

SIMULACIÓN DE DINÁMICA MOLECULAR

Simulación de un gas con un potencial de
interacción de Lennard-Jones

Javier López Miras

<https://github.com/jlopezmiras>

Grupo A

FÍSICA COMPUTACIONAL



**UNIVERSIDAD
DE GRANADA**

Grado en Física
28 de junio de 2022

Índice

1. Introducción	2
2. Fundamento teórico y características de la simulación	2
3. Resultados	5
3.1. Simulación del gas	5
3.1.1. Estado de equilibrio	5
3.1.2. Cálculo de la temperatura	5
3.1.3. Ecuación de estado	8
3.2. Transición de fase	9
3.2.1. Estado sólido	9
3.2.2. Transición de fase sólido-líquido	11
3.2.3. Función de correlación de pares	13
4. Conclusiones	14

Resumen

En este trabajo se estudian las propiedades de un gas sujeto a interacciones de tipo Lennard-Jones. Para ello se recurre al algoritmo de Verlet en el ámbito de la Dinámica Molecular. Se estudian propiedades como la temperatura, la ecuación de estado o las distintas fases sólida, líquida y gaseosa y sus correspondientes transiciones de fase.

1. Introducción

Con el auge de la Mecánica Estadística en el siglo XIX, se consiguió encontrar una explicación a las propiedades y comportamientos termodinámicos de los sistemas macroscópicos desde una interpretación microscópica. No obstante, la imposibilidad de resolver las ecuaciones del movimiento de un número tan elevado de partículas (alrededor de 10^{23}), hizo que esta unión de la dinámica clásica y la Termodinámica se realizara por medio de enfoques probabilísticos.

Pese a ello, gracias a los avances tecnológicos a mediados del siglo XX se abrió la posibilidad de estudiar la evolución de un sistema mediante la resolución de las ecuaciones del movimiento de sus partículas de forma numérica. Este método de simulación computacional, llamado dinámica molecular (MD), permite analizar propiedades físico-químicas de materiales a partir de las trayectorias individuales de cada átomo o molécula. Además de proporcionar resultados fácilmente comprobables experimentalmente, esta técnica se puede utilizar para predecir comportamientos o estructuras de materiales sometidos a diferentes condiciones o, incluso, de nuevos materiales.

Los resultados de una simulación de dinámica molecular dependen fuertemente de las condiciones iniciales y del algoritmo utilizado para la resolución numérica de las ecuaciones diferenciales del movimiento, siendo algunos más adecuados para mantener alguna cantidad conservada, para proporcionar una mayor precisión en las trayectorias o para consumir menos recursos computacionales.

En este trabajo, se utilizará el algoritmo de Verlet para realizar una simulación de MD de un gas bidimensional sometido a un potencial de interacción de tipo Lennard-Jones. A partir de la simulación se obtendrán diversos parámetros y comportamientos característicos del sistema.

2. Fundamento teórico y características de la simulación

Con el fin de simular un gas bidimensional, hay que determinar los parámetros del sistema a utilizar. Primero, suponemos un gas de N átomos que interaccionan entre sí mediante un potencial de Lennard-Jones,

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

donde ε es una constante que fija la escala de la energía y σ la de la distancia.

El potencial de Lennard-Jones es uno de los modelos más estudiados para describir la interacción entre átomos o moléculas neutras en un gas y un líquido. Este modelo describe la alta repulsión de dos partículas a una distancia muy cercana ($r < 2^{1/6}\sigma$) y la suave atracción por fuerzas de Van der Waals a distancias mayores, tendiendo esta a 0 conforme las partículas se alejan.¹ Para ahorrar tiempo de cómputo, en la simulación se supondrá que la fuerza de interacción es nula si $r > 3\sigma$.

Comúnmente se toma como gas de estudio el argón, cuya interacción entre átomos viene muy bien descrita por el potencial de Lennard-Jones. Para el argón, las constantes anteriores toman los valores $\varepsilon/k_B = 120$ K y $\sigma = 3,4$ Å. Es también usual reescalar las unidades de forma que $\varepsilon = 1$ y $\sigma = 1$. De esta forma, de aquí en adelante la distancia r se medirá en unidades de σ y la energía E , en unidades de ε . Esta elección de unidades, llamada unidades reducidas, lleva también a un reescalado en el tiempo y en la velocidad, ambos medidos en unidades de $\sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$ y de $\sqrt{\varepsilon/m}$, respectivamente. En esta última expresión m es la masa, que se establecerá igual a la unidad, de forma que un átomo con velocidad 1 llevará una energía cinética ε .

Masa	Tiempo	Posición	Velocidad	Energía	Temperatura	Presión
m/m_{at}	$t/\sqrt{m_{at}\sigma^2/\varepsilon}$	r/σ	$v/\sqrt{\varepsilon/m}$	E/ε	$k_B T/\varepsilon$	$p\sigma^2/\varepsilon$

Tabla 1: Redefinición de distintas variables utilizadas en unidades reducidas. Nótese que todas son adimensionales. Para el Ar se tienen los valores siguientes: $m_{at} = 39,9$ u, $\sigma = 3,4$ Å y $\varepsilon = 120k_B$.

Dado que la fuerza se puede calcular como el gradiente del potencial, $\mathbf{F} = -\nabla V$, en virtud de la segunda ley de Newton la ecuación del movimiento vendrá descrita, en unidades reducidas, por la siguiente expresión,

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = 24 \sum_{j \neq i} \left[2 \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^{13} - \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^7 \right] \hat{\mathbf{u}}_{ij} \quad (2)$$

donde r_{ij} es la distancia entre las partículas i , j y $\hat{\mathbf{u}}_{ij}$ es el vector unitario que va desde la partícula i a la partícula j .

Por último, queda analizar el recinto en el que se encontrará el gas. Lo más sencillo sería pensar en un recipiente de paredes rígidas, pero para sistemas pequeños los numerosos choques con las paredes y la forma del recipiente puede tener una influencia notoria en los resultados. Por tanto, se utilizará una caja cuadrada de lado L con condiciones de contorno periódicas, de forma que cuando un átomo sobrepase una de las paredes, se transporte instantáneamente a la pared opuesta. Así, se están considerando infinitas réplicas exactas de este recinto a cada lado del mismo.

