicialmente, la interacción entre estas partículas sea débil. De colocar las partículas con una variable aleatoria correríamos el riesgo de que dos partículas estuvieran lo suficientemente cerca como para que la interacción entre ellas las llevara a tener una energía potencial (y por ende una aceleración) tan elevada que podría producir un error a la hora de realizar la dinámica molecular.

Veamos como definir adecuadamente una red fcc. Dado que el sistema cúbico total debe estar formado por un número n entero de celdas convencionales, no es difícil darse cuenta que n viene dado por k^3 donde $k \in \mathbb{Z}^+$ ¹. Y como cada celda convencional del sistema fcc contiene 4 puntos de red (4 partículas) el número de partículas debe verificar que $N = 4k^3$, esto es: $N \in \{4, 32, 108, 256, 500, 864, \dots\}$. Nosotros elegimos un $k = 5$ y por tanto un número de partículas $N = 500$.

La colocación de las partículas se hará entonces de la siguiente manera: colocamos 4 partículas por cada una de las celdas convencionales, recorriendo con un lazo triple las 125 celdas convencionales. Cada celda convencional colocará las partículas según la siguiente imagen:

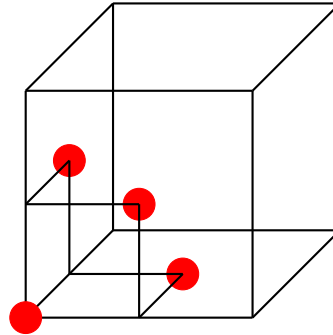


Figura 1: Colocación de las 4 partículas en una celda convencional.

¹Para esto basta con ver que el lado del sistema L debe estar compuesto por un número entero de lados pequeños (si no uno se “saldría”) tal que si $L = nl$, debe verificarse que $V = n^3 V_{\text{celda}}$

Como podemos ver en la siguiente imagen, las celdas convencionales colocarán las 500 partículas en un sistema fcc perfectamente:

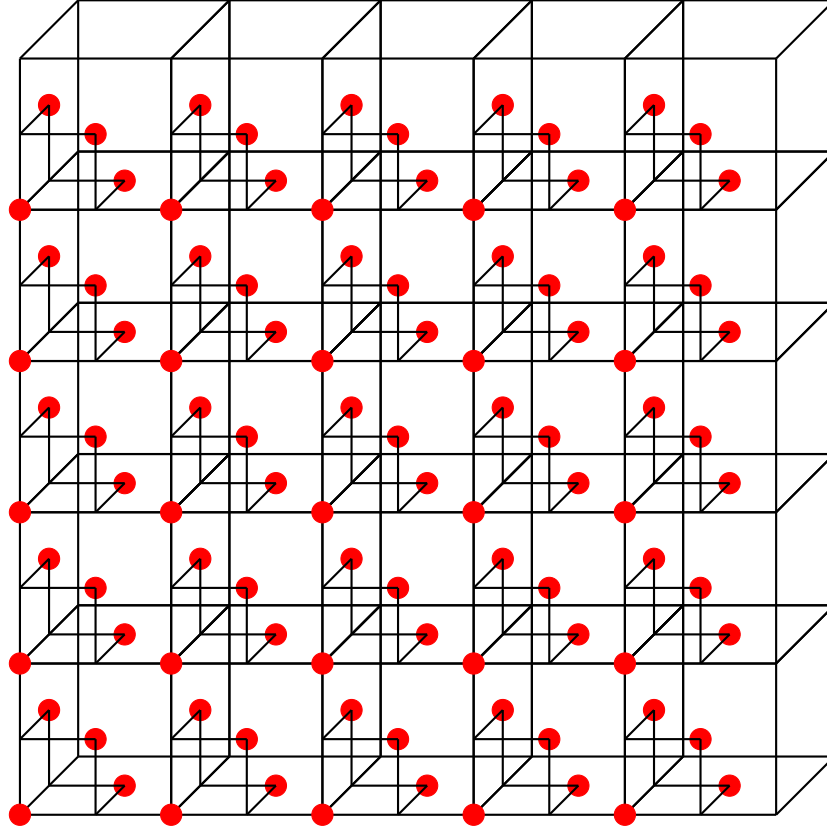


Figura 2: Colocación de las celdas convencionales.

