

Termostato Nose-Hoover y correcta elección de parámetros: Aplicación a dinámica molecular de Argón

Gerson Valenzuela y Pedro G. Toledo

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción
Casilla 160-C, Concepción. Email: gersonvalenzuela@gmail.com, petoledo@udec.cl

La simulación computacional con dinámica molecular consiste en resolver la segunda ley de Newton para un sistema de muchas partículas con condiciones apropiadas. La mayoría de los estudios en esta área utilizan un termostato para trabajar a temperatura controlada donde el de Nosé-Hoover[Ⓞ] tiene especial importancia pues permite simular en el colectivo canónico NVT caracterizado por la fluctuación de la energía del sistema $\langle \delta E^2 \rangle = C_v k_B T^2$ en donde C_v es la capacidad calorífica. La fluctuación inducida por las ecuaciones de Nosé-Hoover es función del parámetro τ_1 , constante de tiempo que define el comportamiento de la variable ζ que modifica la dinámica de las partículas según $d\mathbf{p}_i/dt = \mathbf{F}_i - \zeta \mathbf{p}_i$. Se llevaron a cabo simulaciones de 1008 átomos de argón como fluido Lennard-Jones 12-6, truncado y ajustado en el radio de corte a 2.5σ , en fase líquida homogénea. Los átomos inicialmente se configuran de acuerdo a una estructura cristalina cúbica centrada en las caras y se disponen con velocidades aleatorias según Maxwell-Boltzmann a 100 K y 35000 mol/m³. El paso de integración es de 10 fs. Se utilizan condiciones de borde periódicas. El estudio aquí demuestra que de acuerdo al valor del parámetro τ_1 utilizado, las fluctuaciones inducidas en argón líquido pudieran corresponder equivocadamente a las de un gas. Los principales resultados se resumen en la Figura 1, donde (A) muestra el C_v calculado para un amplio rango de τ_1 ($\tau_s = 0.287$ ps, constante de tiempo del sistema) que evidencia la existencia de una región que predice el valor experimental de C_v de acuerdo a NIST y una región de baja capacidad calorífica para $(\tau_1/\tau_s)^2 < 0.007$. Para esta última región se estudió la variación de ζ (B) y de la energía cinética del sistema E_K (C) en los instantes iniciales de la simulación, y la derivada del desplazamiento cuadrático medio (MSD) respecto al tiempo (D). De acuerdo a (B) ζ presenta oscilaciones con distinta frecuencia según sea el valor de τ_1 , lo mismo ocurre con E_K en (C). Para $(\tau_1/\tau_s)^2 = 0.002$ y 0.007 E_K adquiere una amplitud bien definida cuando ocurren las primeras oscilaciones de ζ y de acuerdo a (D) en ese periodo de tiempo las partículas tienen movimiento balístico. Así, para estos valores de τ_1 el sistema heredaría las fluctuaciones de un gas representando una situación completamente artificial. Tal conclusión es respaldada por el hecho que C_v en (A) corresponde aproximadamente al valor de un gas ideal para $(\tau_1/\tau_s)^2 < 0.007$. Por otro lado, E_K se estabiliza para $(\tau_1/\tau_s)^2 = 0.03$ sólo cuando el régimen de movimiento es difusivo con lo que las fluctuaciones inducidas en el sistema son las correspondientes a un líquido. Otros resultados nuestros comprueban que las simulaciones en la región de bajo C_v no corresponden al sistema de interés revelando la importancia de una correcta elección de τ_1 .

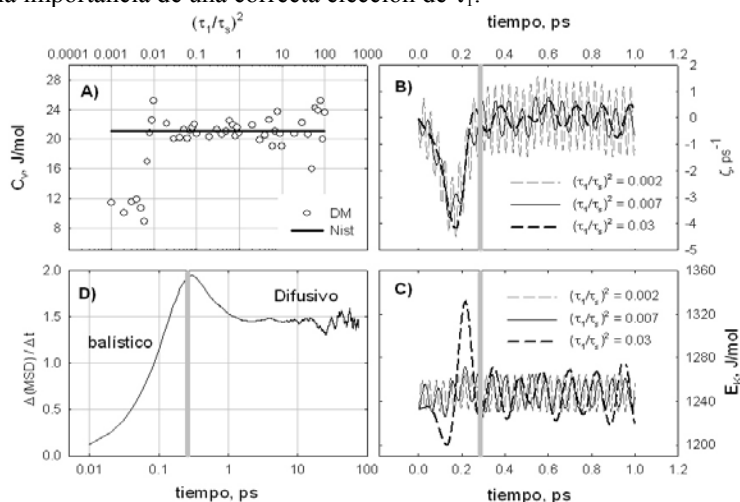


Figura 1. C_v vs $(\tau_1/\tau_s)^2$ (A), ζ (B), E_K (C) y MSD (D) vs t, línea vertical en (B), (C) y (D) marca la transición de movimiento de las partículas de balístico a difusivo.

[Ⓞ] Hoover G., Phys. Rev. A., **31**(3): 1695-1697, (1985)