

# Simulación con dinámica molecular de un gas con un potencial de Lennard-Jones

Pablo Fuentes Chemes

30 de Junio de 2023

## Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>2</b>
1.1. Algoritmo de Verlet . . . . .	2
1.2. Potencial de Lennard-Jones . . . . .	2
<b>2. Resultados y discusión</b>	<b>3</b>
2.1. Simulación del gas . . . . .	3
2.1.1. Conservación de la energía . . . . .	4
2.1.2. Distribución de las velocidades . . . . .	5
2.1.3. Ecuación de estado . . . . .	7
2.2. Transición de fase sólido-líquido . . . . .	8
2.2.1. Estado sólido . . . . .	8
2.2.2. Temperatura crítica . . . . .	10
2.2.3. Función correlación de pares . . . . .	12
<b>3. Conclusiones</b>	<b>14</b>

# 1. Introducción

En esta práctica se ha usado el algoritmo de Verlet para simular y estudiar las propiedades de un gas en dos dimensiones con un potencial de Lennard-Jones

## 1.1. Algoritmo de Verlet

Este se basa en el desarrollo de Taylor de la posición y la velocidad de la partícula:

Inicialmente nosotros tenemos la posición inicial,  $r_0$ , velocidad inicial,  $v_0$ , y podemos calcular la aceleración inicial mediante el potencial, sacando de este la fuerza y usando la segunda ley de Newton de la forma  $\sum F = F_{Lennard-Jones} = -\frac{\partial V_{L-J}}{\partial r} = ma$ , aunque en el siguiente apartado entraremos en la forma de esta fuerza y del potencial en sí.

Teniendo esto podemos hacer un desarrollo en serie de Taylor de la posición y la velocidad de la forma:

$$r(t+h) = r(t) + hv(t) + \frac{h^2}{2}a(t) + \mathcal{O}(h^3),$$

$$v(t+h) = v(t) + ha(t) + \frac{h^2}{2}\frac{da(t)}{dt} + \mathcal{O}(h^3),$$

y donde  $\frac{da(t)}{dt} = \frac{a(t+h)-a(t)}{h} + \mathcal{O}(h)$  y  $h$  es nuestro paso.

Como último mencionar que la  $a(t+h)$  se calcula de la misma manera que  $a_0$  pero con las nuevas posiciones calculadas.

## 1.2. Potencial de Lennard-Jones

Este potencial es el potencial de interacción entre algunas partículas como el argón y tiene la forma:

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

donde  $\epsilon$  y  $\sigma$  son constantes que fijan la escala de distancia y energía asociada a la interacción, en el caso del argón  $\sigma = 0,34 \text{ nm}$  y  $\epsilon = 0,0104 \text{ eV}$ .

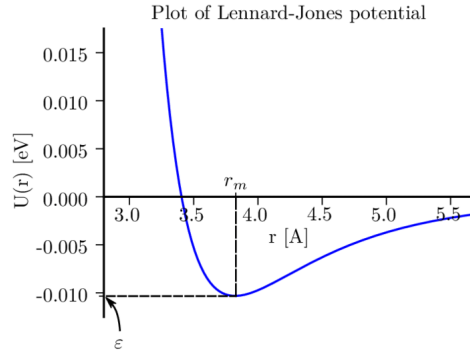


Figura 1: Potencial de Lennard-Jones para el argón

En nuestro caso, por conveniencia trabajaremos en unidades para las que  $\epsilon = 1$ . De esta forma, mediremos todas las energías en términos de  $\epsilon$ , que, para el argón toma el valor de  $\epsilon/k_B = 120K$ . A su vez, tomaremos  $k_B = 1$  y fijaremos la escala de distancia a  $\sigma = 1$ , por lo que todas las distancias vendrán dadas en términos de  $\sigma$ . Por último hemos fijado las masas de los átomos de argón a la unidad, de manera que todas las masas se medirán en términos de la masa de un átomo de argón. Teniendo en cuenta esto y observando la figura, se puede observar que dos átomos experimentan una fuerza atractiva significativa cuando la separación entre ellos está en el rango  $\sim (1, 1 - 2, 0)\sigma$ . Cuando la separación es mayor que  $\sim 3\sigma$  la fuerza es esencialmente cero, mientras que para  $r \leq 1, 1\sigma$  la fuerza es altamente repulsiva. Esta fuerza vendrá dada por:

$$\vec{F}_{L-J} = -\frac{\partial V_{L-J}}{\partial r} \hat{r} = 24 \left( \frac{2}{r^{13}} - \frac{1}{r^7} \right) \hat{r}$$

Otra cosa importante a tener en cuenta es que nuestro sistema bidimensional tendrá condiciones de contorno periódicas, es decir que si una partícula se encuentra en  $x_1 = \frac{L}{8}$   $y_1 = 0$  y otra partícula en  $x_2 = \frac{7L}{8}$   $y_2 = 0$  estas partículas estarán separadas  $\frac{L}{4}$  y no  $\frac{3L}{4}$ , ya que lo que sale por  $x+ = L$  pasa a  $x+ = 0$ , esto será crucial a la hora de calcular distancias ya que el potencial depende exclusivamente de la distancia mínima entre partículas.

