

>>> Dinámica Browniana para la simulación de sistemas coloidales

>>> IV Escuela Internacional de Ingeniería de la Materia Fuera de Equilibrio
UASLP - BUAP

Nombre: Alexis Torres Carbajal *

Fecha: 24 de octubre de 2022

*Universidad Nacional Autónoma de México - Instituto de Física
alexistc@fisica.unam.mx

>>> Resumen

1. Sistemas coloidales

2. Dinámica Browniana

3. Elementos de simulación

4. Cálculo de observables

5. Simulación de coloides interactuantes

>>> Simulación por computadora

¿Por qué usar simulaciones por computadora?

>>> Simulación por computadora

¿Por qué usar simulaciones por computadora?

- * Validar aproximaciones teóricas

>>> Simulación por computadora

¿Por qué usar simulaciones por computadora?

- * Validar aproximaciones teóricas
- * Corroborar resultados experimentales

>>> Simulación por computadora

¿Por qué usar simulaciones por computadora?

- * Validar aproximaciones teóricas
- * Corroborar resultados experimentales
- * Realizar predicciones donde los enfoques teóricos fallan o en condiciones experimentales difíciles.

>>> Simulación por computadora

¿Por qué usar simulaciones por computadora?

- * Validar aproximaciones teóricas
- * Corroborar resultados experimentales
- * Realizar predicciones donde los enfoques teóricos fallan o en condiciones experimentales difíciles.
- * Guiar el diseño experimental.

>>> Simulación por computadora

¿Por qué usar simulaciones por computadora?

- * Validar aproximaciones teóricas
- * Corroborar resultados experimentales
- * Realizar predicciones donde los enfoques teóricos fallan o en condiciones experimentales difíciles.
- * Guiar el diseño experimental.
- * Establecer pautas de corrección en los enfoques teóricos.

>>> Simulación por computadora

- * En una simulación las componentes de un sistema se pueden tratar de manera individual

>>> Simulación por computadora

- * Cantidades microscópicas y macroscópicas se derivan a partir del comportamiento de las especies.

>>> Simulación por computadora

- * Los métodos de análisis microscópicos son indispensables para la investigación de fenómenos Físicos o para el diseño de nuevos materiales.

```
>>> ¿Qué se puede medir en una simulación?
```

- * Propiedades estructurales

```
>>> ¿Qué se puede medir en una simulación?
```

- * Propiedades estructurales

>>> ¿Qué se puede medir en una simulación?

- * Propiedades estructurales
- * Propiedades termodinámicas

>>> ¿Qué se puede medir en una simulación?

- * Propiedades estructurales
- * Propiedades termodinámicas

>>> ¿Qué se puede medir en una simulación?

- * Propiedades estructurales
- * Propiedades termodinámicas
- * Propiedades dinámicas

>>> Métodos de simulación molecular

* Método Monte Carlo

>>> Métodos de simulación molecular

- * Método Monte Carlo

- * Dinámica Molecular

>>> Métodos de simulación molecular

- * Método Monte Carlo
- * Dinámica Molecular
- * Dinámica Browniana

>>> Métodos de simulación molecular

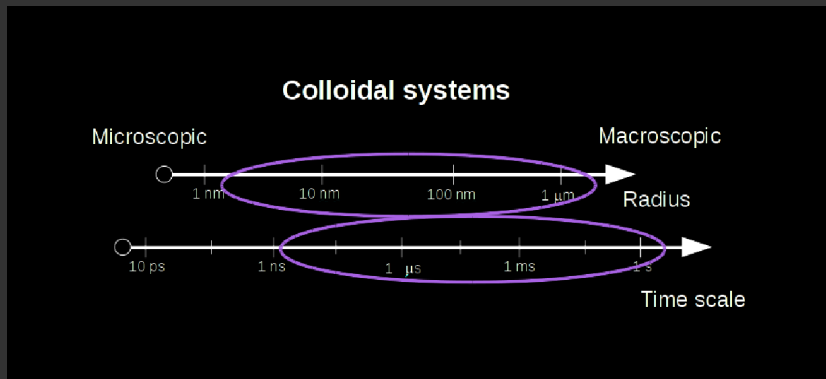
- * Método Monte Carlo
- * Dinámica Molecular
- * Dinámica Browniana
- * Dinámica de partículas disipativas

>>> Métodos de simulación molecular

- * Método Monte Carlo
- * Dinámica Molecular
- * Dinámica Browniana
- * Dinámica de partículas disipativas
- * Métodos de lattice Boltzmann

>>> ¿Cómo elegir un esquema de simulación?

