



UNC

Universidad  
Nacional  
de Córdoba



FAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

# Física Computacional: Final

## Dinámica Browniana

Briozzo Gaston

Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación -  
Universidad Nacional de Córdoba

30 de Julio de 2021

### Resumen

El objetivo de este trabajo es el estudio de la Dinámica Browniana en sistemas de coloides suspendidos en un solvente de menor peso molecular, con potenciales de Lennard-Jones y condiciones periódicas de contorno, mediante simulaciones numéricas combinando los métodos de Monte Carlo y Dinámica Molecular. Para esto, se prepararon sistemas de partículas distribuidas inicialmente según una red cúbica simple (SC), que se evolucionaron mediante las ecuaciones de Langevin en pasos temporales discretizados. Durante la termalización, y después de esta, se estudió el comportamiento de diversas variables de estado del sistema. Se estimó el rango de validez de los métodos empleados analizando la dependencia de las desviaciones estándar con los parámetros del programa. Se estudió además la función distribución radial, el parámetro de orden cristalino y la dependencia del coeficiente de difusión con la densidad.

## 1. Introducción

El Movimiento Browniano es un proceso estocástico que se observa empíricamente en las partículas (coloides) que se hallan suspendidas en un fluido (solvente) de menor peso molecular, siendo el resultado de las colisiones aleatorias contra las moléculas de este último.

Suponiendo un único coloide en una dimensión, que es bombardeado por las moléculas del solvente generando a cada impacto un desplazamiento aleatorio en su posición, Einstein encontró en 1905 la ecuación de difusión  $\rho(x, t)$ , siendo ésta la probabilidad de encontrar al coloide apartado una distancia  $x$  de su posición original al tiempo  $t$ , y el coeficiente de difusión  $D$ ,



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFacultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

## 1.1 Potencial de Lennard-Jones

que relaciona directamente el desplazamiento cuadrático medio del coloide  $\langle x^2(t) \rangle$  con el tiempo transcurrido  $t$ . Estas ecuaciones se generalizan a  $d$  dimensiones como sigue:

$$\rho(\vec{x}, t) = \frac{N}{\sqrt{2\pi(2d)Dt}} e^{-\frac{x^2}{2(2d)Dt}} \quad (1)$$

$$\langle |\vec{x}(t) - \vec{x}(0)|^2 \rangle = (2d)Dt \quad (2)$$

Esta es una distribución gaussiana normal con media  $\mu = x(0) = 0$  y varianza  $\sigma^2 = (2d)Dt$ . Notemos que el desplazamiento de la partícula es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, lo que explica por que los resultados experimentales anteriores relativos a la velocidad de las partículas brownianas daban resultados sin sentido, dado que asumían una dependencia lineal.

Sin embargo, esta aproximación solo es válida hasta cierto punto. A escalas de tiempo muy cortas, el movimiento de los coloides está dominado por su inercia, y su desplazamiento será linealmente proporcional al tiempo,  $\Delta x = v\Delta t$ . Esto sucede cuando  $\Delta t \ll \tau$ , siendo  $\tau = \frac{m}{6\pi\eta a}$  el tiempo de relajación del sistema,  $m$  es la masa del coloide,  $a$  es su radio y  $\eta$  es la viscosidad del solvente.

En general, el movimiento browniano no es un proceso markoviano<sup>1</sup>.

Para simular el Movimiento Browniano recurrimos a la Dinámica Molecular, una técnica numérica que permite simular la dinámica de un sistema de partículas, normalmente átomos o moléculas, dando una buena descripción de su evolución y su distribución espacial. Generalmente, estos sistemas están conformados por un gran número de partículas de uno o mas tipos,

que interactúan entre sí mediante potenciales. La dinámica molecular nos permite explorar su comportamiento representativo en el espacio fásico, dando para todo momento las posiciones  $\vec{x}^N$  y velocidades  $\vec{v}^N$  de las partículas que conforman el sistema. De este modo, nos facilita estudiar la relación entre estructura, movimiento y función.

Al mismo tiempo, para reproducir el comportamiento estocástico de las interacciones entre los coloides y el solvente, es preciso implementar simulaciones Monte Carlo para obtener números pseudoaleatorios. De esta forma, el sistema resultante presenta características de dinámicas tanto deterministas como aleatorias.

Para describir el Movimiento Browniano se emplea el ensamble canónico ( $NVT$ ), donde el volumen permanece constante ( $V$ ), no se intercambia masa ( $N$ ) y la temperatura ( $T$ ) se mantiene alrededor de un valor medio. Esta elección se justifica dado que las interacciones con el solvente actúan como un baño térmico, acortando enormemente el tiempo de relajación de las velocidades, que alcanzan una distribución de Maxwell-Boltzmann mucho antes de que los coloides recorran distancias apreciables. Sin embargo, dado que emplearemos radio de corte al calcular las fuerzas y energías del sistema, el número efectivo de partículas interactuantes  $N$  no permanece constante, por lo que se puede considerar que pasamos al ensamble gran canónico.

### 1.1. Potencial de Lennard-Jones

En general, los pares de partículas que interactúan entre si presentan comportamien-



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

## 1.2 Método de Langevin<sup>1</sup>

tos diferentes en los límites de una gran separación y de una pequeña separación, estando sujetos a dos fuerzas distintas, una fuerza atractiva que actúa a grandes distancias (fuerzas de dispersión) y una fuerza repulsiva que actúa a pequeñas distancias. El potencial de Lennard-Jones es un modelo físico-matemático sencillo para representar este comportamiento, proponiendo una fuerza atractiva que va como  $r^{-6}$  y una repulsiva proporcional a  $r^{-12}$ , siendo  $r$  la distancia entre las dos partículas:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3)$$

Introducimos entonces la distancia característica del sistema  $\sigma$ , donde se anula el potencial entre pares, y la energía característica  $\varepsilon$ , que emplearemos como unidad de medida.

De aquí, la fuerza entre pares  $\vec{F}$  resulta:

$$\vec{F}(\vec{r}) = 48\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 0,5 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \frac{\vec{r}}{r^2} \quad (4)$$

Trabajaremos en un sistema de  $d$  dimensiones, volumen  $V$  y densidad  $\rho$ , formado por un total de  $N$  partículas idénticas, de masa  $m$ . Las demás variables que intervienen en el sistema, temperatura  $T$ , energía cinética  $K$ , energía potencial  $U$  y presión  $P$  se expresan a continuación, siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann:

$$k_B T = \sum_{j=1}^3 \sum_{i=1}^N \frac{mv_{i,j}^2}{3(N-1)} \quad (5)$$

$$K = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2} \quad (6)$$

$$U = \sum_{j<i} u(r_{i,j}) \quad (7)$$

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{Vd} \left\langle \sum_{j<i} \vec{F}(\vec{r}_{i,j}) \cdot \vec{r}_{i,j} \right\rangle \quad (8)$$

Aquí,  $\sum_{j<i}$  denota la suma sobre todos los pares posibles de partículas, sin repetirlos. Por su parte, el valor de expectación  $\langle \rangle$  se refiere a un promedio ideal sobre ensambles idénticos.

Ya tenemos las ecuaciones de estado de nuestro sistema, pero para aplicar los métodos numéricos es necesario discretizarlo.

## 1.2. Método de Langevin<sup>1</sup>

Este método se aprovecha de que el tiempo de relajación característico de los momentos del sistema es varios órdenes de magnitud menor al tiempo de relajación de las posiciones de los coloides. De esta forma, el momento puede integrarse por separado. Las ecuaciones de Langevin se resuelven numéricamente por integración forward, discretizando los pasos temporales para generar trayectorias representativas.

Al discretizar el tiempo en nuestra simulación, debemos tener cuidado de no 'romper' la dinámica del sistema. Un buen criterio es tomar intervalos temporales  $dt$  tales que, al cabo de ellos, la distancia promedio recorrida por una partícula no sea mayor a una centésima parte de la distancia característica  $\sigma$ , es decir,  $dt \leq 0,01\sigma/v_{rms}$ , donde  $v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$  es la velocidad cuadrática media de las partículas. Al mismo tiempo,  $dt$  tampoco puede ser demasiado pequeño, puesto que eso incrementaría el costo computacional y el error de redondeo.

Una vez elegido juiciosamente nuestro  $dt$  y conociendo las posiciones y velocidades



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 1.3 Adimensionalización

de cada partícula de nuestro sistema a un tiempo  $t$  dado, el algoritmo Langevin nos permite obtener las posiciones y velocidades en el instante  $t + dt$  de la siguiente manera<sup>1</sup>:

$$\vec{v}_i^D(t) = \frac{D_0}{k_B T} \vec{F}_i(\vec{x}(t)) \quad (9)$$

$$\vec{v}_i^B(t) = \sqrt{2D_0} \hat{n}(t) \quad (10)$$

$$\vec{x}_i(t+dt) = \vec{x}_i(t) + \vec{v}_i^D(t)dt + \vec{v}_i^B(t)\sqrt{dt} \quad (11)$$

$$\vec{v}_i(t+dt) = \vec{v}_i^D(t) + \vec{v}_i^B(t) \quad (12)$$

Aquí,  $D_0 = \frac{k_B T}{3\pi\eta\sigma}$  es el coeficiente de difusión en el límite de densidad cero y  $\hat{n}(t)$  es una variable aleatoria que satisface una distribución gaussiana con  $\langle \hat{n}(t) \rangle = 0$ ,  $\langle \hat{n}(t)\hat{n}(t') \rangle = I\delta(t-t')$ , con  $I$  la matriz identidad 3 por 3. Estas ecuaciones son válidas para toda partícula del sistema, de modo que  $1 \leq i \leq N$ , siendo  $\vec{F}_i(t)$  las fuerzas deterministas que actúan sobre la partícula  $i$  en el instante  $t$ . Aplicando este algoritmo de manera iterativa podemos describir la dinámica de nuestro sistema.

### 1.3. Adimensionalización

Una buena costumbre es adimensionalizar las ecuaciones con las que se trabaja, de modo que el resultado no dependa de los parámetros exactos de nuestro sistema, sino que resulte una solución genérica para cualquier problema del mismo tipo.

