

Dinámica molecular

Felipe Gonzalez

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires,
Pabellón I, Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires, Argentina.*

(Dated: July 12, 2019)

Se estudió la evolución de un sistema NVE bajo un potencial de Lennard Jones, de carácter periódico, integrado por el algoritmo de Velocity Verlet. Se hizo un exhaustivo análisis sobre la termalización del sistema cerca del punto triple llegando a la conclusión de son suficientes $\simeq 2$ unidades temporales para asegurar termalización. También se estudio la validez de la ecuación de estado entre los rangos de parámetros de $\rho \in [0.4, 0.8]$ y $T \in [0.4, 2]$. Para esto, se realizó un ajuste entre la pendiente recuperada de la relación $P(T)$ en función de la densidad, llegando a una pendiente m y ordenada al origen b de

$$\begin{cases} m = (1.00090 \pm 0.00006) \\ b = (-0.00034 \pm 0.00003) \end{cases}$$

I. INTRODUCCIÓN

La dinámica molecular es una técnica de simulación que permite estudiar la interacción de átomos y moléculas bajo la acción de un potencial particular, así permitiendo la visualización del movimiento de las partículas. Esta técnica fue concebida dentro de la física teórica en fin de entender la evolución de las magnitudes termodinámicas desde las características del sistema microscópico, y ahora es ampliamente utilizada en el campo de la biofísica y la ciencia de materiales.

El caso de estudio de este trabajo es un sistema NVE, en el cual se encuentran fijas el número de partículas, el volumen y la energía total, cuya interacción esta caracterizada por un potencial de Lennard Jones.

A. Potencial de Lennard Jones

El potencial de Lennard Jones es el potencial canónico utilizado para simular la interacción entre moléculas, y su forma funcional es la siguiente:

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

Vemos que el potencial tiene 2 distintas componentes, una repulsiva que va como $\propto \frac{1}{r^{12}}$ y otra atractiva que va como $\propto \frac{1}{r^6}$. La primera de ellas viene a modelar la repulsión de Pauli entre los orbitales electrónicos, siendo de menor alcance, y la segunda modela la atracción electromagnética, cuyo decaimiento es cuadrático sino mayor siendo que los momentos monopoles de las partículas son nulos. La forma funcional de este potencial es la que se muestra en la figura 1.

Para integrar este potencial es necesario un integrador simpléctico ya que estamos bajo la presencia de un sistema físico cuya energía se conserva. Por esta razón se utiliza el algoritmo Velocity Verlet.

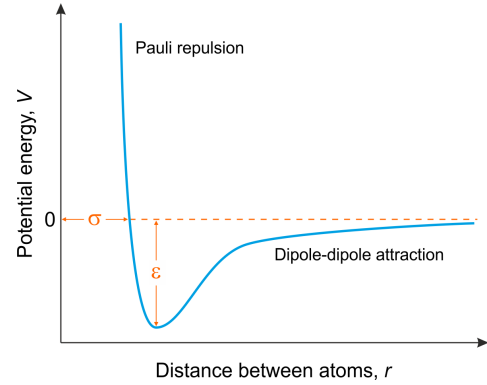


FIG. 1. Forma funcional del potencial de Lennard Jones.

B. Velocity Verlet

El algoritmo de Velocity Verlet es un integrador simpléctico de muy bajo costo computacional cuando la aceleración de las partículas no depende de la velocidad de las mismas. Haciendo uso de esta propiedad se deriva un integrador que tiene los beneficios de un integrador implícito (conservación del volumen en el espacio de fases) y de un integrador explícito (bajo costo computacional).

El algoritmo consiste en evolucionar la posición y velocidad de las partículas de la siguiente manera:

$$\begin{cases} x(t+h) = x(t) + hv(t) + \frac{h^2}{2}f(t) \\ v(t+h) = v(t) + h\frac{f(t)+f(t+h)}{2}, \end{cases} \quad (2)$$

siendo x , v y f la posición, velocidad y fuerza del cuerpo en cuestión y h el paso temporal. Vemos que la dependencia de $v(t+h)$ con $f(t+h)$ indicaría que nos encontramos frente a una ecuación implícita, sin embargo esto no es así ya que f no depende de v , sino solo de x .

