

Simulación de un gas con dinámica molecular y potencial de Lennard-Jones

David Jesús Árbol Guerrero

8 de julio de 2023

Resumen

Utilizando el algoritmo de Verlet, se modela la dinámica molecular de un gas bidimensional con condiciones de contorno periódicas, que interactúan con el potencial de Lennard-Jones. Se comprueban resultados teóricos en mecánica estadística como la conservación de la energía, la distribución de velocidades de un sistema o la dependencia lineal de la presión con la temperatura en el límite de gas ideal. Asimismo, se estudia la transición de fase sólido-líquido, calculando con un ajuste la temperatura crítica; y la función de correlación de pares y se deducen propiedades macroscópicas del gas. Se realiza tomando como base el guion de prácticas de Física Computacional de la UGR [1].

1 Introducción

En el campo de la física molecular, la simulación computacional desempeña un papel fundamental para comprender el comportamiento y las propiedades de los sistemas de partículas. En este trabajo, utilizaremos el algoritmo de Verlet junto con el potencial de Lennard-Jones para simular la dinámica de un gas molecular.

Mediante esta simulación, exploraremos las interacciones entre las partículas y analizaremos las propiedades termodinámicas de un sistema de N con condiciones de contorno periódicas en una caja bidimensional $d \times d$. Entre ellas, se observa la conservación de la energía, la distribución de probabilidad de las velocidades de las partículas para diferentes condiciones iniciales y se obtiene la dependencia de la presión con la temperatura; su ecuación de estado. Más tarde, se estudia la transición de fase sólido-líquido al aumentar la temperatura, y se estima su temperatura crítica. Finalmente, se determina la función de correlación de pares para un sólido, un líquido y un gas y se comparan sus propiedades.

2 Fundamento teórico

2.1 Algoritmo de Verlet

El *algoritmo de Verlet* es una herramienta para resolver por integración numérica ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) de segundo orden con condiciones iniciales. Así pues, resuelve problemas dinámicos en Física en los que intervienen una o varias partículas que interactúan entre sí.

Se parte de la Segunda Ley de Newton $F = ma$, tomando unidades en que $m = 1$, y supuesto que la función fuerza es $f(t, x)$, se tiene:

$$\vec{a}(t) \equiv \frac{d\vec{x}(t)}{dt^2} = f(t, x) \quad (2.1)$$

y de un desarrollo de Taylor a orden 2 de los vectores posición y velocidad de las partículas:

$$\vec{x}(t + \Delta t) = \vec{x}(t) + \Delta t \overbrace{\frac{d\vec{x}(t)}{dt}}^{\vec{v}(t)} + \frac{\Delta t^2}{2} \overbrace{\frac{d^2\vec{x}(t)}{dt^2}}^{f(t,x)} + O(\Delta t^3) \quad (2.2)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \Delta t \underbrace{\frac{d\vec{v}(t)}{dt}}_{f(t,x)} + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{d^2\vec{v}(t)}{dt^2} + O(\Delta t^3) \quad (2.3)$$

Tomando la definición

$$\vec{\omega}(t) = \vec{v}(t) + \frac{\Delta t}{2} \vec{a}(t) \quad (2.4)$$

y la aproximación

$$\frac{d^2\vec{v}(t)}{dt^2} = \frac{d\vec{a}(t)}{dt} \approx \frac{\vec{a}(t + \Delta t) - \vec{a}(t)}{\Delta t} \quad (2.5)$$

se realiza el algoritmo, prefijando el paso de tiempo Δt . Si $\Delta t \rightarrow 0$ más exacto será, pero mayor coste computacional conlleva el cálculo.

El algoritmo se describe:

1. Condiciones iniciales: $\vec{x}(t), \vec{v}(t)$
2. Calculo la posición siguiente: $\vec{x}(t + \Delta t) = \vec{x}(t) + \Delta t \vec{\omega}(t)$
3. Calcula la aceleración siguiente: $\vec{a}(t + \Delta t) = f(t + \Delta t, \vec{x}(t + \Delta t))$
4. Calculo la velocidad siguiente: $\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{\omega}(t) + \frac{\Delta t}{2} f(t + \Delta t, \vec{x}(t + \Delta t))$

2.2 Potencial de Lennard-Jones

El *potencial de Lennard-Jones* es un potencial que describe la interacción de un par de moléculas neutras. Fue propuesto por John Edward Lennard-Jones en 1924. Este ha sido extensamente estudiado debido a su sencillez y realismo; permite estudiar propiedades termodinámicas a nivel macroscópico coherentes con medidas en sistemas físicos reales.

El potencial presenta un término atractivo y otro repulsivo. El atractivo modela la atracción por fuerzas de *Van der Waals*, débiles pero significativas a distancias cortas; mientras que el repulsivo representa la *repulsión de Pauli*. Su forma es:

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.6)$$

donde r es la distancia que separa las moléculas.

La figura 1 sugiere comportamiento atractivo apreciable para $1.1\sigma < r < 2.0\sigma$ o repulsivo para $r \leq 1.1\sigma$.

Se puede obtener la fuerza de interacción como $F(r) = -\frac{dV}{dr}$:

$$F(r) = 24 \left(\frac{2}{r^{13}} - \frac{1}{r^7} \right) \quad (2.7)$$

En esta simulación se toman estas unidades: $\epsilon = \sigma = \kappa_B = m_{\text{argón}} = 1$.

Por último, es importante conocer que para un gas de argón $\epsilon/\kappa_B = 120\text{K}$ y $\sigma = 3.4\text{\AA}$.

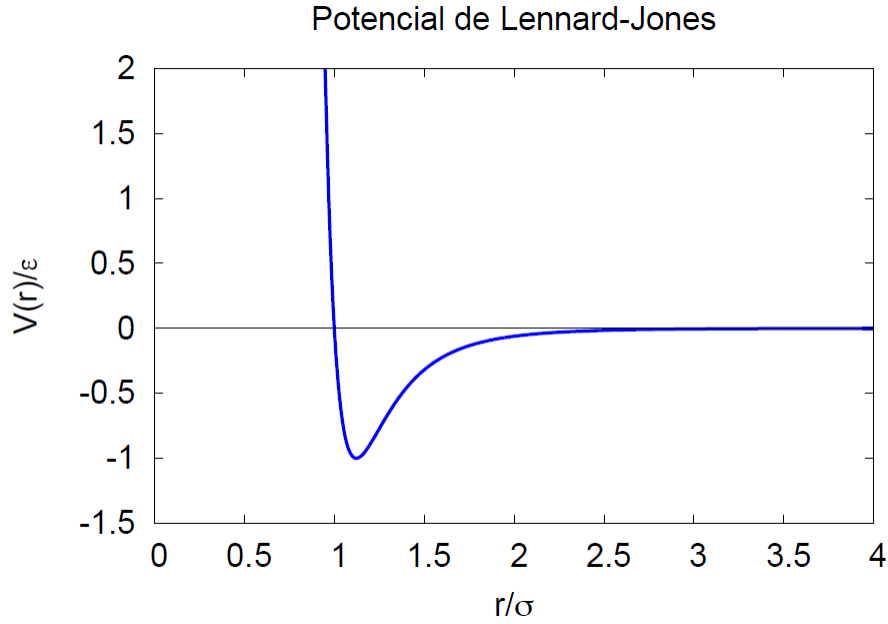


Figura 1: Representación del potencial de Lennard-Jones

2.3 Resultados relevantes sobre Mecánica Estadística

En la simulación del gas de argón bidimensional según el potencial de Lennard-Jones se utilizan los siguientes resultados en Mecánica estadística:

1. Del teorema de equipartición se obtiene la temperatura (T) del gas:

$$k_B T = \frac{m}{2} \langle v_x^2 + v_y^2 \rangle \quad (2.8)$$

2. La distribución de probabilidad de las componentes de la velocidad (v_i) de las partículas es una *gaussiana*:

$$P(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (2.9)$$

3. De lo anterior, se deduce que la distribución del módulo de la velocidad es la de *Maxwell-Boltzmann*:

$$P(v_i) = \left(\frac{m}{k_B T} \right) v e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (2.10)$$

4. Se puede demostrar que cerca de la temperatura crítica (T_c) de una transición de fase, una función termodinámica $f(T)$ se comporta como una ley de potencias:

$$f(T) \propto \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^d \quad (2.11)$$

3 Resultados y discusión

Se simula un gas de argón de 2D con N partículas en una caja cuadrada de dimensiones $d \times d$ y condiciones periódicas toroidales según la figura 2.

Se estudian distintas variables termodinámicas y, para ello, se eligen parámetros N y d apropiados en cada caso, así como las condiciones iniciales oportunas.

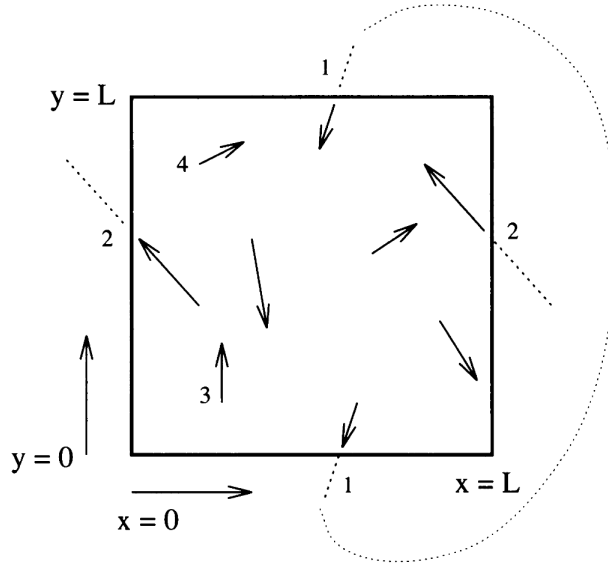


Figura 2: Condiciones periódicas en el gas 2D

3.1 Simulación de un gas de 20 partículas en una caja 10×10

Se toman parámetros $N = 20$, $d = 10$ y $\Delta t = 0.002s$. Las posiciones iniciales son aleatorias y las velocidades iniciales, de módulo 1 y direcciones aleatorias. Se realizó un gif del gas mostrándose un fotograma y su evolución en la figura 3. Para asegurar un comportamiento adecuado del gas, no se permitió que dos partículas se encontrasen a una distancia menor que 1.1.

