

Final Física Computacional

Ezequiel Cabrera

Introducción:

Partículas mesoscópicamente grandes suspendidas en un fluido de bajo peso molecular, como el agua, experimentan muchos pequeños impulsos impartidos por las moléculas del fluido. Cuando las mesopartículas son observadas en una resolución de tiempo comparativamente grande frente a los intervalos de los impulsos impartidos, el resultado es un movimiento Browniano errático de las mesopartículas.

La simulación de la Dinámica Browniana es un método a mesoescala el cual toma como ventaja la separación en las escalas de tiempo entre la rápida relajación del momento y de los lentos cambios de posición de las partículas Brownianas para realizar un relevamiento de estas interacciones a través fuerzas estocásticas. En este trabajo se implementa la ecuación de Langevin posicional bajo un potencial de Lennard-Jones para representar las trayectorias de las partículas, en unidades reducidas:

$$\begin{aligned} r(t + \Delta t) &= r(t) + \Delta t \cdot f(r(t)) \cdot \frac{1}{3 \cdot \pi \cdot \eta} + \sqrt{2 \cdot \Delta t \cdot D_0} \cdot X \\ \langle X \rangle &= 0 \\ \langle X^2 \rangle &= 1 \end{aligned}$$

En este marco, las fuerzas estocásticas son simuladas a través de la generación de números aleatorios con distribución de probabilidad gaussiana X . Bajo esta metodología el fluido es descrito macroscópicamente como un continuo y las interacciones hidrodinámicas entre las sub partículas son ignoradas.

Para ser capaz de simular la existencia de infinitas partículas, se aplicarán condiciones periódicas de contorno tanto para la dinámica como para la interacción inter particular, esta última con un alcance de interacción finito, en nuestro caso de $r_{cut} = 2.5$. Por lo que al momento de determinar los observables de presión y energía potencial deberá tenerse en cuenta esta contribución, de esta forma:

$$\begin{aligned} E_{pot} &= \sum_{i < j}^n \left(u_{ij}(r_{ij}) - u_{ij}(r_{cut}) \right) + \Delta E_{tail} \\ P &= \rho \cdot T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j}^n \left(f(r_{ij}) \cdot r_{ij} \right) \right\rangle + \Delta P_{tail} \\ \Delta E_{tail} &= \frac{8}{3} \pi \rho \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{r_{cut}} \right)^9 - \left(\frac{1}{r_{cut}} \right)^3 \right] \\ \Delta P_{tail} &= \frac{16}{3} \pi \rho^2 \left[\frac{2}{3} \left(\frac{1}{r_{cut}} \right)^9 - \left(\frac{1}{r_{cut}} \right)^3 \right] \end{aligned}$$

El sistema a simular se encontrará, considerando solo unidades reducidas, a una temperatura $T = 1.1$ y contará con una viscosidad de $\eta = 2.87$, se estudiará el sistema a diferentes densidades entre $[0.2: 1.05]$, haciendo una comparativa de la función de correlación de pares, presión y energía potencial entre Dinámica Browniana y Dinámica Molecular para la densidad $\rho = 0.8$.

Resultados:

Para la generación de los números aleatorios con distribución gaussiana X Se implementó el pseudocódigo propuesto en clase para el método de Box-Muller, mientras que para la simulación y posterior comparativa con Dinámica Molecular se aprovechó el programa creado para la guía 5 implementando velocity verlet. Dado que el paso temporal de integración debe ser mayor al tiempo de relajación de los impulsos impartidos por las partículas del solvente, y menor al tiempo de relajación estructural (*Fig1*), considerando $\tau_a = \frac{1}{D_0}$ como el tiempo de relajación macroscópico y sabiendo que $D_0 = \frac{T}{3\pi\eta}$ (coeficiente de difusión a densidad cero) se puede estimar el paso de integración como $\Delta t < 10^{-3}\tau_a$, para este trabajo se puede ver que con $\Delta t = 0.005$ ya es suficiente, por lo que el tiempo de termalización deberá ser de aproximadamente 10^4 , mientras que el tiempo de corrida de aproximadamente $5 \cdot 10^4$ pasos para permitir al sistema alcanzar tiempos de relajación estructural.

