

V1: Simulación de la dinámica molecular de un gas con un potencial de Lennard-Jones

15 de julio de 2024



Jesús Adrián Pérez García

FÍSICA COMPUTACIONAL



Índice

1. Introducción histórica	3
1.1. Base teórica	4
1.1.1. Base teórica apartado 1	4
1.1.2. Base teórica apartado 3	5
1.1.3. Base teórica apartado 5 y 6	5
2. Resultados	6
2.1. Cálculo de la temperatura, energía e histograma de las velocidades	6
2.2. Resultados dependiendo de diferentes condiciones iniciales de la velocidad	8
2.3. Estudio de la presión en función de la temperatura	9
2.4. Transición de fase sólido-líquido	10
2.5. Calentando el sistema	11
2.6. Temperatura crítica	12
2.7. Optimización	13
3. Conclusiones	14
Bibliografía	15

1. Introducción histórica

La teoría cinética de gases se remonta al siglo 50 a. C. donde el filósofo romano Lucretius propuso que los cuerpos macroscópicos, estaban formados por átomos que se movían rápidamente chocando entre ellos. No sería hasta el siglo XVIII que Daniel Bernoulli sentó las bases formales de la teoría cinética de los gases diciendo que los gases se componen de un gran número de moléculas que se mueven en todas las direcciones, y que el impacto de estas con una superficie, generan presión y que lo que se experimenta en forma de calor es simplemente la energía cinética de su movimiento [1]. No sería hasta 1871 que la teoría cinética de gases alcanzaría su esplendor con la contribución de Ludwig Boltzmann con la distribución de Maxwell-Boltzmann. Esta establece lo que hoy en día conocemos como teoría cinética de gases en su totalidad y establece principalmente tres resultados: las moléculas se comportan según predicen las leyes de Newton con una energía cinética promedio de los átomos, las moléculas realizan choques elásticos entre sí, por lo tanto se conserva tanto el momento lineal como la energía cinética de las moléculas y el número de moléculas es grande y la separación media entre ellas es grande comparada con sus dimensiones. por tanto, se consideran masas puntuales.

Es en 1924 cuando el matemático y físico teórico inglés John Lennard-Jones propone el potencial que dicta la dinámica de gases que lleva su nombre, el potencial de Lennard-Jones. Este potencial describe que un par de átomos o moléculas neutros están sujetos a dos fuerzas distintas (una a cortas distancias y otra a largas): una fuerza atractiva actúa a grandes distancias (fuerzas de dispersión) y una fuerza repulsiva actuando a pequeñas distancias (el resultado de la superposición de los orbitales electrónicos, conocido como la repulsión de Pauli).

El potencial de Lennard-Jones es fundamental en las simulaciones por dinámica molecular, que se utilizan para estudiar el comportamiento de los fluidos y gases a nivel microscópico. En la química computacional y la biofísica, el potencial de Lennard-Jones se utiliza para modelar las interacciones entre moléculas y comprender fenómenos como la solubilidad, la formación de complejos y la estabilidad de proteínas y ácidos nucleicos. En la nanociencia, este potencial está detrás de aplicaciones específicas, como en la catálisis o la medicina. En las industrias de petróleo y gas utilizan simulaciones basadas en el potencial de Lennard-Jones para mejorar la eficiencia de la extracción y el procesamiento de hidrocarburos. Dadas las numerosas aplicaciones en la vida, es de vital importancia el estudio de esta dinámica, motivo de este estudio.



Figura 1: *Retrato del físico inglés John Lennard-Jones*

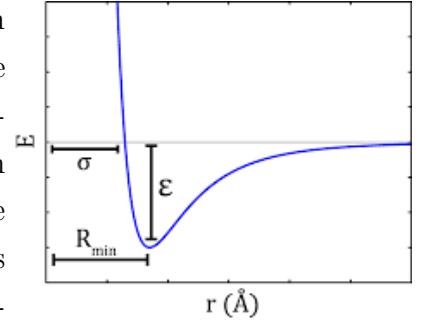
1.1. Base teórica

Como fue mencionado anteriormente, el potencial de Lennard-Jones se define de la siguiente manera:

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Los parámetros ϵ y σ son constantes que sirven para la escala de distancia que se aprecia en la figura 1.1. Se trata de un problema de fuerzas centrales por lo que la fuerza es igual a menos el gradiente del potencial.

