

Trabajo final de Física Computacional

Francisco Fernández

Agosto del 2020

Resumen

En este trabajo se introduce, con la motivación de estudiar el ensamble canónico, el termostato de Andersen y el termostato y barostato de Berendsen. Se analiza el primero para distintos valores de la frecuencia de colisiones estocásticas y se obtienen tres figuras de la sección 6 del libro de Frenkel, la distribución de velocidades, de la variación de la presión con la densidad y el desplazamiento cuadrático medio. Para el segundo caso se estudian equilibraciones en función de distintos factores de acople con los baños (tanto térmico como de presión) y observando el comportamiento de la densidad del sistema se concluyen valores óptimos para el sistema de Lennard–Jones estudiado.

1. Introducción teórica

1.1. Motivación

En el quinto informe de la materia se introdujo la Dinámica Molecular, se estudió un sistema de Lennard–Jones de N partículas interactuantes tanto en el ensamble microcanónico como en el canónico con reescalo de velocidades. La motivación de este trabajo es explorar, con distintos métodos, este último ensamble y agregar algún barostato para controlar la presión del sistema. Esta decisión fue tomada ya que la mayoría de los observables experimentales son medidos en condiciones en las cuales el número de partículas N , la presión P y la temperatura T se mantienen constantes.

1.2. Dinámica molecular a temperatura constante

Desde el punto de vista de la mecánica estadística se le puede imponer una temperatura a un sistema mediante el contacto a un baño térmico lo suficientemente grande. En este caso, la probabilidad de encontrar al sistema en un estado de energía viene dada por la distribución de Boltzmann; para el caso de las velocidades se la conoce como la distribución de Maxwell-Boltzmann,

$$\mathcal{P}(v) = \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \exp[-\beta v^2/(2m)]. \quad (1)$$

El contacto con el baño térmico no es equivalente a tener la energía cinética por partícula constante, si no que la misma puede fluctuar, lo que lleva a una fluctuación de la temperatura

instantánea dada por

$$\sigma_{T_k}^2 = \frac{2}{3N} \langle T_k \rangle_{NVT}^2,$$

donde esta relación puede obtenerse a partir de calcular el segundo y el cuarto momento de la distribución dada por la ecuación (1). Este es un detalle a tener en cuenta cuando se quieren realizar mediciones de promedios en el equilibrio que son sensibles a las fluctuaciones, las cuales no se consideran en el caso de reescalar las velocidades. Sin embargo, este método utilizado durante el cursado no introduce problemas a la hora de la equilibración, en la cual el sistema se lleva a una temperatura deseada.

1.2.1. Termostato de Langevin

Una forma muy utilizada de controlar la temperatura de una dinámica molecular es utilizar la ecuación de Langevin,

$$m_i \dot{v}_i = F_i - m_i \gamma_i v_i + R(t), \quad (2)$$

donde F_i es la fuerza con la que interactúan las partículas entre sí y R_i una variable estocástica con media cero y cumple que

$$\langle R_i(t) R_j(t + t') \rangle = 2m_i \gamma_i k_B T \delta(t') \delta_{ij},$$

suponiendo que el sistema se encuentra en contacto constantemente con un baño térmico. El mismo ya fue presentado y estudiado en el último informe, en el cual se estudió la Dinámica Browniana. Aquí se presenta, de manera concisa, como se implementa el algoritmo para utilizaría este termostato con el integrador de *Velocity – Verlet*,

$$v = v + \frac{dt}{2} f + b\eta,$$

$$r = r + cv,$$

se calculan las nuevas fuerzas y se actualizan las velocidades

$$v = av + b\eta + \frac{dt}{2} f,$$

donde los factores son

$$a = \frac{2 - \zeta dt}{2 + \zeta dt},$$

$$b = \sqrt{k_B T \zeta \frac{dt}{2}},$$

$$c = \frac{2dt}{2 + \zeta dt}$$

donde ζ es el factor de fricción, el cual controla con que intensidad se interacciona con el baño térmico y si es igual a 0 se reobtiene el algoritmo de *Velocity – Verlet* para energía constante, y η una distribución gaussiana de números aleatorios con media 0 y varianza 1.