Se representan la energía cinética, potencial y total respecto al tiempo en la figura 4 y de donde se concluye que la energía se conserva, salvo posibles defectos computacionales o derivadas del algoritmo de Verlet. Además, se deduce que transcurren alrededor de 15 – 20s hasta que las energías cinética y potencial se estabilizan, cuando se alcanza el equilibrio.

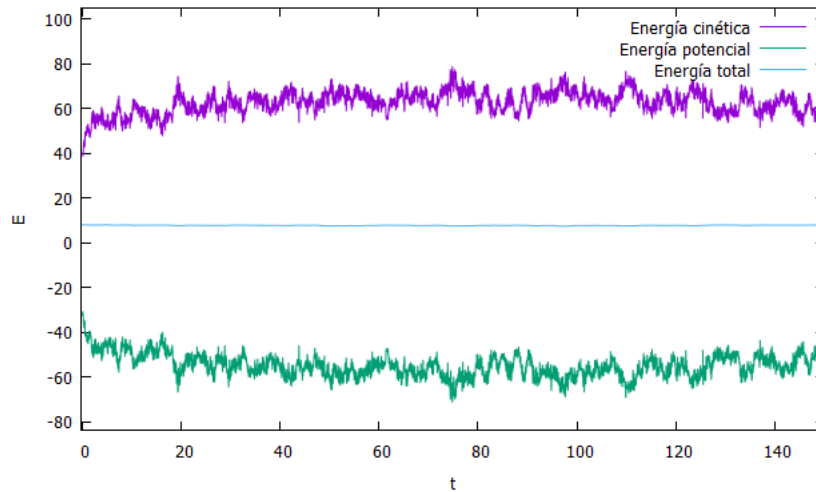


Figura 4: Energía cinética, potencial y total respecto al tiempo.

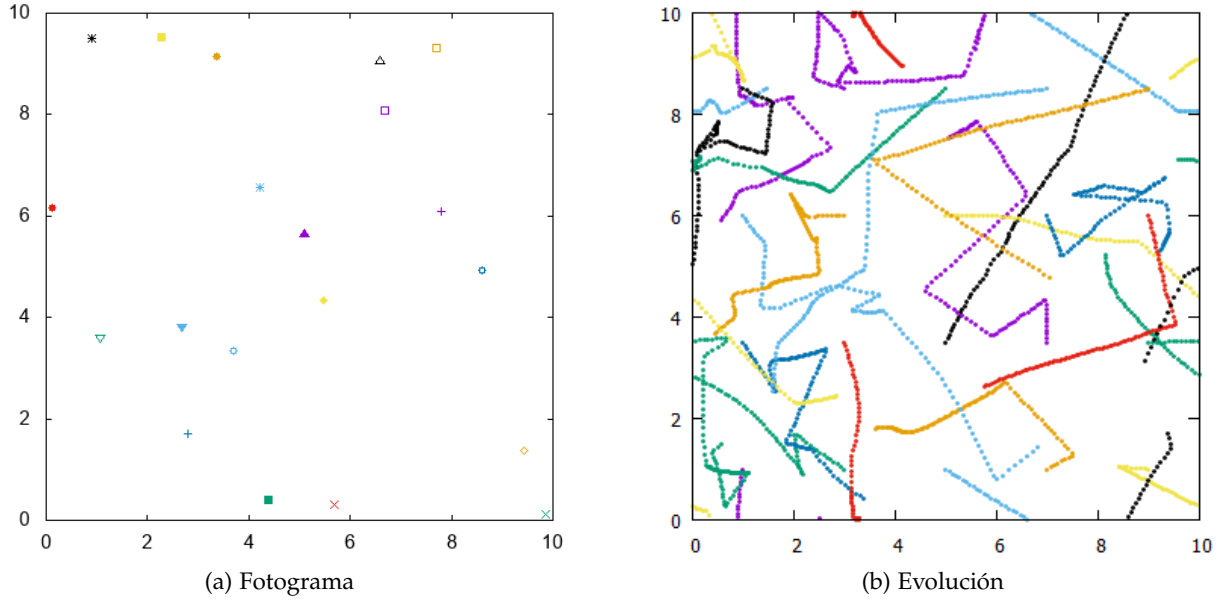


Figura 3: Fotograma y evolución del gif realizado para $N = 20$, $d = 10$ y $\Delta t = 0.002s$ entre $t = 0 - 20s$.

3.1.1 Temperatura. Distribución de probabilidad de velocidades para $N = 20$ $d = 10$

Se obtiene la temperatura y distribuciones de las velocidades en el estado de equilibrio. Para ello se deja evolucionar hasta que alcanza el equilibrio (hasta 70s) y se promedian en un largo periodo de tiempo 70 – 170s para conseguir resultados fiables. Se realiza para módulos de velocidades iniciales $v_{ini} = 1$ y $v_{ini} = 2$.

Según la expresión (2.8) se obtienen las temperaturas de la tabla 1.

Tabla 1: Temperaturas en los casos $N = 20$, $d = 10$ para $v_{ini} = 1$ y $v_{ini} = 2$

	$v_{ini} = 1$	$v_{ini} = 2$
T	0.868627	2.17822

Las figuras 5 y 6 muestran que las distribuciones de las componentes y módulos de las velocidades en el equilibrio siguen las distribuciones *gaussiana* (2.9) y de *Maxwell-Boltzmann* (2.10) independientemente del módulo de la velocidad inicial.

Observación 1. En el caso de la componente “y” la distribución está desplazada. Esto puede deberse al pequeño número de partículas simuladas. Por efectos de aleatoriedad, la mayoría de las direcciones iniciales de las partículas estaban ligeramente desplazadas en la dirección negativa de y. Se comprueba esta hipótesis en la subsección siguiente, en la que se estudia un sistema de $N = 80$.

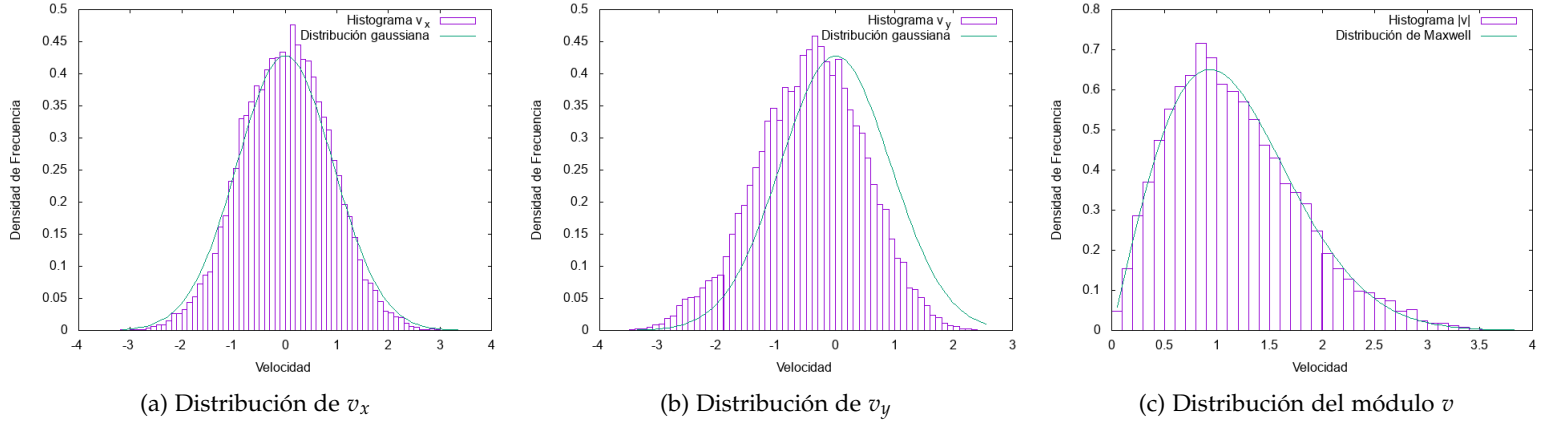


Figura 5: Distribución de velocidades v_x , v_y y v para $N = 20$, $d = 10$, $v_{ini} = 1$

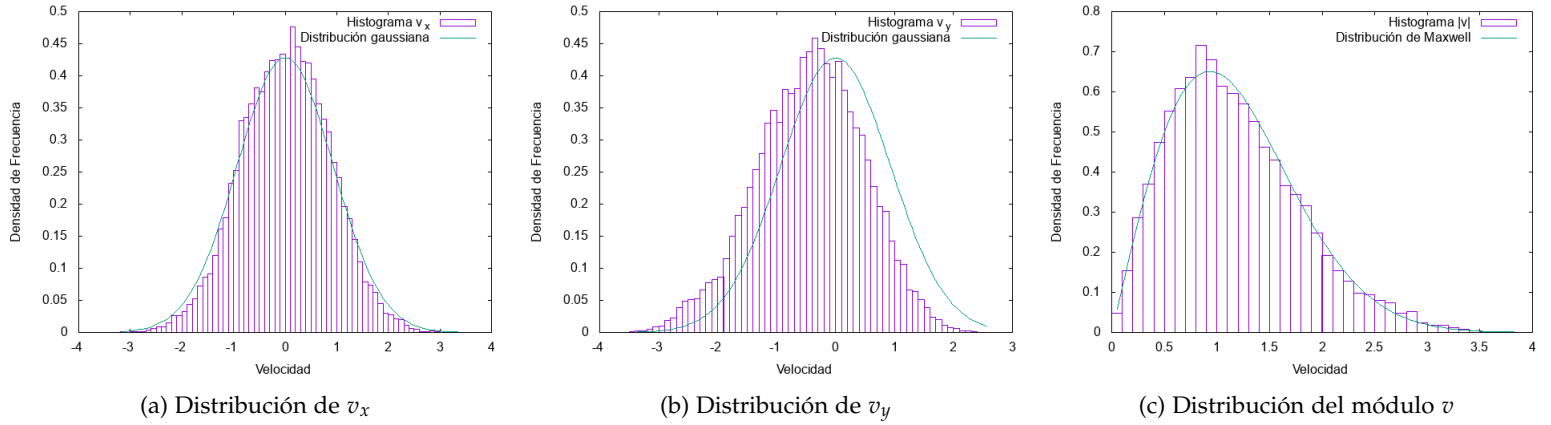


Figura 6: Distribución de velocidades v_x , v_y y v para $N = 20$, $d = 10$, $v_{ini} = 2$

3.2 Simulación de un gas de 80 partículas en una caja 20×20

Dada la observación 1 se decide estudiar el sistema anterior con más grados de libertad: $N = 80$, $d = 20$ para conseguir resultados sin sesgos por aleatoriedad. Se ha mantenido la densidad del gas para que las variables termodinámicas no cambien. Se realizó un gif de la dinámica del gas para $v_{ini} = 1$ y se tiene un fotograma en la figura 7.