Por este motivo, introducimos las siguientes variables adimensionalizadas:

$$r^* = \frac{r}{\sigma}, \quad t^* = \frac{t}{\sigma} \sqrt{\frac{\varepsilon}{m}}, \quad \eta^* = \frac{\eta\sigma^2}{\sqrt{\varepsilon m}},$$

$$U^* = \frac{U}{\varepsilon}, \quad K^* = \frac{K}{\varepsilon}, \quad E^* = \frac{E}{\varepsilon},$$

$$T^* = T \frac{k_B}{\varepsilon}, \quad P^* = P \frac{\sigma^3}{\varepsilon}, \quad F^* = F \frac{\sigma}{\varepsilon}.$$

De ahora en adelante nos referiremos a estas nuevas variables adimensionalizadas.

## 2. Procedimiento Numérico

Los programas desarrollados para este trabajo se escribieron en Fortran 90 y se corrieron en un sistema operativo Linux, Ubuntu. Como graficador se usó Gnuplot.

Se escribió un módulo de Dinámica Molecular para un sistema de partículas idénticas, interactuantes mediante el potencial de Lennard-Jones, en el ensamble canónico y con condiciones periódicas de contorno. Dicho sistema se conformó por  $N = 512$  partículas, con densidad  $\rho = 0,8$  y temperatura de referencia  $T = 2,5$ , suspendidas en un solvente de viscosidad  $\eta = 2,87$ . Como condición inicial, se colocaron las partículas según una red SC y se les dieron velocidades aleatorias correspondientes a una distribución de Maxwell-Boltzmann. Se tomó un paso temporal  $dt = 0,002$  y un radio de corte  $r_{cur} = 2,5$ . Para describir la dinámica del sistema se empleó el método de Langevin.

### 2.1. Vector Gaussiano $\hat{n}$

Empleando la función gasdev del Numerical Recipes<sup>4</sup> se escribió una subrutina que generase vectores al azar según una distribución gaussiana, satisfaciendo las siguientes condiciones:

$$\langle \hat{n}(t) \rangle = 0 \quad (13)$$

$$\langle \hat{n}_i(t)\hat{n}_j(t') \rangle = I\delta_{i,j}\delta_{t,t'} \quad (14)$$



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

## 2.2 Rango de validez

Para poner a prueba dicha subrutina se generaron  $10^6$  vectores  $\hat{n}$  aleatorios, realizando un histograma de los valores obtenidos para cada una de sus componentes ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ), así como para los módulos  $|\hat{n}|$  y  $|\hat{n}|^2$ . Se consideraron valores de  $v$  de entre  $-5$  y  $5$ , dividiendo el intervalo en 100 bins idénticos de ancho 0,1. A partir de estos datos se calcularon los valores medios y sus respectivas varianzas.

## 2.2. Rango de validez

Se estudió la dependencia de los errores y las varianzas del sistema con el tamaño del paso temporal  $dt$  y la longitud del radio de corte  $r_{cut}$ , a fin de encontrar los valores óptimos de estos.

### 2.2.1. $\Delta E_{tot}/\Delta E_{kin}$ Vs. $\Delta t$

Manteniendo los demás parámetros constantes, se barrieron los valores de  $dt$  entre  $10^{-4}$  y 0,1 según la siguiente expresión:

$$dt = 10^{-4} \cdot (10^{1/20})^i \quad (15)$$

Aquí, se tomaron todos los  $i$  enteros entre 0 y 60. Para cada valor de  $dt$ , se mantuvieron constantes los tiempos físicos  $t_{eq} = 5,00$  y  $t_{run} = 5,00$ . Luego de dejar termalizar el sistema durante el tiempo  $t_{eq}$ , se registraron los valores instantáneos de las energías cinética y total durante el tiempo  $t_{run}$  siguiente. A partir de estos datos se graficó  $\Delta E_{tot}/\Delta E_{kin}$  en función de  $dt$ .

También se registraron los valores medios y las desviaciones estándar de  $T$ ,  $K$ ,  $U$ ,  $E$  y  $P$ , graficándose es función de  $\Delta t$ .

### 2.2.2. $\frac{\Delta E_{tot}}{\Delta E_{kin}}$ y $\frac{\Delta E_{tot}}{\Delta E_{pot}}$ Vs. $r_{cut}$

Manteniendo fijos los demás parámetros, y tomando  $dt = 0,002$ , se barrieron los valores de  $r_{cut}$  entre 0,5 y 6,5, según

$$r_{cut} = 0,5 + 0,1 \cdot i \quad (16)$$

Aquí, se tomaron todos los  $i$  enteros entre 0 y 60. Para cada dado valor de  $r_{cut}$  se repitió el mismo procedimiento que en la subsección anterior: se termalizó durante los primeros 2500 pasos y, una vez alcanzado el equilibrio, se registraron durante los siguientes 2500 pasos los valores instantáneos de las energías cinética, potencial y total, graficando  $\Delta E_{tot}/\Delta E_{kin}$  y  $\Delta E_{tot}/\Delta E_{pot}$  en función de  $r_{cut}$ .

También se registraron los valores medios y las desviaciones estándar de  $T$ ,  $K$ ,  $U$ ,  $E$  y  $P$ , graficándose es función de  $r_{cut}$ .

## 2.3. Termalización y corrida

Una vez seleccionados los parámetros  $dt$  y  $r_{cut}$  se corrió el programa durante 2500 pasos ( $t_{eq}$ ) correspondientes a la termalización y otros 2500 pasos ( $t_{run}$ ) correspondientes al equilibrio termodinámico, midiendo a cada paso los valores instantáneos de la temperatura  $T$ , las energías cinética  $E_{kin}$ , potencial  $E_{pot}$  y total  $E_{tot}$  y la presión  $P$  del sistema según las Ecuaciones 3 a 8. Los resultados obtenidos se graficaron en función del tiempo para estudiar la dinámica del sistema.

### 2.3.1. Valores medios y desviaciones estándar

A partir de los valores registrados durante los segundos 2500 pasos, correspondientes a  $t_{run}$ , se obtuvieron los valores medios ( $\langle A \rangle$ ) y las respectivas desviaciones



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

## 2.4 Estructura

estándar ( $\Delta A$ ) de  $T$ ,  $E_{kin}$ ,  $E_{pot}$ ,  $E_{tot}$  y  $P$ , mostrados en tabla. Recordemos que si  $A$  es un observable del sistema, estos valores se obtienen de la siguiente manera:

$$\langle A \rangle = \sum_{t=1}^{t_{run}} A_i \quad (17)$$

$$\Delta A = \sqrt{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} \quad (18)$$

### 2.3.2. Histograma de velocidades

Luego de la termalización (primeros 2500 pasos), se emplearon los datos correspondientes a los siguientes 2500 pasos para obtener histogramas de las componentes de las velocidades en cada dirección, que fueron comparados con la distribución velocidades de Maxwell-Boltzmann, de la forma:

$$D_{MB}(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{v^2}{2\sigma^2}} \quad (19)$$

Para realizar los histogramas, se consideraron valores de  $v$  de entre  $-5$  y  $5$ , dividiendo el intervalo en 100 bins idénticos de ancho 0,1. Se obtuvieron, para cada histograma, un total de 1280000 datos, correspondientes a las 512 partículas en cada uno de los 2500 pasos

### 2.3.3. 1000 simulaciones

Este procedimiento se repitió sobre un total de 1000 simulaciones independientes con el objetivo de estudiar la dinámica del sistema mas allá de las fluctuaciones aleatorias que pueda presentar. Cabe aclarar que esto no debe emplearse para describir la evolución de un sistema particular, sino para distinguir que comportamientos son debidos únicamente al azar.

## 2.4. Estructura

Habiendo estudiado la termalización y el equilibrio de nuestro sistema, se procedió a investigar su estructura interna, obteniendo para esto la función distribución radial, el parámetro de orden cristalino y el coeficiente de difusión. Los resultados se compararon con los obtenidos para otro sistema con densidad  $\rho = 1,2$ .

### 2.4.1. Función distribución radial

La función de distribución radial  $g(r)$  describe la variación de la densidad como función de la distancia medida desde una partícula de referencia, dando la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia  $r$ , relativa a la de un gas ideal. Para calcularla, suele hacerse un histograma de las distancias entre partículas como sigue:

$$g(r) = \frac{n_{his}(r)}{n_{id}(r)} \quad (20)$$

$$n_{id}(r) = \frac{4}{3}\pi\rho[(r + dr)^3 - r^3] \quad (21)$$

Aquí,  $n_{his}(r)$  es el número medio de partículas entre  $r$  y  $r + dr$  encontradas en el sistema y  $n_{id}(r)$  el número medio de partículas entre  $r$  y  $r + dr$  en un gas ideal.

Esta nos da una buena idea del ordenamiento de las partículas, permitiendo distinguir entre distintas fases.

Se dejó evolucionar al sistema un total de 2500 pasos hasta alcanzar el equilibrio térmico. Después, durante los siguientes  $10^5$  pasos, se midieron las distancias entre partículas, realizando un histograma de 500 bins equiespaciados entre  $r = 0$  y  $r = L/2$ . A partir de dicho histograma, se graficó la función distribución radial.





UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 2.4.2. Parámetro de orden cristalino

El parámetro de orden cristalino, para un dado vector de la red recíproca  $\vec{k}$  y a un dado instante  $t$  se calcula como:

$$S(\vec{k}, t) = \frac{1}{N^2} \sum_{j=1}^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j(t)} \quad (22)$$

Este da una buena idea sobre que tan acomodadas están las partículas del sistema.

Durante los 2500 pasos de termalización, partiendo de una red SC, se calculó en cada instante el parámetro de orden cristalino para el vector  $\vec{k} = (2\pi/a)[1, 1, 1]$ , con  $a = L/8$ . Este procedimiento se repitió sobre un total de 1000 simulaciones independientes. Los resultados fueron promediados para graficar el parámetro de orden cristalino en función del tiempo.

### 2.4.3. Desplazamiento cuadrático medio

El desplazamiento cuadrático medio de una partícula inmersa en un medio dispersivo suele aumentar linealmente con el tiempo, en forma proporcional al coeficiente de difusión del medio, de la siguiente manera:

$$\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle \approx 6Dt \quad (23)$$

Aquí, el coeficiente de difusión  $D$  nos da una idea de que tan libremente se desplazan las partículas dentro del sistema.

Después de termalizados, se guardaron las posiciones de cada partícula de los sistemas durante los siguientes  $10^5$  pasos. Estos valores se compararon y se promediaron sobre un total de 1000 simulaciones para obtener y graficar los desplazamientos cuadráticos medios en función de  $t$ . A partir de estos

se estimó el coeficiente de difusión de cada sistema. Además, se realizó un barrido para obtener el coeficiente de difusión a distintas presiones entre 0,2 y 1,05, obteniendo una gráfica de  $D$  vs.  $\rho$ .

