

# Sexto informe de Física Computacional: Dinámica Molecular

Francisco Fernández

Junio del 2020

## Resumen

En el siguiente informe se estudia la dinámica molecular para dos ensambles, el microcanónico y el canónico con reescaleo de velocidades. En el primero de ellos se analiza el comportamiento de cantidades termodinámicas y las variaciones de las mismas en función del paso temporal y del radio de corte, para este caso también se estudia el *scaling* de tiempo en función del número de partículas simuladas. En el segundo de los ensambles se obtienen la distribución radial de a pares, el factor de estructura y la difusión, a partir de experimentos computacionales, todas ellas para distintos valores de densidad. Por último, como apéndice, se adjunta un estudio del error de las variables termodinámicas.

## 1. Introducción teórica

La dinámica molecular (MD, de sus siglas en inglés, Molecular Dynamics) es una técnica de simulación computacional en la cual se considera un sistema de  $N$  partículas interactuantes, cuyo movimiento obedecen las leyes de la mecánica clásica. De la misma se pueden obtener distintas propiedades termodinámicas de distintos materiales, luego de descartar los primeros pasos de termalización. La idea principal es obtener distintas propiedades de sistemas macroscópicos a partir de las posiciones, las velocidades y las fuerzas de las partículas.

### 1.1. Programa de MD

El programa que se escribió para resolver los problemas de la guía sigue la siguiente estructura:

1. Se especifican la cantidad de partículas  $N$ , la temperatura de referencia  $T$  y la densidad  $\rho$ , de donde puede obtenerse el volumen  $V$ , largo de la caja  $L$ , etc.
2. Se especifican condiciones iniciales, posiciones y velocidades.
3. Se computan las fuerzas de todas las partículas.
4. Se integran las ecuaciones de Newton, con algún integrador que a partir de la condición anterior obtiene las posiciones y velocidades del paso temporal siguiente.
5. Se realizan mediciones de distintas cantidades (Energía potencial, cinética, presión, temperatura).

A continuación se discutirá en mayor profundidad cada una de estas secciones del código.

## 1.2. Inicialización

Para los problemas analizados se inicializaron posiciones dentro de en una red cristalina *FCC* y velocidades aleatorias distribuidas de forma Gaussiana, con un ancho asociado a la temperatura  $T$ ; con estas últimas se tiene cuidado de no introducir una velocidad del centro de masa, para ello se resta la suma de las velocidades en cada dirección y luego utilizando que

$$\langle v_\alpha^2 \rangle = k_B T / m,$$

se ajusta la temperatura del sistema. Con esta misma expresión se puede determinar la temperatura instantánea al tiempo  $t$ .

## 1.3. Condiciones periódicas de contorno

En el caso simulado acá se utilizan condiciones periódicas de contorno (pbc, periodic boundary conditions), las mismas buscan reproducir un sistema infinito para que no haya efectos de borde y consisten en considerar las  $N$  partículas como una celda primitiva de una red infinita de celdas idénticas, en donde, si una partícula sale por un extremo de la caja, ingresa por el opuesto.

## 1.4. Cálculo de fuerzas

Para el cálculo de las fuerzas se utilizará un potencial aditivo de a pares de Lennard–Jones, dado por la siguiente expresión,

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

por lo cual, antes de calcular las fuerzas, se necesita la distancia entre dos partículas  $i$  y  $j$ , utilizando *pbc* para considerar la distancia a la imagen mínima, y calculando la fuerza solo si dicha distancia es menor a un radio de corte,  $r_c$ , menor a la mitad del largo de la caja de simulación, de la siguiente forma

$$f_x(r) = -\frac{\partial u(r)}{\partial x} = -\left( \frac{x}{r} \right) \left( \frac{\partial u(r)}{\partial r} \right),$$

que para el caso del potencial de Lennard–Jones queda

$$f_x(r) = \frac{48\epsilon}{r^2} \left( \frac{1}{r^{12}} - 0,5 \frac{1}{r^6} \right).$$

Dentro de esta misma sección es conveniente calcular la energía potencial y la presión instantáneas, a ambas cantidades es necesario sumarles una contribución de cola debido al *truncado y desplazado* que se realiza en  $r_c$ , para que el potencial se anule en este punto, esto asumiendo que la energía potencial aportada por una partícula es dominada por las interacciones de las partículas más cercanas. Para la presión se tiene

$$P^{tail} = \frac{16}{3} \pi \rho^2 \epsilon \sigma^3 \left[ \frac{2}{3} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^9 - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^3 \right],$$

y para la energía

$$U^{tail} = \frac{16}{3} N \pi \rho \epsilon \sigma^3 \left[ \frac{2}{3} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^9 - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^3 \right].$$

Por último, la presión total será una suma de esta contribución de cola y la presión del virial

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{i < j} \mathbf{f}(\mathbf{r}_{ij}) \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle,$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $d$  la dimensión del sistema.

## 1.5. Integración de las ecuaciones de movimiento

En esta parte del código, en la cual se actualizan posiciones y velocidades, es conveniente calcular la temperatura instantánea y la energía cinética. Lo más importante a la hora de elegir un integrador es la exactitud que tenga para pasos temporales grandes, ya que de esta manera se evaluarán menos veces las fuerzas, que es la parte más costosa de computar, y se simulará el mismo tiempo real. Otro de los aspectos a tener en cuenta es que debe conservar la energía total del sistema en el ensamble microcanónico. Para los problemas que se resuelven aquí se utiliza el algoritmo *Velocity Verlet*, que para las posiciones se ve como un desarrollo de Taylor,

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2,$$

y a las velocidades se las actualiza como

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{f(t + \Delta t) + f(t)}{2m}\Delta t,$$

esto nos limita a solo poder calcular las velocidades una vez que se obtuvieron las nuevas posiciones y, a partir de ellas, las nuevas fuerzas.

## 1.6. Experimentos computacionales

Al realizar experimentos computacionales lo más importante a tener en cuenta es que las propiedades de interés que se obtengan puedan ser comparables con experimentos reales. Además de la temperatura, dada por

$$k_B T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{\alpha,i}^2(t)}{N_f},$$

donde  $N_f$  son los grados de libertad (que se aproximan por  $3N$  para sistemas lo suficientemente grandes), las distintas contribuciones a la energía total

$$E_{pot} = \sum_{i < j} u(r_{ij}), \quad E_{cin} = \sum_i \frac{1}{2}mv_i^2,$$

y la presión ya definida, se pueden introducir otras cantidades.

