

# Simulación en física de materiales

Daniel Vazquez Lago

13 de diciembre de 2024

# Índice

<b>1. Objetivos</b>	<b>2</b>
<b>2. Propiedades termodinámicas: teoría</b>	<b>2</b>
2.1. Propiedades termodinámicas . . . . .	2
2.1.1. Colectividad microcanónica: espacio de fases y valores medios . . . . .	3
2.1.2. Integración sobre el momento . . . . .	3
2.1.3. Temperatura . . . . .	5
2.1.4. Capacidad calorífica a volumen constante . . . . .	5
2.1.5. Presión . . . . .	6
2.1.6. Resumen . . . . .	6
2.2. Variables reducidas . . . . .	7
<b>3. Implementación</b>	<b>8</b>
3.1. Valores medios e incertidumbres . . . . .	9
3.2. Organización . . . . .	10
3.3. Procedimiento . . . . .	11
<b>4. Resultados</b>	<b>11</b>
<b>5. Conclusiones</b>	<b>11</b>

## 1. Objetivos

El objetivo de esta segunda entrega de la asignatura es obtener el valor de las diferentes propiedades termodinámicas de un gas (infinito) modelizado mediante un potencial de Lennard-Jones en la colectividad microcanónica. Para calcular las propiedades termodinámicas el sistema deberá estar en el equilibrio<sup>1</sup>.

## 2. Propiedades termodinámicas: teoría

En esta sección trataremos de obtener las expresiones de las propiedades termodinámicas mas importantes a partir de los que podemos obtener a lo largo de la simulación, como pueden ser la energía cinética, la energía potencial, sus derivadas respecto al volumen... con unidades. Hay que tener en cuenta que toda la derivación se ha hecho en la colectividad microcanónica, de la que haremos una breve descripción. Tras esto veremos como serán las ecuaciones en las variables reducidas y que son las variables reducidas, que son realmente las ecuaciones que podremos implementar en el programa.

### 2.1. Propiedades termodinámicas

Para obtener las propiedades termodinámicas deseadas necesitamos realizar un cálculo bastante tedioso, que se puede encontrar en el Apéndice C del Haile [1] (páginas 340-346).

<sup>1</sup>Partimos de la configuración obtenida del obligatorio 2, que como se verificó en el optativo 1, está en el equilibrio, por lo que no habrá problema en este sentido.

### 2.1.1. Colectividad microcanónica: espacio de fases y valores medios

La colectividad microcanónica, a diferencia de las otras colectividades, considera un sistema totalmente aislado, que conserva en el tiempo el número de partículas  $N$ , el volumen  $V$  y la energía  $E$ . Sin embargo nosotros también imponemos que el momento total del sistema debe ser cero ( $\mathbf{p}_t = 0$ ), por lo que el **número total de grados de libertad**  $f$  pasa de ser  $3N$  a  $3(N - 1)$ , lo cual nosotros tendremos en cuenta, a diferencia del Haile, que afirma que “para simulaciones de más de 100 partículas podemos ignorar esta corrección”.

Veamos como se define entonces el valor medio de cualquier propiedad y en particular como se define la entropía del sistema. Para obtener cualquiera de estos valores tendremos que conocer cual es el volumen del espacio de fases  $\Omega$ , que de manera muy resumida contabiliza el número de estados posibles del sistema. En la colectividad microcanónica con  $f$  grados de libertad viene dada por:

$$\Omega = C \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \theta[E - \mathcal{H}] \quad (1)$$

donde  $C$  es una constante que depende del número de partículas y de la constante de Planck,  $\theta$  la función escalón de Heavside y  $\mathcal{H}$  el hamiltoniano dado por

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = E_c(\mathbf{p}^N) + \varphi(\mathbf{r}^N) \quad (2)$$

donde  $E_c$  es la energía cinética y  $\varphi$  la potencial. La densidad de estados  $\omega$ , que nos da una medida de cuantos estados hay en un intervalo diferencial de energía, viene dada por:

$$\omega = \left( \frac{\partial \Omega}{\partial E} \right)_{NV} = C \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \delta(E - \mathcal{H}) \quad (3)$$