Escalas características



>>> Dinámica Browniana

Un sistema coloidal se compone por partículas dispersas en un fluido compuesto por especies más pequeñas

>>> Dinámica Browniana

Las escalas características de partículas coloidales y de fluido difieren en ordenes de magnitud

$$m_c \gg m \qquad \sigma_c \gg \sigma \qquad \tau_c \gg \tau$$

>>> Dinámica Browniana

En la dinámica Browniana el medio se considera un continuo y solo la dinámica de los coloides es descrita

>>> Dinámica Browniana

La interacción entre partículas del fluido con el coloide se toma en cuenta a través del movimiento aleatorio del coloide

>>> Dinámica Browniana

- * Método Monte Carlo
- * Dinámica Molecular
- * Dinámica Browniana
- * Dinámica de partículas disipativas
- * Métodos de lattice Boltzmann

>>> Movimiento Browniano: La idea

La dinámica de una dispersión coloidal se puede caracterizar por la ecuación de Langevin

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F} + \mathbf{F}_{ext} - \xi \mathbf{v} + \mathbf{F}^+, \quad (1)$$

>>> Movimiento Browniano: La idea

La dinámica de una dispersión coloidal se puede caracterizar por la ecuación de Langevin

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F} + \mathbf{F}_{ext} - \xi \mathbf{v} + \mathbf{F}^+, \quad (1)$$

donde

\mathbf{p} es el momento lineal de una partícula esférica de masa m

>>> Movimiento Browniano: La idea

La dinámica de una dispersión coloidal se puede caracterizar por la ecuación de Langevin

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F} + \mathbf{F}_{ext} - \xi \mathbf{v} + \mathbf{F}^+, \quad (1)$$

donde

\mathbf{p} es el momento lineal de una partícula esférica de masa m

\mathbf{F} es la fuerza sobre la partícula

>>> Movimiento Browniano: La idea

La dinámica de una dispersión coloidal se puede caracterizar por la ecuación de Langevin

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F} + \mathbf{F}_{ext} - \xi \mathbf{v} + \mathbf{F}^+, \quad (1)$$

donde

\mathbf{p} es el momento lineal de una partícula esférica de masa m

\mathbf{F} es la fuerza sobre la partícula

\mathbf{F}_{ext} es una fuerza externa

>>> Movimiento Browniano: La idea

La dinámica de una dispersión coloidal se puede caracterizar por la ecuación de Langevin

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F} + \mathbf{F}_{ext} - \xi \mathbf{v} + \mathbf{F}^+, \quad (1)$$

donde

\mathbf{p} es el momento lineal de una partícula esférica de masa m

\mathbf{F} es la fuerza sobre la partícula

\mathbf{F}_{ext} es una fuerza externa

$\xi = 3\pi\eta\sigma$ es el coeficiente de fricción de una partícula de diámetro σ en un fluido con viscosidad η

>>> Movimiento Browniano: La idea

La dinámica de una dispersión coloidal se puede caracterizar por la ecuación de Langevin

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F} + \mathbf{F}_{ext} - \xi \mathbf{v} + \mathbf{F}^+, \quad (1)$$

donde

\mathbf{p} es el momento lineal de una partícula esférica de masa m

\mathbf{F} es la fuerza sobre la partícula

\mathbf{F}_{ext} es una fuerza externa

$\xi = 3\pi\eta\sigma$ es el coeficiente de fricción de una partícula de diámetro σ en un fluido con viscosidad η

\mathbf{F}^+ es una fuerza aleatoria sobre el coloide

>>> Movimiento Browniano: Fuerza aleatoria

La fuerza aleatoria \mathbf{F}^+ se define con las siguientes propiedades:

>>> Movimiento Browniano: Fuerza aleatoria

La fuerza aleatoria \mathbf{F}^+ se define con las siguientes propiedades:

$$* \langle \mathbf{F}^+ \rangle = 0$$

>>> Movimiento Browniano: Fuerza aleatoria

La fuerza aleatoria \mathbf{F}^+ se define con las siguientes propiedades:

$$* \langle \mathbf{F}^+ \rangle = 0$$

$$* \langle \mathbf{F}^+(t) \mathbf{F}^+(t') \rangle = 2\xi kT \delta(t - t')$$

>>> Movimiento Browniano: Ecuaciones de movimiento

Para un sistema de partículas interactuantes libres de campos externos la ecuación de movimiento se puede escribir como

$$\dot{\mathbf{p}}(t) = \mathbf{F} - \xi \mathbf{p} + \mathbf{F}^+$$

Se asume:

- * \mathbf{F} se deriva de un potencial

>>> Movimiento Browniano: Ecuaciones de movimiento

Para un sistema de partículas interactuantes libres de campos externos la ecuación de movimiento se puede escribir como

$$\dot{\mathbf{p}}(t) = \mathbf{F} - \xi \mathbf{p} + \mathbf{F}^+$$

Se asume:

- * \mathbf{F} se deriva de un potencial
- * ξ es un escalar pues los efectos de la fricción se consideran isotrópicos

>>> Movimiento Browniano: Ecuaciones de movimiento

Para un sistema de partículas interactuantes libres de campos externos la ecuación de movimiento se puede escribir como

$$\dot{\mathbf{p}}(t) = \mathbf{F} - \xi \mathbf{p} + \mathbf{F}^+$$

Se asume:

- * \mathbf{F} se deriva de un potencial
- * ξ es un escalar pues los efectos de la fricción se consideran isotrópicos
- * \mathbf{F}^+ la fuerza aleatoria es independiente para cada partícula

>>> Movimiento Browniano: Algoritmo de Ermak-McCammon

La ecuación de movimiento para una partícula Browniana i arbitraria se escribe

$$\mathbf{r}_i^*(t^* + h) = \mathbf{r}_i^*(t^*) + h\mathbf{F}_i(t^*) + \mathbf{F}_i^+(t), \quad (2)$$

donde h es el paso de integración.

>>> Movimiento Browniano: Algoritmo de Ermak-McCammon

- 1 Especificar las posiciones iniciales
- 2 Calcular las fuerzas sobre cada partícula
- 3 Generar desplazamientos aleatorios
- 4 Calcular las posiciones de las partículas en el siguiente paso de integración
- 5 Regresar al paso 2 y repetir.

>>> Dinámica Browniana: Pseudocódigo

PROGRAM BD

```
CALL BEGIN           !Inicialización

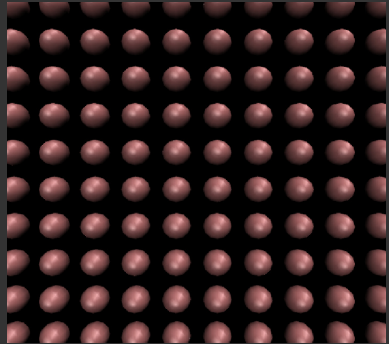
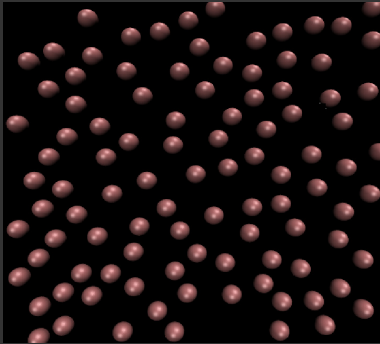
DO I=1,MDSTEP        !Loop principal
  CALL INTEGRA        !Posiciones a t+dt
  CALL BDFORCE        !Fuerza a t+dt
  CALL DYNAMIC        !Estadística de observables
ENDDO

CALL FINIS           !Realizar promedios

STOP
END PROGRAM BD
```

>>> Posiciones iniciales

Dado un número N de partículas, estas se pueden distribuir en una área o volumen de forma aleatoria u ordenada.



