

ESTUDIO SOBRE LA DINÁMICA MOLECULAR DE UN SISTEMA CON INTERACCIÓN TIPO LENNARD-JONES

Ejercicio 1

a) Describe detalladamente las partes del código:

Para realizar la simulación de dinámica molecular seguimos los siguientes pasos:

Leemos de un fichero las condiciones en las que la simulación se quiere hacer, tales como el time-step, la densidad, el cutoff, el numero de partículas total, la temperatura, el numero de pasos de tiempo totales y los parámetros (epsilon y sigma) correspondientes al potencial Lennard-Jones.

Usando la densidad y el numero total de partículas podemos calcular de una forma sencilla tamaño de la caja de simulación, que consideraremos de la misma extensión en las tres dimensiones, es decir, una celda cúbica.

El siguiente paso corresponde a la inicialización del sistema. Para ello primero disponemos las partículas en la celda guardando sus posiciones en una matriz. Uno las puede colocar de muchas maneras siempre y cuando se evite tener pares de partículas solapadas o bien muy cerca en el espacio, ya que al calcular la fuerza entre ellas podemos llegar a situaciones poco representativas de la naturaleza de la interacción entre las partículas simuladas. En nuestro caso, hemos escogido disponerlas inicialmente como una celda cúbica simple. Debido a la alta energía reticular de las partículas en esta conformación, esta estructura puede corresponder a un estado meta estable que evoque a un comportamiento inapropiado de las partículas en las primeras etapas de la simulación. Existen varias vías por las que podemos solventar este problema, la escogida en este caso es aplicar una pequeña perturbación aleatoria en la posición de las partículas y inicializar las velocidades en vez de dejarlas como cero.

Para inicializar las velocidades tenemos que hacerlo de acuerdo con la correspondiente distribución de Maxwell-Boltzmann (MB) a una cierta temperatura. Debido a que la distribución de MB corresponde a una gaussiana, podemos inicializar dichas velocidades de forma aleatoria siguiendo esta distribución. Computacionalmente esto se puede hacer usando el método de Box-Müller, que genera pares de valores gaussianos y posteriormente multiplicar dicho numero aleatorio por la raíz cuadrada de la temperatura.

Una vez inicializado el sistema debemos empezar la simulación propiamente dicha. Para ello, iniciamos un bucle de final definido por el número de pasos de simulación que empieza por integrar de forma numérica las posiciones y las velocidades del conjunto de partículas respecto al tiempo. En nuestro caso hemos usado el integrador 'velocity Verlet'. Este integrador resuelve las ecuaciones del movimiento aproximando por Taylor en segundo orden la posición y la velocidad. En la expansión aparece el termino de la fuerza total sobre la partícula, que podemos calcular como la suma de las contribuciones de la derivada del potencial Lennard-Jones respecto a la distancia entre ellas.

La forma del potencial Lennard-Jones tiene un mínimo a una cierta distancia sigma y aumenta tendiendo a 0 para distancias grandes. Por ello, cuando dos partículas están muy alejadas la interacción entre ellas es muy débil en comparación a la de las partículas en entornos mas cercanos.

Este hecho nos permite negligir su interacción así ahorrando coste computacional. La distancia mínima entre dos partículas cuya interacción se desprecia es llamada cutoff. La elección del cutoff debe ser cuidadosa y en este caso se ha escogido como 2.5 veces la distancia mínima. Derivando de la expresión del potencial, esto evoca a despreciar interacciones 60 veces mas débiles que la interacción entre dos partículas en el mínimo de potencial. La imposición de un cutoff implica forzar una discontinuidad de salto finito en la curva de potencial. Por ello, pueden aparecer divergencias en la fuerza. Este hecho se puede solucionar añadiendo un shift en la curva de potencial correspondiente a la fuerza entre dos partículas en la distancia de cutoff.

Una vez integradas las posiciones pueden haber partículas que hayan superado los límites de la caja de simulación. Respeto a este punto, uno puede tomar dos estrategias: Hacer ‘revotar’ las partículas de forma elástica con una pared virtual o añadir condiciones periódicas de contorno (PBC). En este caso se ha tomado la última alternativa. Esta implica que, si una partícula supera los límites de la caja aparece por el otro lado con la misma velocidad. En resumen, sería como si nuestro espacio de simulación no fuera cartesiano sino toroidal. Esto evita problemas relacionados con el límite de la caja además de proveer la simulación de un entorno de bulk. Las PBC también afectan a la interacción Lennard-Jones ya que considerando que una partícula puede entrar por el otro lado, esta también debería interaccionar con las partículas del lado contrario de la caja de simulación.

