



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFacultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

# Física Computacional: Laboratorio 5

## Dinámica Molecular

Briozzo Gaston

Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación -  
Universidad Nacional de Córdoba

18 de Junio de 2021

### Resumen

El objetivo de este trabajo es el estudio de la Dinámica Molecular en sistemas con potenciales de Lennard-Jones y condiciones periódicas de contorno en los ensambles microcanónico y canónico. Para esto, se prepararon sistemas de partículas distribuidas inicialmente según una red cúbica centrada en las caras (FCC), que se evolucionaron mediante el método Velocity-Verlet. Los sistemas fueron sometidos a baños térmicos mediante diferentes métodos para que alcanzasen el equilibrio termodinámico. Durante la termalización, y después de esta, se estudió el comportamiento de diversas variables de estado del sistema. Se estimó además el rango de validez de los métodos empleados, estudiando la dependencia de las desviaciones estándar con los parámetros de los sistemas. También se comparó el tiempo computacional requerido al emplear el método linked-list para sistemas de distintos tamaños.

## 1. Introducción

La Dinámica Molecular es una técnica numérica que permite simular la dinámica de un sistema de partículas, normalmente átomos o moléculas, dando una buena descripción de su evolución y su estado espacial, cosa que no se logra con el método de Monte Carlo, y permitiéndonos explorar la relación entre estructura, movimien-

to y función. Generalmente, estos sistemas están conformados por un gran número de partículas de uno o mas tipos, que interactúan entre sí mediante potenciales. Las ecuaciones de movimiento resultan abrumadoras para ser resueltas analíticamente, por lo que se recurre a métodos numéricos.

Sin embargo, debemos recordar que no estamos simulando el comportamiento real y exacto de un sistema molecular. Las



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 1.1 Potencial de Lennard-Jones

ecuaciones de movimiento se resuelven por métodos aproximados, generando errores numéricos acumulativos que deben ser correctamente minimizados al seleccionar los algoritmos apropiados, sin poder eliminados del todo. Por otro lado, las interacciones entre las partículas se modelan con campos de fuerzas aproximados, que puede o no ser adecuado dependiendo del problema que queremos resolver. De cualquier forma, la dinámica molecular nos permite explorar su comportamiento representativo en el espacio físico, dando para todo momento las posiciones  $\vec{x}^N$  y velocidades  $\vec{v}^N$  de las partículas que conforman el sistema.

En ensamble mas sencillo donde se puede implementar la dinámica molecular es el microcanónico ( $NVE$ ), donde el sistema permanece aislado, su volumen no se altera ( $V$ ) y no intercambia masa ( $N$ ) ni energía ( $E$ ) con el entorno. Este es el ensamble mas fácil de describir por formulación matemática, sin embargo, no es sencillo lograrlo experimentalmente.

Otro ensamble, con una formulación un tanto mas complicada, pero mas accesible experimentalmente, es el ensamble canónico ( $NVT$ ), donde el volumen no se altera ( $V$ ) y no se intercambia masa ( $N$ ), mientras que a temperatura ( $T$ ) se mantiene alrededor de la media deseada. Debemos aclarar que la temperatura instantánea del sistema no es constante, sólo su promedio. En estos ensambles es común el uso de baños térmicos, que alteran la energía  $E$  de los mismos.

En ambos ensambles, para cada una de las  $N$  partículas, con coordenadas  $\vec{x}$  y velocidades  $\vec{v}$ , resulta el siguiente par de ecuaciones diferenciales de primer orden:

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt}, \vec{v} = \frac{d\vec{x}}{dt} \quad (1)$$

La fuerza  $\vec{F}(\vec{x}^N)$  se obtiene a partir de la energía potencial  $U(\vec{x}^N)$ , que depende de las posiciones y distancias relativas entre las partículas, de la siguiente manera

$$\vec{F}(\vec{x}) = -\nabla U(\vec{x}) \quad (2)$$

Estas fuerzas pueden ser atractivas o repulsivas, y se debean a los enlaces químicos, interacciones electrostáticas, fuerzas de van der Waals, u otros.

#### 1.1. Potencial de Lennard-Jones

Normalmente, los pares de partículas que interactúan entre si presentan comportamientos diferentes en los límites de una gran separación y de una pequeña separación, estando sujetos a dos fuerzas distintas, una fuerza atractiva que actúa a grandes distancias (fuerzas de dispersión) y una fuerza repulsiva que actúa a pequeñas distancias (el resultado de la sobreposición de los orbitales electrónicos, conocido como la repulsión de Pauli). El potencial de Lennard-Jones es un modelo matemático sencillo para representar este comportamiento, que se expresa como sigue, siendo  $r$  la distancia entre las dos partículas interactuantes:

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3)$$

Introducimos entonces la distancia característica del sistema  $\sigma$ , donde se anula el potencial entre pares, y la energía característica  $\epsilon$ , que emplearemos como unidad de medida.



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

## 1.2 Método Velocity-Verlet

De aquí, la fuerza entre pares  $\vec{F}$  resulta:

$$\vec{F}(\vec{r}) = 48\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 0,5 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \frac{\vec{r}}{r^2} \quad (4)$$

Trabajaremos en un sistema de  $d$  dimensiones, volumen  $V$  y densidad  $\rho$ , formado por un total de  $N$  partículas idénticas, de masa  $m$ . Las demás variables que intervienen en el sistema, temperatura  $T$ , energía cinética  $K$ , energía potencial  $U$  y presión  $P$  se expresan a continuación, siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann:

$$k_B T = \sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^N \frac{mv_{i,j}^2}{3(N-1)} \quad (5)$$

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2} \quad (6)$$

$$U = \sum_{j < i} u(r_{i,j}) \quad (7)$$

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{j < i} \vec{F}(\vec{r}_{i,j}) \cdot \vec{r}_{i,j} \right\rangle \quad (8)$$

Ya tenemos las ecuaciones de estado de nuestro sistema, pero para aplicar los métodos numéricos es necesario discretizarlo.

## 1.2. Método Velocity-Verlet

Al discretizar el tiempo en nuestra simulación, debemos tener cuidado de no romper la dinámica del sistema. Un buen criterio es tomar intervalos temporales  $dt$  tales que, al cabo de ellos, la distancia promedio recorrida por una partícula no sea mayor a una centésima parte de la distancia característica  $\sigma$ , es decir,  $dt \leq 0,01\sigma/v_{rms}$ , donde  $v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$  es la velocidad cuadrática media de las partículas. Al mismo tiempo,

$dt$  tampoco puede ser demasiado pequeño, puesto que eso incrementaría el costo computacional y el error de redondeo.

Una vez elegido juiciosamente nuestro  $dt$  y conociendo las posiciones y velocidades de cada partícula de nuestro sistema a un tiempo  $t$  dado, el algoritmo velocity-Verlet nos permite obtener las posiciones y velocidades en el instante  $t + dt$  de la siguiente manera:

$$\vec{x}_i(t + dt) = \vec{x}_i(t) + \vec{v}_i(t)dt + \frac{\vec{F}_i(t)}{2m}dt^2 \quad (9)$$

$$\vec{v}_i(t + dt) = \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{F}_i(t + dt) + \vec{F}_i(t)}{2m}dt \quad (10)$$

Estas ecuaciones son válidas para toda partícula del sistema, de modo que  $1 \leq i \leq N$ , siendo  $\vec{F}_i(t)$  la resultante de todas las fuerzas que actúan sobre la partícula  $i$  en el instante  $t$ . Aplicando este algoritmo de manera iterativa podemos describir la dinámica de nuestro sistema.

## 1.3. Adimensionalización

Una buena costumbre es adimensionalizar las ecuaciones con las que se trabaja, de modo que el resultado no dependa de los parámetros exactos de nuestro sistema, sino que resulte una solución genérica para cualquier problema del mismo tipo.

Por este motivo, introducimos las siguientes variables adimensionalizadas:

$$\begin{aligned} r^* &= \frac{r}{\sigma}, \quad t^* = \frac{t}{\sigma} \sqrt{\frac{\varepsilon}{m}}, \quad T^* = T \frac{k_B}{\varepsilon}, \\ U^* &= \frac{U}{\varepsilon}, \quad K^* = \frac{K}{\varepsilon}, \quad E^* = \frac{E}{\varepsilon}, \\ P^* &= P \frac{\sigma^3}{\varepsilon}, \quad F^* = F \frac{\sigma}{\varepsilon}. \end{aligned}$$

De ahora en adelante nos referiremos a estas nuevas variables adimensionalizadas.



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

## 2. Procedimiento Numérico

Los programas desarrollados para este trabajo se escribieron en Fortran 90 y se corrieron en un sistema operativo Linux, Ubuntu. Como graficador se usó Gnuplot.

### 2.1. Ensamble Microcanónico

Se escribió un programa de Dinámica Molecular para un sistema de partículas idénticas, interactuantes mediante el potencial de Lennard-Jones, en el ensamble microcanónico y con condiciones periódicas de contorno. Dicho sistema se conformó por  $N = 256$  partículas, con densidad  $\rho = 0,8$  y temperatura de referencia  $T = 1,1$ . Como condición inicial, se colocaron las partículas según una red FCC y se les dieron velocidades aleatorias, de modo que la temperatura cinética resultante coincidiese con la de referencia. Se tomó un paso temporal  $dt = 0,005$  y un radio de corte  $r_{cur} = 2,5$ . Para describir la dinámica del sistema se empleó el método velocity-Verlet.

Al mismo tiempo, se trabajó con un sistema idéntico al anterior, con la salvedad de elegir las velocidades iniciales de este según una distribución de Maxwell-Boltzmann, empleando para esto la subrutina 'gasdev'. Ambos sistemas se compararon buscando diferencias en los tiempos característicos de termalización o en los estados finales alcanzados.

