

Computación paralela: *tiny molecular dynamics*

Francisco Fernandez

email: fernandezfrancisco2195@gmail.com

14 de marzo de 2021

Resumen

En este informe se introducen los conceptos básicos de la dinámica molecular y se presenta un código para un sistema conocido como lo es el de Lennard–Jones.

1. Introducción teórica al problema

La dinámica molecular (MD, de sus siglas en inglés, Molecular Dynamics) es una técnica de simulación computacional que considera la interacción entre partículas atómicas para obtener una evolución temporal de las mismas. Esto se logra resolviendo numéricamente las ecuaciones de movimiento de Newton. A partir de cantidades microscópicas (posiciones (x), velocidades (v), fuerzas (f)) se pueden obtener propiedades termodinámicas macroscópicas del sistema en equilibrio (temperatura (T), presión (P)). Esta técnica tiene aplicaciones en muchas áreas del conocimiento, tales como física, química, biofísica, ciencias de los materiales, etc.

1.1. Programa de MD

Una descripción simple de un programa de dinámica molecular se introduce a continuación:

- *Inicialización del sistema*: se especifican la cantidad de partículas N , la temperatura de referencia T y la densidad ρ , de donde puede obtenerse el volumen V , largo de la caja L . Además, se elige r_{cut} (distancia hasta la cual se considera que las partículas interactúan entre sí), el paso temporal dt , las posiciones y velocidades iniciales.
- *Cálculo de fuerzas*: se computan las fuerzas sobre todas las partículas.
- *Integración de las ecuaciones de movimiento*: se integran las ecuaciones de Newton, con algún integrador que a partir de la condición anterior obtiene las posiciones y velocidades del paso temporal siguiente.
- *Mediciones*: se realizan cálculos de distintas cantidades de interés (energía potencial, energía cinética, presión, temperatura).
- *Evolución temporal*: al tiempo del sistema se le suma el paso temporal dt .

A continuación se amplía cada una de estas secciones específicamente para el programa presentado. Ya que hay distintas formas de inicializar el sistema, de calcular las fuerzas con distintos potenciales, algoritmos de evolución, etc.

1.1.1. Inicialización del sistema

En este caso las posiciones se inicializan dentro de una red cristalina *FCC*. En una red cristalina se reproduce en las distintas direcciones los vectores red de la misma, en este caso son cuatro¹ y las direcciones son tres, ya que se considera un sistema tridimensional, por lo cual el número de partículas N tiene que ser de la forma $4m^3$, donde m es un número natural. La elección de un cristal FCC se debe a que el potencial de Lennard Jones (12-6), que se introducirá a continuación, tiene un mínimo en esa estructura para un rango de valores de densidad, dependiendo de la temperatura.

Las velocidades se dan aleatoriamente entre $-0,5$ y $0,5$, se les resta la velocidad del centro de masa para que el sistema no se esté desplazando y se las multiplica por un factor que involucra la temperatura de referencia, para que las velocidades de las partículas se correspondan con la temperatura del sistema.

1.1.2. Condiciones periódicas de contorno e imagen mínima

En el caso simulado en este proyecto se utilizan condiciones periódicas de contorno (pbc, periodic boundary conditions), las mismas buscan reproducir un sistema infinito para que no haya efectos de borde y consisten en considerar las N partículas como una celda primitiva de una red infinita de celdas idénticas, en donde, si una partícula sale por un extremo de la caja, ingresa por el opuesto.

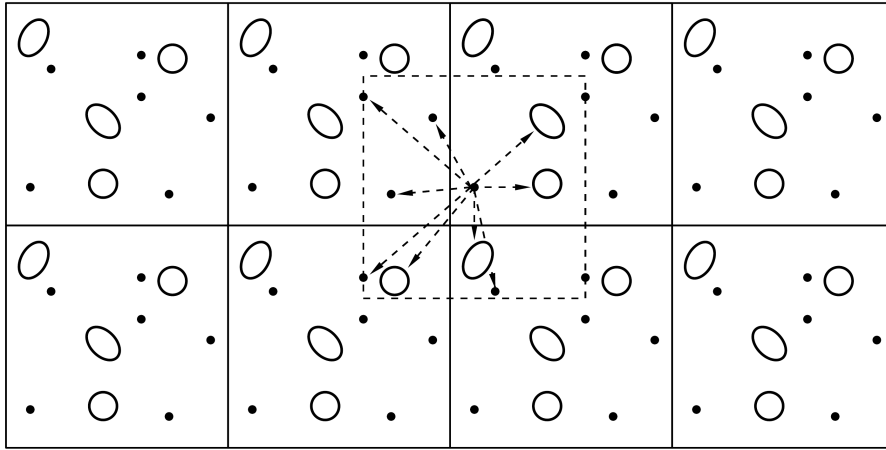


Figura 1. Condiciones periódicas de contorno e imagen mínima.

