



UNIVERSIDAD
DE GRANADA



Facultad de Ciencias

Física Computacional

Voluntario 1: Simulación con dinámica molecular de un gas con un potencial de Lennard-Jones

Resumen

En este informe tenemos como objetivo estudiar el comportamiento de un sistema que interactúan mediante un potencial de Lennard-Jones. Principalmente se estudiará la distribución de velocidades de las partículas, la ecuación de estado y la transición de fase.

Además se estudiará como afecta el tamaño del sistema al tiempo de ejecución del programa, para distintos parámetros de optimización, y distintas máquinas.

Zhuo Zhuo Liu

Grado en Física

Índice

1. Introducción	1
2. Planteamiento del problema	1
2.1. Condiciones iniciales	1
2.2. Condiciones de contorno	1
2.3. Potencial Lennard-Jones	2
2.4. Unidades empleadas	2
2.5. Cálculo de presión	3
3. Análisis de Resultados	4
3.1. Comparación con la distribución de Maxwell-Boltzmann	4
3.2. Ecuación de estado	7
3.3. Transición de fase sólido-líquido	7
3.4. Temperatura crítica	9
3.5. Optimización	11
4. Conclusiones	14
A. Tabla de valores	15

1. Introducción

El potencial de Lennard-Jones es un modelo que describe la interacción entre dos partículas neutras, y es ampliamente utilizado en la simulación de sistemas de partículas, debido a su simpleza, sin embargo sigue siendo capaz de describir las interacciones de una manera realista.

2. Planteamiento del problema

Para poder simular el sistema, se ha de tener en cuenta muchas cosas, como las condiciones iniciales o las condiciones de contorno, las cuales se describirán a continuación, junto a otros problemas a tener en cuenta.

2.1. Condiciones iniciales

Comenzando por las condiciones iniciales del sistema, al introducir estas, debemos de tener cuidado de no colocar 2 partículas muy cercas entre ellas, ya que puede provocar que las partículas adquieran mucha velocidad, colapsando el sistema.

Para ello consideramos una cuadrícula separada por una distancia 2σ en ambos ejes, y permitimos que las partículas se desplace una distancia aleatoria entre 0 y 1 de dicha posición. De esta manera se asegura que la distancia mínima posible inicialmente sea de 1σ .

2.2. Condiciones de contorno

Para introducir la condición de contorno bidimensional periódica empleamos 2 funciones, una para la posición de las partículas, y la otra para la distancia entre partículas. Pero ambos seguirán la misma lógica.

Comenzando para la posición de las partículas, se tiene que si una partícula en su nueva posición tiene una coordenada mayor que L o menor que 0, entonces se le restará o sumará L a dicha coordenada dependiendo del caso.

Mientras que para la distancia entre partículas, se tiene que si la distancia entre partículas en una de las coordenadas es mayor que $L/2$, entonces se le restará L a la distancia. Y aplicando lo mismo al caso contrario, cuando la distancia es menor que $-L/2$.

Notar que se ha tenido que diferenciar en 2 funciones muy similares, pero con diferentes condiciones, ya que el sistema no está centrado en 0. Si se hubiera centrado en 0, ambas funciones serían iguales.

Una vez tenida estas condiciones, ya podemos calcular la distancia entre partículas, estas distancias será importantes tanto para calcular las fuerzas de interacción, como la energía potencial del sistema. Guardaremos estas distancias o mejor dicho los vectores que las unen en una matriz de dimensiones $N \times N \times 2$, donde N es el número de partículas, y 2 indica las dimensiones del espacio. El cálculo de estas distancias es sencillo, siendo la resta entre las posiciones de las partículas.

Podemos reducir el número de cálculos al notar que la matriz es antisimétrica, entonces el elemento R_{ij} es igual a $-R_{ji}$, por lo que solo necesitamos calcular menos de la mitad de la matriz, y asignar el valor correspondiente a los otros elementos.

2.3. Potencial Lennard-Jones

Una vez tenido las funciones para imponer la condición de contorno y el cálculo de las distancias entre partículas, podemos calcular la fuerza de interacción entre partículas por el potencial de Lennard-Jones.

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

donde se ha usado R en lugar de r , para coincidir en la notación empleada en el código.

Entonces la fuerza de interacción entre las partículas viene dado por:

$$\vec{F}(\vec{R}) = -4\epsilon \left[6 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^7 - 12 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^7 \right] \quad (2)$$

Para calcular la aceleración de la partícula, se suma la fuerza de interacción con todas las demás las partículas, y se divide por la masa. Implementando en todo esto en la función que te devuelve la aceleración del sistema en función de la posición de las partículas.

Por último solo queda añadir una función que nos permita calcular la nueva posición de las partículas, y la nueva velocidad de las partículas. Para ello emplearemos el algoritmo de Verlet.

2.4. Unidades empleadas

Se ha empleado el sistema de unidades reducidas, donde la energía y la distancia se expresan en función de una cantidad característica, en este caso ϵ y σ . De modo que para las diferentes magnitudes se tiene:

- Longitud: $r^* = \frac{r}{\sigma}$
- Energía: $U^* = \frac{U}{\epsilon}$
- Temperatura: $T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$
- Tiempo: $t^* = t \sqrt{\frac{\epsilon}{m \sigma^2}}$
- presión: $P^* = \frac{P \sigma^3}{\epsilon}$

donde se ha empleado el simbolo $*$ para indicar que la magnitud que está en unidades reducidas, mientras que si no lo tiene se encuentra en unidades del sistema internacional.

Salvo que se indique lo contrario, se supondrá que los valores mencionados en este informe se encuentran en unidades reducidas.