Esto quiere decir que una partícula en la posición (x_j, y_j) en nuestro recinto, se podrá encontrar en cualquiera de las réplicas virtuales a los lados de la caja. Por ello, se debe situar la partícula en aquella copia que implique una menor distancia para calcular las ecuaciones del movimiento (2). Dicho de otro modo, la posición de una partícula podrá ser cualquiera de las combinaciones $(x_j + \Delta_x, y_j + \Delta_y)$ con $\Delta = -L, 0, L$ y, a la hora de calcular su interacción sobre la partícula i , se tomará aquella posición que esté a menor distancia de ella.

Física estadística del gas

Como las condiciones iniciales de la simulación serán las posiciones y las velocidades de los N átomos y todas las interacciones son internas, es claro que se ha de conservar la energía total. Por tanto, el análisis de este problema se ha de hacer desde el formalismo microcanónico de la Mecánica Estadística.

Por ello, si bien la temperatura no se puede establecer como parámetro del sistema, sí es posible medirla a partir de las velocidades de las partículas. En concreto, aplicando el principio de equipartición sabemos que por cada coordenada de posición o velocidad que

aparezca elevada al cuadrado en la expresión del hamiltoniano, su valor medio contribuye con $\frac{1}{2}k_B T$. Como el sistema es bidimensional, el hamiltoniano para una partícula i se escribe

$$H_i = \frac{1}{2}m(v_{ix}^2 + v_{iy}^2) + \sum_{j \neq i} V(r_{ij})$$

y, por tanto, utilizando las unidades reducidas, el teorema de equipartición² clásico establece que

$$\frac{1}{2}\langle v_x^2 + v_y^2 \rangle = T \quad (3)$$

El promedio anterior tiene una doble interpretación: sobre todas las partículas o sobre un determinado intervalo de tiempo. En la simulación se realizará la medición de la temperatura promediando sobre ambos a la vez. En unidades reducidas, la temperatura se reescalará con un factor ε/k_B , de modo que para el Ar una unidad reducida de temperatura equivaldrá a 120 K.

Por otro lado, también es sabido que, si el potencial de interacción solo depende de las distancias entre las partículas y no de sus velocidades, el gas en el equilibrio seguirá una distribución de Maxwell-Boltzmann, que en unidades reducidas toma la forma

$$P(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{1}{T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{v^2}{2T}} \quad (4)$$

siendo v el módulo de la velocidad. A su vez, cada componente de la velocidad seguirá en el equilibrio una distribución gaussiana, a saber

$$P(v_\alpha) = \sqrt{\frac{1}{2\pi T}} e^{-\frac{v_\alpha^2}{2T}} \quad (5)$$

donde v_α es la componente α de la velocidad (i.e., v_x o v_y).

Otra consideración a tener en cuenta es la ecuación de estado del gas. Dado que se está considerando un gas no ideal (las partículas son interactuantes entre sí), no es posible obtener una ecuación de estado exacta. Sin embargo, si es posible utilizar la expansión del virial,³

$$P = \rho T (1 + B\rho + C\rho^2 + \dots) \quad (6)$$

siendo p la presión, ρ la densidad de número de partículas, T la temperatura y B, C, \dots los coeficientes del virial, todos ellos en unidades reducidas. En el sistema bidimensional que tratamos, la densidad será $\rho = N/L^2$. Cabe notar que para un gas muy diluido (poca densidad) la ecuación de estado se reduce a la de un gas ideal, esto es

$$P = \rho T \quad (7)$$

3. Resultados

3.1. Simulación del gas

Se comenzó simulando un gas de $N = 20$ átomos en una caja cuadrada de lado $L = 10$. Las posiciones iniciales fueron aleatorias (asegurando siempre una distancia mínima de 0,9 entre cada par de partículas para que no estuviesen demasiado cerca al inicio) y las velocidades fueron todas de módulo unidad y dirección aleatoria (ángulos distribuidos uniformemente entre 0 y 2π). Esta simulación se repitió en las mismas condiciones tres veces mas para módulos de velocidades de 2, 3 y 4. El paso temporal tomado para todas ellas fue de $\Delta t = 0,002$ y la evolución del sistema se representó como animaciones en videos (se pueden encontrar en GitHub).

3.1.1. Estado de equilibrio

Para comprobar si se llega a un estado de equilibrio, se representa la evolución de la energía cinética, potencial y total del sistema para cada una de las cuatro simulaciones (Figura 1). Es normal observar oscilaciones en la energía ya que un algoritmo numérico siempre conlleva fallos de precisión, siendo estas variaciones tanto más significativas a mayores velocidades de los átomos ¹. Sin embargo, es importante notar que, en promedio, la energía total del sistema es estable a lo largo del tiempo, lo que es indicio de que el sistema alcanza un estado de equilibrio. Por lo general, el tiempo de relajación es muy rápido, produciéndose antes de $t = 10$ para las cuatro simulaciones.

Cabe destacar también que, si bien la energía cinética es muy susceptible a la velocidad inicial impartida a las partículas (según se observa en en las gráficas el promedio de energía cinética se reescala aproximadamente con el cuadrado de la velocidad inicial), la energía potencial no varía apenas y, parece aumentar muy poco con la velocidad inicial. Esto quiere decir que la energía total del sistema varía prácticamente de la misma forma que la energía cinética, y se alcanza un estado de equilibrio de mucha mayor energía a velocidades iniciales más altas.

3.1.2. Cálculo de la temperatura

A partir del teorema de equipartición (3) es posible calcular una primera aproximación de la temperatura del sistema promediando la energía cinética sobre todas las partículas y para el intervalo temporal entre $t = 20$ y $t = 50$.

Por otro lado, las velocidades deben seguir las distribuciones comentadas en el apartado teórico. Por tanto, ajustando el histograma de velocidades entre los tiempos $t = 20$ y $t = 50$ a la distribución correspondiente (normal para las componentes y de Maxwell para el módulo) también se puede obtener una estimación de la temperatura. Para ello, se ha utilizado el módulo *stats* de la librería *scipy* de Python, que ajusta una serie de valores a una distribución aplicando el método de máxima verosimilitud (MLE). Las dos distribuciones a utilizar son

¹Como el tiempo está discretizado por igual, mayores velocidades implican mayores errores en la posición. En efecto, las oscilaciones para la energía potencial de $v_0 = 1$ son del orden 10ε , mientras que para $v_0 = 2$, son del orden de 20ε y, en general, las variaciones para $v_0 = 2$, $v_0 = 3$ y $v_0 = 4$ son, respectivamente, el doble, el triple y el cuádruple que para $v_0 = 1$.