En la figura 1 puede verse como se replica una misma celda en todas las direcciones y como al estar centrado en una partícula es necesario salirse de la celda hacia celdas vecinas para encontrar la imagen mínima, que es la distancia más cercana a una partícula.

1.1.3. Cálculo de fuerzas

Para el cálculo de las fuerzas se utiliza un potencial aditivo de a pares de Lennard–Jones (12–6), dado por la siguiente expresión,

$$V_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

donde r es la distancia entre dos partículas, σ es el “tamaño de la partícula” y ε indica que tan profundo es el potencial en el único mínimo que se encuentra en $r_m = 2^{1/6}\sigma$. La forma

¹(0,0,0), (0, 0.5, 0.5), (0.5, 0, 0.5), (0.5, 0.5, 0)

funcional se muestra en la figura 2, si la distancia entre dos pares de partículas es menor a r_m se repelen, si la distancia es mayor, se atraen, y no interactúan si la distancia es infinita (en el caso práctico, mayor a r_{cut}).

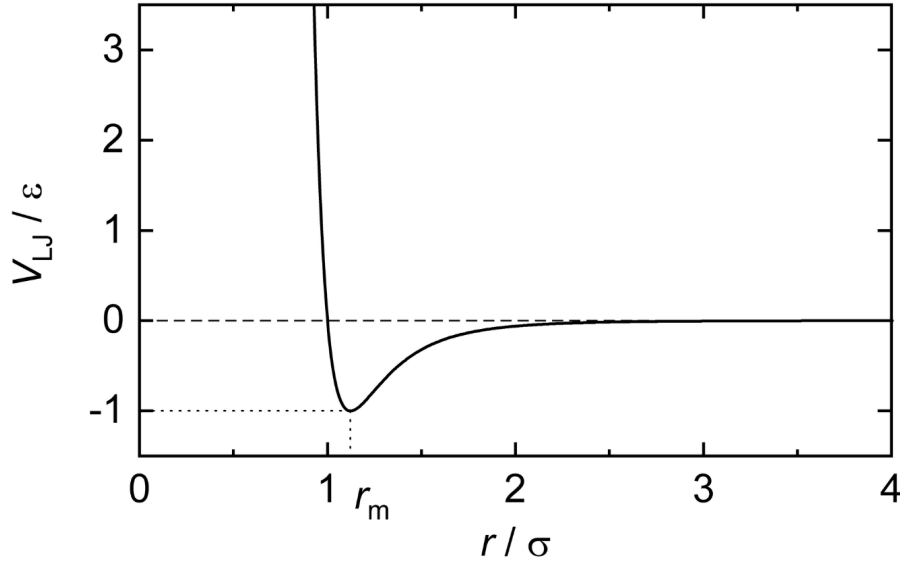


Figura 2. Gráfico del potencial de Lennard–Jones.

Antes de calcular las fuerzas se necesita la distancia entre dos partículas i y j , utilizando la regla de la imagen mínima para considerar la distancia a la imagen más cercana, y luego se la calcula, sólo si dicha distancia es menor a un radio de corte, r_{cut} , de la siguiente forma

$$f_x(r) = -\frac{\partial u(r)}{\partial x} = -\left(\frac{x}{r}\right) \left(\frac{\partial u(r)}{\partial r}\right),$$

que para el caso del potencial de Lennard–Jones queda

$$f_x(r) = \frac{24x}{r^2} \left(\frac{2}{r^{12}} - \frac{1}{r^6} \right),$$

para y y z se tiene una expresión análoga.

Dentro de esta misma sección de código se calcula la energía potencial y la presión instantáneas.

1.1.4. Integración de las ecuaciones de movimiento

Se utiliza el algoritmo *Velocity Verlet*, el mismo conserva la energía total del sistema si se encuentra en el ensamble NVE, que para las posiciones es un desarrollo de Taylor,

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2,$$

y a las velocidades se las actualiza como

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{f(t + \Delta t) + f(t)}{2m}\Delta t,$$

esto exige calcular las velocidades una vez que se obtuvieron las nuevas posiciones y, a partir de ellas, las nuevas fuerzas.

