

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

Álvaro Zorrilla Carriquí - Grupo A1

Mayo 2023



UNIVERSIDAD  
DE GRANADA

## Resumen

En el presente informe se muestran los resultados de utilizar el algoritmo de Verlet en la simulación y el estudio de las propiedades de un gas en dos dimensiones con un potencial de Lennard-Jones.

## 1. Introducción

La simulación de la dinámica molecular del gas que consideramos se realiza resolviendo las ecuaciones de movimiento de cada partícula siguiendo el algoritmo de Verlet. Una de las magnitudes del movimiento es la aceleración de cada partícula, que se calcula a partir de las fuerzas ejercidas por el resto de partículas sobre ella. Para conocer la fuerza interparticular se necesita la expresión del potencial de interacción  $V(r)$ , donde  $r$  es la separación entre dos partículas. Si el gas está constituido por átomos de argón, el potencial es el potencial de Lennard-Jones,

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

donde  $\epsilon$  y  $\sigma$  son constantes que fijan la escala de distancia y energía asociada a la interacción. La fuerza asociada al potencial será el gradiente del potencial en la dirección que une las dos partículas,  $\vec{F} = -\frac{\partial V}{\partial r} \hat{r} = 24\epsilon \frac{\sigma^6}{r^7} \left( \frac{2\sigma^6}{r^6} - 1 \right) \hat{r}$ . La fuerza es atractiva con un valor significativo cuando la separación entre partículas está en el rango  $\sim (1,1 - 2,0)\sigma$ . Su valor es prácticamente nulo para separaciones mayores a  $3\sigma$ , y la fuerza se vuelve altamente repulsiva para  $r \leq 1,1\sigma$ .

Trabajamos en unidades en las que  $\epsilon = 1$ , por lo que todas las energías vienen dadas en términos de  $\epsilon$ , que en el caso del argón se tiene que  $\epsilon/k_B = 120\text{K}$ . Del mismo, fijamos  $\sigma = 1$  (para el argón  $\sigma = 3,4\text{\AA}$  y las masas de los átomos de argón igual a 1 también).

Consideramos que el gas está encerrado en una caja bidimensional cuadrada de lado  $L$  con condiciones de contorno periódicas; es decir, cuando una de las partículas del gas atraviese una de las paredes, la misma aparecerá por la pared opuesta sin cambiar su momento lineal. Además, esta condición obliga a que haya cuatro posibles distancias de separación entre las partículas (las cuatro combinaciones resultantes de considerar las dimensiones  $x$  e  $y$  del segmento que une las partículas o del segmento que las une a través de las paredes), debiéndose escoger la mínima como la distancia interparticular para calcular la fuerza.

Puede calcularse la temperatura del gas a partir de las velocidades de sus partículas a partir del teorema de equipartición

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

donde el promedio de la velocidad se hace para el conjunto de partículas del gas y el intervalo de tiempo considerado.

Este fundamento también puede considerarse para simular cualquier conjunto de partículas que interactúan entre sí; permitiendo, por ejemplo estudiar las propiedades de sólidos y líquidos, temperaturas críticas, cambios de fase, estructuras cristalinas...

## 2. Discusión de resultados

### 2.1. Gas de 20 átomos en una caja $10 \times 10$

Inicialmente, se simuló un gas conformado por 20 átomos de argón en una caja cuadrada de lado 10 con posiciones iniciales de los átomos aleatorias (con probabilidad uniforme dentro de la caja). Debido a que para distancias menores a  $1,1\sigma$  la fuerza es altamente repulsiva, se tomó como criterio para inicializar la simulación que la distancia entre todas las partículas al inicio fuera mayor a dicho valor. Las velocidades iniciales para cada partícula se tomaron de módulo igual a 1 y ángulo aleatorio en el rango  $[0, 2\pi)$ , con distribución uniforme en ese rango.

El script de la simulación está contenido en el archivo [script](#) del repositorio [leccion1-voluntario/apartado1](#). En el archivo [particulas.mp4](#) se muestra la evolución cinética de las partículas durante todo el tiempo de simulación.

En la figura 1 se representa la energía cinética, potencial y total del gas durante la simulación. Puede verse que la energía total del sistema es constante en prácticamente todo el proceso, por lo que puede considerarse que el sistema está desde el inicio, prácticamente, en equilibrio.

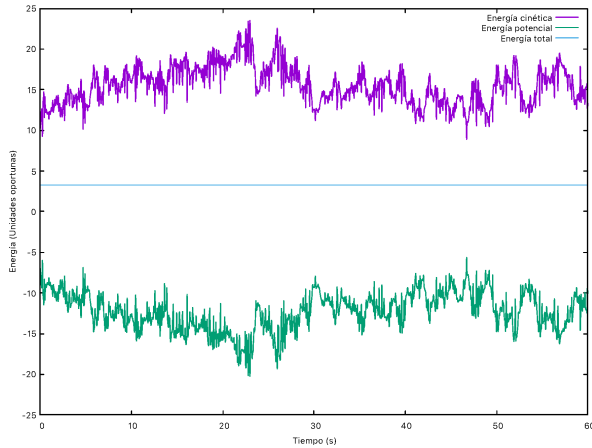


Figura 1: Representación de la evolución de la energía cinética, potencial y total de un sistema de 20 átomos de argón en una caja cuadrada de lado 10 durante una simulación de 60 segundos con paso temporal de 0,002 segundos. Las velocidades iniciales de las partículas son de módulo 1 con dirección arbitraria.