Sabemos además que para poder simular el sistema es necesario darle una condición inicial, sin embargo no ten-

emos ninguna garantía de que la condición inicial fijada sea un estado representativo de los parámetros termodinámicos provistos, siendo que a priori uno no sabe si se encuentra en equilibrio. Esto indica que es necesario un periodo de termalización para que el sistema llegue al equilibrio.

C. Termalización

Cualquier sistema siendo simulado debe comenzar por una condición inicial impuesta la cual puede o no ser representativa del mismo. Así, se debe tener especial cuidado en dejar la suficiente cantidad de pasos para asegurar que el sistema se encuentra en equilibrio antes de realizar mediciones sobre el mismo.

En el caso de dinámica molecular existen diversos métodos para entender si el sistema está termalizado. Uno de ellos es el coeficiente de Verlet, que da una medida del desorden de las partículas entendiendo desorden como el apartamiento de un arreglo simple cúbico, siendo este el arreglo inicial. Este coeficiente se calcula de la siguiente manera.

$$\begin{cases} \lambda_x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos\left(\frac{2\pi m}{L} x_i - \pi\right) \\ \lambda_y = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos\left(\frac{2\pi m}{L} y_i - \pi\right) \\ \lambda_z = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos\left(\frac{2\pi m}{L} z_i - \pi\right) \end{cases} \lambda = \frac{1}{3}(\lambda_x + \lambda_y + \lambda_z), \quad (3)$$

siendo λ el coeficiente, L el lado de la caja cubica y m la cantidad de partículas por lado. Tenemos que el coeficiente comienza siendo idénticamente 1, y se va reduciendo a medida que las partículas se mueven de este arreglo.

II. RESULTADOS

Durante el transcurso del trabajo se utilizaron unidades reducidas.

A. Termalización

Se comenzó por estudiar la termalización del sistema, en pos de evitar tomar mediciones fuera del equilibrio. Para esto, se utilizaron diversos criterios para evitar tomar una decisión sesgada. Se comenzó por estudiar la evolución de la energía en función del tiempo, como lo muestra la figura 2.

Vemos que la energía total se mantiene estable, lo que era esperable de un integrador simpléctico, sin embargo existe una transferencia neta de energía potencial a cinética entre $t \in [0, 0.5]$. Vemos que una vez pasado este tiempo siguen existiendo transferencias, pero son simples fluctuaciones debido a que se tiene una cantidad finita de partículas. De esta manera, se podría entender que una

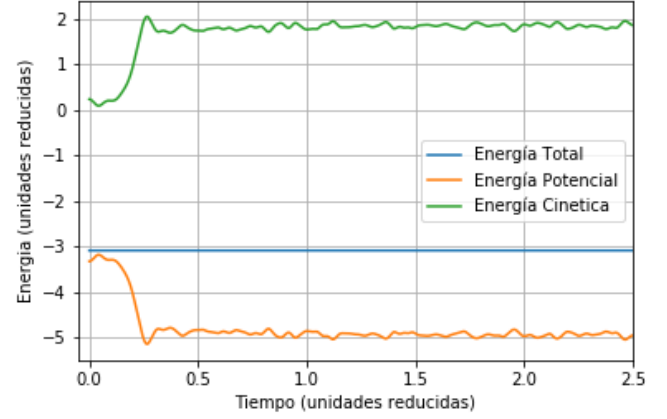


FIG. 2. Energía total, potencial y cinética en función del tiempo para un sistema de 512 partículas, cuyos parámetros iniciales son $\rho = 0.8422$ y $T = 0.728$.