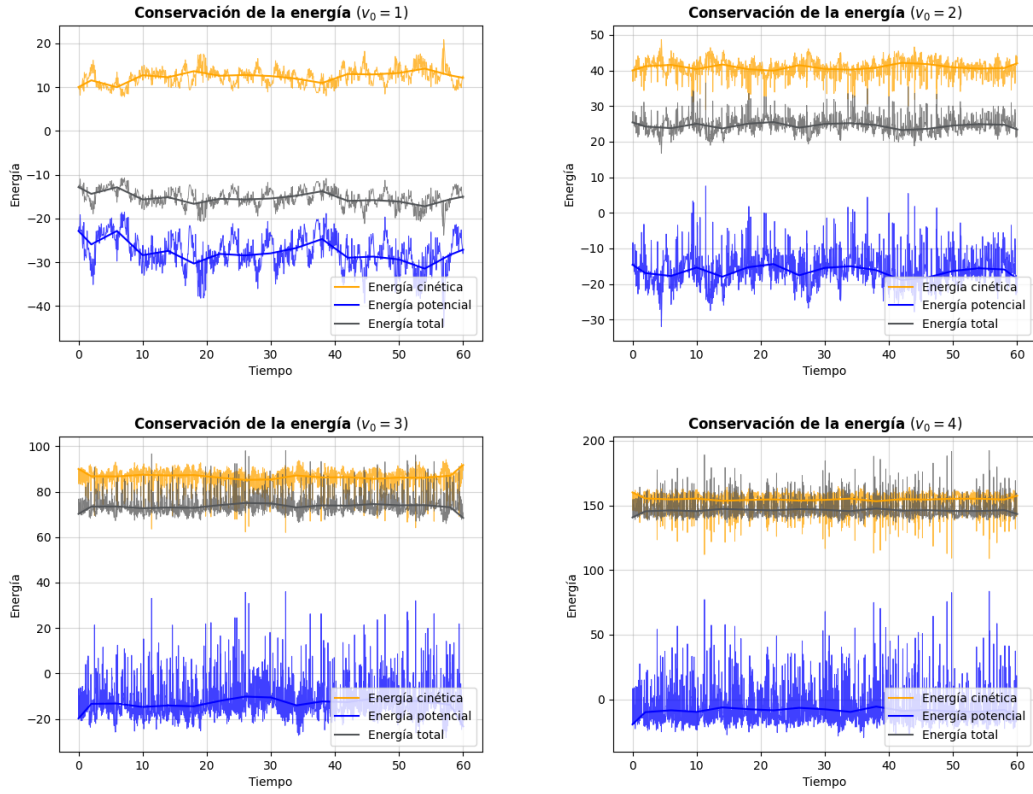


Figura 1: Evolución temporal de las energías cinética, potencial y total para simulaciones con distinta velocidad inicial v_0 . Las líneas que varían lentamente se corresponden a promedios temporales en intervalos $\Delta t = 4$.

$$P_{maxwell}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\sigma^3} (x - x_0)^2 e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}, \quad P_{normal}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}$$

donde x_0 y σ son los parámetros a ajustar. Por paralelismo con las expresiones teóricas, es claro que $T = \sigma^2$ y que, idealmente, $x_0 = 0$. Para comparar los resultados de la temperatura mediante distintos procedimientos, se realiza además un ajuste en el que el parámetro x_0 se fija a 0 (ajuste A) y otro en el que queda libre (ajuste B). De esta manera, para cada simulación se tiene la temperatura calculada de hasta siete formas: el teorema de equipartición, ajuste (A y B) a la distribución del módulo de la velocidad, ajuste (A y B) a la distribución de la componente x de la velocidad y ajuste (A y B) a la de la componente y .

En la Figura 2 se muestran, a modo de ilustración, los histogramas del módulo de la velocidad y de sus componentes para la simulación con velocidades iniciales $v_0 = 3$. Se aprecia que las distribuciones se asemejan en gran medida a las funciones de densidad de probabilidad, de donde se deduce que el sistema ha alcanzado un equilibrio térmico. Las desviaciones observadas son mayoritariamente fluctuaciones estadísticas debido al pequeño número de partículas simuladas (recordemos que las distribuciones teóricas tienen lugar con $N \rightarrow \infty$).

Antes de continuar con el cálculo de la temperatura, es necesario analizar en mayor profundidad la razón para utilizar en las distribuciones dos ajustes en vez de uno. Como

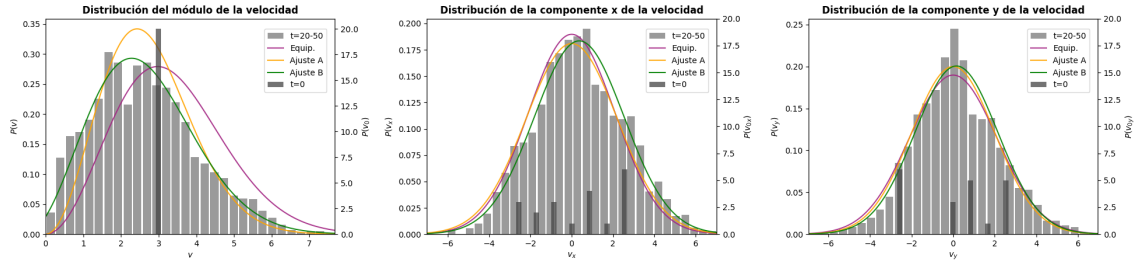


Figura 2: Histogramas de las velocidades en $t = 0$ y entre los tiempos $t = 20$ y $t = 50$ para velocidades iniciales de módulo $v_0 = 3$ (normalizados de forma que el área total sea 1). Se representan las distribuciones teóricas —de Maxwell para el módulo y normales para las componentes— a partir de la temperatura del principio de equipartición y ajustadas con x_0 fijo a 0 (ajuste A) o con x_0 libre (ajuste B).

se ha mencionado antes, de acuerdo a las funciones de densidad teóricas no debería existir ninguna traslación de las mismas, esto es, $x_0 = 0$. Por tanto, parece lógico hacer un ajuste (A) con un solo parámetro σ , impidiendo la traslación. Por el contrario, es cierto que las distribuciones se van a determinar experimentalmente con un número pequeño de átomos, lo que llevará a leves variaciones estadísticas y pequeñas traslaciones de las mismas. Por ello, también tiene sentido realizar un ajuste (B) con dos parámetros, dando libertad a x_0 , ya que va a ser el que mejor se adecúe a los datos. Si bien el parámetro x_0 en la distribución normal tiene una inmediata interpretación como una media no nula de la componente de la velocidad, la situación es diferente con la distribución de Maxwell. La traslación en este caso no tiene un significado físico claro y da lugar a probabilidades no nulas de encontrar velocidades negativas en módulo, lo que no tiene sentido. Por eso, en este caso, ha de entenderse este grado de libertad extra simplemente como un ajuste para una mejor adecuación de la distribución teórica a las medidas.

