

## SCGLE

En 1827, el botánico escocés Robert Brown se dispuso a analizar al microscópio una muestra de [granos de polen sumergidos en agua](#)<sup>1</sup>. Observó que sus partículas, amiloplastos y esferosomas, se estremecían en el líquido, como sometidas al bombardeo constante de unos proyectiles invisibles. Los impactos las hacían rotar y perderse en trayectorias zigzagueantes. Brown no podía observar con su microscopio de 300 aumentos las moléculas de agua, las cuales chocan de modo aleatorio, millones de veces, contra los objetos diminutos que se sumergen en ella y los zarandean, comunicándoles su agitación térmica. Este fenómeno es conocido como *Movimiento Browniano*. Un experimento similar se observa en el siguiente [video de Koshu Endo](#).

La teoría Generalizada de Langevin autoconsistente (SCGLE por sus siglas en inglés) es un marco de trabajo que parte de la teoría de fluctuaciones de Onsager-Machlup<sup>2</sup> y describe la evolución dinámica de un sistema coloidal en equilibrio<sup>3</sup> y recientemente para sistemas atómicos<sup>4</sup>. De acuerdo con la SCGLE, para una partícula coloidal elegida arbitrariamente, la cual denominamos la *partícula trazadora*, la ecuación de movimiento está dada por la ecuación generalizada de Langevin

$$m_T \frac{dV_T}{dt} = -\zeta_0 \cdot V_T(t) + f(t) - \int_0^t dt' \Delta\zeta(t-t') \cdot V_T(t') + F(t)$$

los primeros dos términos del lado derecho componen a la versión ordinaria de la *ecuación de Langevin*, los cuales describen la interacción de la trazadora con el líquido portador y los últimos dos términos describen una fricción y fuerza estocástica efectiva debido a la interacción de la trazadora con las demás partículas coloidales.

El término de fricción efectiva o término de memoria  $\Delta\zeta(t)$  depende funcionalmente de la evolución dinámica de las funciones de dispersión intermedias

$$F_s(k, \tau) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \langle \exp[-ik \cdot (r_i(t+\tau) - r_i(\tau))] \rangle$$

$$F(k, \tau) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \sum_{j=i}^n \langle \exp[-ik \cdot (r_i(t+\tau) - r_j(\tau))] \rangle$$

Por lo que la SCGLE se constituye de la solución simultanea del siguiente sistema ecuaciones

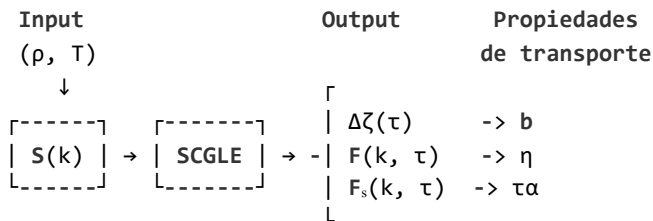
$$F_s(k, z) = \frac{1}{z + \frac{k^3 D_0}{1 + \lambda(k) \tilde{\Delta}\zeta(z)}}$$

$$F(k, z) = \frac{S(k)}{z + \frac{k^3 D_0 S^{-1}(k)}{1 + \lambda(k) \tilde{\Delta}\zeta(z)}}$$

$$\Delta\zeta(\tau) = \frac{D_0}{24\pi^3 \rho} \int d^3 k k^2 \left[ \frac{S(k) - 1}{S(k)} \right]^2 F(k, \tau) F_s(k, \tau)$$

donde  $F(z)$  es la transformada de Laplace de  $F(\tau)$  y  $\lambda(k)$  es una *función de interpolación* definida como  $\lambda(k) = 1/[1 + (k/k_c)^2]$  y  $k_c$  es un parámetro ajustable, para el caso de esferas duras  $k_c = 1.302 \times 2\pi$ .