#### 2.1.1. Termalización y corrida

Se corrió el programa durante 1000 pasos ( $t_{eq}$ ) correspondientes a la termalización, aplicando el termostato conocido co-

mo 'reescalo de velocidades' cada 50 pasos ( $t_{scal}$ ) para mantener la temperatura constante. En cada paso, se midieron los valores instantáneos de la temperatura  $T$ , las energías cinética  $E_{kin}$ , potencial  $E_{pot}$  y total  $E_{tot}$  y la presión  $P$  del sistema. Los siguientes 1000 pasos ( $t_{run}$ ) se corrieron sin aplicar el termostato, registrando también los valores instantáneos de  $T$ ,  $E_{kin}$ ,  $E_{pot}$ ,  $E_{tot}$  y  $P$ . Los resultados obtenidos se graficaron en función del tiempo.

#### 2.1.2. Valores medios y desviaciones estándar

A partir de los valores registrados durante los segundos 1000 pasos, correspondientes a  $t_{run}$ , se obtuvieron los valores medios ( $\langle A \rangle$ ) y las respectivas desviaciones estándar ( $\Delta A$ ) de  $T$ ,  $E_{kin}$ ,  $E_{pot}$ ,  $E_{tot}$  y  $P$ . Recordemos que si  $A$  es un observable del sistema, estos valores se obtienen de la siguiente manera:

$$\langle A \rangle = \sum_{t=1}^{t_{run}} A_i \quad (11)$$

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} \quad (12)$$

Los resultados obtenidos se compararon en sendas tablas.

#### 2.1.3. Histograma de velocidades

Luego de la termalización (primeros 1000 pasos), se emplearon los datos correspondientes a los siguientes 1000 pasos para obtener histogramas de las componentes de las velocidades en cada dirección, que fueron comparados con la distribución velocidades de Maxwell-Boltzmann, de la forma:



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

## 2.2 Rango de validez y tiempos de CPU

$$D_{MB}(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{v^2}{2\sigma^2}} \quad (13)$$

Para realizar los histogramas, se consideraron valores de  $v$  de entre  $-5$  y  $5$ , dividiendo el intervalo en 100 bins idénticos de ancho 0,1. Se obtuvieron, para cada histograma, un total de 256000 datos, correspondientes a las 256 partículas en cada uno de los 1000 pasos

### 2.1.4. 1000 simulaciones

Este procedimiento se repitió sobre un total de 1000 simulaciones independientes. Después de promediados, los resultados se procesaron y graficaron de igual forma que en los incisos anteriores.

## 2.2. Rango de validez y tiempos de CPU

Se estudiaron la dependencia de los errores y los tiempos de CPU requeridos de las siguientes formas:

### 2.2.1. $\Delta E_{tot}/\Delta E_{kin}$ Vs. $\Delta t$

Manteniendo los demás parámetros constantes, se barrieron los valores de  $dt$  entre  $10^{-4}$  y 0,1 según la siguiente expresión:

$$dt = 10^{-4} \cdot (10^{1/20})^i \quad (14)$$

Aquí, se tomaron todos los  $i$  enteros entre 0 y 60. Para cada valor de  $dt$ , se repitió el mismo procedimiento que en la subsección anterior, manteniendo constantes los tiempos físicos  $t_{eq} = 5,04$ ,  $t_{run} = 5,04$  y  $t_{scal} = 0,252$ . Luego de dejar termalizar el sistema durante el tiempo  $t_{run}$ , aplicando baños térmicos cada  $t_{scal}$ , se registraron los

valores instantáneos de las energías cinética y total durante el tiempo  $t_{run}$  siguiente. A partir de estos datos se graficó  $\Delta E_{tot}/\Delta E_{kin}$  en función de  $dt$ .

### 2.2.2. $\frac{\Delta E_{tot}}{\Delta E_{kin}}$ y $\frac{\Delta E_{tot}}{\Delta E_{pot}}$ Vs. $r_{cut}$

Manteniendo fijos los demás parámetros, y tomando  $dt = 0,002$ , se barrieron los valores de  $r_{cut}$  entre 0,5 y 6,5, según

$$r_{cut} = 0,5 + 0,1 \cdot i \quad (15)$$

Aquí, se tomaron todos los  $i$  enteros entre 0 y 60. Para cada dado valor de  $r_{cut}$  se repitió el mismo procedimiento que en la subsección anterior: se termalizó durante los primeros 2500 pasos, aplicando baños térmicos cada 125 pasos, y una vez alcanzado el equilibrio se registraron durante los siguientes 2500 pasos los valores instantáneos de las energías cinética, potencial y total. A partir de estos resultados, se graficó  $\Delta E_{tot}/\Delta E_{kin}$  y  $\Delta E_{tot}/\Delta E_{pot}$  en función de  $r_{cut}$ .

### 2.2.3. Tiempos de CPU

Tomando  $r_{cut} = 2,5$ ,  $dt = 0,005$ ,  $t_{eq} = 1000$  pasos,  $t_{run} = 1000$  pasos y  $t_{scal} = 1000$  pasos, se repitió el mismo procedimiento, (termalización con baño térmico y corrida), registrando ahora el tiempo computacional requerido en función del número de partículas  $N$ , el cual tomo valores según:

$$N = 4 \cdot i^3 \quad (16)$$

Se tomaron todos los valores enteros de  $i$  entre 1 y 20. Esto mismo se repitió implementando ahora el método linked-list. Los tiempos requeridos por cada método se graficaron en función de  $N$ .



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

## 2.3 Ensamble Canónico

### 2.3. Ensamble Canónico

Se escribió un programa de Dinámica Molecular para un sistema de partículas idénticas, interactuantes mediante el potencial de Lennard-Jones, en el ensamble canónico y con condiciones periódicas de contorno. Dicho sistema se conformó por  $N = 500$  partículas, a temperatura  $T = 1,0$ . Como condición inicial, se colocaron las partículas según una red FCC y se les dieron velocidades según una distribución de Maxwell-Boltzmann. Se tomó un paso temporal  $dt = 0,001$  y un radio de corte  $r_{cur} = 2,5$ . Para describir la dinámica del sistema se empleó el método velocity-Verlet y el termostato de Berendsen. Se trabajó en simultaneo con sistemas de densidades  $\rho = 0,8$  y  $\rho = 1,2$ , comparandolos.

#### 2.3.1. Función distribución radial

La función de distribución radial  $g(r)$  describe la variación de la densidad como función de la distancia medida desde una partícula de referencia, dando la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia  $r$ , relativa a la de un gas ideal. Para calcularla, suele hacerse un histograma de las distancias entre partículas como sigue:

$$g(r) = \frac{n_{his}(r)}{n_{id}(r)} \quad (17)$$

$$n_{id}(r) = \frac{4}{3}\pi\rho[(r + dr)^3 - r^3] \quad (18)$$

Aquí,  $n_{his}(r)$  es el número medio de partículas entre  $r$  y  $r + dr$  encontradas en el sistema y  $n_{id}(r)$  el número medio de partículas entre  $r$  y  $r + dr$  en un gas ideal.

Esta nos da una buena idea del ordenamiento de las partículas, permitiendo dis-

tinguir entre distintas fases.

Se dejó evolucionar al sistema un total de 1000 pasos hasta alcanzar el equilibrio térmico. Después, durante los siguientes  $10^5$  pasos, se midieron las distancias entre partículas, realizando un histograma de 500 bins equiespaciados entre  $r = 0$  y  $r = L/2$ . A partir de dicho histograma, se graficó la función distribución radial.

#### 2.3.2. Parámetro de orden cristalino

El parámetro de orden cristalino, para un dado vector de la red recíproca  $\vec{k}$  y a un dado instante  $t$  se calcula como:

$$S(\vec{k}, t) = \frac{1}{N^2} \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)} \quad (19)$$

Este da una buena idea sobre que tan acomodadas están las partículas del sistema.

Durante los 1000 pasos de termalización, partiendo de una red FCC, se calculó en cada instante el parámetro de orden cristalino para el vector  $\vec{k} = (2\pi/a)[-1, 1, -1]$ , con  $a = L/(N/4)^{1/3}$ . Este procedimiento se repitió sobre un total de 1000 simulaciones independientes. Los resultados fueron promediados para graficar el parámetro de orden cristalino en función del tiempo.

#### 2.3.3. Desplazamiento cuadrático medio

El desplazamiento cuadrático medio de una partícula inmersa en un medio dispersivo suele aumentar linealmente con el tiempo, en forma proporcional al coeficiente de difusión del medio, de la siguiente manera:

$$\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle \approx 6Dt \quad (20)$$





UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

Aquí, el coeficiente de difusión  $D$  nos da una idea de que tan libremente se desplazan las partículas dentro del sistema.

Después de termalizados, se guardaron las posiciones de cada partícula de los sistemas durante los siguientes  $10^5$  pasos. Estos valores se compararon y se promediaron sobre un total de 1000 simulaciones para obtener y graficar los desplazamientos cuadráticos medios en función de  $t$ . A partir de estos se estimó el coeficiente de difusión de cada sistema.

### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1. Ensamble Microcanónico

##### 3.1.1. Termalización y corrida

Los resultados obtenidos para las energías cinética, potencial y total en función del número de pasos Velocity-Verlet se muestran en la Figura 1 para velocidades iniciales aleatorias y en la Figura 2 para velocidades iniciales distribuidas según Maxwell-Boltzmann.

En ambas figuras observamos el mismo comportamiento. Lo primero que notamos es la dinámica estocástica de las energías, que es de esperarse considerando la naturaleza estadística del problema.