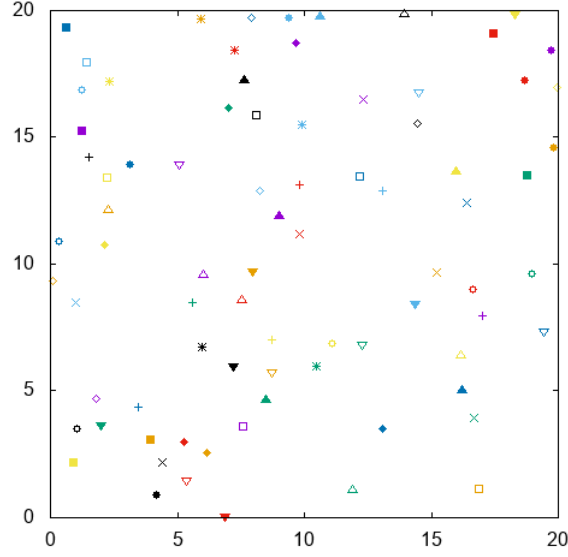


Figura 7: Fotograma del gif realizado para $N = 80$, $d = 20$ y $\Delta t = 0.002s$.

3.2.1 Temperatura. Distribución de probabilidad de velocidades para $N = 80$ $d = 20$

Se realiza la misma experiencia que en la sección anterior pero para $v_{ini} \in \{1, 2, 3, 4\}$ y para una distribución inicial uniforme $U[0, 1]$ de $v_{x,ini} > 0$ con $v_{y,ini} = 0$. Se toman medidas entre tiempos 50 – 100s y se representan en las figuras 9, 10, 11, 12 y 13. Las temperaturas, calculadas según (2.8), se muestran en la tabla 2.

Tabla 2: Temperaturas en los casos $N = 80$, $d = 20$ para $v_{ini} \in 1, 2, 3, 4$ y $v_{x,ini} \sim U[0, 1]$, $v_{y,ini} = 0$

	$v_{ini} = 1$	$v_{ini} = 2$	$v_{ini} = 2$	$v_{ini} = 2$	$v_{x,ini} \sim U[0, 1]$
T	0.815978	2.04616	4.43033	7.79733	0.696842

-Caso 1 $v_{ini} \in \{1, 2, 3, 4\}$:

Las **temperaturas** siguen una dependencia cuadrática según:

$$T = a v_{ini}^2 \quad a = 0.490 \pm 0.010 \quad (3.1)$$

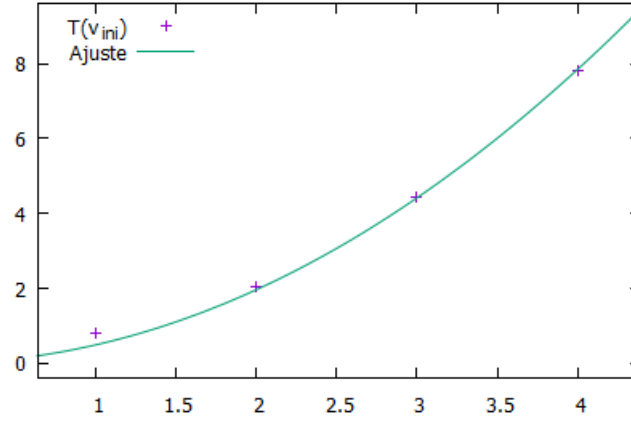


Figura 8: Dependencia de la temperatura respecto de las velocidades iniciales

Esto es coherente con el resultado teórico (2.8), para $m = 1$. Las fluctuaciones se deben a la aleatoriedad de las condiciones iniciales. Por ejemplo, si todas las partículas estuviesen inicialmente muy próximas ($r < 1.1$) la energía inicial sería mayor y, como se conserva, también lo sería la temperatura.

Se representan ahora las **distribuciones de velocidades** en las figuras 9, 10, 11, 12. Se tienen distribuciones que coherentes con la teoría de la mecánica estadística porque se ajustan a distribuciones de *Maxwell-Boltzmann* (2.10) y *gaussianas* (2.9) en sus respectivos casos y para todas las simulaciones independientemente del módulo de la velocidad inicial.

Observación 2. Se comprueba que se ha corregido el desplazamiento de la distribución de la componente v_y , por lo que se concluye que cuando $N = 20$ puede aparecer este efecto porque no hay suficientes partículas como para que el sesgo aleatorio desaparezca. Esto se explica según la Ley de los Grandes Números: La media muestral tiende a la media teórica cuando el tamaño de la muestra tiende a infinito. Dado que las direcciones iniciales son aleatorias: $v_x \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$, $v_y \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$.

Observación 3. Se aprecia una tendencia en la desviación típica de las distribuciones: aumenta con la temperatura. Teóricamente, según la mecánica estadística, es inmediato con las expresiones (2.9) y (2.10).

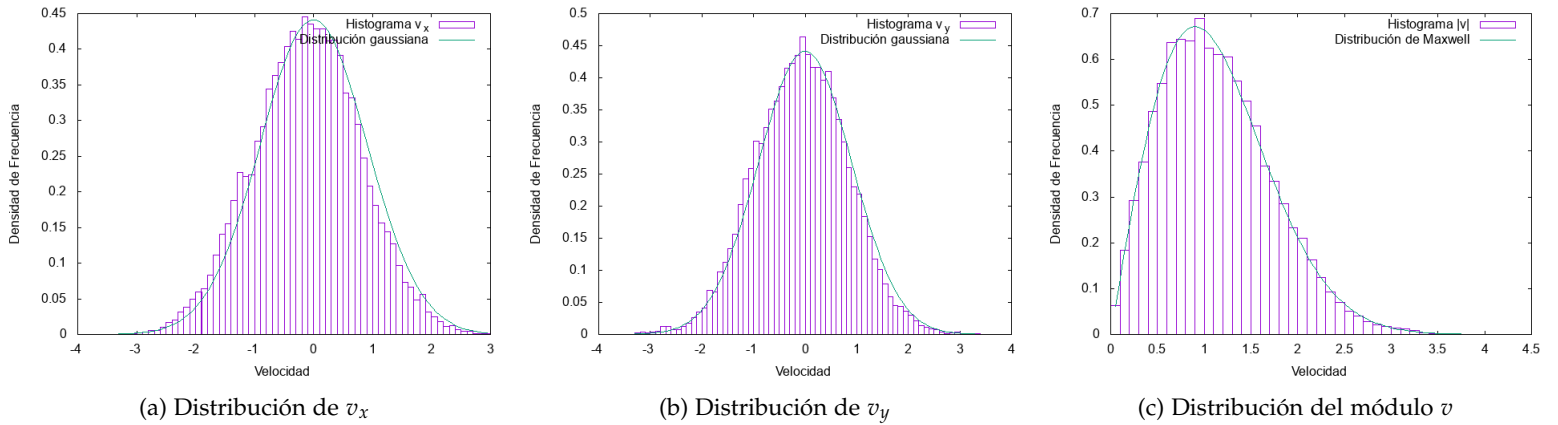


Figura 9: Distribución de velocidades v_x , v_y y v para $N = 80$, $d = 20$, $v_{ini} = 1$

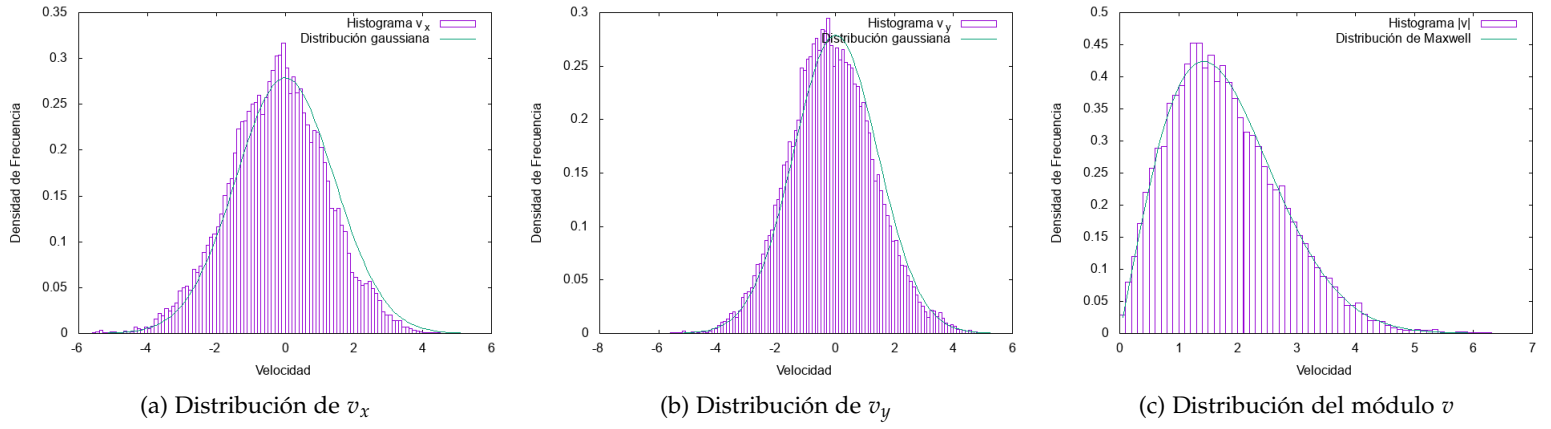


Figura 10: Distribución de velocidades v_x , v_y y v para $N = 80$, $d = 20$, $v_{ini} = 2$

