

Dinámica Molecular

MATIAS AGUIRRE, SOLANGE LUQUE

Física computacional, Dep. Física, UBA

Resumen

En el presente trabajo se simula la interacción de partículas dentro de una caja sometidas a un potencial de Lennard-Jones. Se estudió la dependencia de la presión y la energía con la temperatura del sistema y se calculó el calor específico. A su vez, se analizó la función de distribución radial a partir de la cuál se puede estudiar en que fase se encuentra el sistema.

1. Introducción

Se simularon N partículas dentro de una caja cúbica de lado L . Tanto N como L son fijos, y por lo tanto el volumen V del recinto también lo es.

El sistema está regido por un Hamiltoniano de la forma:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} p_i^2 + \sum_{i<j} u(r_{ij}) \quad (1)$$

Donde $u(r_{ij})$ es un potencial entre partículas que depende de la distancia r_{ij} entre ellas.

Como el Hamiltoniano no depende del tiempo, La energía total E del sistema se conserva y esto sumado a los vínculos anteriores hace que el ensamble correcto para estudiar el problema sea el *ensamble microcanónico*.

A lo largo de este trabajo se utilizará el potencial de Lennard-Jones que es de la forma:

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

Donde ϵ y σ son constantes de energía y longitud respectivamente. Para distancias menores a σ el potencial es repulsivo y para distancias mayores a σ es atractivo (Ver figura 1)

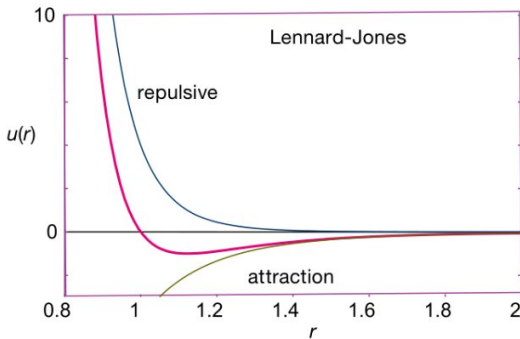


Figura 1: Potencial de Lennard-Jones

La fuerza entre partículas se puede calcular a partir del potencial:

$$f_{ij} = -\frac{1}{r_{ij}} \frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}} = 48 \left[\frac{1}{r_{ij}^{14}} - \frac{1}{r_{ij}^8} \right] r_{ij} \quad (3)$$

Para obtener observables del sistema es necesario hacer un promedio en el ensamble. Este promedio puede ser aproximado por el promedio temporal ordinario si se considera que el sistema pasa por una cantidad razonable de estados representativos del ensamble.

En este trabajo las magnitudes estudiadas fueron la temperatura, la energía, la presión, el calor específico y la función de distribución radial.

La temperatura puede ser calculada a partir del teorema de equipartición. Es decir, tomando el promedio de la energía cinética de todas las partículas del sistema:

$$T = \frac{2}{3} \sum_{i=1}^N v_i^2 \quad (4)$$

La presión se puede calcular utilizando el teorema del Virial:

$$p = \rho T + \frac{w}{3V} \quad (5)$$

donde ρ es la densidad del sistema, T su temperatura, V el volumen de la caja y w el trabajo que se calcula como:

$$w = \left\langle \sum_{i<j}^{N-1} r_{ij} \cdot f_{ij} \right\rangle \quad (6)$$

El primer término en la expresión 5 corresponde a la presión para gas ideal y el segundo a la presión excedente.

