

Séptimo informe de Física Computacional: Dinámica Browniana

Francisco Fernández

Junio del 2020

Resumen

En este último informe se estudió la Dinámica Browniana para un sistema de partículas interactuantes bajo un potencial de Lennard–Jones. Los valores obtenidos para la energía potencial, la presión y la distribución radial de pares fueron presentados junto a los obtenidos para una dinámica molecular con los mismos parámetros físicos. También se observaron las distintas tendencias del desplazamiento cuadrático medio y se analizaron los cambios en el coeficiente de difusión en función de la densidad.

1. Introducción teórica

La técnica de simulación computacional Dinámica Browniana (BD, de sus siglas en inglés, *Brownian Dynamics*) permite estudiar mesopartículas suspendidas en un fluido liviano, para esto utiliza que hay una gran separación de escalas de tiempo entre los momentos rápidos de relajación y los cambios posicionales más lentos de las partículas brownianas. En esta técnica se obtiene la evolución temporal de las posiciones de las partículas a partir de las ecuaciones de Langevin, que son ecuaciones diferenciales estocásticas en las cuales las partículas se encuentran sujetas a fuerzas que provienen de un promedio del solvente, estas fuerzas estocásticas se obtienen a partir de números aleatorios. De cierta forma este método se encuentra entre los métodos de MC y MD, estudiados en informes previos, compartiendo la aleatoriedad con el primero y la continuidad de las trayectorias en el espacio de las fases con el segundo.

En este caso se introducirá y sólo se estudiará bajo la suposición de que no hay influencia de las fuerzas de arrastre que provocaría la presencia de otras mesopartículas en el fluido, es decir que las interacciones hidrodinámicas son totalmente ignoradas.

1.1. Ecuación de Langevin posicional para una sola partícula

Primero empezaremos considerando una sola mesopartícula inmersa en un fluido de moléculas pequeñas. Por construcción, el MSD de una partícula aislada crece linealmente como $\sim 6D_0t$ para tiempos tal que $t \gg \tau_B$, donde $\tau_B = m/\zeta_0$ es el tiempo característico de relajación, siendo m la masa de la mesopartícula y ζ_0 el coeficiente de fricción, relacionado con la viscosidad η_0 del fluido y la forma de la mesopartícula. Para observar un cambio considerable en la configuración una partícula debe difundir una distancia comparable a su tamaño, el tiempo característico de este fenómeno es $\tau_a = a^2/D_0$, donde a es el radio de la partícula.

En la escala de tiempo de BD los cambios en la velocidad de la partícula no son considerados. La ecuación posicional de Langevin para BD de una sola partícula es

$$\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t}(t) = v^B(t),$$

donde $v^B(t)$ es la velocidad browniana distribuida de forma Gaussiana, con media nula y segundo momento relacionado con el coeficiente de difusión D_0 . La ecuación diferencial finita que resuelve esta relación para un paso temporal Δt es la siguiente

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t) = \sqrt{2D_0\Delta t}\mathbf{n},$$

donde \mathbf{n} es un vector de números aleatorios independientes distribuidos de manera Gaussiana con media nula y varianza unidad. Antes de considerar partículas interactuantes cabe destacar que las trayectorias estocásticas generadas por la ecuación diferencial de Langevin son continuas pero no diferenciables.

1.2. Ecuación de Langevin posicional para partículas interactuantes

Sólo se consideran mesopartículas interactuantes directamente con un potencial de pares, despreciando la fuerza de arrastre, suponiendo que cada partícula experimenta un fluido no perturbado por la presencia de las demás partículas. Estas simulaciones son útiles para calcular propiedades estáticas de equilibrio. Se consideran N partículas idénticas que interactúan por medio de un potencial de Lennard-Jones, ya introducido en el informe anterior, por lo cual, en cada partícula actúan fuerzas deterministas. La ecuación de Langevin en este caso es

$$\frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t}(t) = v_i^D(\mathbf{X}(t)) + v_i^B(t),$$

donde $v_i^D(\mathbf{X}(t))$ es la velocidad provocada por la interacción de fuerzas deterministas, y que puede ser escrita como

$$v_i^D(\mathbf{X}(t)) = \frac{D_0}{k_B T} \mathbf{f}_i(\mathbf{X}),$$

y la velocidad browniana de cada partícula es independiente de las demás.

Para obtener la diferencia finita de la ecuación introducida con anterioridad se integra en el intervalo $(t, t + \Delta t)$, donde la configuración \mathbf{X} permanece prácticamente invariante, y se obtiene que

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{\mathbf{f}_i(t)}{3\pi\eta\sigma} \Delta t + \sqrt{2D_0\Delta t}\mathbf{n}, \quad (1)$$

que normalmente se la nombra como el algoritmo de Ermak.