Hay muchas vías eficientes para definir unas condiciones periódicas de contorno, en esta caso se ha implementado de manera que si la parte entera de la división entre la posición y el tamaño de la caja supera la unidad (partícula mas allá del límite), se subtrae el tamaño de la caja de la posición de esa partícula. Esta forma de implementar las PBC obliga a seleccionar cutoff's de, como máximo, la mitad del tamaño de la caja y realizar la simulación con imagen mínima, es decir, una partícula no puede interaccionar con otra y la imagen de esta última simultáneamente. Este hecho es razonable siempre y cuando no simulemos partículas cargadas.

El próximo paso es el control de la temperatura, si queremos realizar la simulación en el marco del colectivo canónico. Este control de la temperatura se efectúa con termostatos, que son necesarios debido a que la conservación de la energía total del sistema puede implicar un aumento o disminución de la velocidad de las partículas. La elección del termostato es crítica, ya que nos indicará que propiedades macroscópicas del sistema quedan bien descritas y, por tanto, podemos medir. En nuestro caso hemos escogido el termostato de Andersen que consiste en reiniciar según una distribución de MB la velocidad de un cierto porcentaje de partículas escogidas al azar cada paso de simulación. Esta modificación arbitraria de las velocidades se puede entender como la interacción de las partículas con un baño térmico externo. Como estamos modificando las velocidades de partículas aleatorias, este termostato nos impedirá medir propiedades relacionadas con la difusión.

El proceso de calcular las fuerzas, Integrar posiciones y velocidades seguido de controlar la temperatura de simulación se repite en bucle tantas veces como se indica en el fichero de inicialización. Podemos hacer también que dentro de este bucle, cada ciertos pasos, se imprima en ficheros datos interesantes de la simulación, como trayectorias, velocidades, temperatura, o energía cinética y potencial. En nuestro caso se actualizarán estos ficheros cada 100 pasos de tiempo.

b) Simulaciones sin baño térmico con velocidades iniciales no-nulas

Hemos realizado simulaciones a una temperatura adimensional inicial de $T^*=2.0$ fijando los parámetros del potencial Lennard-Jones ($\epsilon = 1.0$ y $\sigma = 1.0$) variando la densidad adimensional p^* en el rango $0.1 - 1.1$ con una variación de 0.1 .

Este conjunto de simulaciones los hemos realizado utilizando tres time-steps de integración diferentes sin utilizar ningún termostato. Esto implica que estamos trabajando en el colectivo microcanónico, donde se tiene que conservar el momento de inercia total y la energía mecánica del sistema manteniendo fijados el número de partículas y el volumen.

Los resultados obtenidos se representan en las figuras 1, 2 y 3. Aunque la variación haya sido 0.1 , solo mostraremos los casos de $p^* = 0.1, 0.5, 0.7$ y 1.1 .