2.5. Cálculo de presión

Para obtener la ecuación de estado, es necesario calcular la presión del sistema. En este caso el sistema no tiene paredes rígidas, sino una condición de contorno periódica, sin embargo esto no afecta al cálculo de la presión, ya que la presión depende del momento transferido. De modo que se supondrá que si una partícula cruza por las paredes del sistema, el doble del momento con la que lo hace será transferido a la pared. Permitiendo calcular el momento total transferido, la fuerza por lo tanto sería el momento total transferido dividido por el tiempo considerado.

Por último, la presión se obtiene dividiendo la fuerza por el área, pero en este caso el sistema es bidimensional, de modo que la presión se obtiene dividiendo la fuerza por la longitud de la caja.

Una última consideración, solo se ha de empezar a calcular la presión una vez que el sistema se haya relajado, incluir el periodo de tiempo anterior de ello puede producir resultados incorrectos. Este mismo razonamiento se puede aplicar para el cálculo de la temperatura.

3. Análisis de Resultados

3.1. Comparación con la distribución de Maxwell-Boltzmann

Partiendo de las condiciones iniciales propuestas (20 átomos de Argón en una caja de $L = 10$, distribuida aleatoriamente, y velocidades de módulo 1 con dirección aleatoria), se ha simulado el experimento durante un tiempo $t = 50$, con un paso del tiempo $\Delta t = 0.002$. La evolución del sistema puede visualizarse en formato gif, en el propio repositorio.

Representando la evolución de la energía cinética, potencial y total del sistema a lo largo del tiempo, se obtiene la figura 1.

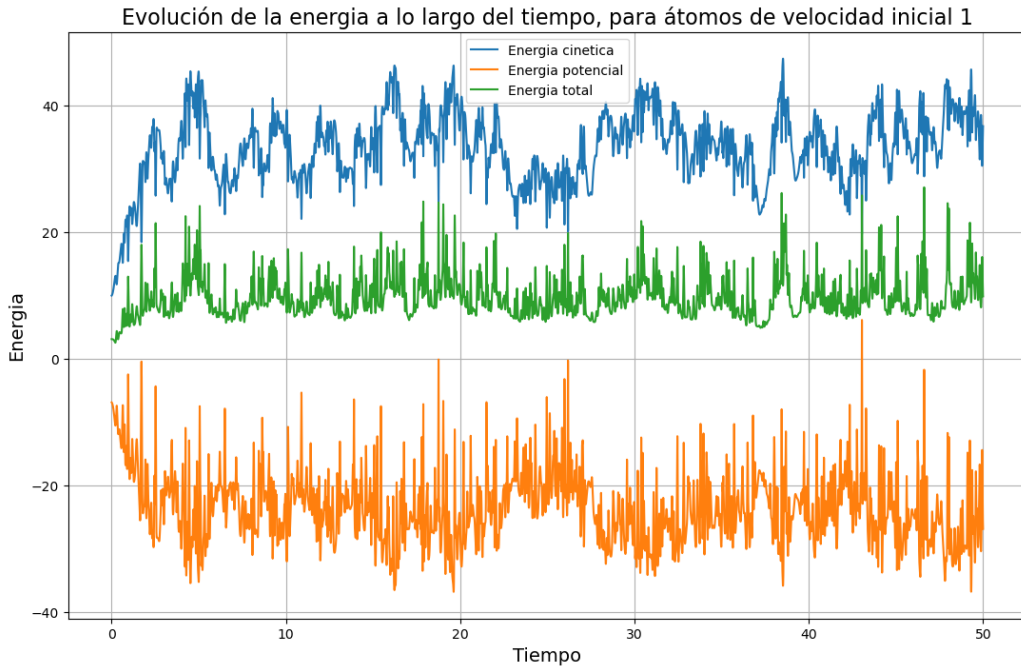


Figura 1: Evolución de las energías del sistema

Se observa como inicialmente la energía cinética aumenta rápidamente, mientras que la potencial disminuye al mismo ritmo hasta llegar a un punto donde el promedio de tanto la energía cinética como la potencial se estabiliza, indicando la relajación del sistema, esto ocurre alrededor de $t = 10$. Sin embargo para estar seguro, en las simulaciones donde la relajación es importante, se esperará un tiempo mayor, $t = 20$.

La temperatura se puede obtener por el teorema de equipartición:

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

donde se ha considerado que $k_B = 1$, y $m = 1$.

La temperatura obtenida dependerá de la configuración inicial del sistema, principalmente de la distribución inicial de partículas, al ser esta aleatoria, la temperatura obtenida

oscilará, incluso para la misma velocidad inicial. La temperatura obtenida será indicado en el título de las figuras.

