

Transición de fase en un sistema bidimensional de partículas con potenciales de Lennard-Jones

Félix Rodríguez Lagonell
<frodrigue1117@alumno.uned.es>
Técnicas Experimentales IV - UNED

Septiembre 2021

Resumen

Simulamos un sistema bidimensional de átomos de argón, mediante el algoritmo de Metrópolis, que interaccionan bajo potenciales de Lennard-Jones. Se hace un estudio de la transición de fase del sistema al variar la densidad de partículas y la temperatura del sistema.

1. Introducción

1.1. Potencial Lennard-Jones

A nivel microscópico las interacciones entre moléculas pueden describirse de manera aproximada por medio del potencial de Lennard-Jones:

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

Este potencial depende de la distancia r entre partículas interactuantes y se caracteriza por un núcleo fuertemente repulsivo para distancias menores que el radio de las moléculas σ . Para distancias ligeramente superiores presenta un pozo atractivo de profundidad ϵ y para distancias superiores tiende rápidamente a un valor constante. En la figura (1) se muestra una representación típica de este potencial.

1.2. Metrópolis Monte Carlo

Las simulaciones por ordenador juegan un papel muy importante en muchos campos de la física como la mecánica estadística. La razón de su importancia en la mecánica estadística radica en que muchos de sus modelos, incluso los que parecen

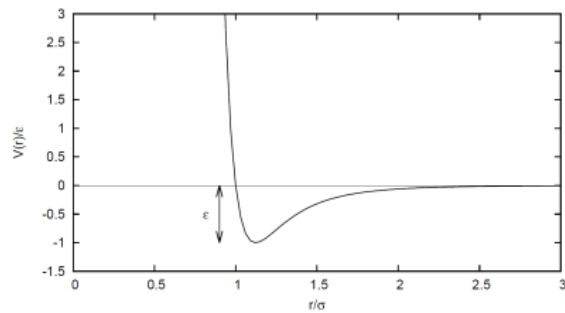


Figura 1: Potencial de Lennard-Jones

más simples, son teóricamente intratables, por lo que es necesario recurrir a métodos computacionales que permiten encontrar buenas estimaciones.

De entre estos métodos, los denominados de Monte Carlo han demostrado ser muy potentes. Estos consisten en algoritmos que tratan de explorar el espacio de posibles soluciones de forma aleatoria pero controlada para, a partir de su comportamiento, obtener una solución en términos estadísticos.

Aplicaremos estos conceptos para hacer simulaciones del potencial Lennard-Jones. En particular, mediante el algoritmo de Metrópolis obtendremos una muestra de posibles configuraciones, las cuales tendrán una probabilidad de darse proporcional al factor de Boltzmann

$$P(E) \propto e^{-\frac{E}{k_b T}} \quad (2)$$

2. Metodología

Contamos con un programa compilado que lleva a cabo la simulación del algoritmo de Metrópolis para un sistema de partículas bajo la interacción del potencial de Lennard-Jones. El programa realiza un número de pasos variables ($1 - 3 \cdot 10^7$) en función de la concentración Σ (partículas/ \AA^2) y la temperatura T (K) para un sistema de 200 partículas en una caja con condiciones periódicas. La ejecución devuelve una serie de ficheros de datos que representan distintas magnitudes y propiedades del sistema:

- Energía: valores en 1000 pasos distintos, así como el promedio a lo largo de todos los pasos.
- Dinámica: coordenadas de 200 partículas cada 100000 pasos.
- RDF (función de distribución radial): mide la proporción en la cual se han dado las distintas distancias entre partículas. Se encuentra normalizada, de tal forma que el valor 1 corresponde a una distribución aleatoria de las partículas.
- Distribución: representa el número de partículas a lo largo del plano, en función de la distancia y dirección. Se encuentra normalizada al igual que RDF.