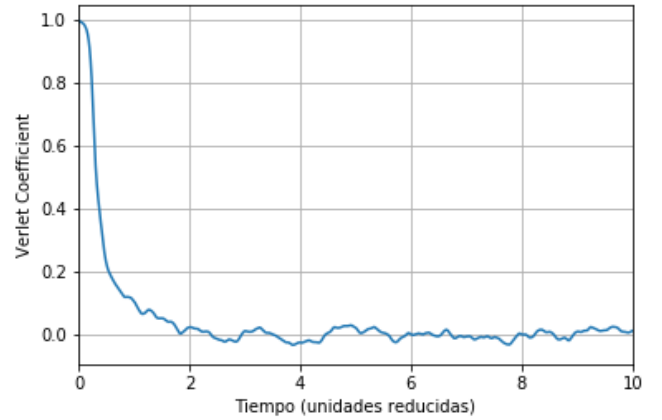


FIG. 3. Coeficiente de Verlet en función del tiempo para un sistema de 512 partículas, cuyos parámetros iniciales son $\rho = 0.8422$ y $T = 0.728$.

vez pasado $t = 0.5$ se llega a un estado de equilibrio, representativo del sistema a analizar, cuya temperatura no es igual a la que fue seteada al principio de la simulación.

Otro parámetro a seguir para entender la termalización del sistema es el coeficiente de Verlet. La evolución del mismo en función del tiempo para el sistema propuesto se encuentra en la figura 3.

Vemos que se puede ver que para $t \simeq 0.5$ el sistema sigue con un coeficiente de Verlet considerable lo que nos deja entender que por más que se realizó la transferencia de energía potencial a energía cinética, sigue existiendo una noción de orden en el sistema, remanente del estado inicial. Esto indica que para poder realizar mediciones confiables el sistema debe dejarse termalizar al menos

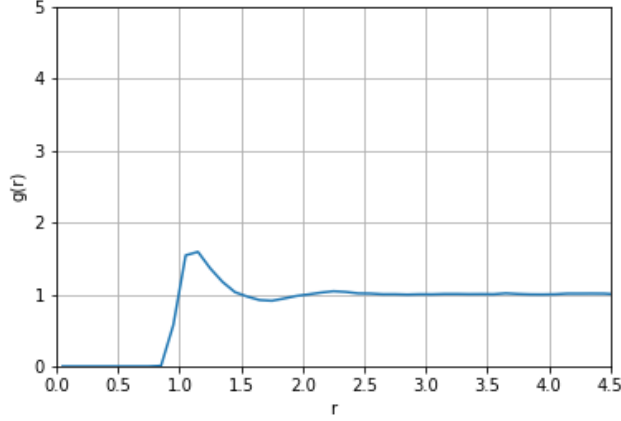


FIG. 4. $g(r)$ para $\rho = 0.4$ y $T = 2$. Vemos que la forma funcional es la esperada para un gas.

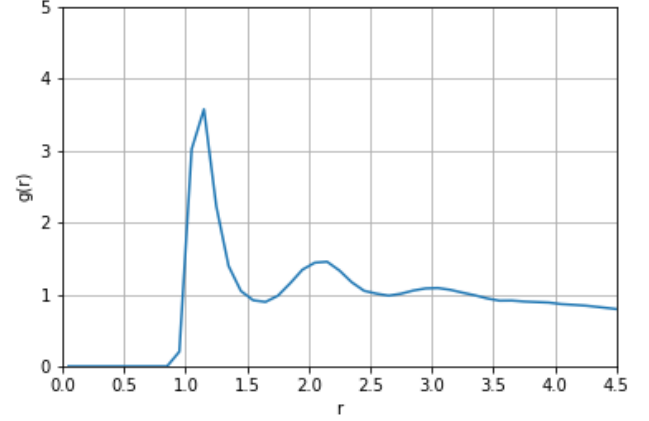


FIG. 5. $g(r)$ para $\rho = 0.4$ y $T = 0.4$. Vemos que la forma funcional es la esperada para un líquido.

hasta llegar a $t = 2$.

B. Transiciones de Fase

Una vez entendida la termalización del sistema, se analizan las transiciones de fase que atraviesa el mismo. Para ello, se realiza un barrido de $\rho \in [0.4, 0.8]$ con paso de 0.01 y $T \in [0.4, 2]$ con paso de 0.1, para un sistema de 125 partículas. Tenemos que en este rango de parametros, para distintas combinaciones de los mismos, esperamos que el sistema transicione de estado gaseoso a líquido.