### 1.6.1. Función distribución radial de a pares

La función distribución radial de a pares,  $g(r)$ , es una función que caracteriza la estructura local de un fluido, distintos experimentos, *scattering* de rayos X, de neutrones o de luz visible, según el sistema, dan información sobre  $g(r)$ . La misma puede definirse simplemente como el cociente entre la densidad media  $\rho(r)$  a una distancia  $r$  de algún átomo y la densidad a esa misma distancia que tendría un gas ideal. A partir de esta definición se tiene que  $g(r) = 1$  para todo  $r$  en el gas ideal, cualquier desviación de la unidad refleja correlaciones espaciales entre las partículas debido a las interacciones interatómicas. Por último, es importante destacar que esta es una propiedad que no depende de la evolución temporal del sistema, *i.e.* que es un promedio estático en el equilibrio (esta misma propiedad puede obtenerse a partir de simulaciones de Monte Carlo).

### 1.6.2. Factor de estructura

El factor de estructura de un fluido para un sistema de  $N$  partículas tiene  $N^2$  contribuciones con fases determinadas por las posiciones de los átomos. Para gases y líquidos, el mismo crece linealmente con  $N$ , por lo cual se divide por esta cantidad para definir el factor de estructura  $S(\mathbf{q})$  como una propiedad intensiva,

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\alpha, \alpha'} e^{-\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x}_\alpha - \mathbf{x}_{\alpha'})} \right\rangle,$$

que tiene información sobre la posición relativa de las partículas del sistema. El mismo puede relacionarse con el operador densidad de número, que especifica el número de partículas por unidad de volumen que se encuentran en la posición  $\mathbf{x}$ , y de donde puede definirse que

$$S_n(\mathbf{q}) = \frac{1}{N^2} \left\langle \left| \sum_{\alpha} e^{-\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_\alpha} \right|^2 \right\rangle.$$

### 1.6.3. Difusión

La difusión es un proceso físico por el cual una distribución inicial no uniforme de concentración de algún átomo difunde y se va uniformando en ausencia de flujo, la misma es causada por el movimiento molecular de las partículas en el fluido. La ley macroscópica que describe esta propiedad es la ley de Fick,

$$\mathbf{j} = -D \nabla c,$$

donde  $\mathbf{j}$  es el flujo,  $c$  la concentración de alguna especie y  $D$  una constante de proporcionalidad, definida como el coeficiente de difusión. En este informe se estudiará la autodifusión, ya que las partículas son idénticas. Si a esta ley de Fick se le suma la conservación de las partículas y la condición inicial para la concentración, entonces puede obtenerse el perfil de concentración en función de  $t$ . A través de la dependencia temporal del segundo momento puede obtenerse la relación de Einstein

$$\frac{\partial \langle r^2(t) \rangle}{\partial t} = 2dD,$$

donde  $\langle r^2(t) \rangle$  es el desplazamiento cuadrático medio, *i.e.* que se ha relacionado una cantidad macroscópica como el coeficiente de difusión con esta cantidad microscópica que puede ser obtenida de la trayectoria de las partículas.

## 2. Resultados y discusiones

Para la resolución de los siguientes problemas se escribió el programa de dinámica molecular utilizando los módulos `precision.f90` y `randomnum.f90` de guías anteriores, la última utilizada para asignar velocidades aleatorias a las partículas. En el módulo `initialization.f90` se encuentran distintas subrutinas en las cuales se asignan las posiciones de las partículas en una red cristalina FCC y con velocidades aleatorias distribuidas siguiendo la distribución de Maxwell–Boltzmann, restando la velocidad del centro de masa y reescalando según la temperatura deseada; además se encuentra la definición de variables globales que se utilizarán en el *main* y una subrutina con las condiciones periódicas de contorno (pbc), que a la coordenada de una partícula la lleva al intervalo  $[0, L)$ . A continuación sigue el módulo `forces.f90`, en el cual a partir de las posiciones se calculan las fuerzas con un potencial de Lennard–Jones (12-6), la energía potencial y la presión. Luego, en `integrator.f90` se encuentra la subrutina con Velocity–Verlet, que actualiza las posiciones, las velocidades y llama al cálculo de fuerzas;

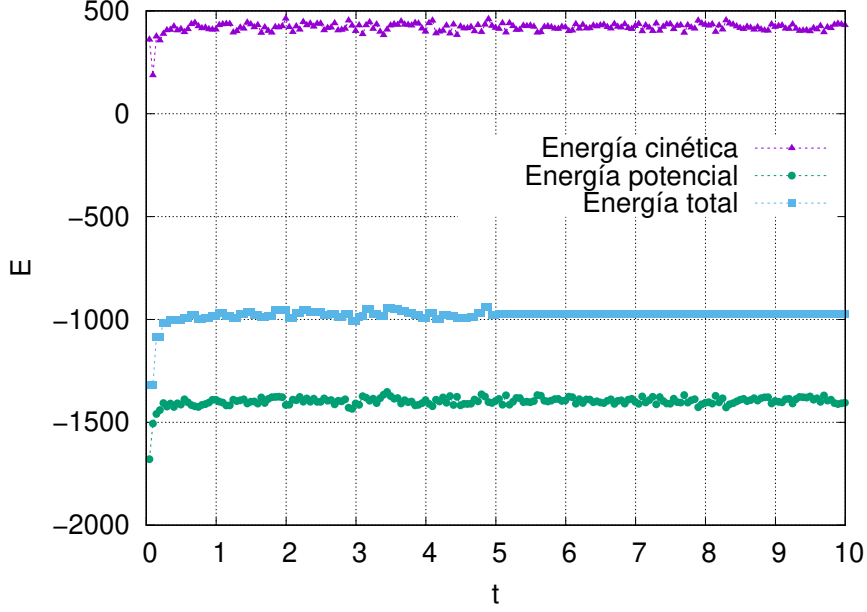


Figura 1: Distintas contribuciones energéticas en función del tiempo.

también se computa la temperatura y la energía cinética. Por último, en `md.f90`, se encuentra la definición de los parámetros del sistema y los distintos *loops* de evolución temporal, de equilibrio y medición, junto con la escritura a archivos de trayectorias y cantidades termodinámicas. En todos los módulos mencionados, las variables se encuentran adimensionalizadas, por lo cual, de acá en adelante las cantidades presentadas se encuentran en las siguientes unidades:

1. unidad de longitud,  $\sigma$ ,
2. unidad de energía,  $\varepsilon$ ,
3. unidad de masa,  $m$ , la masa de los átomos en el sistema,
4. unidad de temperatura,  $\varepsilon/k_B$ ,
5. unidad de tiempo,  $\sigma\sqrt{m/\varepsilon}$ .

## 2.1. Problema 1: Ensamble microcanónico

En este primer problema se considera un sistema con  $N = 256$  átomos, densidad  $\rho = N/V = 0,8$  y temperatura de “referencia”  $T_0 = 1,1$ , y, salvo que se aclare, un paso temporal  $\Delta t = 0,005$  y un radio de corte  $r_{cut} = 2,5$ . En los primeros tres incisos se utilizan velocidades iniciales distribuidas en el intervalo  $[-0,5, 0,5)$  con el generador de números aleatorios de Marsaglia (luego reescaladas a la temperatura de referencia).