1.2.2. Termostato de Andersen

Este termostato se basa en la idea de considerar que la simulación de la dinámica en el ensamble canónico se puede obtener mezclando la Dinámica Molecular newtoniana con algunos pasos de Monte Carlo. Estos pasos de MC son los que simulan el acople con el baño térmico, en el cual se agregan impulsos de fuerzas estocásticas que ocurren en partículas seleccionadas al azar, lo cual produce que el sistema cambie de una energía constante a otra. Entre colisiones el sistema

evoluciona a energía constante de acuerdo con las leyes de Newton y las colisiones estocásticas aseguran que los estados a los que se acceden están distribuidos de acuerdo a un peso de Boltzmann.

La frecuencia ν de colisiones estocásticas determina la intensidad del acople con el baño térmico. La distribución de intervalos de tiempo entre dos colisiones estocásticas sucesivas, si están descorrelacionadas, tiene la forma de Poisson

$$P(t, \nu) = \nu \exp[-\nu t].$$

Este termostato convierte la simulación de Dinámica Molecular en un proceso de Markov y el mismo genera una distribución canónica.

1.2.3. Termostato de Berendsen

Al considerar un acople con el baño térmico a temperatura T_0 del tipo de Langevin y estudiar la derivada de la energía cinética en función del tiempo, se puede obtener el mismo resultado si se descarta el término estocástico de la ecuación (2) y se realiza una elección particular de la constante de fricción. La ecuación de movimiento modificada representa un escaleo de velocidades, $v \rightarrow \lambda v$, por paso temporal, donde

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right)}$$

lleva a un cambio de temperatura por paso temporal igual a

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau_T} (T_0 - T), \quad (3)$$

donde τ_T es la constante de acoplamiento con el baño térmico.

1.3. Dinámica molecular a presión constante

Hasta ahora solo se vino hablando de temperatura y volumen V constantes. Sin embargo, una gran cantidad de experimentos se realizan a presión constante. Los ensambles que buscan reproducir esto consideran que el volumen es una variable dinámica que cambia durante la simulación.

1.3.1. Barostato de Berendsen

Este es uno de los barostatos más simples y consiste en acoplar el sistema a un baño de presión constante, en el cual se agrega un término extra a las ecuaciones de movimiento que consideran el cambio de presión

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P_0 - P}{\tau_P},$$

donde P es la presión instantánea, P_0 la deseada y τ_P la constante de acoplamiento. Esto puede ser obtenido mediante un cambio en el virial, es decir escaleando las distancias entre partículas. Si el volumen cambia de acuerdo a

$$\frac{dV}{dt} = 3\alpha V,$$

y se usa que

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\beta V} \frac{dV}{dt} = -\frac{3\alpha}{\beta},$$

donde β es la compresibilidad isotérmica, se puede obtener

$$\alpha = -\frac{\beta}{3\tau_P}(P_0 - P).$$

Por lo tanto, las posiciones dentro de una celda de simulación de largo L igual en las tres direcciones pueden reescalearse, $x \rightarrow \mu x$ y $L \rightarrow \mu L$, a primer orden en Δt , donde

$$\mu = \left[1 - \frac{\Delta t}{\tau_P}(P_0 - P) \right]^{1/3}.$$

2. Resultados y discusiones

Las unidades que se utilizaron para presentar los resultados son las propias del potencial de Lennard–Jones que venían utilizándose en laboratorios anteriores. Salvo en el caso que se indique lo contrario, la temperatura es igual a 2,0, el número de partículas es 864 e inicialmente se da una estructura FCC, la densidad, ρ , es 0,8442 (la misma que se utiliza en el libro de Frenkel en la sección correspondiente a los distintos ensambles) y el paso temporal $dt = 0,005$.