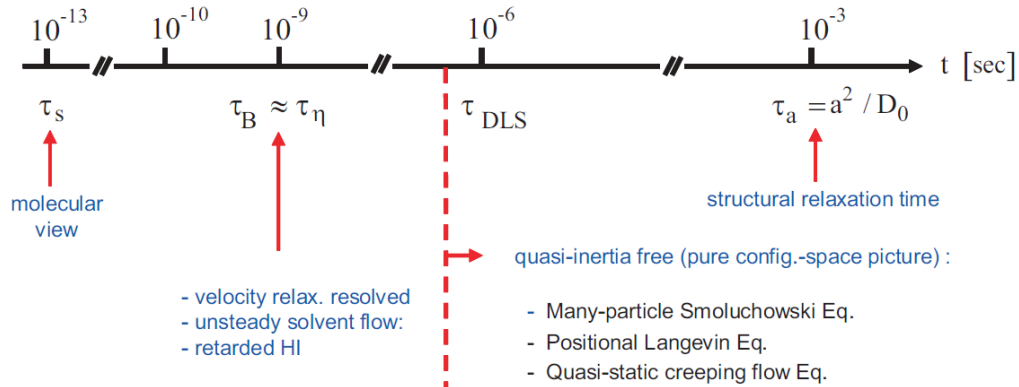


Fig1. Escalas de tiempo coloidales: valores típicos para esferas de radio 100nm suspendidas en agua (extraído de 'Brownian Dynamics simulations'-G.Nägele).

Para los observables de presión y energía potencial se obtuvieron los siguientes resultados, donde el error se colocó como la desviación estándar a modo de criterio para las fluctuaciones de los observables durante la simulación. Durante la termalización en Dinámica Molecular, el sistema se acopló a un termostato simple reescalada las velocidades para

mantener el sistema a una temperatura constante, luego de la termalización, el sistema se desacopló del termostato para realizar las mediciones sobre los observables.

Brownian Dynamics	Molecular Dynamics
$P = 1.6 \pm 0.3$	$P = 1.4 \pm 0.2$
$E_{pot} = -1170 \pm 20$	$E_{pot} = -1180 \pm 10$

Los resultados son consistentes entre sí, analizando la función de correlación de pares de la Fig2. se puede decir que ambos sistemas coinciden en el estado líquido.