Con el objetivo de simular el argón, utilizaremos los parámetros experimentales de Lennard-Jones de dicho átomo, $\sigma \approx 3,4\text{\AA}$ y $\epsilon \approx 0,01\text{eV}$. Estos valores y sucesivos carecerán de errores al tratarse de una simulación.

3. Resultados

3.1. Simulación 1. $\Sigma = 0,001$; $T = 1K$

La primera simulación tiene como condiciones iniciales $\Sigma = 0,001$; $T = 1K$. El resultado de la función de distribución (RDF) se aprecia en la figura (2)

Observamos un pico bastante pronunciado a $r_1 = 3,81\text{\AA}$, distancia que corresponde con el valor mínimo (experimental) del potencial de Lennard-Jones, seguido de otros picos inferiores a distancias $r_3 = 6,59\text{\AA}$, $r_2 = 7,63\text{\AA}$ y $r_4 = 10,02\text{\AA}$. Esto indica que los átomos de argón empiezan a agruparse manteniendo dichas distancias entre átomos consecutivos. Efectivamente, la manera más eficiente de agrupar un conjunto de partículas en un sistema bidimensional es a través de un ordenamiento

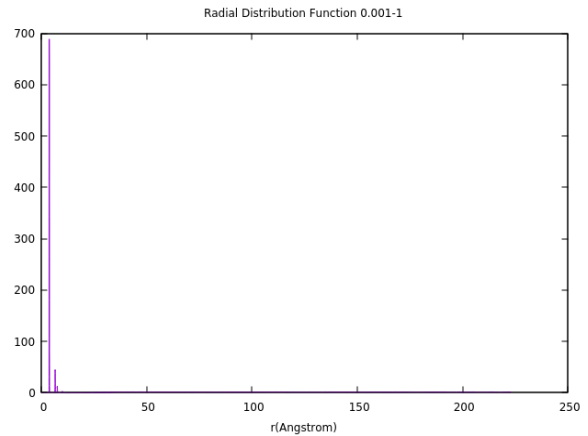


Figura 2: Función distribución radial $\Sigma = 0,001$; $T = 1K$

hexagonal, donde las correspondientes distancias r representan las sucesivas distancias entre vecinos más próximos. Así pues $r_1 = a$ corresponde con la distancia entre un átomo y su vecino más próximo, $r_2 = 2a$ es la distancia entre el átomo y el segundo vecino más próximo (celda adyacente), $r_3 = a\sqrt{3}$ para el tercer vecino y finalmente $r_4 = a\sqrt{7}$ para el cuarto. En la figura (3) se aprecian dichas distancias con un mayor detalle.

A medida que aumenta el valor de r el potencial Lennard-Jones tiende a cero y la RDF tiende a 1, lo que en nuestras figuras se traduce en que no se forman aglomeraciones muy grandes en nuestro sistema, lo cual se reafirma teniendo en cuenta que nuestro sistema es muy poco denso y poco energético, es decir, conlleva una mínima interacción entre átomos. Dadas estas circunstancias podemos afirmar que el argón se encuentra en estado sólido.

3.2. Simulación 2. $\Sigma = 0,001$; $T = 100K$

A diferencia que en la simulación anterior, cuando $T = 100K$ observamos una dinámica sin conglomerados (clústers) de átomos, pues los átomos tienen suficiente energía cinética como para romper el potencial de enlace dado por Lennard-Jones y por lo tanto son capaces de escapar de su mínimo funcional. Así observamos en la figura (4) un pico ancho entorno al valor 1 y el correspondiente mínimo de la ecuación (1) en $r_1 = 3,81\text{\AA}$, que muestra como los átomos llegan a formar parejas para