El gas de Lennard-Jones presenta fase sólida, líquida y gaseosa dependiendo de su densidad y temperatura. A continuación se presente el diagrama de fase correspondiente:

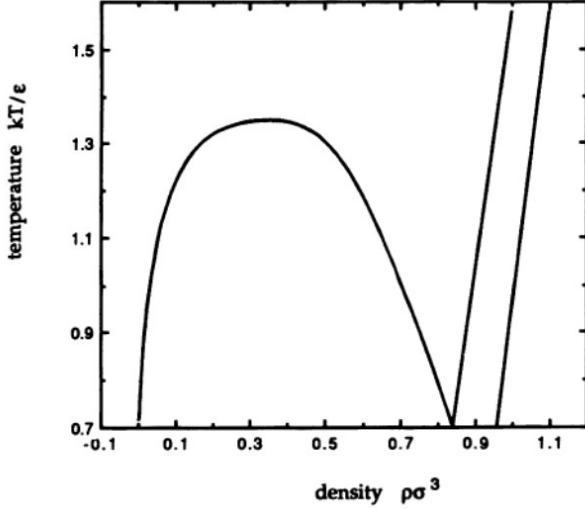


Figura 2: Diagrama de fases en función de presión y temperatura

Se calculó también la *función de distribución radial* $g(r)$. Esta indica la probabilidad de encontrar una partícula a distancia r de otra y se puede calcular como:

$$g(r) = \frac{N(r, \Delta r)}{0.5N\rho V(r, \Delta r)} \quad (7)$$

donde $N(r, \Delta r)$ es la cantidad de partículas ubicadas dentro de una cáscara esférica de radio r y espesor Δr y $V(r, \Delta r)$ es el volumen de dicha cáscara.

La función $g(r)$ es útil para diferenciar las fases del sistema (Ver figura 3).

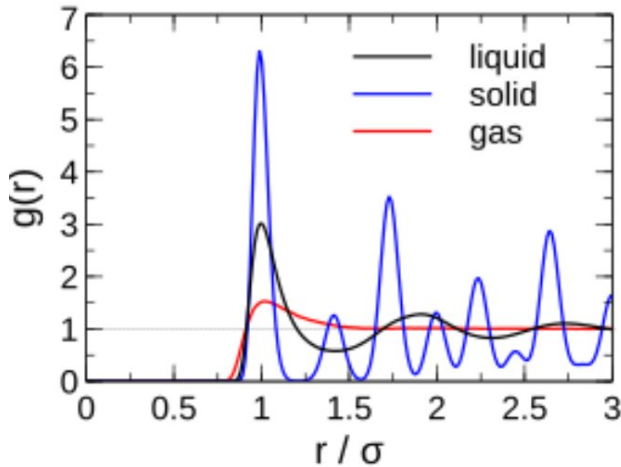


Figura 3: Función $g(r)$ para distintas fases del sistema

Como se puede apreciar, la fase sólida presenta más picos y más altos que las otras fases. La fase gaseosa, por el contrario,

presenta solo un pico pequeño al principio y después se plancha. La fase líquida es un caso intermedio entre estos dos anteriores.

2. Implementación Computacional

Se tomó en primera instancia como valores fijos el número de partículas N y la densidad ρ , luego solo se dejó el número de partículas fijo. Para evitar el problema de las unidades se utilizaron las variables con unidades reducidas.

A partir de dichos parámetros se calculó el largo de un lado del recinto cúbico L según la relación $L = (\frac{N}{\rho})^{\frac{1}{3}}$. Por otro lado, para representar la interacción entre partículas, se definió un parámetro de corte $r_c = 2.5\sigma$ donde $\sigma = 1$ para el potencial de Lennard-Jones.

Cuando las partículas se encuentran separadas a una distancia mayor a la del parámetro de corte o en otras palabras el potencial es casi nulo, la interacción entre ellas es despreciable evitando el calculo de interacciones similarmente despreciables.

Para realizar el avance de las velocidades y por consiguiente las posiciones se utilizó el algoritmo *Velocity Verlet*. Teniendo las posiciones y velocidades a tiempo t , el calculo de estas magnitudes a tiempo $t+h$ será

$$r_i(t+h) = r_i(t) + hv_i(t) + h^2 \frac{F_i(t)}{2} \quad (8)$$

$$v_i(t+h) = v_i(t) + h \left[\frac{F_i(t+h) + F_i(t)}{2} \right] \quad (9)$$

donde se usó un $h = 10^{-3}$.