Durante la termalización (primeros 1000 pasos), la energía cinética tiende a decaer hasta ser alcanzada por el baño térmico, que la coloca nuevamente a  $K = \frac{3}{2}NT = 422,4\sigma$ . La energía potencial se incrementa, aproximándose exponencialmente a un valor fijo en torno a  $1395\sigma$ .

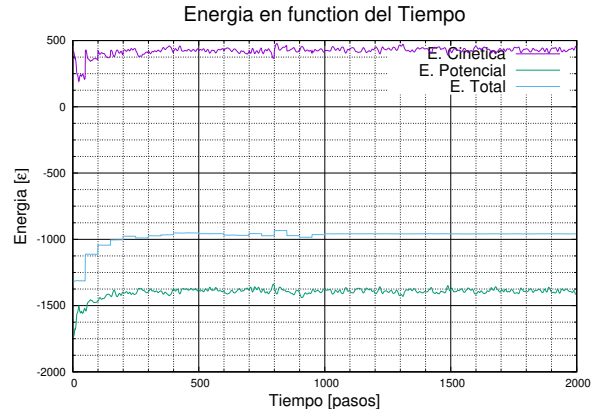


Figura 1: Energías cinética, potencial y total en función de los pasos. Estado inicial FCC con distribución de velocidades aleatoria.  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ . Pasos en  $0,005 \cdot \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ . Baño térmico cada 50 pasos.

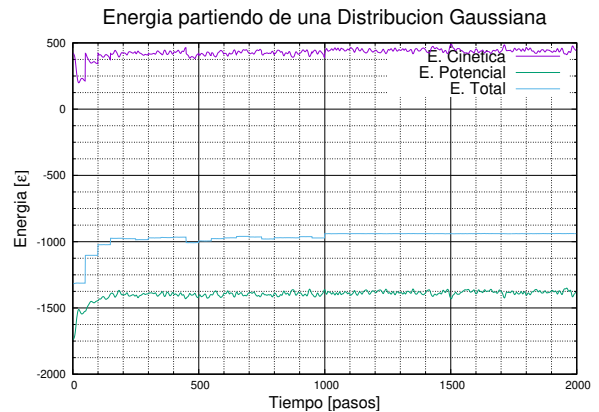


Figura 2: Energías cinética, potencial y total en función de los pasos. Estado inicial FCC con distribución de velocidades según Maxwell-Boltzmann.  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ . Pasos en  $0,005 \cdot \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ . Baño térmico cada 50 pasos.

Por su parte, la energía total también aumenta aproximándose exponencialmente a un valor constante, pero de una forma que evidencia mucho mas la influencia del baño



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.1 Ensamble Microcanónico

térmico: se mantiene relativamente constante hasta que al ser alcanzada por el baño térmico da un 'salto', el cual es menor a medida que esta se aproxima al valor de equilibrio, resultando en un perfil escalonado de aproximación exponencial.

Una vez retirado el baño térmico (segundos 1000 pasos), las tres energías oscilan estocásticamente al rededor de valores constantes, lo que sugiere que el proceso de termalización fue exitoso. En ambas etapas, notamos que la varianza en la energía total es mucho menor a las varianzas de las energías cinética y potencial, de modo que podemos concluir que casi todo lo que perdemos en  $K$  se transfiere a  $U$  y viceversa. Esto sugiere que el método empleado conserva la energía total de manera satisfactoria: Siguen habiendo pequeñas fluctuaciones, pero resultan despreciables.

Podemos explicar el comportamiento de las energías de la siguiente forma: Para la densidad  $\rho = 0,8$  y temperatura  $T = 1,1$ , la distribución espacial inicial de las partículas (FCC) posee una energía potencial  $U$  menor a la energía de equilibrio correspondiente a dichos parámetros. Por este motivo, al evolucionar el sistema incrementa  $U$  a costa de disminuir  $K$ . Los baños térmicos restituyen  $K$  al valor correspondiente a  $T$ , y a medida que  $U$  se aproxima a la energía de equilibrio extrae menos energía de  $K$ .

Los resultados obtenidos para la temperatura instantánea en función del número de pasos Velocity-Verlet se muestran en la Figura 3 para velocidades iniciales aleatorias y en la Figura 4 para velocidades iniciales distribuidas según Maxwell-Boltzmann.

Lo primero que notamos observando ambas figuras es que se satisface la condición  $T_i = \frac{2}{3N}K$ , siendo  $T_i$  la temperatura

instantánea. Por este motivo, el comportamiento de  $T_i$  es idéntico (salvo un factor de proporcionalidad) al de  $K$ , teniendo las mismas causas.

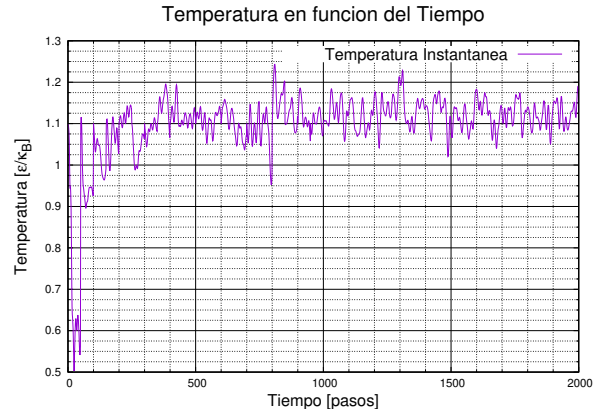


Figura 3: Temperatura instantanea en función de los pasos. Estado inicial FCC con distribución de velocidades aleatoria.  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ . Pasos en  $0,005 \cdot \sigma\sqrt{m/\epsilon}$ . Baño térmico cada 50 pasos.

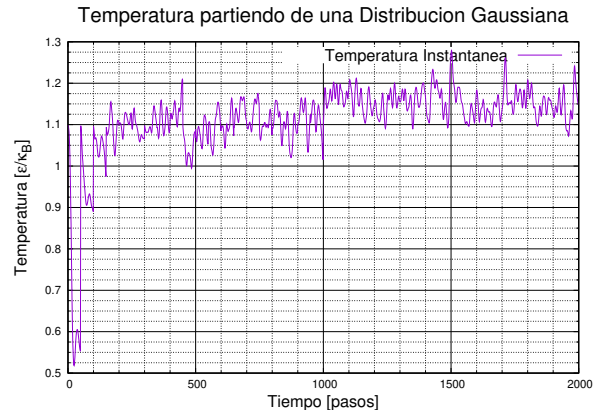


Figura 4: Temperatura instantanea en función de los pasos. Estado inicial FCC con distribución de velocidades según Maxwell-Boltzmann.  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ . Pasos en  $0,005 \cdot \sigma\sqrt{m/\epsilon}$ . Baño térmico cada 50 pasos.





UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.1 Ensamble Microcanónico

La temperatura  $T_i$  decae exponencialmente durante la termalización, incrementando la energía potencial  $U$  y restituyéndose cada 50 pasos a  $T = 1,1$  debido al baño térmico. Este decaimiento se reduce a medida que el sistema alcanza el equilibrio, de forma que una vez termalizado, la temperatura oscila estocásticamente alrededor de un valor constante.

Ambas figuras presentan comportamientos idénticos, salvo por la temperatura de equilibrio final  $T_f$ . Mientras que cuando partimos de una distribución de velocidades aleatorias  $T_f$  parece coincidir con la temperatura ambiente  $T = 1,1$ , partiendo de una distribución de Maxwell-Boltzmann resulta  $T_f \approx 1,15$ . Sin embargo, como demostraremos mas adelante, esto se debe únicamente a fluctuaciones aleatorias, y no a la distribución de velocidades iniciales.

Los resultados obtenidos para la presión en función del número de pasos Velocity-Verlet se muestran en la Figura 5 para velocidades iniciales aleatorias y en la Figura 6 para velocidades iniciales distribuidas según Maxwell-Boltzmann.

Igual que como vimos en las figuras anteriores para las demás variables de estado, el comportamiento estocástico de presión salta a la vista.

Podemos observar en ambas figuras que el valor inicial de la presión es negativo. Esto se debe a que, al estar acomodadas en una red FCC, la distancia entre primeros vecinos resulta  $d_{pv} = \frac{\sqrt{2}}{8}L = \frac{\sqrt{2}}{8}(V)^{\frac{1}{3}} = \frac{\sqrt{2}}{8}(\frac{N}{\rho})^{\frac{1}{3}} \approx 1,21$ . De esta forma, las fuerzas entre las partículas en el instante inicial resultan atractivas atractivas, con lo que  $\langle \sum_{i,j} \vec{f}_{i,j} \cdot \vec{r}_{i,j} \rangle$  es negativo, explicando de esta forma la presión negativa.

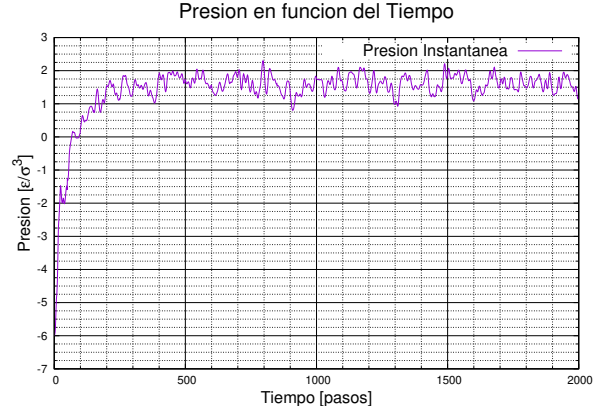


Figura 5: Presión en función de los pasos. Estado inicial FCC con distribución de velocidades aleatoria.  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ . Pasos en  $0,005 \cdot \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ . Baño térmico cada 50 pasos.