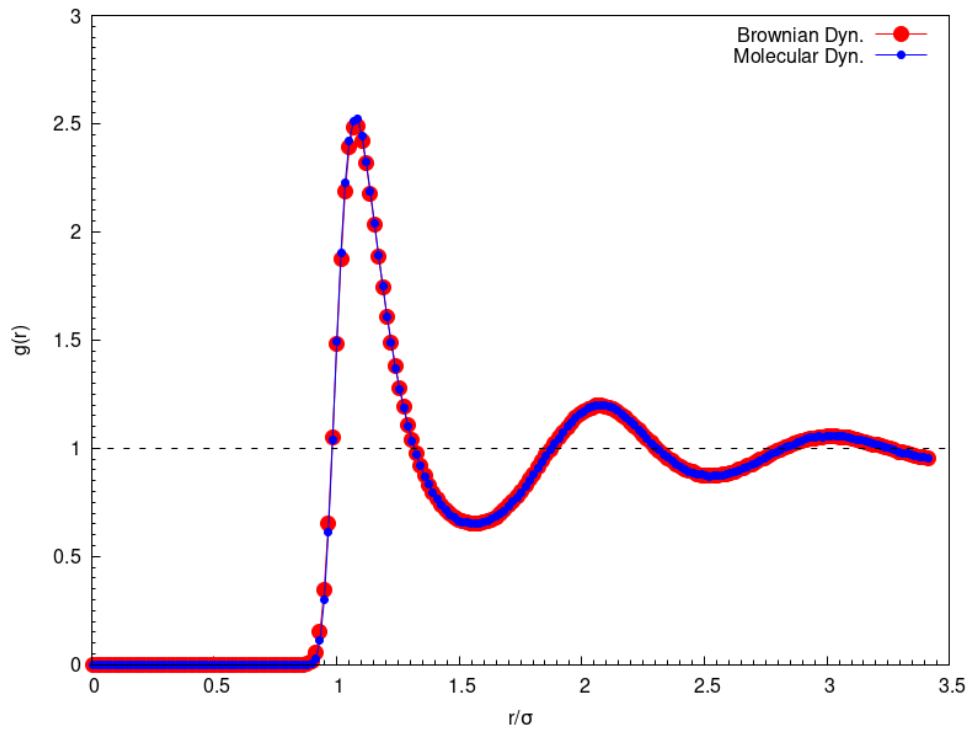


Fig2. Función correlación de pares $g(r)$ para BD (rojo) y MD (azul).

En cuanto a la difusión del sistema, se determinó el desplazamiento cuadrático medio considerando por definición que:

$$\langle |\bar{r}(t) - \bar{r}_0|^2 \rangle = \langle |[\sum_{i=1}^{n_t} \Delta \bar{r}_i + \bar{r}_0] - \bar{r}_0|^2 \rangle$$

Donde $\Delta \bar{r}_i$ se corresponde al la diferencia entre las posiciones a tiempo t_i y t_{i+1} , y n_t se corresponde con los pasos de simulación hasta llegar al tiempo t . Por lo que resolviendo, la relación final es independiente del \bar{r}_0 y solo depende de la suma de los desplazamientos entre cada paso de simulación:

$$\langle |\sum_{i=1}^{n_t} \Delta \bar{r}_i|^2 \rangle \simeq 6 \cdot D \cdot t$$

lo cual es conveniente en este caso, dado que $\Delta \bar{r}_i$ puede ser determinado de manera sencilla antes de aplicar las condiciones periódicas de contorno.

En este trabajo se tomó sobre una corrida larga de 10^5 pasos, un nuevo \bar{r}_0 cada 25000 iteraciones, dado que cada instante de tiempo puede ser tomado como momento inicial para determinar el desplazamiento cuadrático medio.

Tomando $\tau_a = t_0$ se obtuvieron los resultados de la Fig3, realizando un ajuste, considerando la relación anterior y que cada dimensión aporta un $2 \cdot D$, se pudo determinar el coeficiente de difusión a tiempos largos como $\frac{D}{D_0} \simeq 1.8$