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1. Vector Gaussiano $\hat{n}$

El histograma obtenido numéricamente para la distribución de los vectores aleatorios  $\hat{n}$  y sus componentes se muestran en la Figura 1. A su vez, los valores medios obtenidos se muestran junto con sus desviaciones estandar en la Tabla 1.

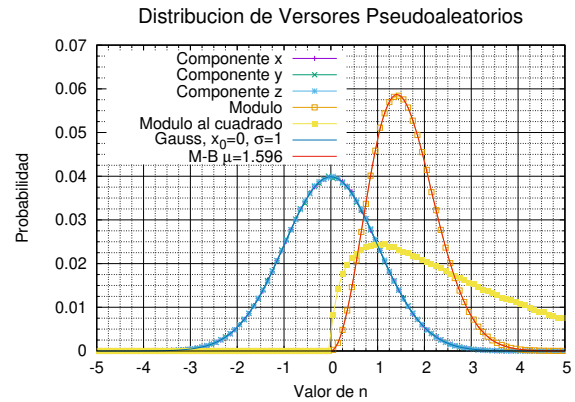


Figura 1: Histograma de componentes y módulo de vectores gaussianos aleatorios.

Los valores obtenidos para las componentes del vector  $\hat{n}$  se corresponden a una distribución gaussiana con media  $\mu = 0$  y varianza  $\sigma = 1$ , de la forma

$$\rho(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (24)$$



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.2 Rango de validez

Variable	Media	Varianza
$\langle \hat{n}_i \rangle$	0,000	1,000
$\langle \hat{n}_i \cdot \hat{n}_i \rangle$	1,000	1,997
$\langle  \hat{n}  \rangle$	1,596	0,453
$\langle \hat{n} \cdot \hat{n} \rangle$	3,000	5,990
$\langle \hat{n}^4 \rangle$	14,99	— — —

Cuadro 1: Valores medios y desviaciones estándar del vector gaussiano aleatorio.

Por su parte, los valores obtenidos para el módulo de  $\hat{n}$  se corresponden a una distribución de Maxwell-Boltzmann con valor mas probable  $\mu = 2\sqrt{\frac{2}{\pi}}$ , que se expresa como sigue, siendo  $a = \mu \cdot \sqrt{\frac{\pi}{8}}$ :

$$\rho(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{x^2}{a^3} e^{-\frac{x^2}{2a^2}} \quad (25)$$

De esta forma, comprobamos que nuestra subrutina para generar vectores aleatorios según una distribución gaussiana satisface las condiciones requeridas.

### 3.2. Rango de validez

#### 3.2.1. $\Delta E_{tot}/\Delta E_{kin}$ Vs. $\Delta t$

Los resultados obtenidos para el cociente entre las desviaciones estándar de las energías total y cinética en función de  $dt$  se muestran en la Figura 2.

Lo primero que notamos es que existe un punto de inflexión en torno a  $dt = 5 \cdot 10^{-3} \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ . Para valores de  $dt$  menores a este, el cociente entre las desviaciones estándar parece aproximarse exponencialmente a 1,26 a medida que  $dt$  decrece, oscilando estocásticamente al rededor de dicho valor. Al aproximarnos a  $dt = 5 \cdot 10^{-3}$

el cociente decae y da exactamente 1 para valores mayores.

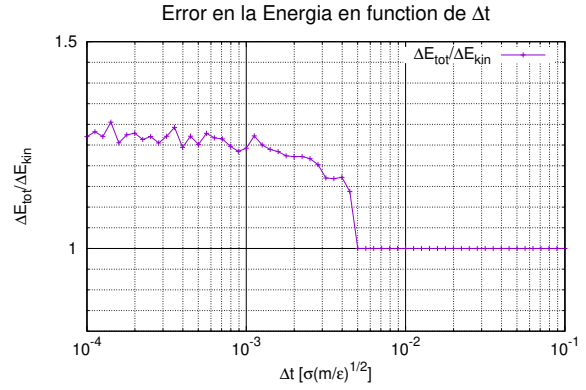


Figura 2:  $\sigma_E/\sigma_K$  vs.  $dt$ .

Para entender qué es lo que está sucediendo conviene estudiar los valores promedio (Figura 3) y las respectivas desviaciones estándar (Figura 4) de las variables de estado del sistema ( $T$ ,  $K$ ,  $U$ ,  $E$  y  $P$ ).

Al examinarlos, vemos que en general toman valores absurdamente grandes ( $10^{20}$ - $10^{144}$ ) para  $dt$  próximos o mayores a  $5 \cdot 10^{-3} \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ . También notamos que, en este régimen,  $K$  es entre 20 y 80 órdenes de magnitud mayor a  $U$ , lo que explica que, para la apreciación de la máquina, toda la desviación estándar en  $E$  provenga de  $K$ , dando el cociente 1. Nótese que esto implica que el sistema es no conservativo ( $\Delta K \neq -\Delta U$ ).

Esto se debe a que al ser tan grande  $dt$  no damos tiempo suficiente al sistema para acomodarse a las variaciones, por lo que muchas partículas se aproximan demasiado antes de poder apartarse, adquiriendo una enorme energía potencial que se ve reflejada en un incremento absurdo de las velocidades en el siguiente ciclo. Como consecuencia, todas las variables de estado divergen.





UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.2 Rango de validez

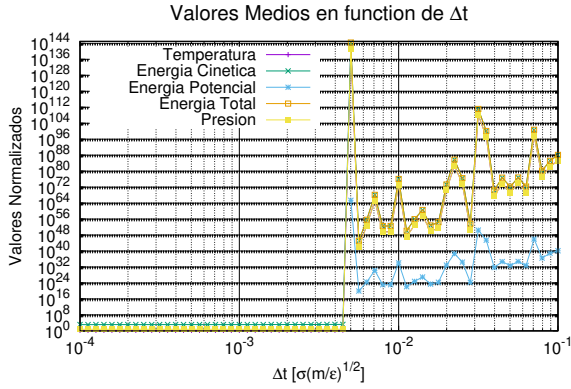


Figura 3:  $\langle T \rangle$ ,  $\langle K \rangle$ ,  $\langle U \rangle$ ,  $\langle E \rangle$  y  $\langle P \rangle$  vs.  $dt$ .

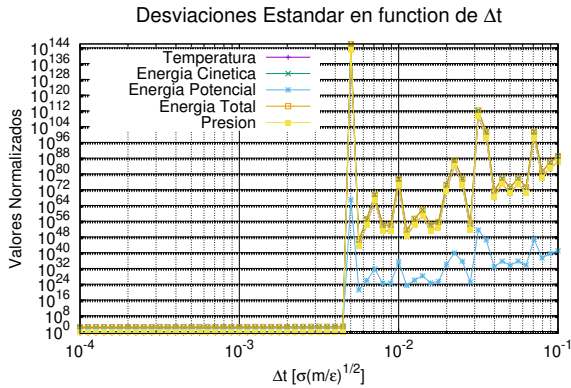


Figura 4:  $\sigma_T$ ,  $\sigma_K$ ,  $\sigma_U$ ,  $\sigma_E$  y  $\sigma_P$  vs.  $dt$ .

La velocidad cuadrática media  $v_{rms}$  para una partícula en este sistema está dada por  $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ , lo que equivale a  $v_{rms} = \sqrt{T} \approx 1,58$ . Por otro lado, la distancia característica de nuestro sistema se corresponde con el radio donde se produce el mínimo de la energía potencial, en  $2^{1/6}\sigma \approx 1$ . Para que el modelo sea fiable, por cada intervalo temporal  $dt$  las partículas no deben desplazarse una distancia mayor a una centésima parte de la distancia característica. Vemos que es precisamente esta condición la que deja de cumplirse al tomar  $dt \approx 5 \cdot 10^{-3}\sigma\sqrt{m/\epsilon}$ ,

dado que resulta  $dx = v_{rms} \cdot dt \approx 10^{-2}\sigma$ . De esta forma, concluimos que nuestro método se vuelve inestable al tomar  $dt > 5 \cdot 10^{-3}\sigma\sqrt{m/\epsilon}$ , resultando inadecuado y perdiendo validez.

Por otro lado, observamos que para  $dt < 5 \cdot 10^{-3}\sigma\sqrt{m/\epsilon}$  los valores medios y las varianzas tienden a bajar lenta pero constantemente. Esto mismo aplica a la temperatura cinética del sistema, que parece tender a su valor de referencia 2,5 justo para  $dt = 5 \cdot 10^{-3}$ , decayendo a medida que  $dt$  disminuye (ver documento 'dt+.d'). Esto es un problema considerable: no solo no recuperamos la temperatura de referencia del sistema a partir de la distribución de velocidades, sino que además la temperatura cinética depende de  $dt$ .

Este es un efecto de combinar escalas microscópicas y mesoscópicas: al introducir el vector aleatorio  $\hat{n}$  estamos promediando sobre miles de desplazamientos aleatorios realizados por el coloide debido a las colisiones con las moléculas del solvente. Como dichos desplazamientos son al azar, el módulo de  $\hat{n}$  no será representativo de la verdadera distancia recorrida por la partícula, por lo que la velocidad instantánea que registremos en nuestra simulación no describirá la energía cinética propia de la partícula. Por otro lado, el hecho de que la temperatura cinética se vea afectada por  $dt$  puede explicarse debido a que las fluctuaciones en la energía potencial de las partículas se ven claramente afectadas por el paso temporal, imprimiendo cambios observables en la energía cinética del sistema.

Todo esto nos sugiere que en simulaciones de Dinámica Browniana, empleando las ecuaciones de Langevin descritas anteriormente, no es posible recuperar la tempera-



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.2 Rango de validez

tura a partir de la distribución de velocidades. Mas adelante veremos que dicha distribución ni siquiera es gaussiana. Una explicación mas detallada sobre todo esto se da en el Apéndice, donde proponemos una solución a éste problema.

Considerando todo esto, y dado que disminuir  $dt$  implica incrementar el tiempo computacional requerido, concluimos que el paso temporal óptimo para nuestro trabajo sera de  $dt = 0,002$ .