La literatura nos dice que deberíamos esperar un gas para $\rho = 0.4$ y $T = 2$, mientras que para $\rho = 0.4$ y $T = 0.4$ deberíamos tener un líquido. Para chequear esta hipótesis se calcula la función de distribución radial $g(r)$ sobre estos puntos, para ver si el comportamiento de estas funciones son las esperadas para su estado.

Sobre la figura 5 tenemos la función $g(r)$ para $\rho = 0.4$ y $T = 0.4$, condición sobre la cual esperamos tener un líquido. Vemos que la función tiene oscilaciones sobre esta función que son las características de un líquido, en la cual se puede ver un poco de oscilaciones pero mueren rápido. Por el otro lado, en la figura 4 tenemos $g(r)$ para $\rho = 0.4$ y $T = 2$. En este caso se cumple que la caída después del pico inicial es constante y no existen oscilaciones, lo cual es compatible con un gas. Por completitud tenemos en la figura 6 la función $g(r)$ para $\rho = 1.5$ y $T = 0.4$, en donde la literatura predice la fase sólida. Vemos que en este caso se tiene muchas mas oscilaciones, típicas del estado sólido.

De este manera sabemos que entre estos valores debe existir la transición. En la figura tenemos la energía en función de la temperatura para $\rho = 0.4$. Vemos que para las temperaturas mas bajas el sistema tiene un comportamiento cualitativamente distinto que para las mas altas, en particular se puede decir que para $T \simeq 1.2$ el

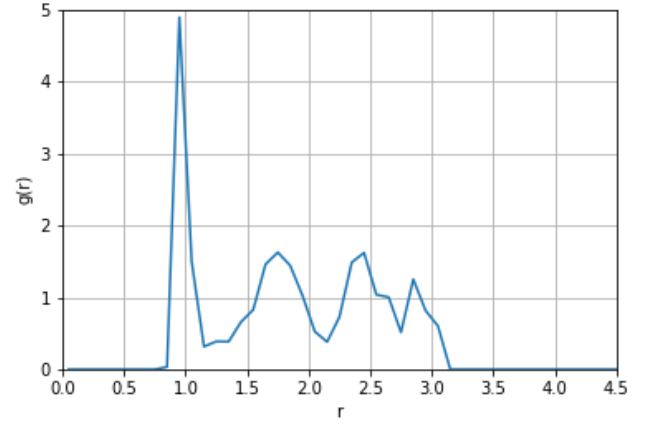


FIG. 6. $g(r)$ para $\rho = 1.5$ y $T = 0.4$. Vemos que la forma funcional es la esperada para un sólido.

comportamiento se vuelve lineal para las temperaturas mayores, lo cual es razonable para un gas debido a que imita el comportamiento de un gas ideal en donde no hay interacción, ya que la temperatura comienza a superar los potenciales. No solo eso, sino que al realizar un ajuste lineal sobre este subconjunto de mediciones tenemos que la pendiente es de (1.76 ± 0.04) , la cual es compatible con el valor teórico del calor específico de $\frac{3}{2}$.

Algo interesante ocurre también con la presión. Tenemos que para el rango estudiado, vale la ecuación de estado del gas ideal. Sabemos que debería valer $PV = NT$ en nuestras unidades, por lo que $P(T) = \rho T$. En la figura tenemos esta relación para $\rho = 0.76$. Vemos que se cumple que la relación es lineal, y que lo es con una pendiente de (0.76038 ± 0.00001) , cumpliendo la relación del gas ideal. Esto llevó a la idea de realizar