El funcionamiento más básico de la teoría es el siguiente: \* Ingresamos una colección de parámetros termodinámicos como la densidad de partículas  $\rho$  y/o la temperatura  $T$ , \* con esto obtenemos un factor de estructura estático  $S(k)$ , \* resolvemos las ecuaciones de la SCGLE, \* en consecuencia obtenemos la dependencia funcional de la fricción  $\Delta\zeta$  y las funciones de dispersión intermedias  $F$  y  $F_s$  como función del tiempo de correlación, y \* finalmente, calculamos propiedades de transporte como la movilidad  $b$ , la viscosidad  $\eta$  o el tiempo de relajación estructural  $\tau_\alpha$ .



## Hands On

Primero cargamos la librería en nuestro script.

```
include("src\\SCGLE_API.jl")
```

### ⚠ Atención

Asegúrate de que el folder "src" se encuentre en la misma carpeta que tu script.

Para el caso más simple generamos un el *input* estructural, es decir, para esferas duras utilizamos la función

```
# Input_HS(k_min::Real, k_max::Real, N::Integer, phi::Real; VW = false::Bool)
# Grid en el vector de onda
k_min = 0.0
k_max = 15*pi
N = 1000
# fracción de volumen
phi = 0.4
I = Input_HS(k_min, k_max, N, phi)
```

Hemos construido algunos métodos para obtener algunas propiedades

```
k = vector_de_onda(I)
S = estructura(I)
```

y salvar la información de manera usual

```
save_data("sdk.dat", [k S])
```

## Diagrama de arresto

Uno de los primeros resultados que podemos obtener es el diagrama de arresto dinámico. Esto lo calculamos a partir del límite asintótico de las ecuaciones de la teoría

$$\psi(k) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{F(k, t)}{S(k)} = \frac{\lambda(k)S(k)}{\lambda(k)S(k) + k^2\lambda(k)}$$

$$\psi_s(k) = \lim_{t \rightarrow \infty} F_s(k, t) = \frac{\lambda(k)}{\lambda(k) + k^2\lambda(k)}$$

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{6\pi^2\rho} \int_0^\infty dk k^4 \frac{[S(k) - 1]^2 \lambda^2(k)}{[\lambda(k)S(k) + k^2\gamma][\lambda(k) + k^2\gamma]}$$

donde  $\gamma$  es la longitud de localización. Esta cantidad está relacionada con el desplazamiento cuadrático medio y nos ayudará a determinar si el sistema que estamos estudiando es un sistema fluido o arrestado

$$\gamma = \begin{cases} \text{valor infinito} & \rightarrow \text{fluido} \\ \text{valor finito} & \rightarrow \text{arrestado} \end{cases}$$

Dentro de la paquetería de la escuela escribimos simplemente

```
γ = longitud_de_localizacion(I)
```

Dentro de la correspondiente terminal se imprimirá

```
user> julia nombre_del_script.jl
|-----/-----| <- 100%
|Fluid              | ¡Listo!
```

dependiendo del valor de  $\gamma$  obtenemos un fluido o un vidrio.

Si variamos el valor de la fracción de volumen, a partir de  $\phi = 0.559$  obtenemos

```
user> julia nombre_del_script.jl
|-----/-----| <- 100%
|#####Glass      | ¡Listo!
```

Por consistencia con resultados experimentales de sistemas de esferas duras<sup>5</sup> utilizamos la corrección de Verlet-Weis. Dentro del script escribimos

```
I = Input_HS(kmin, kmax, N, φ, VW = true)
```

### ❗ Reto 1

¿Cuál es el valor para la transición vítrea  $\phi_g$  bajo la corrección de Verlet-Weis?

## Evolución dinámica de un sistema coloidal

Numéricamente, el sistema de ecuaciones que resolvemos en la teoría son

$$\frac{dF_s(k, \tau)}{d\tau} = -k^2 D_0 F_s(k, \tau) + \lambda(k) \Delta \zeta(\tau) - \frac{d}{d\tau} \int_0^\tau d\tau' \lambda(k) \Delta \zeta(\tau - \tau') F_s(k, \tau')$$

$$\frac{dF(k, \tau)}{d\tau} = -\frac{k^2 D_0}{S(k)} F(k, \tau) + \lambda(k) \Delta \zeta(\tau) S(k) - \frac{d}{d\tau} \int_0^\tau d\tau' \lambda(k) \Delta \zeta(\tau - \tau') F(k, \tau')$$

$$\Delta\zeta(\tau) = \frac{D_0}{24\pi^3\rho} \int d^3k k^2 \left[ \frac{S(k) - 1}{S(k)} \right]^2 F(k, \tau) F_s(k, \tau)$$

donde  $\lambda(k)$  es una *función de interpolación* definida como

$$\lambda(k) = 1/[1 + (k/k_c)^2]$$

En este caso hemos escrito las funciones de dispersión intermedias en el espacio temporal, dado que utilizamos el método de Euler para resolver las ecuaciones integrodiferenciales.

