

Modelización de las interacciones intermoleculares de un cúmulo de argón mediante el potencial de Lennard-Jones

David Duran*

Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos

English: We investigate the use of the Lennard-Jones potential in modeling interatomic interactions in argon molecules. The Lennard-Jones potential is widely used to study the behavior of various atomic systems due to its ability to approximate Van der Waals forces between atoms. We employ computational methods to calculate the potential energy of different arrangements of argon atoms at varying distances, highlighting the effects of repulsive and attractive forces on the potential energy and the shape of the potential energy curve for different numbers of atoms. Our focus is on the physics aspect, with emphasis on the speed of execution of the computational methods used in the study.

Español: En este artículo, investigamos el uso del potencial de Lennard-Jones en el modelado de interacciones interatómicas en moléculas de argón. El potencial de Lennard-Jones se utiliza ampliamente para estudiar el comportamiento de diversos sistemas atómicos debido a su capacidad de aproximar las fuerzas de Van der Waals entre átomos. Empleamos métodos computacionales para calcular la energía potencial de diferentes arreglos de átomos de argón a distancias variables, destacando los efectos de las fuerzas repulsivas y atractivas en la energía potencial y la forma de la curva de energía potencial para diferentes números de átomos. Nuestro enfoque se centra en el aspecto físico, con énfasis en la velocidad de ejecución de los métodos computacionales utilizados en el estudio.

Keywords: *potencial de Lennard-Jones, interacciones interatómicas, moléculas de argón, fuerzas de Van der Waals, energía potencial, métodos computacionales*

I. INTRODUCCIÓN

La modelización de las interacciones intermoleculares es un objetivo importante en la física teórica [1][2]. La termodinámica de un fluido puede obtenerse mediante la mecánica estadística si se conoce la función potencial que describe la interacción entre moléculas [3]. Uno de los modelos más utilizados para fluidos simples es el potencial de Lennard-Jones (LJ), que describe la interacción entre moléculas esféricas a través de la profundidad del pozo de energía potencial (ϵ) y la distancia a la que la energía potencial es cero (σ).

En este estudio, nos centramos en modelar las interacciones intermoleculares en un cúmulo de átomos de argón utilizando el potencial de LJ. Realizamos simulaciones de dinámica molecular utilizando Python, un lenguaje popular [4] y ampliamente utilizado en áreas relacionadas con las ciencias básicas. La ventaja de Python se encuentra en la gran cantidad de bibliotecas disponibles gratuitamente [5].

El potencial de LJ ha sido utilizado en numerosos estudios debido a su simplicidad y capacidad para producir resultados físicamente aceptables [6]. Además, ha sido utilizado para modelar no solo moléculas con simetría esférica, sino también otras sustancias no polares [7].

El potencial LJ fue propuesto inicialmente por J. Lennard-Jones en 1931 con una forma 12-6 [8] y se sigue utilizando ampliamente en la actualidad [6]. La forma del potencial de LJ fue deducida por F. London en 1930, quien observó que la interacción de dispersión entre átomos decae como r^{-6} [9]. Una de las primeras sim-

ulaciones por ordenador con este modelo data de 1957, realizada por Wood y Parker [10].

El potencial de LJ se utiliza como componente común en muchos potenciales interatómicos y simplifica las interacciones entre moléculas o entre moléculas y átomos en un único potencial. Se ha demostrado que la elección cuidadosa del exponente de repulsión en el potencial de LJ mejora la precisión de las simulaciones de dinámica molecular [6]. Por ejemplo, Ruktai trabajó con neón, argón, criptón y xenón [11].

El objetivo principal de este estudio es analizar las propiedades del potencial de Lennard-Jones y su capacidad para modelar las interacciones interatómicas en moléculas de argón. Realizamos simulaciones de dinámica molecular del cúmulo de argón y estudiamos el comportamiento de la energía potencial y la forma de la curva de energía potencial para 729 partículas.

En la investigación sobre modelos para describir las interacciones interatómicas, se han propuesto otros modelos además del potencial de LJ. Morse propuso un modelo para una molécula diatómica en 1929 [12], mientras que Buckingham propuso un modelo aplicado a gases como helio, neón y argón en 1938 [13]. McDonald analizó varios potenciales para estudiar la energía interna en argón líquido y presión, concluyendo que el potencial LJ 12-6 con parámetros modificados es el más cercano a datos experimentales [14]. Sin embargo, autores como Schappals [15] y Frenkel [16] han reportado errores computacionales que pueden causar desviaciones en los resultados.