Entonces el valor medio de una variable termodinámica cualquiera  $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  viene dada por la siguiente ecuación

$$\langle A \rangle = \frac{C}{\omega} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \delta(E - \mathcal{H}) \quad (4)$$

que podemos expresar con palabras de la siguiente manera: el valor medio de una propiedad cualquiera es la suma<sup>2</sup> de cada uno de los posibles valores de  $A$  sobre los estados en los que se puede encontrar el sistema (esto es, aquellos que verifiquen  $\mathcal{H} = E$ ) entre el número de estados válidos para dicha energía. Por otro lado la entropía  $S$  en la colectividad microcanónica viene dada por ( $k$  es la constante de Boltzmann)

$$S = k \ln \Omega \quad (5)$$

### 2.1.2. Integración sobre el momento

En algunos casos, como puede ser el de los gases ideales (no hay potencial) la integral sobre el momento y sobre  $\omega$  puede ser sencillo, sin embargo no siempre será así, ya que en otros casos (como el nuestro) las posiciones y los momentos están acoplados por la ecuación (2). Para desacoplar la integral y poder resolver las integrales necesarias necesitaremos usar la *transformada de Laplace*. El procedimiento es el siguiente:

---

<sup>2</sup>Recordemos que una integral no es más que una suma.

1. Obtener la integral de Laplace sobre  $\Omega$  respecto la energía  $E$ .
2. Integrar sobre el momento.
3. Hacer la transformación inversa.

Las transformadas de Laplace de la función escalón y de la función delta son:

$$L[\theta(t-a)] = \int_0^\infty \theta[t-a]e^{st}dt = \frac{1}{s}e^{-sa} \quad (6)$$

$$L[\delta(t-a)] = \int_0^\infty \delta[t-a]e^{st}dt = e^{-sa} \quad (7)$$

Para  $\Omega$  la transformada de Laplace debe ser entonces:

$$L[\Omega] = C \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \frac{1}{s} e^{-s\mathcal{H}} \quad (8)$$

ahora separando  $\mathcal{H}$  en los componentes cinético y potencial (2) tenemos que

$$L[\Omega] = C \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \frac{1}{s} e^{-sE_c} e^{-s\varphi} \quad (9)$$

Podemos separar la integral de los momentos y de las posiciones, y como  $E_c = \sum_i \mathbf{p}_i^2/2m$  esto nos lleva a

$$\int d\mathbf{p}^N \exp\left[-\frac{s}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2\right] = \left(\frac{2\pi m}{s}\right)^{f/2} \quad (10)$$

que es una integral trivial. Es importante mencionar que *es en este paso y no en otro donde debemos tener en cuenta los grados de libertad*, donde realmente cobra importancia la imposición de  $\sum \mathbf{p} = 0$ . Ahora sustituimos esto en la ecuación (9) y tenemos que:

$$L[\Omega] = C \left(\frac{2\pi m}{s}\right)^{f/2} \int d\mathbf{r}^N \frac{1}{s} \exp[-s\varphi] \quad (11)$$

Ahora solo queda tener en cuenta que la transformada inversa de  $\exp[-sk]/s^n$  viene dada por

$$L^{-1}\left(\frac{\exp[-sk]}{s^n}\right) = \theta[t-k] \frac{(t-k)^{n-1}}{\Gamma[n]} \quad (12)$$

donde hemos  $\Gamma[n] = (n-1)!$  es la función gamma. Aplicando la transformada inversa (12) sobre (11) tenemos que:

$$\Omega = C \frac{1}{\Gamma[f/2+1]} \int d\mathbf{r}^N (E-\varphi)^{f/2} \theta[E-\varphi] \quad (13)$$

donde hemos aplicado  $C(2\pi m)^{f/2} \rightarrow C$ . De esta forma podemos obtener la densidad de estados  $\omega$  simplemente haciendo la derivada respecto  $E$ , tal que

$$\omega = \frac{C}{\Gamma[f/2]} \int d\mathbf{r}^N (E-\varphi)^{f/2-1} \theta[E-\varphi] \quad (14)$$

Así, para una cantidad  $A(\mathbf{r}^N)$  que solo depende de las posiciones:

$$\langle A \rangle = C \frac{1}{\Gamma[f/2]\omega} \int d\mathbf{r}^N (E - \varphi)^{f/2-1} A(\mathbf{r}^N) \theta[E - \varphi] \quad (15)$$

o lo que es lo mismo

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N (E - \varphi)^{f/2-1} A(\mathbf{r}^N) \theta[E - \varphi]}{\int d\mathbf{r}^N (E - \varphi)^{f/2-1} \theta[E - \varphi]} \quad (16)$$

Una vez tenemos esto calcular el valor de las propiedades medias que queramos será trivial, solo necesitamos conocer las expresiones de la termodinámica clásica y derivar.