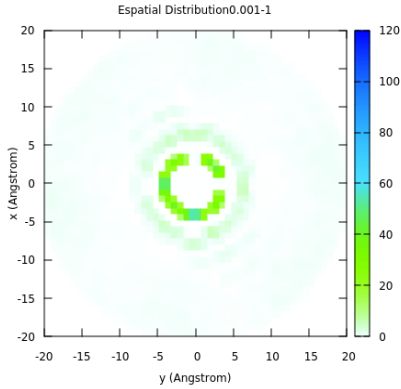


Figura 3: Distribución a lo largo del plano para $\Sigma = 0,001$; $T = 1K$

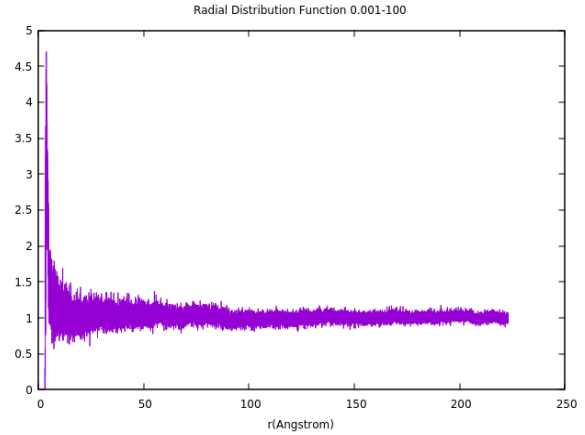


Figura 4: Función distribución radial $\Sigma = 0,001$; $T = 100K$

inmediatamente después alejarse debido a la alta energía cinética, produciéndose incluso un vaivén entre átomos. En esta situación podemos concluir que el argón se comporta como un gas ideal.

3.3. Simulación 3. $\Sigma = 0,01$; $T = 1K$

En este caso tenemos una situación similar a la dada en la simulación 1. Podemos ver los mismos picos marcados en la RDF, siendo en este caso la figura (5) la correspondiente para $\Sigma = 0,01$; $T = 1K$. Como hemos mencionado anteriormente, los valores de r_i son las distancias a los consecutivos vecinos en un conglomerado hexagonal bidimensional, aunque en este caso nos encontramos con más picos debido a la mayor densidad de átomos. El sistema logra un conseguir un estado metaestable con clústeres de átomos más grandes debido a la baja temperatura. Nuevamente nos encontramos con un comportamiento típico de un sólido cristalino.

3.4. Simulación 4. $\Sigma = 0,01$; $T = 100K$

La RDF para esta simulación corresponde a la figura (6). Verificamos un comportamiento similar al de la simulación 2 pero donde la concentración es mayor, es decir, la energía cinética es tal que evita la formación de clústeres. Seguimos observando el mínimo de la ecuación (1) reflejado en un único pico en la RDF con valor $r_1 = 3,81\text{\AA}$ pero relativamente

más pequeño. También observamos que la RDF tiende a 1 pero en este caso con un menor ruido, dando lugar a una distribución aún más aleatoria que para la simulación 2.

3.5. Simulación 5. $\Sigma = 0,05$; $T = 1K$

La figura (7) para estos valores de densidad y temperatura reflejan un comportamiento típico del estado sólido, con una estructura en clústeres de átomos con empaquetamiento no denso. La energía total del sistema recae sobre el potencial de Lennard-Jones según la figura (1), es decir, la energía cinética es nula y no es posible romper los enlaces atómicos.

Podemos ver la misma estructura funcional de la RDF en la figura (8). Al ser la densidad aún superior que la simulación 1 y 3 observamos más picos en función de r . En la figura (9) podemos apreciar la estructura compacta del sistema.

3.6. Simulación 6. $\Sigma = 0,05$; $T = 100K$

En estas condiciones tenemos una RFT en la figura (10) con los picos ordinarios a una distancia r caracterizada por los consecutivos vecinos, pero siendo éstos picos mucho más anchos. A diferencia que el caso de la simulación 5 ($\Sigma = 0,05$; $T = 1K$), en el que afirmamos que el argón se encontraba en estado sólido, en este caso tenemos una situación de transición de fase en el que los átomos del sistema empiezan a tener suficiente energía cinética