Por conveniencia, para el estudio del argón se establece que $\epsilon = \sigma = m = k_B = 1$ pues para este gas se tiene que $\epsilon/k_B = 120$ K y así se trabajará con mayor facilidad y las distancias vendrán en función de σ que para este gas es $\sigma = 3,4$ Å. Además, en vez de considerar que las paredes de la caja son rígidas, se consideran condiciones de contorno toroidales, es decir, que si una partícula choca con la pared del lado derecho aparecerá por el lado izquierdo. Además, se considera la distancia mínima teniendo en cuenta estas condiciones de contorno por lo que para el caso de dos partículas que estén diametralmente opuestas la distancia entre estas no será la usual ($\sqrt{2}L$) si no que será cero. Para la simulación del gas, se utiliza el método de verlet, calculando las posiciones, aplicando condiciones de contorno para finalmente calcular la aceleración y la velocidad iterativamente.



1.1.1. Base teórica apartado 1

Usando el teorema de equipartición se puede obtener la relación entre la temperatura y la velocidad media del módulo de las velocidades mediante la siguiente ecuación:

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

y lo mismo ocurre para las distribuciones esperadas para el módulo de la velocidad y su componente en el eje x (la fórmula para el eje y es la misma)

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

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

1.1.2. Base teórica apartado 3

Para determinar la presión promedio del sistema, se tiene que

$$P = \frac{F}{S} = \frac{dp}{dtS} = \frac{n}{\text{paso} * h * L^2} \quad (5)$$

donde n es el número de partículas que han chocado con las paredes en esa iteración.

1.1.3. Base teórica apartado 5 y 6

Para el estudio de la fluctuación de las partículas, se calcula el siguiente promedio:

$$\langle (r(t) - r(t=0))^2 \rangle \quad (6)$$

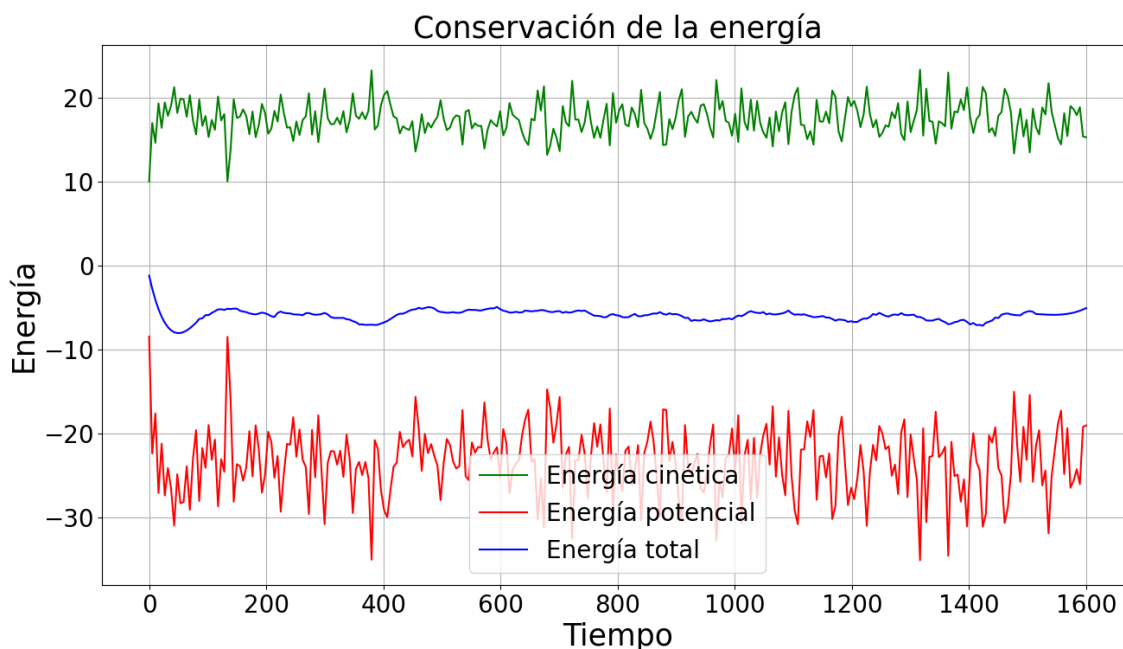
Para el estudio de la separación cuadrática media:

$$\langle (r_{ij}(t))^2 \rangle = \langle (r_i(t) - r_j(t))^2 \rangle \quad (7)$$