2.1. Termostato de Andersen

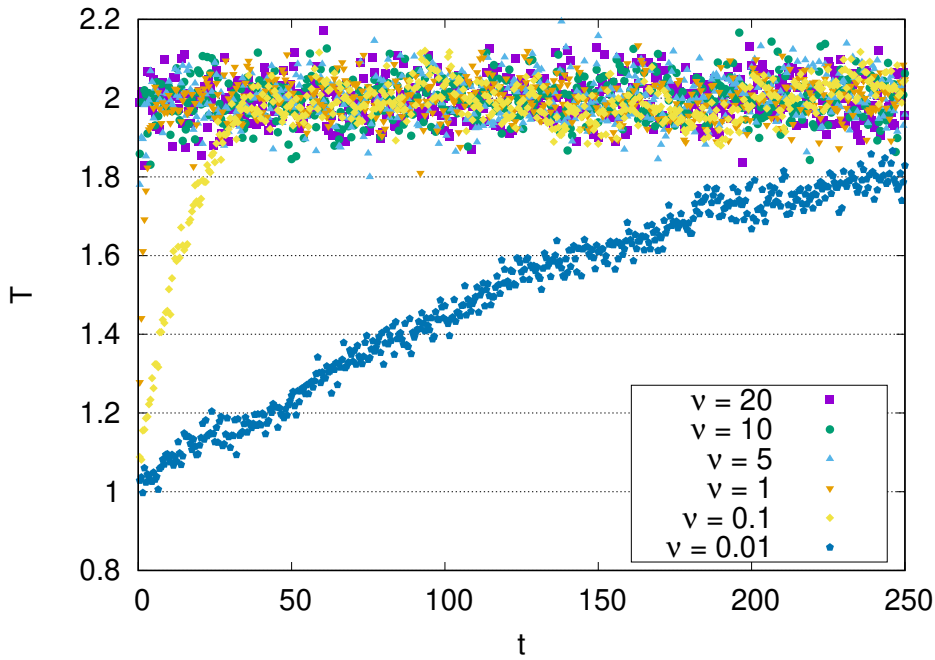


Figura 1: Equilibración de la temperatura en función del tiempo para distintas frecuencia de colisiones.

Lo primero que se tiene que hacer para poder utilizar este termostato es seleccionar una frecuencia de colisiones estocásticas ν , por ello se muestra en la figura (1) los pasos que le toma al sistema equilibrar su temperatura en función de este parámetro, ya que se tienen que tener en cuenta para comenzar las mediciones. Cualitativamente se ve que para el mayor de los valores estudiados el sistema ya está equilibrado después de unos pocos pasos y que a medida que ν disminuye, el tiempo de equilibración va aumentando.

Luego se puede mostrar que el termostato de Andersen produce una distribución canónica. Esto se puede ver, indirectamente, con una propiedad de dicho ensamble que es la distribución de

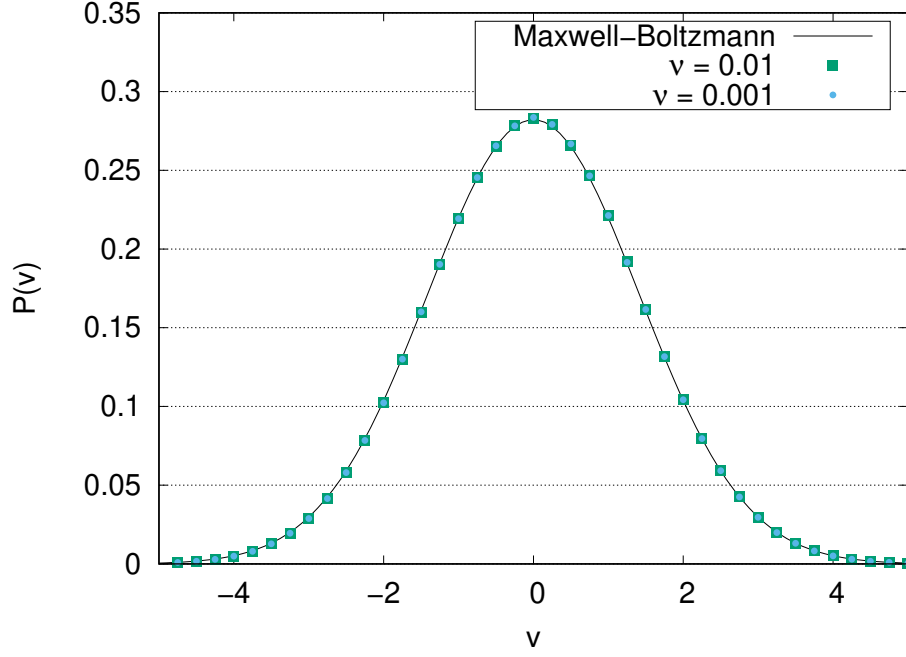
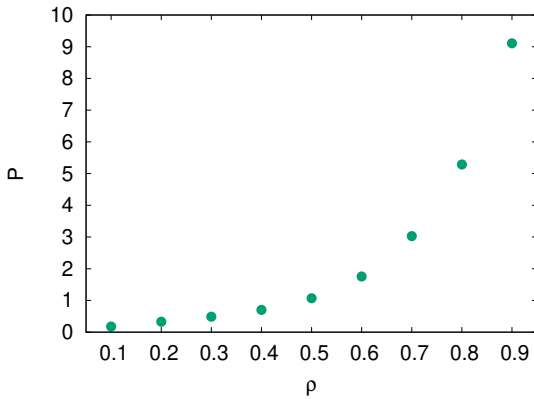


