

Simulación MD de un fluido de Lennard-Jones.

A. Sztrajman

Se estudió la dinámica de un sistema de partículas que interactúan a través de un potencial de Lennard-Jones, en un dominio periódico 3D. Para ello se utilizó un modelo MD (dinámica molecular) con integración *Velocity Verlet* aplicada a las ecuaciones de movimiento de Langevin.

I. FLUIDO LJ

En un fluido de Lennard-Jones, las partículas interactúan de a pares a través del potencial de Lennard-Jones [1]:

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

dependiente de la distancia r entre el par de partículas. Los parámetros ϵ y σ permiten definir la magnitud de la interacción y el volumen de exclusión de las partículas, como se muestra en la figura 1.

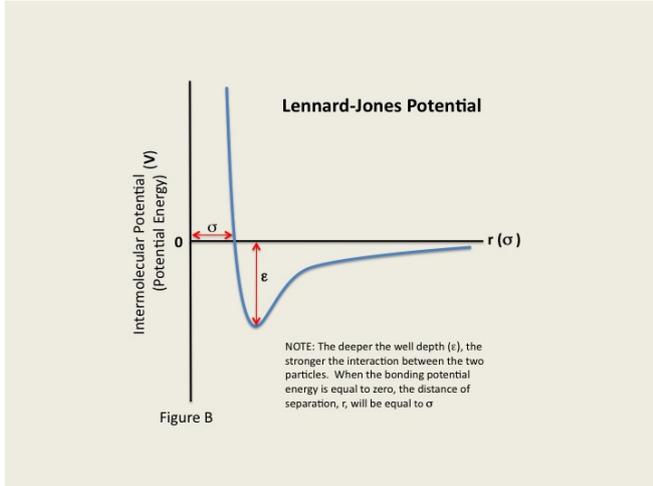


Figura 1 Potencial de Lennard-Jones.

A partir del potencial, podemos obtener una expresión para la fuerza producida por la interacción:

$$\vec{F}_{LJ}(r) = -\vec{\nabla}V^{LJ}(r) = -\frac{dV_{LJ}}{dr}\hat{r} \quad (2)$$

$$= -\frac{24\epsilon}{r} \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - 2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right] \hat{r} \quad (3)$$

II. DINÁMICA MOLECULAR

Para estudiar la evolución temporal de un sistema de partículas, usamos el método de integración *Velocity Ver-*

let

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2$$

$$\vec{v}(t + \Delta t/2) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t \quad (4)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t + \Delta t/2) + \frac{1}{2}\vec{a}(t + \Delta t)\Delta t$$

aplicado a las ecuaciones de movimiento. En el caso de un ensamble *NVE*, estas son las ecuaciones de Newton. En el ejemplo que vamos a estudiar nosotros, queremos analizar la dinámica de un sistema a temperatura constante (ensamble *NVT*), de modo que decidimos usar las ecuaciones de movimiento de Langevin (termostato de Langevin):

$$m\ddot{\vec{r}} = \vec{F}_{LJ} - \gamma\dot{\vec{r}} + \sqrt{\frac{2\gamma k_b T m}{\Delta t}}\vec{\eta}(t) \quad (5)$$

donde $\vec{\eta}(t)$ es un vector cuyas componentes son aleatorias con distribución normal, y deben ser recalculadas en cada paso de integración temporal.

A. Condiciones de borde

La integración de las ecuaciones de movimiento de las partículas se realizó sobre un dominio cuadrado tridimensional, con condiciones de borde periódicas sobre los lados del cuadrado. Esto implicó redefinir las posiciones de las partículas en cada paso temporal, de manera de mantener a las partículas dentro del dominio cuadrado. El algoritmo desarrollado para este fin, redefine correctamente la posición de cada partícula independientemente de la distancia a la que se encuentra del dominio original cuadrado: si tenemos una partícula con una coordenada x en un dominio de tamaño L , la operación que nos devuelve la posición correcta de la partícula (en el dominio original) es:

`modulo(x, L);`

donde la operación `modulo` corresponde al resto de la división entera, pero con la particularidad de que el cociente tiene el signo del numerador:

```
double modulo(double a, double b) {
    if (a < 0)
        a = a + (abs(floor(a/b))+1)*b;
    return a - floor(a/b)*b;
}
```