### 2.1.3. Temperatura

La temperatura en un sistema en equilibrio viene dada por

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N} \quad (17)$$

que aplicando la definición de entropía anteriormente dada (5) podemos ver que

$$\frac{1}{kT} = \left( \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{V,N} = \frac{1}{\Omega} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial E} \right)_{NV} = \frac{\omega}{\Omega} \quad (18)$$

Ahora, como podemos ver esto nos lleva a que:

$$kT = \frac{\Gamma[f/2]}{\Gamma[f/2 + 1]} \frac{\int d\mathbf{r}^N (E - \varphi)^{f/2} \theta[E - \varphi]}{\int d\mathbf{r}^N (E - \varphi)^{f/2-1} \theta[E - \varphi]} \quad (19)$$

Podemos identificar  $E_c = E - \varphi$ , tal que  $(E - \varphi)^{f/2} = (E - \varphi)^{f/2-1} (E - \varphi)$  de tal modo que la expresión de la derecha no resulta otra cosa que la media de la energía cinética, tal que

$$T = \frac{2\langle E_c \rangle}{kf} \quad (20)$$

### 2.1.4. Capacidad calorífica a volumen constante

La capacidad calorífica a volumen constante viene dada por:

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{NV} \quad (21)$$

Como sabemos

$$\left( \frac{\partial 1/T}{\partial E} \right)_{NV} = \frac{-1}{T^2} \left( \frac{\partial T}{\partial E} \right)_{NV} = \left( \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{NV} \quad (22)$$

Calculamos el término de la derecha:

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{NV} = \left( \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right) \right)_{NV} = \left( \frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{k}{\Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial E} \right) \right)_{NV} \quad (23)$$

lo que nos lleva a que:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{NV} = -\frac{k}{\Omega^2} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial E}\right)^2 + \frac{k}{\Omega} \left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial E^2}\right) = \frac{1}{kT^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{f}{2} - 1\right) \langle E_c^{-1} \rangle \quad (24)$$

que haciendo cálculos los lleva a que

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{NV} = -\frac{1}{k} + T \left(\frac{f}{2} - 1\right) \langle E_c^{-1} \rangle \quad (25)$$

substituyendo la expresión de la temperatura calculada anteriormente

$$-\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{NV} = -\frac{1}{k} + \frac{2\langle E_c \rangle}{kf} \left(\frac{f}{2} - 1\right) \langle E_c^{-1} \rangle \quad (26)$$

ahora solo tenemos que ver, efectivamente

$$C_V = \frac{k}{1 + \left(\frac{2}{f} - 1\right) \langle E_c \rangle \langle E_c^{-1} \rangle} \quad (27)$$

### 2.1.5. Presión

La presión media se calcula a través del teorema de virial y equipartición [2] pág. 12. El teorema de equipartición nos dice que en el esamle microcanónico

$$pV = Nk_B T + \langle \varphi_V \rangle \quad (28)$$

y el teorema del virial nos afirma que

$$\langle \varphi_V \rangle = \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=0}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle \quad (29)$$

donde  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{F}_i$  son la posición de la partícula  $i$  y la fuerza sobre la partícula  $\mathbf{F}_i$  debido a todas las restantes. Lógicamente también se puede obtener a través de las relaciones anteriores y los valores medios sobre el espacio de fases, pero puede llegar a ser bastante complicado. Nosotros hemos deotado