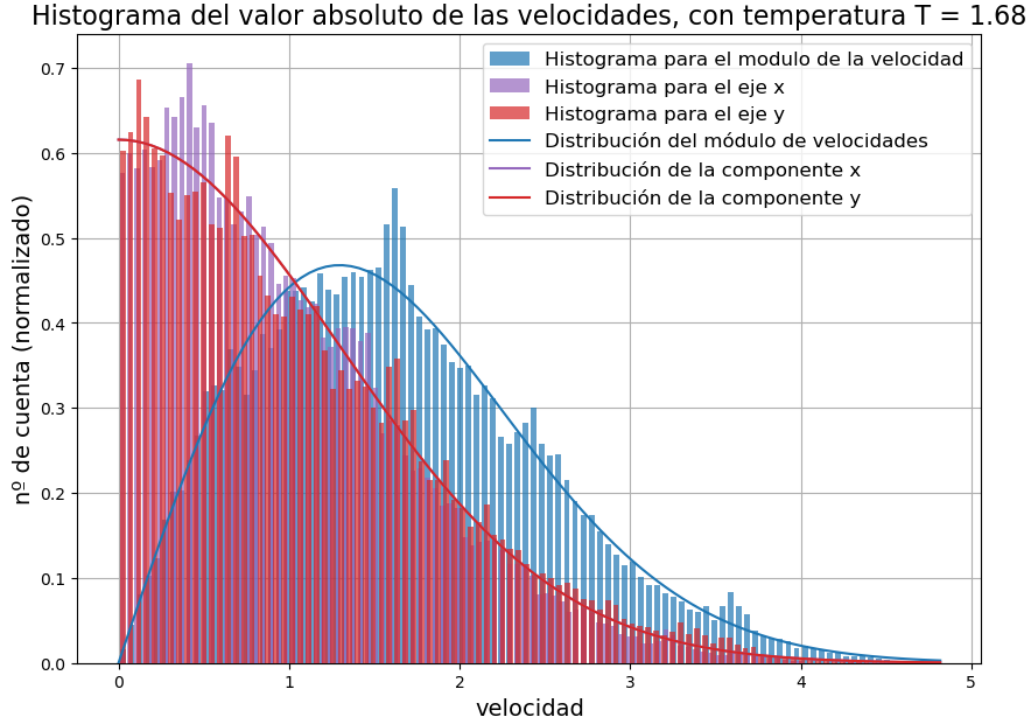


Figura 2: Representación del histograma de velocidades para v, v_x, v_y en valor absoluto, comparado con las distribuciones de Maxwell-Boltzmann correspondientes. Para velocidad inicial $v = 1$, distribuida uniformemente en todas las direcciones.

Comparando la distribución de velocidades antes y después de la relajación con la de Maxwell-Boltzmann. Inicialmente todas las partículas tienen la misma velocidad ($v = 1$), por lo que la distribución de velocidades es una delta de Dirac. Mientras que después de la relajación, la distribución de velocidades se asemeja a la de Maxwell-Boltzmann, como se observa en la figura 2.

Este comportamiento se verifica para otras configuraciones iniciales, repitiendo la misma experiencia, pero con velocidades únicamente en el eje x , de módulo distribuido uniformemente entre 0 y 1. Se obtiene la figura 3 y 4, indicando la evolución de las energías y la distribución de velocidades respectivamente.

Empezando por las energías se observa el mismo comportamiento explicado anteriormente, una subida inicial hasta llegar a la relajación para la energía cinética, y una bajada hasta llegar a la relajación para la energía potencial. Luego para la distribución de velocidades, se observa que se asemeja a la de Maxwell-Boltzmann, y de manera casi idéntica a la figura 2. De modo que una vez llegado a la relajación, ambos sistemas son indistinguibles.

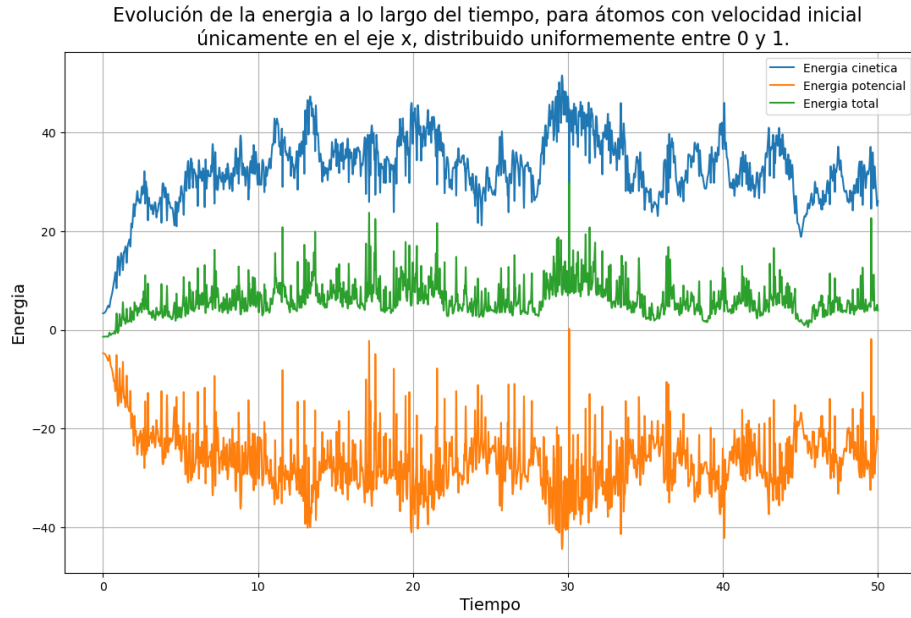


Figura 3: Evolución de las energías del sistema, para velocidad inicial distribuida uniformemente entre 0 y 1, solo en el eje x .