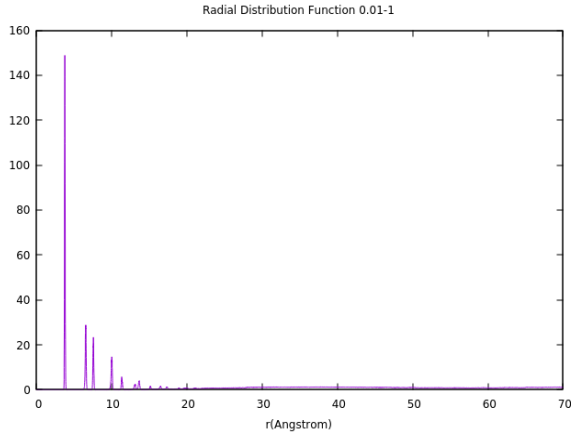


Figura 5: Función distribución radial $\Sigma = 0,01$; $T = 1K$

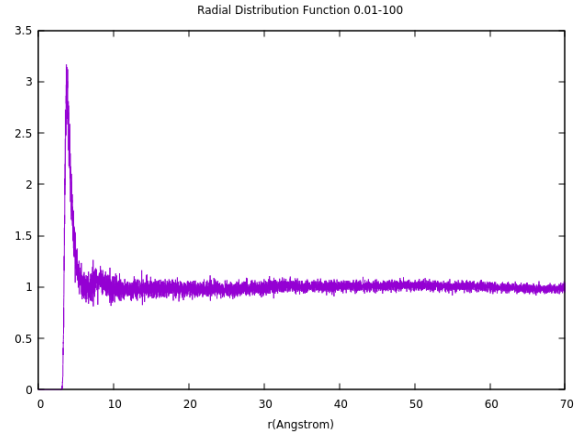


Figura 6: Función distribución radial $\Sigma = 0,01$; $T = 100K$

como para romper los enlaces atómicos. Podemos comparar los resultados con respecto a la figura (11).

3.7. Simulación 7. $\Sigma = 0,1$; $T = [1, 100, 1000]K$

Cuando la densidad es $\Sigma = 0,1$ nos encontramos con un caso particular para la RDF no observado anteriormente. En la figura (12), (13) y (14) podemos ver el resultado de la RDF cuando la temperatura es $T = 1K$, $T = 100K$ y $T = 1000K$, respectivamente. En primer lugar observamos una serie de picos muy agudos a distintas distancias r que no concuerdan con los valores típicos en las simulaciones anteriores. Nuestro valor r_1 se ha desplazado a la distancia $3,24\text{\AA}$, al igual que el resto también se ha desplazado a valores inferiores de r . Vemos también que han surgido otros picos, siendo la estructura de la RDF en general un poco más ruidosa. Dichos picos se van acampanando a medida que aumentamos la temperatura, son menos ruidosos y se van solapando unos con otros, hasta que a $T = 1000K$ la distancia r cobra un comportamiento oscilatorio amortiguado debido al poco espacio que poseen los átomos para recorrer distancias.

Podemos hacer un razonamiento basado en un empaquetamiento de esferas duras para explicar este fenómeno y el por qué, incluso a temperaturas tan altas, observamos un comportamiento de estructura cristalina. En la figura (15) podemos visualizar

la estructura final. Calcularemos la densidad planar PN del sistema, dado por el cociente entre el número de partículas dentro de una celda y el correspondiente área de la celda. Consideramos una celda hexagonal cuya área es $A_H = 6A_T = 6 \cdot \frac{r^2}{2} \sqrt{3}$, donde A_T es el área de uno de los triángulos equiláteros que componen la celda hexagonal. Ahora bien, dentro de la celda exagonal caben 3 esferas (contando las porciones de esfera dentro de la celda). Si consideramos $r = \sigma = 3,4\text{\AA}$ dado que es el valor para el que el potencial de Lennard-Jones es nulo (se trataría del borde de una esfera dura) tenemos que la densidad planar es $PN \approx 0,09$ partículas/ \AA^2 , valor que resulta inferior a la densidad del sistema $\Sigma = 0,1$ partículas/ \AA^2 . Esto se traduce en que tenemos una densidad inicial mayor que la posible en un empaquetado de esferas duras con un potencial de Lennard-Jones, lo cual se traduce en términos físicos a un sistema muy compactificado (sometido a mucha presión) donde las partículas apenas tienen posibilidad de moverse y por lo tanto un aumento de temperatura no es suficiente para proveer a los átomos de suficiente energía cinética como para observar una transición de fase.