## 2. Resultados y discusión

### 2.1. Simulación del gas

En esta parte hemos simulado un gas con 20 átomos de argón en una caja de cuadrada de lado 10 x 10 empezando con posiciones iniciales aleatorias distribuidas uniformemente dentro de la caja y velocidades iniciales de módulo = 1, 2, 3 y 4 y con ángulo aleatorio. Todas las evoluciones de las posiciones se puede ver en [1] donde hemos tomado un paso  $\Delta t = 0,002$  en todos los casos.

### 2.1.1. Conservación de la energía

A continuación se muestran las energías cinética, potencial y total del sistema para los diferentes módulos de las velocidades:

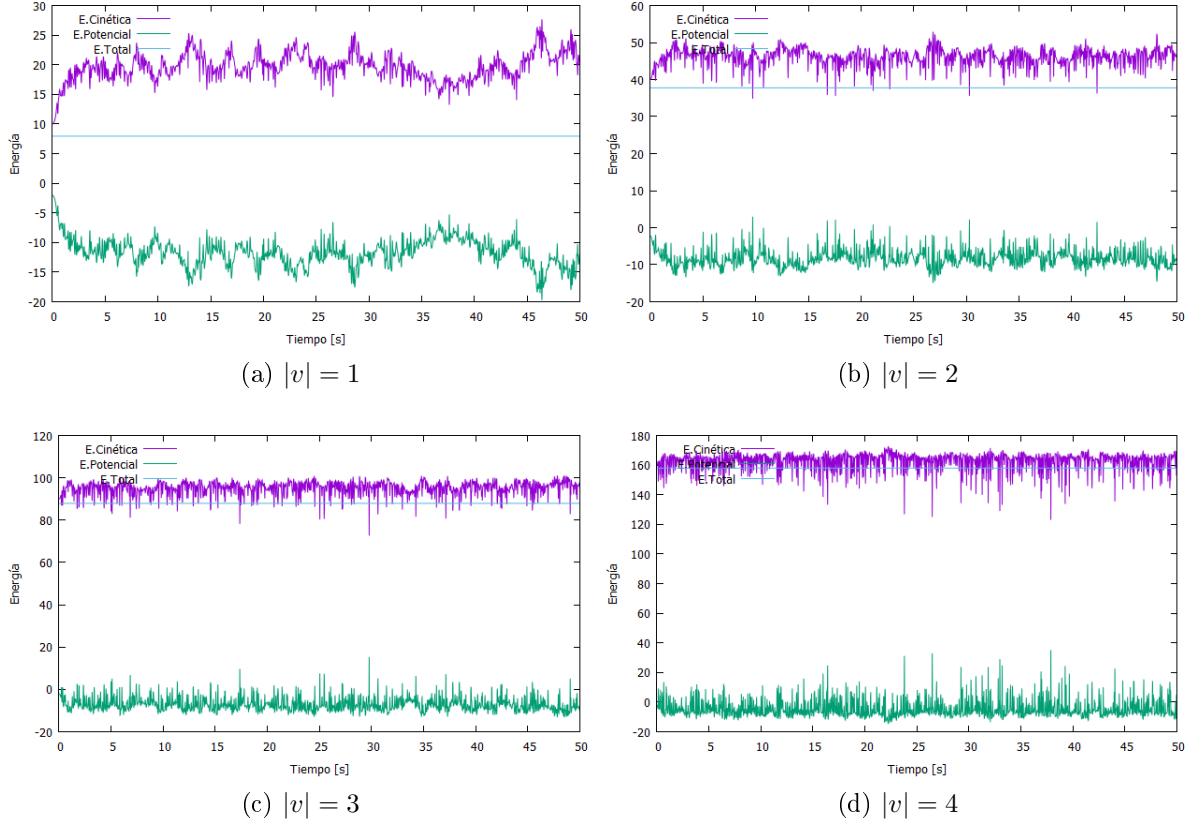


Figura 2: Energía cinética (morado), potencial (verde) y total (azul) para diferentes módulos de velocidades

donde se ha podido comprobar que la energía total se mantiene constante a lo largo del sistema y que esta aumenta, lógicamente, al aumentar el módulo de la velocidad, ya que eso nos proporciona una mayor energía cinética.