### 2.1.6. Resumen

Calcular todas nos llevaría una cantidad de páginas bastante grande, y un tiempo valioso del que no disponemos. Hemos calculado las más básicas, y las siguientes, aunque tengan expresiones intrincadas, se pueden calcular exactamente de la misma manera. En este subapartado vamos a hacer un resumen de todas las que queremos calcular a partir de los valores medios de interés, que son, en resumen

$$\langle E_c \rangle \quad \langle E_c^{-1} \rangle \quad \langle \varphi_V \rangle \quad \langle \varphi_V E_c^{-1} \rangle \quad \langle \varphi_V^2 E_c^{-1} \rangle \quad \langle \varphi_{VV} \rangle \quad (30)$$

A partir de estas podemos calcular los valores medios de las propiedades termodinámicas

$$\begin{aligned}
T &= \frac{2\langle E_c \rangle}{kf} & P &= \frac{NkT}{V} - \langle \varphi_V \rangle & C_V &= \frac{k}{\left[1 + \left(\frac{2}{f} - 1\right)\right] \langle E_c \rangle \langle E_c^{-1} \rangle} & (31) \\
\alpha_E &= \frac{k}{V \left[ \left(1 - \frac{2}{f}\right) \langle E_c \rangle \langle \varphi_V E_c^{-1} \rangle - \langle \varphi_V \rangle \right]} & \gamma &= \frac{Nk}{C_V} + V \left( \frac{f}{2} - 1 \right) \left[ \langle \varphi_V \rangle \langle E_c^{-1} \rangle - \langle \varphi_V E_c^{-1} \rangle \right] \\
\frac{1}{k_s} &= \frac{NkT}{V} \left[ 1 + 2\gamma - \frac{Nk}{C_V} \right] + V \langle \varphi_V V \rangle - V \left( \frac{f}{2} - 1 \right) \left[ \langle \varphi_V^2 E_c^{-1} \rangle - 2\langle \varphi_V \rangle \langle \varphi_V E_c^{-1} \rangle + \langle \varphi_V \rangle^2 \langle E_c^{-1} \rangle \right]
\end{aligned}$$

Y a partir de estas magnitudes calculamos las propiedades restantes

$$\begin{aligned}
\alpha_P &= \frac{C_V}{V} \gamma k_T & \alpha_S &= -\frac{1}{\gamma T} & \frac{1}{\alpha_E} &= \frac{PV}{C_V} - \gamma T & (32) \\
\frac{1}{k_T} &= \frac{1}{k_s} - \frac{TC_V}{V} \gamma^2 & C_p &= C_V \frac{k_T}{k_s}
\end{aligned}$$

## 2.2. Variables reducidas

Las variables reducidas en el modelo de Lennard-Jones (nuestro modelo) se usan para simplificar la descripción de propiedades de sistemas de partículas en interacción, como gases y líquidos, y no solo eso, si no que nos permite generalizar los valores obtenidos, de tal modo que si queremos ver como funciona el modelo Lennard-Jones para el helio solo tendríamos que sustituir los datos experimentales del helio (masa, energía...). Este modelo describe las interacciones entre partículas mediante un potencial que depende de dos parámetros: la energía de interacción  $\varepsilon$  y la distancia característica  $\sigma$  (el volumen reducido se expresaría como  $V^* = V/\sigma^3$ ). Para reducir el número de parámetros en las ecuaciones, se introducen unidades reducidas que normalizan las magnitudes físicas (como temperatura, distancia y energía). La temperatura se normaliza usando la constante de Boltzmann  $k$ . Este tipo de análisis se parece mucho al que hacemos en relatividad general y espacial con las “unidades naturales” haciendo que  $c = 1$  y por tanto es equivalente hablar de posición y tiempo, de tal manera que para recuperar el tiempo solo debemos dividir entre  $c$ .