Habiendo discutido las diferencias entre los dos ajustes utilizados, comparamos la temperatura obtenida con los distintos métodos. Como las distribuciones de las dos componentes son análogas, se realiza la media entre la temperatura calculada para ambas componentes con cada ajuste, quedando cinco valores distintos para la estimación de la temperatura, representados a modo de resumen en la Figura 3. Aunque para una velocidad inicial baja los métodos no den resultados muy dispares, en las demás simulaciones los ajustes del módulo de la velocidad (distribución de Maxwell) dan resultados subestimados de la temperatura, aunque el obtenido mediante el ajuste B tiende a acercarse más a los otros métodos. Esto era ya apreciable en la Figura 2 dadas las diferencias entre las tres curvas en la gráfica del módulo de la velocidad.

Por otro lado, los otros tres métodos proporcionan valores similares, siendo los obtenidos a partir del teorema de equipartición y del ajuste A de las componentes especialmente cercanos entre sí. Por tanto, dada la gran similitud de estos métodos podemos considerar como valor de la temperatura más fiable el ofrecido por ellos. La razón por la que los ajustes a partir de la distribución del módulo de las velocidades no den buenos resultados quizás sea simplemente por falta de datos. Al realizar el histograma de velocidades, los datos se agrupan más de lo que deberían en los valores bajos, pero con más partículas se empezarían a obtener distribuciones más parecidas a la predicha por la temperatura de equipartición. Por otro lado, en el ajuste de las distribuciones normales no ocurre este problema ya que las componentes de las velocidades deben, precisamente, ser más frecuentes en valores cercanos al cero.

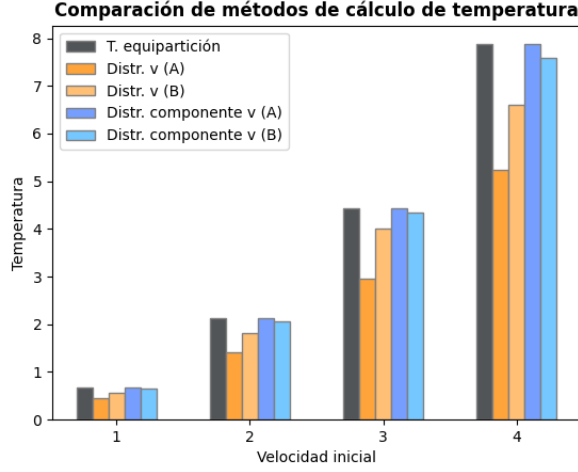


Figura 3: Comparación de los cinco métodos de cálculo de temperatura para las cuatro simulaciones: con el teorema de equipartición, a partir de los dos ajustes A y B de la distribución del módulo de la velocidad y a partir de los dos ajustes A y B de las distribuciones de las componentes de la velocidad (la media de los resultados de v_x y v_y).

3.1.3. Ecuación de estado

Una vez visto que la simulación de MD llega a alcanzar el equilibrio, es útil la caracterización de la ecuación de estado. Para tal fin, se simula esta vez un sistema de $N = 16$ partículas en una caja de lado $L = 10$, con el mismo paso temporal de $\Delta t = 0,002$.

En esta simulación el objetivo es medir la presión del gas, lo cuál supondría calcular la fuerza por unidad de área (en este sistema 2-dimensional sería fuerza por unidad de longitud) sobre las paredes del sistema. Aunque tal como hemos diseñado la simulación las paredes no son rígidas, se puede realizar un proceso equivalente contando los átomos que atraviesan las paredes ($x = 0, L$; $y = 0, L$) y calculando el cambio en el momento lineal que sufrirían si estas fuesen rígidas, i.e., $\Delta p = 2mv_\alpha$ según la partícula atravesase una pared vertical ($\alpha = x$) o una horizontal ($\alpha = y$). De esta forma, se puede estimar la fuerza realizada sobre la pared como $\Delta p / \Delta t$. Así la presión, se puede calcular con la siguiente expresión,

$$P = \frac{1}{4L\Delta t} \langle \Delta p \rangle \quad (8)$$

donde $4L$ es la longitud total de las paredes. A modo de resumen, en cada instante de tiempo t se cuenta el número de partículas que han atravesado las paredes y se suma el momento transferido por todas ellas, dividiendo por el factor $4L\Delta t$. Esto se repite en todos los instantes en un determinado intervalo (se usará $t \in [20, 50]$) y se promedian todos los valores. Por último, midiendo en el mismo intervalo la temperatura mediante el teorema de equipartición, se puede obtener la dependencia funcional entre la temperatura y la presión.

Así, se llevaron a cabo 16 simulaciones con módulos de velocidades iniciales variables desde 0,5 hasta 5,0 en pasos de 0,3. Los resultados se representan gráficamente en la Figura 4. De los datos se observa una clara dependencia lineal de la presión con la temperatura, de acuerdo con la ecuación de estado de los gases ideales (7). Esto se debe a que, aunque el gas es interactuante, la densidad $\rho = N/L^2 = 0,16$ es lo suficientemente baja como para

tener un comportamiento ideal. Profundizando en esta idea, se representa junto a los datos experimentales la regresión lineal de los mismos, cuya recta, de ser el gas ideal, debería tener pendiente $\rho = 0,16$ y ordenada en el origen nula. Los valores proporcionados por la regresión $y = mx + n$ son

$$m = 0,1628 \pm 0,0019 \quad n = -0,009 \pm 0,012$$

con un coeficiente de correlación $r^2 = 0,998$. De aquí se comprueba, efectivamente, la validez de la ecuación de estado de gas ideal para este sistema.