>>> Fuerza

Considerando la tercera ley de Newton $\mathbf{F}_{ij} = -\mathbf{F}_{ji}$, la fuerza entre partículas se puede determinar como

```
FX=0.0
FY=0.0
DO I=1,NPART-1
  DO J=I+1,NPART
    DX=RX(I) - RX(J)
    DY=RY(I) - RY(J)

    DX=DX - ANINT(DX*IBOXX)*BOXX
    DY=DY - ANINT(DY*IBOXY)*BOXY

    RIJ=SQRT(DX*DX + DY*DY)
    IF(RIJ .LE. RCUT)
      FZA=FORCE(SIGMA,ESTAR,RIJ)
      FX(I)=FX(I) + FZA*DX
      FY(I)=FY(I) + FZA*DY
      FX(J)=FX(J) - FZA*DX
      FY(J)=FY(J) - FZA*DY
    ENDIF
  ENDDO
ENDDO
```

>>> Integración

De acuerdo a la ec. (2) las posiciones de las partículas al tiempo $t + h$ se puede determinar como

```
DO I=1,NPART
  RDX=SQRT(2.0*H)*GASDEV(IDUMM)
  RDY=SQRT(2.0*H)*GASDEV(IDUMM)

  RXN=RX(I) + FX(I)*H + RDX
  RYN=RY(I) + FY(I)*H + RDY

  RX(I)=RXN - ANINT(RXN*IBOXX)*BOXX
  RY(I)=RYN - ANINT(RYN*IBOXY)*BOXY
ENDDO
```

>>> Observables

Tras un periodo de equilibración, la estadística necesaria para determinar las observables de interés se calcula con una rutina llamada DYNAMIC

```
SUBROUTINE DYNAMIC
```

```
  IF(IBD .GE. SSTAT)THEN
    IF(MOD(IBD,OUTSAMP) .EQ. 0)CALL SAMPLE
    IF(MOD(IBD,OUTNDYN) .EQ. 0)CALL CORREL
  ENDIF
```

```
  RETURN
END SUBROUTINE DYNAMIC
```

>>> Observables: Propiedades estáticas

Función de distribución radial

- $g(r)$ caracteriza la estructura local del fluido

>>> Observables: Propiedades estáticas

Función de distribución radial

- $g(r)$ caracteriza la estructura local del fluido
- Esta función es la razón entre la densidad promedio $\rho(r)$ a una distancia r de alguna partícula y la densidad a una distancia r en un gas ideal a la misma densidad.

>>> Observables: Propiedades estáticas

Función de distribución radial

- $g(r)$ caracteriza la estructura local del fluido
- Esta función es la razón entre la densidad promedio $\rho(r)$ a una distancia r de alguna partícula y la densidad a una distancia r en un gas ideal a la misma densidad.
- Las desviaciones de $g(r)$ de su valor unitario se debe a una correlación entre las moléculas causada por interacciones intermoleculares.

>>> Observables: Propiedades estáticas

Función de distribución radial

- $g(r)$ caracteriza la estructura local del fluido
- Esta función es la razón entre la densidad promedio $\rho(r)$ a una distancia r de alguna partícula y la densidad a una distancia r en un gas ideal a la misma densidad.
- Las desviaciones de $g(r)$ de su valor unitario se debe a una correlación entre las moléculas causada por interacciones intermoleculares.
- Esta función se puede contrastar con los resultados obtenidos mediante experimentos (difracción de luz) o predicciones teóricas.

>>> Observables: Propiedades estáticas

Función de distribución radial - Muestra

Algoritmo para determinar una muestra de $g(r)$:

```
NSAMP=NSAMP + 1
```

```
DO I=1,NPART-1
```

```
  DO J=I+1,NPART
```

```
    DX=RX(I) - RX(J)
```

```
    DY=RY(I) - RY(J)
```

```
    DX=DX - ANINT(DX*IBOXX)*BOXX
```

```
    DY=DY - ANINT(DY*IBOXY)*BOXY
```

```
    RIJ=SQRT(DX*DX + DY*DY)
```

```
    IG=INT(RIJ/DBIN) + 1
```

```
    IF(IG .LE. NBINX)HGR(IG) + 2
```

```
  ENDDO
```

```
ENDDO
```