Sin embargo, aunque desde un punto analítico es interesante para embellecer y simplificar las ecuaciones, cuando hacemos simulaciones usar variables reducidas se vuelve fundamental, ya que el ordenador no entiende de unidades, y cuantas más constantes haya en medio de las ecuaciones más lenta será la simulación. Por tanto nosotros, una vez fijadas  $\varepsilon, \sigma, k$  tenemos que:

$$\begin{aligned}
T^* &= (k/\varepsilon)T & P^* &= (\sigma^3/\varepsilon)P & C_V^* &= C_V/k & \gamma^* &= \gamma & \frac{1}{k_s^*} &= \left(\frac{\sigma^3}{\varepsilon}\right) \frac{1}{k_s} & E^* &= E/\varepsilon \\
\alpha_P^* &= (\varepsilon/k_B)\alpha_P & \alpha_S^* &= (\varepsilon/k_B)\alpha_S & \alpha_E^* &= (\varepsilon/k_B)\alpha_E & \frac{1}{k_T^*} &= \left(\frac{\sigma^3}{\varepsilon}\right) \frac{1}{k_T} & C_P^* &= C_P/k
\end{aligned}$$

de este modo las ecuaciones que realmente vamos a implementar serán las anteriores pero en reducidas, esto es:

$$T^* = \frac{2\langle E_c \rangle^*}{f} \quad P^* = \frac{NT^*}{V^*} - \langle \varphi_V \rangle^* \quad C_V^* = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{2}{f} - 1\right)\right] \langle E_c \rangle^* \langle E_c^{-1} \rangle^*}$$

$$\begin{aligned}
\alpha_E^* &= \frac{1}{V^* \left[ \left(1 - \frac{2}{f}\right) \langle E_c \rangle^* \langle \varphi_V E_c^{-1} \rangle^* - \varphi^* \right]} & \gamma^* &= \frac{N}{C_V^*} + V^* \left( \frac{f}{2} - 1 \right) \left[ \langle \varphi_V \rangle^* \langle E_c^{-1} \rangle^* - \langle \varphi_V E_c^{-1} \rangle^* \right] \\
\frac{1}{k_s^*} &= \frac{NT^*}{V^*} \left[ 1 + 2\gamma^* - \frac{N}{C_V^*} \right] + V^* \langle \varphi_{VV} \rangle^* - V^* \left( \frac{f}{2} - 1 \right) \left[ \langle \varphi_V^2 E_c^{-1} \rangle^* - 2\langle \varphi_V \rangle^* \langle \varphi_V E_c^{-1} \rangle^* + (\langle \varphi_V \rangle^*)^2 \langle E_c^{-1} \rangle^* \right] \\
\alpha_P^* &= \frac{C_V^*}{V^*} \gamma^* k_T^* & \alpha_S^* &= -\frac{1}{\gamma^* T^*} & \frac{1}{\alpha_E^*} &= \frac{P^* V^*}{C_V^*} - \gamma^* T^* \\
\frac{1}{k_T^*} &= \frac{1}{k_S^*} - \frac{T^* C_V^*}{V^*} (\gamma^*)^2 & C_P^* &= C_V^* \frac{k_T^*}{k_S^*}
\end{aligned}$$

### 3. Implementación

En la anterior sección hemos obtenido las relaciones de algunas de las propiedades termodinámicas en el ensamble microcanónico, es decir, a través de la mecánica estadística. Sin embargo, la información generada en la dinámica molecular es la posición y velocidad de cada partícula [2], es decir conocemos la trayectoria de un punto  $\Gamma$  del espacio de fases en función del tiempo. Tendremos que asumir la **hipótesis ergódica** para poder aceptar que el valor medio de nuestro observable  $\mathcal{A}$  a lo largo de un tiempo suficiente, en nuestro caso al ser una simulación un número de pasos suficientemente grande (asociando a cada paso un tiempo), de tal modo que asumimos

$$\langle E_c \rangle^* = \frac{1}{k_{\text{pasos}}} \sum_{k=1}^{k_{\text{pasos}}} E_c^*(t + k \cdot \Delta t)$$

si  $k_{\text{pasos}}$  es lo *suficientemente grande*. Una vez asumimos la hipótesis ergódica podemos obtener los valores medios de la ecuación (30), tras estos 500K pasos podremos obtener un valor de las propiedades de interés (31), y luego los valores de (32). Sin embargo lo que nosotros vamos a realizar no son solo 500K pasos, si no que haremos una simulación de 5M (es probable que acabemos haciendo más) de pasos dividida en 10 interacciones de 500K pasos, obteniendo entonces 10 valores de la temperatura, 10 valores de la presión...