2. Resultados

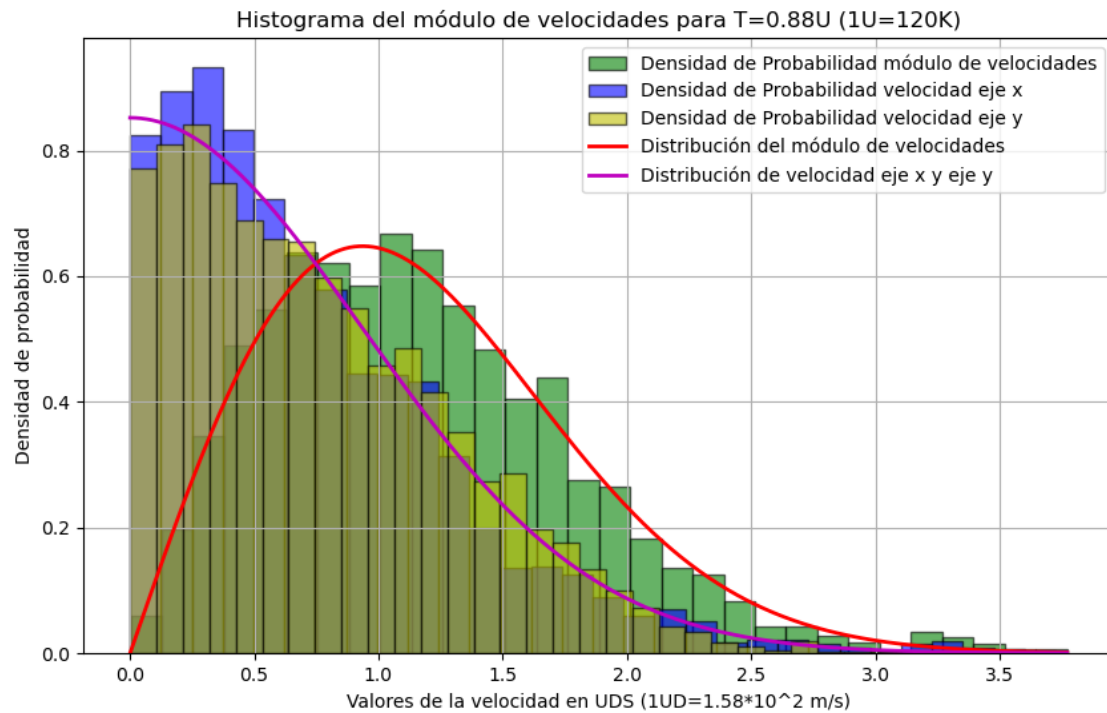
2.1. Cálculo de la temperatura, energía e histograma de las velocidades

Como fue mencionado en el apartado teórico, se puede determinar la temperatura mediante la ecuación 2. Se hace uso de esta ecuación y las condiciones iniciales que implican tener una distancia inicial entre partículas mayor que $1,1\sigma$ y un módulo de velocidad igual a 1 en una dirección aleatoria para cada partícula del gas. Tras el cálculo entre los instantes de tiempo 20-50 se obtiene que la temperatura media es $T = 0,88 (U)$ donde $1 U = 120 K$. La temperatura no tiene incertidumbre pues la simulación es determinista, no tiene valores aleatorios o algo que produzca un cambio en cada ejecución. Como es requerido, se estudia la conservación de la energía:



Como se aprecia, la energía total del sistema (color azul) se conserva en el tiempo pues esta oscila entre los valores de (0,-10) muy ligeramente. También se observa que cuanto más tiempo pasa, el sistema alcanza el equilibrio pues al principio de la simulación (entre los tiempos 0-180) se aprecia que la contribución a la energía total es mayoritariamente energía potencial (pues las partículas tienen poca velocidad y están relativamente cercanas entre sí) mientras que, de ahí en adelante, se van compensando la cinética y la potencial dando un valor de energía total constante.