2. Resultados y discusiones

Para resolver la ecuación (1) se utilizaron los módulos del informe de MD, `precision.f90`, `randomnum.f90`, `initialization.f90`, `cell.f90`, `force.f90`, `comp_exp.f90` y lo único que se modificó fue el `integrador.f90` para reproducir la última ecuación. 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, σ ,
2. unidad de energía, ε ,

3. unidad de masa, m , la masa de los átomos en el sistema,
4. unidad de temperatura, ε/k_B ,
5. unidad de tiempo, $\sigma\sqrt{m/\varepsilon}$.
6. unidad de viscosidad, $\sqrt{\varepsilon m}/\sigma^2$.

2.1. Problema: Dinámica Browniana

Para la resolución de los siguientes incisos se utilizó un $r_{cut} = 2,5$, $dt = 0,0005$, $T^* = 2,5$, $\eta^* = 2,87$, $\rho^* = 0,8$ y $D_0 = \frac{T^*}{3\pi\eta^*}$. Las $N = 512$ partículas inicialmente se posicionaron en una red cristalina cúbica simple, se simularon 20000 pasos de equilibración y la misma cantidad de medición, extrayendo datos cada 100 pasos.

2.1.1. Inciso a: Energía potencial, presión y $g(r)$

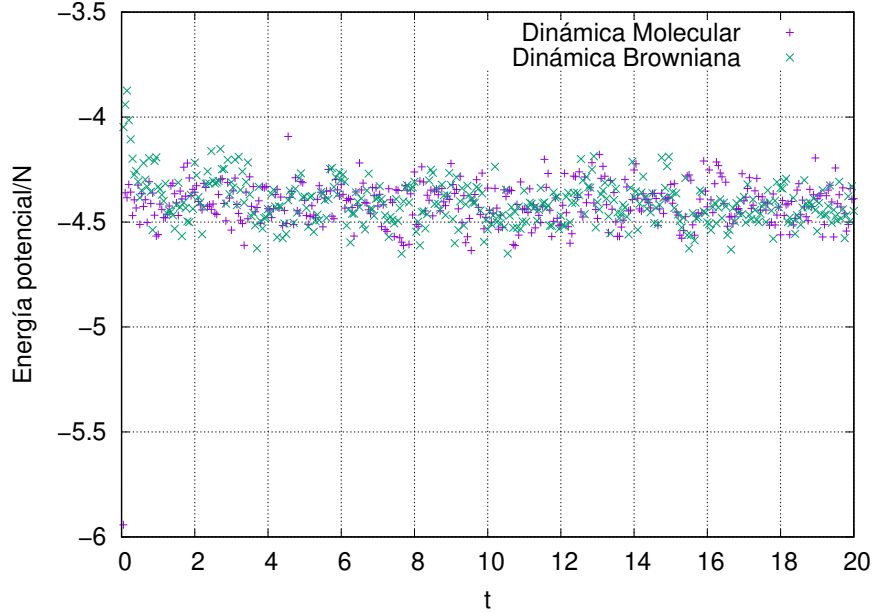


Figura 1: Energía potencial en función del tiempo.

En la figura (1) se muestra la energía potencial en función del tiempo tanto para BD como para MD (en un ensamble canónico con reescado de velocidades y una configuración inicial FCC con 500 partículas). Se observa la nube de puntos de ambos métodos superpuestas, con un valor medio de $E/N = -4,43$, dispersos entre $-4,65$ y $-4,15$. Un comportamiento similar se ve en la figura (2) en la cual la presión normalizada por la cantidad de partículas tiene un valor medio de $P/N = 0,014$, dispersos entre $0,012$ y $0,016$.

Al igual que en el informe anterior se estudió la distribución radial de pares, que se presenta en la figura (3), y se la superpuso con los valores obtenidos para MD a la misma temperatura y misma densidad. Se observa la tendencia esperada, un primer pico relativamente ancho y bajo, con respecto a una estructura cristalina, un segundo pico correspondiente a segundos vecinos y, por último, una oscilación al rededor de 1, que es el comportamiento esperado para un líquido.