#### 3.2.2. $\frac{\Delta E_{tot}}{\Delta E_{kin}}$ y $\frac{\Delta E_{tot}}{\Delta E_{pot}}$ Vs. $r_{cut}$

Los resultados obtenidos para los cocientes entre las desviaciones estándar de las energías total y cinética y total y potencial en función de  $r_{cut}$  se encuentran expresados en la Figura 5. A su vez, los valores medios se muestran en la Figura 6, mientras que sus varianzas se expresan en la Figura 7.

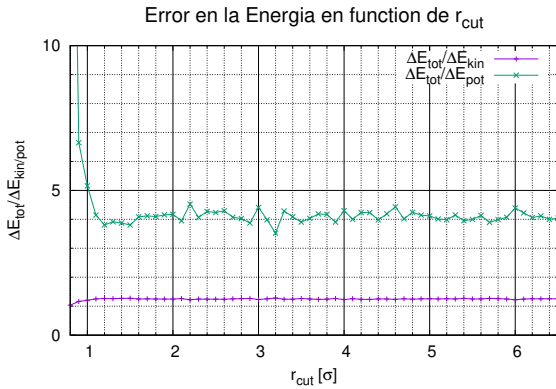


Figura 5:  $\sigma_E/\sigma_{K/U}$  vs.  $r_{cut}$ .

Notemos que para valores de  $r_{cut} > 1$  ambos cocientes son relativamente constantes. Sin embargo, los valores obtenidos para  $\Delta E_{kin}$  presentan fluctuaciones mucho menores a los obtenidos para  $\Delta E_{pot}$ . Esto se

debe a que, como consecuencia de la interacción con el solvente, las velocidades relajan rápidamente a una distribución de equilibrio, manteniendo constante la varianza en la energía cinética. Sin embargo, dado que estas velocidades cambian aleatoriamente a cada paso, las trayectorias de las partículas son relativamente erráticas a pesar del potencial de Lennard-Jones, por lo que la varianza en la energía potencial fluctúa mas, a pesar de ser menor.

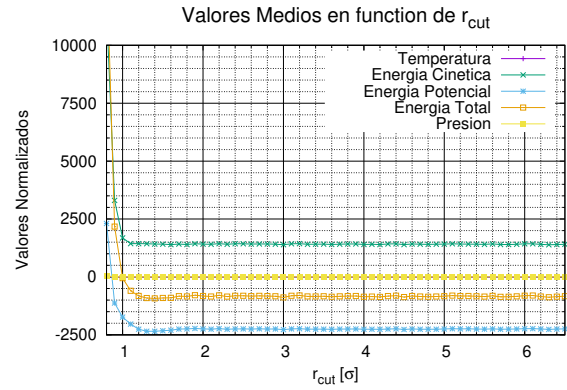


Figura 6:  $\langle T \rangle$ ,  $\langle K \rangle$ ,  $\langle U \rangle$ ,  $\langle E \rangle$  y  $\langle P \rangle$  vs.  $r_{cut}$ .

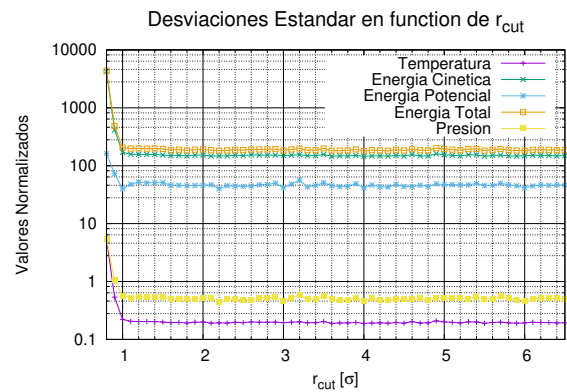


Figura 7:  $\sigma_T$ ,  $\sigma_K$ ,  $\sigma_U$ ,  $\sigma_E$  y  $\sigma_P$  vs.  $r_{cut}$ .

Por otro lado, vemos que para  $r_{cut} <$



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.3 Termalización y corrida

1,  $\Delta E_{tot}/\Delta E_{pot}$  diverge mientras que  $\Delta E_{tot}/\Delta E_{kin}$  tiende a 1. Esto se produce dado que las partículas no interactúan entre sí hasta estar demasiado cerca, y cuando por fin se 'ven' la energía potencial entre ambas es inmensa. Esto se traduce en un incremento aún mayor en la energía cinética. Puede verse que, para valores de  $r$  entre 0,1 y 1, la fuerza  $F$  entre partículas es decenas de órdenes de magnitud mayor a su energía potencial  $U$ . De esta forma,  $\Delta E_{pot}$  es minúscula comparada con  $\Delta E_{kin}$ , explicando el fenómeno mencionado.

Por este mismo motivo, todas las variables de estado y sus respectivas varianzas divergen al tomar  $r_{cut} \approx 1$ , situándonos fuera del rango de validez del método.

Vemos además que estos valores parecen estancarse una vez que  $r_{cut}$  es mayor que 1, como si el hecho de incrementar nuestro radio de corte no tuviese impacto en el sistema. Esto, sin embargo, puede explicarse asumiendo que el sistema está dominado ahora por las fluctuaciones estocásticas introducidas por la interacción con el solvente, de forma que la varianza introducida por estas es mucho mayor al efecto de reducir  $r_{cut}$ , que resulta imperceptible. Finalmente, en la Figura 6 observamos que los valores de las energías potencial y total se estabilizan recién para  $r_{cut} > 2$ . Si bien los resultados mejoran al aumentar  $r_{cut}$ , también incrementa el coste computacional. Por lo que concluimos que el radio de corte óptimo para nuestro trabajo es  $r_{cut} = 2,5$ .

### 3.3. Termalización y corrida

Los resultados obtenidos para las energías cinética, potencial y total en función del tiempo (número de pasos por

$dt$ ) se muestran en la Figura 8.

Lo primero que notamos son las grandes fluctuaciones estocásticas, que son de esperarse considerando la naturaleza estadística del problema. Vemos además que el proceso de termalización resultó ser más rápido de lo esperado, por lo que en la Figura 8 mostramos solo los valores correspondientes a los primeros 1000 pasos. Durante estos, las energías describen lo que parecería ser una oscilación sobrearmortiguada: al principio crecen rápidamente hasta alcanzar su valor máximo, para luego decaer suavemente a su valor de equilibrio.

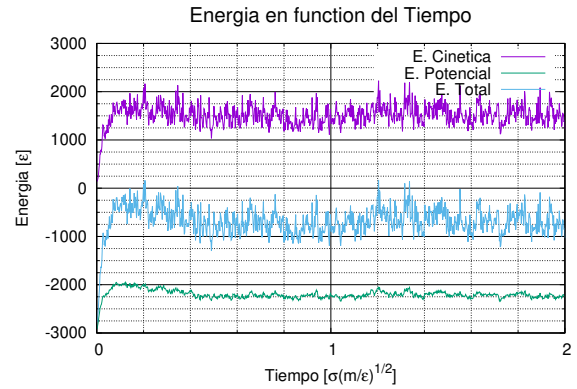


Figura 8: Energías cinética, potencial y total en función del tiempo.

Una vez alcanzado el equilibrio, las tres energías oscilan estocásticamente al rededor de valores constantes, lo que sugiere que el proceso de termalización fue exitoso. Notamos además que la varianza en la energía potencial es mucho menor a las varianzas de las energías cinética y total, de modo que podemos concluir que la energía no se conserva (las fluctuaciones no se deben únicamente a intercambios entre  $U$  y  $K$ ). Esto se debe a la excitación térmica sufrida por las



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.3 Termalización y corrida

partículas debido a su interacción con el solvente, de modo que, mientras las posiciones son continuas, las velocidades no.

Podemos explicar el comportamiento de las energías de la siguiente forma: Para la densidad  $\rho = 0,8$  y temperatura  $T = 2,5$ , la distribución espacial inicial de las partículas (SC) posee una energía potencial  $U$  menor a la energía de equilibrio correspondiente a dichos parámetros. Por este motivo, al evolucionar el sistema busca incrementar  $U$  al adoptar configuraciones espaciales mas propicias. Por otro lado, dado que el sistema no es conservativo,  $K$  no debe reducirse, sino que también aumenta al beneficiarse del movimiento de las partículas en busca de maximizar su potencial.

Los resultados obtenidos para la temperatura instantánea en función del tiempo se muestran en la Figura 9. Lo primero que notamos es que se satisface la condición  $T_i = \frac{2}{3N}K$ , siendo  $T_i$  la temperatura instantánea. Por este motivo, el comportamiento de  $T_i$  es idéntico (salvo un factor de proporcionalidad) al de  $K$ , teniendo las mismas causas.

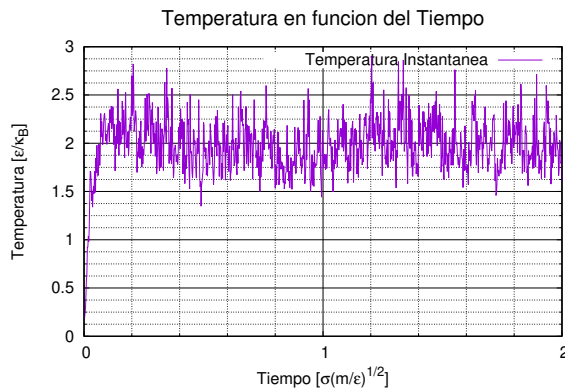


Figura 9: Temperatura cinética en función del tiempo.

La temperatura  $T_i$  parte inicialmente del valor  $2D_0 \approx 0,185$ , dado por la interacción con el solvente, y se incrementa hasta alcanzar su valor medio en  $T \approx 1,918$ , por debajo de la temperatura de referencia.

Los resultados obtenidos para la presión en función del tiempo se muestran en la Figura 10. Igual que como vimos anteriormente para las demás variables de estado, el comportamiento estocástico de presión salta a la vista.

Notemos que el valor inicial de la presión es negativo. Esto se debe a que, al estar acomodadas en una red SC, la distancia entre primeros vecinos resulta  $d_{pv} = L/8 = (V)^{\frac{1}{3}}/8 = (\frac{N}{\rho})^{\frac{1}{3}}/8 \approx 1,08$ . De esta forma, las fuerzas entre las partículas en el instante inicial resultan atractivas, con lo que  $\langle \sum_{i,j} \vec{f}_{i,j} \cdot \vec{r}_{i,j} \rangle$  es negativo, explicando de esta forma la presión negativa. Al igual que las demás variables de estado,  $P$  se incrementa rápidamente al principio, alcanzando su valor máximo para luego decaer lentamente a un valor constante, correspondiente a la distribución espacial de las partículas en equilibrio térmico.