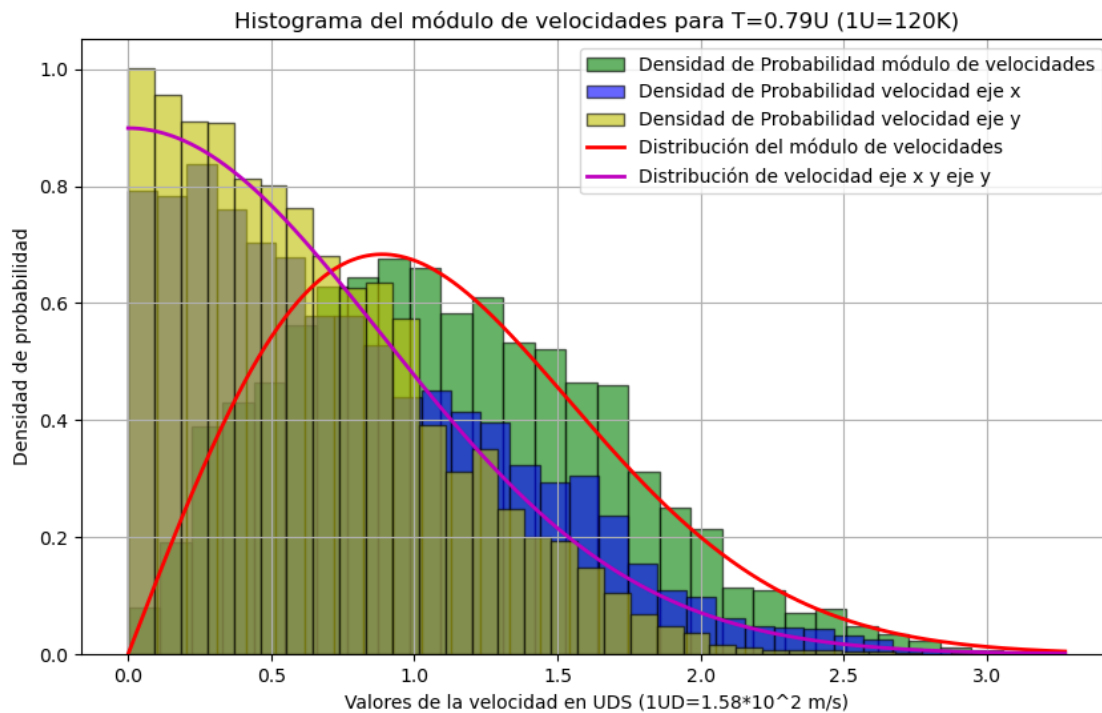
Respecto al histograma del módulo de las velocidades para esa temperatura, se obtiene lo siguiente:



cuya velocidad esperada es $v_{esp} = 0,94$ que se calcula mediante $v_{esp} = \sqrt{T}$. Es fácil ver que realmente el histograma se asemeja a la distribución de Maxwell Boltzmann que se ha representado y que el máximo coincide con la velocidad esperada.

2.2. Resultados dependiendo de diferentes condiciones iniciales de la velocidad

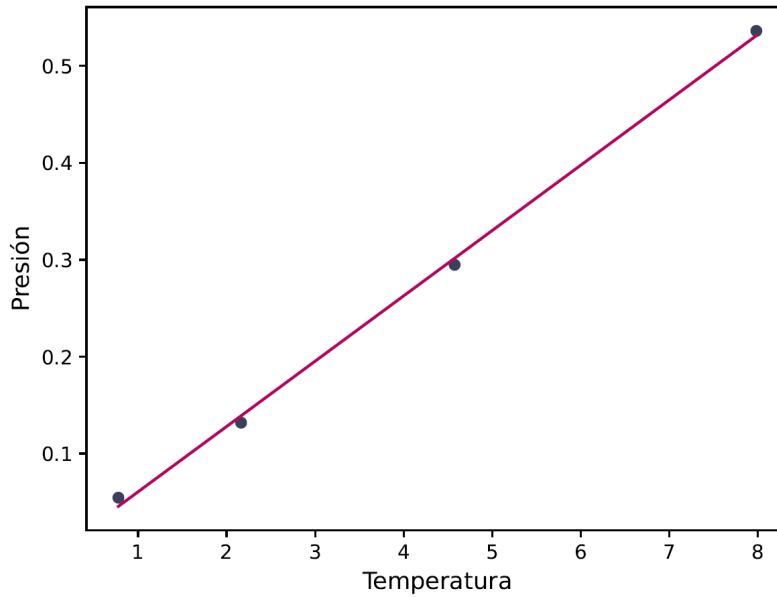
En este apartado, se imprime una velocidad inicial positiva en el eje x y una velocidad nula en el eje y a todas las partículas. El movimiento resultante de estas condiciones es que las partículas se moverán en la dirección positiva del eje x dentro de la caja toroidal. Debido a las condiciones de contorno periódicas, su movimiento se verá afectado por el entorno que simula el toroide. Con el tiempo, debido a las interacciones y al potencial de Lennard-Jones, el sistema alcanzará un equilibrio térmico donde las velocidades se distribuirán de acuerdo con la temperatura del sistema, independientemente de las velocidades iniciales específicas que se asignaron. Si se representa el histograma de velocidades se obtiene lo siguiente:



Como se ve, las velocidades se distribuyen acorde a una distribución que tiene una temperatura de 0.88 U indicando que el sistema alcanza el equilibrio térmico. Esto afirma que la evolución del sistema no depende de las condiciones iniciales de la velocidad ya que las velocidades acabarán representando la distribución de Maxwell-Boltzman.