Se utilizaron condiciones de contorno periódicas para simular un sistema infinito y evitar efectos no deseados. Para ello se consideró al sistema simulado como una ventana del sistema completo, rodeado de copias del mismo en cada dirección.

Si pensamos en las interacciones entre las partículas, estas deberían ser entre cada par entre las infinitas imagenes. Sin embargo, debido al alcance limitado del potencial de Lennard-Jones, solo es necesario una interacción por cada par de partículas.

Se tomaron valores de L tal que $\frac{L}{2} = r_c$ y de esta forma las interacciones entre la partícula i será con la imagen más cercana de j que se encuentre a una distancia menor a $\frac{L}{2}$ garantizando que solo una de las múltiples copias de j cumple esta condición ignorando al resto para el cálculo.

Para las condiciones iniciales se ubicó las partículas en una disposición cúbica equiespaciada y así se evitan disposiciones en donde dos o más partículas están superpuestas.

A las velocidades se les asignaron a cada partícula una velocidad cualquiera dentro de una probabilidad Gaussiana con una varianza igual a una temperatura inicial dada.

Para modificar la temperatura del sistema sin la necesidad de reiniciar el mismo se utilizó el método de *rescaling* de velocidades.

Este método consiste en multiplicar la velocidad actual por un factor de escala que depende tanto de la temperatura deseada T_d como la temperatura del sistema en ese momento siendo

$$\tilde{v}_i = v_i \sqrt{\frac{T_d}{T}} \quad (10)$$

donde la temperatura del sistema T fue calculada a partir de la energía cinética del sistema antes de reescalar y la deseada la siguiente temperatura a la que se deseaba ir.

Esto se utilizó para disminuir la temperatura o *enfriar* el sistema y no lo contrario ya que podría inducir solapamientos de las partículas y por ende fuerzas muy grandes.

3. Resultados

3.1. Gas de Lennard-Jones

Se consideró un sistema con $N = 512$ partículas en una red cúbica simple con densidad $\rho \approx 0,4$ y temperatura fija.

Se inicializó al sistema en un arreglo cúbico y se lo dejó evolucionar mediante el algoritmo de Verlet explicado en la sección anterior.

Se realizaron cuatro mil iteraciones y se calcularon la energía cinética, potencial y la total. En las figuras 4 y 5 se pueden apreciar los resultados obtenidos.

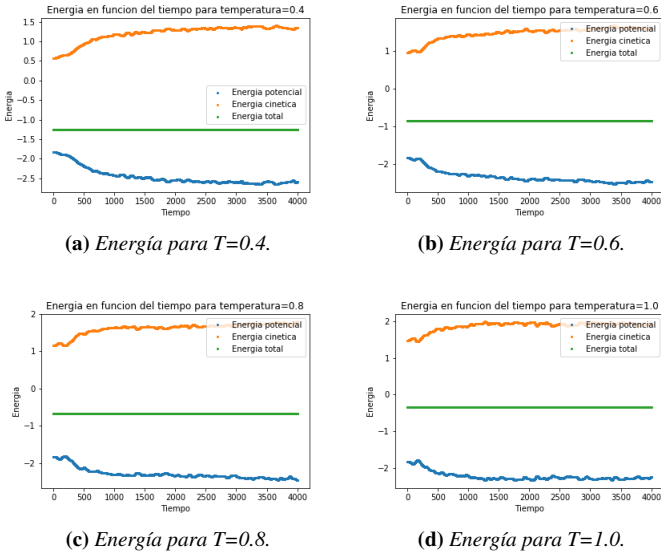


Figura 4: Energía en función de las iteraciones para distintas temperaturas.