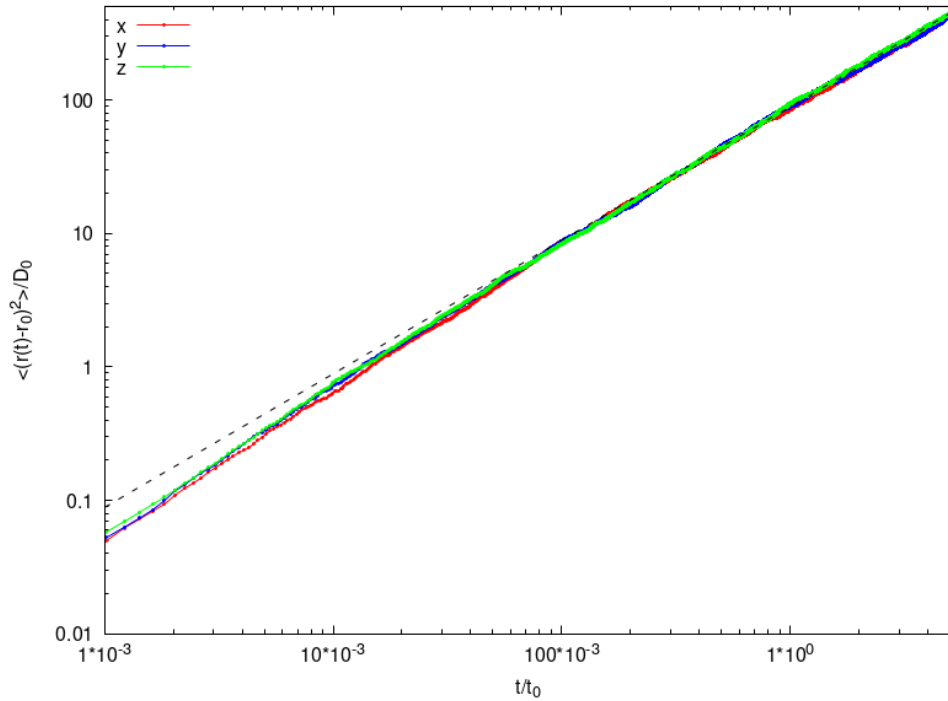


Fig3. Desplazamiento cuadrático medio en los ejes x (rojo), y (azul) y z (verde).

Para un análisis de la dependencia del coeficiente de difusión en relación con la densidad se tomaron 17 valores de densidad dentro del intervalo $[0.2: 1.05]$, considerando los mismos parámetros de temperatura y viscosidad. En los valores de densidad próximos a la bimodal sólido-líquido se tomaron dos mediciones anterior y posterior a la transición, para así determinar el valor de la bimodal en ese punto.

Los valores determinados para la bimodal y spinodal fueron determinados a través de un análisis sobre los puntos críticos de la Fig6.

Realizando ajustes sobre el desplazamiento cuadrático medio se obtuvieron los resultados de la Fig4:

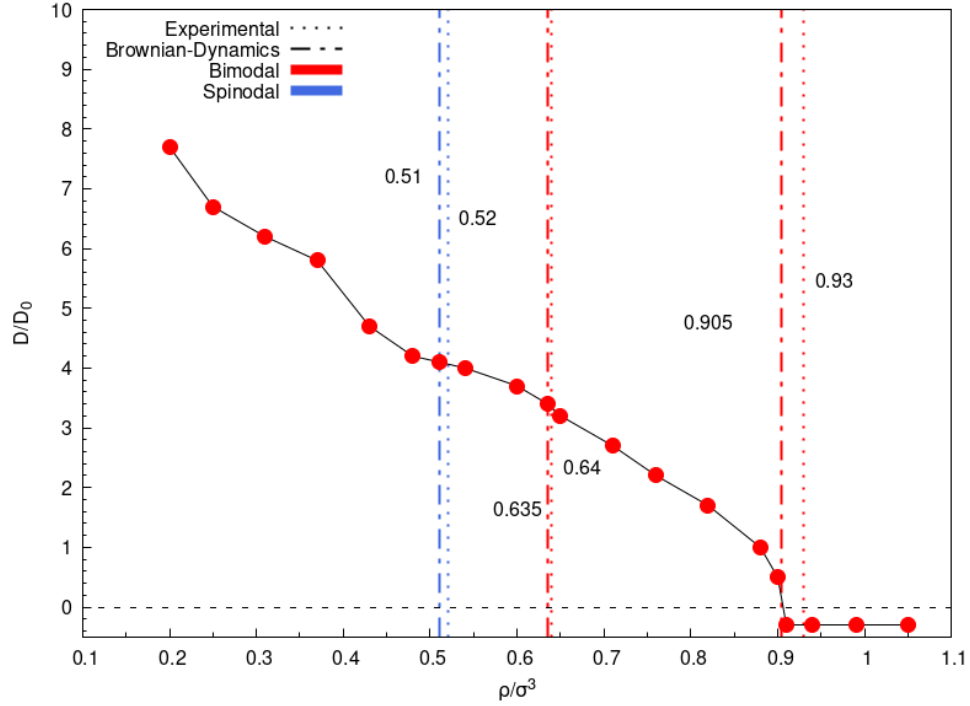


Fig4. Coeficiente de difusión vs densidad para un sistema a $T=1.1$ de viscosidad 2.87. Los valores de la bimodal y spinodal se encuentran en línea de puntos con valores de densidad según BD y de literatura.