Ahora la pregunta que nos surge es: ¿Por qué hacemos esto así? Para obtener un valor medio podríamos coger y hacer los 5 o 10 millones de pasos seguidos, y el resultado (medio) sería exactamente el mismo. Pues bien, esto se hace porque todo experimento debe tener una incertidumbre. Cuando nosotros medimos en el laboratorio la presión somos quienes de darle, con mayor o menor certeza, una incertidumbre a la medida o a los resultados inferidos tras una muestra. Sin embargo nosotros en la simulación no podemos hacer eso, por lo que la única manera de hacerlo es suponer que los valores medios de las propiedades termodinámicas obtenidas con 500K pasos son equivalentes a una medida experimental, de tal manera que nosotros trabajaremos *como si* lo que tenemos fuera una muestra de 10 valores de la variable termodinámica  $X$ , de lo que inferir una media  $\bar{X}$  y una incertidumbre  $s(X)$ . Entonces las propiedades termodinámicas derivadas (32) se calcularán, en realidad, como valores inferidos de la muestra, y por tanto la incertidumbre tendrá que ser calculada con la ecuación de propagación de errores, que abordaremos en el siguiente apartado 3.1.

Pero, al igual que en el laboratorio la incertidumbre tiene un origen (estadístico, sistemático...), aquí también debe haber un origen de la incertidumbre. Uno de las más obvias fuentes del error es la hipótesis ergódica. Hemos asumido que en un tiempo suficiente pasamos por todas las posiciones del espacio fásico (y que pasamos el mismo número de veces), pero al limitar el tiempo, esto realmente no ocurre: cada partícula recorre una trayectoria fásica diferente en cada uno de los



500k pasos, lo que hace que haya una diferencia en el valor medio. Otras fuentes de error los errores de Verlet y computacionales, llamados *error de truncación* y *error de redondeo* respectivamente, que ya hemos tratado en [3] pág. 3-4.

### 3.1. Valores medios e incertidumbres

Dado que nosotros vamos obtener varios valores de cada una de las propiedades (31), vamos a poder obtener una incertidumbre tratando cada uno de los valores como si fueran independientes entre sí. Así, tendremos que el valor medio de  $X$  (siendo  $X$  cualquier magnitud termodinámica en reducidas):

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i \quad (33)$$

donde  $N$  es el número de valores y  $X_i$  el valor  $i$  de la muestra. La incertidumbre de la muestra:

$$\sigma_X = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}} \quad (34)$$

Y la incertidumbre de la media

$$s(\bar{X}) = \frac{\sigma_X}{\sqrt{N}} \quad (35)$$

Esto implica que cuanto más datos  $X$  tomemos (es decir, cuantas más simulaciones hagamos), menor será la incertidumbre de la media. La covariancia entre dos muestras  $\{X\}$  y  $\{Z\}$  viene dada por

$$\sigma_{XZ} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})(Z_i - \bar{Z})}{N - 1}} \quad (36)$$

Sea  $Y$  un valor que viene determinado por una función  $Y(Z_1, Z_2, \dots, Z_N)$ . Si  $\sigma_{ii} \equiv \sigma_i^2$  es la incertidumbre de la variable  $Z_i$  al cuadrado y  $\sigma_{ij}$  la covariancia entre  $Z_i$  y  $Z_j$  ( $i \neq j$ ) la *formula de propagación de incertidumbres* nos asegura que la incertidumbre del valor  $Y$  viene dado por

$$\sigma_Y = \sqrt{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left( \frac{\partial Z_i}{\partial Y} \right) \left( \frac{\partial Z_j}{\partial Y} \right) \sigma_{ij}} \quad (37)$$

De aquí se pueden deducir entonces las expresiones de las incertidumbres para las variables (32) a partir de las variables (31). Si suponemos que las variables son independientes entre sí podemos suponer que las covarianzas son cero, y por tanto que nuestras expresiones son (en variables reducidas todo)

$$\sigma_{k_S} = (k_S^{-1})^{-2} \sigma_{k_S^{-1}} \quad (38)$$

$$\sigma_{k_T^{-1}} = \sqrt{(1/k_S^2)^2 \sigma_{k_S}^2 + (C_V \gamma^2 / V)^2 \sigma_T^2 + (T \gamma^2 / V)^2 \sigma_{C_V}^2 + (2TC_V \gamma / V)^2 \sigma_\gamma^2} \quad (39)$$