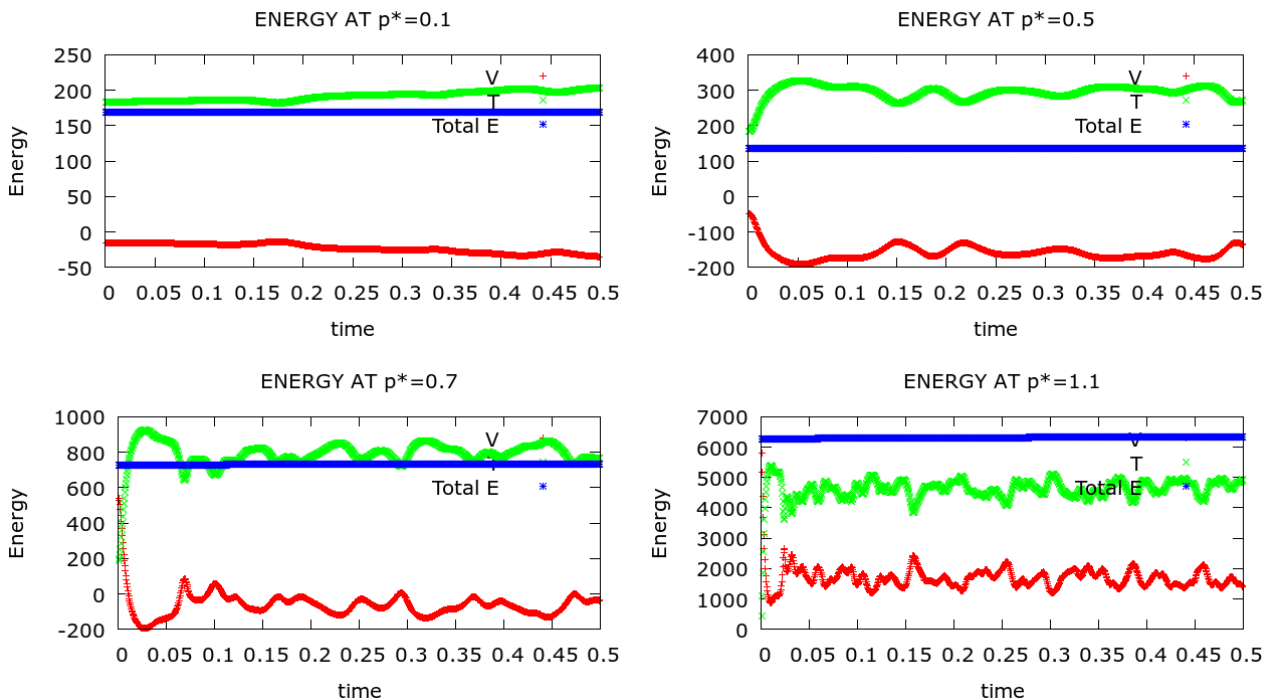


Figura 1. Energía potencial, cinética y mecánica para diferentes valores de p^* usando un time-step = $5.0E-6$

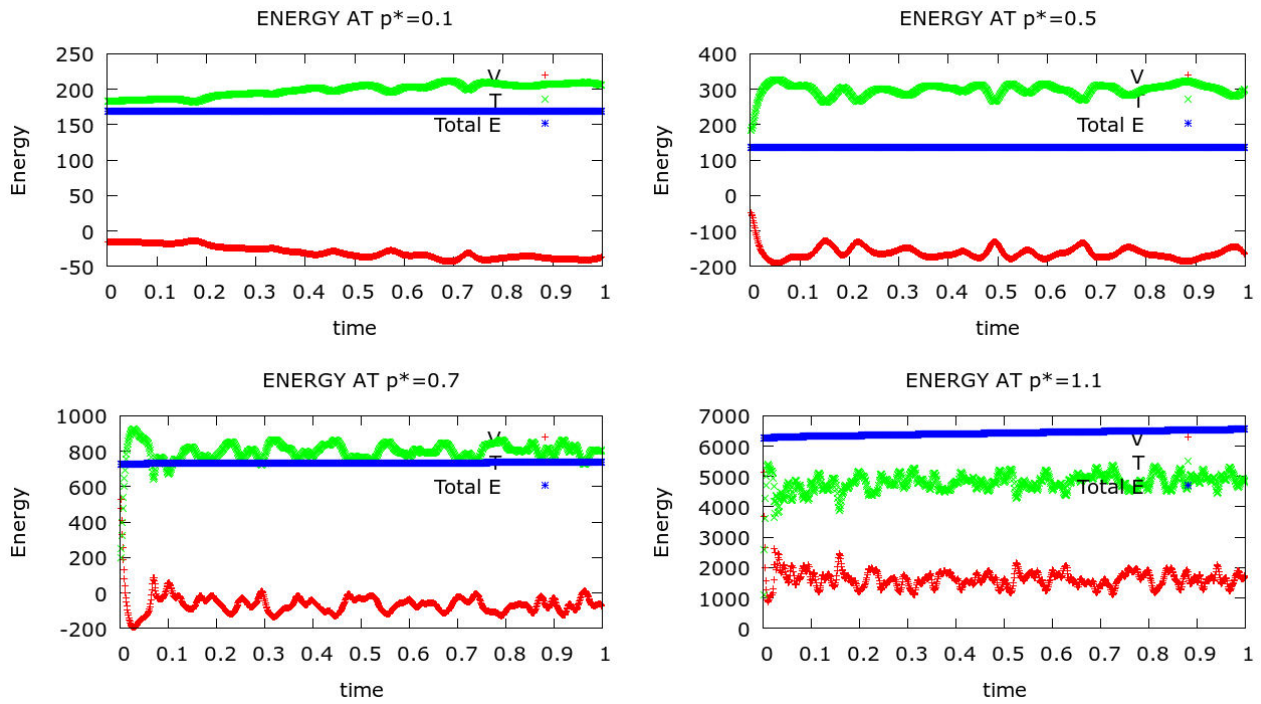


Figura 2. Energía potencial, cinética y mecánica para diferentes valores de p^* usando un time-step = $1.0E-5$