### 2.1.1. Inciso a: Propiedades termodinámicas instantáneas

En la figura (1) se muestra el comportamiento de las energías en función del tiempo, vemos como para  $t = 1$  el sistema ya está equilibrado. A simple vista se observan oscilaciones en la energía total mientras las velocidades se reescalan cada 20 pasos, esto se debe a que el sistema tiene una energía potencial dada por las configuraciones y se le cambia la energía cinética, por lo cual los átomos pasan a estar en un estado que se corresponde a otra energía total. Luego de la termalización, en  $t = 5$ , el sistema queda a energía total constante (que se corresponde a la restricción dada por el ensamble microcanónico) y se observan oscilaciones tanto en la energía

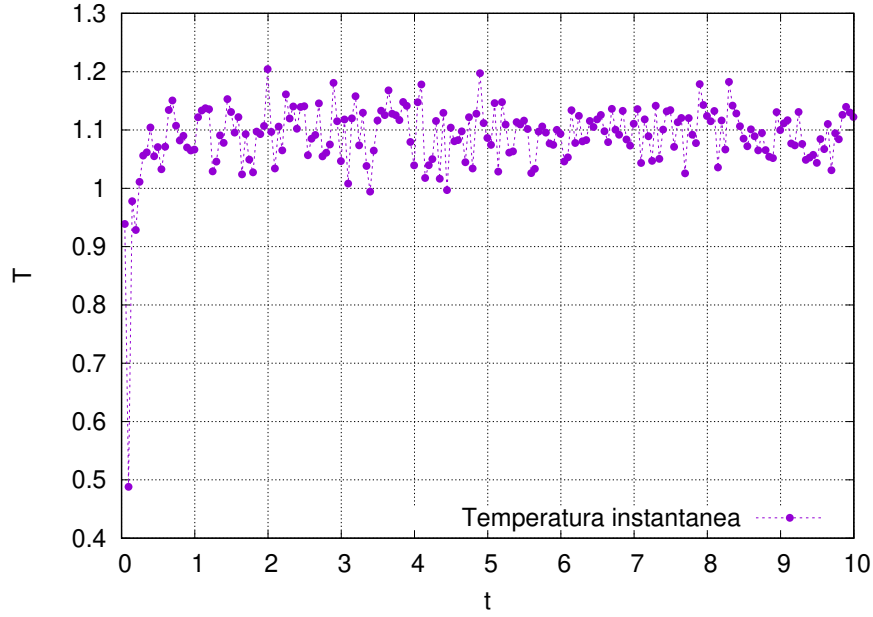


Figura 2: Temperatura instantánea en función del tiempo.

potencial como en la cinética, oscilaciones opuestas que se compensan para mantener

$$E_{tot} = E_{pot} + E_{cin} = cte.$$

Por otro lado, en la figura (2) se ve como el sistema termaliza en los primeros pasos, llegando a la temperatura impuesta y después de  $t = 5$  oscilando al rededor de la misma. Por último, en la figura (3) se muestra la presión en función de  $t$ , lo primero que puede destacarse es que la misma es negativa en los primeros pasos ya que la estructura inicial, propia de un sólido, no es compatible con la densidad del sistema, de líquido, por lo que se ve una subida rápida, en menos de  $t = 0,3$ , y luego oscila al rededor de 1 y 2.

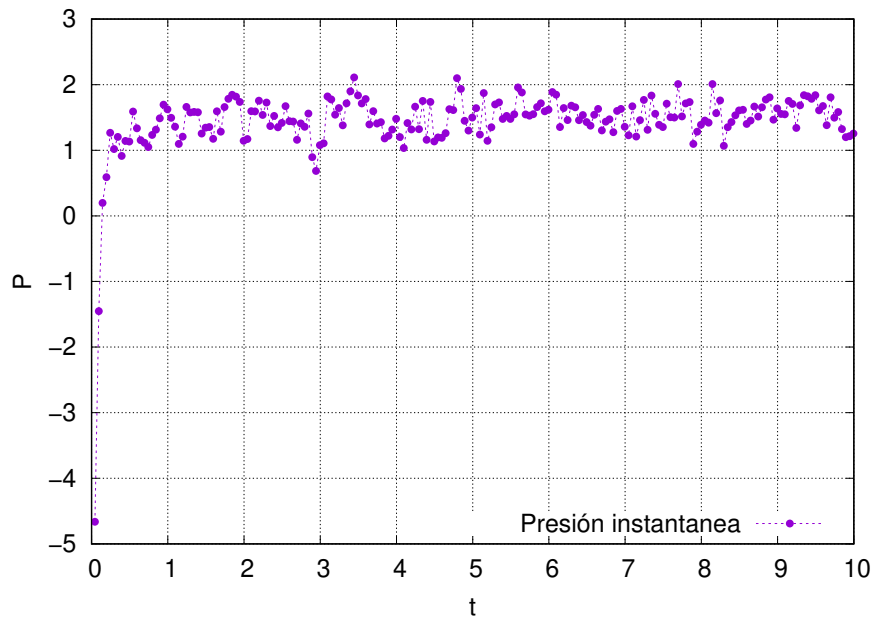


Figura 3: Presión instantánea en función del tiempo.

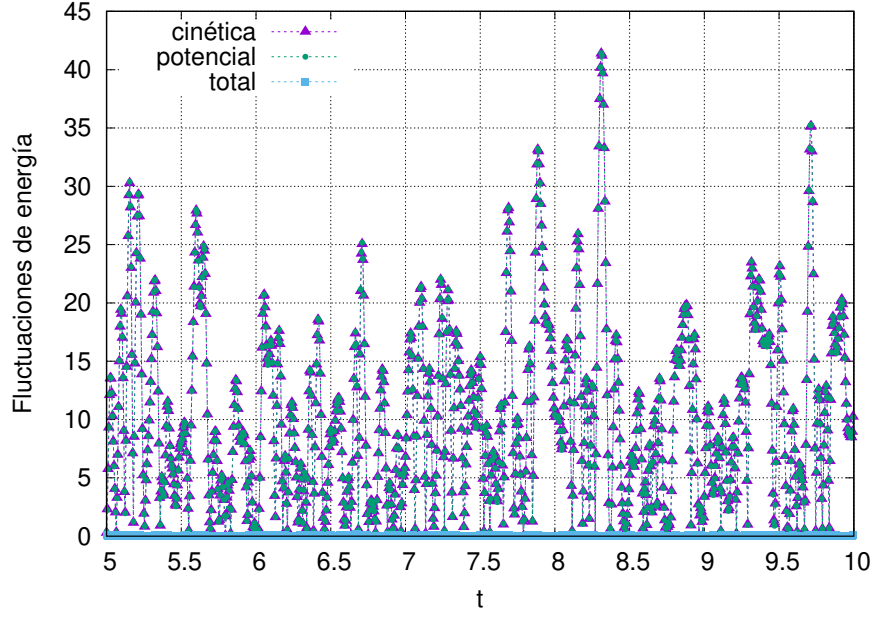


Figura 4: Fluctuaciones instantáneas de las distintas contribuciones energéticas en función de  $t$ .