## Sistema de Esferas Duras

Una vez más consideremos el sistema de esferas duras, para una cierta fracción de volumen  $\phi$  dada escribimos dentro de nuestro script

```
# SCGLE(I::Input_SCGLE, k_cut::Real)
τ, Fs, F, Δζ, Δη = SCGLE(I, 2*π, flag = true)
```

La función `SCGLE` regresa la evolución dinámica de una colección de cantidades que describimos a continuación

```
τ : Tiempo de correlación
Fs : Auto-Función de dispersión Intermedia evaluada en k = k_cut
F : Función de dispersión intermedia evaluada en k = k_cut
Δζ : Función de memoria asociada a la fricción del sistema
Δη : Función de respuesta viscosa
```

Al graficar la variable `Fs` como función del tiempo `τ` obtenemos para diferentes fracciones de volumen

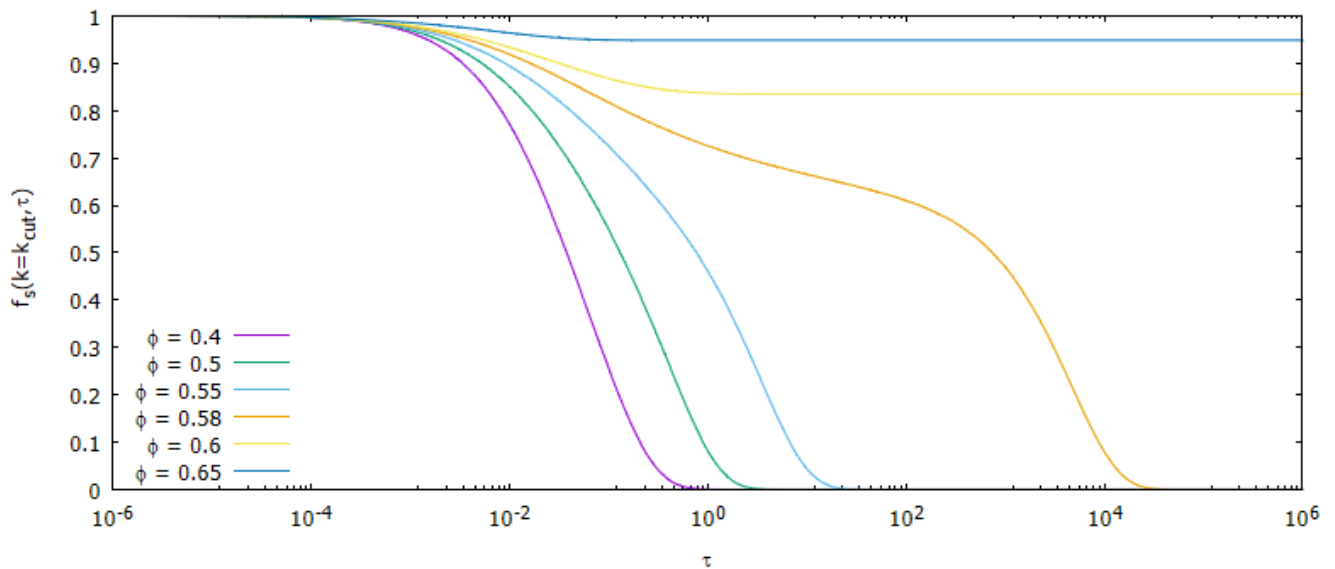


Fig1: Auto-Función de dispersión intermedia para un sistema de esferas duras para diferentes fracciones de volumen.