También se puede apreciar cómo a medida que la velocidad en módulo es mayor, tanto la cinética como la potencial tienen unos picos más pronunciados, esto tiene sentido ya que al tener más velocidad las partículas se acercarán más entre sí hasta repelerse, aumentando así mucho la energía potencial momentáneamente y compensando así los picos en la energía cinética producidos por el frenado de estas partículas de manera más abrupta.

El algoritmo de Verlet ha funcionado muy bien ya que con un paso temporal  $\Delta t = 0,002$  ha conseguido representar la energía total del sistema de manera constante incluso a velocidades significativamente más altas que la simulación inicial. Si

siguiésemos subiendo la velocidad se esperaría que la energía total del sistema empezase a aumentar debido a que la partícula entraría en una zona muy repulsiva entre un paso y otro, que se traduciría en una aceleración –y por tanto una velocidad– demasiado altas por lo que el algoritmo no podría recoger con precisión las siguientes posiciones. Este problema se solventaría reduciendo el paso, por suerte no ha sido necesario.

Por último se ha calculado la temperatura a partir del teorema de equipartición:

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

con  $k_B = m = 1$  y donde el promedio se ha hecho sobre todas las partículas y para un determinado intervalo de tiempo  $t \in [20, 50]$ .

Los resultados obtenidos fueron:

$ v $	Temperatura $T$
1	0,93
2	2,33
3	4,72
4	8,06

Cuadro 1: Temperatura obtenida a partir del teorema de equipartición 1

### 2.1.2. Distribución de las velocidades

Se ha estudiado la distribución del módulo de las velocidades entre los tiempos  $t \in [20, 50]$  para ver si el histograma, una vez en equilibrio, se ajustaba a una distribución de Maxwell con la temperatura calculada a partir del teorema de equipartición:

$$P(v) = \left( \frac{m}{k_B T} \right) v e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (2)$$

donde  $k_B = m = 1$  y después hemos hecho lo mismo para las componentes  $v_x$  y  $v_y$ , comprobando que se ajustan a la Gaussiana:

$$P(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} \quad (3)$$

donde los resultados han sido:

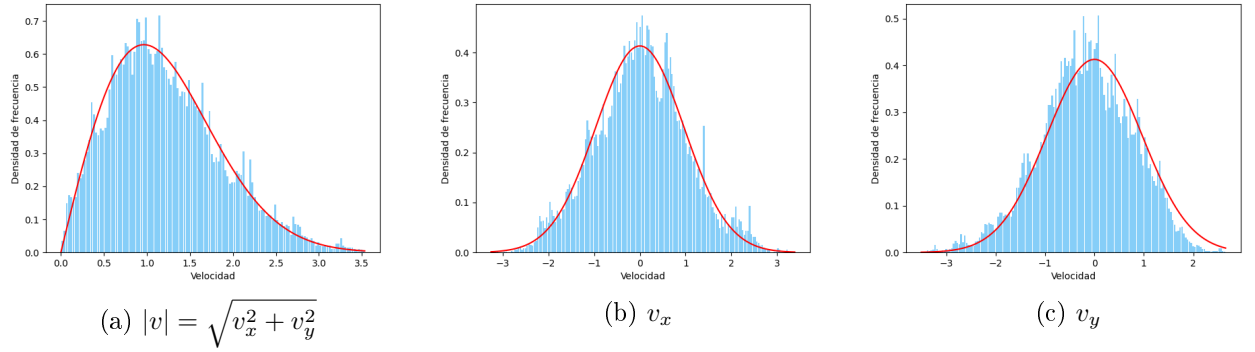


Figura 3: Histogramas obtenidos cuando  $|v| = 1$  para las velocidades en los ejes  $v_x$  y  $v_y$  y para el módulo de  $v$ . Sobre ellos, las ecuaciones teóricas correspondientes 2 y 3, tomando  $T$  como la calculada en el cuadro 1

En todos los histogramas se puede observar cómo la distribución de velocidades obedecen las ecuaciones teóricas correspondientes. Todos los histogramas restantes las obedecen de la misma manera y se pueden encontrar en [1],

También se ha observado que, si inicialmente los átomos tienen una  $v_x$  positiva ( $0 < v_x < 1$  y  $v_y = 0$ ) el sistema pasado unos instantes se desplaza de manera conjunta hacia  $x+$ . Esto se ve representado en el histograma de la forma