Sin embargo la colocación mostrada tiene un problema, y es que la alta simetría de la disposición puede crear comportamientos raros para la posterior dinámica molecular, por lo que lo resolveremos dándole una pequeña “sacudida”. En otras palabras, vamos a sumarle/restarle un valor aleatorio suficientemente pequeño como para no generar el problema de que dos partículas muy juntas, pero suficientemente alto como para que no sea perfectamente simétrico. Si cada celda convencional tiene un lado de tamaño $a = L/5$ (recordemos que si $N = 500$ y $\rho = 0,5$, $V = N/\rho = 1000$ y $L = 10$), la sacudida debería de ser entorno a un 10 % la mitad del lado de la celda convencional. Podríamos aumentar esta sacudida hasta un 15 % o incluso un 20 %, de tal manera que el sistema sería cada vez menos simétrico y por tanto mucho mas cercano a una posición del gas natural, pero con esto nos arriesgaremos a que haya problemas con la energía. Un 10 % es más que suficiente.

2.2. Condiciones de contorno periódicas

La frontera de la caja donde tenemos encerradas las partículas es un problema, ya que no podemos exigir que se mantenga la densidad constante sin exigir al sistema alguna condición de contorno, como por ejemplo que las partículas estén encerradas, de tal manera que colisionen elásticamente con la pared. Sin embargo, nosotros queremos simular un gas libre de 500 partículas, y al exigir esto los resultados obtenidos serían de otro tipo de simulación (gas encerrado en una caja, no un gas libre [1]).

La mejor manera de evitar estos choques con la superficie, es imponer las condiciones de contorno periódicas. La condición de contorno periódica parte de algo muy interesante que es considerar nuestra caja de 500 partículas es una parte representativa (*celda primaria*) de un gas infinito constituido por nuestra celda repetida infinitas veces por todo el espacio. De esta forma, cada vez que salga una partícula por un lado, llegará por el lado contrario otra partícula, con la misma velocidad (no hay pérdida de información). Así el número de partículas en la celda es constante. Esto se ve claramente en la siguiente imagen (ejemplo en 2D):

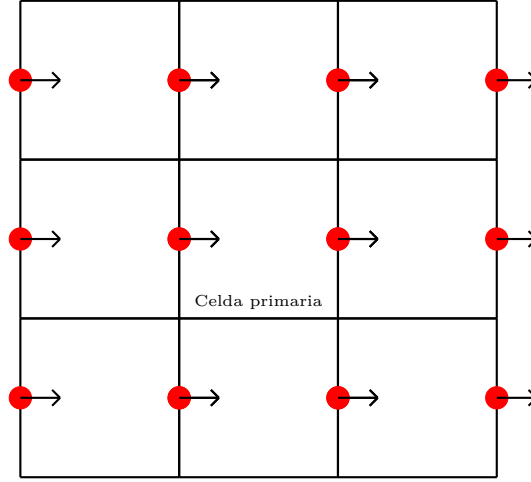
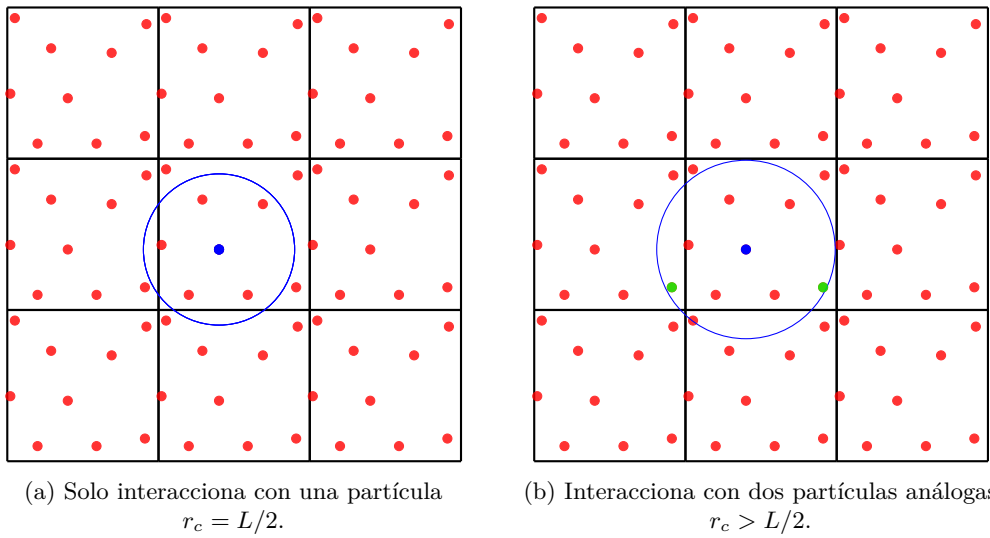


Figura 3: Cuando una partícula entra, otra sale.