3.8. Resultados energéticos

En la figura (16) tenemos una representación gráfica de todas las energías resultantes en las simulaciones. Así podemos hacer un estudio de los

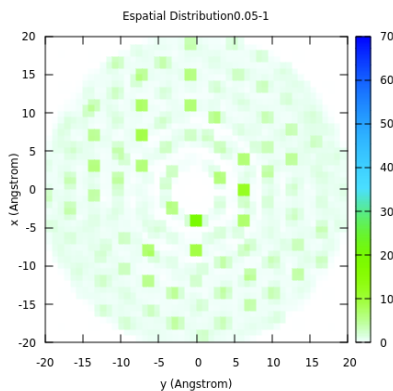


Figura 7: Función distribución radial $\Sigma = 0,05$; $T = 1K$

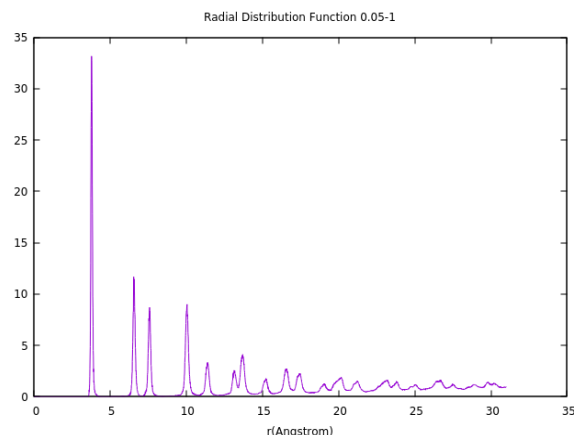


Figura 8: Función distribución radial $\Sigma = 0,05$; $T = 1K$

resultados energéticos de nuestras simulaciones. Se aprecia como a densidades altas el sistema es capaz de llegar a un equilibrio térmico donde la energía es mínima y estable. Para densidades bajas y temperaturas altas el sistema también llega a un equilibrio térmico y la granularidad de los datos simplemente es una consecuencia de escala. Recordemos que el estado del argón para estos casos es un estado gaseoso donde cada átomo tiene una energía distinta pero que en su totalidad oscilan entorno a un valor medio dado por la energía total del sistema.

En el caso de densidades y temperaturas bajas vemos como la energía va decreciendo hacia su valor mínimo. En estos casos el sistema no ha tenido tiempo suficiente como para llegar al equilibrio, consecuencia que se refleja en la aparición de clústeres de átomos en la organización del sistema, como si se tratase de un estado metaestable que esta sufriendo una transición.

4. Conclusiones

En esta práctica se ha hecho patente la importancia de las simulaciones computacionales a la hora de estudiar sistemas físicos de muchas partículas. Así, gracias a la aplicación del algoritmo de Metrópolis se ha estudiado el potencial de Lennard-Jones que ejercen entre sí un conjunto de 200 átomos de argón. Variando la densidad de átomos así como la temperatura global del sistema se ha hecho laten-

te el comportamiento de estas partículas cuando el material sufre una transición de estado sólido a estado gaseoso, verificando las posiciones de los átomos según el potencial de Lennard-Jones (a través de la función de distribución radial RDF) así como la distribución de energía cinética cuando aumenta la temperatura.

Hemos analizado un caso particular cuando la densidad de átomos es incluso mayor que aquella para la cual el potencial de Lennard-Jones es cero, para concluir que, dadas las circunstancias y mediante un modelos de esferas duras, resulta muy complicado que el material sufra una transición de estado al aumentar la temperatura, y por lo tanto, la energía cinética.