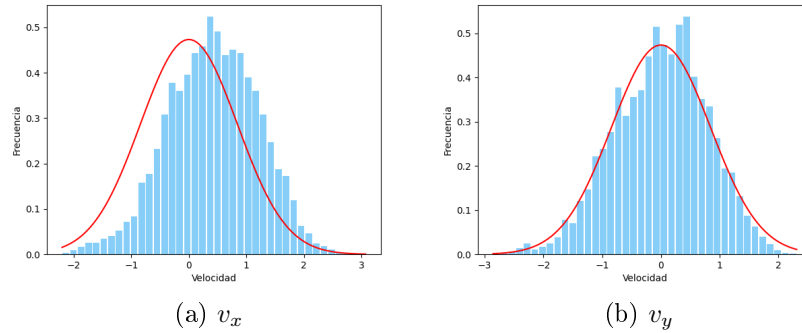


Figura 4: Histogramas obtenidos cuando las velocidades iniciales  $0 < v_x < 1$  y  $v_y = 0$ . Sobre ellos, las ecuaciones teóricas correspondientes 2 y 3, tomando  $T = 0,71$  calculada mediante el teorema de equipartición 1.

este comportamiento tiene sentido ya que sigue siendo una gaussiana pero desplazada hacia la derecha, esto se puede explicar teniendo en cuenta que el momento lineal del sistema se conserva, y las velocidades no han sido introducidas de manera aleatoria si no que se han forzado a ser positivas, por lo que la distribución para  $v_x$  será idéntica, pero forzosamente desplazada hacia  $x+$ .

En el video correspondiente [1] se puede observar perfectamente como el sistema se mueve como un todo hacia la derecha, por lo que tanto el histograma como la explicación del momento se ven reforzadas por este hecho.

Con respecto a la energía del sistema, no se han observados cambios significativos como cabría esperar, se encuentra en [1] por si se quiere consultar.

### 2.1.3. Ecuación de estado

En este caso  $L = 10$  y  $\Delta t = 0,002$  como anteriormente, pero esta vez el número de átomos en la caja ha sido  $N = 16$ . Hemos caracterizado el sistema estudiando su ecuación de estado. Para ello medimos la presión,  $P$ , en función de la temperatura.

La presión es la fuerza por unidad de área ejercida por las partículas. Dicha fuerza la hemos calculado a partir del cambio de momento que las paredes de la caja ejercen sobre las partículas que rebotan al chocar con ellas. Como en nuestro caso tenemos condiciones periódicas en lugar de paredes, la presión se puede calcular cuando las partículas 'atraviesan' las fronteras del sistema, es decir, cada vez que una partícula atraviesa la superficie en  $x = +L$ , pasa a entrar en el sistema en  $x = 0$  debido a las condiciones de contorno periódicas.

Esta partícula lleva un momento igual a  $mv_x$  en la dirección  $x$ . Si hubiese sido una pared rígida la partícula habría sido reflejada ( $v_x \rightarrow -v_x$ ), por lo que el momento transferido a la pared habría sido igual a  $2mv_x$  por la conservación del momento. La fuerza en la pared es igual al momento por unidad de tiempo transferido por todas las partículas, y la presión es la fuerza por unidad de área, en nuestro caso ese 'área' será  $4L$  ya que hemos simulado un gas bidimensional y cada pared tiene una longitud  $L$ .

Al realizar el ajuste para comprobar si la presión variaba linealmente con la temperatura de la forma  $P = aT + b$  se ha obtenido:

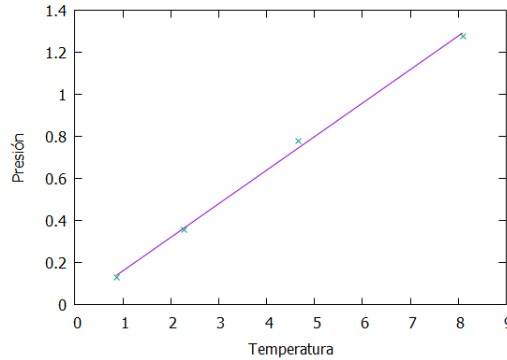


Figura 5: Presión,  $P$ , en función de la temperatura,  $T$ .

Con  $a = 0,159 \pm 0,004$  y  $b = 0,002 \pm 0,018$ . Pese a ser pocos datos para realizar el ajuste estos tienen una correlación bastante alta como se podía esperar, ya que al aumentar  $T$  los átomos van a ganar energía cinética y se van a mover más rápido, esto provocará un mayor número de choques contra la pared en un menor tiempo y con una

mayor velocidad. Esto se puede ver, por ejemplo, en el caso de los gases ideales  $P = \frac{nRT}{V}$  donde se puede observar que a  $V$  y  $n$  constantes, que en nuestro caso lo son, la presión es función exclusiva de la temperatura y crece linealmente con esta.

## 2.2. Transición de fase sólido-líquido

Estudiamos la transición de fase de sólido a líquido en nuestro sistema de átomos de argón. Para ello hemos realizado una simulación de 16 partículas en una caja 4 x 4 comenzando con las partículas dispuestas en una red cuadrada y en reposo. Hemos estudiado la temperatura del sistema y la distribución de las velocidades nuevamente. También se ha observado cómo varía la estructura del sistema al aumentar la temperatura, encontrando así la transición de fase sólido-líquido.