Se puede apreciar como para densidades superiores a 0.9, el sistema transiciones de fase y deja de difundir, las partículas se posicionan sobre una FCC y el sistema se cristaliza. Los valores teóricos de los puntos críticos fueron obtenidos a través de la Fig5.

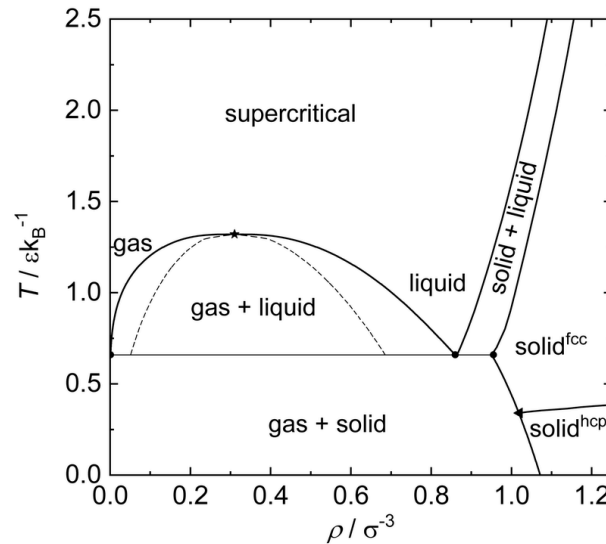


Fig5. Diagrama de fases para una sustancia de Lennard-Jones.

Para ver esta transición mejor, se realizaron mediciones sobre los observables de presión (Fig6.) y energía potencial (Fig7.) sobre los cuales se señalaron las zonas correspondientes a las regiones spinodal y bimodal.

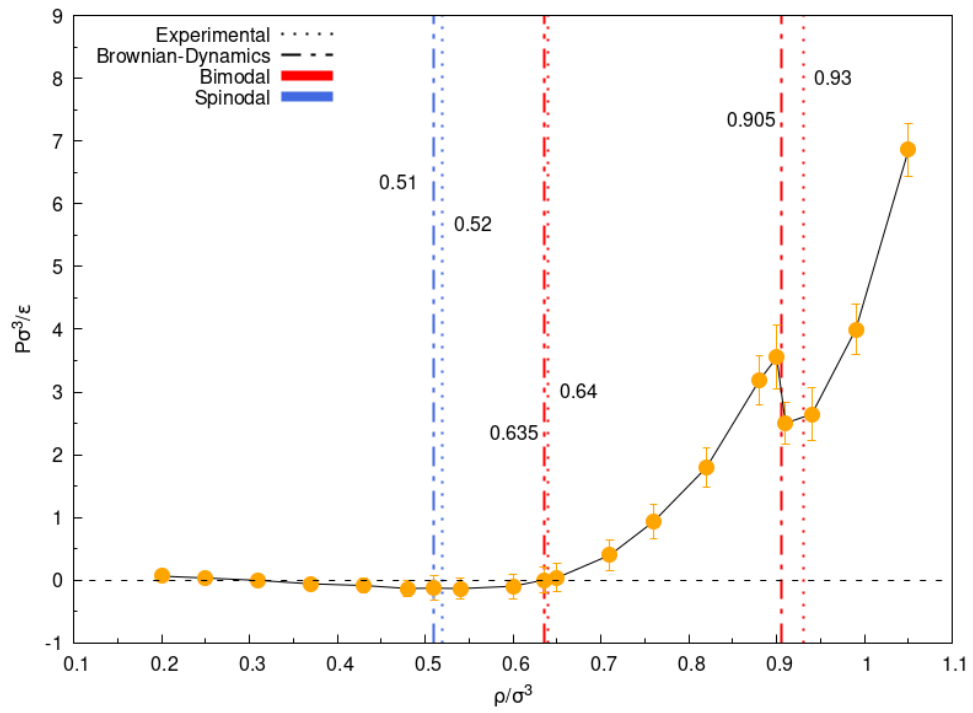


Fig6. Presión vs densidad a $T=1.1$, los valores para la spinodal y bimodal se encuentran comparados con los valores literarios.