II. MARCO TEÓRICO

A. Potencial de Lennard-Jones

El potencial de LJ puede expresarse como:

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

donde r es la distancia vectorial entre los átomos, σ es el tamaño de la partícula en el cual el potencial intermolecular entre dos átomos es cero y ϵ es la profundidad del pozo de energía, determinando la fuerza de la interacción entre los átomos.

El potencial de LJ tiene una componente repulsiva y una atractiva. La componente atractiva surge de la interacción dipolo-dipolo y se justifica teóricamente como proporcional a $(1/r)^6$, llamada fuerza de van der Waals. La componente repulsiva surge por la superposición de los orbitales electrónicos cuando los átomos están muy cerca entre sí, llamada repulsión de Pauli [17]. En el modelo de LJ, se utiliza una ley de potencia con $n = 12$ para modelar esta interacción en el argón, sin justificación física pero por su simplicidad al poder calcularse como la raíz cuadrada del término atractivo.

El parámetro r representa la distancia entre los átomos, mientras que σ es el tamaño de la partícula, es decir, la distancia en la cual el potencial intermolecular entre los dos átomos es cero. El parámetro ϵ representa la profundidad del pozo de energía, determinando la fuerza de la interacción entre los átomos. Los valores de σ y ϵ han sido revisados en numerosas ocasiones, utilizando métodos como la dinámica molecular, la difracción de rayos X y la espectroscopía de microondas [18, 19].

El potencial de LJ alcanza un valor mínimo cuando la fuerza de la interacción entre átomos es cero.

$$F(r) = -\frac{d}{dr}U(r) = 0 \quad (2)$$

$$F(r) = 24\epsilon_0 \left((\sigma/r)^6 - 2(\sigma/r)^{12} \right) = 0 \quad (3)$$

$$r_m/\sigma = 2^{1/6} \quad (4)$$

Reescribiendo el potencial de LJ utilizando r_m en vez de σ :

$$V(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right], \quad (5)$$

donde $\sigma = 2^{-1/6}r_m$.

1. Unidades reducidas

Es importante utilizar unidades adecuadas debido a la pequeña escala de las cantidades involucradas. Para el modelo de LJ, se utilizan las escalas intrínsecas de longitud y energía del modelo como unidades básicas.

TABLE I. Unidades básicas del modelo de LJ.

Cantidad	Unidad
Longitud	σ
Tiempo	$\tau = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\epsilon}}$
Fuerza	$F_0 = \epsilon/\sigma$
Energía	$E_0 = \epsilon$
Temperatura	$T_0 = \epsilon/k_B$

Además de las unidades básicas, también se utilizan unidades reducidas en las simulaciones de dinámica molecular. La tabla II muestra los valores expresados en unidades reducidas, donde ϵ es el parámetro de energía característico, k_B es la constante de Boltzmann, σ es el parámetro de longitud característico y m es la masa de la partícula.

TABLE II. Valores en unidades reducidas.

Cantidad	Unidad reducida
Energía potencial	$U^* = U/\epsilon$
Presión	$P^* = P\sigma^3/\epsilon$
Tiempo	$t^* = t/t_0$, donde $t_0 = \sigma\sqrt{m/\epsilon}$

B. Algoritmo de Verlet de velocidad

El algoritmo Velocity-Verlet se utiliza en la simulación de sistemas dinámicos como el movimiento de partículas en física molecular para calcular las posiciones y velocidades de las partículas en el tiempo. Este método es adecuado para fuerzas conservativas y funciona en dos pasos, en los que se calculan las nuevas posiciones y velocidades de las partículas utilizando las fórmulas:

Las ecuaciones utilizadas en el algoritmo se describen mediante las siguientes fórmulas [20]:

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}a_i(t)(\Delta t)^2 \quad (6)$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{1}{2}[a_i(t) + a_i(t + \Delta t)]\Delta t \quad (7)$$

donde $x_i(t)$ es la posición de la partícula i en el tiempo t , $v_i(t)$ es la velocidad de la partícula i en el tiempo t , $a_i(t)$ es la aceleración de la partícula i en el tiempo t y Δt es el paso de tiempo.

El algoritmo de Verlet de velocidad es preciso y estable, lo que lo hace adecuado para la simulación de sistemas complejos y altamente dinámicos. Además, conserva la energía total del sistema, lo que es fundamental en la simulación de sistemas físicos. [21]

C. Termostato

Para mantener una temperatura constante en la simulación, se utilizó un termostato que ajusta las velocidades

de las partículas en cada iteración del algoritmo. Para ello, se calculó la energía cinética inicial por partícula KE_i y la energía cinética por partícula KE en el tiempo t .