A partir del teorema de equipartición 2, se obtuvo una estimación para la temperatura del gas en el equilibrio (tomando los valores de la velocidad entre  $t = 20$  segundos y  $t = 50$  segundos) con  $T = 0,7688$  (en las unidades explicadas). Con esta estimación se comprobó si la distribución del módulo de las velocidades

de las partículas en el equilibrio sigue una distribución de Maxwell con expresión  $P(v) = \frac{m}{k_B T} v \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$ , obteniéndose la figura 2.

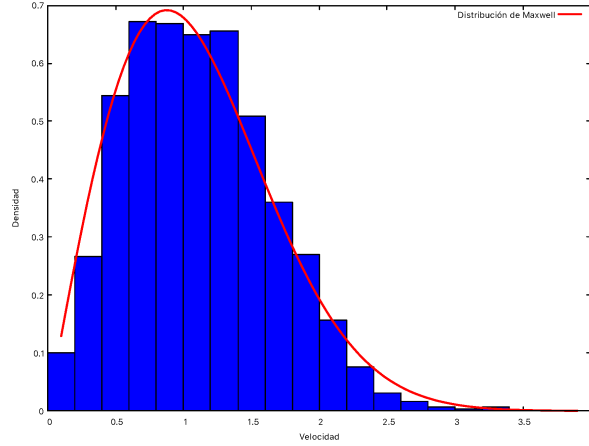


Figura 2: Representación de la distribución del módulo de las velocidades de las partículas en el equilibrio del sistema. El histograma se ajusta muy bien a una distribución de Maxwell.

Del mismo modo, con la estimación de la temperatura hecha, se comprobó si la distribución de las componentes en cada uno de los ejes de las velocidades de las partículas en el equilibrio sigue una gaussiana, cuya expresión es  $P(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right)$  (análogo para  $v_y$ ). Se obtienen los resultados de las figuras 3 y 4.

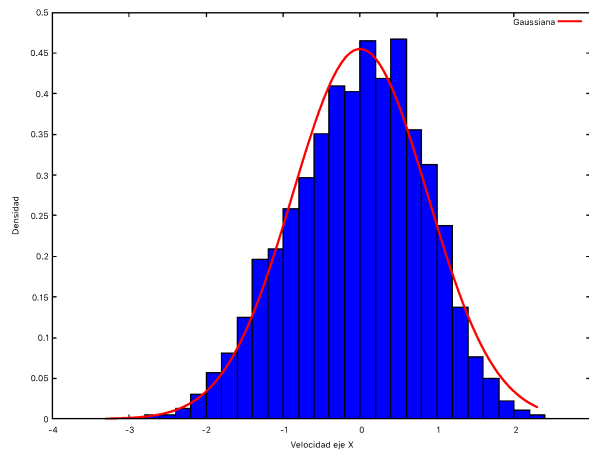


Figura 3: Representación de la distribución de la componente x de las velocidades de las partículas en el equilibrio del sistema. El histograma se ajusta muy bien a una distribución gaussiana.

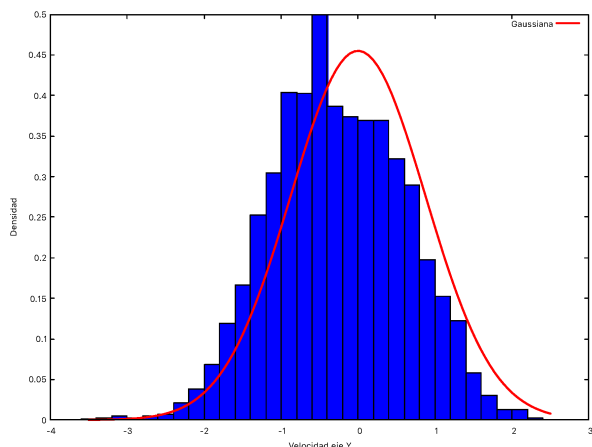


Figura 4: Representación de la distribución de la componente y de las velocidades de las partículas en el equilibrio del sistema. En este caso, parece ser que la distribución está ligeramente desplazada a la izquierda respecto del centro de la gaussiana de referencia.

Consideramos ahora que el módulo de las velocidades iniciales de todas las partículas del gas de argón toman los valores 2, 3, 4 y 5. Los *scripts* empleados y resultados se encuentran en el directorio [leccion1-voluntario/apartado2](#). Las temperaturas obtenidas para estos sistemas son  $T = 2,14095$ ,  $T = 4,500935$ ,  $T = 7,84415$  y  $T = 12,26455$  respectivamente.

Representando las energías cinéticas, potencial y total en función del tiempo para estos cuatro casos en 6, se observa que la energía se conserva en todo momento. Del mismo modo que antes, se representa también el histograma del módulo de las velocidades y de la componente  $x$  de éstas para el equilibrio del sistema en las figuras 7 y 8.

Para el caso del módulo de la velocidad inicial, se ajustan muy bien todas las distribuciones a la distribución de Maxwell para la temperatura correspondiente a cada una. Si se considera la componente  $x$  de la velocidad inicial, para módulos bajos, también se ajustan bien las distribuciones a la gaussiana correspondiente. Sin embargo, para módulos mayores, las distribuciones aparecen desplazadas respecto de la gaussiana pertinente. Esto puede deberse a que, para módulos grandes de la velocidad inicial, al generarse la dirección de ésta de forma aleatoria, cualquier desequilibrio en esa generación hace que haya un sentido de movimiento de las partículas predominante sobre el otro, haciendo que la distribución de velocidades se desplace.

Otra casuística que se ha considerado es que inicialmente todas las partículas tengan velocidad inicial de módulo entre 0 y 1 con dirección según el eje  $x$  positivo. La temperatura del sistema en este caso es de  $T = 0,72918$ . La energía total del sistema es constante durante todo el tiempo de simulación y la distribución del módulo de las velocidades sigue la distribución de Maxwell para la temperatura calculada como era de esperar.