Para la función de dispersión intermedia guardada en al variable `F` tendremos un comportamiento similar. Por otro lado, la función de memoria asociada a la fricción `Δζ` tiene un comportamiento consistente

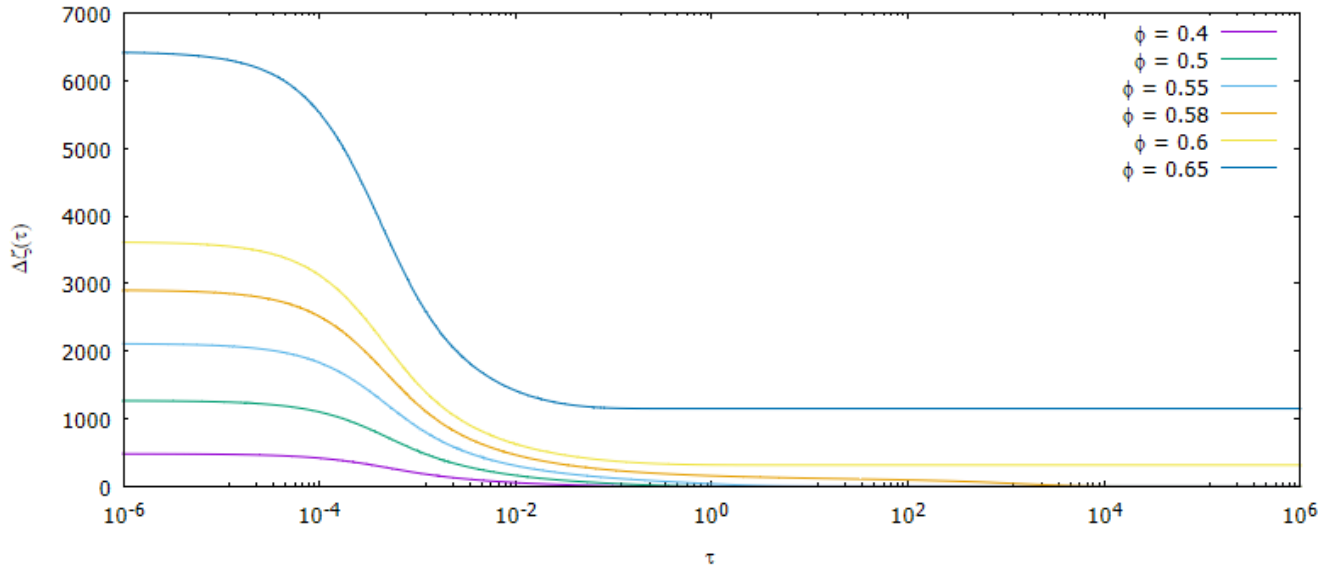


Fig2: Función de memoria  $\Delta\zeta(\tau)$  para un sistema de esferas duras para diferentes fracciones de volumen.

Con la colección de variables `[τ, Fs, F, Δζ]` ahora podemos calcular algunas propiedades de transporte. Ejemplo de esto lo encontramos en la reacción viscosa del sistema, definida como <sup>6</sup>

$$\Delta\eta(\tau) = \frac{k_B T}{60\pi^2} \int_0^\infty dk k^4 \left[ \frac{d}{dk} \ln S(k) \right]^2 \left[ \frac{F(k, \tau)}{S(k)} \right]^2$$

la cual ya está precalculada dentro de la misma función `SCGLE`, al calcular la viscosidad total del sistema, es decir, para  $\eta = 1 + \int_0^\infty d\tau \Delta\eta(\tau)$  obtenemos