### 2.2.1. Estado sólido

Con  $|v| = 0$  y la disposición inicial cuadrada, el sistema tiene un punto de equilibrio inestable y tarda unos 4 s en colapsar, en cuanto este colapsa se puede apreciar como todas las partículas se disponen en una estructura triangular, dado que esta es la más estable.

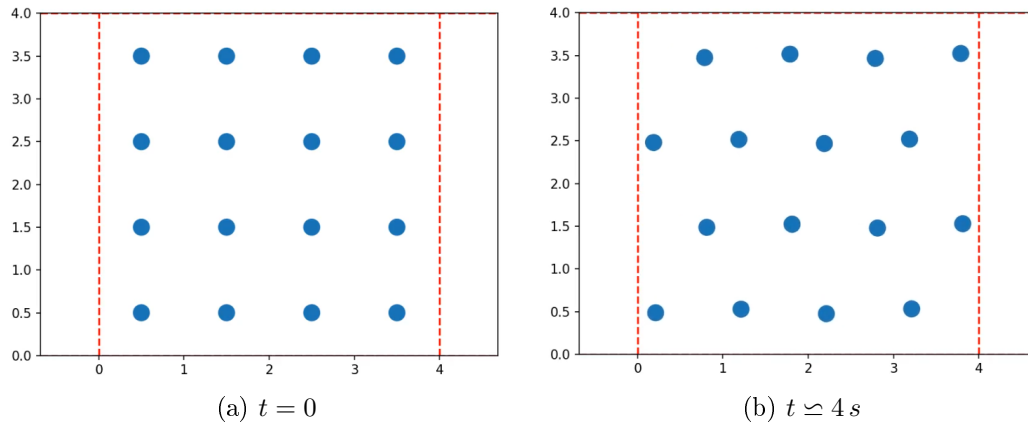


Figura 6: Representación del sistema en el instante inicial y cuando se alcanza el equilibrio

Esto corresponde con el estado sólido del sistema.

También se comprobó cómo pasado el tiempo suficiente, el sistema alcanzará la disposición triangular independientemente de la disposición inicial de las partículas



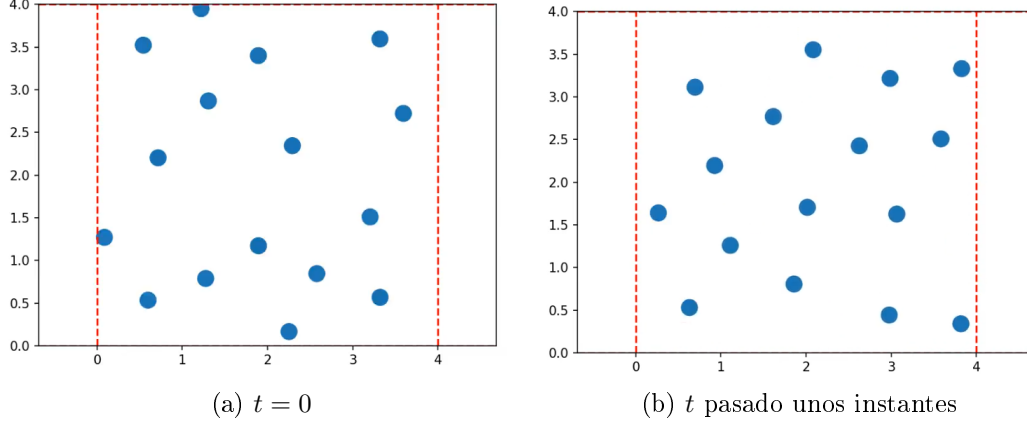


Figura 7: Representación del sistema en el instante inicial y cuando se alcanza el equilibrio

En el caso de las partículas distribuidas de manera ordenada inicialmente se estudiaron los mismos puntos que en el primer apartado, la temperatura mediante 1 obtenida ha sido  $T = 0,71$ .

La energía correspondiente ha resultado:

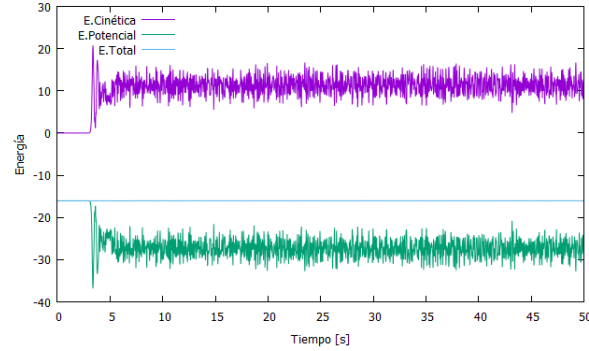


Figura 8: Energía cinética (morado), potencial (verde) y total (azul)

donde se puede ver el estado de equilibrio inestable debido a la posición inicial de las partículas durante los 4 primeros segundos, donde ni la energía cinética ni potencial fluctúan, pasado este tiempo el comportamiento es parecido a los anteriormente comentados.