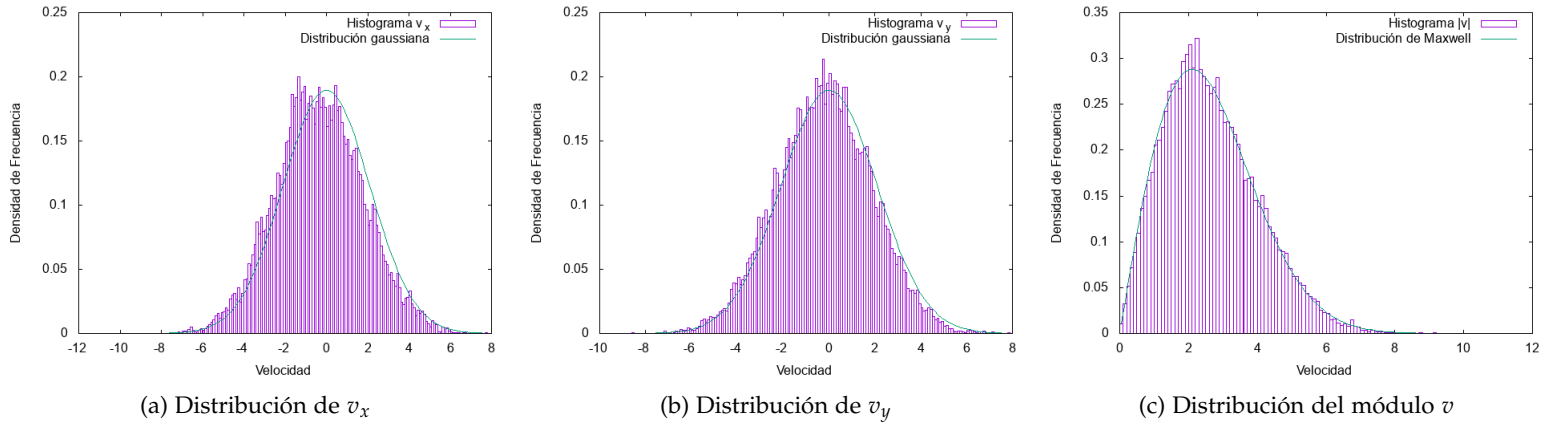


Figura 11: Distribución de velocidades v_x , v_y y v para $N = 80$, $d = 20$, $v_{ini} = 3$

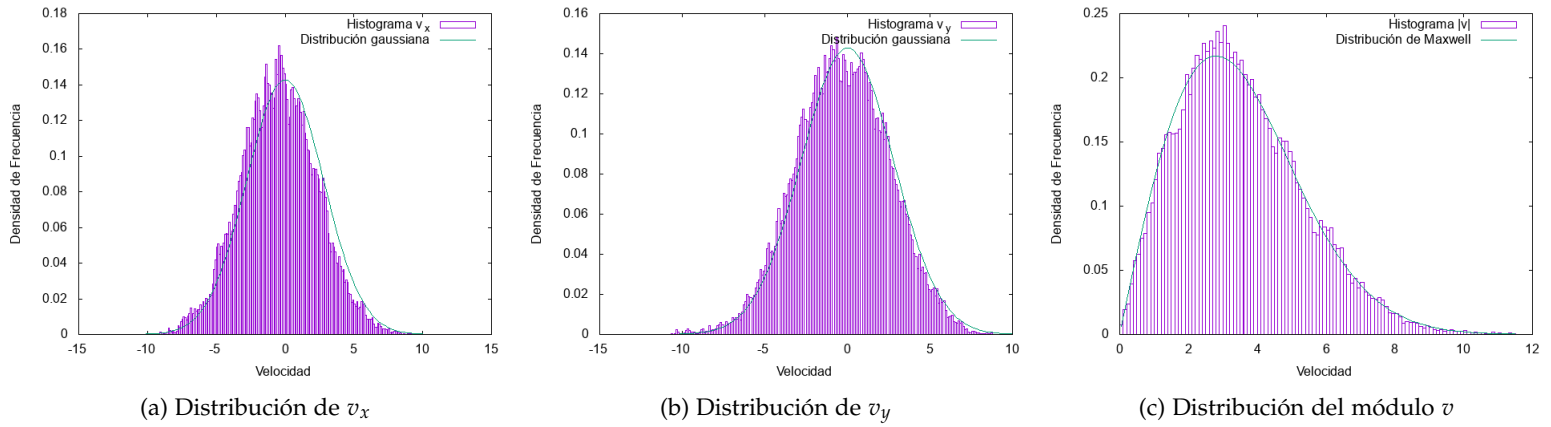


Figura 12: Distribución de velocidades v_x , v_y y v para $N = 80$, $d = 20$, $v_{ini} = 4$

-Caso 2 $v_{x,ini} \sim U[0,1]$, $v_{y,ini} = 0$:

La **temperatura** es menor $T = 0.696842$ porque la velocidad media inicial, 0.5, es menor que en los casos anteriores.

Respecto a las **distribuciones de velocidades**, dado que la de la componente v_x tiene media inicial 0.5 ($E[X] = 0.5$), se espera que el gas adquiera una velocidad neta $\bar{v}_x = 0.5$. Así se observa en la figura 13 donde v_x se ajusta a una gaussiana centrada en 0.5. Además, en el gif obtenido se aprecia este movimiento neto de partículas.

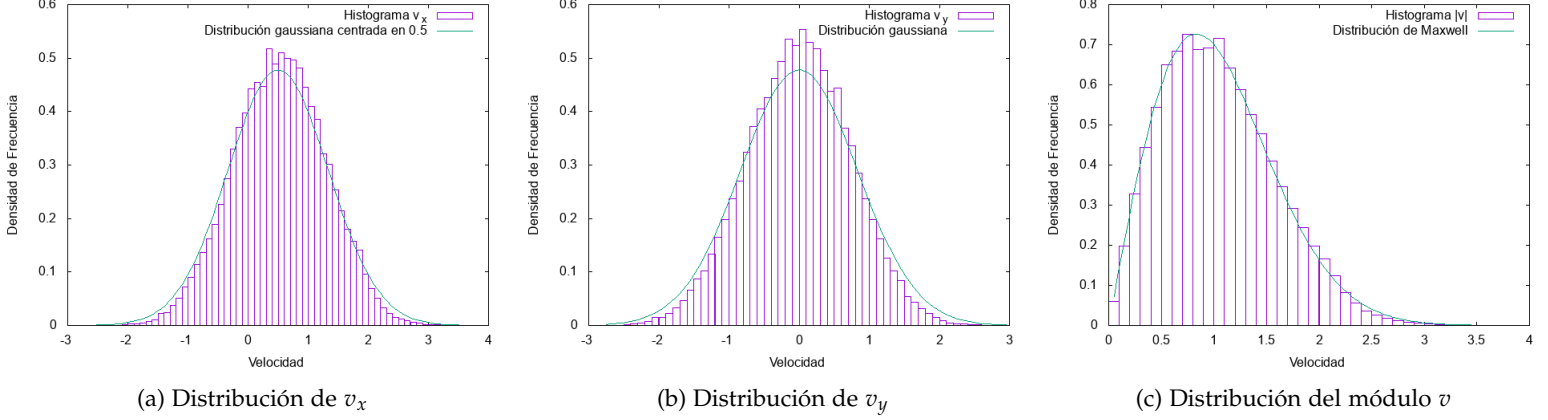


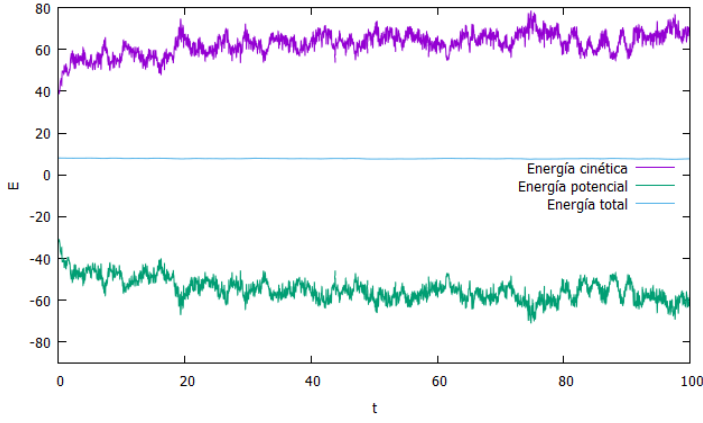
Figura 13: Distribución de velocidades v_x , v_y y v para $N = 80$, $d = 20$, $v_{x,ini} \sim U[0,1]$, $v_{y,ini} = 0$

3.2.2 Conservación de la energía. Dependencia de la energía con la temperatura

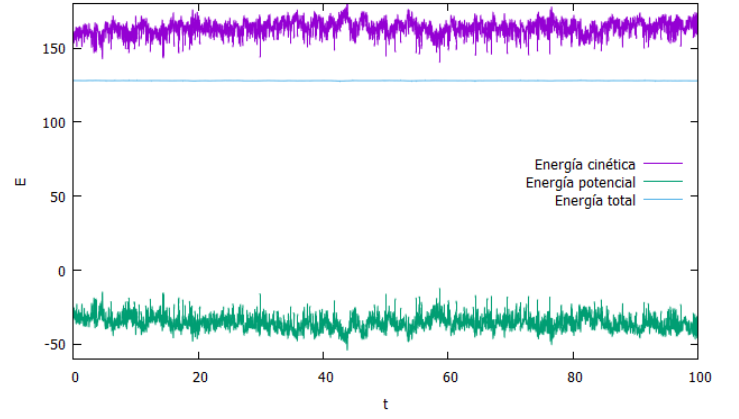
Se calculan las energías cinética, potencial y total en los casos $v_{ini} = \text{cte}$ y se representan en la figura 14. Se tiene la así la conservación de la energía. Se concluye:

1. Conforme T aumenta, la energía potencial se hace despreciable respecto de la cinética: $E_{total} \approx E_c$.
2. Conforme T aumenta, el tiempo de relajación disminuye. En orden en cada caso se estima con las gráficas un tiempo de alrededor de: 20s, $< 5s$ y $< 1s$ en los dos últimos.