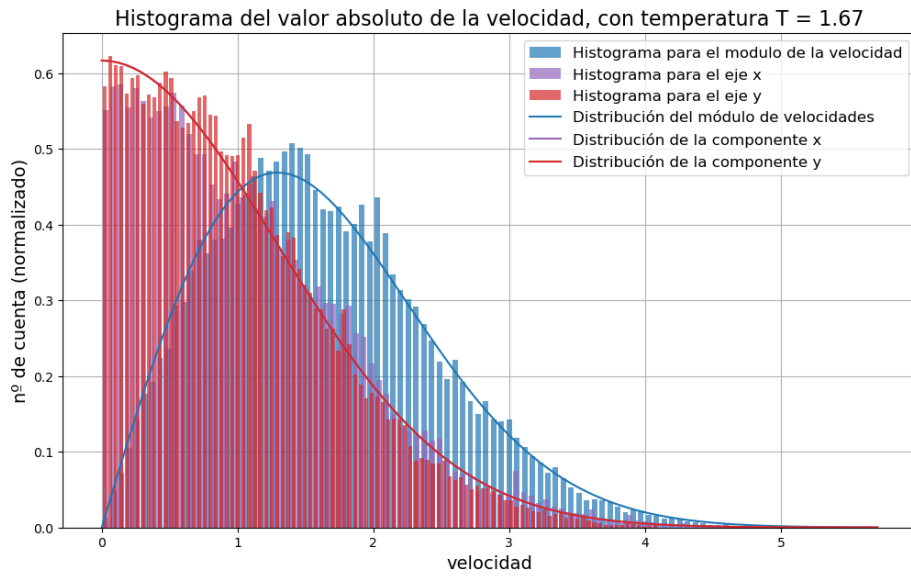


Figura 4: Representación del histograma de velocidades para v, v_x, v_y en valor absoluto, comparado con las distribuciones de Maxwell-Boltzmann correspondientes. Para velocidad inicial distribuida uniformemente entre 0 y 1, solo en el eje x .

3.2. Ecuación de estado

Considerando un sistema de 16 partículas en una caja de $L = 4$, se ha simulado el experimento durante un tiempo $t = 50$, con un paso del tiempo $\Delta t = 0.002$. En este caso al reducir el tamaño del sistema, se ha tenido que modificar las condiciones iniciales, para garantizar la estabilidad del sistema, también se ha quitado el carácter aleatorio de las posiciones iniciales, para poder realizar mejores comparaciones entre las diferentes temperaturas.

Tras calcular la presión alcanzada por el sistema, a diferentes temperaturas (para ello se ha planteado diferentes velocidades iniciales $v = 0, 1, 2, 3, 4$), se obtiene la figura 5.

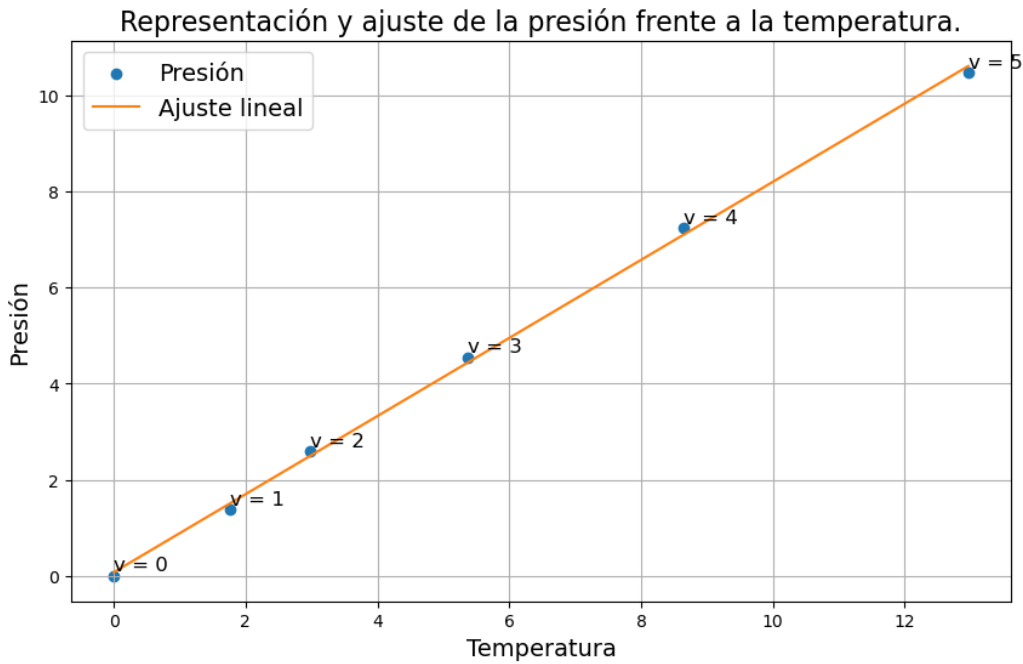


Figura 5: Representación de la presión en función de la temperatura, para el sistema indicado en este apartado, junto al ajuste lineal realizado entre ambas magnitudes.

Se ha realizado un ajuste lineal a los datos obtenidos, para obtener la ecuación de estado del sistema:

$$P = 0.812T + 0.076, \text{ con } R^2 = 0.999 \quad (4)$$

3.3. Transición de fase sólido-líquido

Para estudiar la transición de fase sólido-líquido, primero estudiaremos el estado sólido, para ello se ha empleado un sistema de 16 partículas en una caja de $L = 4$, con condiciones iniciales de una red cuadrada y en reposo. La idea es ver que el sistema evoluciona hasta un estado de equilibrio, donde se dispondrán en una estructura triangular.

De hecho este comportamiento se verifica para otras configuraciones iniciales, siempre que la temperatura del sistema sea lo suficientemente baja. (Puede encontrarse las animaciones en el repositorio).

Ahora para poder observar la transición de fase, se irá aumentando la temperatura del sistema, es decir aumentado su velocidad en un factor 1.5 en los tiempos $t = 20, 30, 35$ y 45. El efecto de este aumento de temperatura se puede observar en la figura 6, donde se observa que la energía total del sistema aumenta.