$$\sigma_{k_T} = (k_T^{-1})^{-2} \sigma_{k_T^{-1}} \quad (40)$$

$$\sigma_{\alpha_P} = \frac{1}{V} \sqrt{(C_V \gamma)^2 \sigma_{k_T}^2 + (\gamma k_T)^2 \sigma_{C_V}^2 + (C_V k_T)^2 \sigma_\gamma^2} \quad (41)$$

$$\sigma_{\alpha_S} = \sqrt{(1/\gamma T^2)^2 \sigma_T^2 + (1/\gamma^2 T)^2 \sigma_\gamma^2} \quad (42)$$

$$\sigma_{\alpha_E^{-1}} = \sqrt{(V/C_V)^2 \sigma_P^2 + (VP/C_V^2)^2 \sigma_{C_V}^2 + T^2 \sigma_\gamma^2 + \gamma^2 \sigma_T^2} \quad (43)$$

$$\sigma_{\alpha_{E2}} = (\alpha_E^{-1})^{-2} \sigma_{\alpha_E^{-1}} \quad (44)$$

$$\sigma_{C_P} = \sqrt{(k_T/k_S)^2 \sigma_{C_V}^2 + (C_V/k_S)^2 \sigma_{k_T}^2 + (C_V k_T/k_S^2)^2 \sigma_{k_S}^2} \quad (45)$$

### 3.2. Organización

En este apartado mencionare que archivos se han usado a lo largo del proyecto y como está organizado. 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 de fortran usados

- **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\_Simulacion:** programa principal. Su principal función es leer la configuración inicial (siempre debe partir de una configuración en equilibrio), y mediante un lazo ir llamando a la subrutina Verlet. Con cada interacción (o cada cierto número de interacciones) almacenaremos los diferentes valores que luego serán usados para calcular el promedio de las variables termodinámicas. Al final de cada interacción guarda los valores medios de las propiedades termodinámicas (y otros valores de interés, como energía total y potencial medias) en un `.dat`, además de guardar la configuración final.
- **Pro\_Medias:** recoge los valores medios escritos a lo largo de la simulación y calcula la media y la incertidumbre. Además también calcula el valor medio de las magnitudes derivadas (aquellas que se calculan a partir de los valores medios de otras propiedades) así como su incertidumbre. Este programa no se encuentra *dentro del proyecto*, es un ejecutable independiente.

Además también usaremos un archivo a lotes (`.bat`):

- **Ejectuta\_DM**: en este archivo de lotes es en el que realmente ejecutamos la dinámica molecular, ejecutando el `.exe` un cierto número de veces (10 en principio) escribiendo el valor de entrada que necesita la simulación para trabajar.

Dado que la organización es más complicada que en anteriores entregas, recomendamos leer pausadamente la sección 3, ya que se podrá entender mejor la razón por la cual hemos creado un archivo de lotes y por la que hay varios ejecutables.

### 3.3. Procedimiento

Entonces, una vez tenemos en cuenta todo lo mencionado hasta ahora, el procedimiento seguido para hallar los resultados es el siguiente:

1. Ejecutamos el archivo de lotes, de tal manera que genera una simulación de 5M de pasos, dividida en 10 interacciones, almacenando en cada interacción los valores medios de la temperatura, presión, capacidad calorífica a volumen constante, coeficiente adiabático, modulo de compresibilidad reducido, energía total media, energía cinética media, energía potencial media. En total tendremos 10 de cada uno de estos valores en un archivo `.dat` en dos archivos llamados `Datos_valores_medios_energias.dat` y `Datos_valores_medios`.
2. Una vez tenemos los archivos, ejecutamos el programa `Pro_Calcula_medias.f95` que con los valores anteriores obtiene la media de la muestra de cada una de estos datos, las incertidumbres de la media y los valores derivados.
3. Ejecutamos un archivo de Python que lee los datos y los transforma en una tabla en latex.

Hablar de que el error de verlet es suponer las aceleraciones constantes.

## 4. Resultados

Una vez tenemos todo esto obtener los resultados es cosa de ejecutar los archivos y presentarlos. En las tablas 1, 2 y 3 obtenemos los valores medios y la incertidumbre asociada a los valores medios, mientras que en la tabla 4 presentamos los valores «experimentales» obtenidos.