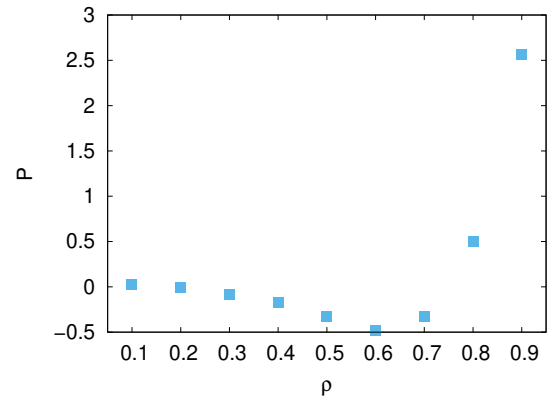
Figura 2: Distribución de velocidades. La línea sólida se corresponde con la distribución de Maxwell–Boltzmann y los puntos a simulaciones utilizando distintos valores de frecuencia de colisiones.

velocidades siguiendo la expresión dada por la ecuación (1), como se muestra en la figura (2). Puede observarse que, incluso para valores muy pequeños de ν las mismas siguen la distribución teórica. Este mismo resultado puede consultarse en la figura 6.1 del Frenkel.

Una propiedad estática que puede obtenerse es la ecuación de estado, relacionando la presión del sistema con la densidad del mismo a una temperatura dada, como se presenta en la figura (3), que también puede ser consultada en la figura 6.2 o 3.5 del Frenkel. Para la obtención de dichas curvas se midió la presión del sistema cada 100 pasos y se obtuvieron $3 \cdot 10^5$ valores de la misma, es decir que los pasos de medición fueron $3 \cdot 10^7$ para cada valor distinto de densidad. Los pasos de equilibración fueron distintos dependiendo, principalmente, como ya se vio, de la ν elegida. 10^5 en el caso (3a) y 10^4 en (3b). En la figura (3b) se muestra una isoterma por debajo de la temperatura crítica. Físicamente uno esperaría que haya coexistencia de fases líquidas y



(a) Isotherma a $T = 2,0$ con $\nu = 1$.



(b) Isotherma a $T = 0,9$ con $\nu = 5$.

Figura 3: Ecuación de estado del fluido de Lennard–Jones. Las barras de error en cada punto son menores que el tamaño del mismo.

gaseosas. Sin embargo, tanto MC y MD de sistemas pequeños no son técnicas adecuadas para estudiar coexistencia de dos fases y no se obtiene una región de presión constante como predice la teoría. En vez de esto se obtienen valores negativos de la presión y la razón es que, como es un sistema de partículas finito, el costo en energía asociado a crear interfases entre gas y líquido es muy alto, de la misma manera que sucedía con los dominios de espines en el modelo de Ising 2D. Como el costo energético es muy alto, entonces al sistema le favorece permanecer en un estado metaestable, a pesar de tener presión negativa.

Para obtener los valores de presión se consideró la contribución de cola utilizada en la guía de dinámica molecular y para obtener las barras de error se realizaron sumas en bloques, como se observa en la imagen representativa de la figura (4); para otros valores de ρ se obtuvo la misma forma de la curva solo que en distintos rangos de σ .