2.3. Estudio de la presión en función de la temperatura

Para estudiar la relación entre la temperatura y la presión, se halla la ecuación de estado del gas. Con este motivo, se recogen pares de valores de temperatura y presión y se ve la relación que existe entre ellos. Para calcular la presión, se cuenta cuantas veces una partícula atraviesa una pared (es decir, rebota) y se divide entre la superficie y la unidad de tiempo como se ve en la ecuación 5. Tras la simulación se obtiene la siguiente relación lineal entre temperatura y presión:



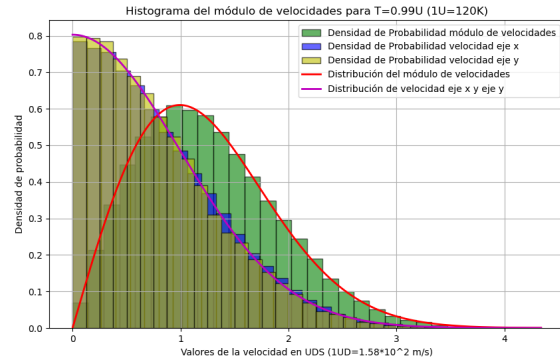
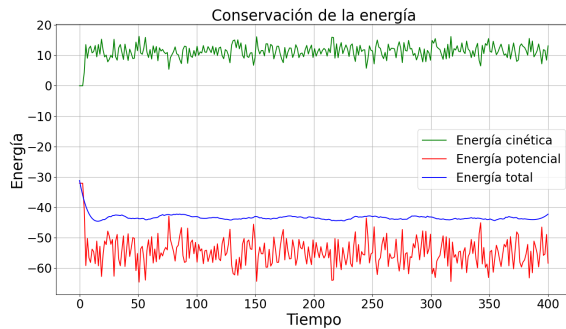
de donde se obtiene un ajuste de la forma $y=ax +b$ donde $y=P$, $x=T$ y $a=0.0674$ y $b=-0.00674$ haciendo que

$$P = 0,0674T - 0,00674 \quad (8)$$

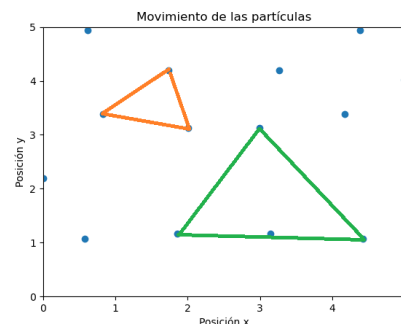
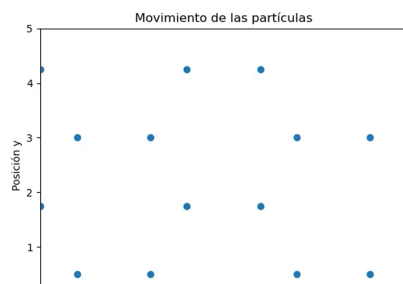
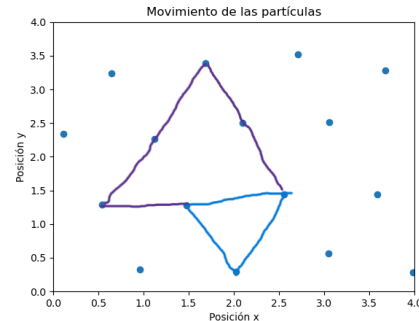
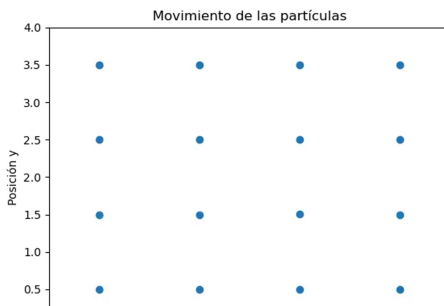
todo en unidades reducidas y con un coeficiente de correlación de 0.999, lo cual indica que los datos corresponden a una tendencia lineal. La explicación de por qué P y T siguen una tendencia lineal es porque el volumen del sistema es constante ya que las dimensiones de la caja no varían y por tanto, se puede considerar que el argón tiene un comportamiento ideal bajo estas condiciones. Se han considerado 16 partículas en una caja de 10×10 .