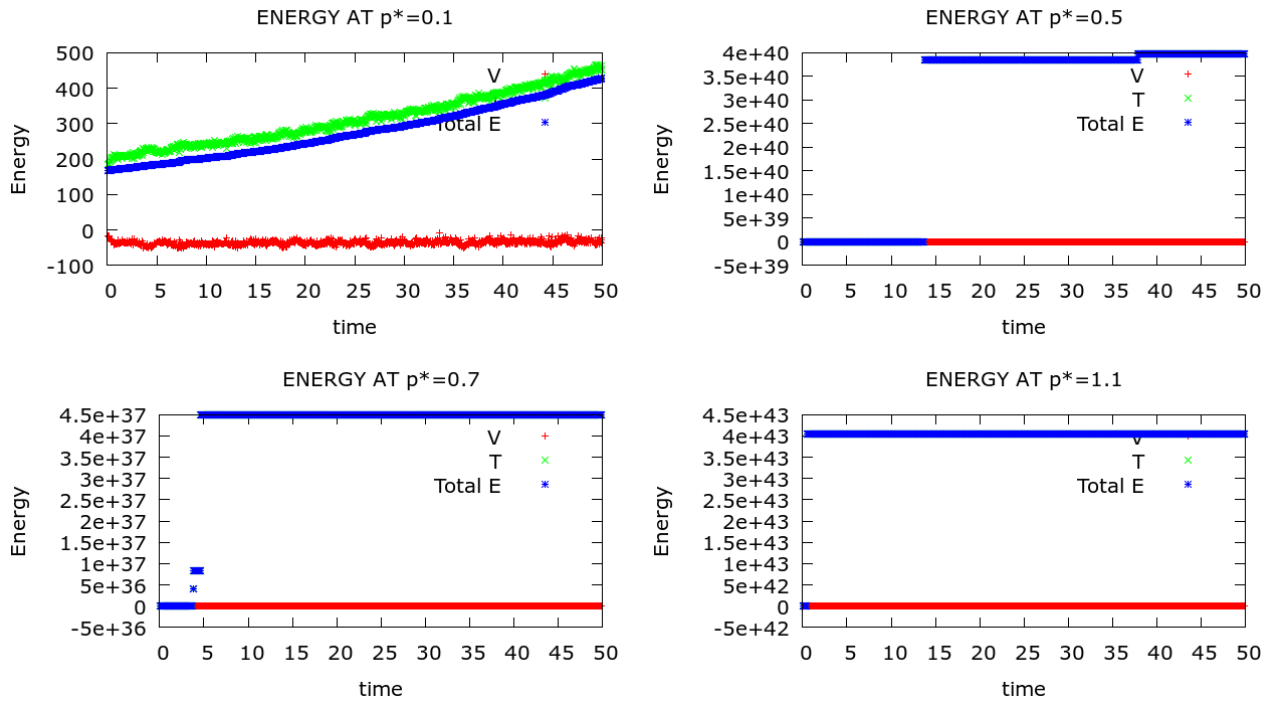


Figura 3. Energía potencial, cinética y mecánica para diferentes valores de p^* usando un time-step = $5.0E-4$

Como se puede ver en los resultados de las figuras 1 y 2, para time-steps razonablemente pequeños la energía mecánica del sistema se conserva durante el transcurso de la simulación. En contraposición, cuando aumentamos demasiado el time-step observamos que la energía mecánica del sistema no se conserva, llegando a resultados erróneos.

Además, se puede también observar que el time-step usado debe ser dependiente de la densidad del sistema ya que, a $p^*=1.1$ de la figura 2, se puede observar un leve aumento de la energía mediante avanzamos en la simulación. Este comportamiento se hace mas tangible en la Figura 3. Donde la energía ya aumenta con $p^*=0.1$ y se dispara, dando lugar a resultados sin sentido físico, a p^* mas elevadas.

Otro factor a contemplar es el valor de las energías parciales y total a medida que aumenta la densidad. Podemos observar un aumento en el valor de la energía cinética a medida que imponemos mayores densidades. En contraposición, no observamos el mismo comportamiento para la energía potencial cuyo valor disminuye al hacer el sistema más denso (mayor estabilidad) y vuelve a aumentar dada una cierta densidad (desestabilización). Esta variación no lineal de la energía potencial respecto a la densidad también afecta a la energía mecánica, que sigue su misma tendencia. Este hecho conduce a la existencia de una densidad que minimiza la energía total del sistema. Esta característica no debería de sorprender, puesto que la interacción entre las partículas es de tipo Lennard-Jones y, por tanto, existe una distancia de energía potencial más estable que debe corresponder a una cierta densidad del sistema.