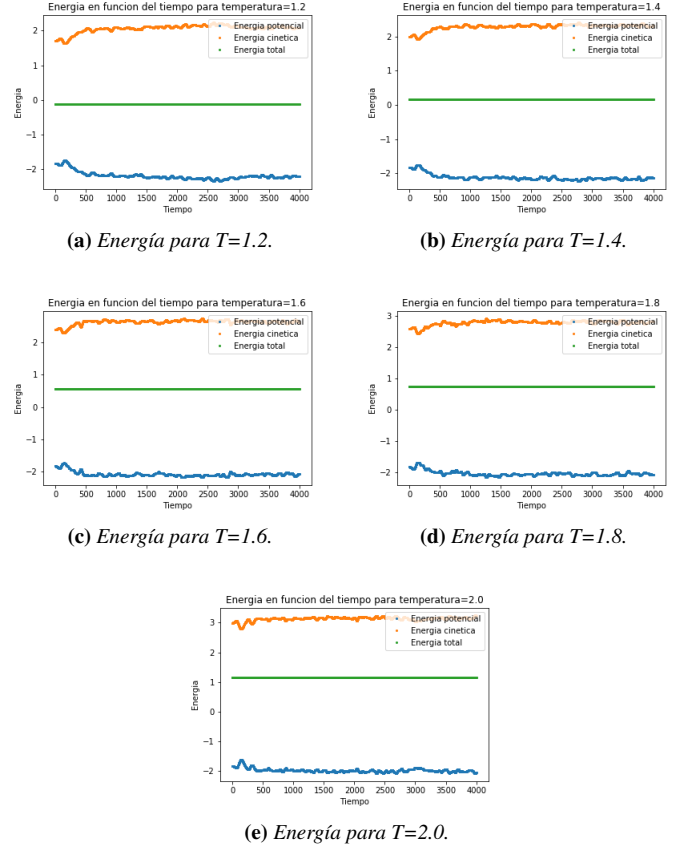


Figura 5: Energía en función de las iteraciones para distintas temperaturas.

Como se puede ver, la energía total se mantiene constante. Esto era lo esperado ya que el Hamiltoniano de la expresión 1 no depende del tiempo como fue mencionado anteriormente.

También se puede observar como la energía cinética aumenta con la temperatura y por lo tanto aumenta también la energía total. Esto es razonable y esperado.

Para todas las temperaturas se puede observar que las energías cinética y potencial dejan de presentar oscilaciones grandes a partir de las quinientas iteraciones aproximadamente.

Para confirmar que este fuera el tiempo de iteración, se calculó la función de Verlet. Este método mira el tiempo de thermalización considerando las posiciones de las partículas.

Esta se puede calcular como

$$\lambda_i = \cos\left(\frac{2\pi}{a} r_i - \frac{a}{2}\right) \quad (11)$$

donde i es la dirección y $a = L/N^{1/3}$.

Se tiene una función *lambda* para cada dirección y se procedió a graficar $\lambda = \frac{1}{3}(\lambda_x + \lambda_y + \lambda_z)$ en función de las iteraciones (Ver figura 6).

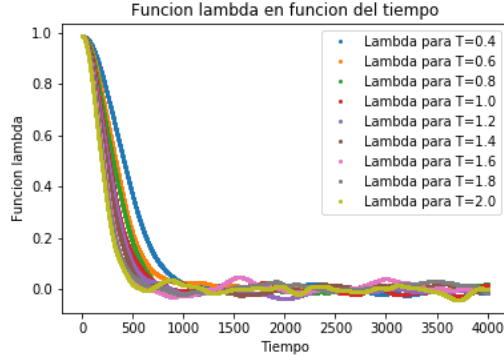


Figura 6: Función lambda en función de las iteraciones

Como se puede ver, para todas las temperaturas se observan comportamientos similares. Se consideró al tiempo de termalización como el tiempo para el cuál la función cae por debajo de 0,1.

Para temperaturas altas se observa que esto sucede para las quinientas iteraciones como se vio con el análisis de la energía. Sin embargo, para temperaturas bajas esto sucede después de las mil iteraciones.

Se tomó por lo tanto ese número de iteraciones como el tiempo de termalización.