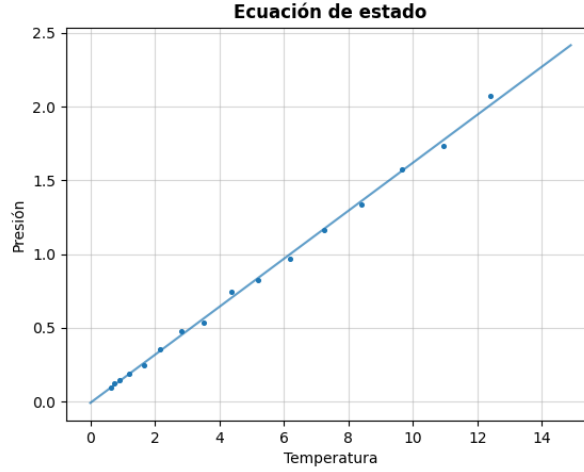


Figura 4: Ecuación de estado para un sistema con 16 partículas en una caja 10×10 . Los valores de presión y de temperatura son promedios temporales en el intervalo $[20, 50]$. La regresión lineal con coeficiente de correlación $r^2 = 0,998$ da cuenta de la dependencia lineal de la presión con la temperatura.

3.2. Transición de fase

Hasta ahora hemos estudiado el equilibrio de la fase gaseosa del sistema. Sin embargo, en lo único que se diferencian los estados líquido y sólido es que la densidad es lo suficientemente alta y la temperatura baja como para que las interacciones entre átomos sean muy intensas y no se muevan por la red interactuando levemente entre ellas como ocurre en un gas. Esto hace que, cambiando parámetros como el número de partículas o el lado de la caja, las propiedades del sistema sean radicalmente distintas, encontrándose este en estado gaseoso, líquido o sólido. Incluso, haciendo uso de la dinámica molecular es posible analizar, no solo los estados de equilibrio, sino las propias transiciones de fase de unos estados a otros.

3.2.1. Estado sólido

Con el fin de estudiar el comportamiento del estado sólido en el equilibrio se simuló un sistema de $N = 16$ partículas en una caja de lado $L = 4$, de forma que, en promedio, el área por partícula sea de 1 (en unidades reducidas) y la densidad sea lo suficientemente alta ($\rho = 1$). Con los átomos dispuestos en una red cuadrada y con velocidad inicial nula se dejó evolucionar el sistema. Al ser la distancia inicial entre átomos vecinos de 1 (cerca del mínimo de energía potencial) y tener energía cinética nula, se espera una temperatura de equilibrio baja, asegurando que el sistema se mantendrá en estado sólido.

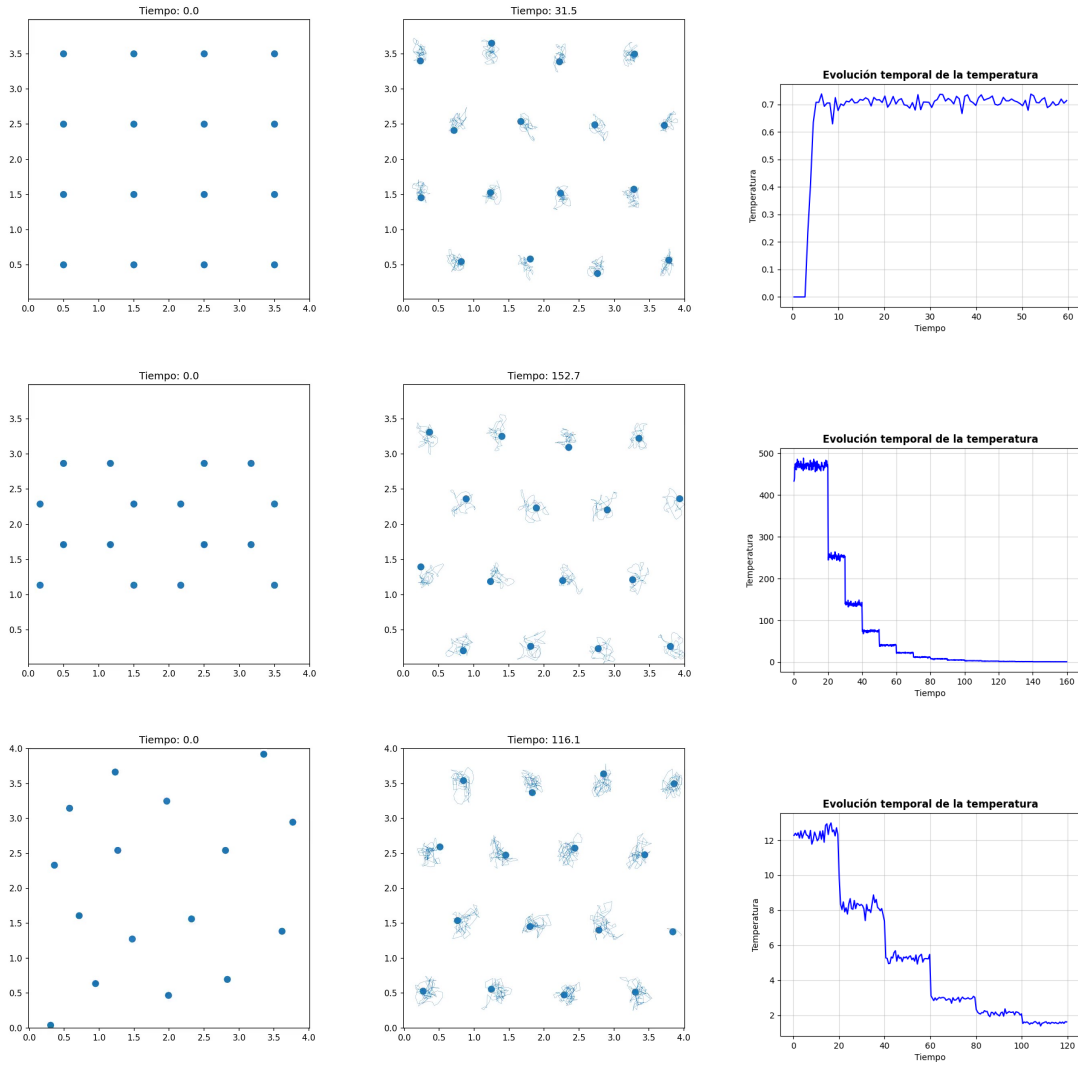


Figura 5: Capturas de las animaciones de tres simulaciones en las que los átomos están ordenados siguiendo una disposición inicial y se acaba llegando a la fase de sólido cristalino, con una característica estructura triangular. Se representa además la evolución de la temperatura (con promedios temporales de $\Delta t = 0,6$). Se observa que para la segunda y la tercera simulación se ha reducido la temperatura manualmente en ciertos instantes de tiempo.