NOTA: En este apartado se pide también la representación del momento total y la realización del mismo estudio con el integrador de Euler. Por cuestiones de tiempo no se ha podido realizar dichos estudios pero se puede comentar los resultados que esperaríamos obtener: Al usar el integrador de Euler esperaríamos la necesidad de utilizar time-steps mas pequeños para obtener los mismos resultados que con el integrador de Verlet. Esto pasa debido a que el orden de error del integrador de Euler es de $O(\Delta t^3)$ mientras de que el de Verlet tiene $O(\Delta t^4)$. En lo correspondiente al momento del sistema esperaríamos que su valor correspondiera a cero independientemente de la densidad del sistema. Además se espera la misma tendencia que en los casos anteriores al aumentar el time-step debido a una mala integración de la trayectoria.

c) Comprobación sobre la distribución de velocidades

Para este apartado incorporamos el termostato de Andersen descrito en la primera sección. Para comprobar su correcto funcionamiento podemos representar la distribución de velocidades para diferentes valores de la densidad. Como la temperatura se ha definido a $T^*=2.0$ para todo el set de simulaciones es de esperar que la distribución de velocidades no varíe con la densidad.

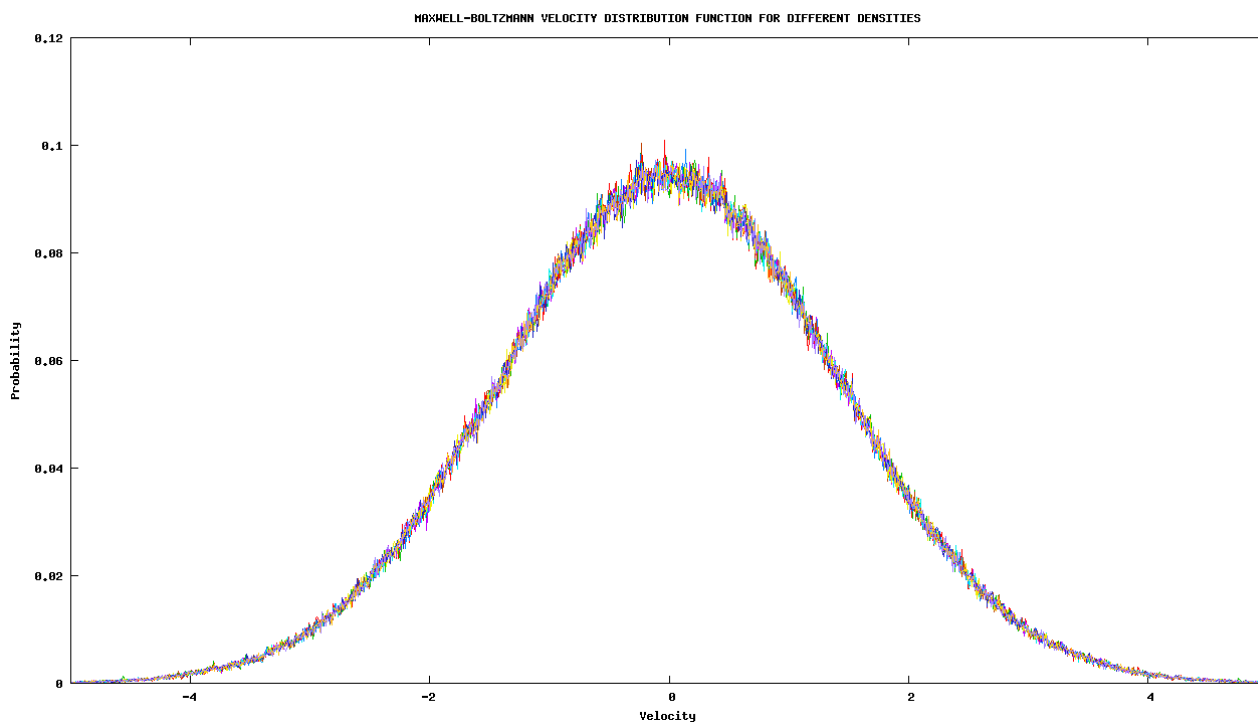


Figura 4. Distribución de Maxwell-Boltzmann para una MD con $T^*=2.0$ aplicando un gradiente de densidades. No se ha incorporado un índice en el gráfico ya que quedan todas las distribuciones solapadas.

Ejercicio 2

a) Simulaciones con termostato a $T^ = 2.0$*

Con el termostato incorporado en el código, ya no trabajamos en el colectivo microcanónico como en los apartados a) y b) del ejercicio anterior. En contraposición la simulación queda descrita en el marco del colectivo canónico. En este colectivo queda fijado el número de partículas, la temperatura y el volumen del sistema, pero no tiene por qué conservarse la energía total.