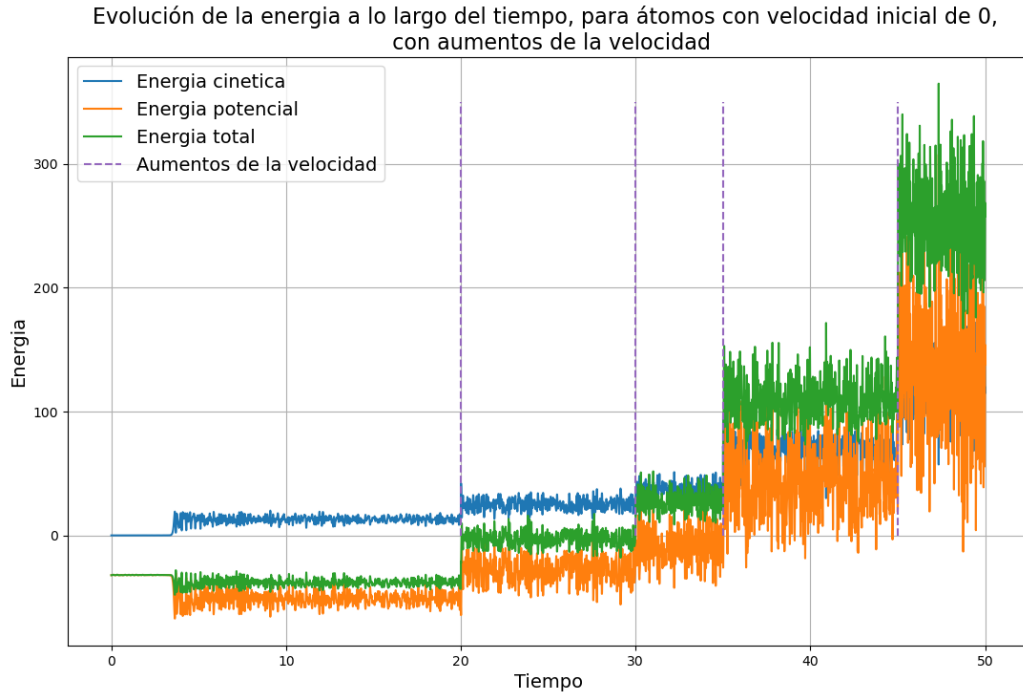


Figura 6: Representación de la evolución de las diferentes energías del sistema, para un sistema de 16 partículas en una caja de $L = 4$, con condiciones iniciales de una red cuadrada y en reposo, aumentando la temperatura en los tiempos $t = 20, 30, 35$ y 45.

Sin embargo en esta figura no se observa la transición de fase, para ello se emplea el desplazamiento cuadrático medio, representado en la figura 7. Inicialmente la partícula permanece en una posición casi fija, pero al aumentar la temperatura, la partícula comienza a desplazarse más, eso culmina con el tercer aumento de temperatura, donde la partícula se desplaza de manera considerable, hasta llegar a variaciones abrumadoras de su posición. Esto indica la transición de fase del sistema.

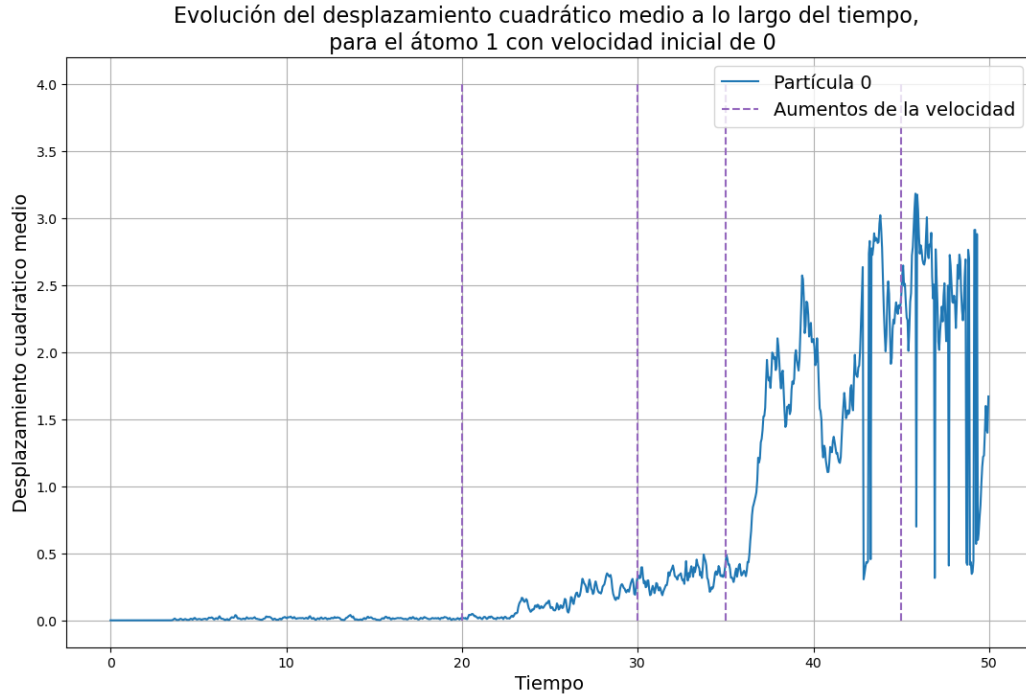


Figura 7: Representación de la evolución desplazamiento cuadrático medio de la partícula 1 del sistema respecto de su posición inicial, para un sistema de 16 partículas en una caja de $L = 4$, con condiciones iniciales de una red cuadrada y en reposo, aumentando la temperatura en los tiempos $t = 20, 30, 35$ y 45 .

3.4. Temperatura crítica

El proceso anterior permite para observar el fenómeno de la transición de fase, sin embargo, para estimar la temperatura crítica, se ha de calentar el sistema más lentamente y dejando que el sistema se relaje.

Para ello se calentará el sistema más lentamente permitiendo que el sistema llegue al equilibrio, antes de aumentadar la velocidad en un factor de 1.1 en los tiempos multiplos de 60, es decir $t = 60, 120, 180, \dots$. Se ha simulado durante un tiempo extensivo $t = 600$, con un paso del tiempo $\Delta t = 0.002$, y estudiando el desplazamiento cuadrático medio entre 2 partículas cualesquiera, en este caso se ha elegido la partícula 1 y 7, para obtener la figura 8 para la evolución de las energías del sistema, y la figura 9 para el desplazamiento cuadrático medio.