Aunque nuestros resultados fueron satisfactorios en el sentido de que corresponden con lo esperado en el ámbito del estudio de la materia condensada, hay que recalcar que nuestras simulaciones no son del todo realistas. Efectivamente, nuestro modelos de átomos está basado en esferas duras, incluso son representados por puntos cuando la densidad es bastante baja, lo cual nos lleva a concluir necesariamente que la densidad es un parámetro de escala que actúa como si hicieramos zoom en el plano bidimensional. Además, hemos analizado experimentalmente la actuación de un modelo de potencial que es experimental en sí mismo al depender del valor de σ y ϵ . Por lo tanto el estudio de simulaciones más realistas conllevaría incluir formulaciones teóricas o incluso otros componentes más elemen-

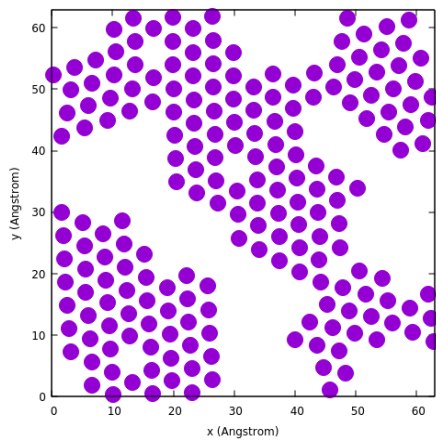


Figura 9: Estructura del sistema al finalizar la simulación $\Sigma = 0,05$; $T = 1K$

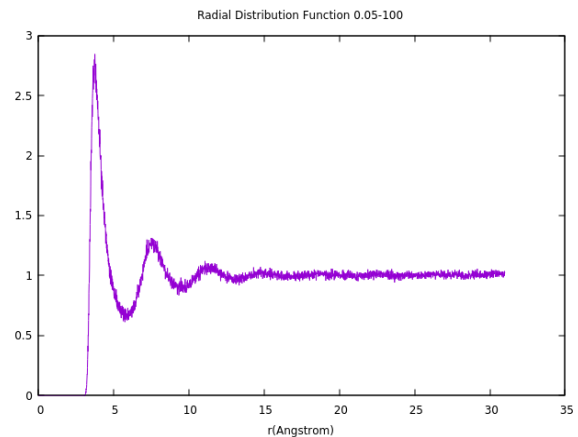


Figura 10: Función distribución radial $\Sigma = 0,05$; $T = 100K$

tales que expliquen el comportamiento de la física del sistema (teoría de orbitales, mecánica cuántica, etc).

Referencias

- [1] S. Abalo, Pacheco. *Mecánica Estadística*. UNED, 2008.
- [2] F. D. Adame. *Física del Estado Sólido. Teoría y Métodos Numéricos*. S.A. EDICIONES PARANINFO, 2010.
- [3] K. Huang. *Statistical Mechanics*. John Wiley and Sons, 1987.
- [4] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, 2005.
- [5] E. Koonin. *Computational Physics*. CRC Press, 2018.
- [6] B. Landau. *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*. Cambridge University Press, 2014.
- [7] T. Metropolis, Rosenbuth. *The Journal of Chemical Physics*. Vol 21. AIP Publishing, 1953.
- [8] B. Newman. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*. Clarendon Press, 2001.