Sin embargo, en la figura 5, se muestra que la distribución de la componente  $x$  de las velocidades está desplazada una unidad a la derecha frente a la gaussiana oportuna a esa temperatura. Esto es debido a que, como se ha comentado antes, se exige que todas las velocidades iniciales tengan sólo componente en el eje  $x$  positiva, haciendo que esa dirección de movimiento predomine en el sistema durante toda la simulación.

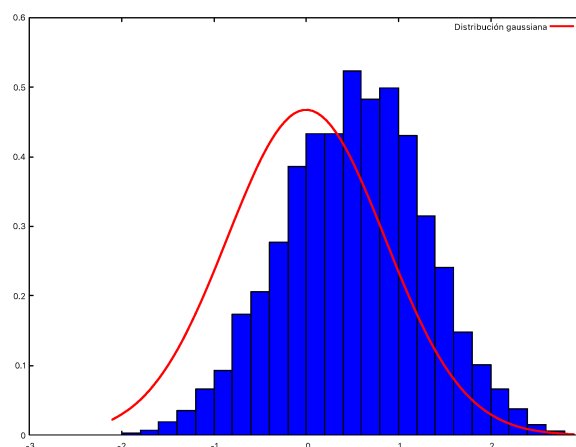


Figura 5: Representación de la distribución de la componente  $x$  de la velocidad de las partículas en el equilibrio del sistema cuando inicialmente todas tienen velocidad con módulo 1 en la dirección del eje  $x$  positivo. Se observa que, aunque la distribución de las velocidades parece seguir una gaussiana, el centro de esta está desplazada a la derecha respecto a la distribución gaussiana correspondiente a la temperatura del sistema.

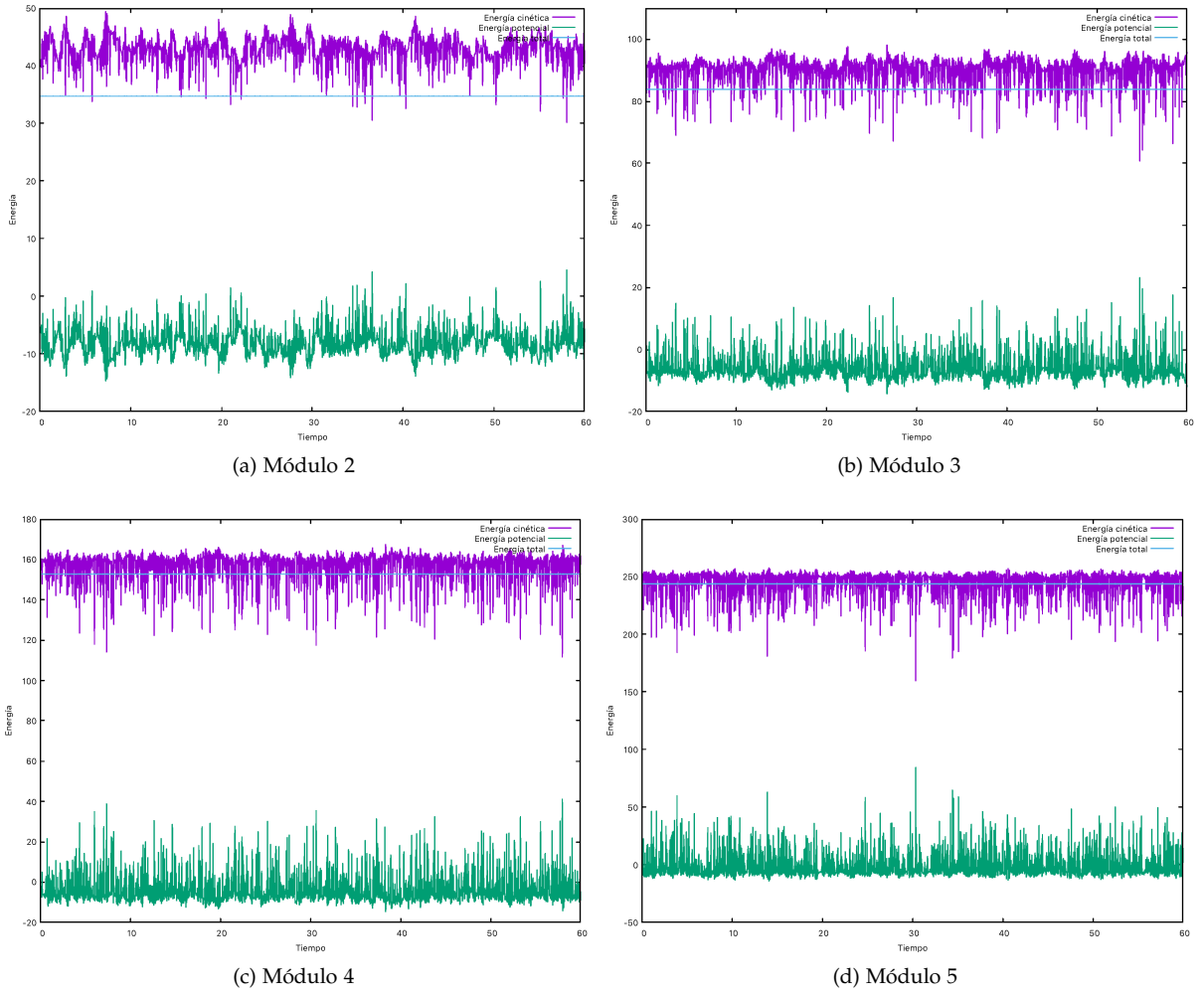
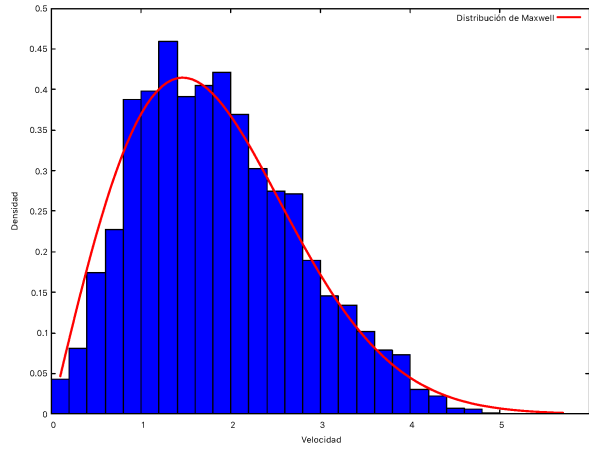
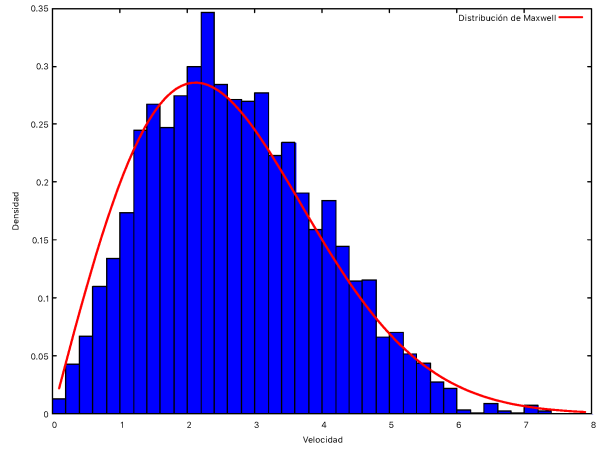