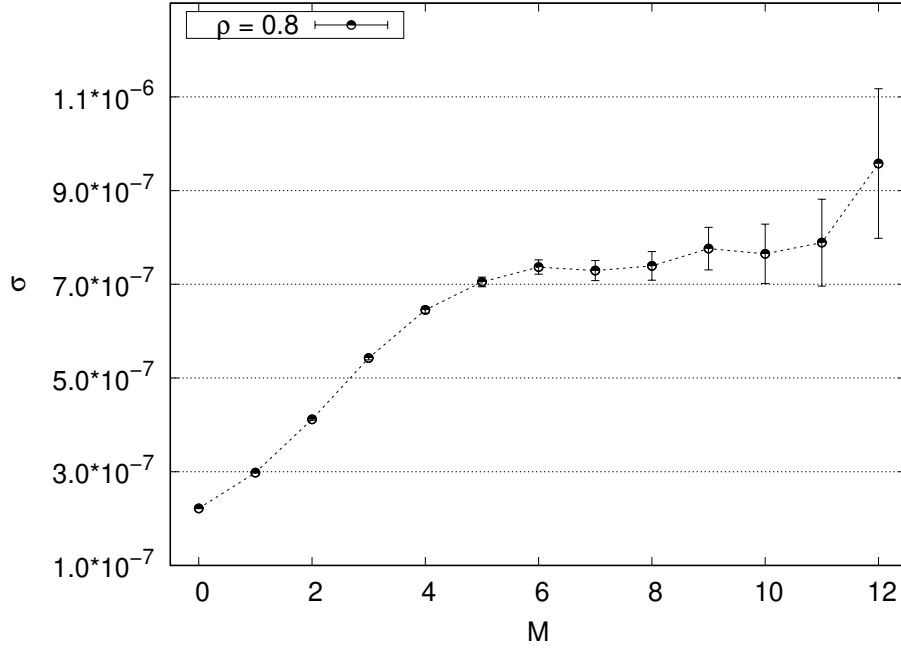


Figura 4: Error de la presión para $\rho = 0,8$, con sus respectivas barras de error para un valor medio de $P = 5,288464$.

Con las propiedades anteriores ha quedado demostrado que con este termostato se obtiene buenos resultados para propiedades que son independientes del tiempo, es decir, que sólo dependen de las configuraciones. Cabe destacar que estos mismos resultados podrían haber sido obtenidos estudiando el fluido con simulaciones de Monte Carlo. Este método, al estar basado en un esquema estocástico, no es bueno para medir propiedades dinámicas, como el desplazamiento cuadrático medio, que se muestra en función de ν en la figura (5), figura 6.3 del Frenkel, sólo que sin la escala logarítmica. En el caso de $\nu = 0$ se equilibró el sistema a la temperatura deseada utilizando reescado de velocidades, para el resto de los casos se utilizó siempre el termostato de Andersen (equilibración y medición) y puede observarse como disminuye la pendiente a medida que aumenta la frecuencia de colisiones, esto se debe a que al seleccionar partículas al azar que están difundiendo y cambiarles su velocidad, se interfiere este comportamiento viéndose reflejado en una disminución de la constante de difusión que se hace más notoria a medida que aumenta el valor de ν . Por lo cual, para medir este tipo de propiedades, debería utilizarse un valor de ν lo más cercano a 0 posible (teniendo en cuenta que a medida que se achica, al sistema le toma más tiempo en equilibrar), sin embargo, sigue siendo arriesgado realizar estudios sobre propiedades dinámicas si no se tienen datos experimentales que se puedan comparar.

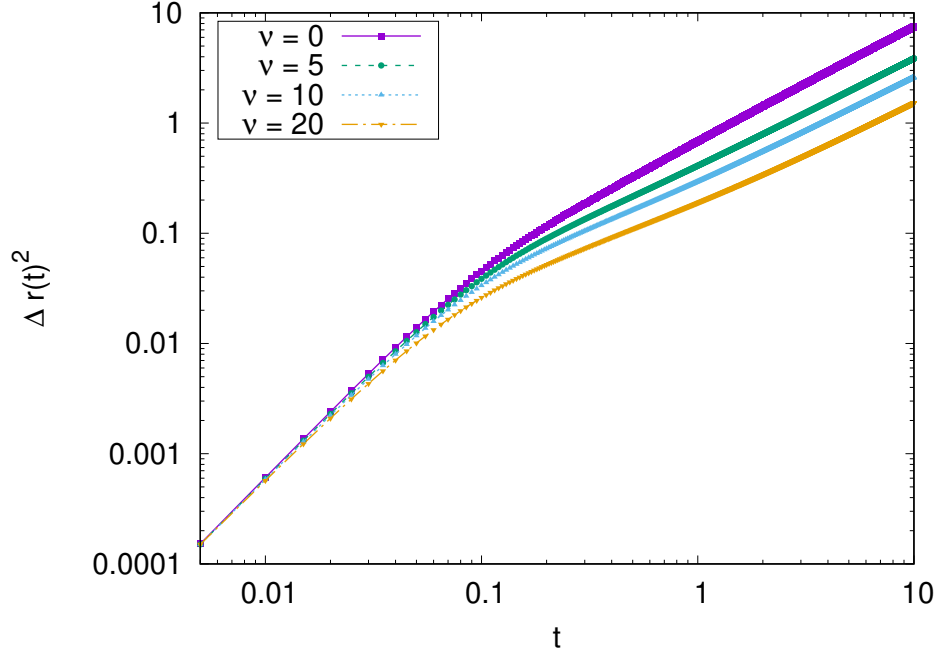


Figura 5: Desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo para distintos valores de frecuencia de colisión.