En cuanto a la evolución de las energías, se observa lo esperado, con cada aumento de temperatura, la energía cinética aumenta, causando un aumento tanto en la energía total como en la potencial.

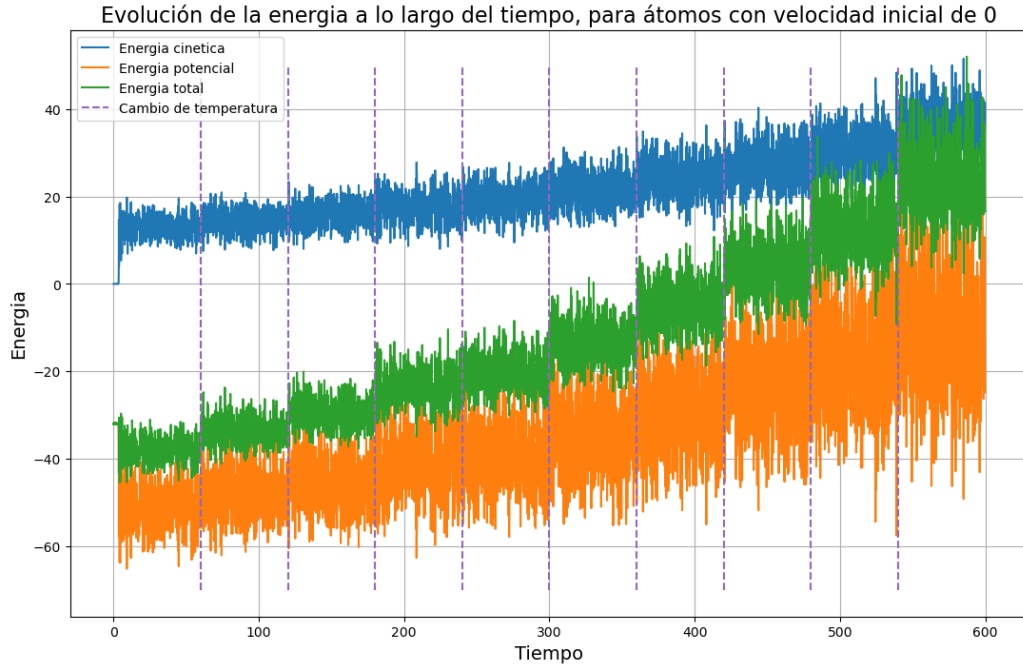


Figura 8: Representación de la evolución de las energías del sistema, para un sistema de 16 partículas en una caja de $L = 4$, con condiciones iniciales de una red cuadrada y en reposo, aumentando la temperatura en los tiempos $t = 60, 120, 180, \dots$.

Mientras que para el desplazamiento cuadrático medio, se observa que inicialmente se produce una caída en el desplazamiento cuadrático medio, indicando que el sistema ha alcanzado un estado sólido, la estructura triangular mencionada anteriormente. Con el aumento de la temperatura, llega un punto donde disminuye el desplazamiento cuadrático medio entre dichas partículas, esto se debe a que el sistema ha alcanzado otro estado de equilibrio, con la misma forma triangular. Este proceso se repite hasta llegar a un punto donde el desplazamiento cuadrático medio aumenta de manera abrupta, indicando que se ha alcanzado la temperatura crítica, y el sistema comienza con la transición de fase.

Tras la Transición de fase, el sistema se encuentra en un estado líquido, donde los aumentos en temperatura aumentan el desplazamiento cuadrático medio, y la energía cinética del sistema, provocando un movimiento más caótico de las partículas.

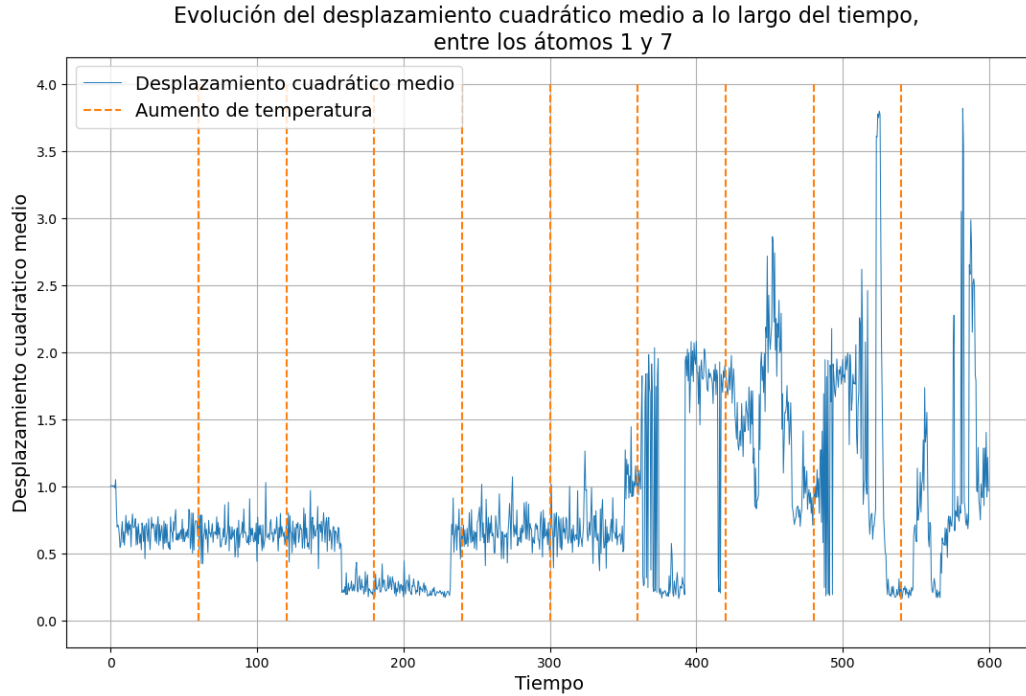


Figura 9: Representación de la evolución desplazamiento cuadrático medio entre las partículas 1 y 7, para un sistema de 16 partículas en una caja de $L = 4$, con condiciones iniciales de una red cuadrada y en reposo, aumentando la temperatura en los tiempos $t = 60, 120, 180, \dots$

3.5. Optimización

Se estudiará cómo afecta el tamaño del sistema al tiempo de ejecución del programa, para distintos parametros de optimización, y distintas máquinas. Se ha mantenido el código igual para las 3 máquinas, solo variando una variable en el código para indicar la máquina en la que se está ejecutando, y guardar en el archivo correspondiente.