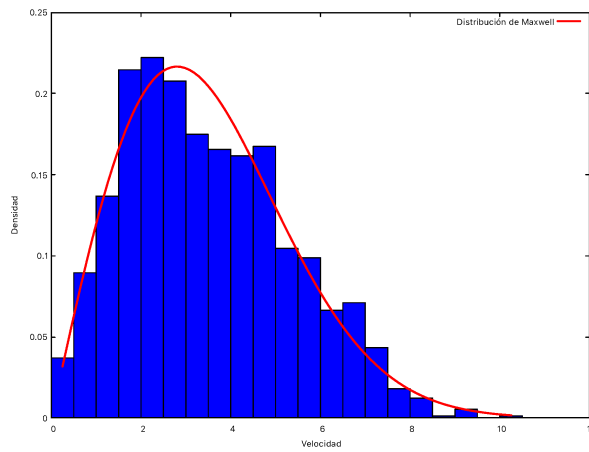
Figura 6: Representación de las energías cinética, potencial y total para el sistema de 20 átomos de argón en una caja  $10 \times 10$  con velocidades iniciales de módulos 2,3,4 y 5 respectivamente y dirección aleatoria.



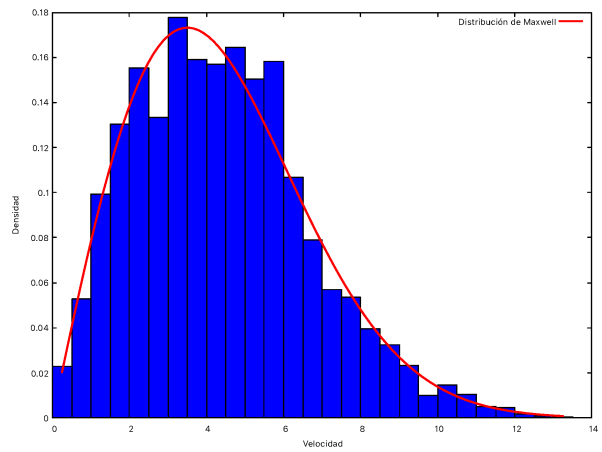
(a) Módulo 2



(b) Módulo 3

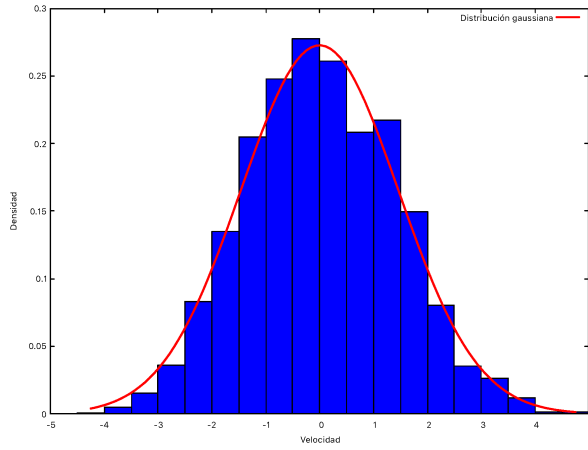


(c) Módulo 4

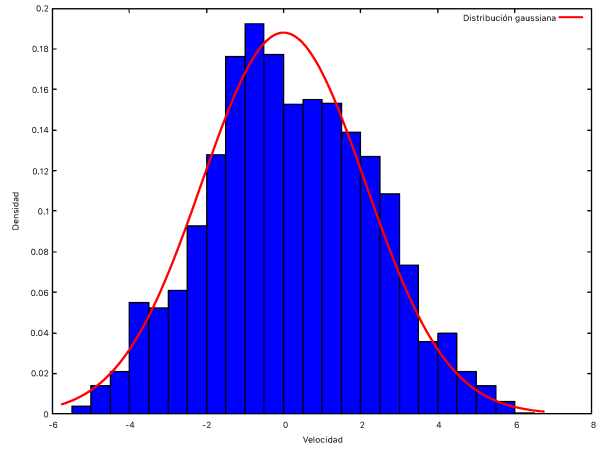


(d) Módulo 5

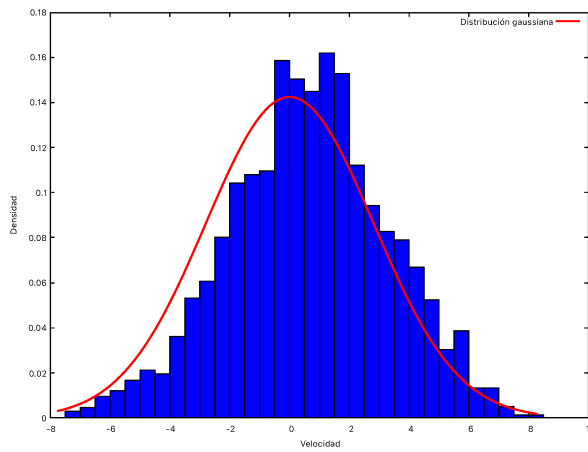
Figura 7: Representación de la distribución del módulo de las velocidades de las partículas en el equilibrio del sistema para una velocidad inicial de las mismas con módulo 2, 3, 4 y 5 respectivamente. Igual que antes, se observa que el histograma de velocidades se ajusta bastante bien a una distribución de Maxwell en todos los casos.



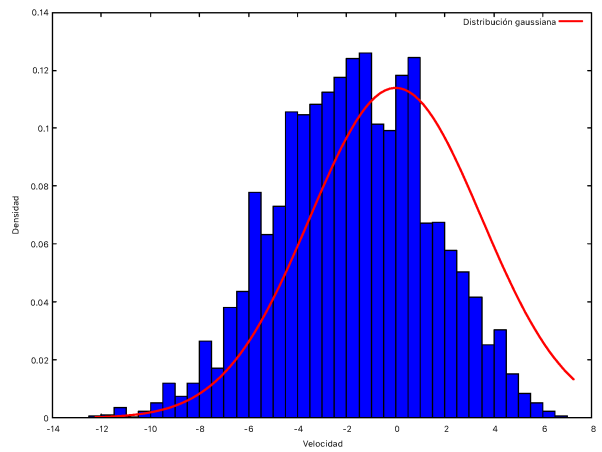
(a) Módulo 2



(b) Módulo 3



(c) Módulo 4



(d) Módulo 5

Figura 8: Representación de la distribución de la componente  $x$  de la velocidad de las partículas en el equilibrio del sistema según el módulo de la velocidad inicial de las partículas. Se observa que para módulo 2 y 3 se ajustan las gráficas muy bien a una distribución gaussiana; pero para el caso de módulo 4 y 5, la distribución está desplazada respecto de la gaussiana correspondiente.

## 2.2. Relación presión-temperatura para un gas de argón de 16 partículas en una caja $10 \times 10$

Considerando ahora que las dimensiones de la caja son menores y que el número de átomos de argón a usar es menor también, se buscó una relación de la presión que ejerce el gas sobre las paredes de la caja en función de la temperatura del mismo. El *script* y los resultados de su ejecución se encuentran en [leccion1-voluntario/apartado3](#).