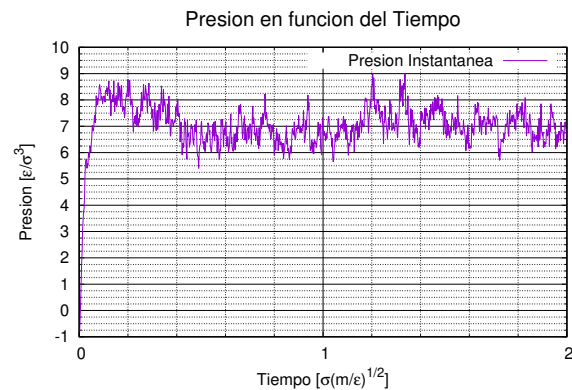


Figura 10: Presión en función del tiempo.



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.3 Termalización y corrida

#### 3.3.1. Valores medios y desviaciones estándar

Los valores medios obtenidos para las variables de estado  $T$ ,  $E_{kin}$ ,  $E_{pot}$ ,  $E_{tot}$  y  $P$ , junto con sus respectivas desviaciones estándar, se encuentran en la Tabla 2.

Variable	Media	$\sigma$	$\%(\sigma/Med)$
$T$ [ $\varepsilon/k_B$ ]	1,918	0,228	12 %
$E_{kin}$ [ $\varepsilon$ ]	1473	175,5	15 %
$E_{pot}$ [ $\varepsilon$ ]	-2256	50,57	02 %
$E_{tot}$ [ $\varepsilon$ ]	-782,7	215,1	27 %
$P$ [ $\varepsilon\sigma^3$ ]	6,706	0,568	08 %

Cuadro 2: Valores medios y desviaciones estándar.

Recordemos que para obtener los errores estándar, debemos dividir los valores de la tabla por  $\sqrt{2500} = 50$  y multiplicarlos por la raíz del respectivo tiempo de autocorrelación (ver Apéndice).

La variable con menor varianza es la energía potencial, lo que nos sugiere que el sistema alcanza una distribución espacial de equilibrio, con pocas perturbaciones. Por su parte, las interacciones azarosas con el solvente hacen lo suyo, dando gran varianza a la energía cinética. La energía total es la que mayor varianza presenta, lo que nos indica que el sistema no es conservativo (con esto nos referimos a que las fluctuaciones instantáneas  $\Delta U$  y  $\Delta K$  no son complementarias), lo que tiene sentido considerando que estamos en un medio disipativo.

Tal como veníamos advirtiendo, vemos que la temperatura cinética difiere notablemente de la de referencia. Además, se satisface la relación  $E_{kin} = \frac{3}{2}NT$ , tanto para los valores medios como para los errores.

#### 3.3.2. Histograma de velocidades

Los histogramas obtenidos para componentes de las velocidades ya termalizadas se muestran en la Figura 11.

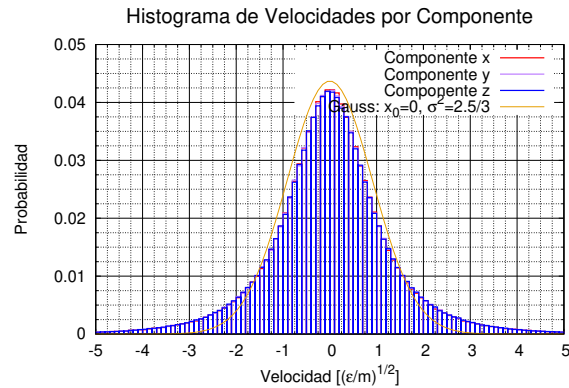


Figura 11: Histograma de Velocidades por componente.

Si bien los histogramas de las tres componentes coinciden y se asemejan a una distribución gaussiana, debemos reconocer que estos no pudieron ser ajustados por ninguna función de la forma  $a \cdot \exp(-x^b/c)$ , con  $a$ ,  $b$  y  $c$  parámetros libres.

Cual sea el origen de esta distribución de velocidades debe ser también la causa de la discrepancia entre las temperaturas cinética y de referencia. Suponemos que ésta se halla en la naturaleza de las ecuaciones de Langevin (Ecuaciones 9 a 12), que describen correctamente la dinámica espacial del sistema pero, quizás debido a suposiciones erróneas o a la incapacidad de darle un tratamiento a tiempos microscópicos a las velocidades, no las describe correctamente.

Una discusión mas detallada se encuentra en el Apéndice, donde se expone por qué la Ecuación 12 resulta inadecuada.





UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.3 Termalización y corrida

#### 3.3.3. 1000 simulaciones

Los resultados obtenidos tras promediar sobre un total de 1000 simulaciones independientes se muestran en las Figuras 12 a 15. A su vez, los valores medios obtenidos para las variables de estado  $T$ ,  $E_{kin}$ ,  $E_{pot}$ ,  $E_{tot}$  y  $P$  y para sus respectivas desviaciones estándar, se encuentran en la Tabla 3.

Tras promediar, vemos que todas las fluctuaciones de carácter estocástico se 'suavizaron' enormemente, permitiendo apreciar mucho mejor el comportamiento de las variables de estado.

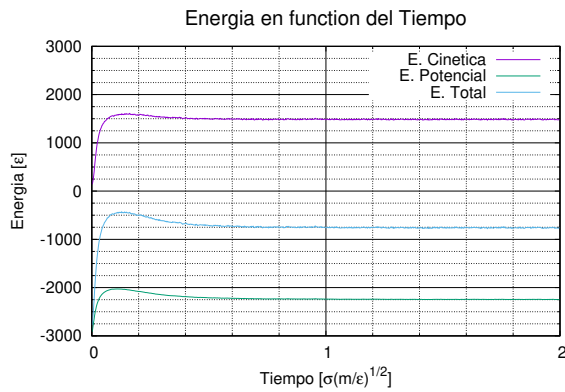


Figura 12: Energías en función del tiempo.

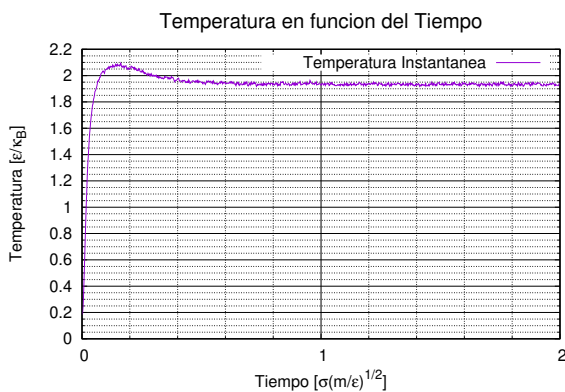


Figura 13:  $T_k$  en función del tiempo.

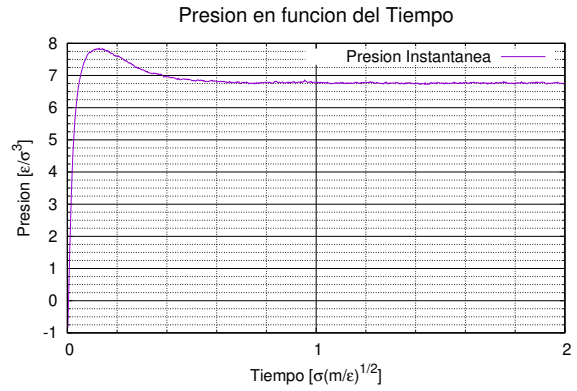


Figura 14: Presión en función del tiempo.

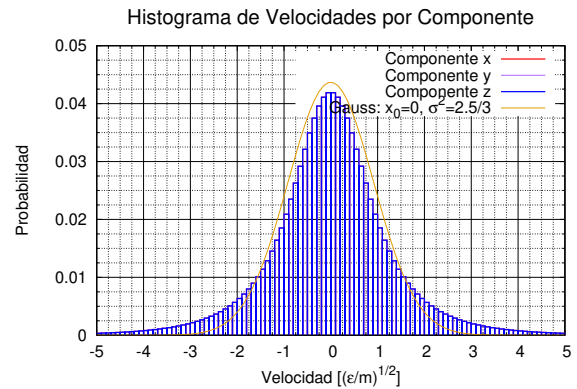


Figura 15: Histograma de Velocidad.

Variable	Media	$\sigma$	%
$T$ [ $\varepsilon/k_B$ ]	1,933	0,227	12 %
$E_{kin}$ [ $\varepsilon$ ]	1485	174,4	12 %
$E_{pot}$ [ $\varepsilon$ ]	-2246	48,40	02 %
$E_{tot}$ [ $\varepsilon$ ]	-761,6	213,5	28 %
$P$ [ $\varepsilon\sigma^3$ ]	6,761	0,546	08 %

Cuadro 3: Valores medios y desviaciones estándar.

Los resultados obtenidos son similares a los descritos en la sección anterior, solo que





UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.4 Estructura

ahora pueden apreciarse con mucho mayor detalle el comportamiento general, libre de las fluctuaciones azarosas. En las variables de estado observamos mucho mas nítidamente como alcanzan rápidamente un valor máximo desde el que decaen al equilibrio. Al mismo tiempo, no cabe duda de que la distribución de las velocidades se ajusta a una curva suave, centrada en cero y normalizada, que decae a cero para altas velocidades, aunque esta no es una gaussiana.

Por su parte, en las Tablas 2 y 3 vemos que tanto los valores medios como sus desviaciones estándar coinciden en gran medida. Esto nos indica que los resultados obtenidos anteriormente son representativos de los métodos empleados, y no se deben al azar. Vemos que nuevamente se cumple la equivalencia entre  $T$  y  $E_{kin}$  en valor medio y desviación estándar.

Habiendo estudiado la dinámica del sistema, reconocemos que nuestro método tiene falencias a la hora de tratar las velocidades, que no alcanzan la distribución termodinámicamente correcta de Maxwell-Boltzmann. Sin embargo, las ecuaciones de Langevin para posiciones y velocidades son independientes entre sí, de forma que solo la energía y la temperatura cinéticas se ven afectadas por la distribución de velocidades. Por lo demás, la evolución del sistema depende únicamente de su configuración espacial: los cambios en las posiciones se deben al potencial de Lennard-Jones y a la componente estocástica, cuyo correcto funcionamiento ya fue demostrado en este trabajo. De esta forma, concluimos que los defectos encontrados no perjudicarán la distribución y evolución espacial del sistema, por lo que podemos considerarnos aptos para encarar su descripción estructural.