### 2.1.2. Inciso b: Fluctuaciones

Luego de descartar los datos de la termalización ( $t > t_{eq} = 5$ ), se calcula durante los pasos siguientes ( $t_{run} = 5$ ) los valores medios de las distintas variables y luego, en `gnuplot`, se graficaron las fluctuaciones, utilizando que,

$$\delta A = \sqrt{\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle},$$

donde  $A$  es algún observable. En la figura (4) observamos las fluctuaciones de la energía

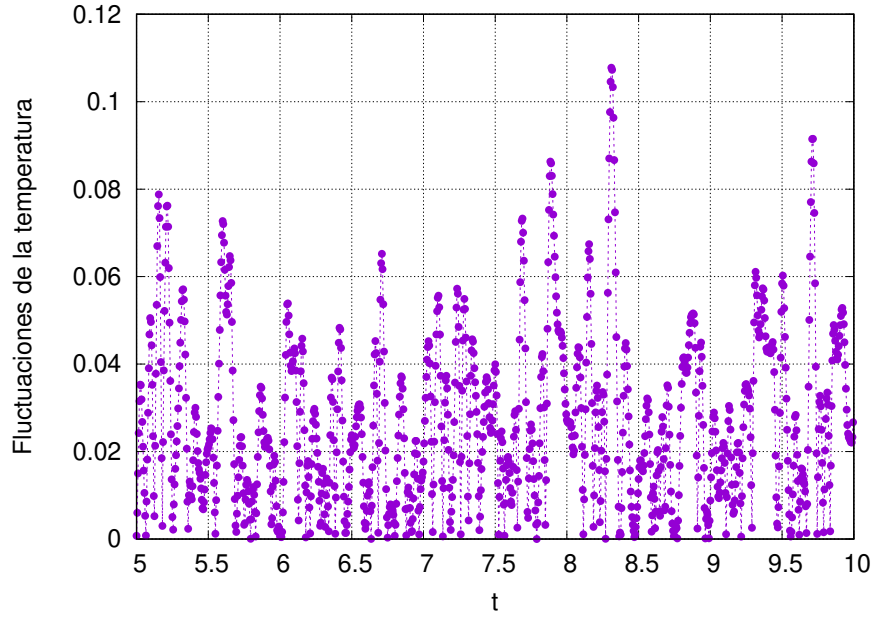


Figura 5: Fluctuaciones de la temperatura en función del tiempo.

potencial y la cinética superpuestas, ya que, en módulo, estas cantidades varían conjuntamente, es decir que cuando el sistema, por ejemplo, disminuye su energía potencial, las velocidades de

las partículas aumentan, lo que conduce a un aumento de la energía cinética, manteniéndose así la energía total constante. Aunque está última presente leves variaciones (del orden de  $10^{-4}\%$ ) debido al error que introduce el integrador. En las figura (5) y (6) se presentan las fluctuaciones de la temperatura y de la presión, respectivamente, siendo las de esta última cantidad, aproximadamente, un orden de magnitud más grandes.

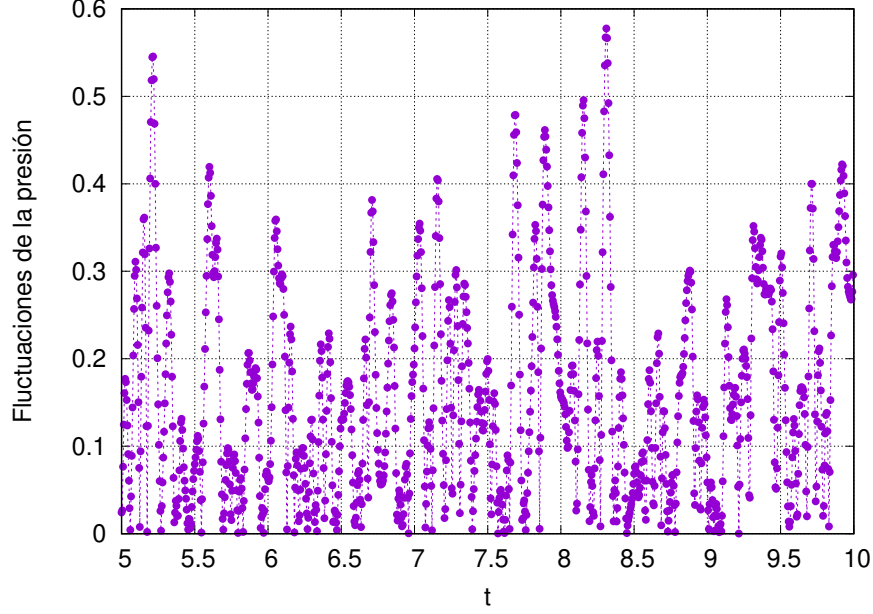


Figura 6: Fluctuaciones de la temperatura en función del tiempo.

### 2.1.3. Inciso c: Histograma de velocidades

En este inciso se presenta la distribución de las velocidades luego de la termalización, partiendo de una distribución inicial uniforme, en la figura (7). En la misma puede observarse que en las tres direcciones se sigue ligeramente la distribución de Maxwell–Boltzmann dada por

$$P(v_\alpha) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{\frac{-mv_\alpha^2}{2k_B T}},$$

sin embargo en algunos *bines* la densidad de probabilidad decae y esto puede deberse a que la estadística no sea suficiente.

### 2.1.4. Inciso d: Histograma de velocidades

Para este inciso se introdujo en `initialization.f90` la función `gasdev`, que fue escrita en una guía anterior y comparada con la que se presenta en *Numerical Recipes*, que es utilizada para distribuir las velocidades iniciales con la distribución de Maxwell–Boltzmann (criterio utilizado de aquí en adelante). Sin embargo, en la figura (8) se observa un comportamiento parecido al del inciso anterior, la distribución de velocidades luego de la termalización sigue ligeramente a la distribución de Maxwell-Boltzmann.