Como ya se ha comprobado, la temperatura del gas puede variarse cambiando el módulo de la velocidad inicial de las partículas. Por ello, se consideraron los módulos 1, 2, 3, 4 y 5, y se calcularon las temperaturas del sistema en equilibrio para esos valores.

En cuanto al caso de la presión del gas, para medirla para cada valor del módulo tomado, se consideraba el número de partículas que atravesaban la pared en cada instante de tiempo. Por cada partícula contabilizada, el momento transferido a la pared de la caja es de  $2mv_x$  (si la pared es perpendicular a dicho eje). Así, la presión en cada instante de tiempo es el momento transferido por todas las partículas por unidad de tiempo y de área. En nuestra simulación, se tomó el valor de la presión como el promedio temporal de la presión en un intervalo de tiempo en el que el sistema estuviera en equilibrio y la presión variara poco.

En la figura 9 se muestra la evolución de la presión en función del tiempo para varias temperaturas del sistema. Puede verse que a partir del instante de tiempo  $t = 30$ , los valores de la presión se estabilizan, haciéndose el promedio temporal a partir de ese punto.

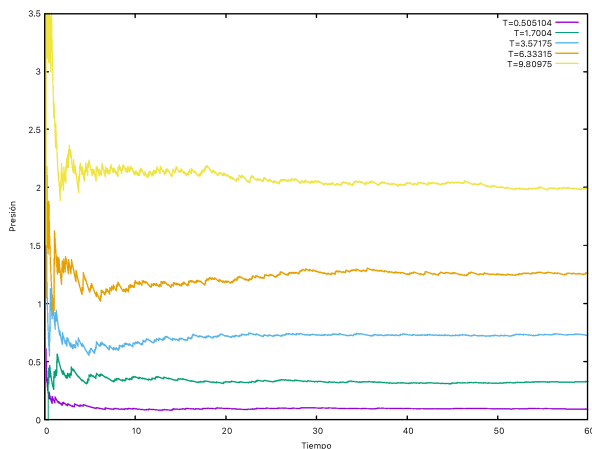


Figura 9: Variación de la presión ejercida por el gas contra las paredes de la caja cuadrada contenedora en función del tiempo para varios valores de temperatura, que corresponden con las temperaturas del sistema de partículas en el equilibrio con velocidades iniciales de módulo 1, 2, 3, 4 y 5.