En el vídeo de la simulación se puede observar cómo rápidamente los átomos forman una estructura triangular en la que cada uno ocupa una posición bien definida y oscila alrededor de un punto de equilibrio. Esta es la fase cristalina del sólido y siempre que los átomos lleguen a ella deberán formar una estructura triangular, pues es la que minimiza la energía para el potencial de interacción.

Para comprobar esto último, se repitió la simulación dos veces más, partiendo en una de ellas de una estructura inicial hexagonal (en forma de panal de abeja) y en la otra de posiciones iniciales aleatorias y se comprobó que en el equilibrio en ambos casos los átomos se terminaban disponiendo en una red triangular. No obstante, en ambos casos, pese a que los átomos empiezan con velocidad inicial nula, la energía potencial almacenada es muy alta y el sistema llega a una temperatura demasiado alta como para alcanzar el estado sólido (al menos en un tiempo razonable). Por ello, se fue disminuyendo la temperatura poco a poco haciendo decrecer la velocidad de todas las partículas en un

factor de 1,5 en los tiempos $t = 20, 30, \dots, 140$ para la primera simulación y en los tiempos $t = 20, 40, \dots, 100$ para la segunda. En la Figura 5 se observan, para las tres simulaciones realizadas, capturas del sistema en el instante inicial y en instantes de tiempo en los que se ha alcanzado la estructura típica triangular, así como la evolución de la temperatura.

3.2.2. Transición de fase sólido-líquido

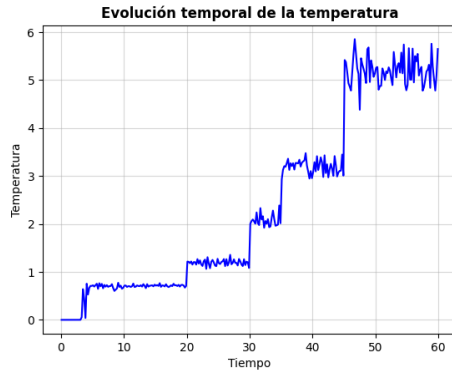
Una vez analizado el estado sólido del sistema, se puede hallar un método para observar la transición de fase de sólido a líquido e, incluso, calcular la temperatura a la que se produce. Para ello, empezamos con los átomos ordenados en una red cuadrada y velocidad en reposo y dejamos evolucionar el sistema (igual que en el apartado anterior). Sin embargo, en los tiempos $t = 20, t = 30, t = 35$ y $t = 45$ se reescalarán las velocidades de todas las partículas por un factor de 1,5. De esta forma, en algún momento de la simulación se perderá la estructura sólida y se llegará a una fase líquida.

En el vídeo correspondiente a esta simulación se puede observar como a partir de $t = 30$ se empieza a perder la estructura triangular característica del sólido, señal de que hay un cambio de fase a estado líquido. A partir de la gráfica de la temperatura (Figura 6a), se deduce que el cambio de fase tiene lugar para algún valor de la temperatura entre 1 y 2 (unidades reducidas).

Para estudiar la temperatura de fusión y las fases sólida y líquida en más detalle, se representa también la fluctuación de la posición de una partícula a lo largo del tiempo, i.e., la cantidad $\langle (r_i(t) - r_{i0})^2 \rangle$ (Figura 6b). A partir de la evolución de esta variable es posible seguir la trayectoria de una partícula y medir cuánto se ha desplazado de su posición original. Es importante notar que para medir el desplazamiento no se han aplicado las condiciones de contorno periódicas, de forma que aunque en la simulación los átomos siempre se encuentren en el mismo recinto 4×4 , es posible seguir si la partícula se ha desplazado a otros recintos vecinos virtuales. Vemos que el átomo de prueba elegido en $t \approx 5$ se desvía ligeramente de su posición inicial para establecerse en su posición de equilibrio en la fase sólida. Se mantiene con pequeñas oscilaciones alrededor de la misma, hasta un poco antes de $t = 35$, momento en el que empieza a desplazarse de forma errática por todo el sistema. Concluimos que es en este punto donde se produce la transición a líquido. Apoyándonos en la gráfica de temperatura, se deduce que el cambio de fase tiene lugar para una temperatura entre 2 y 3 unidades reducidas. Cabe destacar que la gráfica de desplazamiento cuadrático es muy diferente entre todos los átomos, pero todas ellas (disponibles en GitHub) muestran que el desplazamiento aleatorio empieza a suceder entre $t = 30$ y $t = 35$.

Con el fin de precisar aún más en esta transición de fase, se repitió la simulación pero aumentando la temperatura lentamente, de forma que el sistema alcanzara el estado de equilibrio antes de volver a ser calentado. Así, se incrementó la velocidad de todas las partículas en un factor 1,1 en los tiempos $t = 60, 120, 180, \dots$ y el sistema fue simulado hasta $t = 520$.

Esta vez, en vez de estudiar el desplazamiento medio cuadrático, analizamos la separación media cuadrática entre dos átomos vecinos, i.e., $\langle (r_i(t) - r_j(t))^2 \rangle$, cuya gráfica se puede observar en la Figura 7b. Hasta $t \approx 80$ la separación cuadrática entre las dos partículas fue constante y, de aproximadamente 1, lo que corresponde con el espaciado entre partículas vecinas en la red triangular. En $t \approx 80$ hay un cambio en la distancia —al cuadrado— entre átomos, pero que se estabiliza rápidamente en un valor más o menos determinado de 3,5. Este valor se corresponde con el espaciado entre partículas de dos



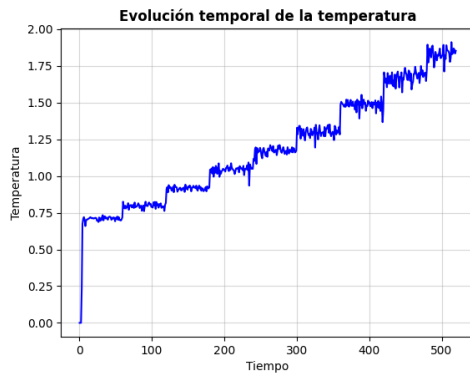
(a) Evolución de la temperatura durante la simulación.