A pesar de todo, esta condición nos va a obligar a exigir un radio máximo para la interacción de dos partículas, ya que una partícula no puede interactuar dos veces con la misma partícula en sentidos opuestos, ya que esto alteraría la interacción y tendríamos una simulación errónea. Debemos imponer que la distancia máxima para la que puede haber interacción será $L/2$, y la llamaremos *radio de corte* r_c (con los datos presentados antes tenemos $r_c = 5$). La siguiente imagen muestra el efecto:



2.3. Energía potencial

Hemos hablado en los dos apartados de la interacción de las partículas así como de la energía potencial, pero sin llegar a definirla, y tampoco decir para que la necesitamos. El potencial o energía potencial es una manera de describir la interacción de dos partículas. En nuestro caso el potencial entre ambas solo dependerá de la posición de estas $v_{ij} = v(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ (i, j partículas cualquiera tal que $i \neq j$). Nosotros usaremos el **potencial Lennard-Jones**, que viene dado por la ecuación (variables reducidas)

$$v_{ij} = 4 \left[\left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

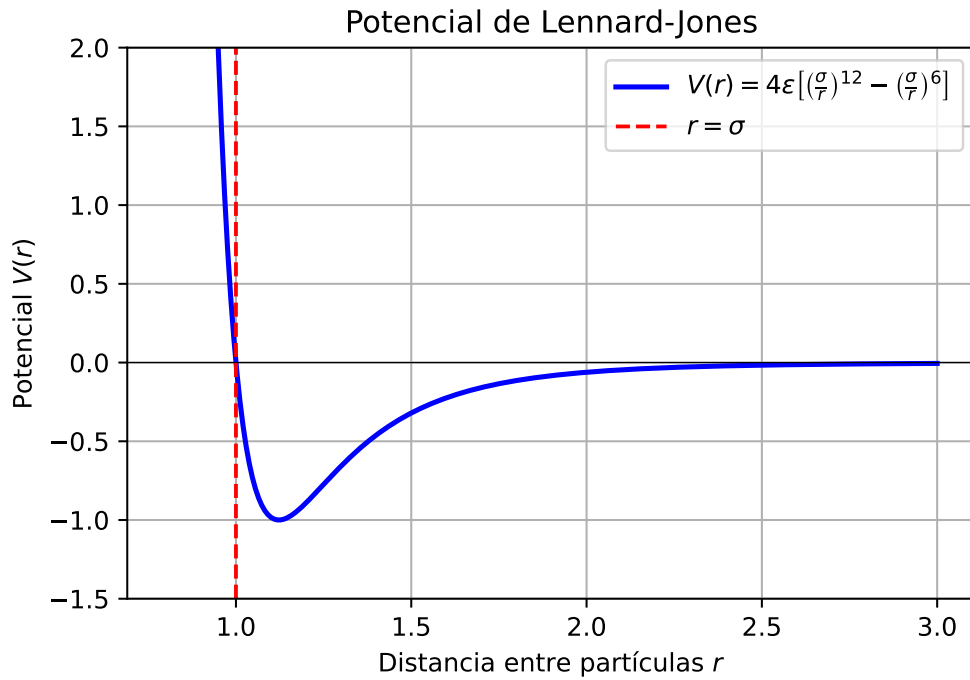


Figura 5: Potencial de Lennard-jones para variables reducidas ($\epsilon, \sigma = 1$)

Esto es, las partículas a cortas distancias se repelen, mientras que a grandes distancias se atraen débilmente. En general este tipo de potenciales describe bien a gases con baja interacción (como los gases nobles) parecidos a los gases ideales, por lo que es perfecta para un primer acercamiento a la dinámica molecular. También podemos ver que cuando $r \rightarrow \infty$ la interacción tiende a cero (así como su primera y segunda derivada respecto r), y por tanto imponer un radio de corte $r_c = L/2 = 5$ no alterará mucho la dinámica de cada partícula, por lo que será una buena aproximación (no hay apenas discontinuidad y derivabilidad). En cualquier caso, corregiremos el error producido por el potencial generado para $r > 5$, no tanto por que sea un problema en este ejercicio en particular, si no porque produciría un error sistemático, que se acumulará en cada interacción, y teniendo en cuenta que haremos 5 millones de interacciones (como mínimo), supondrá un problema en la dinámica molecular.