1. Energía cinética: $E_k = KE_i/KE$
2. Velocidad: $FE = \sqrt{E_k} = \sqrt{KE_i/KE}$

III. METODOLOGÍA

En este estudio, utilizamos simulaciones de dinámica molecular para explorar el comportamiento de un sistema de partículas. Creamos un script personalizado que nos permitió controlar cada aspecto del sistema [22]. Para describir las interacciones entre las 729 partículas, empleamos un potencial de Lennard-Jones truncado con $\sigma = 1$ y $\epsilon = 0.4$ en unidades reducidas. Se utilizó una red cúbica centrada en las caras para simular moléculas de argón gaseoso.

Utilizamos el algoritmo de Verlet de velocidad con un paso de tiempo de 0.005 en unidades reducidas de Lennard-Jones y realizamos la simulación durante 500,000 iteraciones. Para reducir el costo computacional en el cálculo de las interacciones a larga distancia, empleamos la técnica del vecino más cercano.

Para mantener la temperatura constante, utilizamos una técnica computacional llamado termostato, que reescala las velocidades de las partículas. Esto nos permitió mantener la temperatura del sistema en un valor estable y predeterminado.

Para analizar los resultados de la simulación, utilizamos herramientas de visualización y análisis de Python, como la biblioteca Matplotlib y Pandas. Generamos gráficos de temperatura y energía potencial en función del tiempo para evaluar la estabilidad del sistema. Además, creamos animaciones en 3D para visualizar el movimiento de las partículas en la caja de simulación.

A. Valores teóricos utilizados

Para las moléculas de gas de argón se consideraron:

TABLE III. Conversiones de unidades.

Cantidad	Unidad de conversión
Masa	$40 \times 1,7 \times 10^{-27} \text{kg} = 68 \times 10^{-27} \text{kg}$
Energía	$1 \text{ kT} = 4,14 \times 10^{-21} \text{ J} = \epsilon$
Tiempo	$t = \sqrt{\frac{ML^2}{E}} = 1,38 \times 10^{-12} \text{ s}$
Longitud o σ	$3,4\sigma$
ϵ	$\epsilon = 1,654 \times 10^{-21} \text{ J} = 0.4kT$ (a $T = 300K$)

IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La figura 1 muestra el diagrama de flujo del algoritmo de simulación utilizado.

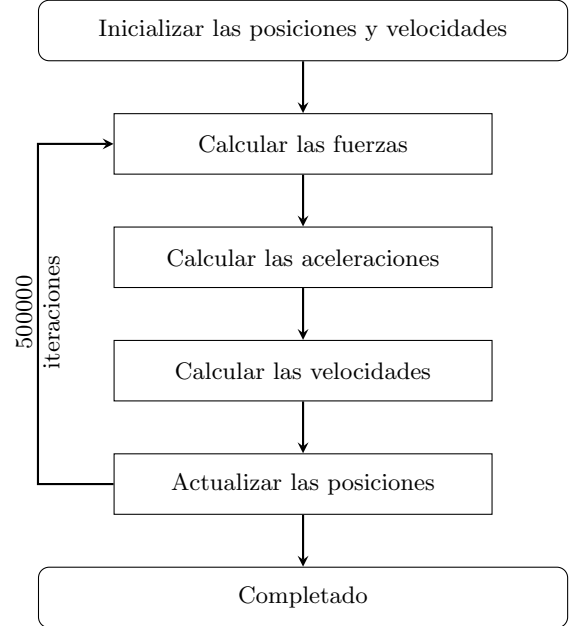


FIG. 1. Diagrama de flujo del algoritmo de simulación utilizado

V. RESULTADOS

La Figura 2 muestra tanto el momento inicial como el final (luego de 500,000 pasos) del sistema, lo que nos permite observar la evolución del sistema durante la simulación.

La Figura 3 muestra la energía total, potencial y cinética. Se observa que se mantiene relativamente estable a lo largo de las iteraciones, lo que indica que el termostato funcionó adecuadamente para mantener la temperatura constante.

La Figura 4 muestra la distribución de la rapidez de las partículas a lo largo del tiempo, lo que nos permite evaluar la evolución del sistema en términos de la distribución de las velocidades de las partículas.

Para visualizar el movimiento de las partículas en la caja de simulación, se creó una animación en 3D. El video 1 muestra dos instantáneas de la animación. El archivo puede verse a través de la plataforma Vimeo.