2.2. Termostato y barostato de Berendsen

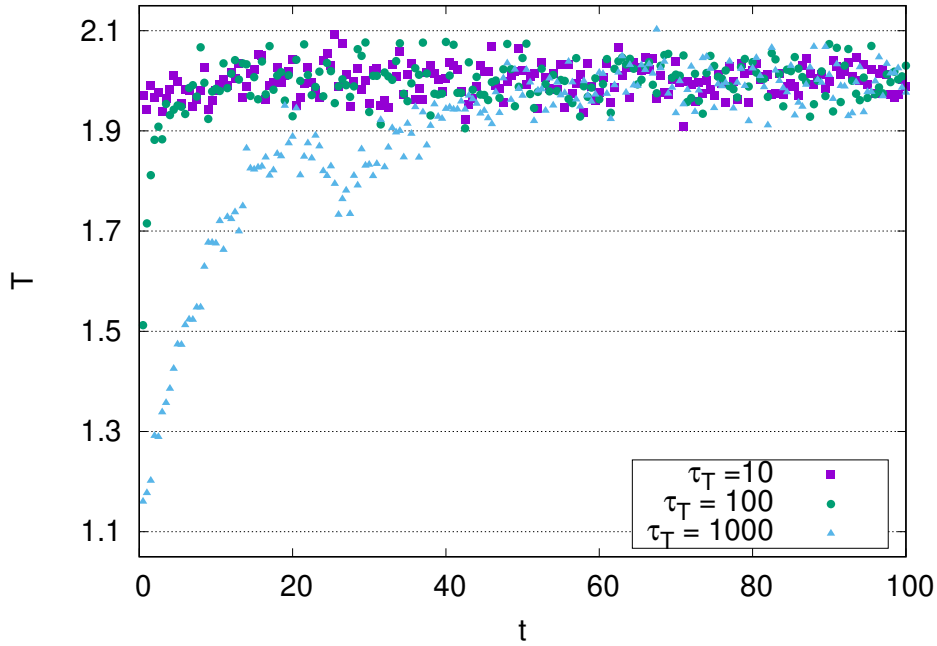


Figura 6: Equilibración de la temperatura en función del tiempo para distintos valores de τ_T .

Se implementaron el termostato y barostato de Berendsen para usar tanto juntos como por separado. En la figura (6) se presenta como varía la temperatura en función del tiempo una vez que se aplica el termostato, los valores de τ_T presentados están en unidades de dt , es decir que el factor de acople con el baño térmico es igual a $\tau_T dt$. Puede hacerse la apreciación de que a medida que este factor aumenta, al sistema le toma más tiempo equilibrar y esto coincide con lo que se espera de observar la ecuación (3), ya que el cambio de temperatura por paso temporal es inversamente proporcional al factor de acople. Por otro lado, en la figura (7), se muestra la