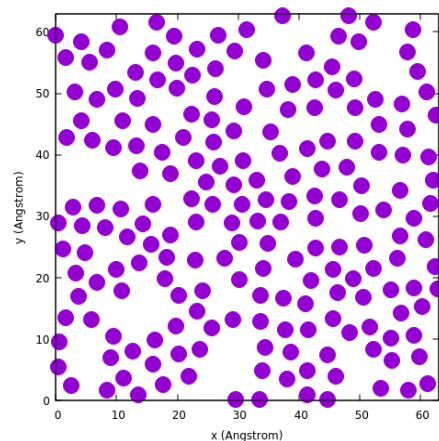


Figura 11: Estructura del sistema al finalizar la simulación $\Sigma = 0,05$; $T = 100K$

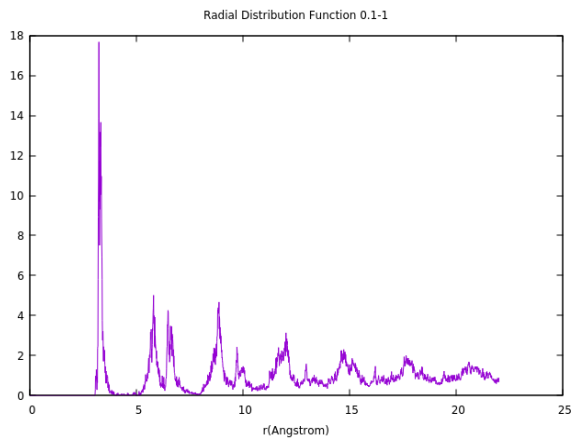


Figura 12: Función distribución radial $\Sigma = 0,1$; $T = 1K$

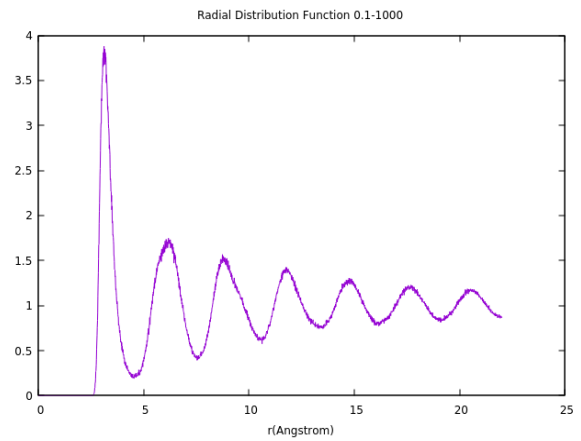


Figura 14: Función distribución radial $\Sigma = 0,1$; $T = 1000K$

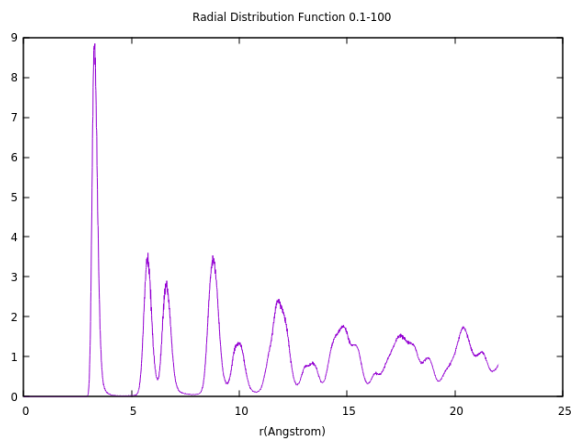


Figura 13: Función distribución radial $\Sigma = 0,1$; $T = 100K$

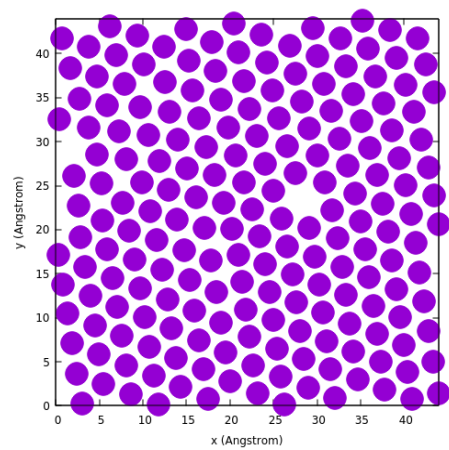


Figura 15: Estructura del sistema al finalizar la simulación $\Sigma = 0,1$; $T = 1K$