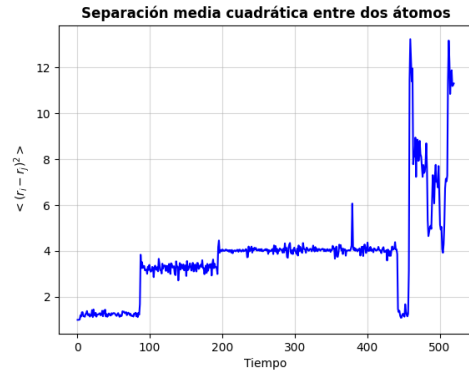
(b) Evolución de las fluctuaciones de un átomo de referencia con respecto a su posición de equilibrio.

Figura 6: Estudio de la transición de fase sólido-líquido con aumentos de temperatura manuales en los tiempos $t = 20, t = 30, t = 35$ y $t = 45$.

celdas unidad vecinas (segundo espaciado de la red), por lo que se deduce que los átomos simplemente cambiaron de posición en la red, pero el sistema seguía siendo un sólido. Algo similar ocurriría de nuevo en $t \approx 200$. Durante todo el lapso de tiempo hasta $t \approx 440$, la distancia fue constante, aunque las oscilaciones son cada vez más importantes ya que los átomos empiezan a tener demasiada energía cinética como para mantenerse en una posición de equilibrio fija. Prueba de ello es el pico que experimenta la gráfica en $t \approx 380$ pero que desaparece rápidamente. En $t \approx 440$ vuelve a haber un cambio en la separación que retorna a los valores iniciales cercanos a 1, lo que significa probablemente una redistribución más de la red. No es hasta $t > 460$ que se observa una separación de las partículas errática y aleatoria, señal de que se produce el cambio de fase a estado líquido. En el instante en el que se produce la fusión, la temperatura ronda los valores 1,6 - 1,7 (en unidades reducidas), por lo que deducimos que la temperatura crítica se encuentra entre estos valores.



(a) Evolución de la temperatura durante la simulación.



(b) Evolución del cuadrado de la separación entre dos átomos vecinos al inicio de la simulación.

Figura 7: Estudio de la transición de fase sólido-líquido con aumentos de temperatura manuales en los tiempos $t = 60, 120, 180, \dots$.

Lo interesante de la simulación de dinámica molecular es que se puede visualizar directamente lo que se deduce de las gráficas. Acudiendo al vídeo de la simulación correspondiente, vemos que, efectivamente, en $t = 85$ hay una traslación de la estructura y, a

partir de $t = 200$ hay continuamente reconfiguraciones de la red pero siempre manteniendo aparentemente una estructura triangular, siendo estas reconfiguraciones tanto más recurrentes y abruptas a mayor temperatura. Sin embargo, no es hasta $t \approx 70$ que se identifica un movimiento general caótico, propio del estado líquido.

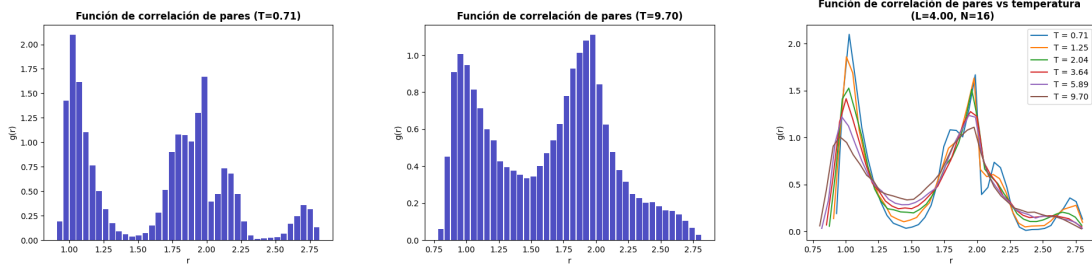
En general, con la primera simulación se llega a distintas interpretaciones mediante la visualización de la animación y el análisis del desplazamiento cuadrado medio de un átomo, mientras que con la segunda simulación se extraen las mismas conclusiones tanto del vídeo como de la gráfica de separación media cuadrática. Por tanto, además de que el hecho de que el calentamiento sea bastante más lento en la segunda favorece la precisión en el proceso de transición de fase, podemos deducir que la información aportada por el desplazamiento medio cuadrático de un átomo no es suficiente para detectar el cambio de fase. Si bien, claro está, la información aportada por la gráfica junto a otras magnitudes es muy útil para un análisis profundo del sistema.

3.2.3. Función de correlación de pares

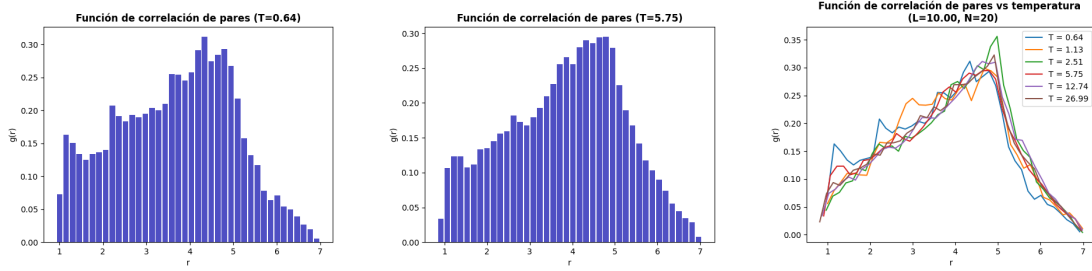
Finalmente, para entrar más en detalle en la caracterización de la estructura del sistema es posible utilizar la función de correlación de pares o función de distribución radial $g(r)$. Esta función registra la densidad de partículas que se encuentran a distancia r de una partícula de referencia. Por tanto, se realizó una simulación de $N = 16$ partículas en una caja 4×4 con un paso temporal $\Delta t = 0,001$. Las posiciones iniciales fueron aleatorias y las velocidades iniciales nulas y, cada 60 unidades de tiempo se multiplicaron las velocidades de todas las partículas por 1,5, repitiendo este proceso hasta seis veces, aumentando así la temperatura del sistema). Se tomó un átomo de referencia y se mantuvo un registro constante de la distancia con todos los demás átomos, desde 10 unidades de tiempo tras el cambio de velocidad (para que el sistema llegara al estado de equilibrio) hasta el siguiente cambio de velocidad cada 10 pasos temporales. De esta forma, para distintas temperaturas se puede realizar un histograma que refleja (salvo una constante de proporcionalidad) la función $g(r)$. También se midió la temperatura media en cada simulación, a fin de analizar $g(r)$ en función de la temperatura.