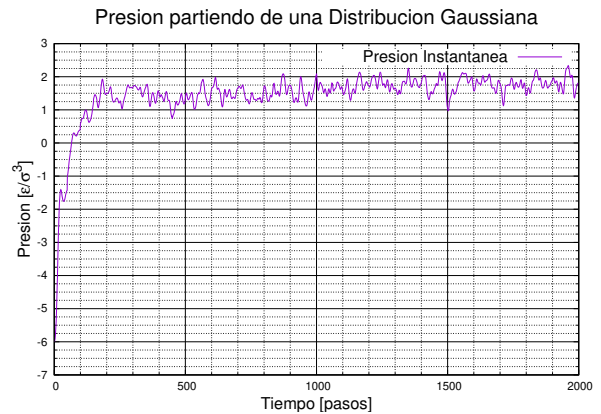


Figura 6: Presión en función de los pasos. Estado inicial FCC con distribución de velocidades según Maxwell-Boltzmann.  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ . Pasos en  $0,005 \cdot \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ . Baño térmico cada 50 pasos.

Vemos que, al igual que la energía potencial,  $P$  se incrementa aproximándose exponencialmente a un valor constante, correspondiente a la distribución espacial de las



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.1 Ensamble Microcanónico

partículas en equilibrio térmico. Nuevamente, existe una discrepancia entre los valores de equilibrio alcanzados partiendo de distintas distribuciones de velocidades, y nuevamente demostraremos que esto se debe únicamente a una fluctuación aleatoria de ésta simulación en particular.

#### 3.1.2. Valores medios y desviaciones estándar

Los valores medios obtenidos para las variables de estado  $T$ ,  $E_{kin}$ ,  $E_{pot}$ ,  $E_{tot}$  y  $P$ , junto con sus respectivas desviaciones estándar, se encuentran expresados en la Tabla 1 para la simulación partiendo con una distribución de velocidades aleatorias y en la Tabla 2 para la simulación partiendo con una distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann.

A primera vista, no parece haber indicios que favorezcan a una distribución de velocidades iniciales sobre la otra. En ambas tablas notamos que las fluctuaciones en las energías cinética y potencial coinciden, mientras que las variaciones en la energía total son minúsculas en comparación. Esto nos indica que el sistema es conservativo, al menos en gran medida. Dado que las ecuaciones de movimiento que estamos resolviendo son aproximaciones, y considerando la presencia de error numérico, es de esperarse que aparezcan fluctuaciones en la energía total. Además, como veremos mas adelante, esto se condice con el hecho de que el ensamble no sea exactamente microcanónico.

Notamos además que, a excepción de los valores medios para la energía total, los valores de ambas tablas coinciden en gran medida considerando sus errores, que también

son del mismo orden. Las energías totales son por mucho las variables con mas exactitud, y mas adelante mostraremos que el hecho de que no coincidan entre si se debe solo a fluctuaciones aleatorias de la simulación. Lo mismo sucede con las temperaturas, que no coinciden con la del baño térmico

| Variable                  | Media   | Error Std. |
|---------------------------|---------|------------|
| $T [\varepsilon/k_B]$     | 1,124   | 0,034      |
| $E_{kin} [\varepsilon]$   | 431     | 13         |
| $E_{pot} [\varepsilon]$   | -1390   | 13         |
| $E_{tot} [\varepsilon]$   | -958,33 | 0,39       |
| $P [\varepsilon\sigma^3]$ | 1,62    | 0,24       |

Cuadro 1: Valores medios y desviaciones estándar. Distribución de velocidades iniciales aleatoria. FCC,  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ . Promedio realizado sobre los 1000 pasos siguientes a la termalización.

| Variable                  | Media   | Error Std. |
|---------------------------|---------|------------|
| $T [\varepsilon/k_B]$     | 1,155   | 0,034      |
| $E_{kin} [\varepsilon]$   | 443     | 13         |
| $E_{pot} [\varepsilon]$   | -1383   | 13         |
| $E_{tot} [\varepsilon]$   | -939,43 | 0,38       |
| $P [\varepsilon\sigma^3]$ | 1,76    | 0,22       |

Cuadro 2: Valores medios y desviaciones estándar. Distribución de velocidades iniciales de Maxwell-Boltzmann. FCC,  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ . Promedio realizado sobre los 1000 pasos siguientes a la termalización.

Remarcamos además que se satisface la relación  $E_{kin} = \frac{3}{2}NT$ , tanto para los valores medios como para los errores.



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.1 Ensamble Microcanónico

#### 3.1.3. Histograma de velocidades

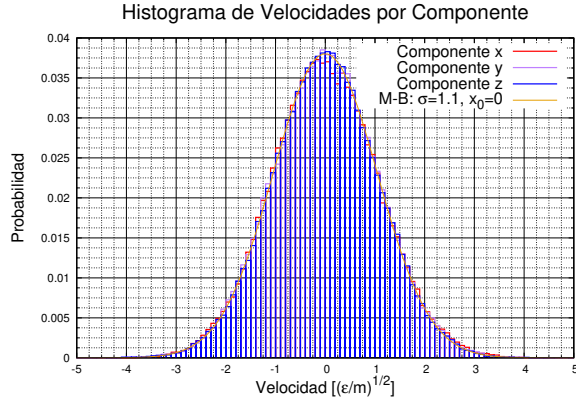


Figura 7: Histograma de Velocidad. Estado inicial FCC con distribución de velocidades aleatoria.  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ . Pasos en  $0,005 \cdot \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ . Baño térmico cada 50 pasos.

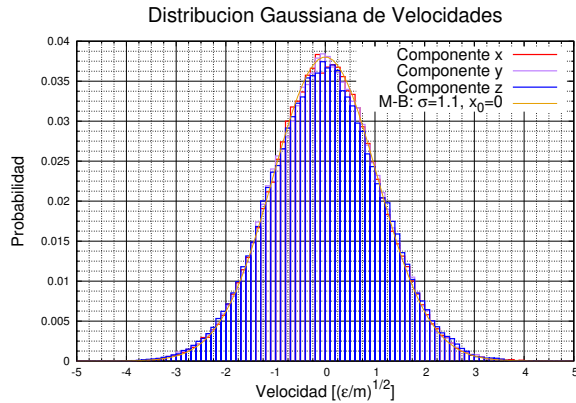


Figura 8: Histograma de velocidades. Estado inicial FCC con distribución de velocidades según Maxwell-Boltzmann.  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ . Pasos en  $0,005 \cdot \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ . Baño térmico cada 50 pasos.

Los histogramas obtenidos para componentes de las velocidades una vez alcanzada

la termalización se muestran en la Figura 7 para velocidades iniciales aleatorias y en la Figura 8 para velocidades iniciales distribuidas según Maxwell-Boltzmann.

Notemos que ambos histogramas aproximan en gran medida una distribución gaussiana normal con desviación estándar  $\sigma = \sqrt{T}$ , coincidiendo de esta forma con la distribución de Maxwell-Boltzmann esperada. Esto nos habla muy bien del método empleado, dado que casi sin proponernoslo, recuperamos una condición termodinámicamente ideal. Vemos además que las diferencias según las condiciones iniciales son mínimas y podrían ser fácilmente atribuidas a fluctuaciones aleatorias de ésta simulación en particular.

Tras esta primera simulación, podemos concluir que no existen diferencias apreciables entre los comportamientos y los tiempos característicos del sistema partiendo de una u otra distribución inicial de velocidades. Es verdad que si observamos discrepancias entre los valores de equilibrio alcanzados, pero para dilucidar si esto es originado por el estado inicial o por una simple fluctuación aleatoria en ésta simulación en particular, es necesario hacer mas simulaciones.

#### 3.1.4. 1000 simulaciones

Los resultados obtenidos tras promediar sobre un total de 1000 simulaciones independientes se muestran en las Figuras 9 a 16. A su vez, los valores medios obtenidos para las variables de estado  $T$ ,  $E_{kin}$ ,  $E_{pot}$ ,  $E_{tot}$  y  $P$ , junto con sus respectivas desviaciones estándar, se encuentran en la Tabla 3 para distribuciones iniciales de velocidades aleatorias y en la Tabla 4 para distribuciones de Maxwell-Boltzmann.



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

## 3.1 Ensamble Microcanónico

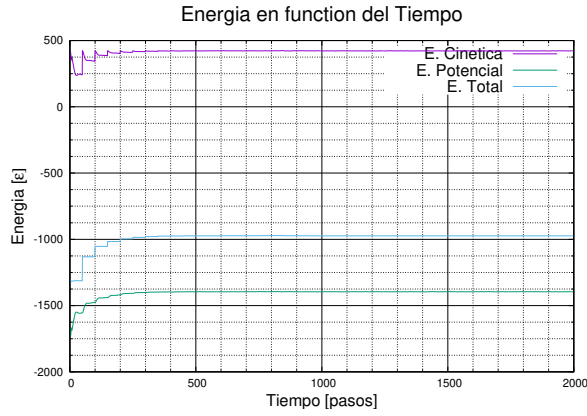


Figura 9: Energías cinética, potencial y total en función de los pasos. Promedio realizado sobre 1000 simulaciones independientes. Estado inicial FCC con distribución de velocidades aleatoria.  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ . Pasos en  $0,005 \cdot \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ . Baño térmico cada 50 pasos.