VI. DISCUSIÓN

Para evitar fallas en la simulación, se recomienda utilizar generadores de números aleatorios con distribuciones uniformes para generar posiciones iniciales. Las velocidades

¹ https://github.com/totallynotdavid/Dinamica_Molecular

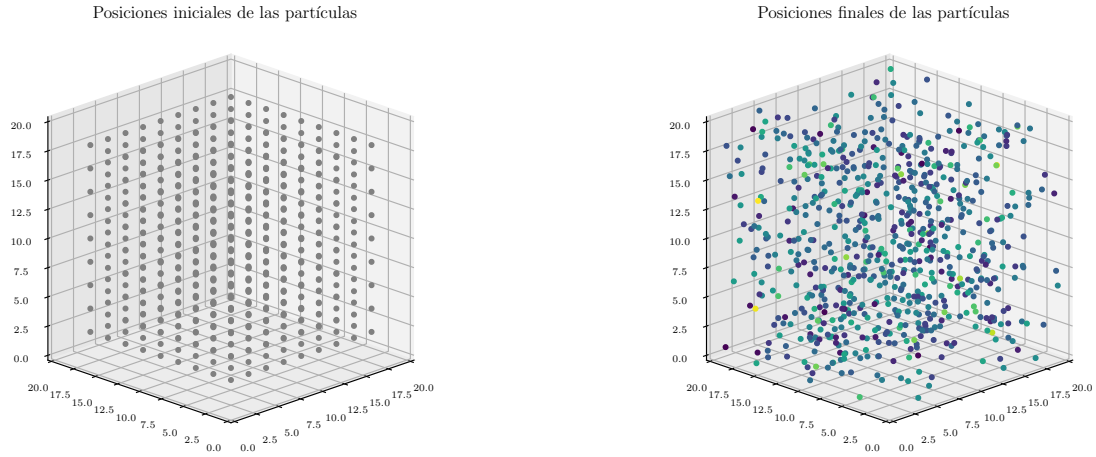


FIG. 2. Momento inicial y final del sistema.

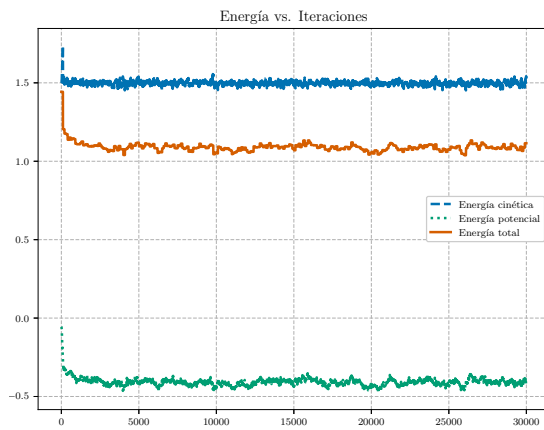


FIG. 3. Energía total, potencial y cinética a lo largo de las iteraciones.

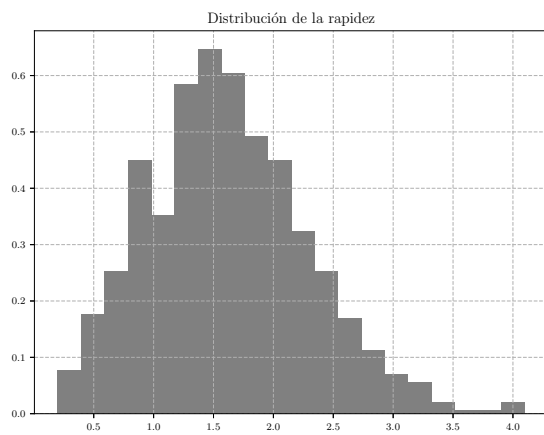
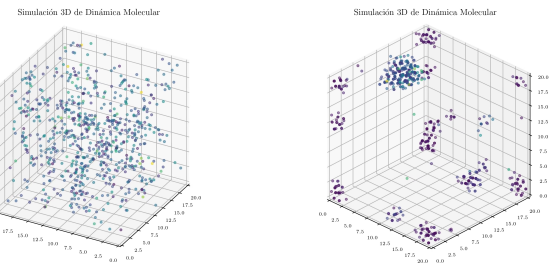


FIG. 4. Distribución de la rapidez de las partículas a lo largo del tiempo.