Finalmente, en la figura 10 se muestra el ajuste lineal realizado para los datos obtenidos de la presión y la temperatura. Se ha usado un ajuste lineal porque el

argón es un gas noble, pudiendo considerar su comportamiento desde el punto de vista de la termodinámica como el de un gas ideal, el cual tiene por ecuación de estado  $PV = nRT$ .

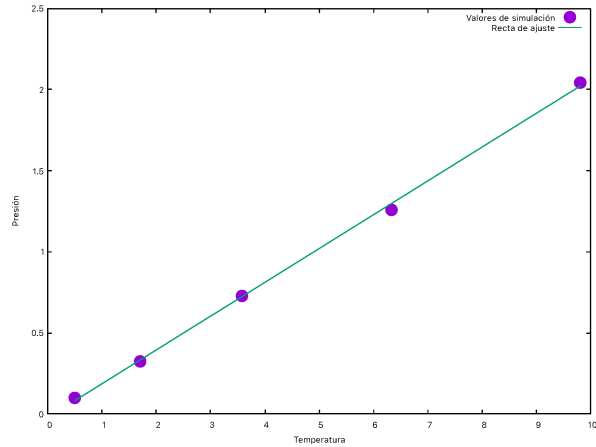


Figura 10: Representación del valor de la presión del sistema en el equilibrio en función de la temperatura del mismo. Se ajustan los valores a una recta por mínimos cuadrados obteniéndose el ajuste  $P = (0,208 \pm 0,004)T + (-0,022 \pm 0,020)$  con un coeficiente de correlación  $R = 0,9995$ .

## 2.3. Distribución de 16 partículas en una caja $4 \times 4$ . Cambios de estado, temperatura y función de correlación.

En esta sección se estudió cómo cambian las propiedades un sistema que se encuentra en estado sólido y pasa a líquido. Se considera un sistema de 16 partículas en una caja cuadrada de lado 4 inicialmente dispuestas formando una red cuadrada sin velocidad inicial. Al dejar evolucionar el sistema libremente, se observa que su estructura cambiar a la de una red triangular, más estable que la anterior y con cierta energía cinética en sus partículas consecuencia de la conservación de la energía del sistema, correspondiente al estado sólido. Esa energía puede tomarse como energía térmica de las partículas, la cual produce esa vibración y da sentido a que el sistema tenga una cierta temperatura. Este comportamiento puede observarse en la animación [particulas.mp4](#). En la figura 11 se muestran dos instantes de ese vídeo.

También se observa, que partiendo de una configuración similar a la red cuadrada pero con los átomos desplazados aleatoriamente una pequeña distancia respecto de la posición correspondiente, el sistema también convergía a una red triangular pero con mayor energía térmica debido a que al haber partículas más cercanas entre sí, mayor energía potencial tiene el sistema y la diferencia de energía con el estado de la red triangular es mayor. Este comportamiento se observa en el clip [particulas.mp4](#)

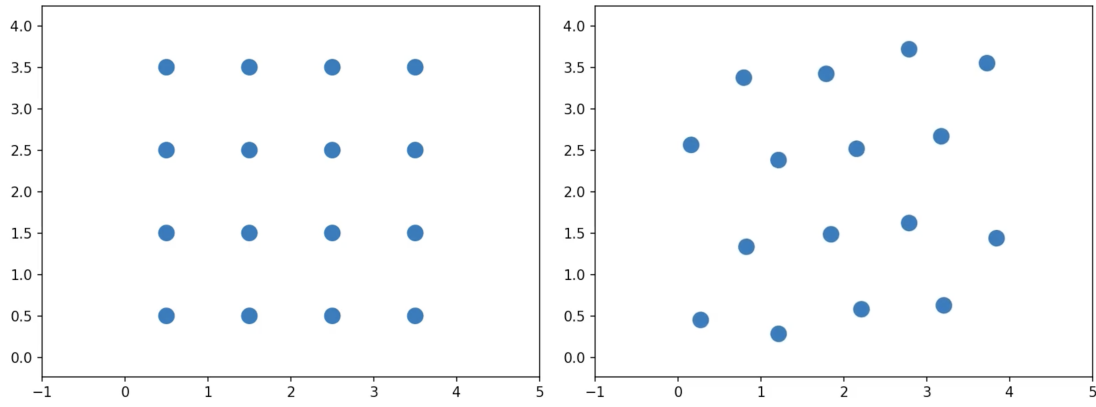


Figura 11: Izquierda: Ordenamiento inicial en red cuadrada del sistema. Derecha: Situación del sistema en el equilibrio. Se observa la red triangular con los átomos ligeramente separados de las posiciones de equilibrio por la agitación térmica del sistema.

Para observar cómo se pasa de la estructura organizada del estado sólido al desorden del estado líquido, se simuló de nuevo el sistema pero aumentando la velocidad de sus partículas en ciertos instantes de tiempo ( $t = 25, 30, 35$  y  $45$ ) en un factor 1,5. Ese aumento de sus velocidades se traduce en el incremento de la energía cinética y en la temperatura del sistema. Para estudiar el comportamiento del sistema se cuantificó la distancia entre un átomo cualquiera y su posición inicial: a mayor energía térmica del sistema, mayor variación y valor de dicha distancia con el tiempo. Los resultados con y sin los incrementos de temperatura se muestran en la figura 12. El script empleado se encuentra en el directorio [leccion1-voluntario/apartado6](#).