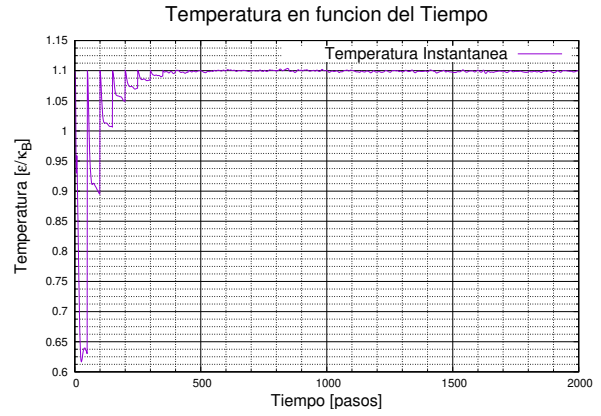


Figura 11: Temperatura instantanea en función de los pasos. Promedio realizado sobre 1000 simulaciones independientes. Estado inicial FCC con distribución de velocidades aleatoria.  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ . Pasos en  $0,005 \cdot \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ . Baño térmico cada 50 pasos.

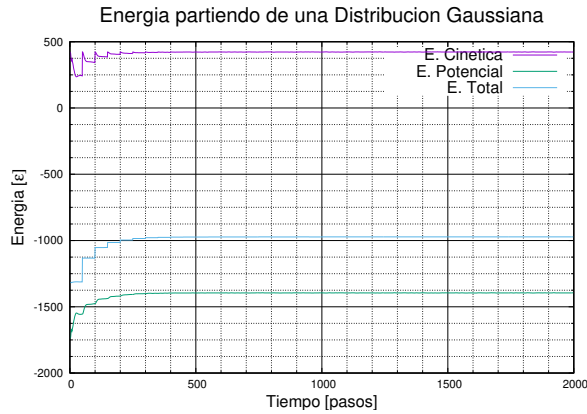


Figura 10: Energías cinética, potencial y total en función de los pasos. Promedio realizado sobre 1000 simulaciones independientes. Estado inicial FCC con distribución de velocidades según Maxwell-Boltzmann.  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ . Pasos en  $0,005 \cdot \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ . Baño térmico cada 50 pasos.

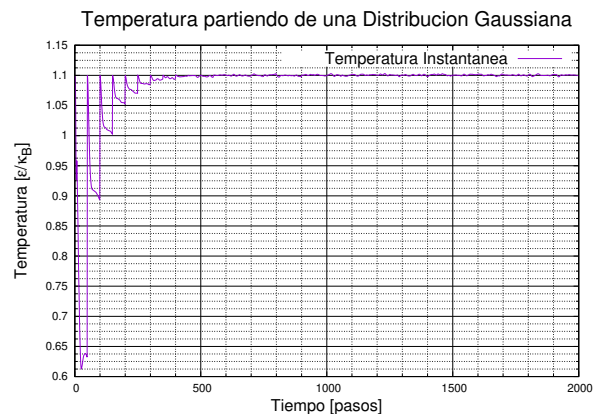


Figura 12: Temperatura instantanea en función de los pasos. Promedio realizado sobre 1000 simulaciones independientes. Estado inicial FCC con distribución de velocidades según Maxwell-Boltzmann.  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ . Pasos en  $0,005 \cdot \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ . Baño térmico cada 50 pasos.



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

## 3.1 Ensamble Microcanónico

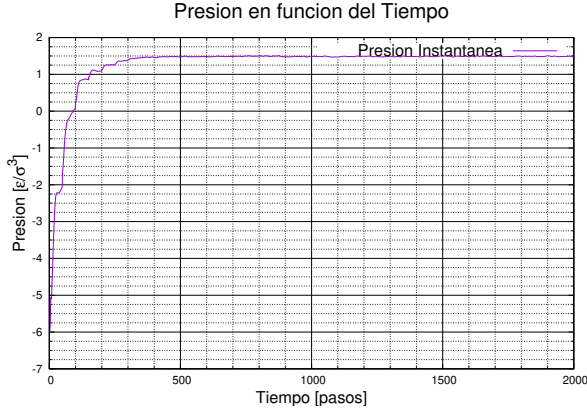


Figura 13: Presión en función de los pasos. Promedio realizado sobre 1000 simulaciones independientes. Estado inicial FCC con distribución de velocidades aleatoria.  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ . Pasos en  $0,005 \cdot \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ . Baño térmico cada 50 pasos.

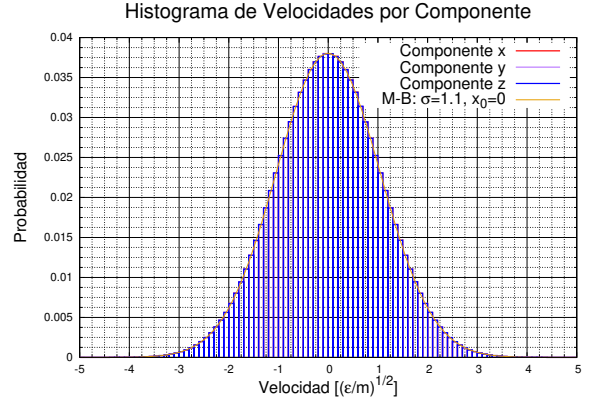


Figura 15: Histograma de Velocidad. Promedio realizado sobre 1000 simulaciones independientes. Estado inicial FCC con distribución de velocidades aleatoria.  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ . Pasos en  $0,005 \cdot \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ . Baño térmico cada 50 pasos.

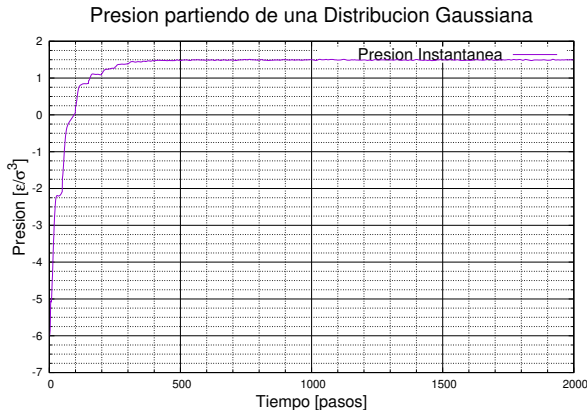


Figura 14: Presión en función de los pasos. Promedio realizado sobre 1000 simulaciones independientes. Estado inicial FCC con distribución de velocidades según Maxwell-Boltzmann.  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ . Pasos en  $0,005 \cdot \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ . Baño térmico cada 50 pasos.

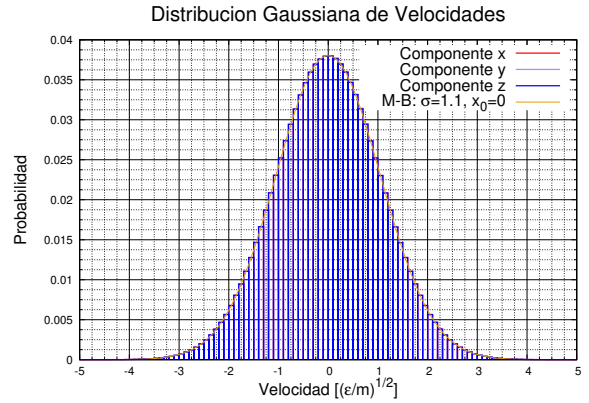


Figura 16: Histograma de velocidades. Promedio realizado sobre 1000 simulaciones independientes. Estado inicial FCC con distribución de velocidades según Maxwell-Boltzmann.  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ . Pasos en  $0,005 \cdot \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ . Baño térmico cada 50 pasos.





UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.1 Ensamble Microcanónico

Tras promediar, vemos que todas las fluctuaciones de carácter estocástico se 'suavizaron' enormemente, permitiendo apreciar mucho mejor el comportamiento de las variables de estado.

| Variable                  | Media | Error Std. |
|---------------------------|-------|------------|
| $T [\varepsilon/k_B]$     | 1,099 | 0,041      |
| $E_{kin} [\varepsilon]$   | 422   | 16         |
| $E_{pot} [\varepsilon]$   | -1396 | 14         |
| $E_{tot} [\varepsilon]$   | -974  | 14         |
| $P [\varepsilon\sigma^3]$ | 1,49  | 0,25       |

Cuadro 3: Valores medios y desviaciones estándar. Distribución de velocidades iniciales aleatoria. FCC,  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ . Promedio realizado sobre los 1000 pasos siguientes a la termalización de 1000 simulaciones independientes.

| Variable                  | Media | Error Std. |
|---------------------------|-------|------------|
| $T [\varepsilon/k_B]$     | 1,100 | 0,041      |
| $E_{kin} [\varepsilon]$   | 423   | 16         |
| $E_{pot} [\varepsilon]$   | -1395 | 14         |
| $E_{tot} [\varepsilon]$   | -973  | 14         |
| $P [\varepsilon\sigma^3]$ | 1,49  | 0,25       |

Cuadro 4: Valores medios y desviaciones estándar. FCC,  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ . Distribución de velocidades iniciales de Maxwell-Boltzmann. Promedio realizado sobre los 1000 pasos siguientes a la termalización de 1000 simulaciones independientes.

Los resultados obtenidos son idénticos a los descritos en la sección anterior, solo que ahora pueden apreciarse con mucho mayor detalle: En la energía cinética y en la temperatura observamos mucho más nítidamente

ese decaimiento exponencial tras cada baño térmico, mientras que para la energía potencial y total y para la presión vemos claramente el perfil escalonado. Por su parte, los histogramas de velocidades resultan ahora prácticamente indistinguibles de una distribución de Maxwell-Boltzmann.

Sin embargo, lo más destacable de estos resultados es que, como se muestra en las Tablas 3 y 4, son prácticamente indistinguibles entre sí. Es decir, las diferencias observadas en la sección anterior para distintas distribuciones de velocidades iniciales se deben únicamente a fluctuaciones aleatorias en una simulación en particular, mientras que ambas condiciones resultan, en promedio, en idénticos comportamientos y tiempos característicos.

