

Voluntario 1: Simulación con dinámica molecular de un gas con un potencial de Lennard-Jones

Usar el algoritmo de Verlet explicado en clase para simular y estudiar las propiedades de un gas en dos dimensiones con un potencial de Lennard-Jones.¹

La simulación con dinámica molecular se realiza resolviendo las ecuaciones de movimiento de cada partícula del sistema con el algoritmo de Verlet. Como hemos visto, una magnitud clave es la aceleración de cada partícula, que se calcula a partir de las fuerzas ejercidas por el resto de partículas. Para estimar la fuerza entre cualquier par de partículas necesitamos conocer el potencial de interacción, $V(r)$, donde r es la separación entre las mismas. Dicho potencial depende del tipo de átomos que consideremos. Para elementos como el argón, la situación es relativamente sencilla ya que el potencial de interacción viene dado por el potencial de *Lennard-Jones*,

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

donde ϵ y σ son constantes que fijan la escala de distancia y energía asociada a la interacción. Este potencial se ha representado en la Figura 1. La fuerza asociada es su derivada, $F = -\partial V/\partial r$, y está dirigida a lo largo de la línea que conecta los dos átomos. De la Figura 1 se puede observar que dos átomos experimentan una fuerza atractiva significativa cuando la separación entre ellos está en el rango $\sim (1.1 - 2.0)\sigma$. Cuando la separación es mayor que $\sim 3\sigma$ la fuerza es esencialmente cero, mientras que para $r \leq 1.1\sigma$ la fuerza es altamente repulsiva. Nosotros consideraremos que si la distancia de separación es mayor que 3σ la fuerza es cero.

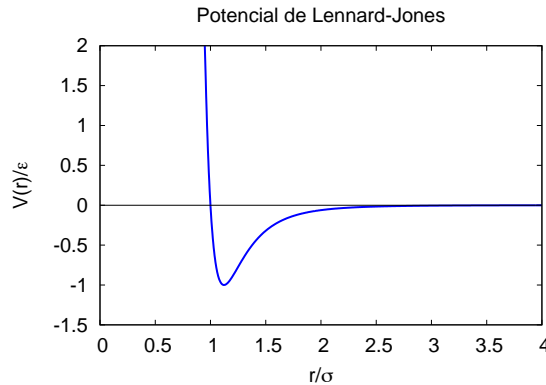


Figure 1: **Potencial de Lennard-Jones**

La magnitud del potencial de Lennard-Jones viene dada por ϵ , por lo que es conveniente trabajar en unidades para las que $\epsilon = 1$. De esta forma, mediremos todas las energías en términos de ϵ , que para el argón toma el valor de $\epsilon/k_B = 120K$. A su vez, tomaremos $k_B = 1$ y fijaremos la escala de distancia a $\sigma = 1$, por lo que todas las distancias vendrán dadas en términos de σ , que para el argón es $\sigma = 3.4 \text{ \AA}$. Por último, fijaremos las masas de los átomos de argón a la unidad, de manera que todas las masas se medirán en términos de la masa de un átomo de argón.

¹Este problema se ha sacado del libro *Computational Physics* de Nicholas J. Giordano y Hisao Nakanishi. El estudiante interesado puede realizar además de las actividades aquí propuestas aquellas que se incluyen en las secciones 9.1 y 9.2 de dicho libro.

Otra cuestión a tener en cuenta es que nuestro sistema bidimensional tendrá condiciones de contorno periódicas, como se ilustra en la Figura 2. Además, dado que la fuerza depende de la separación entre partículas, hay que usar la mínima distancia entre las mismas para calcularla. Por ejemplo, de la Figura 2 se podría pensar que las partículas 3 y 4 están separadas una distancia de $\approx 3L/4$ en la dirección y . Sin embargo, teniendo en cuenta las condiciones de contorno periódicas, la separación entre ellas es en realidad de $\approx L/4$.

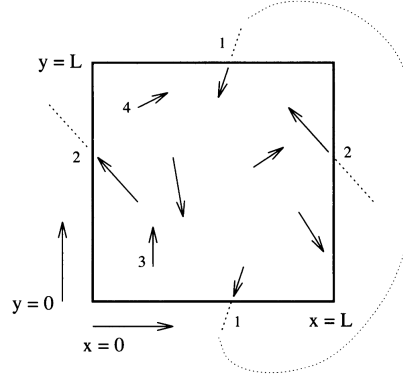


Figure 2: **Condiciones de contorno periódicas para una simulación con dinámica molecular en caja $L \times L$. Las flechas indican los átomos y sus velocidades.**

A continuación se enumeran las actividades a realizar:

1. Simular un gas con 20 átomos de argón en una caja de 10×10 empezando con posiciones iniciales aleatorias (distribuidas uniformemente dentro de la caja) y velocidades iniciales de módulo igual a 1 pero ángulo aleatorio (distribuido uniformemente entre 0 y 2π). Tomar un paso temporal de $\Delta t = 0.002$. Representar la evolución de las posiciones de las partículas con un gif. Almacenar la energía cinética y potencial del sistema. Representar dichas energías, junto con la energía total, frente al tiempo para estudiar la relajación al estado de equilibrio. Calcular la temperatura que se obtiene a partir del teorema de equipartición:

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

con $k_B = 1$ y $m = 1$ y donde el promedio se ha hecho sobre todas las partículas y para un determinado intervalo de tiempo (por ejemplo $t = 20 - 50$). Hacer el histograma del módulo de las velocidades a $t = 0$ y entre los tiempos $t = 20 - 50$. Comprobar que el histograma, una vez en equilibrio, se ajusta a una distribución de Maxwell con la temperatura calculada a partir del teorema de equipartición:

$$P(v) = \left(\frac{m}{k_B T} \right) v e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

donde de nuevo $k_B = 1$ y $m = 1$. Hacer lo mismo pero para la componente v_x , comprobando que el histograma se ajusta a la Gaussiana:

$$P(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}}.$$

Comprobar lo mismo para v_y .