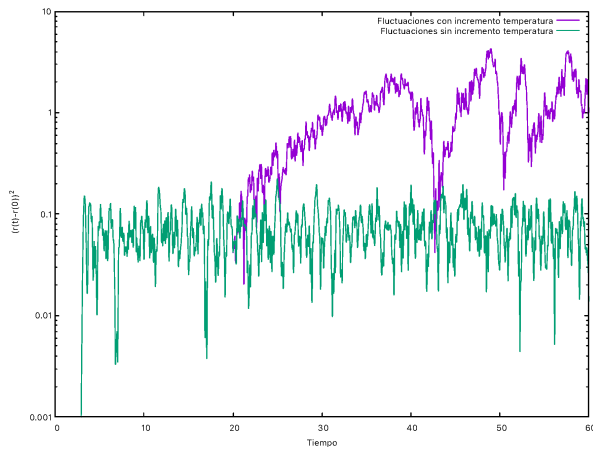


Figura 12: Variación del cuadrado de la distancia entre una partícula al azar y su posición inicial considerando una disposición inicial cuadrada de un conjunto de 16 partículas en una caja  $4 \times 4$  formando un cristal sólido. Esta variación se muestra manteniendo constante la temperatura del sistema, o aumentándola cada cierto momento temporal.

En los cambios de fase es muy importante conocer la temperatura crítica a la cual ocurre dicha transición. Para estimarla en la simulación del sistema, éste se calentó

lentamente (multiplicando la velocidad por un factor de 1,2) en instantes de tiempo equiespados de longitud  $\Delta t = 60$ . En la figura 13 se representa el valor de la distancia entre dos partículas del sistema y de la temperatura del mismo en función del tiempo. Se observa que a partir de  $t = 200$ , la distancia crece abruptamente, siendo al temperatura del sistema en ese momento igual a la temperatura crítica. El valor calculado es un promedio temporal de las temperaturas del sistema entre los instantes  $t = 200$  y  $t = 225$ , entre los que se observa una estabilidad en promedio de la misma. Con ello, el valor estimado para la temperatura crítica del cambio de sólido a líquido es de  $T_c = 1,383694$ .

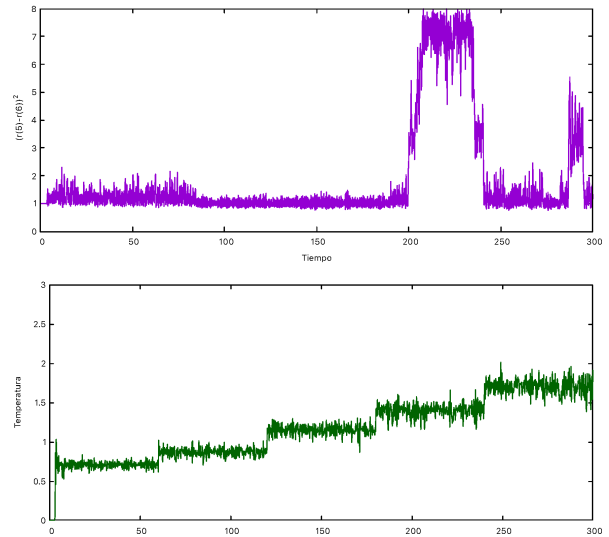


Figura 13: Representación del cuadrado de la distancia entre dos partículas en función del tiempo para el sistema descrito anteriormente. También se representa la evolución de la temperatura del mismo. Se determinó que la temperatura crítica del sistema tiene un valor aproximado de  $T_c = 1,383694$ .

Finalmente, se hizo una estimación de la función de correlación de pares del sistema en los estados sólido,



líquido y gaseoso. El interés de esta función reside en que permite estudiar la estructura de sistema ya que representa la densidad de partículas en función de la distancia a una de ellas, que se toma como origen.

Para calcularla en la simulación, se dividió la caja cuadrada en cuarenta coronas circulares, o *bins*, concéntricas a una de las partículas para distancias entre 1 y 3. En cada instante de tiempo, se contabilizó el número de partículas en cada sección, obteniéndose la densidad en cada corona al final. Esta densidad se representa en los histogramas de las figuras 14, 15 y 16. El código empleado para simular este sistema y calcular la densidad se encuentra en el archivo [script.cpp](#).

Para el caso del sistema en estado sólido 14, se obtienen picos de densidad estrechos y bien definidos, ya que los átomos están dispuestos en una estructura cristalina en la que pueden moverse un poco de sus posiciones de equilibrio, lo que explica que esos picos tengan un cierto ancho. Conforme aumenta la temperatura del sistema, se pasa de estado sólido a líquido, aumentando la libertad de movimiento de las partículas al romperse la red. En la figura 15, se observa que hay picos bien diferenciados, aunque su ancho ahora es mayor y su altura menor, consecuencia de las propiedades del líquido. Si se calienta el sistema hasta que pase a estado gaseoso, la red queda completamente deshecha y el histograma de la densidad de partículas será aproximadamente constante a cualquier distancia, como se muestra en 16. Es de destacar que a distancias grandes la densidad disminuye, ya que el potencial considerado es atractivo y la temperatura considerada en la simulación no es lo suficientemente alta como para que la energía cinética de las partículas sea mucho mayor que la potencial y ésta última se pueda ignorar.