Los distintos ordenadores empleados son:

- Portatil windows: Intel Core i5-12500H, 16GB RAM, enchufado a corriente.
- Portatil Macbook Pro M1 (2020), 8GB RAM, desenchufado de la corriente.
- Joel.

Y los distintos parametros de optimización empleados son:

- Sin optimización.
- Optimizando algunas funciones empleadas con `@jit(nopython=True)`.
- Optimizando todas las funciones empleadas con `@jit(nopython=True)`.

- Paralelizando las funciones posibles con `@jit(nopython=True, parallel=True)`. Y empleando distintos números de núcleos.

El aumento del tamaño del sistema, es decir el número de partículas se ha realizado de forma cuadrática ($N = 9, 16, 25, \dots$), y la longitud de la caja sería $L = \sqrt{N}$. De esta manera se simplifica la programación para las condiciones iniciales, procurando que las partículas estén en una red cuadrada, manteniendo una distancia inicial mínima de 1.

Comenzando con el tiempo de ejecución sin optimizar, se obtiene la figura 10. Se observa que se emplea un tiempo de ejecución muy elevado, incluso para sistemas pequeños, y que el tiempo de ejecución aumenta de manera significativa con el tamaño del sistema.

En el caso de Joel, no ha sido posible completar la simulación para $N = 25$, ya que el tiempo de ejecución es muy elevado, y se ha interrumpido la simulación.

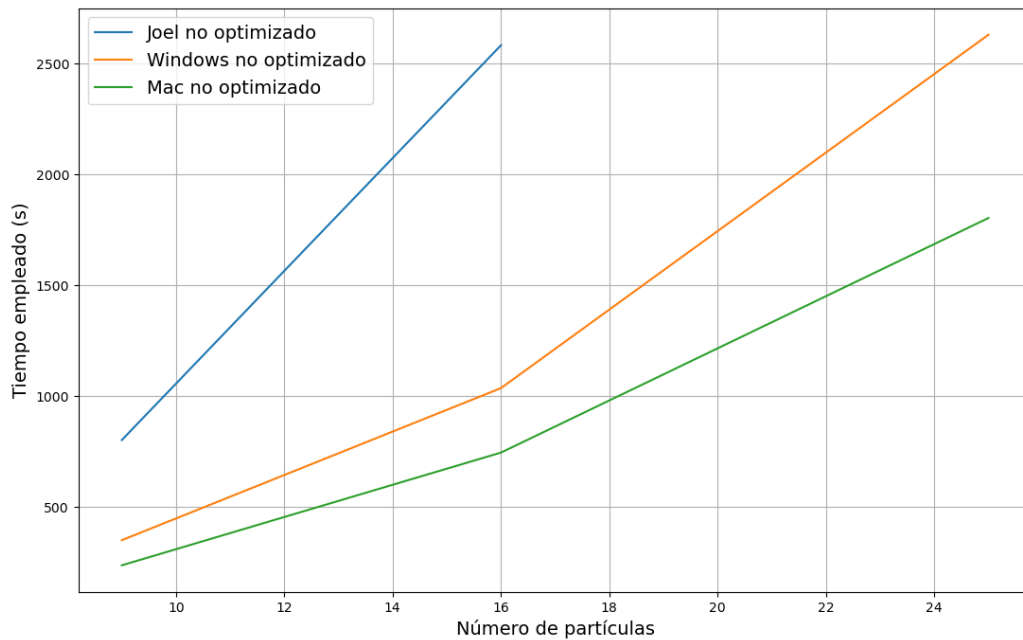


Figura 10: Representación del tiempo de ejecución en función del tamaño del sistema, para distintos ordenadores, sin optimizar.

Si se optimizan algunas funciones con `@jit(nopython=True)`, se obtiene la figura 11. Se observa que el tiempo de ejecución disminuye de manera significativa, pero sigue siendo elevado. Además se observa que la relación del tiempo de ejecución entre máquinas se mantiene.

Optimizando todas las funciones con `@jit(nopython=True)`, se obtiene la figura 12. Se observa que el tiempo de ejecución disminuye de manera significativa y disminuye la diferencia entre los distintos ordenadores. Es en esta gráfica donde se observa que el tiempo de ejecución parece aumentar de manera cuadrática con el tamaño del sistema.