Los histogramas correspondiente a la distribución de velocidades han sido:

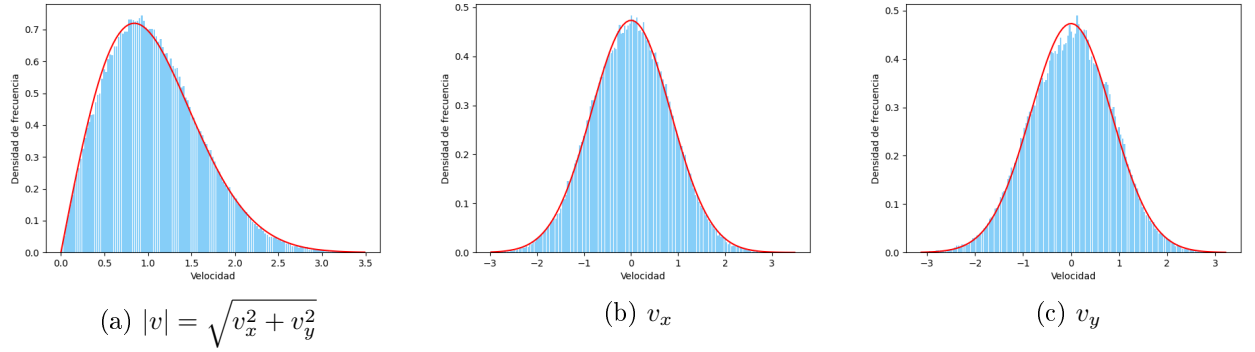


Figura 9: Histogramas obtenidos cuando  $|v| = 0$  para las velocidades en los ejes  $v_x$  y  $v_y$  para el módulo de  $v$ . Sobre ellos, las ecuaciones teóricas correspondientes 2 y 3, tomando  $T = 0,71$

### 2.2.2. Temperatura crítica

A continuación hemos vuelto a hacer lo mismo pero variando  $T$ , y para un tiempo total de 60 s ya que permite visualizar mejor el último tramo de la variación de la  $T$ . Para hacerla variable hemos rescalado las velocidades por un factor 1,5 en los tiempos  $t = 20$ ,  $t = 30$ ,  $t = 35$ ,  $t = 45$  y se ha observado en el video que se encuentra en [1] cómo se pierde la estructura sólida pasando a tener un estado líquido, representado por una fuerte fluctuación de las partículas dentro de la red triangular, por ello hemos representado las fluctuaciones de la posición para una partícula cualquiera, es decir, el cuadrado del desplazamiento respecto a su posición inicial,  $\langle (r(t) - r(t=0))^2 \rangle$

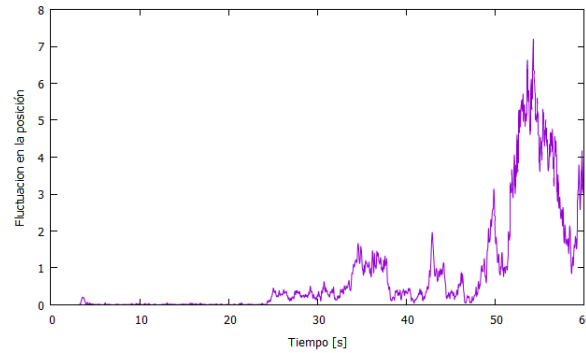


Figura 10: Fluctuación de una partícula respecto a su posición inicial

donde se puede observar que alrededor de 25 s se experimenta un aumento de la fluctuación, dejándonos entrever en qué rango de temperatura el sólido empieza a comportarse como líquido, es decir, la temperatura crítica  $T_c$ .

Las temperaturas obtenidas en estos tramos ha sido:

Tiempo $t$	Temperatura $T$
$0 < t < 20$	0,66
$20 < t < 30$	1,02
$30 < t < 35$	1,90
$35 < t < 45$	3,12
$45 < t < 60$	5,39

Cuadro 2:  $T$  correspondiente a los tiempos comprendidos entre una rescalada de  $v$  y otra

que, con lo mencionado anteriormente y viendo la gráfica anterior, la temperatura crítica se debe encontrar entre  $0,66 < T_c < 1,02$  porque en cuanto se rescala la velocidad por primera vez es cuando empieza la fluctuación respecto a su posición de equilibrio, por tanto deberá encontrarse entre la anterior temperatura y esta.