### 2.1.5. Inciso e: Fluctuaciones en función de $dt$

En la figura (9) se muestra el cociente de fluctuaciones  $\Delta E_{tot}/\Delta E_{cin}$  en función del paso temporal, el gráfico es presentado en escala logarítmica en ambos ejes. Para que el tiempo real fuera igual en todos los casos, se tomó  $pasos_{eq} = pasos_{run} = 5/dt$ . Se observa la tendencia esperada,



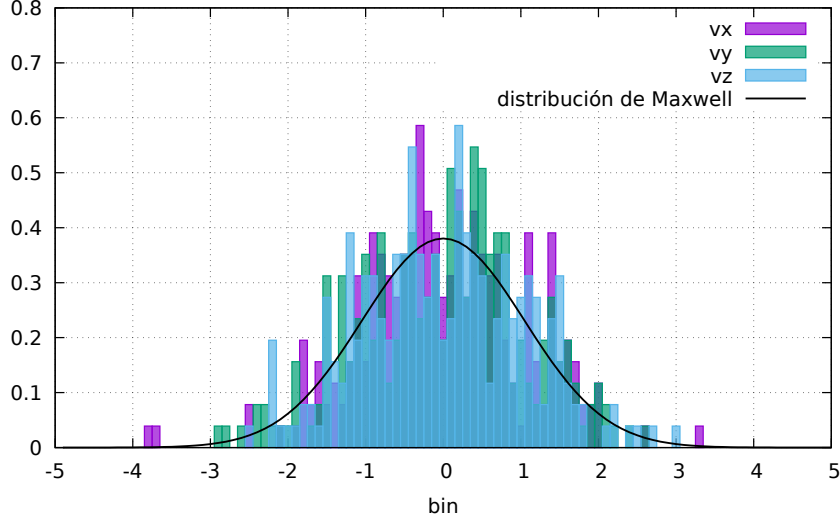


Figura 7: Histograma de velocidades luego de la equilibración a partir de una distribución inicial aleatoria y uniforme.

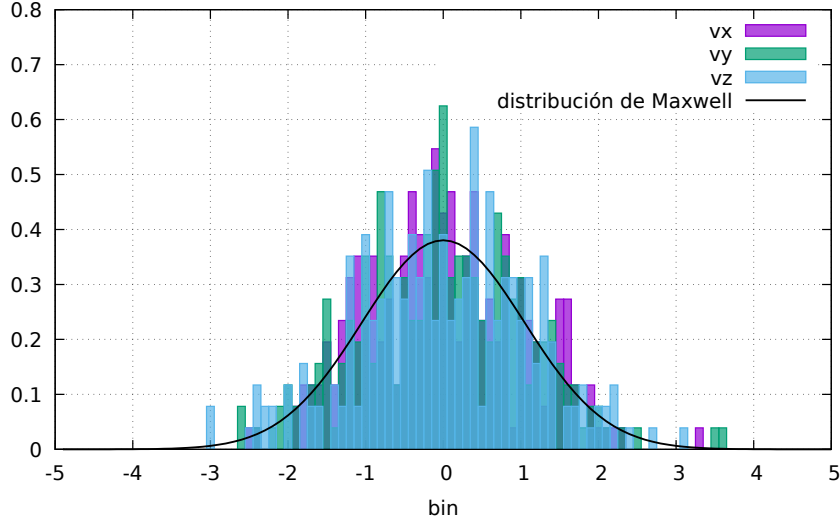


Figura 8: Histograma de velocidades luego de la equilibración a partir de una distribución inicial aleatoria y gaussiana.

donde para pasos temporales grandes domina el error del algoritmo y para pasos temporales chicos domina el error de la máquina. Uno en principio podría decir que el mejor  $dt$  es 0,0001, sin embargo hay que tener en cuenta que mientras más chico es el paso temporal más veces se llama a la subrutina que calcula las fuerzas, la más demandante en tiempo de cómputo, para obtener el mismo tiempo real de simulación. Por lo cual una buena elección sería  $dt = 0,0005$ , ya que disminuye las fluctuaciones en, aproximadamente, dos ordenes de magnitud con respecto al sugerido en la guía y solo es uno más chico; también se observa que si se sigue disminuyendo el paso temporal, las fluctuaciones se mantienen en valores similares.

#### 2.1.6. Inciso f: Fluctuaciones en función de $r_{cut}$

En la figura (10) se presentan las fluctuaciones de  $\Delta E_{tot}/\Delta E_{cin}$  y  $\Delta E_{tot}/\Delta E_{pot}$  que, como ya se discutió en los incisos (a) y (b), son iguales, en función de  $r_{cut}$ , para que las mismas estuvieran dominadas por  $r_{cut}$  y no por  $dt$ , se tomó  $dt = 0,0005$  y se mantuvo, al igual que en el inciso anterior,  $t_{eq} = t_{run} = 5$ . Se observa una caída considerable de las fluctuaciones, de tres ordenes

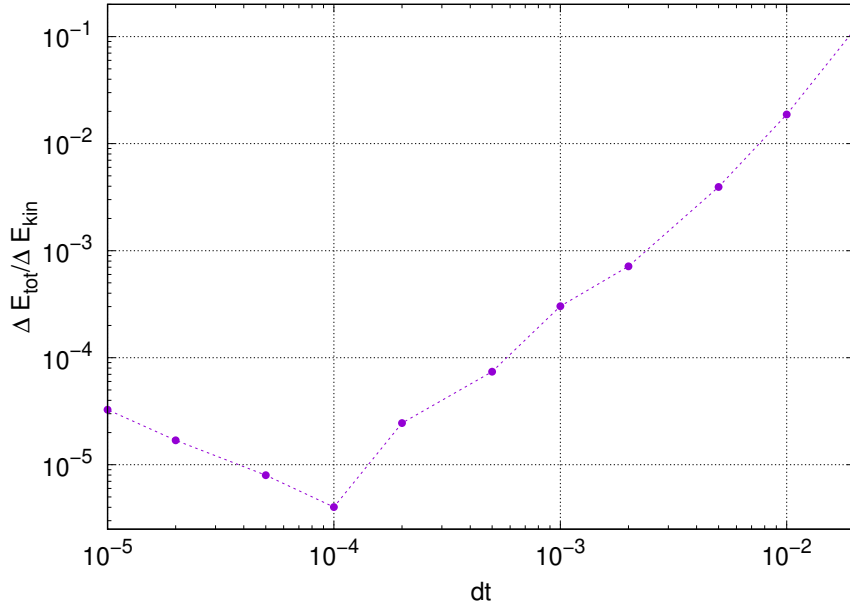


Figura 9: Cociente de fluctuaciones en la energía en función del paso temporal  $dt$ .