Video 1. Capturas de la animación en 3D que muestra el movimiento de las partículas en la caja de simulación.

y aceleraciones iniciales no presentan problemas y se pueden establecer en cero, aunque esto significa que la distribución de velocidad de las partículas en $t = 0$ no es de forma de Maxwell-Boltzmann. El estado inicial del sistema tiene un impacto significativo en los resultados de la simulación. Si se agregan demasiadas partículas, la función de cálculo de fuerzas puede encontrar divisiones entre 0, pero se puede solucionar aumentando el tamaño de la caja. Aunque las gráficas pueden ser completadas rápidamente gracias al paquete numba, tomando alrededor de 26 minutos para 500,000 iteraciones; la creación del video es el procedimiento que lleva más tiempo en completarse, tomando alrededor de 10 horas con 31 minutos para 500,000 iteraciones.

A futuro, se podrían explorar la inclusión de interacciones de largo alcance o la simulación de sistemas de partículas no esféricas. Además, se podría considerar la adición de campos externos para estudiar sistemas más complejos, como el comportamiento de moléculas en solución o en presencia de superficies. También se podrían estudiar los cúmulos de argón en gas utilizando el potencial de Mie.

VII. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha simulado el comportamiento de un sistema de partículas de argón utilizando el potencial de Lennard-Jones, y se ha estudiado cómo la temperatura y la densidad afectan el movimiento de las partículas. Se ha demostrado que el estado inicial del sistema tiene un impacto significativo en los resultados de la simulación, y que el uso de generadores de números aleatorios con distribuciones uniformes para las posiciones iniciales puede

prevenir fallas en la simulación. Se sugiere la exploración de posibles extensiones de este trabajo, como la inclusión de interacciones de largo alcance o la simulación de sistemas de partículas no esféricas.

ACKNOWLEDGMENTS

Quiero agradecer a Github Codespaces por su ayuda indirecta en la compilación de este proyecto. También quiero agradecer a mi amigo Pedro Fernández por darme la idea de realizar este trabajo.

-
- * davidamos.duran@unmsm.edu.pe
- [1] T. van Westen and J. Gross, *The Journal of Chemical Physics* **147**, 014503 (2017).
 - [2] T. Lafitte, A. Apostolakou, C. Avendaño, A. Galindo, C. S. Adjiman, E. A. Müller, and G. Jackson, *The Journal of Chemical Physics* **139**, 154504 (2013).
 - [3] S. Stephan, M. Thol, J. Vrabec, and H. Hasse, *Journal of Chemical Information and Modeling* **59**, 4248 (2019).
 - [4] GitHub, “The top programming languages,” (2022).
 - [5] T. E. Oliphant, *Computing in Science & Engineering* **9**, 10 (2007).
 - [6] X. Wang, S. Ramírez-Hinestrosa, J. Dobnikar, and D. Frenkel, *Physical Chemistry Chemical Physics* **22**, 10624 (2020).
 - [7] S. W. de Leeuw, B. Smit, and C. P. Williams, *The Journal of Chemical Physics* **93**, 2704 (1990).
 - [8] J. E. Lennard-Jones, *Proceedings of the Physical Society* **43**, 461 (1931).
 - [9] F. London, *Zeitschrift für Physik* **63**, 245 (1930).
 - [10] W. W. Wood and F. R. Parker, *The Journal of Chemical Physics* **27**, 720 (1957).
 - [11] G. Rutkai, M. Thol, R. Span, and J. Vrabec, *Molecular Physics* **115**, 1104 (2016).
 - [12] P. M. Morse, *Physical Review* **34**, 57 (1929).
 - [13] R. A. Buckingham, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **168**, 264 (1938).
 - [14] I. R. McDonald and K. Singer, *The Journal of Chemical Physics* **50**, 2308 (1969).
 - [15] M. Schappals, A. Mecklenfeld, L. Kröger, V. Botan, A. Köster, S. Stephan, E. J. García, G. Rutkai, G. Raabe, P. Klein, K. Leonhard, C. W. Glass, J. Lenhard, J. Vrabec, and H. Hasse, *Journal of Chemical Theory and Computation* **13**, 4270 (2017).
 - [16] D. Frenkel, *The European Physical Journal Plus* **128** (2013), 10.1140/epjp/i2013-13010-8.
 - [17] J. A. Rackers and J. W. Ponder, *The Journal of Chemical Physics* **150**, 084104 (2019).
 - [18] A. Rahman, *Physical Review* **136**, A405 (1964).
 - [19] L. Rowley, D. Nicholson, and N. Parsonage, *Journal of Computational Physics* **17**, 401 (1975).
 - [20] A. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications* (Prentice Hall, 2001).
 - [21] S. Toxvaerd, O. J. Heilmann, and J. C. Dyre, *The Journal of Chemical Physics* **136**, 224106 (2012).
 - [22] D. Duran, “Dinámica molecular,” (2023).