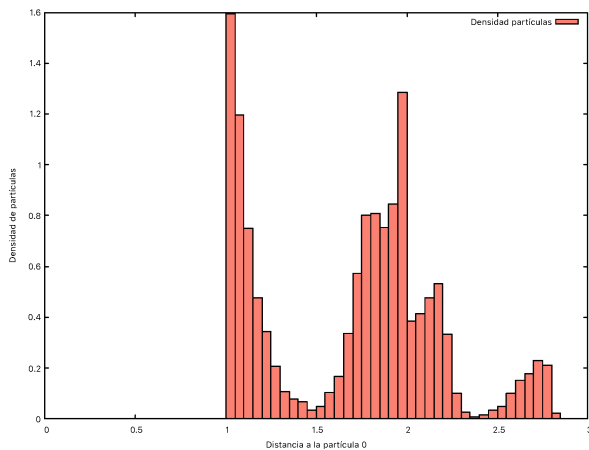


Figura 14: Histograma de la densidad de partículas en función de la distancia respecto a una partícula cualquiera del sistema para unas condiciones de temperatura del sistema correspondientes a un cristal sólido.

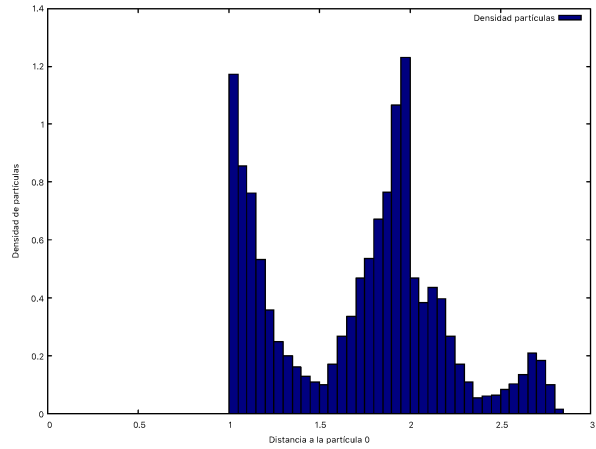


Figura 15: Histograma de la densidad de partículas en función de la distancia respecto a una partícula cualquiera del sistema para unas condiciones de temperatura del sistema correspondientes a un líquido.

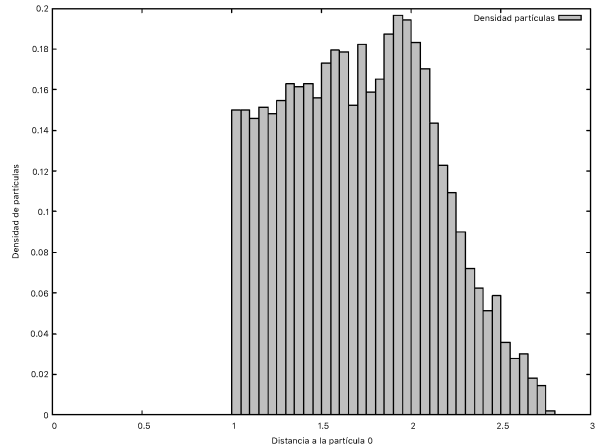


Figura 16: Histograma de la densidad de partículas en función de la distancia respecto a una partícula cualquiera del sistema para unas condiciones de temperatura del sistema correspondientes a un gas.

### 3. Conclusiones

En este informe se han estudiado distintos aspectos de la dinámica de un conjunto de partículas que interactúan entre sí con un potencial de Lennard-Jones.

En primer lugar, se ha estudiado la distribución de velocidades y la temperatura de un conjunto de 20 partículas en una caja  $10 \times 10$  cuya velocidad inicial hacía que el sistema se comportara como un gas. La temperatura se calculó usando el teorema de equipartición, y para las velocidades se comprobó que seguían las distribuciones de Maxwell y Gauss a esa temperatura para el módulo y las componentes  $x$  y  $y$  respectivamente. Al aumentar el módulo de las velocidades iniciales de las partículas, aumentaba su temperatura acorde con el teorema mencionado y las distribuciones

de velocidades se cumplieran con lo anterior. Destacar el hecho que si inicialmente se favorecía una dirección de movimiento de las partículas, esto se reflejaba en la distribución de las componentes de las velocidades de las mismas, ya que el histograma aparecía desplazado respecto de la distribución de Gauss.

En segundo lugar, para dicho gas, pero con menos partículas, se estudió la relación entre la presión y la temperatura del mismo. Los resultados fueron concluyentes en cuanto a que dicha relación es totalmente lineal, ya que el argón es un gas noble que se puede considerar que se comporta como un gas ideal.

Por último, se quiso simular con este potencial el comportamiento de un sólido y estudiar cómo cambian sus propiedades en el cambio de estado. Inicialmente, se dispusieron 16 partículas en una caja  $4 \times 4$  formando una red cuadrada. Al poco tiempo se observa que el sistema se reordena en una estructura triangular, que tiene menor energía que la inicial. El sobrante de energía se traduce en energía cinética de vibración para los átomos (energía térmica). Al aumentar la temperatura del sistema, las vibraciones son mayores y las fluctuaciones de la distancia entre una partícula y su

posición inicial aumentan considerablemente. La temperatura crítica del cambio de fase de sólido a líquido se estimó, usando dichas fluctuaciones, en  $T_c = 1,383694$ , que era la temperatura a la que se observa un cambio brusco de las mismas.

Finalmente, se hizo una estimación de la función de correlación del sistema en los estados sólido, líquido y gas. Se observa que conforme aumenta la temperatura, la densidad de partículas es más uniforme, perdiéndose los picos característicos para el sólido, ya que las partículas tienen más libertad de movimiento y pueden ocupar cualquier posición de la caja con facilidad.

## Referencias

- [1] *Voluntario 1: Simulación con dinámica molecular de un gas con un potencial de Lennard-Jones*. Enunciado de clase del ejercicio. Física Computacional, Grado en Física. Universidad de Granada.
- [2] *Formalismo y los métodos de la Termodinámica*. Jesús Biel Gayé. Editorial Reverté, S.A., 1998. ISBN-84-291-4343-2.