En estas tablas notamos que tanto los valores medios como sus errores estándar coinciden de forma casi exacta. Vemos que nuevamente se cumple la equivalencia entre  $T$  y  $E_{kin}$  en valor medio y error, pero a diferencia de las tablas anteriores notamos que las variaciones de  $E_{kin}$  y  $E_{pot}$  ya no coinciden, mientras que la de  $E_{tot}$  se incrementa enormemente. Este aumento en  $\Delta E_{tot}$  no se debe a grandes variaciones dentro de una misma simulación, sino a que cada simulación arroja valores distintos de esta. Lo mismo aplica para  $\Delta E_{kin}$ ; no significa que durante una misma simulación sea mayor que  $\Delta E_{pot}$ , sino que, entre simulaciones, los valores de  $E_{kin}$  están más dispersos que los de  $E_{pot}$ .

Existen, al menos, dos formas de explicar esta equivalencia entre las condiciones iniciales. La primera sería suponer que nuestra elección de velocidades iniciales aleatorias fue lo bastante buena como para no interferir en la dinámica del sistema y re-





UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.2 Rango de validez y tiempos de CPU

sultar indistinguible de una distribución de Maxwell-Boltzmann. Aunque nos encantaría laurearnos por haber diseñado tan espléndida distribución, lo mas probable es que esto no sea correcto.

La segunda explicación sería asumir que el proceso de termalización depende fundamentalmente de la distribución inicial espacial del sistema, por lo que las velocidades iniciales no tendrían gran influencia en el comportamiento de este, siempre y cuando den la temperatura cinética que deban. Esta explicación tiene mucho mas sentido que la anterior por lo siguiente: Las cantidades que debemos termalizar y que dejamos evolucionar libremente son la energía potencial y la presión, ambas dependientes de la distribución espacial, mientras que  $T$  y  $K$ , las variables dependientes de  $\vec{v}^N$ , son mantenidas fijas mediante el baño térmico. Bajo esta perspectiva, el móvil del sistema para evolucionar a otro estado es que se encuentra en una distribución espacial inestable que no minimiza su energía potencial. La distribución espacial óptima resulta entonces el motivo por el cual el sistema evoluciona, dictando su comportamiento y sus tiempos característicos.

### 3.2. Rango de validez y tiempos de CPU

#### 3.2.1. $\Delta E_{tot}/\Delta E_{kin}$ Vs. $\Delta t$

Los resultados obtenidos para el cociente entre las desviaciones estándar de las energías total y cinética en función de  $dt$  se muestran en la Figura 17.

Lo primero que notamos es que existe un punto de inflexión en torno a  $dt = 10^{-2}\sigma\sqrt{m/\epsilon}$ . Para valores de  $dt$  menores

a este, el cociente entre las desviaciones estándar parece oscilar próximo a  $3 \cdot 10^{-2}$ , mientras que para valores mayores a este el cociente da exactamente 1. Por su parte, los  $dt$  mas próximos a dicho punto presentan un comportamiento errático, saltando de uno a otro valor.

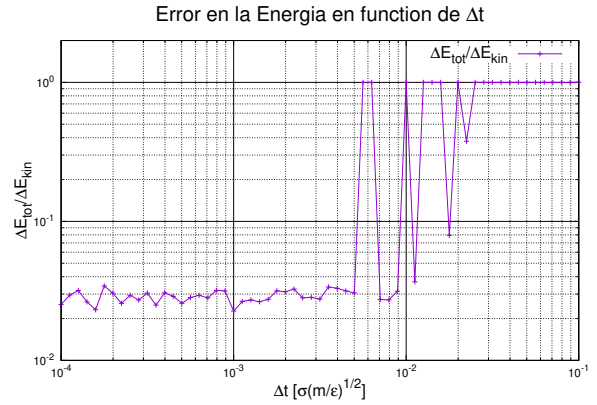


Figura 17: Desviación estándar de  $E$  Vs.  $K$  en función de  $dt$ .  $t_{run} \cdot dt = 5,04 \cdot \sigma\sqrt{m/\epsilon}$ . FCC,  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ .

Para entender qué es lo que está sucediendo conviene estudiar los valores promedio y las respectivas desviaciones estándar de las variables de estado del sistema ( $T$ ,  $K$ ,  $U$ ,  $E$  y  $P$ ). Al examinarlos, vemos que en general divergen o toman valores absurdamente grandes ( $10^{20}$ - $10^{90}$ ) para  $dt$  próximos o mayores a  $10^{-2}\sigma\sqrt{m/\epsilon}$ . También notamos que, en este régimen,  $K$  es entre 30 y 40 órdenes de magnitud mayor a  $U$ , lo que explica que, para la apreciación de la máquina, toda la desviación estándar en  $E$  provenga de  $K$ , dando el cociente 1. Notesé que esto implica que se pierde la aproximación de sistema conservativo ( $\Delta K \neq -\Delta U$ ).

Esto se debe a que al ser tan grande  $dt$  no damos tiempo suficiente al sistema para acomodarse a las variaciones, por lo que



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.2 Rango de validez y tiempos de CPU

muchas partículas se aproximan demasiado antes de poder apartarse, adquiriendo una enorme energía potencial que se ve reflejada en un incremento absurdo de las velocidades en el siguiente ciclo. Como consecuencia, todas las variables de estado divergen.

La velocidad cuadrática media  $v_{rms}$  para una partícula en este sistema está dada por  $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ , lo que equivale a  $v_{rms} = \sqrt{T} \approx 1$ . Por otro lado, la distancia característica de nuestro sistema se corresponde con el radio donde se produce el mínimo de la energía potencial, en  $2^{1/6}\sigma \approx 1$ . Para que el modelo sea fiable, por cada intervalo temporal  $dt$  las partículas no deben desplazarse una distancia mayor a una centésima parte de la distancia característica. Vemos que es precisamente esta condición la que deja de cumplirse al tomar  $dt \approx 10^{-2}\sigma\sqrt{m/\epsilon}$ , dado que resulta  $dx = v_{rms} \cdot dt \approx 10^{-2}\sigma$ .

De esta forma, concluimos que nuestro método se vuelve inestable al tomar  $dt > 0,7 \cdot 10^{-2}\sigma\sqrt{m/\epsilon}$ , resultando inadecuado y perdiendo validez.

Por otro lado, no podemos confirmar que, para  $dt < 0,7 \cdot 10^{-2}\sigma\sqrt{m/\epsilon}$  exista una relación entre este y  $\Delta E/\Delta K$ . En este régimen, el cociente oscila al rededor de una constante de forma aparentemente aleatoria, por lo que no es posible encontrar un  $dt$  óptimo. Sin embargo, podríamos aventurarnos y señalar que estas oscilaciones parecen incrementarse a medida que  $dt$  decrece, por lo que en algún punto menor a  $10^{-4}\sigma\sqrt{m/\epsilon}$  debe existir algún valor de  $dt$  para el cual el método vuelva a resultar inestable, demarcando el límite inferior de validez. En todo caso, esta es solo una hipótesis que requeriría de simulaciones mas detalladas para confirmarse o negarse.

#### 3.2.2. $\frac{\Delta E_{tot}}{\Delta E_{kin}}$ y $\frac{\Delta E_{tot}}{\Delta E_{pot}}$ Vs. $r_{cut}$

Los resultados obtenidos para los cocientes entre las desviaciones estándar de las energías total y cinética y total y potencial en función de  $r_{cut}$  se encuentran expresados en la Figura 18.

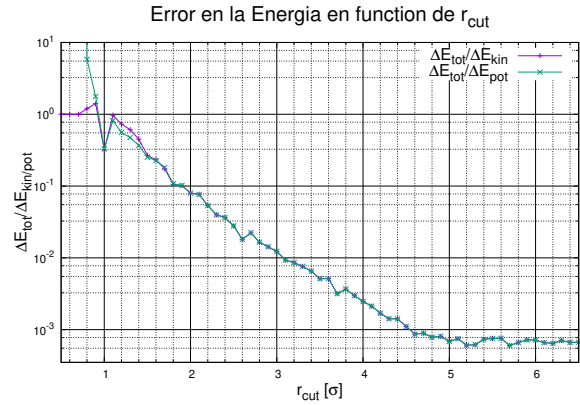


Figura 18: Desviación estándar de E Vs. K y U en función de  $r_{cut}$ . FCC,  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ .

Notemos que para valores de  $r_{cut} > 1$  ambos cocientes son similares, de donde se sigue que  $\Delta E_{kin} \approx \Delta E_{pot}$ . De esta forma, en este régimen, el sistema es en gran medida conservativo ( $\Delta K = -\Delta U$ ). Aquí,  $\Delta E_{kin}$  y  $\Delta E_{pot}$  representan las desviaciones estándar en las energías, mientras que  $\Delta K$  y  $\Delta U$  son las fluctuaciones instantáneas en estas.

En general, notamos que los cocientes decrecen según alguna ley de potencias al aumentar  $r_{cut}$ . Esto se debe a que, mientras mayor sea el volumen que consideremos, mayor será el número de partículas con las que podremos hacer estadística, disminuyendo las desviaciones estándar y propiciando que el sistema se comporte de manera mas conservativa. mientras mas conservati-



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.2 Rango de validez y tiempos de CPU

vo sea el sistema, menor será  $\Delta E_{tot}$  comparado con  $\Delta E_{kin}$  y  $\Delta E_{pot}$ .