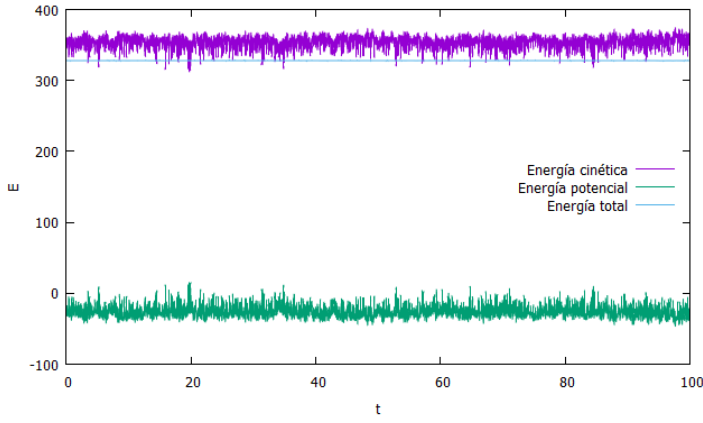
Se representan, asimismo, las energías para $v_{x,ini} \sim U[0,1]$ en la figura 15. Se concluye que para una distribución inicial no constante de los módulos de las velocidades, el sistema tarda más en alcanzar el equilibrio $\sim 25s$. Si bien es cierto, que este caso presenta menos temperatura que los anteriores $T = 0.697$, por lo que puede deberse a la conclusión 2 anteriormente expuesta.



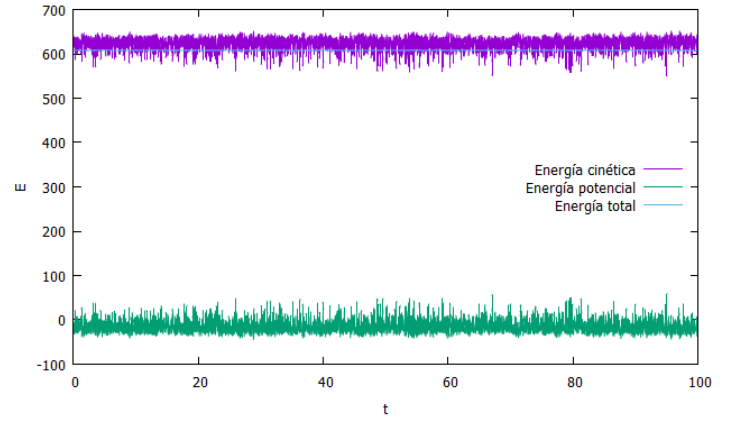
(a) Caso $v_{ini} = 1$, $T = 0.816$



(b) Caso $v_{ini} = 2$, $T = 2.046$



(c) Caso $v_{ini} = 3$, $T = 4.430$



(d) Caso $v_{ini} = 4$, $T = 7.797$

Figura 14: Energía cinética, potencial y total respecto al tiempo para $N = 80$, $d = 20$, $v_{ini} = \text{cte}$.

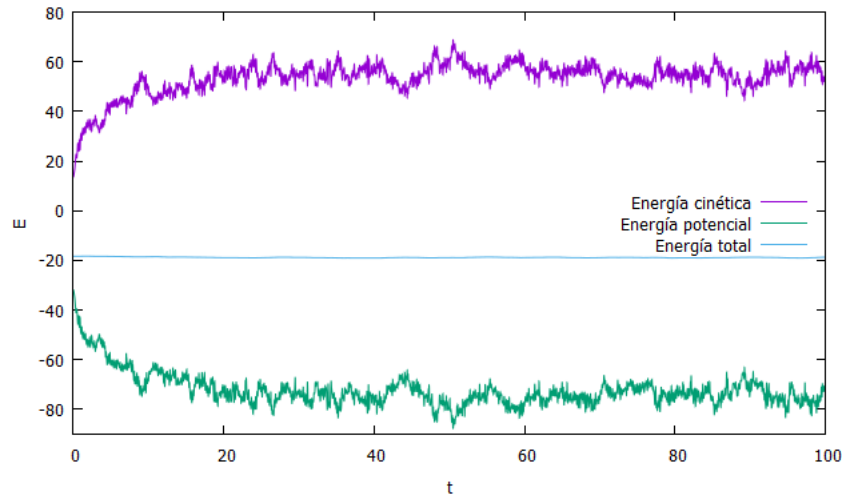


Figura 15: Energía cinética, potencial y total respecto al tiempo para $N = 80$, $d = 20$, $v_{x,ini} \sim U[0,1]$.

3.3 Función de estado de un gas con parámetros $N = 16, d = 10$

Se mide la presión frente a la temperatura considerando que cada vez que una partícula atraviesa la pared de la caja transferiría a esta un momento igual a $p = 2mv_i$. La presión es fuerza por unidad de área y la fuerza es momento transferido por unidad de tiempo

$$F = \frac{\sum p}{t} \quad P = \frac{F}{A} = \frac{\sum 2mv_i}{A t} \quad (3.2)$$

y en nuestro sistema bidimensional el área total equivale al perímetro del cuadrado $A \equiv 4L$.

Las medidas se recogen en la tabla 3 y en la figura 16 y se ajustaron como:

$$P = a T \quad a = 0.1547 \pm 0.0007 \quad (3.3)$$

Tabla 3: Medidas de la presión respecto de la temperatura

T	0.8315	1.3637	2.1603	3.2360	6.1410	7.9608
P	0.1191	0.2181	0.3232	0.4975	0.9580	1.2300

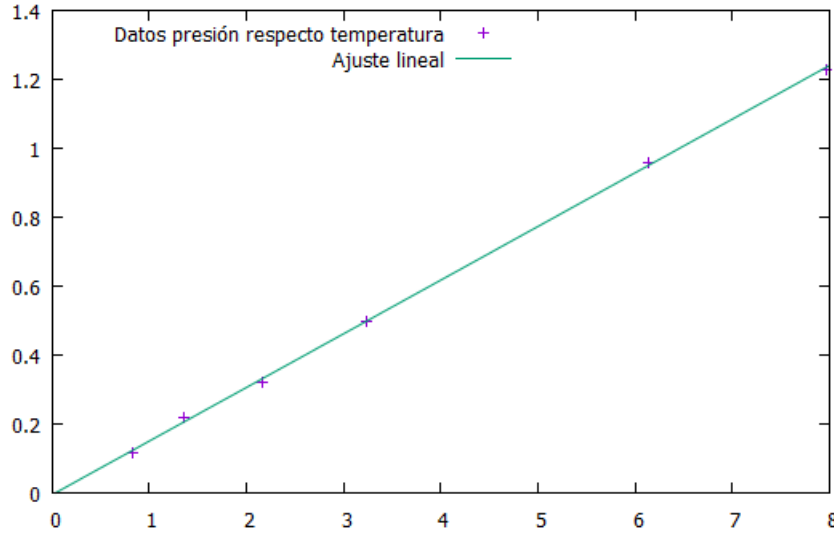


Figura 16: Medidas de la presión respecto de la temperatura

La presión crece con la temperatura. Esto es porque mayor temperatura equivale a mayor energía cinética de las partículas, por tanto mayor velocidad y según la expresión (3.2), mayor presión. Tienen dependencia lineal porque en el límite de bajas presiones, para una densidad constante, un gas real se comporta como un gas ideal. Esto es un resultado experimental en termodinámica, pues todas las isothermas de los diagramas $z - P$ tienden a 1, siendo $z \equiv \frac{P}{nRT}$ el *factor de compresibilidad*. Haciendo el *desarrollo del virial* se tiene que salvo κ_T y μ_{JK} , todas las variables termodinámicas se aproximan a las de un gas ideal [2].

Por ello, dado $n = 1/5 = \text{cte}$, en las unidades de trabajo:

$$P = nRT = \frac{R}{5} T \quad (3.4)$$

3.4 Simulación de un sistema en estado sólido

Se simula un sistema de parámetros $N = 16$, $d = 4$ con velocidades iniciales $v_{ini} = 0$ y posiciones iniciales:

1. Red cuadrada.
2. Red cuadrada con perturbación de 0.05 en direcciones aleatoria.

Se deja evolucionar hasta que alcanza el estado de equilibrio formando una red triangular en ambos casos (ver fotograma y evolución en las figuras 17 y 18 respectivamente). Se concluye que esta propiedad no depende de las condiciones iniciales de las partículas sino de las variables termodinámicas macroscópicas. En 19 se ve que el segundo caso tiene más temperatura y en 18, más amplitud de vibraciones. El sistema tiene una densidad alta de $n = 1$ y energía baja (dada únicamente por el potencial inicial), ergo temperatura baja. Así, las partículas se mueven vibrando, pero formando una red.

Nota 1. El estado de la red cuadrada es un estado metaestable y el sistema debería permanecer inmóvil. Sin embargo, las pequeñas perturbaciones debido a errores computacionales, ya sean por el algoritmo de Verlet o por errores de redondeo provocan la transición al estado de mínima energía.

Las temperaturas en cada sistema son las de la tabla 4.

Tabla 4: Temperaturas para $N = 16$, $d = 4$ con $v_{ini} = 0$.