Como se ha descrito anteriormente, partiendo de una configuración de las partículas correspondiente a una celda cúbica simple y las velocidades iniciales definidas a 0, la simulación prediría estados difícilmente accesibles para ciertos valores de T^* para tiempos cortos. Por ello, puede hacer falta termalizar el sistema para poder confiar en las trayectorias y configuraciones obtenidas. Este procedimiento suele acelerarse realizando una MD corta a una temperatura muy por encima de la deseada para ‘fundir’ la estructura cristalina inicial. En este caso se ha optado por la opción de aplicar una pequeña perturbación a la estructura cristalina inicial y inicializar las velocidades tal y como correspondería a la temperatura de simulación. De esta manera, no hace falta fundir la estructura cristalina durante tantos pasos de tiempo, ya que partimos de una estructura inicial mucho menos ordenada, y se llega al equilibrio térmico en muy poco tiempo de cálculo.

Como en el apartado anterior, se ha utilizado densidades en el intervalo 0.1 a 1.1 con pasos de 0.1. Por otro lado, el número de pasos usado ha sido de $5.0E+5$ con un time-step de $5.0E-5$. En la figura 5 se muestran la energía cinética, potencial y mecánica para diferentes valores de la densidad.

Como se puede ver en la figura, ni la energía potencial ni la energía total se conservan durante la simulación, en cambio la energía cinética, que está estrechamente relacionada con la temperatura por el principio de equipartición de la energía, se conserva desde el principio debido a la inicialización de las velocidades iniciales dentro de la correcta distribución de MB. Se puede observar que el gradiente de la energía es más pronunciado en las primeras etapas de la simulación. Este descenso de la energía total es debido a la termalización.

Se puede también observar que el tiempo necesario de la termalización depende de la densidad del sistema. Cuando la densidad es baja en pocos pasos se llega a un estado prácticamente estacionario, mientras que a densidades suficientemente elevadas el proceso de termalización requiere de más pasos. Este comportamiento tiene sentido si tenemos en cuenta que los sistemas más densos parten de una geometría más forzada. Un zoom de la imagen de la simulación a $p^*=1.1$ en el intervalo de simulación donde se ve de una forma más clara la fase de termalización está recogido en la figura 6.