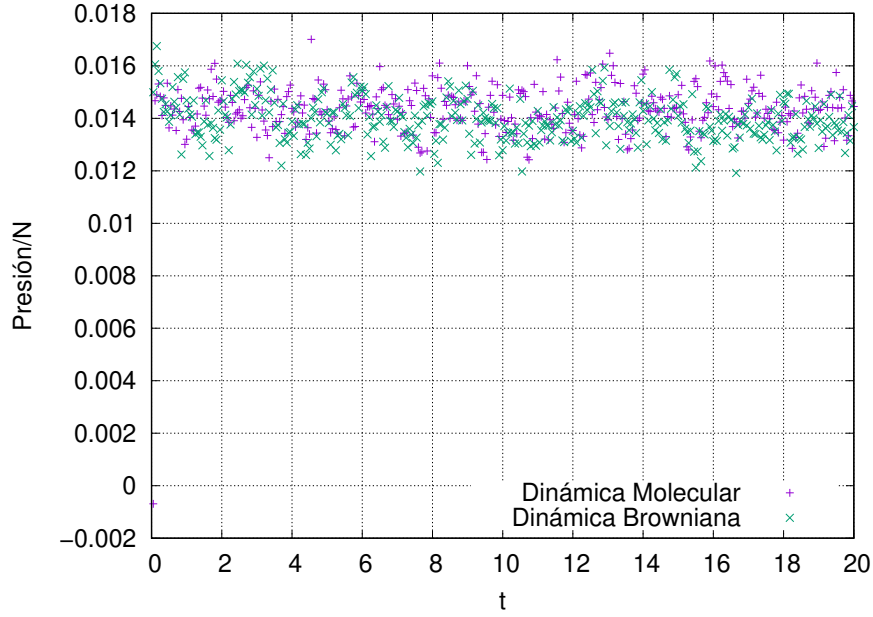


Figura 2: Presión en función del tiempo.

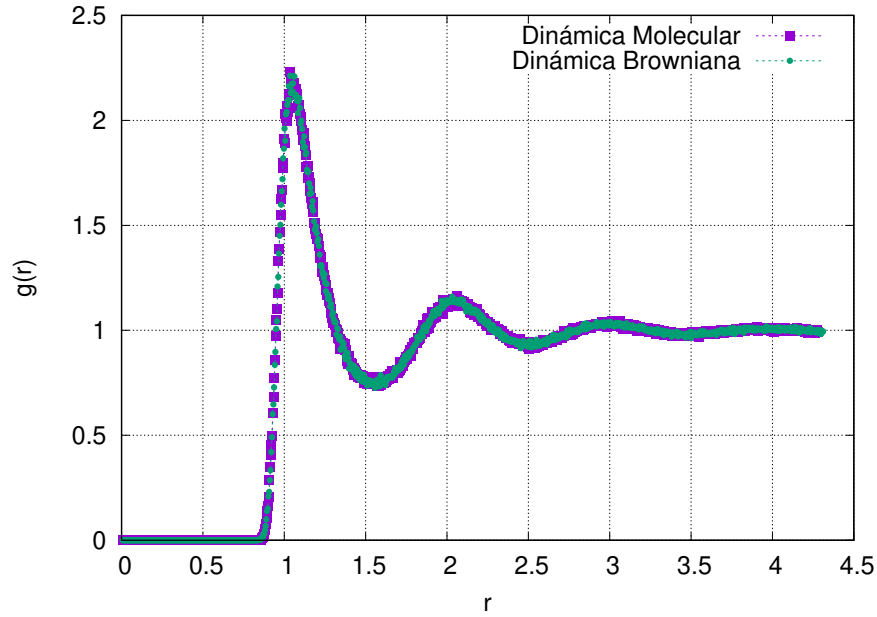


Figura 3: Función distribución radial de a pares en función de r .

2.1.2. Inciso b: Desplazamiento cuadrático medio

Para los mismos parámetros definidos en el inciso anterior se calculó el desplazamiento cuadrático medio y se lo presenta en función de t/t_0 , con $t_0 = \sigma^2/D_0$, en la figura (4). Para este sistema $D_0 = 9,242447 \cdot 10^{-2}$, y la predicción $MSD \simeq 6D_0t$ a tiempos cortos se muestra cualitativamente, ya que en este intervalo hay pocos puntos como para realizar un ajuste y esto se debe a como está programado el algoritmo, que podría disminuirse a uno de $\mathcal{O}(N)$ en el cual se podrían estudiar las distintas décadas por separado. Luego, para t/t_0 entre 0,1 y 1 se realizó un ajuste lineal, de donde pudo obtenerse un valor de $D_L = (3,2785 \pm 0,0002) \cdot 10^{-2}$, en unidades de longitud al cuadrado sobre tiempo (las presentadas al principio de la sección). Entre estas dos tendencias se observa una zona subdifusiva, en la cual el sistema pasa de una difusión a otra.