	Red cuadrada	Red perturbada
T	0.7088	1.2028

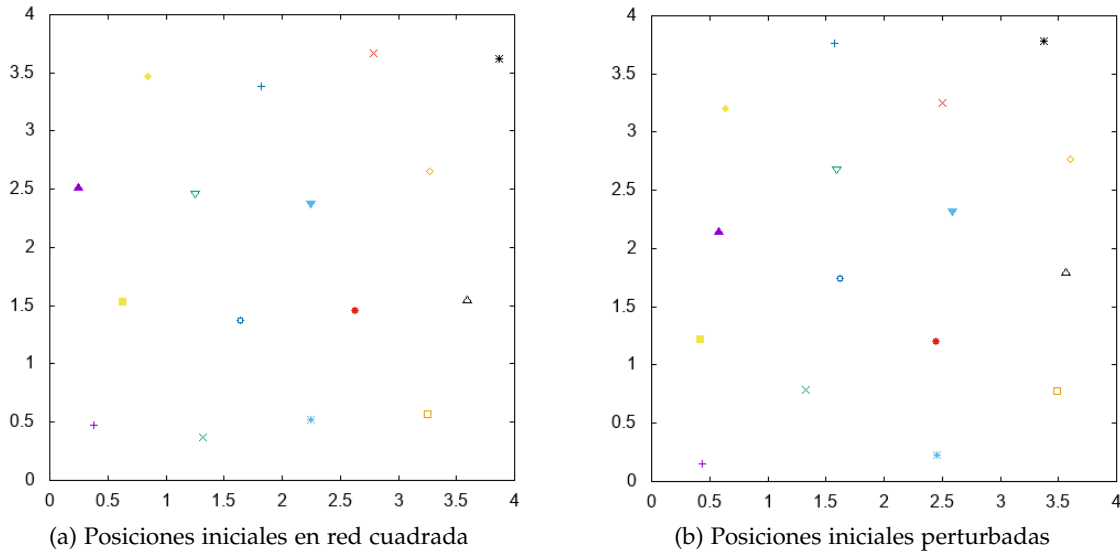


Figura 17: Fotograma de la simulación de la dinámica para alta densidad y baja temperatura

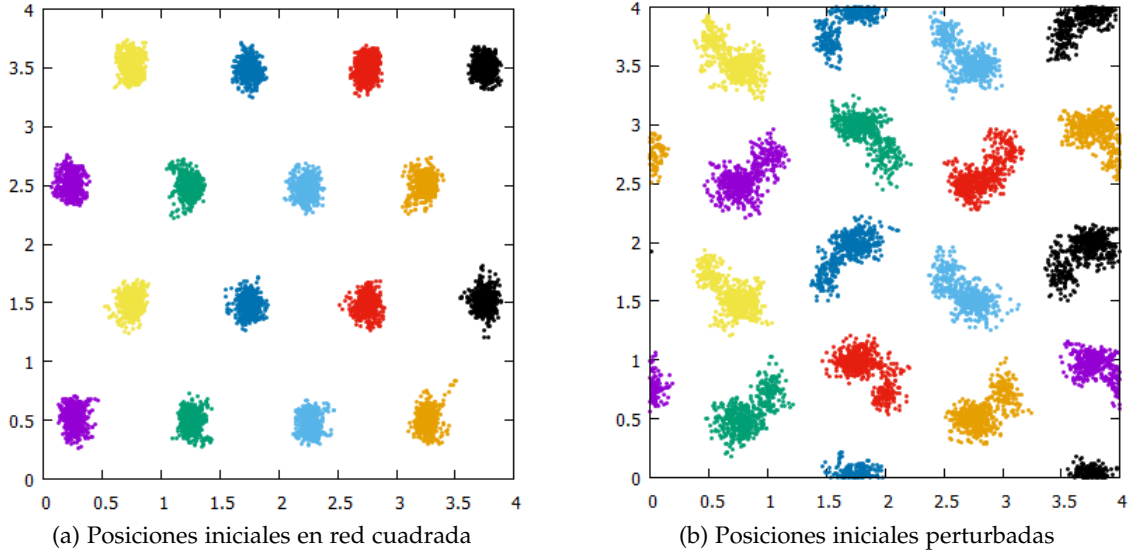


Figura 18: Evolución de la dinámica para alta densidad y baja temperatura $t = 20 - 40$ s.

Cabe destacar que el caso de la red cuadrada sin perturbar presenta un estado de relajación mucho mayor debido a que es un estado metaestable, como se explica en la nota. Esto puede visualizarse en la representación de la energía con el tiempo [19](#).

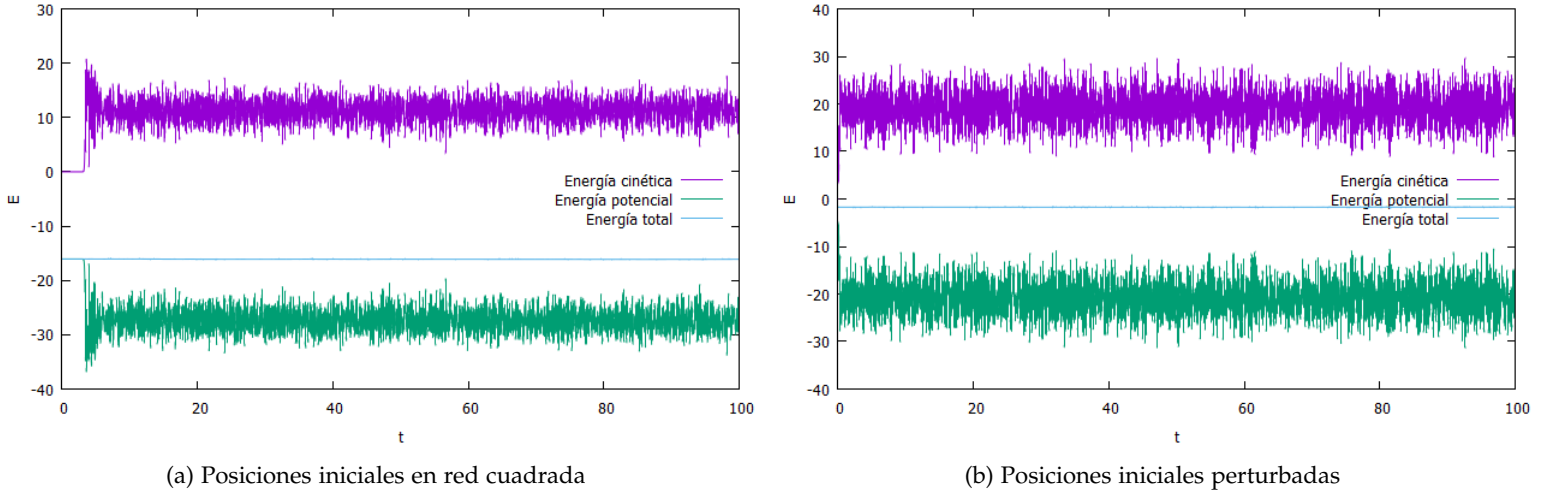


Figura 19: Energías de la simulación de la dinámica para alta densidad y baja temperatura.

3.5 Transición sólido-líquido

Partiendo de un gas de parámetros $N = 16$, $d = 4$ con velocidades iniciales $v_{ini} = 0$ y disposición inicial en red cuadrada, se estudia la transición de fase de sólido a líquido. Para ello se multiplica por un factor 1.5 el módulo de las velocidades de las partículas en los tiempos $t = 20, 30, 35, 45$. Se realiza una simulación de 60s y se observan las siguientes fases:

1. $t < 20$ s Estado sólido
2. $20s < t < 30$ s Estado sólido con vibraciones más amplias

3. $30s < t < 35s$ Estado intermedio sólido-líquido: pocas partículas intercambian posiciones.
4. $35s < t < 45s$ Estado intermedio sólido-líquido: más partículas intercambian posiciones.
5. $45s < t$ Estado líquido: es un fluido. Las partículas no son libres como un gas, pero fluyen moviéndose unas entre otras de forma algo ordenada.

Esta evolución se puede ver en la figura 20.