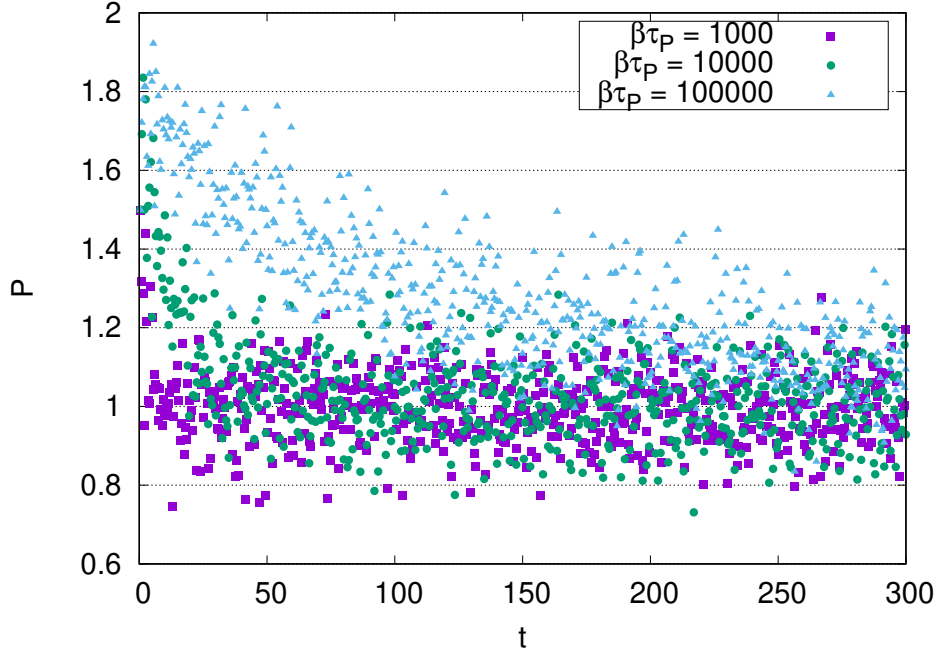


Figura 7: Equilibración de la presión en función del tiempo para distintos valores de τ_P , para una densidad inicial $\rho_0 = 0,6$.

variación de la presión con el tiempo para tres valores de τ_P multiplicado por la compresibilidad isotérmica y, al igual que en el termostato, está en unidades de dt , y el comportamiento es el mismo, aunque para un valor grande ni siquiera llega a equilibrar en el tiempo analizado. Ambos factores deben ser tenidos en cuenta y para este sistema y a esta temperatura podría decirse que un factor $\tau_T = 100 \cdot dt$ es apropiado. Para decidir un acople con el baño de presión veremos como varía el tamaño del sistema en función del tiempo.

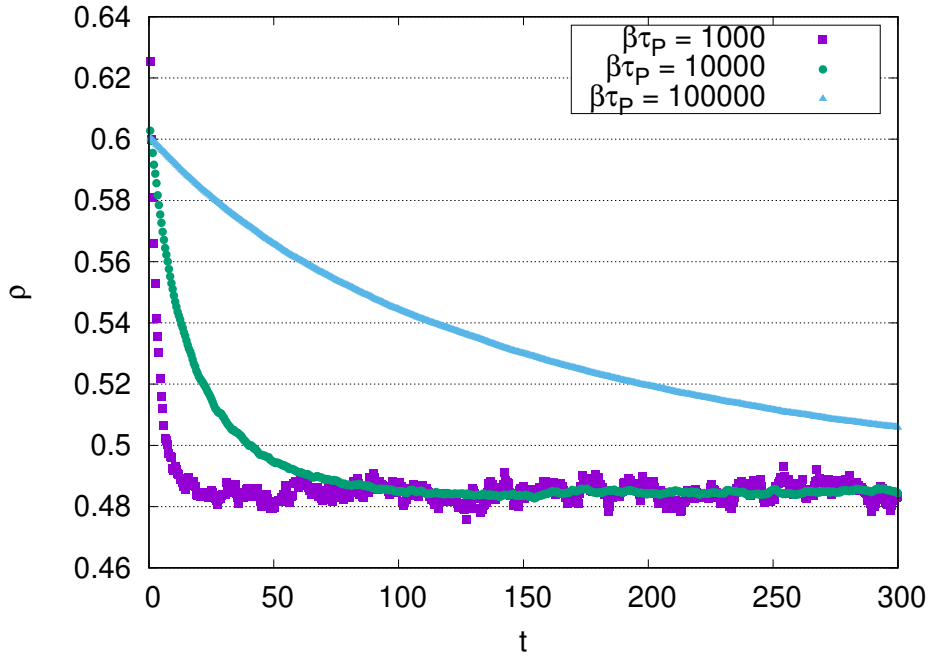


Figura 8: Equilibración de la densidad en función del tiempo para distintos valores de $\beta\tau_P$ para un valor inicial de densidad $\rho_0 = 0,6$.