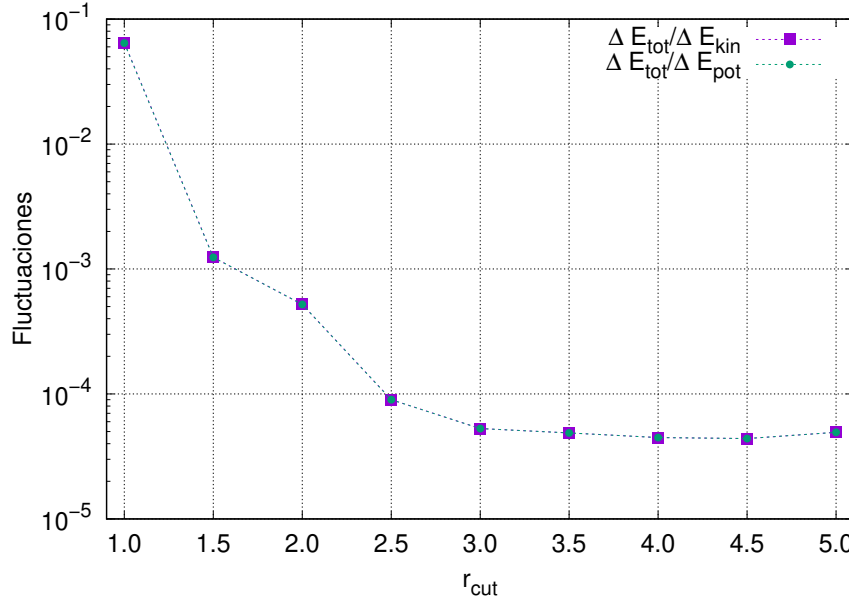


Figura 10: Cociente de fluctuaciones en la energía en función del radio de corte  $r_{\text{cut}}$

de magnitud, desde  $r_{\text{cut}}$  igual a 1,0 hasta 2,5; luego, cabe aclarar que como el largo de la caja  $L \simeq 6,83$ , entonces solo tiene sentido hasta  $r_{\text{cut}} \simeq 3,5$ , aunque más allá de este valor podrían agregarse solo las partículas que están en el cubo de largo  $L$  pero no en la esfera de radio 3,5, se tiene entonces un *plateau* esperado para valores mayores en los cuales las fluctuaciones se mantienen constantes pero el tiempo de cómputo aumenta considerablemente, ya que se tienen que calcular interacciones entre más partículas que son despreciables. Por esto puede concluirse que una buena elección para  $r_{\text{cut}}$  es la que se viene utilizando, de 2,5.

### 2.1.7. Incisos g y h: *scaling*

En este inciso se tomó  $r_{\text{cut}} = 2,5$ ,  $dt = 0,0005$ ,  $t_{\text{eq}} = 5$  y  $t_{\text{run}} = 10$  y se obtuvo el tiempo de CPU en función del número de partículas  $N$ . Los resultados obtenidos se muestran en la figura (11),

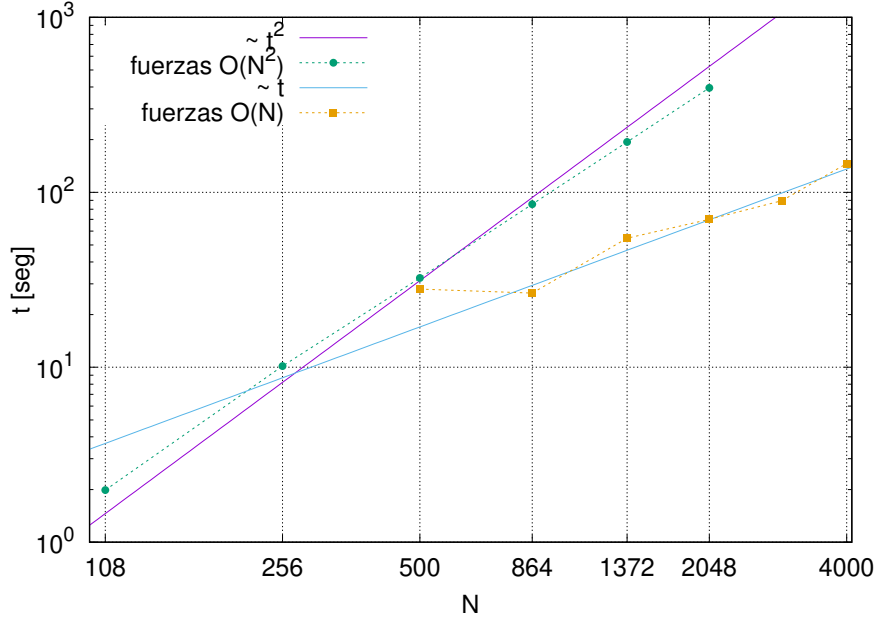


Figura 11: Tiempo de CPU en función de la cantidad de partículas simuladas.

donde vemos que para el código inicial del cálculo de fuerzas el tiempo de CPU escala como  $\sim N^2$ , aunque este exponente no es exacto ya que vemos como para valores pequeños de  $N$  la predicción está por debajo y para valores grandes (dentro del rango simulado) la predicción se encuentra por encima. Luego se introdujo el método de linked-list, en el archivo `cell.f90` y modificando el modulo de fuerzas para que recorriera el espacio utilizando los vectores definidos luego de actualizar las posiciones, para bajar el cálculo de fuerzas a  $\mathcal{O}(N)$ , lo primero a destacar es que para poder utilizar este método tiene que haber al menos 3 celdas en cada dirección, pero en ese caso se sigue recorriendo el espacio completo por partícula, lo que se ve reflejado en el primer punto, luego, cuando las celdas ya son 4, vemos como el tiempo de CPU oscila al rededor de una tendencia lineal. En este último caso se utilizaron dos  $N$  más grandes que en el  $\mathcal{O}(N^2)$  para poder observar bien esta última tendencia.

## 2.2. Problema 2: Ensamble canónico

Para simular en el ensamble canónico, con reescaleo de velocidades, se utilizó un sistema con  $N = 500$  átomos, temperatura fija  $T_0 = 1,0$  y dos densidades  $\rho = 0,8$  y  $\rho = 1,2$ ; para los primeros dos incisos se utilizó  $t_{eq} = 1$  y  $t_{run} = 10$ . Al programa introducido en el problema anterior se le agregó el módulo `comp_exp.f90`, que tiene las distintas subrutinas para resolver los siguientes incisos.

### 2.2.1. Inciso a: Función de distribución radial

En la figura (12) se presenta la distribución radial de a pares para las dos densidades en las cuales se la estudió. Lo primero para destacar es que el intervalo en el que están definidas no es el mismo, esto se debe a que al variar la densidad y dejar fijo el número de partículas, cambia el volumen y, por lo tanto, el largo de la caja; también se aclarará que como los datos sólo tienen sentido hasta  $r \leq L/2$ , entonces se presenta hasta ese valor. Para la densidad  $\rho = 1,2$  vemos que hay picos bien definidos, los cuales se corresponden con las distintas distancias de los sitios de red de la estructura cristalina, no son deltas perfectas si no que tienen un ancho debido a las fluctuaciones térmicas, las partículas se encuentran oscilando al rededor de su posición de equilibrio. Para el caso de la densidad  $\rho = 0,8$  el sistema se comporta como un líquido, ya que