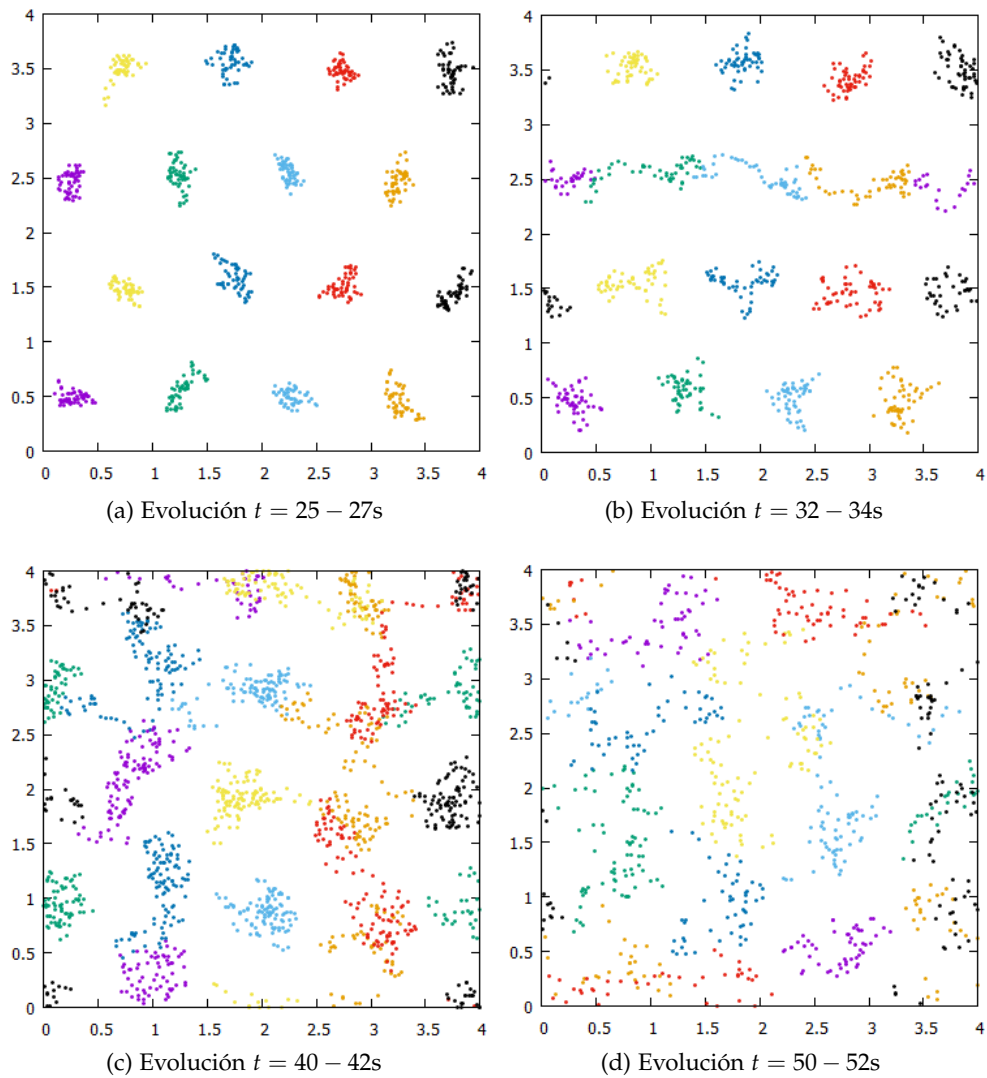


Figura 20: Evolución en la transición sólido-líquido

Se muestran los cambios de la energía con el tiempo en la figura 21. Cada vez que se calienta se tienen evoluciones al equilibrio muy rápidas.

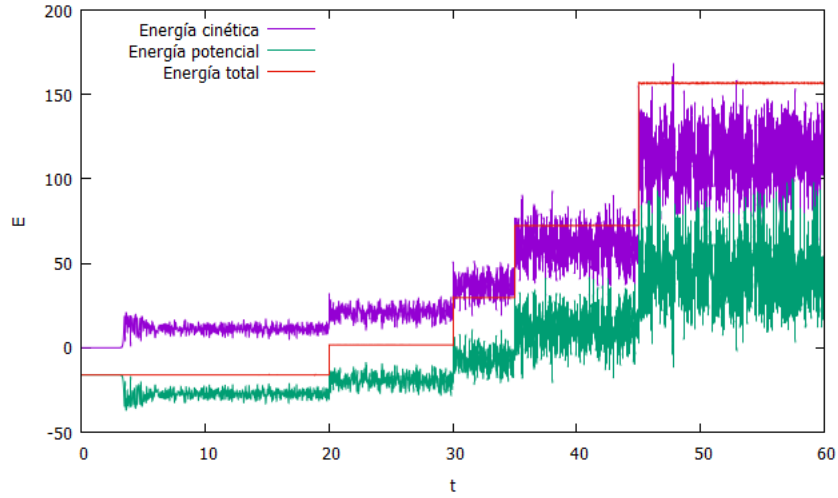


Figura 21: Energía cinética, potencial y total respecto al tiempo para $N = 16$, $d = 4$, $v_{ini} = 0$ y disposición inicial en red cuadrada. Se calienta en tiempos $t = 20, 30, 35, 45$ multiplicando v por 1.5

En la figura 22 se grafican las fluctuaciones de una partícula respecto de su posición de equilibrio con el tiempo $(r(t) - r(t=0))^2$.

Teniendo en cuenta que la energía crece con la temperatura, comparando las figuras 21 y 22 se concluye que las fluctuaciones también lo hacen. Según $t = 35$ s se alcanza la temperatura crítica y en $t = 45$ s se comporta como un líquido.

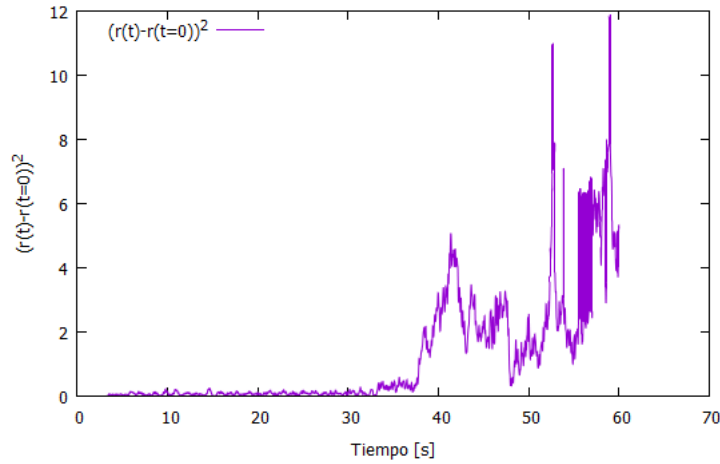


Figura 22: Fluctuaciones en la posición respecto al tiempo $(r(t)r(t=0))^2$ tiempo para $N = 16$, $d = 4$, $v_{ini} = 0$ y disposición inicial en red cuadrada. Se calienta en tiempos $t = 20, 30, 35, 45$ multiplicando v por 1.5

3.5.1 Determinación de la temperatura crítica de la transición de fase

Se estudia el sistema presentado, esta vez calentándolo en tiempos $t = 60, 120, 180, \dots 600$ s, multiplicando v por 1.1 cada vez.

Para determinar la temperatura crítica de transición de fase se mide la separación cuadrática media de los átomos con etiquetas 6 y 7: $\langle(\Delta r_{6,7})^2\rangle = \langle(r_6(t) - r_7(t))^2\rangle$ y la temperatura cada 60s. Los resultados se muestran en la figura 23.

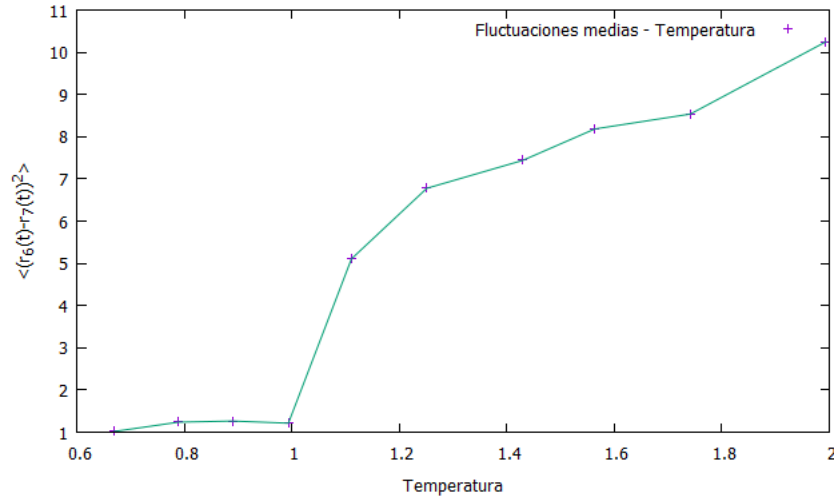


Figura 23: Fluctuaciones en la separación de las partículas 6 y 7 respecto de la temperatura.

El diagrama representa, según la teoría de cambios de fase y bifurcaciones, una transición de fase de tipo *supercritical pitchfork* [3]. Esto significa que ocurre una bifurcación de la forma 24, pasando de una fase absorbente (sólido) a una fase activa (líquido). El estado metaestable podría ser, por ejemplo, un gas en el que todas las partículas se mueven con igual velocidad, tan alta como se quiera (y también así la temperatura), en la misma dirección en disposición de red triangular. Mantendría su estructura triangular aunque es muy inestable frente a perturbaciones.

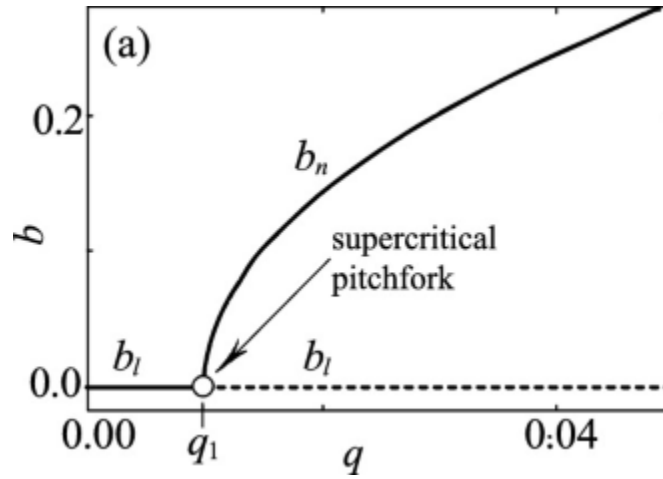


Figura 24: Transición de tipo *supercritical pitchfork* [3].