En las figuras (8) y (9) se observa como varía la densidad en función del tiempo para distintos valores de $\beta\tau_P$ y distintos valores iniciales de densidad. Lo que se ve es que para el mayor de los valores al sistema le tomaría demasiado tiempo en equilibrar en ambos casos. Hablando cualitativamente, para el menor valor de los tres el sistema equilibra rápido pero, comparado con el valor intermedio de $\beta\tau_P$, que se tarda un poco más en equilibrar, sus fluctuaciones al rededor del valor medio son mayores que en el otro caso. Para estos dos valores más pequeños se calculó la densidad media luego de $t = 150$ y la desviación estándar, se obtuvieron los datos que se muestran en la tabla (1). Dentro de las barras de error, todos los valores entran en el mismo rango y vemos que para el caso en el que $\rho_0 = 0,6$, que está más cercano que 0,3 al valor final, el valor medio obtenido es más preciso.

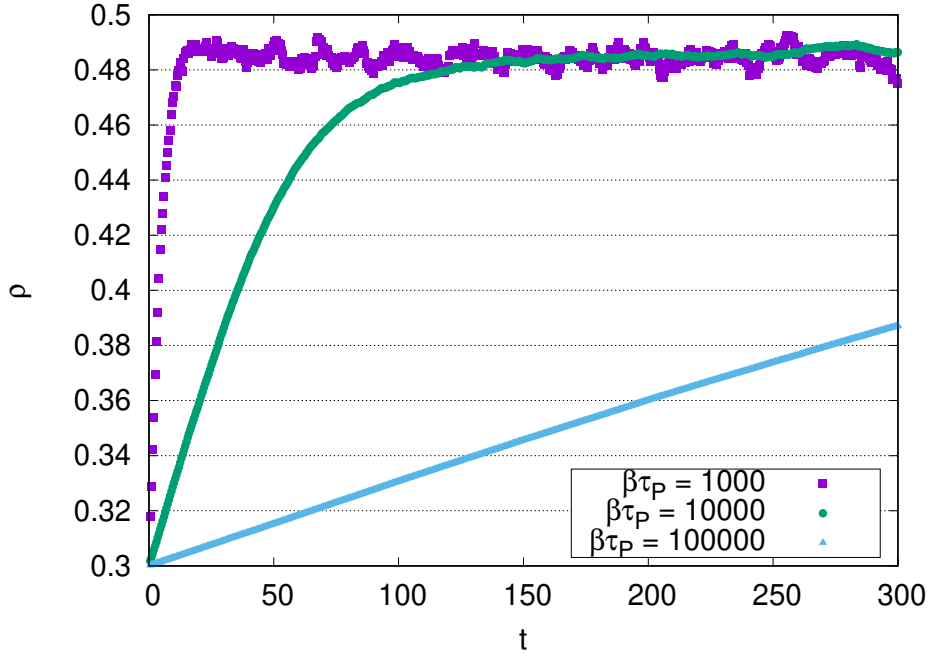


Figura 9: Equilibración de la densidad en función del tiempo para distintos valores de $\beta\tau_P$ para un valor inicial de densidad $\rho_0 = 0,3$.

Densidad inicial	Densidad media ($\beta\tau_P = 1000$)	Densidad media ($\beta\tau_P = 10000$)
0.3	$0,484 \pm 0,003$	$0,486 \pm 0,002$
0.6	$0,485 \pm 0,003$	$0,4847 \pm 0,0006$

Tabla 1: Valores de la densidad luego de la equilibración.

La ventaja de tener un barostato desarrollado es que si uno desea estudiar el sistema a una presión dada y no lo tiene en cuenta, debería realizar muchas simulaciones NVT, a distintas densidades, al rededor del punto de presión deseado, como se observa en la figura (3), para determinar cual es la ρ_0 que cumple con obtener el valor medio de presión. Con estas últimas dos figuras queda demostrado, que sin importar si estamos por encima o por debajo de la densidad correcta, el sistema tiende a la necesaria sin tener información de en que rango se encuentra. De hecho, las equilibraciones están exageradas porque viendo la figura (3) podría tomarse una densidad inicial de $\rho_0 = 0,5$, que es mucho más cercana al valor al que tiende la misma.

Por último, para dejar de hablar en unidades reducidas y tomar conciencia de las magnitudes que se están simulando, se comenta el caso del argon. Para el mismo, si se lo quisiera simular a temperatura ($T = 300$ K) y presión ($P = 1$ atm) ambiente, utilizando que $\sigma_{Ar} = 3,405$ Å, $\varepsilon = 0,0103$ eV y $\tau = 3,112 \cdot 10^{-13}$ s, entonces se tienen que los valores de la simulación deberían ser $T^* = 2,504$ y $P^* = 0,0024N$, donde el paso temporal es igual a 1,6 fs.