## 3.4. Estructura

### 3.4.1. Función distribución radial

Los resultados obtenidos para la función distribución radial se muestran en la Figura 16, tanto para  $\rho = 0,8$  como para  $\rho = 1,2$ .

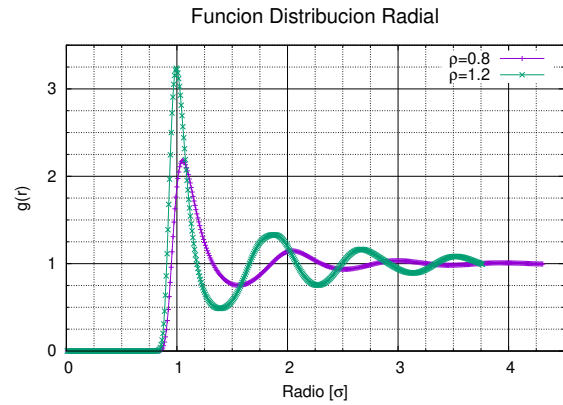


Figura 16: Función distribución radial.

En ambas curvas vemos que la densidad de partículas decae exponencialmente para  $r < 1$ , donde las fuerzas repulsivas son extremadamente altas, siendo prácticamente nula para distancias menores a 0,8. Mientras que para  $\rho = 0,8$ , la densidad alcanza su valor máximo en  $r_{m1} \approx 2^{1/6}$  (un tanto menor), donde se produce el mínimo de la energía potencial, para  $\rho = 1,2$  el máximo ocurre en  $r_{m2} = 1$ . Si bien la posición del máximo para  $\rho = 0,8$  es precisamente la que se espera de un potencial de Lennard-Jones, la posición obtenida para el máximo con  $\rho = 1,2$  puede deberse a que la alta densidad obliga a las partículas a distribuirse de forma mas compacta.

Para ambas densidades, vemos que  $g(r)$  describe una oscilación subamortiguada al rededor de  $g(x \rightarrow \infty) = 1$ , tendiendo a este valor a medida que  $r$  crece. Esto se debe a



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.4 Estructura

que los primeros vecinos que se encuentran a  $r_m$  repelen a su vez a las demás partículas, haciendo que la densidad decaiga después del primer máximo. Los segundos vecinos tienden a ubicarse entonces en los mínimos del potencial de los primeros, que al estar en 3D ya no es exactamente a  $2r_m$ . Lo mismo sucede para vecinos de orden superior, disminuyendo el efecto sobre  $g(r)$  a medida que nos alejamos, mientras que la distribución de partículas tiende a la del gas ideal.

Notemos además que esta oscilación es mas exagerada en el sistema con  $\rho = 1,2$ , donde los máximos y mínimos son mas pronunciados y próximos entre si. Esta mayor presencia de estructura puede atribuirse a la alta densidad, que empieza a formar bandas bien definidas donde puede o no pueden encontrarse las partículas, advirtiendo la proximidad de una transición de fase. Sin embargo, los perfiles de  $g(r)$  no sugieren un gran ordenamiento entre las partículas, por lo que asumimos que el sistema se encuentra en estado líquido para ambas densidades.

A diferencia de lo que sucedía empleando Dinámica Molecular a  $T = 1,1$  (ver Informe del Laboratorio 5), donde para  $\rho = 1,2$  se obtenía una función distribución radial correspondiente a los sitios de una red FCC, de donde se seguía que el sistema había solidificado, ahora nada nos sugiere un cambio de fase. Es posible que, al aumentar la temperatura, la densidad crítica para alcanzar dicha transición sea ahora superior a  $\rho = 1,2$ . Lo que si vemos es que, al aumentar la densidad, obligamos a las partículas a adoptar posiciones entre primeros vecinos menores a la distancia donde se minimiza el potencial, por lo que podríamos decir que tenemos un líquido saturado.

En el Apéndice se muestran los resultados

obtenidos empleando Dinámica Molecular a  $T = 2,5$  para estas mismas densidades.

#### 3.4.2. Parámetro de orden cristalino

Los resultados obtenidos para los parámetros de orden cristalino (POC) en función de  $t$  se muestran en la Figura 17 tanto para  $\rho = 0,8$  como para  $\rho = 1,2$ .

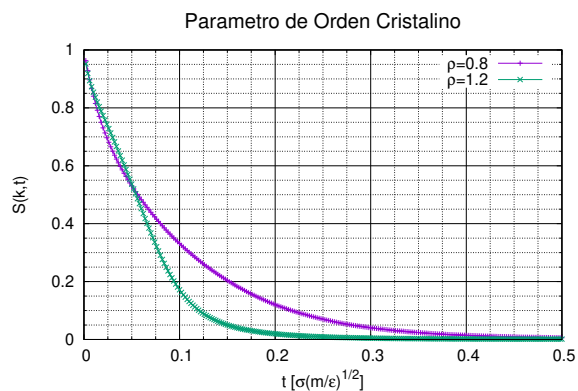


Figura 17: Parámetro de orden cristalino.

Al contemplar los parámetros de orden cristalino resulta evidente que ambos sistemas tienden a desacomodarse al evolucionar, perdiendo todo tipo de estructura, por lo que  $S(\vec{k}, t)$  decae exponencialmente. Notemos que el POC de ambos sistemas prácticamente se anula para tiempos relativamente cortos, de 250 pasos o  $t = 0,5$ . Esto se condice con los tiempos de termalización encontrados anteriormente y refuerza la hipótesis de que nos encontramos en estado líquido para ambas densidades.

Para tiempos menores a 0,05, vemos que el POC del sistema con  $\rho = 0,8$  decae mas rápidamente, lo que es de esperarse dado que, al ser menor la densidad, uno supondría que las partículas difundieran con



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.4 Estructura

mayor libertad. Sin embargo, para tiempos mayores a 0,05 es el POC del sistema con  $\rho = 1,2$  el que decae mas rápidamente, contrario a lo que la intuición podría sugerirnos. Podríamos atribuir este fenómeno al hecho de que, al estar mas compactado, el sistema con mayor densidad tiene también una gran cantidad de energía potencial. Si bien al principio de la termalización la gran densidad limita los desplazamientos, en cuanto tienen la oportunidad de acomodarse las partículas la aprovechan de inmediato, librándose de su excesiva energía potencial. Esto es solo una hipótesis, confirmarla o negarla requeriría de mas estudios, y supera ampliamente los límites de este trabajo.

Nuevamente no vemos el comportamiento obtenido en Dinámica Molecular para  $T = 1,1$ , donde el POC del sistema con  $\rho = 1,2$  se estabilizaba al rededor de un valor medio mayor a cero, indicando que se había formado algún tipo de estructura debido a la solidificación. Para ampliar nuestra perspectiva, una simulación de DM del POC a  $T = 2,5$  se muestra en el Apéndice.

#### 3.4.3. Desplazamiento cuadrático medio

Los resultados obtenidos para el desplazamiento cuadrático medio en función de  $t$  se muestran en la Figura 18, tanto para  $\rho = 0,8$  como para  $\rho = 1,2$ .

En ambas curvas notamos que el desplazamiento cuadrático medio de las partículas cambia de comportamiento en torno a  $t/t_0 \approx 10^{-3} - 10^{-1}$ , siendo  $t_0 = \sigma^2/D_0$ . Antes de esta transición,  $\langle \Delta r^2 \rangle$  crece linealmente con  $t$  según el coeficiente de difusión a densidad cero  $D_0$  para ambos estados. Du-

rante esta primera etapa, los coloides disueltos en el solvente apenas interactúan entre si, por lo que su desplazamiento se debe principalmente al término estocástico de la Ecuación 11, es decir, a la suma de momentos incorporados por las colisiones aleatorias con las moléculas del solvente. De esta forma, los coloides se comportan como si se encontrasen en el límite de densidad cero, resultando  $\langle \Delta r^2 \rangle = 6D_0t$ .

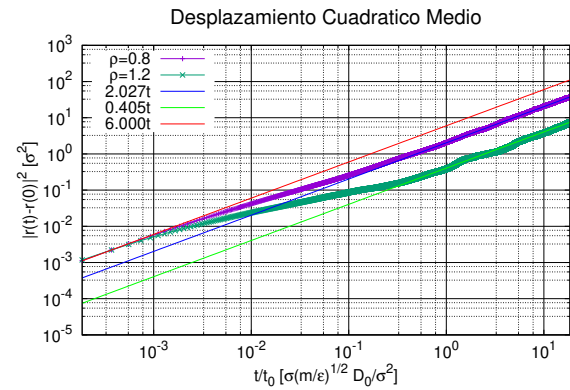


Figura 18: Desplazamiento cuadrático medio.

Después de esta primera etapa, donde cada coloide se comporta como si estuviese el solo disuelto en un fluido viscoso, las interacciones entre ellos comienzan a tomar relevancia: los movimientos empiezan a verse limitados debido a la presencia de los otros coloides y el desplazamiento cuadrático medio deja de ser lineal con  $t$  para crecer mas lentamente, proporcional a  $\sqrt{t}$  en una primera aproximación. Este período de 'termalización del coeficiente de difusión' se inicia en torno a  $t/t_0 \approx 10^{-3}$  y dura hasta superar  $t/t_0 \approx 0,25$ , siendo mas evidente a medida que aumenta la densidad del sistema. Notemos que este tiempo de termalización es



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 3.4 Estructura

comparable al encontrado en la subsección anterior para el tiempo de decaimiento del parámetro de orden cristalino.

Una vez superada esta etapa, la dinámica pasa a estar dominada por las fuerzas deterministas y el desplazamiento cuadrático medio vuelve a ser lineal con  $t$ , presentando ahora un coeficiente de difusión que da cuenta de la densidad de coloides en el sistema. Este es el llamado coeficiente de difusión a tiempos largos. Notemos además que mientras mayor sea la densidad del sistema, menor será su  $D$ .