Es conveniente hacer aquí una aclaración: Implementar un  $r_{cut}$  hace que pasemos del ensamble microcanónico al gran canónico, al menos en la práctica. Esto es así debido a que las partículas que se encuentren a distancias mayores a  $r_{cut}$  no interactuarán entre si en la generación de fuerzas o energía, por lo que el número efectivo de partículas en el sistema  $N_{eff}$  fluctuará.

Es de esperarse que esta fluctuación en  $N_{eff}$  disminuya a medida que concediéramos un volumen mayor. Dadas las condiciones periódicas de contorno, el nuevo volumen que incluimos al aumentar  $r_{cut}$  alcanza su máximo en  $r_{cut} = L/2 \approx 3,42$ , para luego decaer hasta anularse en  $r_{cut} = \sqrt{3}L/2 \approx 5,92$ , donde la esfera de radio  $r_{cut}$  alcanza las esquinas de la celda. Esto suponiendo que no sumamos sobre las imágenes de las partículas originales en las celdas vecinas. Si hiciéramos esto, no tendría sentido considerar  $r_{cut} > L/2$ .

Es por esto que los cocientes se estancan al superar  $r_{cut} = 5$ , dado que las fluctuaciones en  $N_{eff}$  disminuyen hasta anularse, recuperando el ensamble microcanónico.

Por otro lado, vemos que para  $r_{cut} < 1$ ,  $\Delta E_{tot}/\Delta E_{pot}$  diverge mientras que  $\Delta E_{tot}/\Delta E_{kin}$  se estanca en 1. Esto se produce dado que, como veremos mas adelante, la densidad de partículas vecinas decae exponencialmente para distancias entre ellas menores a 1. De este modo,  $N_{eff}$  va a cero y no hay partículas que provean energía cinética, de modo que  $U$  se estanca en cero y su desviación estándar se anula, produciendo la divergencia observada en  $\Delta E_{tot}/\Delta E_{pot}$ . Por su parte, la energía cinética no se ve afectada por el  $r_{cut}$  que tomemos, por lo que

$\Delta E_{kin}$  permanece constante y, al haberse anulado  $\Delta E_{pot}$ , resulta  $\Delta E_{tot} = \Delta E_{kin}$ .

De esta manera,  $r_{cut} \approx 1$  marca el límite del rango de validez del método. Los resultados mejoran al aumentar  $r_{cut}$ , pero también incrementa el coste computacional, por lo que concluimos que el  $r_{cut}$  óptimo debe encontrarse en algún lugar entre 2 y  $L/2$ .

#### 3.2.3. Tiempo de CPU

Los resultados obtenidos para los tiempos de CPU requeridos en función de  $N$ , sin implementar e implementando el método linked-list, se muestran en la Figura 19.

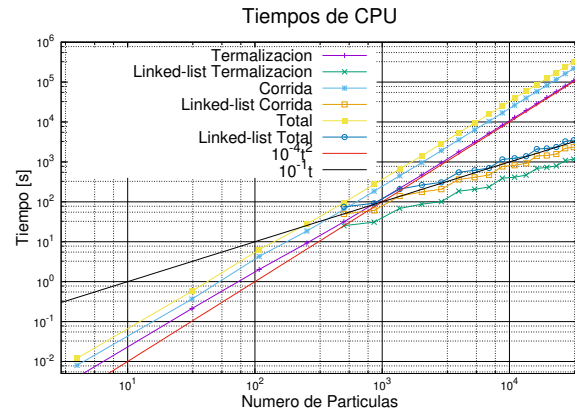


Figura 19: Tiempo de CPU en función de  $N$ .  $r_{cut} = 2,5 \cdot \sigma$ ,  $dt = 0,005 \cdot \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ ,  $t_{eq} = 1000 \cdot dt$ ,  $t_{scal} = 50 \cdot dt$ ,  $t_{run} = 2000 \cdot dt$  FCC,  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ .

Notemos que, sin implementar el método linked-list, el tiempo computacional requerido para realizar la simulación aumenta cuadráticamente con  $N$ , mientras que la implementación de dicho método resulta en un tiempo computacional que crece linealmente con  $N$ . De esta manera, para sistemas pequeños resulta conveniente no emplear linked-list, ya sea porque  $N$  es muy



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.3 Ensamble Canónico

chico y el coste computacional de llevar adelante la lista de vecinos supera al beneficio, o porque el largo de la celda es menor a tres veces  $r_{cut}$  y no permite una correcta partición de esta. Por otro lado, si la celda es mayor a tres veces  $r_{cut}$  y el número de partículas es lo suficientemente grande, resulta claramente conveniente emplear el método linked-list.

Vemos además que el tiempo de CPU para el método linked-list presenta un perfil escalonado. Estos escalones se producen cuando, al aumentar el tamaño del sistema, se incrementa el número de particiones que podemos hacer sobre el volumen, que está discretizado (debemos dividir  $V$  en un número entero de células). Al aumentar discretamente el número de particiones, el tiempo de CPU pega 'saltos' debido a que se incrementa también el número de operaciones requeridas por el método.

Ya vimos que para nuestro sistema, con  $N = 256$  y  $\rho = 0,8$ , resulta  $L \approx 6,84$ . De este modo, para poder particionar  $V$  en 27 ( $3^3$ ) células, deberíamos tomar  $r_{cut} < 2,28$ . Dado que, hasta el momento trabajamos con  $r_{cut} < 2,5$ , se justifica el hecho de no haber implementado linked-list.

### 3.3. Ensamble Canónico

#### 3.3.1. Función distribución radial

Los resultados obtenidos para la función distribución radial se muestran en la Figura 20 para el sistema de densidad  $\rho = 0,8$  y en la Figura 21 para  $\rho = 1,2$ .

En ambas figuras vemos que la densidad de partículas decae exponencialmente para  $r < 1$ , donde la fuerza repulsiva es demasiado alta, mientras que alcanza su valor

máximo en  $r_m = 2^{1/6}$ , donde se produce el mínimo de la energía potencial. Este es precisamente el comportamiento que se espera de un potencial de Lennard-Jones.

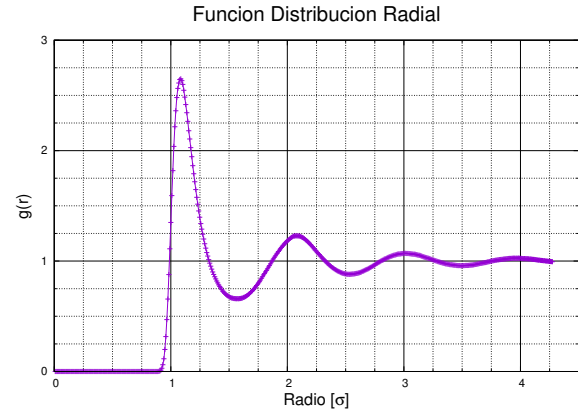


Figura 20: Función distribución radial. FCC,  $N = 500$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,0$ ,  $t_{run} = 10^5 \cdot dt$ . Reescaleo de velocidades por cada paso velocity-Verlet.

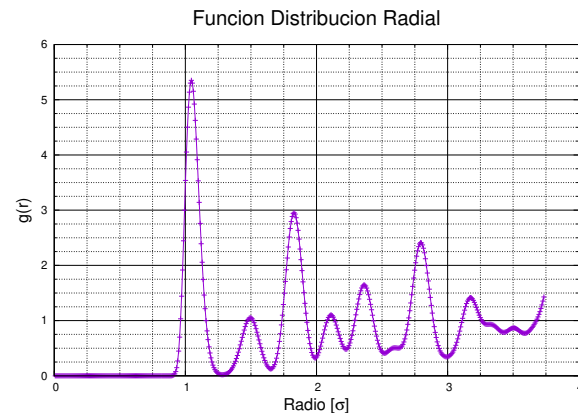


Figura 21: Función distribución radial. FCC,  $N = 500$ ,  $\rho = 1,2$ ,  $T_0 = 1,0$ ,  $t_{run} = 10^5 \cdot dt$ . Reescaleo de velocidades por cada paso velocity-Verlet.

Para  $\rho = 0,8$ , vemos que  $g(r)$  describe una oscilación subamortiguada al rededor



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.3 Ensamble Canónico

de 1, tendiendo a este valor a medida que  $r$  crece. Esto se debe a que los primeros vecinos que se encuentran a  $r_m$  repelen a su vez a las demás partículas, haciendo que la densidad decaiga después del primer máximo. Los segundos vecinos tienden a ubicarse entonces en los mínimos del potencial de los primeros, que al estar en  $3D$  ya no es exactamente a  $2r_m$ . Lo mismo sucede para vecinos de orden superior, disminuyendo el efecto sobre  $g(r)$  a medida que nos alejamos, mientras que la distribución de partículas tiende a la del gas ideal. El perfil de  $g(r)$  no sugiere un gran ordenamiento entre las partículas, por lo que asumimos que el sistema se encuentra en estado líquido.

Por otro lado, para  $\rho = 1,2$ , vemos que  $g(r)$  se asemeja más a una estructura de picos, cuyo valor también tiende a 1 a medida que  $r$  crece. Este perfil se debe a que, al aumentar la densidad, hemos alcanzado otro estado del sistema: la fase sólida. De esta forma, las partículas continúan acomodadas según una red FCC, de modo que los picos de  $g(r)$  suceden donde debería ubicarse cada punto de la red. Al igual que en el caso anterior, cada orden de vecinos repele al siguiente, produciendo una bajada en la densidad siguiendo a cada máximo. Y del mismo modo, este efecto de menos apreciable a medida que  $r$  crece, dado que nos encontramos en tres dimensiones.

#### 3.3.2. Parámetro de orden cristalino

Los resultados obtenidos para los parámetros de orden cristalino en función de  $t$  se muestran en la Figura 22 para  $\rho = 0,8$  y en la Figura 23 para  $\rho = 1,2$ .