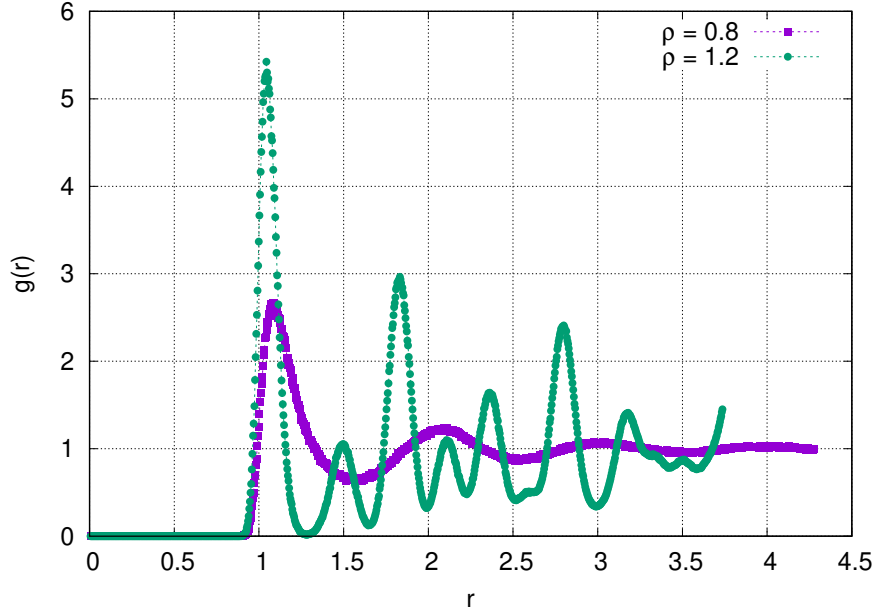


Figura 12: Distribución radial de a pares en función de la distancia para distintas densidades.

vemos que el primer pico se desplaza ligeramente hacia la derecha, disminuye su intensidad y aumenta su ancho con respecto al caso anterior, luego se puede decir que, en promedio, hay un segundo vecino en  $r \sim 2,1$  y luego la distribución radial de a pares empieza a oscilar al rededor de 1.

### 2.2.2. Inciso b: Factor de estructura

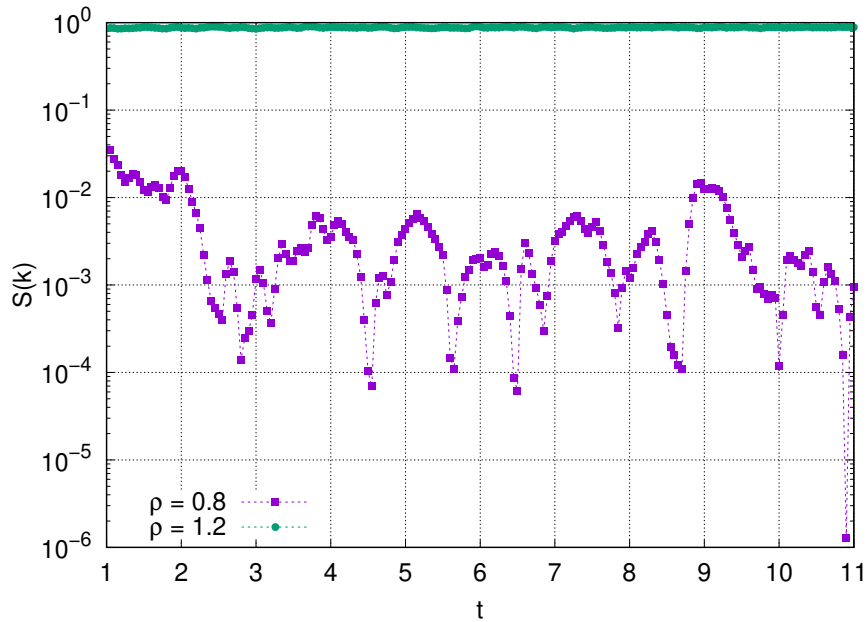


Figura 13: Factor de estructura en función del tiempo para dos densidades distintas, teniendo solo en cuenta el vector de la red recíproca  $k = \frac{2\pi}{a}(-1, 1, -1)$ .

Para el estudio del factor de estructura se tomó el vector de red recíproca propio de una red FCC,  $\mathbf{k} = (2\pi/a)(-1, 1, -1)$ . En la figura (13) se presenta el mismo para las dos estructuras en escala log-lin, para poder apreciar las variaciones del mismo en el líquido. Para el caso del sólido ( $\rho = 1,2$ ) el mismo oscila al rededor de 0,9, demostrando que la estructura es mayoritariamente

(en un 90 %) FCC. Por otro lado, para el líquido ( $\rho = 0,8$ ) vemos como el mismo va decayendo, tomando valores entre  $10^{-1}$  y  $10^{-4}$ . Es importante destacar que realizando un *loop* en densidades podría estudiarse el decaimiento de esta cantidad y ver realmente como se comporta como un parámetro de orden.

### 2.2.3. Inciso c: Desplazamiento cuadrático medio y difusión

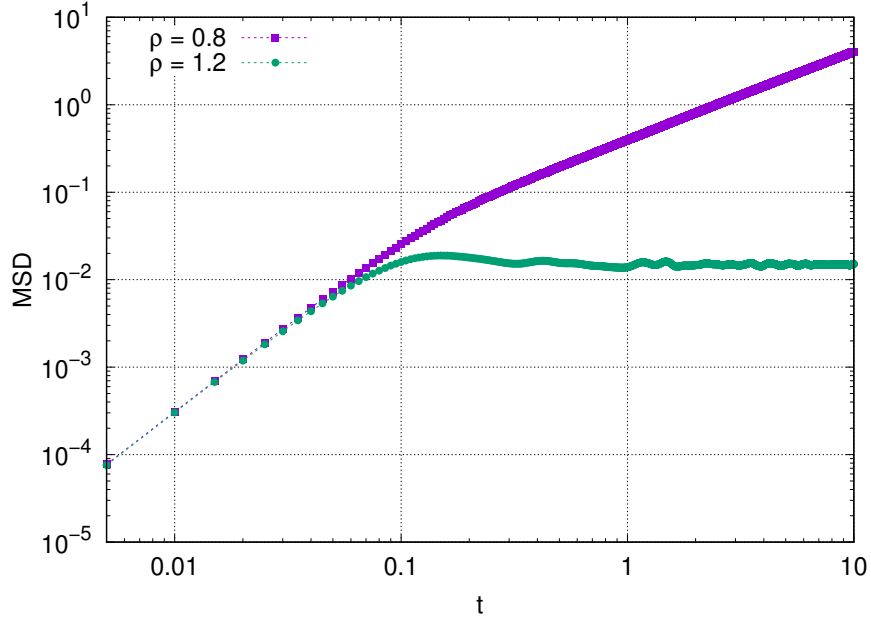


Figura 14: Desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo para distintas densidades.