2. Hacer lo anterior pero para diferentes condiciones iniciales de la velocidad, por ejemplo cambiando el módulo a $v = 2, 3, 4$. Estudiar y explicar qué ocurre si inicialmente los átomos tienen una v_x positiva ($v_x > 0$ y $v_y = 0$), eligiendo, por ejemplo, una v_x aleatoria distribuida uniformemente en el rango 0-1.
3. Para caracterizar al sistema estudiaremos su ecuación de estado. Para ello mediremos la presión en función de la temperatura. La presión es la fuerza por unidad de área ejercida por las partículas. Dicha fuerza se puede calcular a partir del cambio de momento que las paredes de la caja ejercen sobre las partículas que rebotan al

chocar con ellas. Como en nuestro caso tenemos condiciones periódicas en lugar de paredes, la presión se puede calcular cuando las partículas ‘atraviesan’ las fronteras del sistema. Por ejemplo cada vez que una partícula atraviesa la superficie en $x = +L$, pasa a entrar en el sistema en $x = 0$ debido a las condiciones de contorno periódicas. Esta partícula lleva un momento igual a mv_x en la dirección x . Si hubiese habido una pared rígida la partícula habría sido reflejada ($v_x \rightarrow -v_x$), por lo que el momento transferido a la pared habría sido igual a $2mv_x$ (dado que el momento se conserva al chocar con la pared). La fuerza en la pared es igual al momento por unidad de tiempo transferido por todas las partículas, y la presión es la fuerza por unidad de área.

Usar esta aproximación para calcular la presión de un gas diluido como función de la temperatura. Para ello considerar 16 partículas en una caja 10×10 con $\Delta t = 0.002$. Calcular la presión y mostrar que varía linealmente con la temperatura. Explicar por qué.

4. **Transición de fase sólido-líquido.** A continuación se estudiará la transición de fase de sólido a líquido en nuestro sistema de átomos de argón. Para ello realizar una simulación de 16 partículas en una caja 4×4 comenzando con las partículas dispuestas en una red cuadrada y en reposo. Simular el sistema hasta que se alcanza el equilibrio estudiando. Estudiar lo mismo que en el punto 1. Observar cómo al cabo de un cierto tiempo las partículas se disponen en una estructura triangular, dado que ésta es la más estable. Esto corresponde con el estado sólido del sistema.
5. Demostrar que empezando con las partículas dispuestas de diferente manera, por ejemplo de manera desordenada o en forma de panal (con estructura hexagonal de modo que cada partícula tiene 3 vecinas), se obtiene -al cabo de cierto tiempo- la estructura triangular característica del sólido.
6. Hacer lo mismo que en el punto 4 pero variando T . Para ello rescalaremos las velocidades por un factor 1.5 en los tiempos $t = 20, t = 30, t = 35$ y $t = 45$. observar cómo se pierde la estructura sólida pasando a tener un estado líquido. A su vez, estudiar la evolución de las fluctuaciones de la posición para una partícula cualquiera, es decir, el cuadrado del desplazamiento respecto a su posición inicial, $\langle (r(t) - r(t = 0))^2 \rangle$, y observar cómo dichas fluctuaciones se incrementan con la temperatura.
7. Para determinar la temperatura crítica de la transición de fase de manera más precisa, se estudiará la separación cuadrática media de un par de átomos, $\langle (\Delta r_{ij}(t))^2 \rangle = \langle (r_i(t) - r_j(t))^2 \rangle$ como función de la temperatura. Para ello se calentará el sistema lentamente, es decir, se rescalarán las velocidades de las partículas por un factor de 1.1 en los tiempos $t = 60, 120, 180, \dots$. La temperatura crítica estará alrededor de aquel valor para el que los átomos experimenten un alejamiento considerable y abrupto de sus posiciones.
8. Una magnitud útil para estudiar la estructura de los sistemas es la función de correlación de pares $g(r)$ (o función de distribución radial). Esta es la densidad de partículas como función de la distancia, r , medida desde una partícula de referencia. Calcular esta función para una simulación de 16 partículas en una caja 4×4 con un paso temporal $\Delta t = 0.001$. Tomar una partícula cualquiera como ‘origen’ y r como la distancia medida desde dicha partícula. Dividir el eje r en cajas (también llamados *bins* en inglés) (probar con 40 bins, para distancias r entre 1 y 3), y cada 10 pasos temporales registrar el número de partículas en cada bin. Tras muchos pasos temporales obtendremos un histograma proporcional a $g(r)$. Comparar los resultados de $g(r)$ en las fases sólida y líquida. Para temperaturas bajas (en la fase sólida) deberemos encontrar picos que decrecen para ciertas distancias. Las alturas de los picos decrecerán y su anchura aumentará conforme se incrementa la temperatura y el sistema se hace líquido. Explicar por qué. Estudiar lo mismo pero en la fase gaseosa, es decir para un sistema más diluido y temperatura alta.