Lennard-Jones

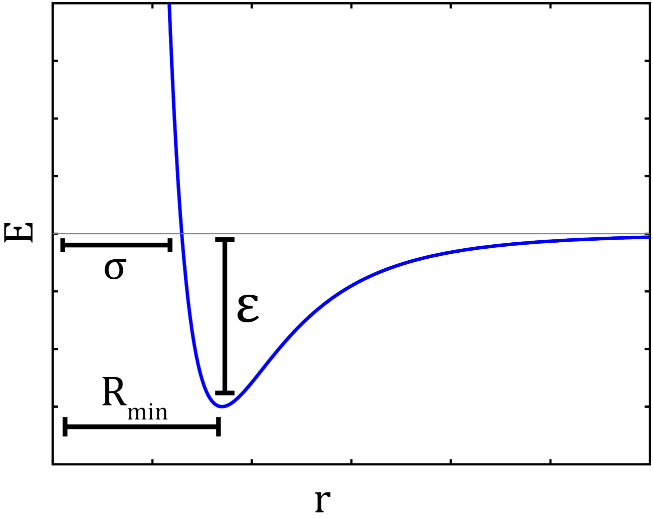
El hamiltoniano es

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} V(r_{ij}) \right] \tag{1}$$

En el caso de Lennard-Jones (12,6)

$$V(r) = 4\,\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right] \tag{2}$$

Lennard-Jones(12,6)



Unidades reducidas

real	reducida
x	x/σ
V	$V/(N\epsilon)$
E	$E/(N\epsilon)$
T	KT/ϵ
t	$\sqrt{\epsilon/(m\sigma^2)}\,t$
ρ	$\sigma^3\,\rho$
F	$(\sigma/\epsilon)\,F$
P	$(\sigma^3/\epsilon)\,P$
C_v	$C_v/(NK)$

Cálculo de las fuerzas y potenciales

En unidades reducidas

$$V(r) = 4\left[\left(\frac{1}{r}\right)^{12} - \left(\frac{1}{r}\right)^{6}\right] \tag{3}$$

$$f(r) = -\frac{dV}{dr} = 24\left(\frac{1}{r}\right)\left[2\left(\frac{1}{r}\right)^{12} - \left(\frac{1}{r}\right)^{6}\right] \tag{4}$$

$$f_x = \frac{x}{r}\, f(r) \quad , \quad f_y = \frac{y}{r}\, f(r) \quad , \quad f_z = \frac{z}{r}\, f(r) \tag{5}$$

Potenciales truncados

(a) Evaluar las fuerzas entre todas las partículas es muy costoso computacionalmente. Debemos "truncar" el potencial para el rango $r > 2.5\,\sigma$.

(b) También es necesario "truncar" el pontencial para que sea válido aplicar las condiciones periódicas de contorno (a primeras imágenes). Se debe cumplir la condición

$$r_c < \frac{L}{2} \quad , \quad r_c = 2.5\,\sigma \tag{6}$$

Notar que esta condición impone un límite a las altas densidades!

Efectos del “truncamiento”

(a) Si truncamos, es equivalente a calcular $\tilde{V}(r) = V(r)\,\Theta(r_c - r)$

Entonces,

$$\tilde{f}(r) = -\frac{d\tilde{V}}{dr} = f(r)\,\Theta(r_c - r) - V(r_c)\,\delta(r_c - r) \qquad (7)$$

Equivale a agregar un impulso a la distancia r_c.

(b) Perdemos una cierta cantidad de energía media

$$\langle V_{\mathrm{perd.}} \rangle = \int_{r_c}^{\infty} V(r)\,\rho\,4\pi r^2\,dr \approx -\rho\sigma^3\epsilon \qquad (8)$$

Soluciones al truncamiento

(a) Desplazamos el potencial, aunque persiste el problema de la discontinuidad de la derivada r_c.

$$\mathcal{V} = V(r) - 4\left[\left(\frac{1}{r_c}\right)^{12} - \left(\frac{1}{r_c}\right)^{6}\right] \quad , \quad r_c = 2.5 \qquad (9)$$

(b) Una solución mejor es crear un polinomio interpolante entre $r = 2.5$ y $r = 3$.

Tabla de fuerzas y potenciales

Las fuerzas y los potenciales se tabulan para evitar la evaluación de una expresión compleja a cada paso.

(a) Conviene que la tabla tenga r, r^2, $f(r)$ y $V(r)$. El valor cuadrático r^2 se incluye para evitar calcular la raiz cuadrada a cada paso.

(b) Para hallar los valores en la tabla, se usa método de bisección u otro similar.

```
while (rmax-rmin>dr)
 {
    if (r2<(r2max+r2min)/2.0)   r2max=(r2max+r2min)/2.0
    if (r2>(r2max+r2min)/2.0)   r2min=(r2max+r2min)/2.0
    ...
 }
```

Tabla de fuerzas y potenciales

(c) En el caso específico de Lennard-Jones, todo depende de r^2.

$$V(r) = 4\left[\left(\frac{1}{r}\right)^{12} - \left(\frac{1}{r}\right)^{6}\right] = 4\left[\left(\frac{1}{r^2}\right)^{6} - \left(\frac{1}{r^2}\right)^{3}\right] \quad (10)$$

$$f_x = 24\left(\frac{x}{r^2}\right)\left[2\left(\frac{1}{r^2}\right)^{6} - \left(\frac{1}{r^2}\right)^{3}\right] \quad (11)$$

$\Rightarrow$ sólo calculamos r^2 (y guardamos también r en la tabla).

Cómputo de las fuerzas

```
for (i=0;i<N-1;i++)
 {
   for (j=i+1;j<N;j++)
   {
     h = (int)(r*r-r0*r0)/dr2;

     f = 0.0
     if (r*r<rc*rc) f = tabla[4*h];

     fxi = dx*f;
     fyi = dy*f;
     fzi = dz*f;
     fxj = -dx*f;
     fyj = -dy*f;
     fzj = -dz*f;
   }
 }
```