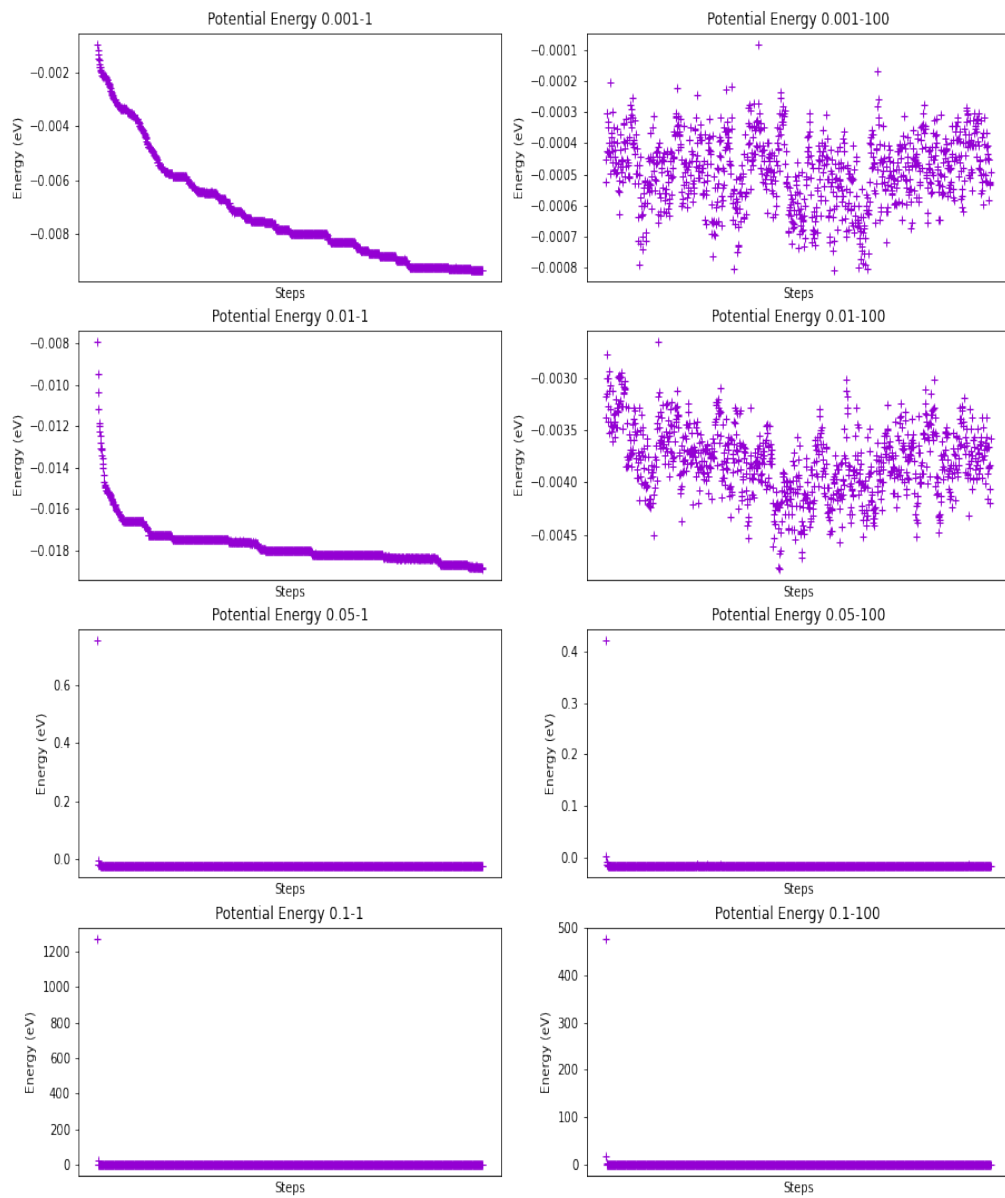


Figura 16: Energías promedio para los distintos valores de Σ y T