Las condiciones de borde periódicas surgen adicionalmente cuando tenemos que calcular distancias entre partículas, al momento de calcular fuerzas y potenciales dependientes de r . El problema que surge en este caso es identificar cuál es la mínima distancia entre dos partículas, siendo que la periodicidad de los bordes nos permiten llegar de una partícula a la otra por varios caminos. El problema se resuelve componente a componente:

```
vec closestParticlePosition(vec& r1, vec& r2) {
    vec ret;
    for(int i=0; i<3; i++) {
        double dx = r2[i]-r1[i]; //pj - pi
        if (abs(dx) <= L/2)
            ret[i] = r2[i];
        else
            ret[i] = r2[i] - L*sign(dx);
    }
    return ret;
}
```

III. MAGNITUDES TERMODINÁMICAS

Para calcular valores de temperatura durante la simulación, podemos vincularla con la energía cinética del sistema. En el caso 3D:

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{m_i \vec{v}_i^2}{2} = \frac{3}{2} N k_b T \quad (6)$$

de manera que

$$T = \frac{\sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i^2}{3Nk_b} \quad (7)$$

Para calcular los valores de presión en la simulación, debemos hacer uso del teorema del virial:

$$P = \frac{Nk_b T}{V} + \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \sum_{j<i} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij} \quad (8)$$

donde vemos que la presión tiene una contribución cinética, y una potencial, proveniente de la interacción entre partículas. En el caso del gas ideal, solamente observamos la contribución cinética, debido a la ausencia de interacción entre partículas.

IV. RESULTADOS

En las figuras 2 y 3 vemos los valores medios de P y su dispersión ($\sigma_P = \sqrt{\langle P^2 \rangle - \langle P \rangle^2}$), para distintos valores de densidad. Los cálculos fueron realizados con un sistema de 200 partículas, ajustando los valores de volumen para obtener las distintas densidades ρ .

Para valores bajos de densidad (hasta $\rho = 0,4$ aproximadamente), P es una función lineal de la densidad.

Esto es esperable para un gas ideal, con ecuación de estado $P = \rho k_b T$, e implica que en estas densidades la interacción entre partículas es muy poco frecuente (ver figura 4).

Para valores más altos de densidad, el término potencial de la expresión 8 comienza a cobrar importancia, por la cercanía creciente de las partículas. La contribución efectiva del potencial de Lennard-Jones es repulsiva en este caso[2] (contribución positiva a la presión).

En las figuras 5 y 6 vemos las representaciones VMD del sistema, para densidades $\rho = 0,52$ y $\rho = 1$ respectivamente. En el caso de la densidad más alta, las partículas ya no tienen mucho espacio para moverse y tienden a acomodarse en estructuras regulares.

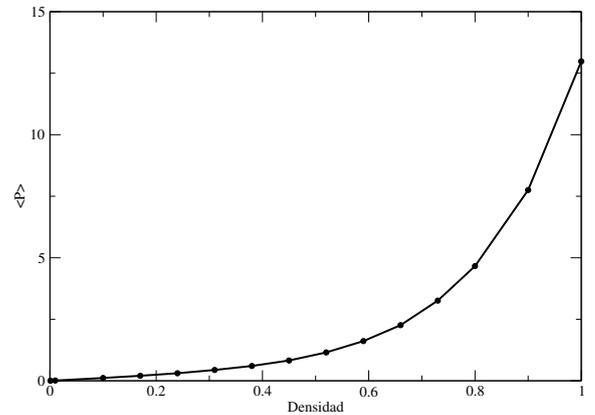


Figura 2 $\langle P \rangle$ vs ρ .

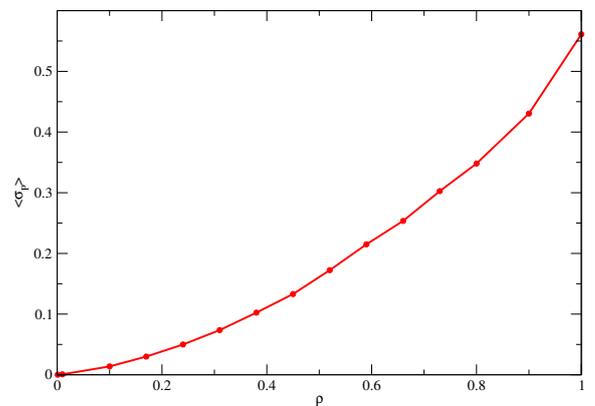


Figura 3 $\langle \sigma_P \rangle$ vs ρ .