Las energías obtenidas han sido

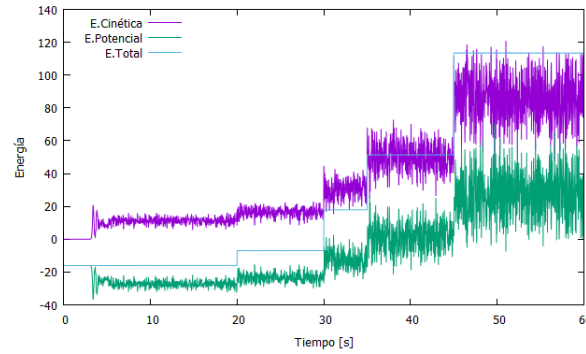


Figura 11: Energía cinética (morado), potencial (verde) y total (azul)

donde se puede observar que la energía total aumenta en los momentos en los que la velocidad se rescala en un factor 1,5 y que esta, dentro de cada uno de los tramos, se sigue manteniendo constante.

Para determinar la temperatura crítica de la transición de fase de manera más precisa hemos estudiado la separación cuadrática media de un par de átomos,  $\langle (r_i(t) - r_j(t))^2 \rangle$  como función de la temperatura. Para ello se ha calentado el sistema lentamente, es decir, se rescalaron las velocidades de las partículas por un factor de 1.1 en los tiempos  $t = 60, 120, 180 \dots$  hasta  $t = 300$ , el video se encuentra en [1] y se obtuvo la siguiente separación cuadrática:

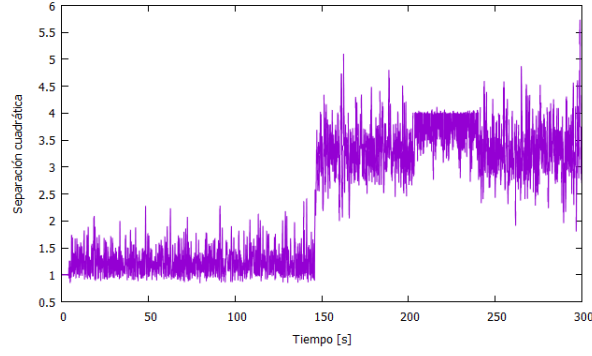


Figura 12: separación cuadrática entre dos partículas

se puede observar que la  $T_c$  estará alrededor de los 150s, cabe destacar que es que desde los 200 s hasta los 250 s se observa un comportamiento un poco anómalo en la gráfica anterior, esto es debido a las condiciones de contorno periódicas que se han tenido en cuenta a la hora de calcular la separación cuadrática, sabiendo que dos partículas no podían estar más alejadas que  $L/2$  ya que entonces estaría más cerca por el otro lado, en ese tramo la partícula están lo más alejadas posibles todo el rato, sin embargo sí se pueden observar en otras frajas picos que superan  $(L/2)^2$  y esto es porque el programa sí puede detectar que lo sobrepase en un pico o en una fluctuación pero no todo el rato. Respecto a la temperatura obtenida en los diferentes tramos se ha obtenido:

Tiempo $t$	Temperatura $T$
$0 < t < 60$	0,67
$60 < t < 120$	0,77
$120 < t < 180$	0,83
$180 < t < 240$	0,94
$240 < t < 300$	1,05

Cuadro 3:  $T$  obtenida en los diferentes tramos con velocidades rescaladas

Por tanto, según esto, la  $T_c \simeq 0,83$ , que tiene sentido ya que en el caso anterior esperabamos que la temperatura crítica se encontrase entre  $0,66 < T_c < 1,02$

### 2.2.3. Función correlación de pares

A continuación estudiamos la función correlación de pares, que no es más que la densidad de partículas como función de la distancia,  $r$ , medida desde una partícula de referencia. La simulacion será igual que la anterior pero con la diferencia de que disminuimos el paso a  $\Delta t = 0,001$ , tomaremos una partícula como origen y  $r$  como la distancia medida desde dicha partícula. Dividimos el eje  $r$  en 40 bins para distancias entre 1 y 3 y cada 10 pasos temporales registraremos el número de partículas en cada bin. Los histogramas resultantes son los siguientes:

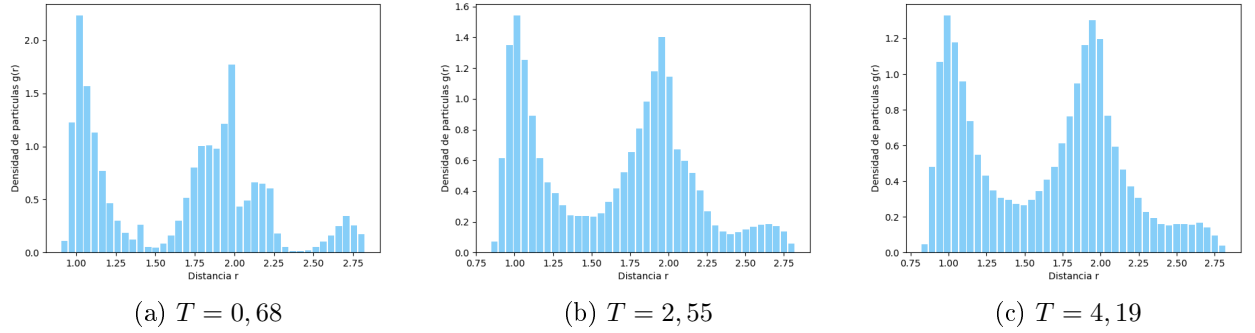


Figura 13: Histogramas obtenidos para un sólido y dos líquidos respectivamente. Se ha calculado  $T$  conforme a 1

Este comportamiento tiene sentido ya que a medida que la  $T$  aumenta hemos visto anteriormente que la distancia entre partículas fluctúa más, porque a mayor temperatura mayor velocidad y por tanto la vibración dentro de la red triangular es cada vez más inestable, esto hace que a la hora de representar las posiciones con respecto a una, las partículas dejen de encontrarse casi siempre a 1 o 2 unidades de distancia, que sería correspondiente a la distancia atribuida a una distribución triangular periódica en una celda de  $4 \times 4$ , empezando a encontrarse más habitualmente en distancias intermedias como 1,25 o 1,5.

Para el caso del gas se ha considerado  $10 \times 10$  y 16 átomos con  $|v| = 4$  pero con dirección y distribución aleatoria, en este caso el paso sí se ha mantenido en  $\Delta t = 0,001$  y se ha observado lo siguiente:

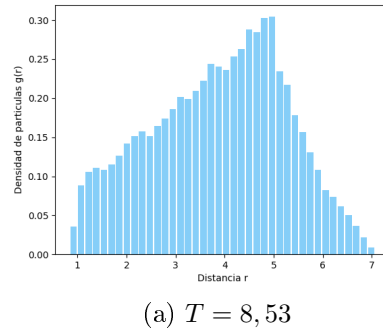


Figura 14: Histogramas obtenidos para un gas cuando  $|v| = 4$ . Se ha calculado  $T$  conforme a 1

la explicación a esta distribución se puede atribuir a que las partículas interactúan atrayéndose o repeliéndose dependiendo de su distancia. A medida que aumentas la distancia entre dos partículas, la fuerza de atracción disminuye y la fuerza de repulsión se vuelve dominante.

Esto hace que la función de correlación sea creciente hasta alcanzar una distancia máxima ( $L/2$ ), donde se encuentra el punto medio de la caja.

Después de  $L/2$ , la función de correlación comienza a decrecer porque hay menos partículas disponibles a distancias mayores para interactuar. Las partículas están más dispersas en esa región, lo que reduce la probabilidad de encontrar correlaciones significativas.

### 3. Conclusiones

El algoritmo de Verlet ha resultado funcionar de manera muy satisfactoria para estudiar y simular las propiedades de un gas de argón, comprobando así que la energía se conserva con este método y que la distribución de las velocidades se corresponden con las calculadas teóricamente.

En cuanto a la transición de fase creemos que con todas las propiedades estudiadas: de manera abrupta rescalando las velocidades por 1,5; o de manera más precisa para tiempos largos y rescalando por 1,1; mediante la separación entre partículas o el desplazamiento de la posición de equilibrio, junto con los videos de las simulaciones acordes y viendo cómo se altera la energía total del sistema, que la práctica es muy ilustrativa y contiene un alto nivel de aprendizaje sobre el comportamiento de la estructura atómica en estos casos.

Por último mencionar que todos los resultados obtenidos se han correspondido con los teóricos o los que se esperaban por las condiciones físicas.

Teniendo en cuenta que en ningún momento el algoritmo ha sido costoso a nivel computacional para las interacciones dadas, pensé que una reducción del paso de un orden  $\Delta t = 0,0002$  podría ofrecer resultados muy precisos para condiciones complejas e imprecisas como por ejemplo cuando hay 16 partículas en una celda  $4 \times 4$  con velocidades en módulo superiores a las expuestas en esta práctica, quizá incluso se podría llegar a comprobar la transición de sólido-líquido-gas, aunque sea por un instante, ya que las partículas al romper el enlace de la estructura triangular saldrían disparadas. Podría quedar como un añadido muy interesante a esta práctica, por lo que se propone para prácticas futuras.

### Referencias

- [1] Mi GitHub
- [2] Guía informe
- [3] Datos del argón y gráfica
- [4] Sobre la presión que ejercen las partículas debido al momento