Aquí se calcula la energía cinética y la temperatura instantáneas.

1.1.5. Mediciones

Tanto a la energía potencial como a la presión es necesario sumarles una contribución de cola debido al *truncado y desplazado* que se le realiza al potencial, para que el mismo se anule en r_{cut} , esto asumiendo que la energía potencial aportada por una partícula es dominada por las interacciones de las partículas más cercanas. Para la presión se tiene

$$P_{tail} = \frac{16}{3}\pi\rho^2\varepsilon\sigma^3 \left[\frac{2}{3} \left(\frac{\sigma}{r_{cut}} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_{cut}} \right)^3 \right],$$

y para la energía

$$U_{tail} = \frac{16}{3}N\pi\rho\varepsilon\sigma^3 \left[\frac{2}{3} \left(\frac{\sigma}{r_{cut}} \right)^9 - \left(\frac{\sigma}{r_{cut}} \right)^3 \right].$$

La presión total será una suma de esta contribución de cola y la presión del virial

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{i < j} \mathbf{f}(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle,$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y d la dimensión del sistema.

La energía potencial total es la suma de la contribución de cola más la suma que se obtiene por la interacción entre las partículas a través del potencial de Lennard–Jones.

Por otro lado, tanto la energía cinética como la temperatura se obtienen utilizando las velocidades de la siguiente manera

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2,$$
$$k_B T = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2$$

donde m_i es la masa de la partícula i

1.2. Ecuación de estado

La ecuación de estado es lo que se obtiene en el programa presentado. La misma relaciona las variables de un sistema bajo ciertas condiciones físicas. En este caso se tiene la presión en función de la densidad del sistema, es decir, se realizan simulaciones en el ensamble canónico (NVT) en las que inicialmente se fija un volumen y la temperatura se mantiene reescalando las velocidades, para cada una de ellas se calcula la presión para obtener la ecuación de estado P vs ρ que se muestra en la figura 3. Para densidades altas el sistema se comporta como un sólido, las posiciones iniciales del cristal FCC se mantienen, y para densidades bajas se comporta como un líquido en el cual las partículas están desorganizadas.

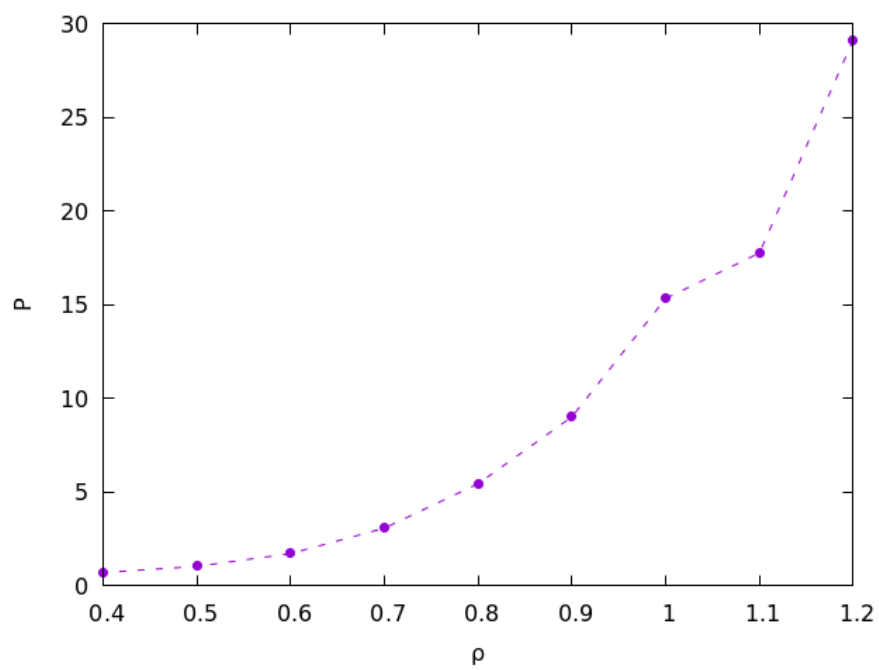


Figura 3. Ecuación de estado para la isoterma $T = 2,0$.