>>> Observables: Propiedades estáticas

Función de distribución radial - Promedio

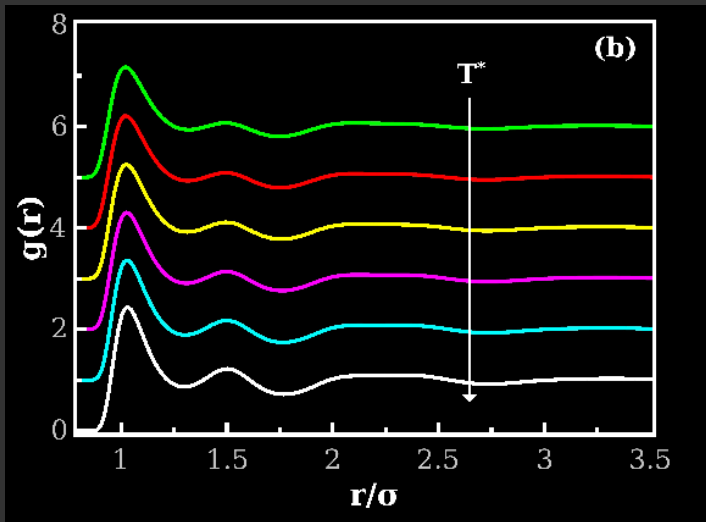
Algoritmo para determinar el promedio de $g(r)$:

```
DO I=2,NBIN-1
  RI=REAL(I-1)*DBIN
  DARE=2.0*PI*RI*DBIN*REAL(NPART)
  GR=REAL(HGR(I))/(RHOSTAR*DARE*REAL(ISAM))
  RI=(REAL(I)-0.5)*DBIN
  WRITE(10,*)RI,GR
ENDDO
```

>>> Observables: Propiedades estáticas

Función de distribución radial - Comportamiento

Como función de la temperatura el comportamiento que $g(r)$ exhibe es:



>>> Observables: Propiedades dinámicas

Desplazamiento cuadrático medio - Muestra

Algoritmo para determinar una muestra de $w(t)$:

```
NTEL=NETL + 1
```

```
IF(MOD(NTEL,ITO) .EQ. 0)THEN
```

```
  TO=TO+1
```

```
  TTO=MOD(TO-1,TOMAX) + 1
```

```
  TIMEO(TTO)=NTEL
```

```
  DO I=1,NPART
```

```
    RXO(I,TTO)=RX(I)
```

```
  ENDDO
```

```
ENDIF
```

```
DO T=1,MIN(TO,TOMAX)
```

```
  IF(DELT .LT. TMAX)THEN
```

```
    NTIME(DELT)=NTIME(DELT) + 1
```

```
    DO I=1,NPART
```

```
      MSDX(DELT)=MSDX(DELT) + (RX(I) - RXO(I,T))**2
```

```
      MSDY(DELT)=MSDY(DELT) + (RY(I) - RYO(I,T))**2
```

```
    ENDDO
```

```
  ENDIF
```

```
ENDDO
```

>>> Observables: Propiedades dinámicas

Desplazamiento cuadrático medio - Promedio

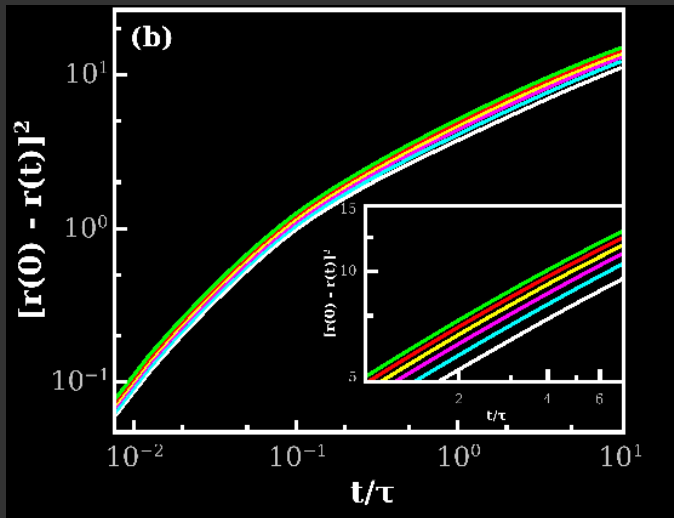
Algoritmo para determinar el promedio de $W(t)$:

```
DO I=1,TMAX
  CTIME=H*REAL(OUTNSAM)*REAL(I-1)
  MSDX(I)=MSDX(I)/(REAL(NPART*NTIME(I)))
  MSDY(I)=MSDY(I)/(REAL(NPART*NTIME(I)))
  WRITE(10,*)CTIME,MSDX(I),MSDY(I)
ENDDO
```

>>> Observables: Propiedades dinámicas

Desplazamiento cuadrático medio - Comportamiento

Como función de la temperatura el comportamiento que $W(t)$ exhibe es:




```
>>> Tiempo para la diversión
```

Dinámica Browniana en dos dimensiones

¡Gracias!