El tiempo de termalización no es nulo ya que la temperatura en equilibrio no es la misma que la temperatura inicial, sino que varía levemente.

Se calcularon las fluctuaciones de las energías en función de esta temperatura de equilibrio (Ver figura 7).

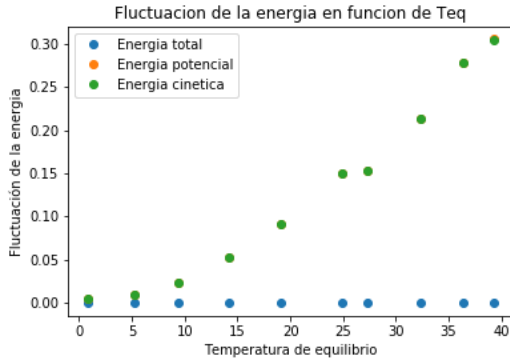


Figura 7: Fluctuaciones de la energía en función de la temperatura de equilibrio

Como se puede ver, la energía total presenta fluctuaciones casi nulas. Nuevamente esto era esperado ya que se conserva. Por el otro lado, las energías cinética y potencial presentan fluctuaciones muy similares. Esto también es coherente ya que se deben anular entre sí para que la energía total se conserve.

Se buscó calcular el calor específico.

En el caso del gas ideal, se sabe que $dE = cvdT$ donde cv es el calor específico a volumen constante. Por lo tanto, se espera que

la pendiente del gráfico de energía en función de la temperatura de equilibrio no sea otra cosa que el cv .

Sin embargo, esto es válido solo para gas ideal. Por lo tanto, es necesario irse a temperaturas grandes para poder observar una pendiente similar al valor teórico esperado del cv que es $cv \approx 1,5$.

El gráfico correspondiente se puede observar en la figura (Ver figura 8).

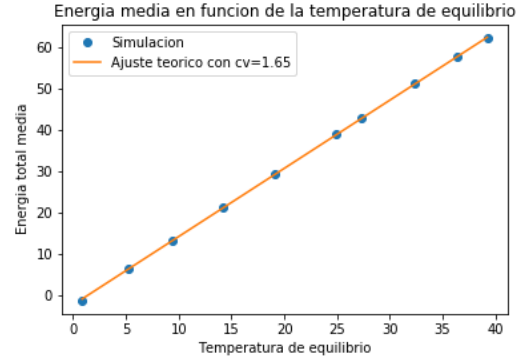


Figura 8: Energía media total en función de la temperatura de equilibrio

Como se puede observar, el valor de la pendiente es un poco más alto que el valor teórico esperado. Era esperable que los valores no coincidieran ya que nuestro sistema no es un gas ideal.

3.2. Transiciones de Fase

Para analizar las transiciones de fase se consideraron temperaturas entre $T_{min} = 0,4$ y $T_{max} = 2$ y se varió la densidad del sistema entre $\rho_{min} = 0,36$ y $\rho_{max} = 1,0$.

Para esto fue necesario utilizar el método de *reescaling de velocidades* descrito por la ecuación 10.

Dentro del rango de temperaturas elegido se encuentra el punto triple donde coexisten las tres fases del sistema posibles.

Se consideró un sistema con $N = 125$ y se calcularon tanto la energía como la presión para las distintas temperaturas y distintas densidades (Ver figuras 9 y 10).