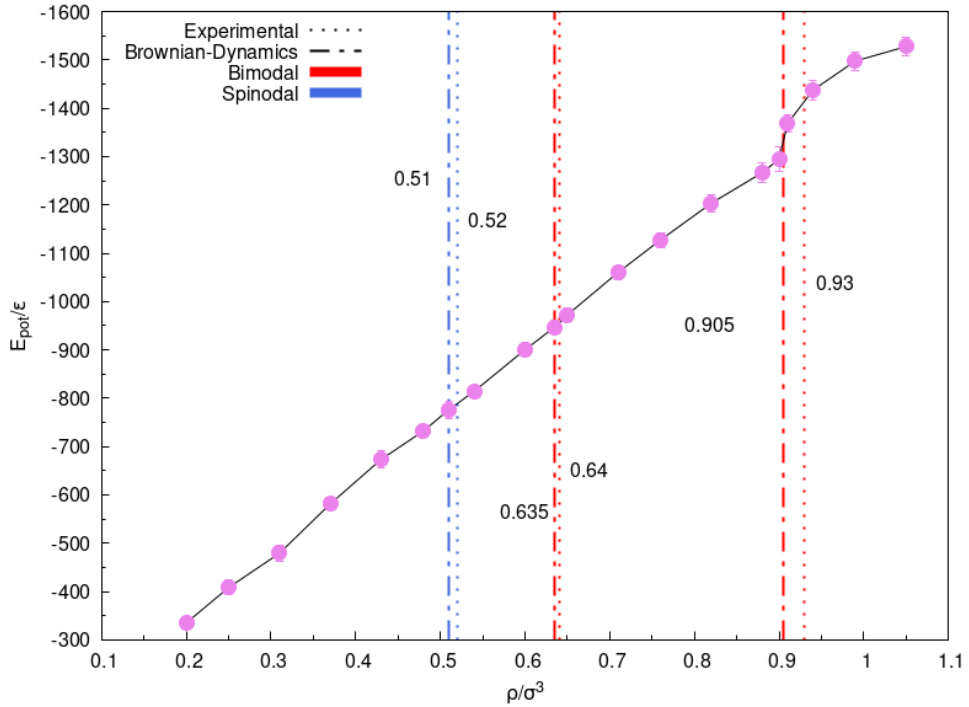


Fig7. Energía Potencial vs densidad a $T=1.1$, se indica la regiones de coexistencia y spinodal comparando con los valores literarios.

Si bien se pudieron realizar medición sobre el bimodal líquido-gas y sobre la spinodal, para el caso de la transición sólido-líquido esto no era posible dado que el sistema no alcanza el equilibrio, por lo que se estimó como el punto medio entre las dos mediciones más próximas. Se puede ver que los resultados son consistentes con los valores literarios.

Para llevar a cabo una comparativa en la Fig.8 entre los valores literarios y los obtenidos en Brownian Dynamic para los valores de transición de fase, se realizaron corridas de simulación a distintas temperaturas, variando la densidad para obtener los puntos de transición y sobre los valores ilustrados en la Fig.5 se graficaron con puntos los valores