Las condiciones iniciales son idénticas a las analizadas en la transición sólido-líquido, por lo que sabemos que el sistema comenzará siendo un sólido y, para $T > 1,7$, se encontrará en fase líquida. Sabiendo esto, vemos en la Figura 8a que para temperaturas bajas encontramos tres picos principales y pronunciados en las distancias $r \approx 1,1$, $r \approx 1,9$ y $r \approx 2,7$, que corresponden con los tres espaciados más cercanos que se dan en la red triangular. Dado el pequeño número de partículas y las condiciones de contorno periódicas, es lógico que tenga más vecinos cerca que lejos, lo que explica que el tercer pico sea más pequeño que los otros dos. Conforme el sistema se funde, vemos que la anchura de los picos aumenta y la altura disminuye (notar que la escala del eje Y es diferente), por lo que hay átomos que ocupan distancias no permitidas por la estructura triangular, y, en conclusión, el sistema deja de ser un sólido cristalino con estructura fija. No obstante, siguen existiendo picos importantes en los espaciados propios de la red. Esto es esperable ya que la pérdida de la fase sólida se debe a que la energía cinética de los átomos supera al pozo de potencial que define la estructura cristalina, haciendo que los átomos puedan escapar de sus puntos de equilibrio. Pese a ello, los mínimos de energía siguen siendo los mismos y los átomos tendrán preferencia a encontrarse en posiciones cercanas a estos puntos aunque que su elevada energía térmica le permita desplazarse por toda la red. Este comportamiento se intensifica para la temperatura de $T = 9,7$, en la que el sistema es claramente un líquido y los átomos ocupan cualquier posición con respecto al átomo de

referencia, pero siguen siendo más frecuentes las distancias cercanas a 1 y a 2.



(a) Funciones de correlación para estado sólido y líquido.



(b) Funciones de correlación para estado gaseoso.

Figura 8: Funciones de correlación para distintas temperaturas y distintos estados.

También se repitió el estudio de la función de correlación de pares para el estado gaseoso. Con tal fin, se repitió la simulación anterior en condiciones idénticas pero esta vez con $N = 20$ partículas en una caja de lado $L = 10$, de forma que el sistema estuviese en estado gaseoso. En la Figura 8b se pueden observar las gráficas obtenidas para la función de correlación de pares. Conforme la temperatura aumenta, se tiene una función de correlación más uniforme con un máximo en $r \approx 5$. A estas temperaturas, el gas es prácticamente ideal y no interactuante, con lo que la distribución radial que se tiene es similar a la función de densidad de la distancia entre dos puntos aleatorios en la caja. Para dar intuición sobre la distribución y a falta de rigurosidad matemática, parece lógico que el máximo de la función de correlación tenga lugar cerca de la mitad del lado de la caja, esto es, en $r = L/2 = 5$. Por lo tanto, del análisis de $g(r)$ con la temperatura se puede deducir que el sistema se comporta como un gas con interacciones poco relevantes.

4. Conclusiones

A lo largo de este trabajo se ha utilizado simulación de dinámica molecular para estudiar un sistema cuyo potencial de interacción viene dado por el potencial de Lennard-Jones. Para ello, el algoritmo de resolución numérica a utilizar ha sido el algoritmo de Verlet, que, con pocos recursos computacionales consigue conservar la energía bastante bien a lo largo del tiempo. Gracias a ello, se pudo comprobar que el sistema gaseoso alcanzaba rápidamente un estado de equilibrio, caracterizado por una energía total constante. En dicho estado de equilibrio, se vio que las distribuciones de las velocidades se ajustaban bien a la distribución de Maxwell para el módulo y a la distribuciones normales para las componentes, pudiéndose medir una temperatura tanto del ajuste de estas distribuciones como del teorema de equipartición. También se ideó una forma para medir la presión y estudiar su dependencia funcional con la temperatura, con resultados propios de los que se obtendría teóricamente con un gas ideal.

Aparte del estado gaseoso, se observó también el comportamiento del sistema en estado líquido y sólido. Se vio que a densidades suficientemente altas y temperaturas bajas el sistema alcanzaba en todos los casos una estructura triangular que minimiza la energía, esto es, una fase sólida cristalina. Aumentando la temperatura los átomos respondían con mayores vibraciones y reorganizaciones de la red, hasta que se rompía la estructura y comenzaba una transición al estado líquido. Este cambio de fase se vio en los vídeos de las simulaciones y también se analizó con funciones como la evolución del desplazamiento medio cuadrático de un átomo o de la separación media cuadrática entre dos de ellos. Estas magnitudes, aparte de proporcionar información útil sobre el comportamiento individual de los átomos, permitieron establecer una temperatura crítica de cambio de fase, en $T \approx 1,6$.

Finalmente, el análisis de la función de correlación de pares para el sistema en distintos estados y a distintas temperaturas permitió comprender en mayor medida la disposición interna de los átomos del sistema en las diferentes condiciones, permitiendo distinguir claramente entre un estado sólido, un estado líquido y uno gaseoso.

Por tanto, la dinámica molecular es una técnica de simulación muy potente para entender el comportamiento y la evolución de sistemas cuya interacción a nivel molecular es conocida. Del análisis del sistema se pueden extraer conclusiones sobre la estructura interna del material así como de sus cambios de fase y propiedades físico-químicas (calores específico, coeficientes de dilatación y compresibilidad, etc.).

Referencias

- [1] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS, “Lennard-jones potential — Wikipedia, the free encyclopedia.” https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Lennard-Jones_potential&oldid=1092312525, 2022.
- [2] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS, “Equipartition theorem — Wikipedia, the free encyclopedia.” https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Equipartition_theorem&oldid=1093362928, 2022. [Online; accessed 28-June-2022].
- [3] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS, “Virial expansion — Wikipedia, the free encyclopedia.” https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Virial_expansion&oldid=1091429019, 2022.
- [4] N. J. GIORDANO Y H. NAKANISHI, *Computational Physics*, Capítulo 9. Molecular Dynamics. Pearson Education Inc., 2 ed.
- [5] S. PRABHA, S. SATHIAN, S. PERUMANATH, Y M. MURALEEDHARAN, “The effect of system boundaries on the mean free path for confined gases,” *AIP Advances*, vol. 3, pp. 102107–102107, 2013.
- [6] M. THOL, G. RUTKAI, A. KÖSTER, R. LUSTIG, R. SPAN, Y J. VRABEC, “Equation of state for the lennard-jones fluid,”