2.4. Transición de fase sólido-líquido

Con el motivo de observar la transición de fase sólido-líquido, se parte de una red cuadrada de 16 partículas en una caja de lado 4 y se estudian las propiedades del sistema. Se representa la energía y la densidad de velocidades:

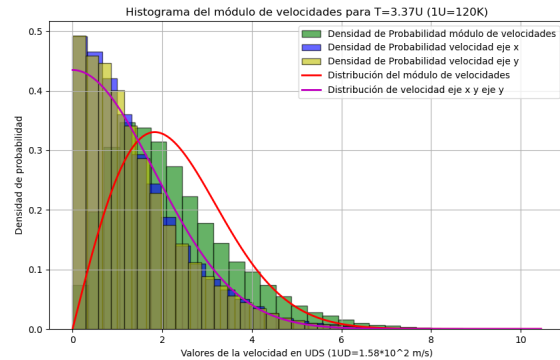
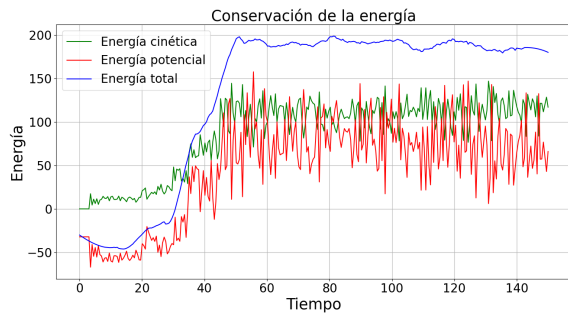


de donde se aprecia que la energía total tiene una contribución mucho mayor de energía potencial y una mucho menor de cinética pues las partículas al estar en estado sólido se mueven mucho menos según la teoría cinética de gases. Respecto al histograma se ve como se ajusta de una mejor manera a la distribución de Maxwell-Boltzmann que en el primer apartado pues al estar en estado sólido, las partículas tienen más probabilidad de tener la misma velocidad que además es baja. El sistema tiene una temperatura media de $0.99 U$. También, se aprecia que en el equilibrio las partículas se disponen de tal manera que forman triángulos entre ellas. También (figuras inferiores) se han dispuesto 14 partículas en una caja de lado 5 en forma de panal para observar el mismo fenómeno.

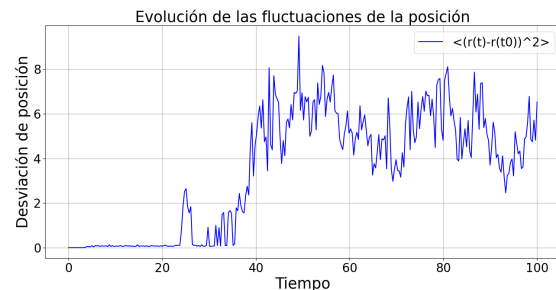


2.5. Calentando el sistema

Para apreciar la transición de sólido a líquido, se parte de las condiciones mencionadas en 2.4 y se calienta el gas, mediante un aumento de la velocidad por un factor de 1.5 en los instantes $t = 20$, $t = 30$, $t = 35$ y $t = 45$. Para apreciar este cambio, se grafica el promedio del desplazamiento de las partículas respecto de su posición inicial. Primeramente, se vuelve a estudiar lo realizado en el apartado 2.1 para ver las características del sistema al calentarlo.