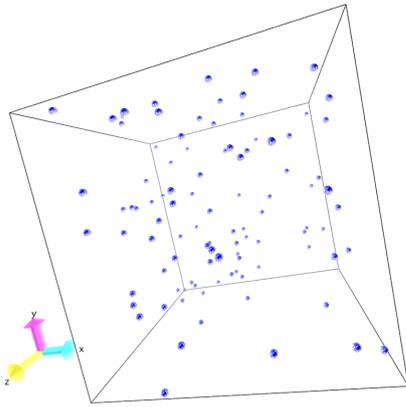


Figura 4 Representación VMD del sistema para una densidad $\rho = 0,001$.

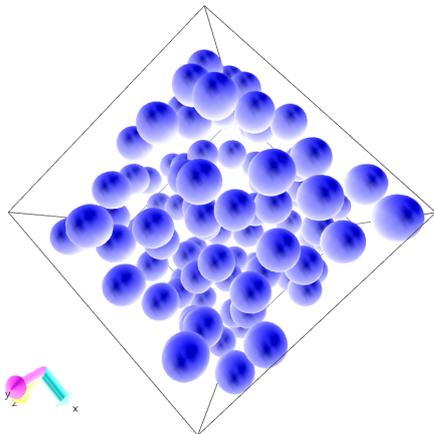


Figura 5 Representación VMD del sistema para una densidad $\rho = 0,52$.

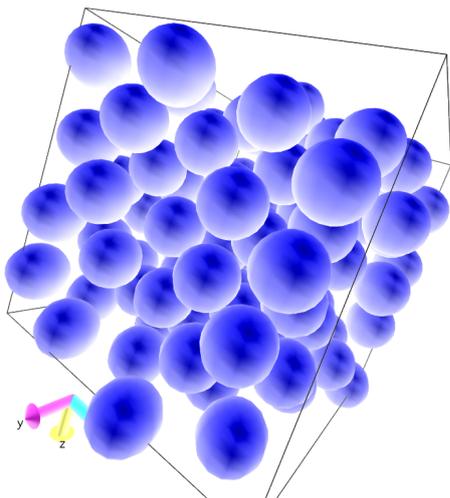


Figura 6 Representación VMD del sistema para una densidad $\rho = 1$.

En las figuras 7 y 8 vemos los valores medios de P y

su dispersión ($\sigma_P = \sqrt{\langle P^2 \rangle - \langle P \rangle^2}$), para distintos valores de temperatura media. Los cálculos fueron realizados con un sistema de 200 partículas, ajustando el valor de temperatura del termostato de Langevin.

En todo el rango estudiado, P es una función lineal de la temperatura. Esto es esperable para un gas ideal, con ecuación de estado $P = \rho k_b T$,

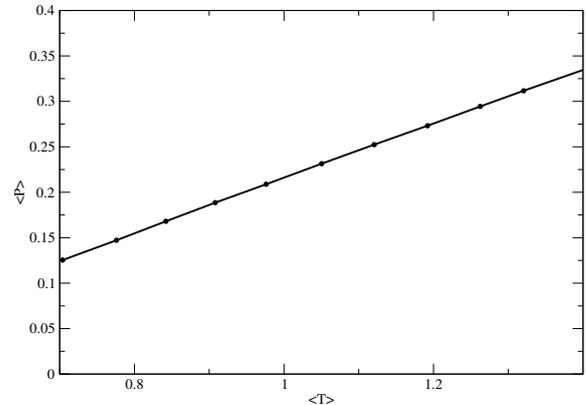


Figura 7 $\langle P \rangle$ vs $\langle T \rangle$.

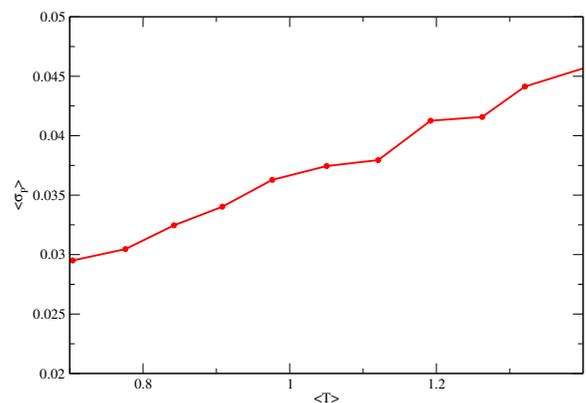


Figura 8 σ_P vs $\langle T \rangle$.

V. FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL

En las figuras 9 a 11 vemos histogramas de distancias entre partículas (denominados *funciones de distribución radial*) para distintas densidades y temperaturas. En la medida en que aumentamos la densidad de partículas, la distribución de distancias cambia de la característica de los gases (casi sin distancias privilegiadas), a la característica de los líquidos (varios picos en distancias cortas). Adicionalmente, las distancias cortas (por debajo de $\sigma = 1$) presentan ocupación nula, debido al término repulsivo del potencial de Lennard-Jones. En el caso de la figura 10, vemos que el aumento de la temperatura produce una disminución ligera del pico principal (es decir que el sistema tiende hacia el comportamiento gaseoso).

VI. PERFORMANCE

Los cálculos del trabajo se realizaron en un CPU Intel Core i5-3210M (2 núcleos, 4 threads) con disco de estado sólido. En este sistema, un cálculo de 100 partículas (2×10^5 pasos de minimización, 2×10^5 de termalización, y 10^6 pasos de producción) demora alrededor de 200 segundos. Sin embargo, si tenemos que realizar muchas corridas del código, una estrategia sencilla para reducir los tiempos de cálculo es ejecutar varias instancias del programa simultáneamente, de manera de aprovechar la paralelización en los múltiples cores del procesador. En la tabla I podemos ver los tiempos de cómputo del código en función de la cantidad de instancias simultáneas:

Procesos	Tiempo total	Tiempo por proceso
1	193 seg	193 seg
2	290 seg	145 seg
4	400 seg	100 seg
6	835 seg	139 seg
8	1080 seg	135 seg

Cuadro I

En un procesador con 4 threads, el menor tiempo por proceso se obtiene justamente al ejecutar simultáneamente 4 procesos.

Bibliography

- [1] B. QIAO, *Simulation Techniques for Soft Matter Sciences*. SimBio group, FIAS, Frankfurt. 2007.
- [2] SklogWiki, <http://www.sklogwiki.org/SklogWiki/index.php/Pressure>

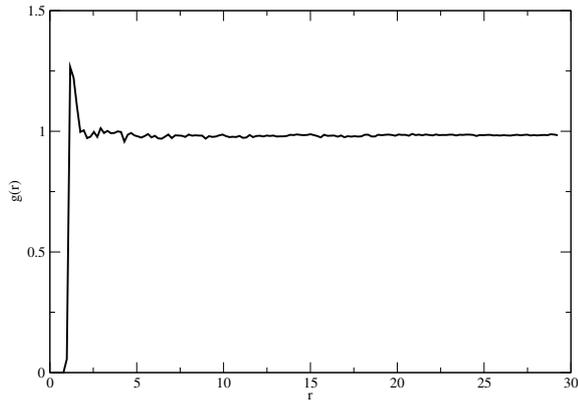


Figura 9 Función de distribución radial. $T = 1,1\epsilon$, $\rho = 0,001$.

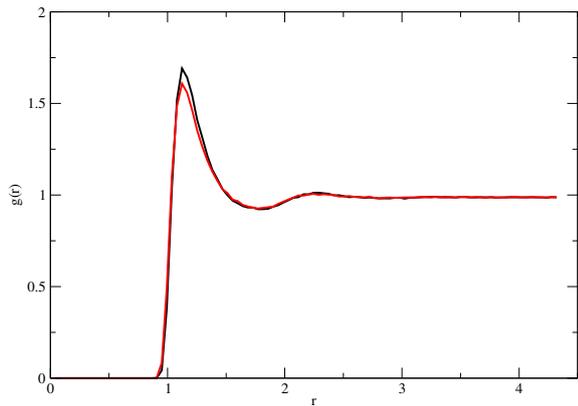


Figura 10 Función de distribución radial. $T = 1,1\epsilon$ (negro) y $T = 1,4\epsilon$ (rojo), $\rho = 0,30$.

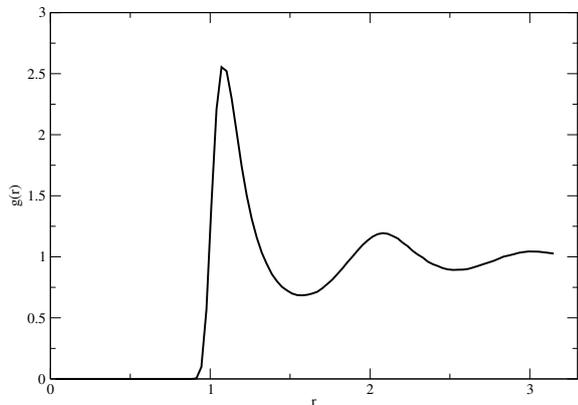


Figura 11 Función de distribución radial. $T = 1,1\epsilon$, $\rho = 0,8$.