

# Dinámica molecular en dos dimensiones

Pablo Chehade

pablo.chehade@ib.edu.ar

Física computacional, Instituto Balseiro, CNEA-UNCuyo, Bariloche, Argentina

## I. INTRODUCCIÓN

Describir la dinámica de un sistema de muchas partículas que interactúan con fuerzas conocidas no es sencillo. El problema se puede resolver exactamente para un sistema de dos cuerpos, pero para sistemas más grandes no hay una solución analítica y es necesario recurrir a métodos numéricos aproximados. De esta tarea se encarga justamente la dinámica molecular. Un algoritmo conocido para enfrentar este problema es el de Verlet, que calcula las posiciones  $\mathbf{x}$  y velocidades  $\mathbf{v}$  de la partícula  $i$  a tiempo discretizado  $n + 1$  a partir de las expresiones

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_i^{n+1} &= \mathbf{x}_i^n + h\mathbf{v}_i^n + \frac{h^2}{2}\mathbf{F}_i^n \text{ y} \\ \mathbf{v}_i^{n+1} &= \mathbf{v}_i^n + \frac{1}{2h}(\mathbf{F}_i^{n+1} + \mathbf{F}_i^n), \end{aligned} \quad (1)$$

donde el índice superior indica el tiempo al que está evaluada cada variable,  $h$  es la unidad de tiempo discretizado y  $\mathbf{F}_i^n$  es la fuerza sobre la partícula  $i$  debido a las interacciones con las demás partículas. En una primera aproximación dichas interacciones se pueden considerar clásicamente, de modo que  $\mathbf{F}_i^n$  estará dada por la ecuación de Newton:

$$\mathbf{F}_i^n = \sum_{j \neq i} \frac{\mathbf{r}_{ij}^n}{r_{ij}^n} f^n(r_{ij}) \quad (2)$$

donde  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ , con  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ , es la distancia entre las partículas  $i$  y  $j$ , y  $f(r) = -dU(r)/dr$  es la fuerza.  $U(r)$  es el potencial de interacción conocido.

## II. MÉTODO EXPERIMENTAL

Se buscó representar un sistema de  $N = 900$  átomos neutros dentro de una caja en dos dimensiones de tamaño  $L \times L$ , con  $L = 54,77$ . Se eligió el potencial de Lennard-Jones para representar las interacciones entre las partículas, dado por

$$U(r_{ij}) = 4 \left( \frac{1}{r_{ij}^{12}} - \frac{1}{r_{ij}^6} \right)$$

Para comenzar el cálculo numérico son necesarias condiciones iniciales para la posición y la velocidad, además de condiciones de contorno para mantener las partículas dentro de la caja. Las posiciones iniciales  $\mathbf{r}_i(0)$  se eligieron en los nodos de una red cuadrada:  $(x_i^0, y_i^0) = (na, ma)$  con  $a = L/(N^2 + 1)$  y  $n, m$  números enteros:  $n, m =$

$1, \dots, N^2$ . De este modo, ninguna partícula se encuentra en el borde de la caja a tiempo inicial. La ventaja de esto se verá cuando se expliquen las condiciones de contorno. En cuanto a las velocidades iniciales, se consideraron velocidades aleatorias  $(v_{x_i}^0, v_{y_i}^0) = (\pm v_0, 0)$  con  $v_0 = 1,1$ . De este modo, la distribución de las velocidades  $P_x(v_x)$  y  $P_y(v_y)$  a tiempo inicial están dadas por los histogramas de la figura 1.

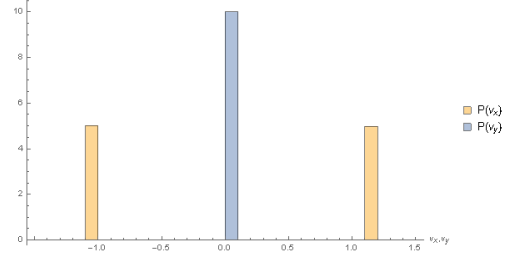


Figura 1: Distribución  $P(v_x)$  y  $P(v_y)$  a tiempo inicial.

Lo único que falta definir son las condiciones de borde, es decir, el mecanismo de interacción entre las partículas y la caja que las contiene. Para esto se consideró que cada pared actúa como un potencial repulsivo sobre cada partícula mediante la expresión

$$U^*(d_{ik}) = \frac{4}{d_{ik}^{12}},$$

donde  $d_{ik}$  es la mínima distancia entre la partícula  $i$  y la pared  $k$  (se puede considerar  $k = 1, 2, 3 \& 4$  representando las cuatro paredes de la caja). Este potencial se agrega en el cálculo de  $\mathbf{F}_i^n$  en la ecuación 2. Una vez presentado queda claro por qué se eligió que ninguna partícula se encuentre en el borde de la caja a tiempo inicial: si esto ocurriera,  $d_{ik} = 0$  para algún  $k$  y, consecuentemente,  $U(d_{ik})$  divergería produciendo una fuerza infinita sobre la partícula  $i$ , dando lugar a una situación inaceptable físicamente.

Se empleó el algoritmo de Verlet explicitado en las ecuaciones 1 con  $h = 0,005$  y un tiempo total de 20000 pasos. Se verificó la conservación de la energía total del sistema calculada como  $E_{tot} = E_{kin} + E_{pot}$  donde

$$E_{kin} = \sum_{i=1}^{N^2} \frac{|v|^2}{2}$$

con  $|v| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$  y

$$E_{pot} = \sum_{i=1}^{N^2} \left( \sum_{j=1, j \neq i}^{N^2} U(r_{ij}) + \sum_{k=1}^4 U^*(d_{ik}) \right)$$

Además, se analizó la distribución de velocidades  $P(v_x)$ ,  $P(v_y)$ ,  $P(v) = (P(v_x) + P(v_y))/2$  y  $P(|v|)$ .