Se calcula ahora la temperatura crítica ajustando las medidas a la expresión (2.11) cerca de T_c , concretamente en $[1.1, 1.8]$. Se calcula el ajuste dado por la figura 25.

$$f(T) = a \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right|^d \quad a = 9.31 \pm 0.19 \quad b = 1.068 \pm 0.022 \quad c = 0.19 \pm 0.03 \quad (3.5)$$

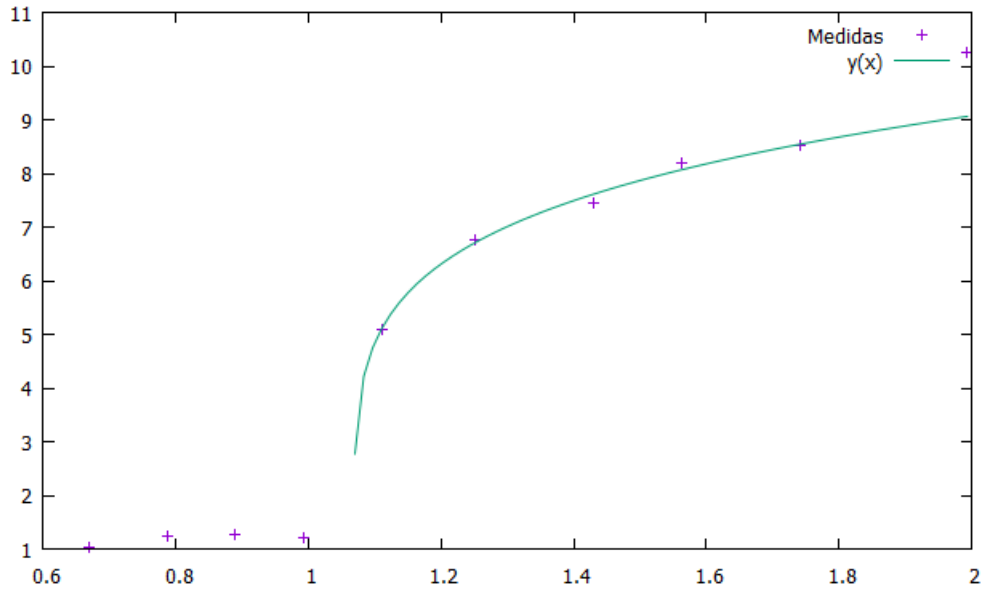


Figura 25: Ajuste de las fluctuaciones en función de la temperatura para el cálculo de la temperatura crítica.

3.6 Función de correlación de pares

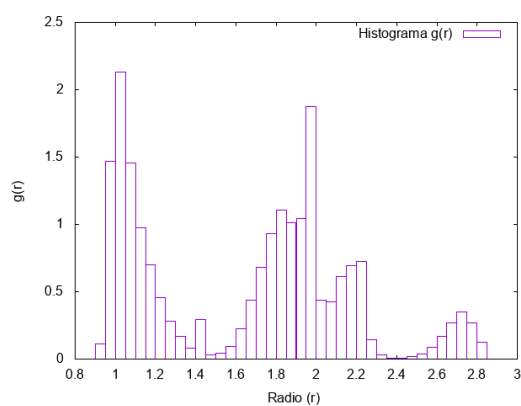
Se simula el sistema del apartado anterior ($N = 16$, $d = 4$ partiendo de una red cuadrada en reposo y calentándolo en tiempos $t = 60, 120, 180, \dots 600$ s, multiplicando v por 1.1 cada vez); pero esta vez con $\Delta t = 0.001$. Denominemos “estados”, enumerados del 1 al 10, a cada configuración del sistema que cambia cada vez que se calienta.

Se estudia la función de correlación de pares $g(r)$: densidad de partículas en función de la distancia, r , medida desde una partícula de referencia. Se eligió la 6. Se calcula la evolución entre cada 60s y se representan las gráficas más representativas, las correspondientes a las fases 1, 3, 8 y 10.

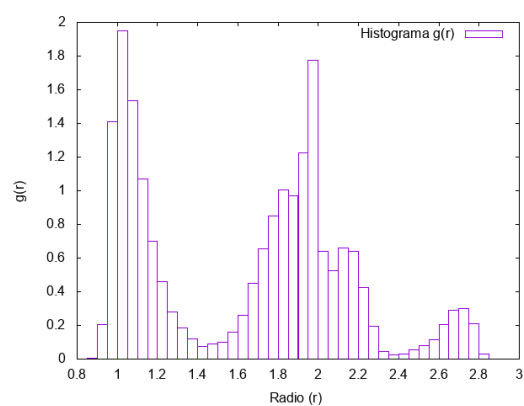
El comportamiento de $g(r)$ viene dado por:

- **Estado sólido:** Tiene picos y valles muy pronunciados en distancias concretas y conforme aumenta la temperatura, aumenta la dispersión. En los valles hay probabilidad prácticamente nula de encontrar las partículas.
- **Estado líquido:** Aún presenta picos y valles pero no hay probabilidad nula en ninguna distancia. Esto es porque las partículas tienen más libertad para fluir entre ellas.

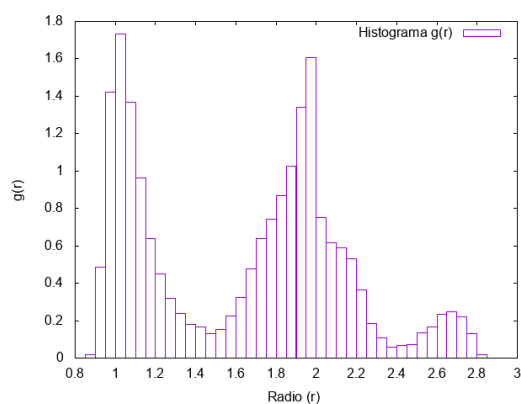
Finalmente, se simula un gas tomando las mismas condiciones iniciales pero calentándolo una única vez en $t = 20$. Multiplicando v por 10 y por 20 se tiene la figura 27. Ha ocurrido una transición de fase de $g(3)$, que ahora presenta una distribución totalmente continua. Se observa que en este estado también aumenta la dispersión con la temperatura, aunque se necesita una mayor variación de esta para que ocurran cambios apreciables.



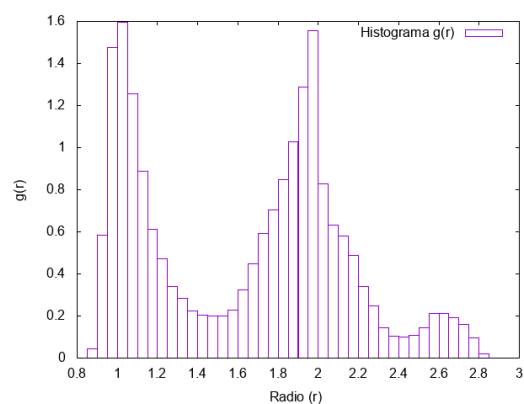
(a) Estado 1: Sólido $T = 0.668$



(b) Estado 3: Sólido $T = 0.889$

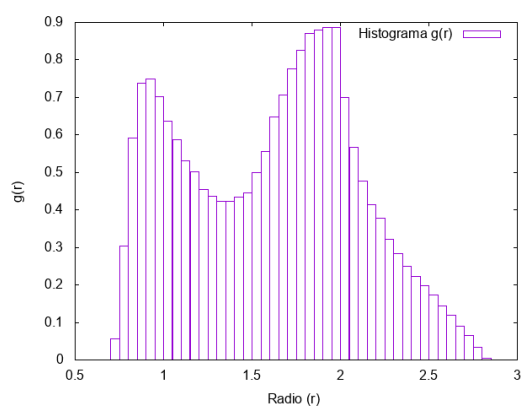


(c) Estado 8: Líquido $T = 1.563$

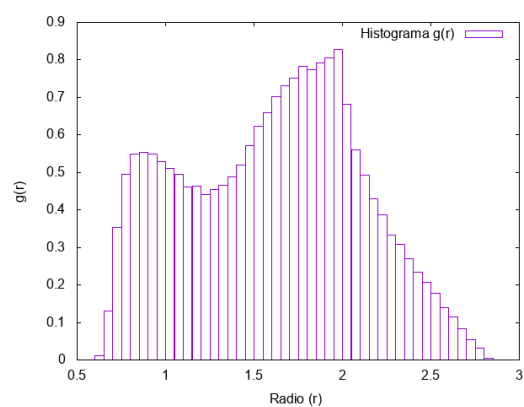


(d) Estado 10: Líquido $T = 1.994$

Figura 26: Evolución de la función de correlación de pares en la transición sólido-líquido.



(a) Gas $T = 44.38$



(b) Gas $T = 207.95$

Figura 27: Función de correlación de pares de un gas.

4 Conclusiones

Aunque el potencial de Lennard-Jones sea aparentemente simplista, sirve para modelar un amplio rango de propiedades de la dinámica molecular. Nos permite estudiar transiciones de fase y dependencias entre variables termodinámicas como si se estudiase el gas en un laboratorio. Por ello, en una primera aproximación se puede entender la dinámica de un gas como un conjunto de partículas que interaccionan según fuerzas repulsivas y atractivas por fuerzas de Van der Waals y repulsión de Pauli, respectivamente. Recupera resultados muy generales de mecánica estadística pero también otros muy concretos, como el de la transición de sólido a líquido vista como una bifurcación *supercritical pitchfork*. Resulta verdaderamente sorprendente la exactitud de los comportamientos computados.

Anexo

Tanto en la simulación de transición sólido-líquido como en el cálculo de la función de correlación de pares, la simulación se acompaña del tiempo en segundos para visualizar el cambio sufrido en cada calentamiento (ver figura 28).

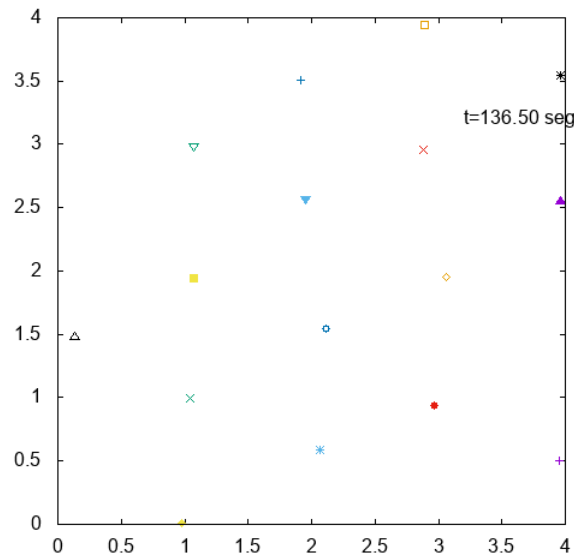


Figura 28: Fotograma del gif realizado para $N = 16$, $d = 4$.

Referencias

- [1] *Guion de prácticas de la asignatura de Física Computacional*
- [2] J. Biel Gayé,
Formalismo y métodos de la Termodinámica (1998)
- [3] Jon Juel Thomsen,
Bifurcation Analysis
https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-68045-9_5