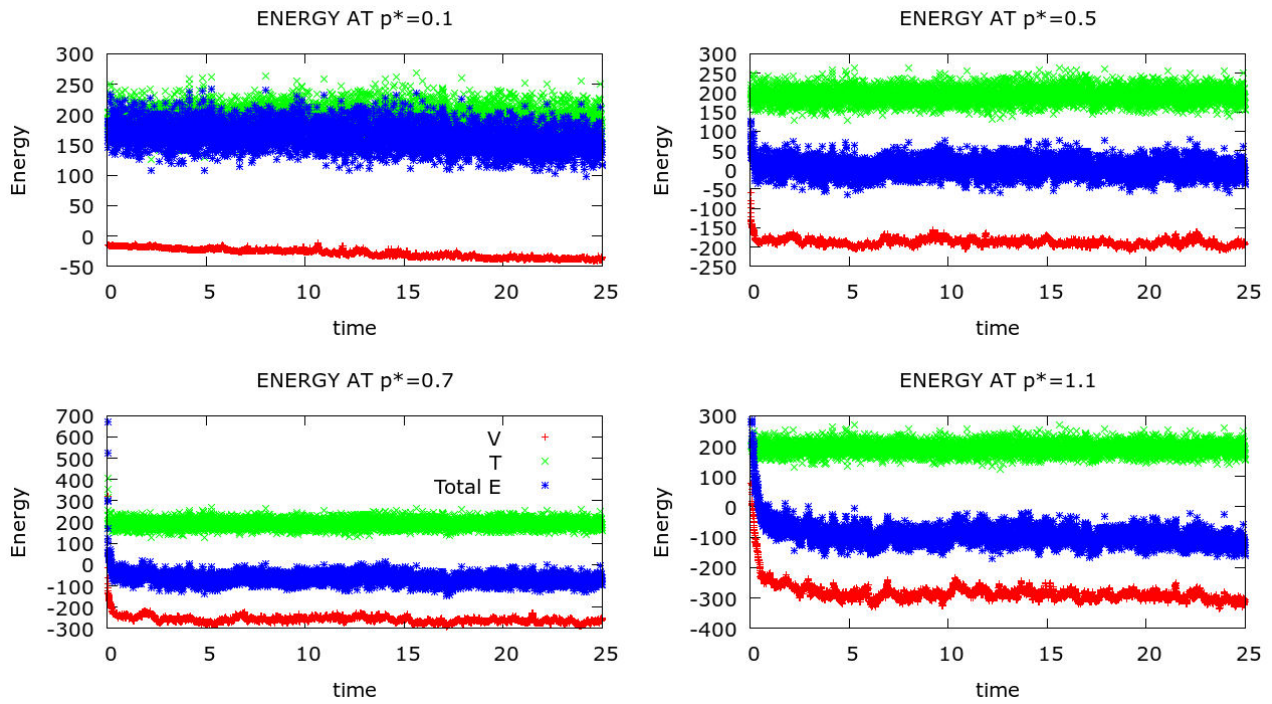


Figura 5. Energía potencial, cinética y mecánica para diferentes valores de p^* usando un time-step = $5.0E-5$.

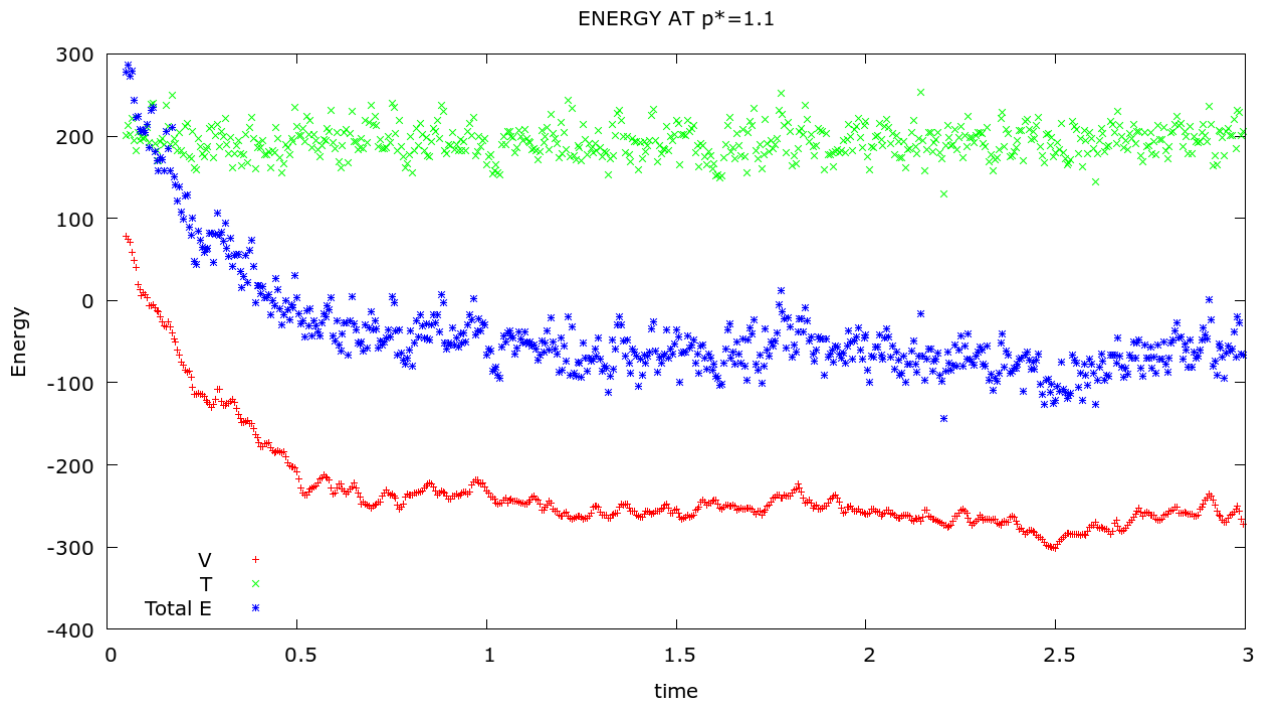


Figura 6. Zoom de la simulación con $p^*=1.1$ en la etapa de termalización. Nótese como el gradiente de las energías disminuye de forma tangible hasta alcanzar un estado estacionario.

b) Presión del sistema a diferentes densidades

NOTA: Por falta de tiempo no he podido calcular la presión de las diferentes simulaciones. Por otro lado, esperaríamos el comportamiento siguiente: La presión del sistema solo depende de la velocidad de las partículas y el volumen, si mantenemos el número de partículas constantes. A mayor velocidad mayor presión y a menor tamaño de la caja de simulación mayor presión también. Dado que la temperatura de todo el set de simulaciones es la misma, su distribución de velocidades también lo es. Por ende, a medida que hubiéremos aumentado la densidad, mas pequeña sería la caja de simulación y, por tanto, mayor sería la presión. En contraposición a la energía, la presión del sistema no tendría que equilibrarse ya que la energía cinética del sistema se conserva.