La última de las cantidades observables es el desplazamiento cuadrático medio, presentado en la figura (14). En el mismo puede apreciarse como, en el caso del sólido ( $\rho = 1,2$ ), las partículas se desplazan hasta cierto punto ( $10^{-2}$  de su posición inicial) y oscilan hasta esa distancia, alcanzando un máximo que se corresponde con la distancia máxima a la cual se

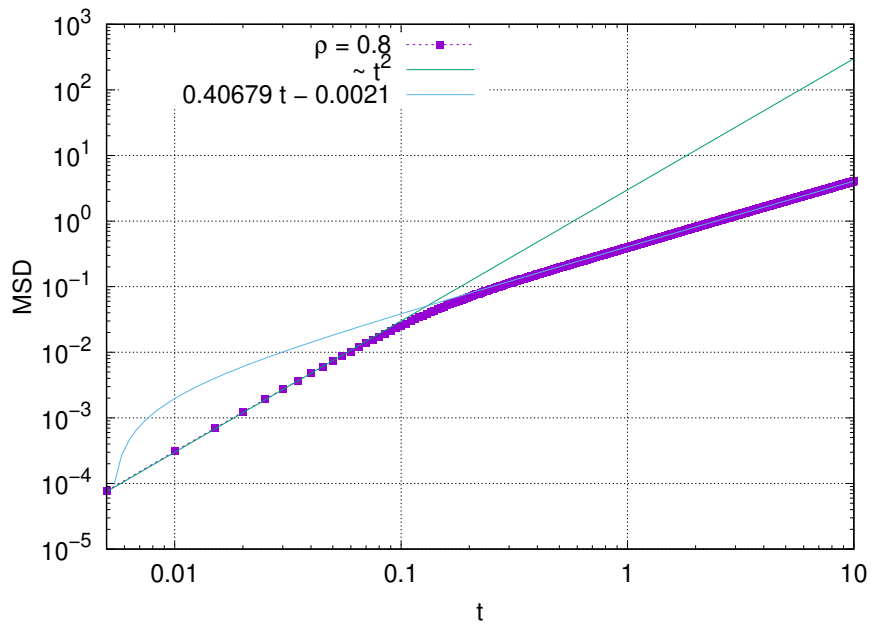


Figura 15: Ajuste lineal a tiempos largos para el caso de  $\rho = 0,8$  de la figura (14) y tendencia a tiempos cortos.

desplazan. También puede destacarse que para tiempos cortos el crecimiento es idéntico. Para el caso del líquido ( $\rho = 0,8$ ) se observa como crece y como cambia la pendiente de dicho crecimiento, un análisis más profundo se presenta en la figura (15) donde se ven las distintas tendencias, para tiempos cortos (hasta  $t = 0,1$ ) el mismo se comporta de manera balística y el desplazamiento cuadrático medio es proporcional a  $\sim t^2$ , luego, para tiempos mayores ( $t$  entre 1 y 10), se comporta de manera lineal, entre dichos valores se realizó un ajuste lineal, de cuya pendiente, y realizando propagación de errores, se puede obtener que el coeficiente de difusión es  $D = (0,067799 \pm 0,000005)$ , que está en unidades de longitud al cuadrado sobre unidades de tiempo, es decir que  $[D] = \sigma\sqrt{\varepsilon/m}$ .

### 3. Apéndice: Promedios en bloques

En esta sección se analiza el cálculo del error estadístico, siguiendo el apéndice D.3 del Frenkel. Para ello se corrió una simulación con  $N = 256$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T_0 = 1,1$ ,  $dt = 0,0005$ ,  $r_{cut} = 2,5$ ,  $10^4$  pasos de equilibración con escaleo de velocidades cada 10 pasos y  $6 \cdot 10^7$  de medición, escribiendo datos cada 100 pasos. A los datos luego se los analizó con un script de python, `block_average.py`, utilizando la librería numpy. Lo primero que se realiza es calcular la media de todos los datos y luego la varianza, luego se juntan dos datos consecutivos realizándoles la siguiente cuenta

$$A'_i = 0,5(A_{2i-1} + A_{2i})$$

y se vuelve a calcular la varianza de los nuevos datos, en bloques, que contiene la mitad de los datos anteriores. Esto se repite hasta que los datos que queden sean suficientes para computar la varianza y la cantidad de veces que se repite el cálculo se denota con  $M$ .

Al realizar estas operaciones en bloque disminuye la correlación entre dos valores consecutivos y como contrapartida aumentará la desviación estándar. La misma irá creciendo hasta que los datos estén descorrelacionados y, si se calcula el error de la varianza, se esperaría que luego de algún  $M$  se cumpla que

$$\frac{\sigma^2(A')}{L' - 1} \simeq cte,$$

donde  $L'$  es la cantidad de datos que se tienen, y esta constante es utilizada para estimar el error de algún observable  $A$  como

$$\sigma^2(A) \simeq \frac{\sigma^2(A')}{L' - 1} \pm \sqrt{\frac{2\sigma^4(A')}{(L' - 1)^3}}.$$

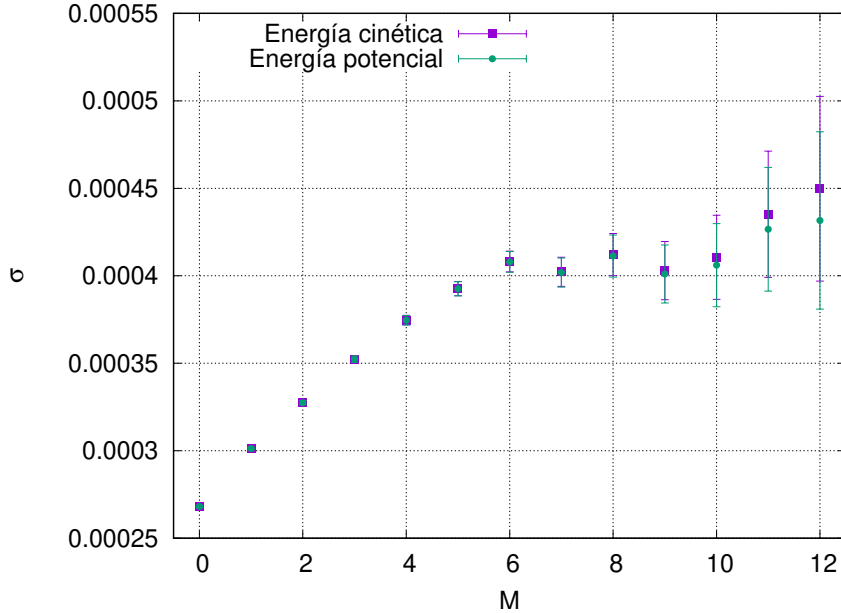


Figura 16: Error en bloques para la energía potencial y la energía cinética.

En la figura (16) se observa este análisis para la energía potencial y para la cinética, de donde, si se tiene en cuenta la barra de error, se puede asegurar un error menor a 0,0005. Lo que resulta en los valores, para esta simulación, de  $E_{pot} = (1404,4620 \pm 0,0005)$  y  $E_{kin} = (409,0211 \pm 0,0005)$ .