Al contemplar los parámetros de orden cristalino resulta evidente que el sistema

con  $\rho = 0,8$  tiende a desacomodarse al evolucionar, perdiendo todo tipo de estructura, por lo que  $S(\vec{k}, t)$  decae exponencialmente.

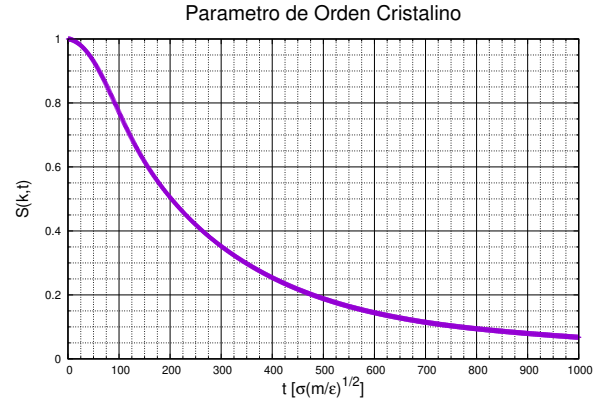


Figura 22: Parámetro de orden cristalino.  $\vec{k} = (2\pi/a)(-1, 1, -1)$ ,  $a = L/(N/4)^{1/3}$ . FCC,  $N = 500$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,0$ ,  $dt = 0,001 \cdot \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ ,  $t_{run} = 10^5 \cdot dt$ . Reescalo de velocidades por cada paso velocity-Verlet.

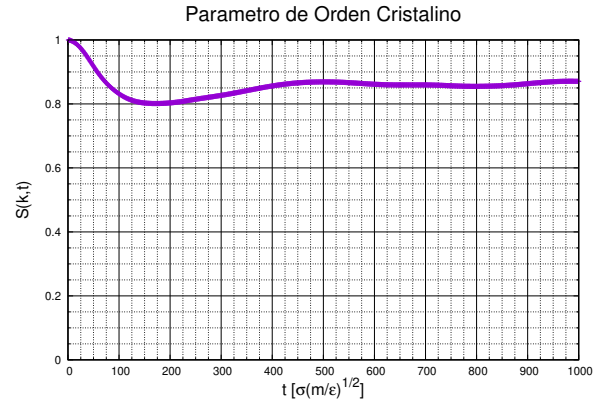


Figura 23: Parámetro de orden cristalino.  $\vec{k} = (2\pi/a)(-1, 1, -1)$ ,  $a = L/(N/4)^{1/3}$ . FCC,  $N = 500$ ,  $\rho = 1,2$ ,  $T_0 = 1,0$ ,  $dt = 0,001 \cdot \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ ,  $t_{run} = 10^5 \cdot dt$ . Reescalo de velocidades por cada paso velocity-Verlet.

Por su parte, para  $\rho = 1,2$  el parámetro





UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.3 Ensamble Canónico

de orden decae en un principio, para luego oscilar al rededor de un nuevo valor de equilibrio, señalándonos que el sistema ha llegado a un estado estructurado estable. Estas observaciones refuerzan las conclusiones alcanzadas en la subsección anterior, siendo el sistema con  $\rho = 0,8$  el que se encuentra en estado líquido y el de  $\rho = 1,2$  el que se encuentra en estado sólido

#### 3.3.3. Desplazamiento cuadrático medio

Los resultados obtenidos para el desplazamiento cuadrático medio en función de  $t$  se muestran en la Figura 24 para  $\rho = 0,8$  y en la Figura 25 para  $\rho = 1,2$ .

En ambas figuras notamos que el desplazamiento cuadrático medio de las partículas cambia de comportamiento una vez superados el tiempo  $t_d = 0,1$ . Antes de este instante,  $\langle \Delta r^2 \rangle$  crece críticamente con  $t$  para ambos estados, lo que se corresponde con el tiempo de termalización del sistema. Durante esta primera etapa, las partículas se mueven intensamente en busca de minimizar la energía potencial del sistema. Una vez que el sistema alcanzó una distribución espacial propicia, los cambios en la posición se relajan, lo que indica que llegamos al equilibrio termodinámico.

Es en esta segunda etapa donde los desplazamientos cuadráticos medios de ambos sistemas se diferencian. Por un lado, en el sistema con  $\rho = 0,8$   $\langle \Delta r^2 \rangle$  crece ahora linealmente con  $t$  tal y como lo haría una partícula que se difunde en un dado medio. Este sistema resulta entonces difusivo, por lo que coincide con la descripción de fase líquida. A su vez, en el sistema con  $\rho = 1,2$  el desplazamiento cuadrático medio se estanca

después de  $t_d$ , indicando que las partículas han alcanzado sus posiciones de equilibrio, de donde no parecen querer moverse. Esto se condice con el estado sólido.

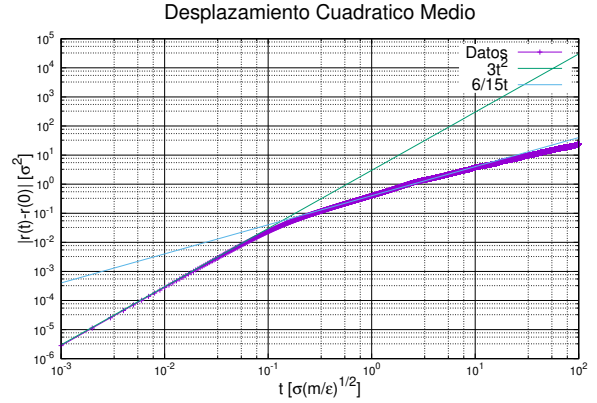


Figura 24: Desplazamiento cuadrático medio. Promediado sobre  $10^3$  simulaciones. FCC,  $N = 500$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,0$ ,  $dt = 0,001 \cdot \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ ,  $t_{run} = 10^5 \cdot dt$ .

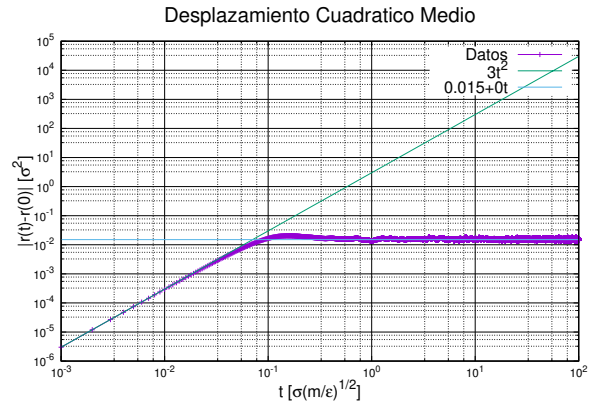


Figura 25: Desplazamiento cuadrático medio. Promediado sobre  $10^3$  simulaciones. FCC,  $N = 500$ ,  $\rho = 1,2$ ,  $T_0 = 1,0$ ,  $dt = 0,001 \cdot \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ ,  $t_{run} = 10^5 \cdot dt$ .

Se estimó el coeficiente de difusión para  $\rho = 0,8$  en  $D = 0,067$ . por su parte, para





UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFacultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

$\rho = 1,2$  resulta  $D = 0$ .

Aclaramos que durante la estimación de los desplazamientos cuadráticos medios no se emplearon condiciones periódicas de contorno, por lo que el sistema se encontraría rodeado de vacío.

## 4. Conclusión

Comprobamos que el ensamble microcanónico alcanza el equilibrio termodinámico después de un breve período de termalización. En este estado, las variables de estado oscilaran estocásticamente al rededor de valores medios, que permanecerán constantes. Estos valores pueden variar de simulación en simulación debido a fluctuaciones aleatorias, pero no se apartan demasiado de los valores teóricos esperados.

Vimos que los sistemas resultan conservativos. Mientras que existían intercambios frecuentes y apreciables entre las energías cinéticas y potencial, la energía total apenas cambiaba una vez alcanzado el equilibrio, presentando varianzas minúsculas.

Comprobamos que el proceso de termalización es relativamente independiente de la distribución de velocidades iniciales que se elija, mientras que se ve mayormente afectado por la distribución de posiciones iniciales de las partículas. La termalización se ve entonces motivada por la búsqueda de minimizar la energía potencial del sistema.

Observamos que, al alcanzar el equilibrio, el sistema presenta una distribución de velocidades que coincide con la predicción de Maxwell-Boltzmann, una distribución gaussiana normal con media cero y varianza  $\sqrt{T}$ , sin importar las condiciones iniciales.

Estimamos el rango de validez del méto-

do para valores de  $dt$  menores a  $5 \cdot 10^{-3}$  y no demasiado menores a  $10^{-4}$ , y para valores de  $r_{cut}$  entre 2 y 4. Al mismo tiempo, observamos que el tiempo computacional crece cuadráticamente con el número de partículas, pero este crecimiento puede volverse lineal si se implementa el método linked-list.

Notamos que, para sistemas en estado líquido ( $\rho \approx 0,8$ ), la función distribución radial describe una oscilación subamortiguada, debido al bajo ordenamiento entre vecinos que se atraen y repelen entre si. El parámetro de orden cristalino decae exponencialmente a medida que las partículas se desacomodan, adoptando un desplazamiento cuadrático medio difusivo, cuyo coeficiente de difusión se estimó en  $D = 0,067$ .

Por su parte, los sistemas en estado sólido ( $\rho \approx 1,2$ ) presentan una función distribución radial formada por picos que se corresponden con los sitios de una red FCC. En estos sistemas el parámetro de orden cristalino describe pequeñas oscilaciones al rededor de un valor constante, mientras que el desplazamiento cuadrático medio se detiene una vez que las partículas encontraron sus posiciones de equilibrio.