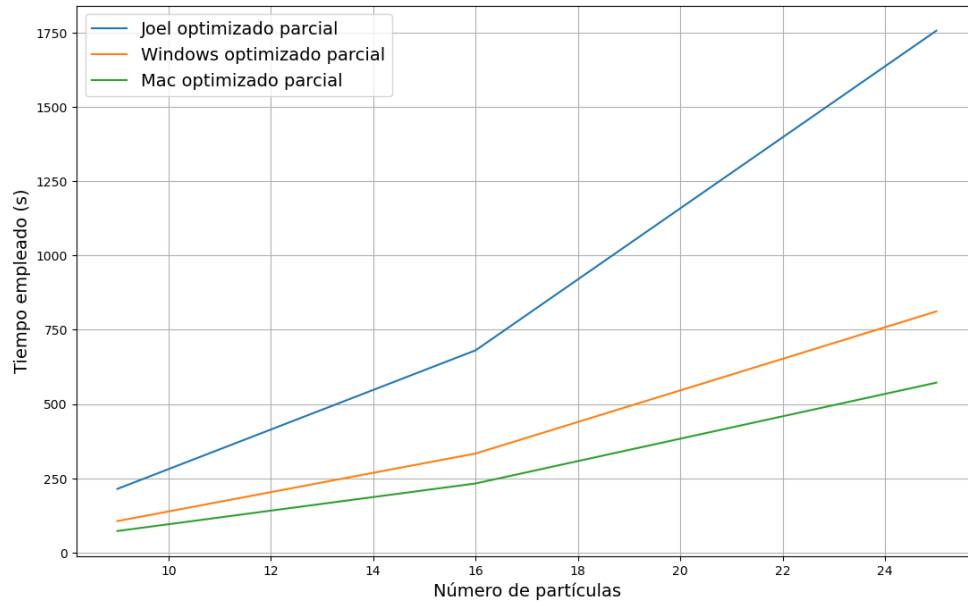


Figura 11: Representación del tiempo de ejecución en función del tamaño del sistema, para distintos ordenadores, optimizando algunas funciones con `@jit(nopython=True)`.

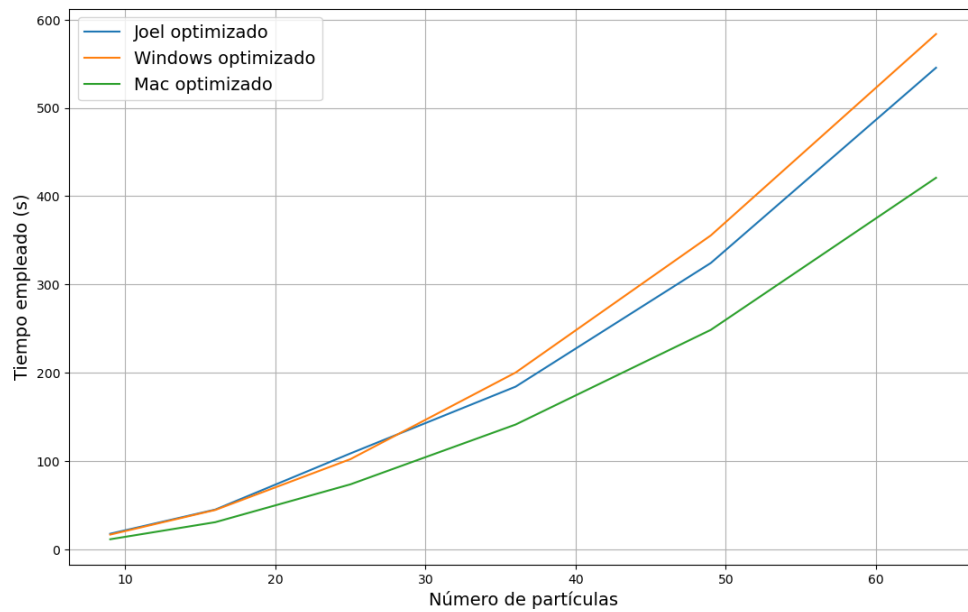


Figura 12: Representación del tiempo de ejecución en función del tamaño del sistema, para distintos ordenadores, optimizando todas las funciones con `@jit(nopython=True)`.

Por último, si se paralelizan las funciones posibles con `@jit(nopython=True, parallel=True)`, se obtiene los resultados recogidos en la table 1.

Tabla 1: Tiempo de ejecución en segundos para distintos ordenadores, paralelizado con distintos hilos

Número de hilos	Mac	windows	Joel
2	856.526	n/a	n/a
8	828.001	2084.694	n/a

Para la simulación con paralelización, se aprecia mucho peor resultado en todos los ordenadores, independientemente del número de núcleos empleados, incluso cuando se compara con el caso sin optimizar. Puede haber varios motivos para este resultado, el más obvio de estos sería el sobrecalentamiento de ambos portátiles, realentizando el proceso y provocando que no se pueda solo se hagan los cálculos para $N = 9$, y para el caso de Joel, no se ha podido completar los cálculos en un tiempo razonable. Es debido a esto que se cree que el sobrecalentamiento no puede ser la única causa, además, independientemente del número de núcleos empleados, el tiempo de ejecución es muy elevado, y similares entre ellos para el caso del Mac.

Esto puede indicar que la paralelización no es adecuada para este tipo de simulaciones, esto puede ser debido a que no existe una gran cantidad de cálculos que se puedan paralelizar, y el tiempo de comunicación entre los distintos núcleos o el tiempo empleado en la paralelización es mayor que el tiempo que se ahorra en los cálculos.

4. Conclusiones

En este informe se ha estudiado el comportamiento de un sistema de partículas que interactúan mediante un potencial de Lennard-Jones. Se ha estudiado la distribución de velocidades de las partículas, la ecuación de estado y la transición de fase, observando que la simulación realizada se ajusta a lo esperado.

La parte más interesante de este informe ha sido la optimización del código, donde se ha observado que la paralelización no es adecuada para este tipo de simulaciones, y que la optimización de todas las funciones con `@jit(nopython=True)` es la mejor opción para reducir el tiempo de ejecución.

A. Tabla de valores

Los valores obtenidos para las distintas simulaciones realizadas se encuentran en el repositorio, en diferentes carpetas indicando el apartado al que pertenecen, y en caso de ser importante, la máquina en la que se ha realizado la simulación.