Variable	Media	Incertidumbre
$E_c^*$	1093.7520	0.9389
$E_p^*$	-1668.7598	0.9405
$E_t^*$	-575.0078	0.0030

Tabla 1: Valores medios de las energías y la incertidumbre asociada ( $2 \cdot \sigma$ ).

## 5. Conclusiones

En el presente documento hemos desarrollado desde la mecánica estadística para el ensamble microcanónico como era la expresión de las propiedades termodinámicas más interesantes en

Variable	Media	Incertidumbre
$T^*$	1.4613	0.0013
$P^*$	0.3620	0.0039
$C_V^*$	944.7187	10.3156
$C_V/N$	1.8894	0.0206
$\alpha_E^*$	-0.5955	0.0153
$\gamma^*$	1.4131	0.0273
$1/k_s^*$	3.6854	0.2884
$k_s^*$	0.2713	0.0212

Tabla 2: Valores medios de las propiedades (31) y la incertidumbre asociada ( $2 \cdot \sigma$ ).

Variable	Media	Incertidumbre
$\alpha_P^*$	1.4377	0.2122
$\alpha_S^*$	-0.4843	0.0094
$1/\alpha_{E2}^*$	-1.6818	0.0403
$\alpha_{E2}^*$	-0.5946	0.0143
$1/k_T^*$	0.9286	0.1355
$k_T^*$	1.0769	0.1571
$C_p^*$	3749.3420	622.1698
$C_P/N$	7.4987	1.2443

Tabla 3: Valores medios de las propiedades (32) y la incertidumbre asociada ( $2 \cdot \sigma$ ).

$E_c^*$	$E_p^*$	$E_t^*$	$T^*$	$P^*$	$C_V^*$	$\alpha_E^*$	$\gamma^*$	$1/k_s^*$
1093.7729	-1668.7757	-575.0028	1.4613	0.3584	942.8209	-0.5885	1.4229	4.5822
1092.5788	-1667.5863	-575.0076	1.4597	0.3611	966.8122	-0.5863	1.4244	3.5091
1093.4036	-1668.4038	-575.0002	1.4608	0.3554	937.9285	-0.5685	1.4635	3.0959
1094.0724	-1669.0780	-575.0057	1.4617	0.3550	938.1867	-0.5920	1.4146	3.7164
1091.3353	-1666.3426	-575.0073	1.4580	0.3716	929.6181	-0.6374	1.3502	3.8006
1097.1396	-1672.1551	-575.0155	1.4658	0.3620	932.5186	-0.6126	1.3785	4.2204
1093.8801	-1668.8914	-575.0113	1.4614	0.3698	949.7269	-0.6261	1.3593	3.8219
1093.2755	-1668.2853	-575.0098	1.4606	0.3659	949.2594	-0.5584	1.4899	3.1685
1093.5227	-1668.5272	-575.0046	1.4610	0.3544	924.3507	-0.5961	1.4107	3.5346
1094.5395	-1669.5528	-575.0132	1.4623	0.3660	975.9648	-0.5890	1.4174	3.4044

Tabla 4: Valores obtenidos para cada interacción de 500K pasos.

función de valores que son obtenibles a partir de la información que conocemos en nuestra simulación dinámica molecular, y luego a través de la hipótesis ergódica hemos relacionado estos valores medios del ensamble con los valores medios temporales en variables reducidas, que son los que realmente conocemos, junto sus incertidumbres. Así hemos obtenido los valores medios para un gas Lennard-jones genéricos en la colectividad NVE.

Lógicamente ahora tendríamos que ver si los valores medios de los gases coinciden (por ejemplo mediante la hipótesis nula) con los valores aquí obtenidos para poder ver si ese gas puede ser des-

critico mediante un potencial Lennard-Jones, que sería el objetivo principal de nuestra simulación.

## Referencias

- [1] J. M. Haile. *Molecular Dynamics Simulation*.
- [2] Gonzalo Gutiérrez. Elementos de simulación computacional.
- [3] Daniel Vázquez Lago. Entrega obligatoria 2, simulación en física de materiales.