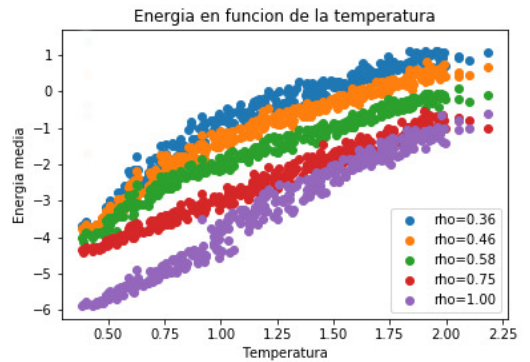


Figura 9: Energía en función de la temperatura

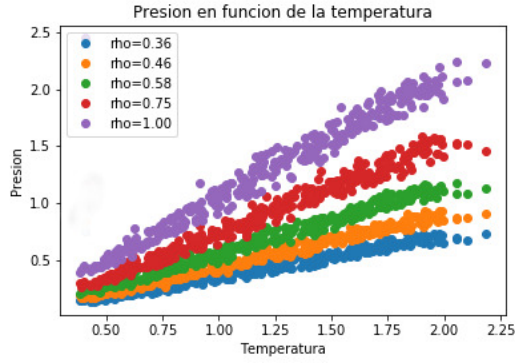


Figura 10: Presión en función de la temperatura

Se observa, como era de esperarse, que tanto la energía como la presión crecen con la temperatura. No solo eso, sino que la energía aumenta en módulo con la densidad. Lo mismo sucede con la presión.

Esto es razonable ya que a mayor temperatura y densidad mayores son la energía cinética y la energía potencial entre partículas.

En los gráficos de energía se observa que las tres curvas con menor densidad presentan un cambio de pendiente. Esto se debe a un cambio de estado. Para las densidades más grandes esto no se observa ya que no debe haber transiciones sin importar la temperatura.

Se esperaba ver densidades negativas debido a las *pastas*. Sin embargo, esto no se observa. Se estima que bajando tanto la densidad como la temperatura, éstas deberían observarse.

Se realizaron los mismos cálculos para un sistema con $N = 512$ y no se observaron diferencias significativas con el caso de $N = 125$.

3.3. Función de Distribución Radial $g(r)$

Para obtener las distintas distribuciones radiales se utilizó la ecuación [7] para las densidades $\rho = 0,6; 0,8; 1$ a $T = 1,5$ para $N = 125$ (Ver Ver figura 11).

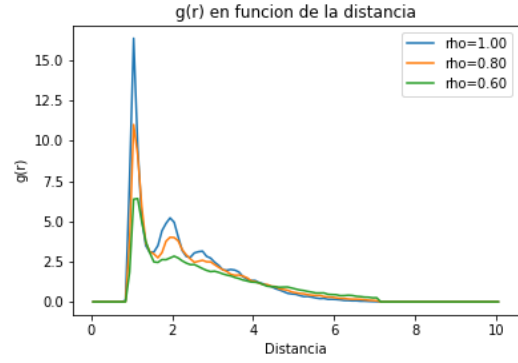


Figura 11: Función distribución en función de la distancia.

Para las tres curvas se puede observar un pico inicial. Para mayor densidad, mayor el pico. Todas las curvas presentan un par de picos más luego del inicial, pero no los suficientes para considerar que hay una fase sólida. Sin embargo, tampoco se planchan lo suficientemente rápido como para creer que se trata de una fase gaseosa.

Se sospecha que en los tres casos hay una fase líquida con otra fase intermedia. Mientras menor la densidad, mayor esa fase intermedia.

4. Conclusiones

Se logró calcular la energía del sistema en función del tiempo y la temperatura. En el primer paso se observó que esta era constante como era esperado y en el segundo que aumentaba con la temperatura. Esto es razonable ya que aumenta la energía cinética.

Además, se estudió la dependencia con la densidad. Se observó, nuevamente, que la energía aumentaba con la densidad. Esto es coherente ya que se espera observar mayor energía potencial entre partículas.

Se calculó el cv del sistema utilizando una aproximación de gas ideal. El valor obtenido no es igual al teórico, pero esto era esperado ya que el sistema no es ideal.

Se estudió la dependencia de la presión con la temperatura y la densidad. Se encontró que ésta aumentaba con ambas variables.

En último lugar, se calculó la función de distribución radial. Se halló que el pico inicial era más grande mientras más grande era la densidad. Sin embargo, se sospecha que para las tres densidades estudiadas el sistema se encontraba en estado líquido con alguna mezcla de otro estado.