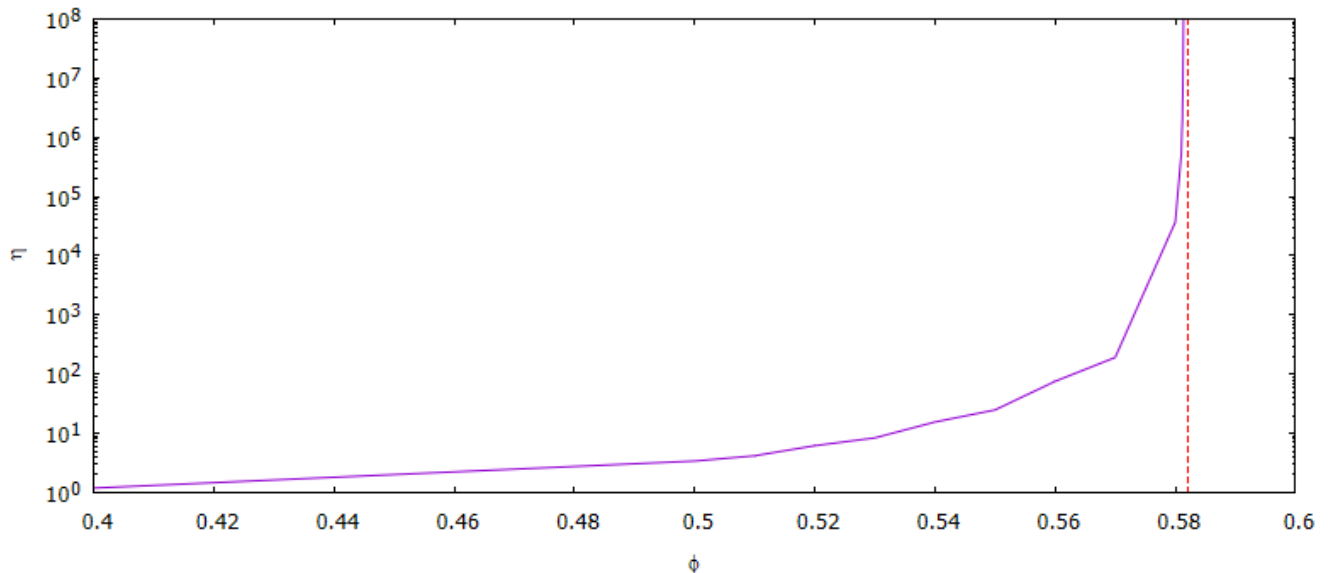


Fig3: Viscosidad total de un sistema de esferas duras en ausencia de interacciones hidrodinámicas como función de la fracción de volumen.

### ❗ Reto 1

Para las variables

$$b^{-1} = 1 + \int_0^\infty d\tau \Delta\zeta(\tau)$$

y

$$f_s(k_{\text{cut}}; \tau) = 1/e$$

obtener su comportamiento como función de la fracción de volumen.

## Aproximación para un sistema de esferas suaves

Dentro del paquete de la escuela contamos con una aproximación sencilla para estudiar un sistema de esferas suaves<sup>5</sup>. Ésta la llamamos simplemente

```
I = Input_WCA(kmin, kmax, N, phi, Temp)
```

para una fracción de volumen `phi` y temperatura `Temp` dada.

Este input funciona de misma manera que para el caso anterior, la única diferencia radica en que ahora contamos con dos variables en nuestro espacio termodinámico.

### ❗ Reto 2

- Calcula el diagrama de arresto para esferas suaves.
- Para una isocora de tu elección calcula la viscosidad total del sistema como función de la temperatura.

## Anotaciones

---

1. R. Brown, Phil. Mag. 4, 161(1828). [↩](#)

2. L. Onsager and S. Machlup Phys. Rev. 91, 1505 – Published 15 September 1953 [↩](#)

3. Laura Yeomans-Reyna and Magdaleno Medina-Noyola Phys. Rev. E 64, 066114 – Published 20 November 2001 [↩](#)
4. Leticia López-Flores, Patricia Mendoza-Méndez, Luis E. Sánchez-Díaz, Laura L. Yeomans-Reyna, Alejandro Vizcarra-Rendón<sup>4</sup>, Gabriel Pérez-Ánge, Martín Chávez-Páez and Magdaleno Medina-Noyola Published 20 August 2012 • Copyright © EPLA, 2012 Europhysics Letters, Volume 99, Number 4 [↩](#)
5. Luis Enrique Sánchez-Díaz, Pedro Ramírez-González, and Magdaleno Medina-Noyola Phys. Rev. E 87, 052306 – Published 22 May 2013 [↩↩](#)
6. G. Nägele and J. Bergenholtz, “Linear viscoelasticity of colloidal mixtures,” The Journal of Chemical Physics, vol. 108, no. 23, pp. 9893–9904, 1998. [↩](#)