2.3.1. Corrección de la energía

La forma de corregir esta interacción es sencilla, ya que podemos recurrir a ciertas aproximaciones, como vamos a ver a continuación. En general la energía potencial E_p viene dada por:

$$\frac{E_p}{N} = 2\pi\rho \int_0^\infty g(r)v(r)r^2 dr \quad (2)$$

donde $g(r)$ es la función de distribución radial y $v(r)$ el potencial. En este caso nosotros ya estamos teniendo en cuenta la energía potencial de 0 a r_c ($\langle E_p \rangle$), lo que queremos saber es la corrección por no tener en cuenta los radios $r > r_c$. Dado que podemos hacer:

$$\frac{E_p}{N} = 2\pi\rho \int_0^{r_c} g(r)v(r)r^2 dr + 2\pi\rho \int_{r_c}^\infty g(r)v(r)r^2 dr$$

esto nos lleva a que

$$\frac{E_p}{N} = \frac{\langle E_p \rangle}{N} + 2\pi\rho \int_0^{r_c} g(r)v(r)r^2 dr + 2\pi\rho \int_{r_c}^\infty g(r)v(r)r^2 dr \quad (3)$$

Y por tanto la *corrección de la energía por partícula* es

$$u_{LR} = 2\pi\rho \int_{r_c}^\infty g(r)v(r)r^2 dr \quad (4)$$

Dado que estamos estudiando un gas casi ideal con un radio de corte razonablemente grande se verificará que $g(r) = 1$, de tal modo que la integral

$$u_{LR} = 2\pi\rho \int_{r_c}^\infty \left[\left(\frac{1}{r}\right)^{10} - \left(\frac{1}{r}\right)^4 \right] dr \quad (5)$$

La integral es trivial, por lo que escribimos directamente que

$$u_{LR} = 2\pi\rho \left(\frac{1}{3} \frac{1}{r_c^3} - \frac{1}{9} \frac{1}{r_c^9} \right) = \frac{2\pi\rho}{3r_c^3} \left(1 - \frac{1}{3} \frac{1}{r_c^6} \right) \approx \frac{2\pi\rho}{3r_c^3} \quad (6)$$

Así la *energía total* tendrá un valor real de

$$E_p = \langle E_p \rangle + N \frac{2\pi\rho}{3r_c^3} \quad (7)$$

aunque en los cálculos usaremos la aproximación completa.

2.3.2. Derivadas del potencial

La energía potencial y su primera y segunda derivadas respecto el volumen ($\langle \varphi_V \rangle$ y $\langle \varphi_{VV} \rangle$ respectivamente) son términos fundamentales para calcular posteriormente factores como la presión, la capacidad calorífica, entre otras. Por tanto es necesario obtener sus valores, los cuales se deducen a partir de

$$v'_{ij}(r_{ij}) = \frac{dv_{ij}}{dr_{ij}} = -24 \left[2 \frac{1}{r_{ij}^{13}} - \frac{1}{r_{ij}^7} \right] = -\frac{24}{r_{ij}} \left[2 \frac{1}{r_{ij}^{12}} - \frac{1}{r_{ij}^6} \right] \quad (8)$$

$$v''_{ij}(r_{ij}) = \frac{d^2v_{ij}}{(dr_{ij})^2} = 24 \left[13 \frac{1}{r_{ij}^{14}} - 7 \frac{1}{r_{ij}^8} \right] = \frac{24}{r_{ij}^2} \left[26 \frac{1}{r_{ij}^{12}} - 7 \frac{1}{r_{ij}^6} \right] \quad (9)$$

En cualquier caso debemos tener en cuenta que estamos sumando sobre todas las partículas pero hemos limitado por las condiciones de contorno que $v_{ij} = 0$ si $r_{ij} > r_c$. Entonces estas también tendrán una corrección parecida a la que hemos hecho en la energía. De esta forma tenemos que

$$\sum_{i,j} v'_{ij} = \sum_{r_{ij} < r_c} v'_{ij} + \frac{16\pi N^2}{3V r_c^3} \left(-\frac{2}{3r_c^6} + 1 \right) \quad (10)$$

$$\sum_{i,j} v''_{ij} = \sum_{r_{ij} < r_c} v''_{ij} + \frac{16\pi N^2}{3V r_c^3} \left(\frac{26}{3r_c^6} - 7 \right) \quad (11)$$

Tal que si el potencial $\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N v_{ij}(r_{ij})$, donde tenemos que tener en cuenta el *valor corregido*, relacionamos

$$\langle \varphi_V \rangle = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial v_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial L} \frac{\partial L}{\partial V} \quad (12)$$

lo que nos lleva a que:

$$\langle \varphi_V \rangle = \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N r_{ij} v'_{ij}(r_{ij}) \quad (13)$$

La segunda derivada:

$$\langle \varphi_{VV} \rangle = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{3V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N r_{ij} v'_{ij}(r_{ij}) \right) \quad (14)$$

nos lleva a que

$$\langle \varphi_{VV} \rangle = \frac{1}{3V} \left[\frac{1}{3V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N r_{ij}^2 v''_{ij}(r_{ij}) - 2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial V} \right) \right] \quad (15)$$