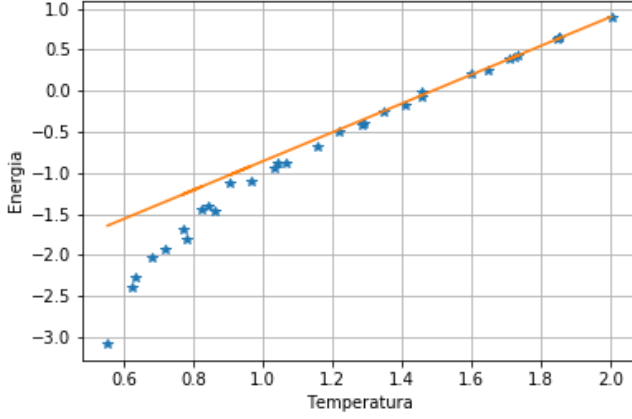


FIG. 7. Energía en función de la temperatura para $\rho = 0.4$, vemos que se pueden apreciar 2 regímenes distintos a simple vista, siendo el segundo de carácter lineal. Se ajusto una recta para los datos cuya temperatura es mayor 1.5, dando como resultado una pendiente de (1.76 ± 0.04) .

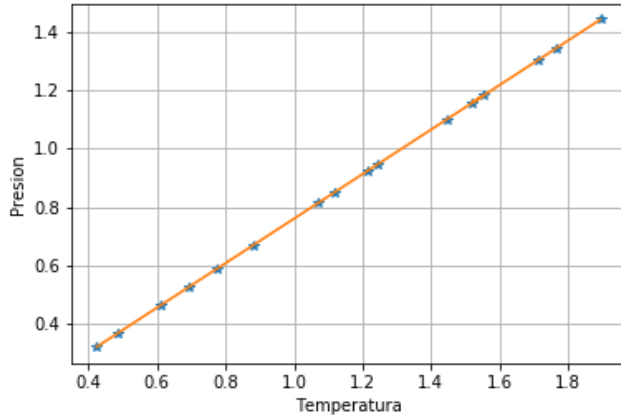


FIG. 8. Presión en función de la temperatura para $\rho = 0.76$. Se realizó un ajuste lineal sobre la curva llevando a una pendiente de (0.76038 ± 0.00001) , compatible con la ecuación de estado del gas ideal.

este ajuste para todas las curvas de $P(T)$ para cada ρ ,

llegando a se cumple una relación lineal de pendiente (1.00090 ± 0.00006) y ordenada (-0.00034 ± 0.00003) , lo cual indica que se cumple la ecuación de estado del gas ideal para todo el rango. Esto se puede ver en la figura

III. CONCLUSIONES

Se realizó un estudio sobre un sistema NVE sometido a un potencial de Lennard Jones, de carácter periódico,

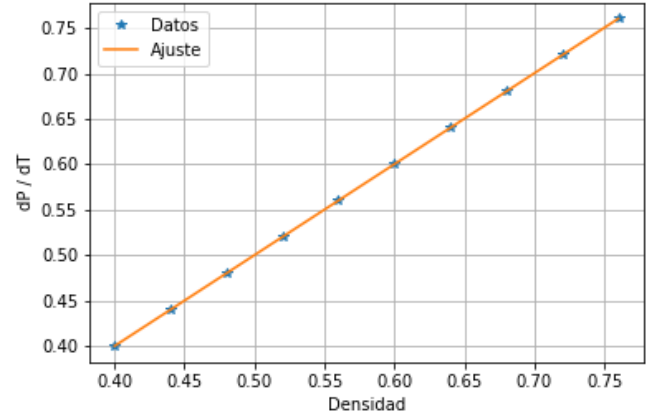


FIG. 9. Pendiente de la curva de $P(T)$ en función de la densidad sobre la cual esta medida la curva. Se realizó un ajuste lineal y se llegó a una pendiente de (1.00090 ± 0.00006) con ordenada (-0.00034 ± 0.00003) , lo cual indica practicamente una relación 1 a 1 entre las variables.

integrado bajo el algoritmo de Velocity Verlet.

Se pudo comprobar el carácter simpléctico del algoritmo, siendo que la energía se conservó durante las mediciones. Se estudió también el tiempo de termalización del sistema cerca de un punto crítico, llegando a la conclusión de que en ese rango de parámetros eran suficientes $\simeq 2$ unidades temporales para garantizar termalización. También se estudiaron las formas funcionales de las $g(r)$ para distintos estados de la materia, pudiendo recuperar la forma esperada por la literatura. Por último, se llegó a algo sorprendente siendo esto la validez de la ecuación de estado del gas ideal para todo el rango de parámetros estudiado.