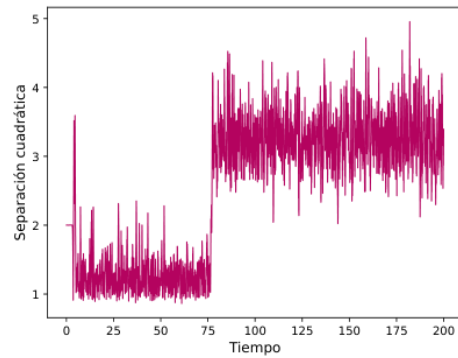
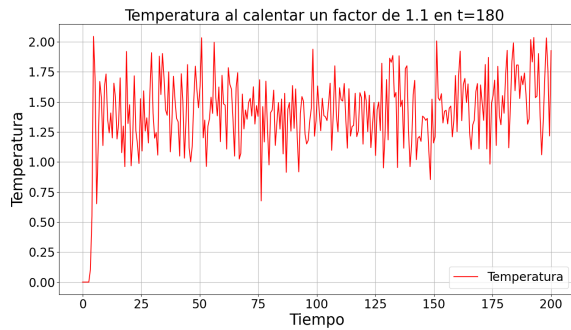
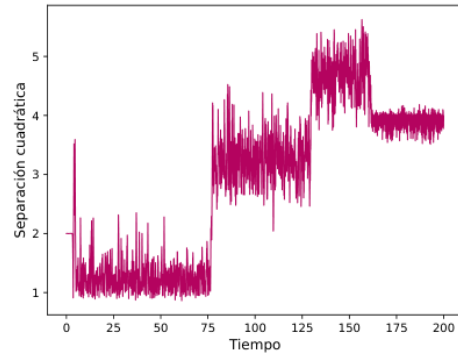
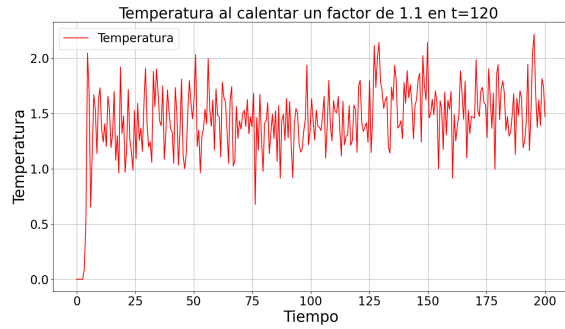
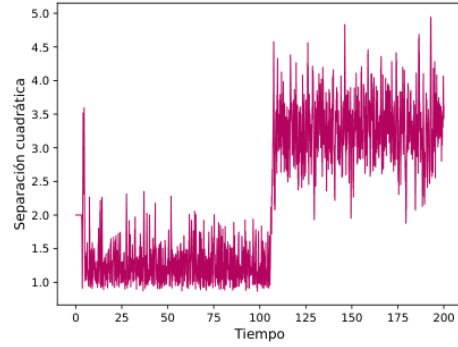
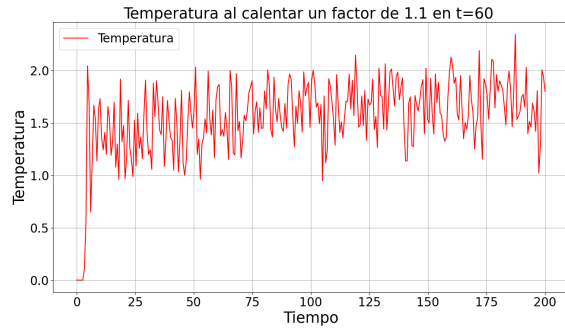
Se aprecia de manera clara como se aumenta la energía total tras calentar el sistema y luego se mantiene estable cuando se deja evolucionar lo suficiente. Asimismo, el histograma de las velocidades indica cómo han aumentado correctamente las velocidades a lo largo de la simulación ya que la densidad de probabilidad ha disminuido. Al representar la temperatura en función del tiempo y la fluctuación de la posición, se obtiene lo siguiente:



Es fácil ver que la temperatura aumenta en los puntos en los que se reescala la velocidad, manteniéndose prácticamente constante en los intervalos donde no se incrementa la velocidad. La temperatura media tiene un valor de $T=3.37 U$. También, se observa que llega un punto en el que las posiciones de las partículas, distan en gran manera respecto de su posición inicial, lo que indica que se ha alcanzado el estado líquido pues en este, la distancia entre las partículas es mucho mayor que en el estado sólido.

2.6. Temperatura crítica

Para determinar la temperatura crítica del argón, se analiza la separación cuadrática media de dos átomos en función de la temperatura. Es decir, se eligen dos átomos y al estudiar su separación cuadrática, se observa un cambio brusco en la pendiente de la gráfica. Una vez identificado el instante en el que ocurre este fenómeno, se recoge el valor de temperatura en ese momento. Para que la separación cuadrática aumente, se incrementa la velocidad en un factor de 1.1, en un instante en específico. Los instantes elegidos son $t=60$, $t=120$ y $t=180$. Se han elegido las mismas condiciones que en el apartado 2.4. Una vez simulado, se obtienen las siguientes gráficas:

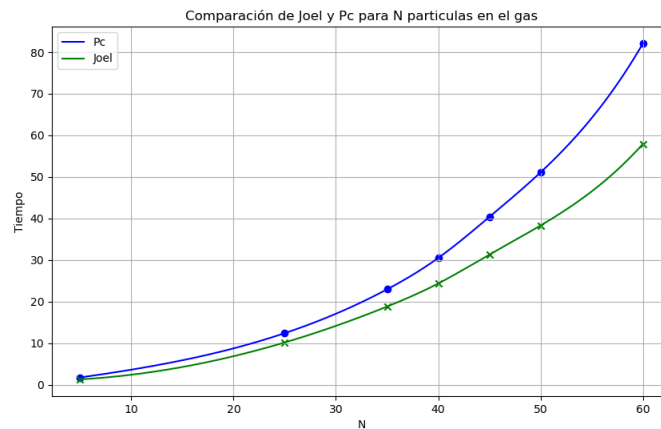


Como se aprecia en las gráficas, los datos asociados al cambio abrupto y su temperatura asociada son $(t=110, 108 \text{ K})$, $(t=80, 168 \text{ K})$, $(t=80, 180 \text{ K})$ para $t=60$, $t=120$ y $t=180$ respectivamente. Haciendo el promedio de estas tres medidas resulta que $T_c = 152 \text{ K}$. Comparando con el

valor teórico medido por la Universidad de Santiago de Compostela [2] que tiene un valor de 150.86 K resulta en un error relativo del 0.75 %. Se han revisado otros estudios y el valor no discrepa sustancialmente.

2.7. Optimización

Se compara el poder de ejecución del dispositivo donde se ha llevado a cabo toda la simulación, un sistema ASUS ROG STRIX G15 con un procesador AMD Ryzen 7 6800HS with Radeon Graphics 3.20 GHz y 16 gb de RAM con JOEL, el superordenador de la UGR. Esta comparación se realiza aumentando el número de partículas en el último apartado realizado, es decir, estudiando la separación cuadrática media de las partículas cerca de la temperatura crítica. Tras la experimentación para una caja de lado 10, se obtiene la siguiente comparación:



Como se aprecia, Joel utilizando su procesador AMD, tarda menos tiempo para iteraciones más altas, como se esperaba. Cabe destacar el uso del procesador AMD en Joel pues si no se usa, el resultado es el opuesto.

3. Conclusiones

Dando por concluido este experimento, se puede afirmar que los resultados físicos que este conlleva son de gran interés. Describe de manera clara el estudio de la dinámica del gas. Resulta aún más interesante sabiendo que el estudio de la dinámica del gas se encuentra detrás de muchos procesos y aplicaciones tales como; fabricación de semiconductores: útil en la deposición de capas finas de materiales en la fabricación de chips y dispositivos electrónicos, Control de la Calidad del Aire: las simulaciones describen de manera correcta la dispersión de contaminantes en el aire, lo cual es crucial el control de la contaminación y para el desarrollo de motores y combustibles: ayudando a mejorar la eficiencia y reducir las emisiones contaminantes.

En conclusión, en este informe, se ha estudiado de manera correcta la temperatura, energía total del sistema e histograma de velocidades, corroborando que la física de la simulación es correcta. Una vez demostrado que la simulación se realiza de manera correcta, se ha determinado la independencia de la evolución del sistema según sus condiciones iniciales. Asimismo, se ha determinado la ecuación de estado del argón, llegando a la conclusión de que la temperatura y la presión siguen una tendencia lineal entre ambas. Una vez estudiado estos aspectos básicos del sistema, se estudió la transición de fase sólido líquido, partiendo de configuraciones geométricas como la red cuadrada o hexagonal y estudiando sus particularidades. En esta línea, para visualizar el cambio de fase, se analizó el calentamiento del sistema por distintos factores, apreciando claramente la transición al estado líquido. Finalmente, se determinó la temperatura crítica del argón con un error relativo muy bajo.

Bibliografía

- [1] Phil. Trans. “Maxwell James Clerk IV, On the dynamical theory of gases”. En: *Real Society* (1867). URL: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rstl.1867.0004>.
- [2] Universidade de Santiago de Compostela. “Carbueros metálicos, ficha de datos de seguridad”. En: *003B* (1999). URL: https://www.usc.es/estaticos/servizos/sprl/Argon_Liquido_FDS_003B.pdf.

Acceso a github: [aquí](#)