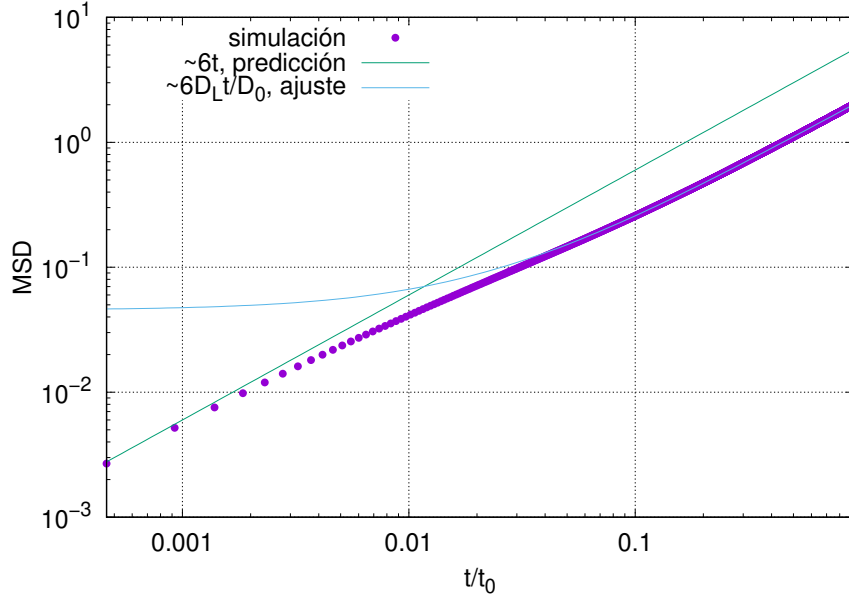


Figura 4: Desplazamiento cuadrático medio en función de t/t_0 .

2.1.3. Inciso c: Coeficiente de difusión en función de ρ^*

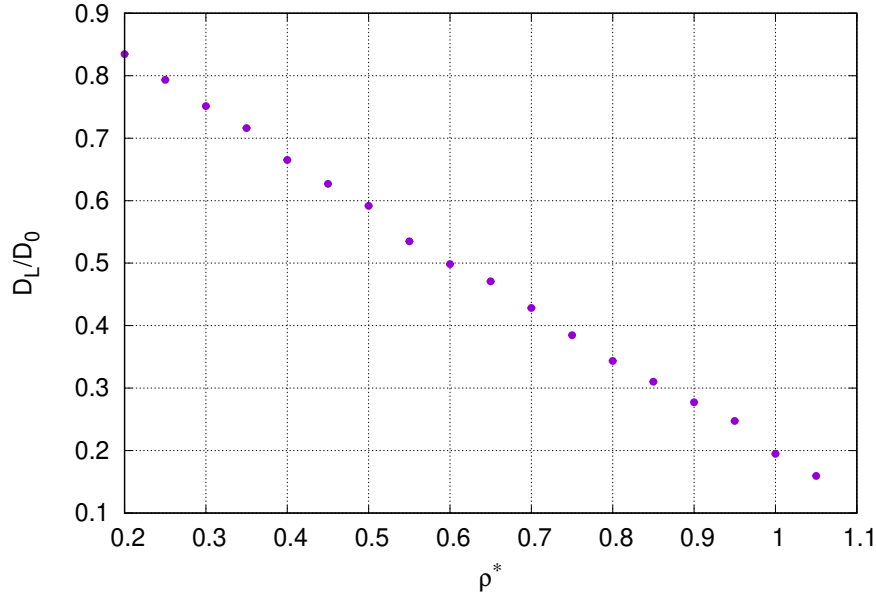


Figura 5: Coeficiente de difusión a tiempos largos en función de la densidad ρ^* .

Por último se realizó un análisis de la variación del cociente del coeficiente de difusión a tiempo largos sobre el coeficiente de difusión inicial en función de la densidad, para ello fue necesario tomar 18 valores equiespaciados de ρ en el intervalo $[0.2, 1.05]$, utilizando para cada simulación los mismos parámetros definidos con anterioridad, salvo que se aumentó en un orden de magnitud el número de pasos de medición, es decir 200000. Se respeta el comportamiento que esperaba, para densidades bajas el sistema se comporta como un líquido, obteniéndose un D_L/D_0 cercano a 1, luego, a medida que ρ aumenta, el mismo va decreciendo. Para un valor de 0,1 puede decirse que la estructura ya está cristalizada, lo cual no se alcanzó en este caso. Debe destacarse que este cociente no depende solo de la densidad si no que la temperatura también influye y a temperaturas más bajas sería más fácil llegar a esta cristalización, o podría estudiarse este

mismo comportamiento en función de T para una densidad fija.