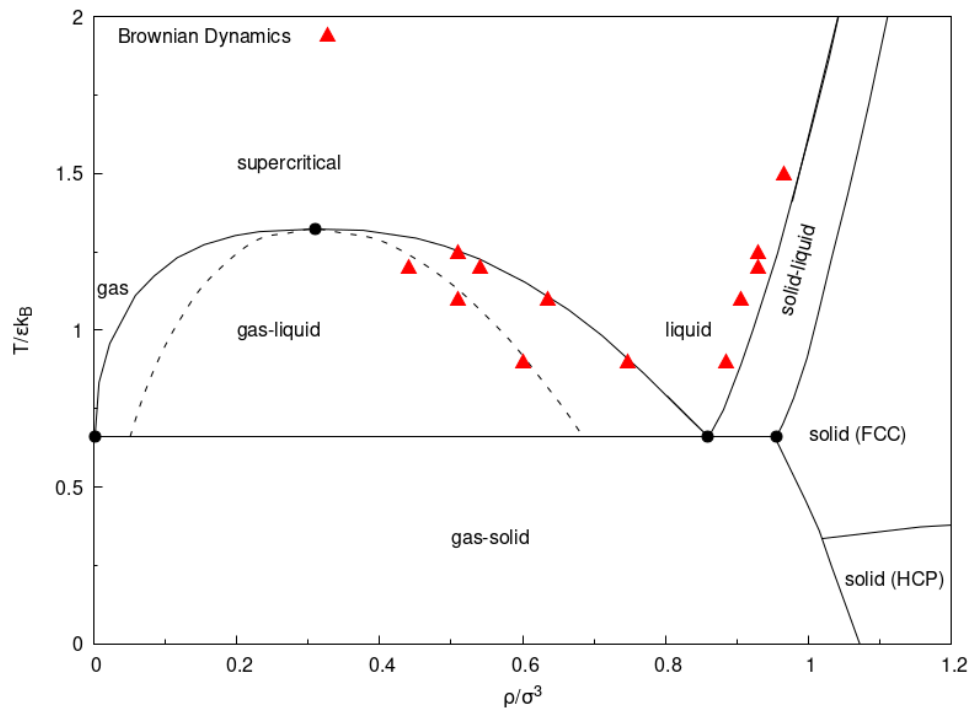


Fig8. Diagrama de transición de fases sobre el que se sitúan los valores determinados mediante Brownian Dynamics.

Se aprecia que los valores son consistentes con los teóricos, las mayores discrepancias se encuentran en la transición sólido-líquido; sin embargo, estas no superan una diferencia del 2.6%, dado a las fluctuaciones del sistema se dificulta la tarea de determinar puntos de transición próximos al punto crítico. Además, dado que el sistema se simula teniendo en cuenta interacciones hasta un radio de corte, para sistemas muy poco densos las partículas no interactúan entre sí, dando como resultado un movimiento browniano puro sin interacciones.

Conclusión:

Se pudo comprobar que ambos métodos numéricos (Dinámica Browniana y Dinámica Molecular) son consistentes entre sí para condiciones estables de un fluido de Lennard-Jonnes, comparaciones en los observables de $g(r)$, presión y energía potencial en valores de densidad próximos a los puntos críticos arrojan diferencias para la determinación

de la bimodal y spinodal. Dado que este trabajo se centra en Dinamica Browniana, no se realizó un estudio exhaustivo sobre los valores para la bimodal y spinodal utilizando Dinámica Molecular; sin embargo, es posible realizar un estudio similar al implementado con Dinámica Browniana controlando que los tiempos de termalización sean los óptimos.

En particular, para Dinamica Browniana, se determinaron valores para los puntos críticos consistentes con los literarios. La mayor discrepancia se encuentra al momento de determinar el valor para la curva de coexistencia sólido-líquido con una diferencia del 2.6% con respecto al valor literario.

Como comentario sobre el método numérico implementado, resultó muy sencilla la ejecución, sin embargo, no es compatible con estudios sobre las velocidades de las partículas, dado que la ecuación de Langevin implementada es una evolución completamente posicional del sistema, por lo que mediciones sobre la energía cinética, velocidades, etc. no son posibles. Pese a esto, la capacidad de realizar un relevamiento de las interacciones entre las partículas de un soluto y un solvente, aproximando estas por la adición de una fuerza estocástica, resulta increíblemente útil para el estudio macroscópico de un sistema de interacciones complejas siempre que la elección del tamaño del paso de integración sea la óptima como se indica en la Fig1.