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

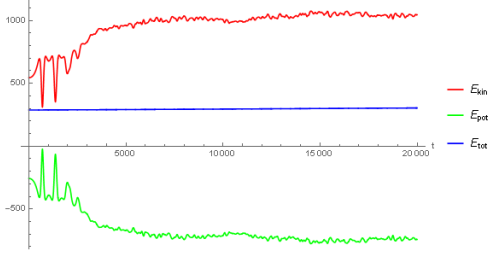


Figura 2:  $E_{kin}$ ,  $E_{pot}$  y  $E_{tot}$  en función del tiempo.

En primer lugar, se calculó  $E_{kin}$ ,  $E_{pot}$  y  $E_{tot}$  para cada paso de tiempo y se observó que  $E_{tot}$  se mantiene constante, tal como se verifica en la figura 2. Esto es consecuencia de que el sistema es conservativo y, además, el algoritmo de Verlet también lo es, respetando de este modo el comportamiento del sistema. Es importante aclarar que realmente esta cantidad se mantiene aproximadamente constante. Analizando por separado su comportamiento en la figura 3 y prestando especial atención a la escala en los ejes, se verifica que  $E_{tot}$  aumenta en el tiempo. Esta desviación se atribuye a errores de redondeo, dado que disminuye a medida que  $h$  se hace más pequeño. Debido a esto, se eligió un valor suficientemente pequeño para este parámetro con la condición de que el código ejecute en un tiempo razonable.

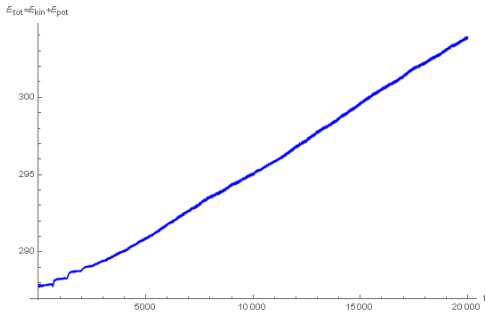


Figura 3:  $E_{tot}$  en función del tiempo. Nótese la diferencia de escala respecto a la figura 3.

En cuanto a los histogramas de velocidades a tiempo final graficados en la figura 4, se observan grandes diferencias respecto a aquellos a tiempo inicial (figura 1). En primer lugar, ambos se transformaron en distribuciones que asemejan a una distribución gaussiana. En segundo lugar, arriban al mismo comportamiento a pesar de haber partido de condiciones iniciales distintas, lo cual im-

plicaría que la forma de la distribución de velocidades a tiempo final es independiente de las condiciones iniciales. Esta afirmación se debería estudiar con más detalle.

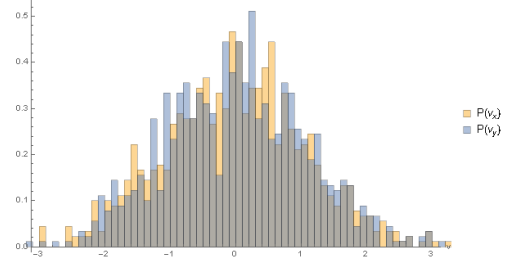


Figura 4: Distribuciones  $P(v_x)$  y  $P(v_y)$  a tiempo final.

Además, en cuanto a  $P(v)$  se obtuvo un comportamiento gaussiano igual a los anteriores, como se observa en la figura 5. Esto es consecuencia directa de la definición de  $P(v)$  como el promedio de las distribuciones  $P(v_x)$  y  $P(v_y)$ .

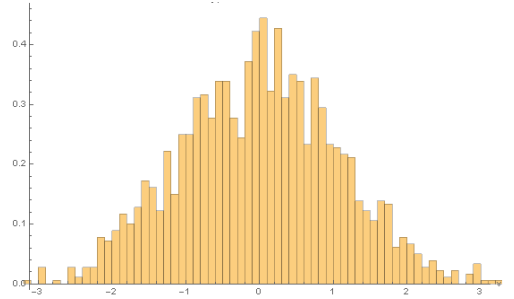


Figura 5: Distribución  $P(v)$  a tiempo final.

Por último, se analizó la distribución del módulo de las velocidades  $P(|v|)$ . Se obtuvo un comportamiento similar a la distribución de Maxwell-Boltzmann en dos dimensiones, tal como se observa en la figura 6. Esta distribución de probabilidad es característica de la distribución de las velocidades de las moléculas en un gas ideal. Esto implica que el sistema modelado se comporta como un gas ideal, al menos en las condiciones utilizadas:  $N = 900$ ,  $L = 54,77$ , densidad  $\rho = N/L^2 = 0,3$ .

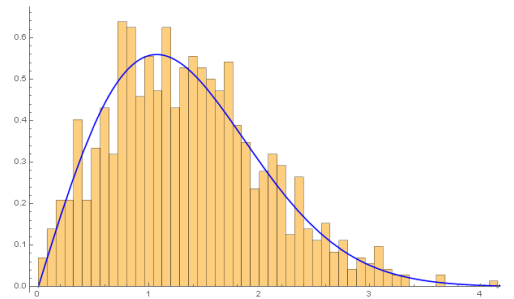


Figura 6: Distribución  $P(|v|)$  a tiempo final.