2.3.3. Cálculo de la fuerza

Una vez tenemos esto calcular la fuerza es un ejercicio casi trivial. Basta con ver que la fuerza ejercida sobre una partícula k viene dada por:

$$\mathbf{F}_k = -\frac{dE_p}{d\mathbf{r}_k} \quad (16)$$

y que por tanto (realmente aquí se han hecho pasos no tan triviales, pero dado que está deducido en el Tema 3, obviamos algunos de ellos):

$$\mathbf{F}_k = \frac{1}{2} \sum_{j \neq k}^N v'_{kj} \frac{\mathbf{r}_{kj}}{r_{kj}} \quad (17)$$

Si definimos el término F_{kj}^{mod} como

$$F_{kj}^{mod} = -\frac{v'_{kj}}{r_{kj}} = \frac{24}{r_{kj}^2} \left[2 \left(\frac{1}{r_{kj}} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r_{kj}} \right)^6 \right] \quad (18)$$

tenemos que

$$\mathbf{F}_k = \sum_{j \neq k} F_{kj}^{mod} \mathbf{r}_{kj} \quad (19)$$

Dado que $F_{kj}^{mod} = F_{jk}^{mod}$, y que $\mathbf{r}_{kj} = -\mathbf{r}_{jk}$, es evidente que $\sum_{k=1}^N \mathbf{F}_k = 0$. Para nosotros, como tenemos un hamiltoniano normal, las aceleraciones verifican $\mathbf{a}_k = \mathbf{F}_k$, aunque hay que tener cuidado.

2.4. Velocidades y energía cinética

Para dar una velocidad a nuestro sistema bastará con asignar un valor aleatorio entre -1 y 1 a cada componente de la velocidad de cada una de las partículas, de tal manera que no conozcamos con precisión el valor real de la velocidad. Sin embargo tenemos que exigir dos cosas a nuestras velocidades: que el momento total sea nulo y que $\sum_i \mathbf{v}_i^2/2 = T$.

Que el momento total sea nulo es una exigencia plausible, ya que estamos estudiando un gas estático. Además esta condición nos permite minimizar los errores. En principio aplicar la corrección es sencilla, basta con calcular la velocidad total del sistema $\sum \mathbf{v} = \mathbf{v}^T$ y restarla sobre cada una de las partículas. Para la partícula i la nueva velocidad será:

$$\mathbf{v}_i^{nueva} = \mathbf{v}_i - \frac{\mathbf{v}^T}{N} \quad (20)$$

Dado que en este punto ya conocemos la energía potencial del sistema E_p , y que la energía total $E = 575$ ya está definida, la energía cinética T tiene un valor único:

$$T = E - E_p \quad (21)$$

Entonces debemos modificar de alguna forma el módulo de nuestras velocidades para que se verifique que, efectivamente $\sum_i \mathbf{v}_i^2/2 = T$. Para esto basta con normalizar las velocidades, lo que implica dividir por $(\sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i^2)^{1/2}$ cada una de las componentes y multiplicar cada una de ellas por $\sqrt{2 \cdot T}$. De este modo:

$$\mathbf{v}_i^{nueva} = \left(\frac{\sqrt{2 \cdot T}}{(\sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i^2)^{1/2}} \right) \mathbf{v}_i \quad (22)$$

3. Conclusión

Como hemos visto hemos desarrollado toda la teoría que hacía falta para describir el sistema para la posterior dinámica molecular: posiciones, velocidades, aceleraciones, energías y primera y segunda derivada del potencial respecto al volumen. También hemos dicho de que manera lo haríamos, aunque sin escribir el código. En cualquier caso, lo que se verá en el código adjunto no será mas que los pasos aquí seguidos, pero con un código. Cada uno de los programas tiene una breve descripción de las variables y cual es su función, por lo que teniendo en cuenta todo lo mencionado aquí y las breves descripciones allí dadas, no debería haber problema alguno en seguir el proyecto.

4. 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:

- **Fun_Random:** función usada en el programa principal que nos devuelve un valor aleatorio real en el rango $[0,1]$ a partir de un número entero que actúa como semilla.
- **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).
- **Pro_Crea_red:** programa principal, nos permite crear la red fcc, calcular la energía potencial, derivadas... velocidades etc. En general, crea la posición inicial del gas y todas las variables de interés. Imprime las variables más importantes en dos `.dat`, en uno datos ASCII con la energía potencial, energía cinética... (véase el fichero) y otro con los datos en binario con la posición, velocidad, aceleración.

Referencias

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