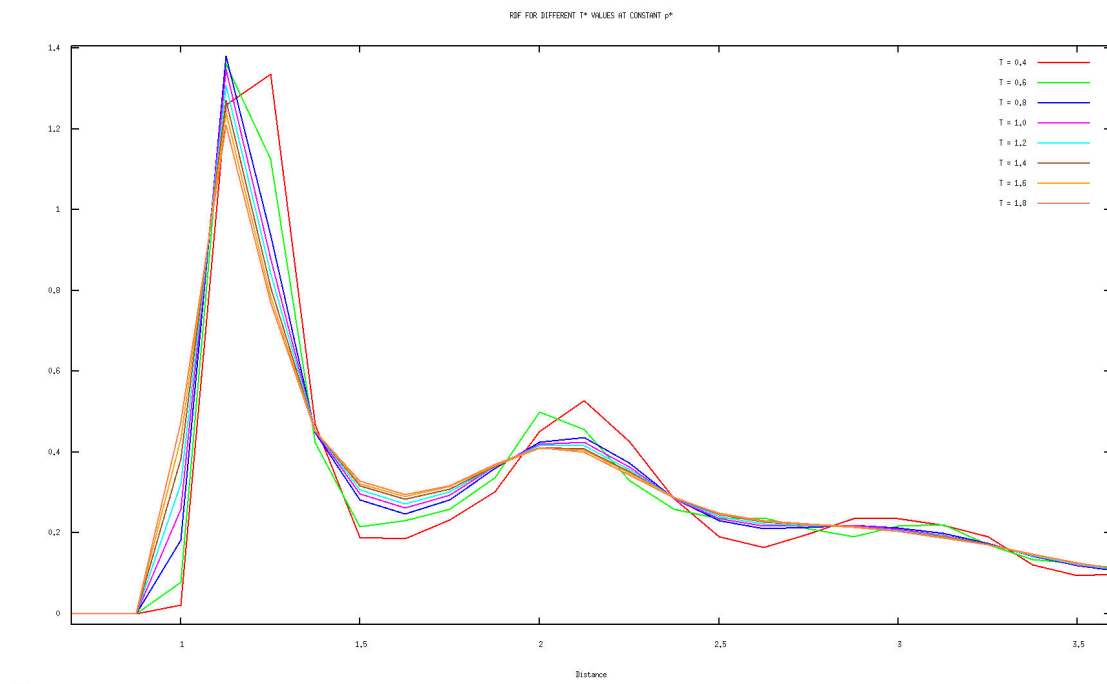
c) Función de distribución radial (RDF)

Para calcular la función de distribución radial hemos implementado un código aparte. Este consiste en recorrer todo el fichero de trayectorias y, para cada partícula en cada instante, medir el numero de partículas que se encuentran dentro de una cáscara esférica diferencial de un radio variable y un grosor, en principio, infinitesimal.

Se han realizado simulaciones mas largas que las anteriores y con un mayor numero de átomos. En este caso $N = 512$ y $nSteps = 1.0E06$. En vez de realizar el estudio a una sola temperatura $T^*=2.0$, se ha calculado la RDF para un intervalo de temperaturas en el rango $0.4 - 1.8$. Como se puede ver en la figura 7, hay un pico de densidad en el entorno mas cercano de las partículas seguido de una caída de la densidad que evoca a otro pico, y así sucesivamente.

Como se puede ver, los picos de densidad son mas definidos a temperaturas bajas, lo que implica un carácter tendiendo a solido del material. Contraste mas elevada es la temperatura menor es la definición de los picos lo que evoca a un mayor desorden a distancias grandes, característica típica de un material líquido. Si el material fuera gas observaríamos que la RDF crecería rápidamente hasta 1 que nos estaría indicando un desorden total.

NOTA: Soy consciente de que la función debería tender a 1.0 a distancias grandes. El motivo por el que en este caso no sea así es que para computar la RDF he utilizado PBC de imagen mínima, lo que hace que a distancias grandes no encuentre ninguna partícula. Idealmente tendría que haber replicado la celda de simulación 3 o 4 veces y no aplicar PBC.



07454

Figura 7. Radial Distribution Function para un sistema de 512 partículas con un número de pasos = 1.000.000 variando la temperatura y manteniendo $\rho^*=0.88$