Y aquí es donde se estarán preguntando: ¿Pero el desplazamiento cuadrático medio no crece cuadráticamente con  $t$  para tiempos pequeños? ¿Por que no reproduce eso la simulación? Pues porque dicho comportamiento se da a escalas temporales mucho menores al tiempo característico de relajación de los momentos  $\tau_B = m/(3\pi\eta\sigma)$ , y quizás varios órdenes de magnitud menores al tamaño del paso temporal  $dt$ . Si bien es cierto que, en primera instancia, los desplazamientos cuadráticos son parabólicos siempre, las interacciones con el solvente relajan rápidamente las velocidades del sistema, impidiéndonos observar dicho comportamiento a nuestras escalas de tiempo y propiciando un desplazamiento cuadrático medio dado por  $D_0$ .

Se estimó el coeficiente de difusión para  $\rho = 0,8$  en  $D/D_0 = 0,36 \pm 0,01$  y para  $\rho = 1,2$  resultando en  $D/D_0 = 0,07 \pm 0,01$ . Aclaramos que durante la estimación de los desplazamientos cuadráticos medios no se emplearon condiciones periódicas de contorno, por lo que el sistema se encontraría rodeado de vacío.

A continuación, en la Figura 19, se muestran los valores obtenidos para el coeficiente

de difusión a tiempos largos  $D/D_0$  en función de la densidad  $\rho$ .

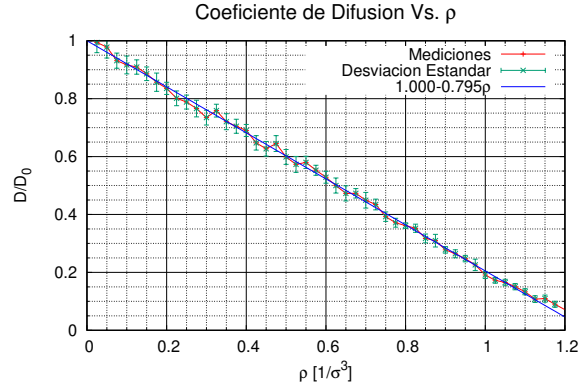


Figura 19: Coeficiente de difusión a tiempos largos en función de la densidad.

Para obtener este gráfico, se dejó termalizar al sistema un total de 1000 pasos. Luego se guardaron las posiciones durante los siguientes  $10^4$  pasos. Tomando la primera de estas como punto de partida, se calculó el coeficiente de difusión como  $D = \langle \Delta r^2 / 6t \rangle$ , donde el promedio se tomó descartando los primeros de los 1000 pasos guardados y sobre un total de 1000 simulaciones.

En esta figura vemos claramente que, a medida que la densidad de coloides disminuye,  $D$  tiende a  $D_0$ , que es justamente el coeficiente de difusión que se espera de una única partícula esférica sumergida en el seno de un fluido de viscosidad  $\eta$  a temperatura  $T$ , siendo  $D = D_0$  en el límite de densidad cero. A medida que la densidad aumenta, el coeficiente de difusión a tiempos largos parece disminuir linealmente con esta, pareciendo anularse al rededor de  $\rho = 1,26$ . Sería a esta densidad donde se produciría la transición de fase para  $T = 2,5$ , dando paso al estado sólido del sistema.



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

## 4. Apéndice

### 4.1. Autocorrelación

La función autocorrelación  $\Phi_A(t)$  nos da información sobre que tan relacionado está el valor de un observable  $A$  a un dado tiempo con el valor del mismo observable un instante  $t$  después. Ésta se obtiene de la siguiente manera:

$$\Phi_A(t) = \frac{\langle A(0)A(t) \rangle - \langle A \rangle^2}{\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2} \quad (26)$$

Podemos ver que, en general,  $\Phi_A(0) = 1$ . Además, la autocorrelación de un observable suele decaer exponencialmente con el tiempo. Llamamos tiempo de autocorrelación  $\tau_{ac}$  al tiempo necesario para que ésta decaiga al valor  $e^{-1}$ , es decir, al tiempo característico de la función exponencial.

Es importante conocer los tiempos de autocorrelación de un observable dado que todos los valores que midamos de este con una separación temporal menor a  $\tau_{ac}$  estarán mutuamente influenciados. Por este motivo, al muestrear un valor durante un experimento debemos asegurarnos de que el tiempo entre muestra y muestra sea mayor a  $\tau_{ac}$ , para asegurarnos de obtener mediciones independientes.

Es por esto que calculamos las funciones de autocorrelación de los observables  $T$ ,  $K$ ,  $U$ ,  $E$  y  $P$ , obteniendo los valores que se muestran en la Figura 20.

Podemos ver que los tiempos de autocorrelación obtenidos resultan ínfimos, siendo de entre uno a 12 pasos de integración ( $\tau_{ac} \approx 0,002 - 0,024$ ). Concluimos que las variables de estado de nuestro sistema no

están fuertemente correlacionadas. De todas formas, estos valores deben considerarse al estimar los errores.

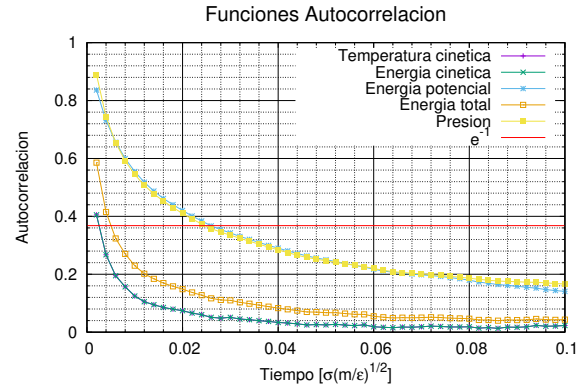


Figura 20: Autocorrelaciones.

### 4.2. Dinámica Molecular

Como método de control, se emplearon métodos de Dinámica Molecular para reproducir las simulaciones realizadas en este trabajo. En estas se dejó de lado la componente aleatoria del comportamiento de los coloides debido a su interacción con el solvente. Los parámetros empleados fueron los mismos,  $N = 512$ ,  $\rho = 0,8$ ,  $T = 2,5$ ,  $dt = 0,002$ ,  $r_{cut} = 2,5$ , potencial de Lennard-Jones 12 – 6, condiciones periódicas de contorno y posiciones iniciales según una red SC. En estas simulaciones no se consideró la viscosidad del solvente  $\eta$ . Se empleó el método Velocity-Verlet para describir la evolución temporal del sistema. Para describir la dinámica de las variables de estado  $T$ ,  $K$ ,  $U$ ,  $E$  y  $P$ , se empleó el termostato 'reescalo de velocidades' cada 125 pasos, mientras que para describir las propiedades estructurales se empleó el termostato Berendsen a cada paso.





UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

## 4.2 Dinámica Molecular

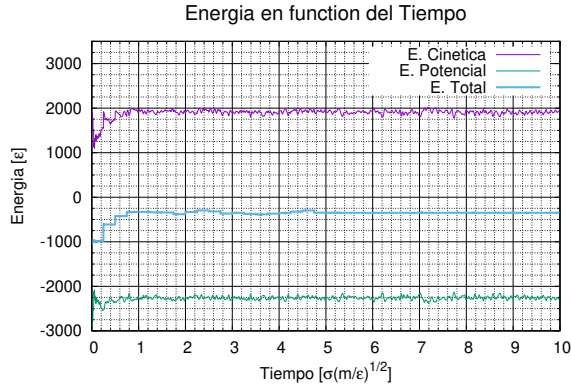
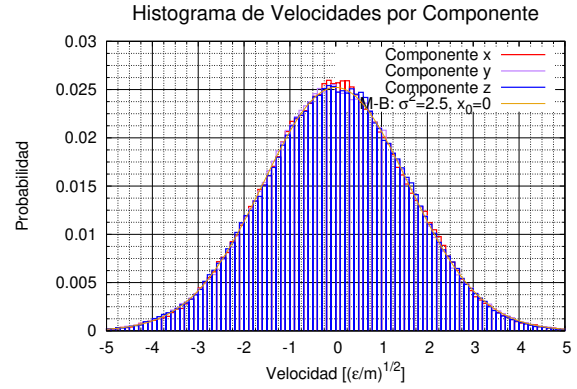
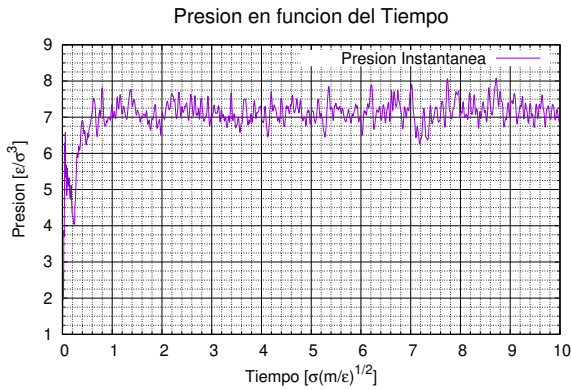
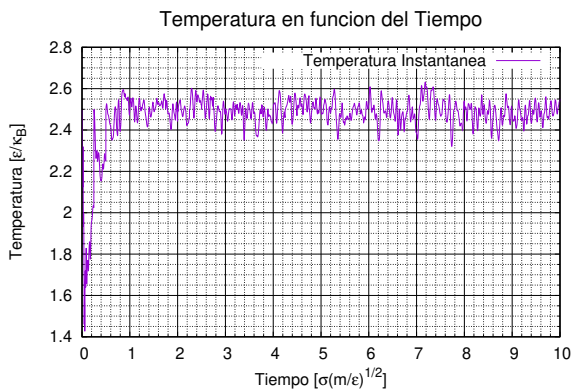
Figura 21: DM:  $K$ ,  $U$  y  $E$  vs.  $t$ .

Figura 24: DM: Histograma de velocidades.

Figura 22: DM:  $P$  vs.  $t$ .Figura 23: DM:  $T$  vs.  $t$ 

Variable	Media	$\sigma$	%
$T$ [ $\varepsilon/k_B$ ]	2,485	0,052	02 %
$E_{kin}$ [ $\varepsilon$ ]	1909	40,19	02 %
$E_{pot}$ [ $\varepsilon$ ]	-2259	40,29	02 %
$E_{tot}$ [ $\varepsilon$ ]	-350,2	0,609	0,2 %
$P$ [ $\varepsilon\sigma^3$ ]	7,167	0,309	04 %

Cuadro 4: DM: Valores medios y desviaciones estándar.

Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 21 a 24 y en la Tabla 4. Podemos ver que este método si respeta la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann, dando como resultado una temperatura cinética que coincide con la temperatura de referencia. Señalamos además que el sistema resulta conservativo, presentando fluctuaciones ínfimas en la energía total, de donde se deduce que las variaciones en  $K$  y  $U$  se deben a intercambios entre estas. Por otro lado, la energía potencial obtenida por DM coincide con la que encontramos en Dinámica Browniana, lo que refuerza nuestra convicción sobre haber resuelto correctamente las ecuaciones de evolución





UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

## 4.2 Dinámica Molecular

para las posiciones. Mas aún, la discrepancia entre la presión obtenida por Dinámica Browniana  $P_B$  y la obtenida por Dinámica Molecular  $P_M$  puede explicarse enteramente por la discrepancia entre las temperaturas cinéticas de ambos métodos, según:

$$P_B - P_M \approx \rho(T_B - T_M) \quad (27)$$

De esta forma, el término  $\langle \sum_{j<i} \vec{F}(\vec{r}_{i,j}) \cdot \vec{r}_{i,j} \rangle$  tiene valores similares para ambos métodos, lo que nos deja mas tranquilos.

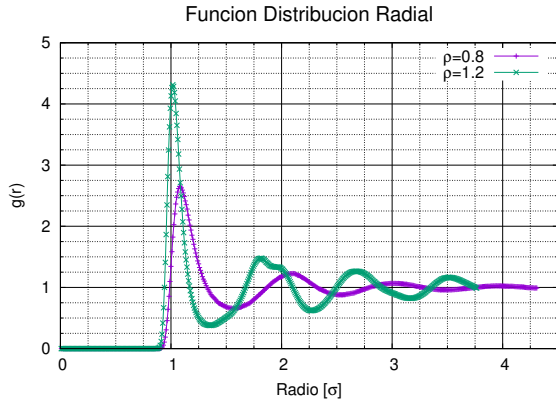


Figura 25: DM: Función distribución radial.

Comparando las Figuras 16 y 25 vemos que, si bien son similares, existen algunas diferencias importantes. Para empezar, la amplitud de los máximos y mínimos varía considerablemente (En DM, la amplitud del primer máximo es un 21 % mayor), no así su ubicación. A  $\rho = 0,8$ , la Dinámica Molecular presenta oscilaciones mas pronunciadas, lo que podría deberse a que, al no estar constantemente siendo bombardeadas por las moléculas del solvente, le resulta mas sencillo a las partículas estructurarse. Lo mismo sucede a  $\rho = 1,2$ , donde además vemos que el segundo máximo comienza a dividirse en

dos, indicio de que estamos próximos a alcanzar una transición de fase.

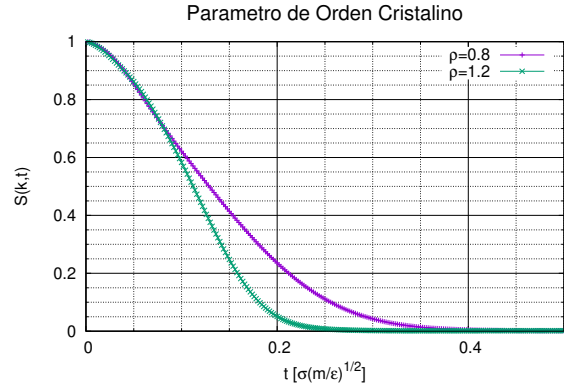


Figura 26: DM: Parámetro de orden cristallino

Al comparar las Figuras 17 y 26, vemos que los comportamientos descritos por ambas dinámicas son similares, si bien la simulación por DM presenta tiempos de termalización mayores y un decaimiento del POC a tiempos cortos no tan pronunciado. Esto se debe a que los tiempos de relajación en DB son menores, resultando en cambios mas abruptos del POC.

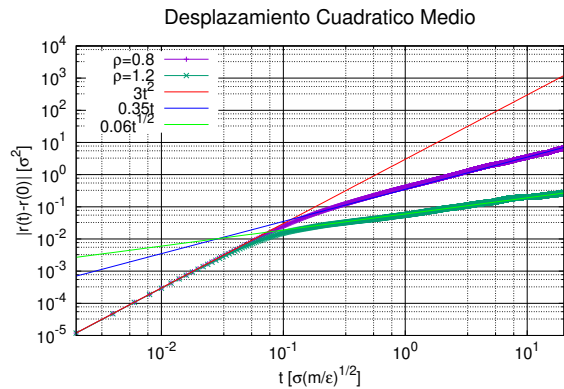


Figura 27: DM: Desplazamiento cuadrático medio.



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFacultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

### 4.3 Ecuación de velocidad

En la Figura 27 nos encontramos nuevamente con el crecimiento parabólico del desplazamiento cuadrático medio con  $t$ . Este es un resultado que se obtiene generalmente al emplear DM, dado que las escalas temporales son otras. Comparando con la Figura 18, vemos que los coeficientes de difusión a tiempos largos coinciden para  $\rho = 0,8$ . Sin embargo, para  $\rho = 1,2$ , la DM nos muestra un desplazamiento cuadrático medio proporcional a  $\sqrt{t}$ , de donde deducimos que el sistema está al borde de sufrir una transición de fase. Estos resultados se conciben con los obtenidos anteriormente, sugiriendo que la densidad crítica para alcanzar el estado sólido es menor en DM que en DB.

Podemos concluir que, en simulaciones de Dinámica Molecular, las partículas tienden a estructurarse más fácilmente que en Dinámica Browniana debido al constante ruido que es introducido en ésta última, alcanzando antes las transiciones de fase.

### 4.3. Ecuación de velocidad

La Ecuación 12, presentada por Naegle (Ecuación 24) y empleada para desarrollar este trabajo, parte de la siguiente aproximación: tomamos la ecuación de fuerzas

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\gamma \vec{v} + \vec{F}^D + \vec{F}^B \quad (28)$$

Aquí,  $\gamma = 3\pi\eta$ ,  $\vec{F}^D$  son las fuerzas deterministas y  $\vec{F}^B$  las estocásticas que actúan sobre la partícula. Ahora, según la ecuación 14 de Naegle, que asume  $m \frac{d\vec{v}}{dt} \ll -\gamma \vec{v}$ , igualamos el término de la izquierda de la Ecuación 28 a cero y obtenemos

$$\gamma \vec{v} = \vec{F}^D + \vec{F}^B \quad (29)$$

De esta forma llegamos a la Ecuación 12. Sin embargo, esta ecuación viola el teorema fluctuación-disipación (ver Gardiner 1990, Cap. 5)<sup>2</sup>, por lo que no se puede asegurar que la distribución de velocidades resultantes satisfaga Maxwell-Boltzmann. Es más, en el caso de una partícula libre, obtenemos el siguiente valor de expectación:

$$\vec{v}_i \cdot \vec{v}_i = -2D_0 \hat{n}_i \cdot \hat{n}_i = 2 \frac{T}{3\pi\eta} \quad (30)$$

Como podemos ver, este resultado no es termodinámicamente correcto.

Para conseguir una mejor descripción de las velocidades, debemos integrar la Ecuación 28 mediante el método de Euler, de donde resulta, para partículas no interactuantes<sup>3</sup>:

$$\vec{v}_{NI}(t + \tau) = (1 - \gamma\tau)\vec{v}(t) + \sqrt{2T\gamma\tau}\hat{n} \quad (31)$$

La Ecuación 31 se puso a prueba numéricamente y sí respeta una distribución de Maxwell-Boltzmann con media nula y varianza  $T$ , pero no considera las interacciones entre partículas. Para incluirlas, según la integración por Euler, deberíamos sumarle a  $\vec{v}_{NI}(t + \tau)$  el factor  $\vec{F}^D\tau$ . Sin embargo, al probar numéricamente la ecuación resultante, esta no respeta Maxwell-Boltzmann. Lo mismo sucede añadiendo el factor  $\vec{F}^D/\gamma$ , tomado de la Ecuación 12.

Habiendo descartado que estas falencias se debiesen al tamaño relativo de  $\tau = dt$ , se cambió este factor por  $\vec{F}^D\tau/\gamma$ , un híbrido entre ambas opciones. Esta vez, el resultado respeta la termodinámica de Maxwell-Boltzmann para toda elección de  $dt$  entre 0,2 y 0,00002. De esta forma, llegamos a la siguiente expresión, con  $\Gamma = 2T\gamma$ :



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

## 4.3 Ecuación de velocidad

$$\vec{v}(t+\tau) = (1-\gamma\tau)\vec{v}(t) + \sqrt{\Gamma}\tau\hat{n} + \frac{\vec{F}^D}{\gamma}\tau \quad (32)$$

No se encontró una explicación satisfactoria que justificase el factor que acompaña a la fuerza determinista en ésta ecuación. Sin embargo, se encontró empíricamente que esta funciona como es debido. Los resultados obtenidos a partir de la Ecuación 32, para la dinámica del sistema, se muestran en Las Figuras 28 a 31 y en la Tabla 5. Recordemos que los resultados estructurales son independientes de la ecuación de velocidad.

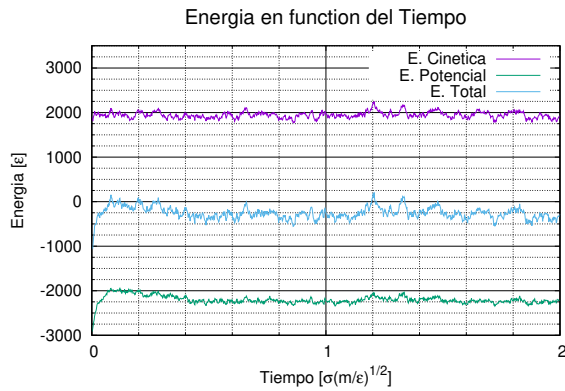
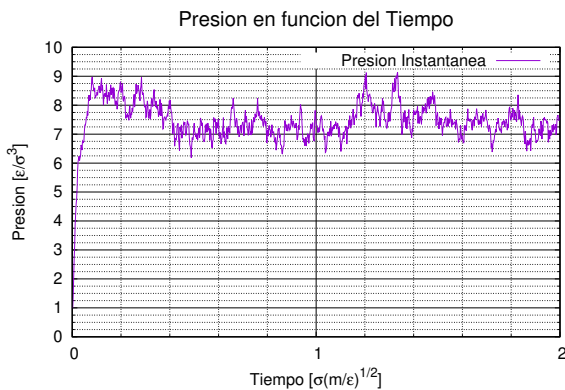
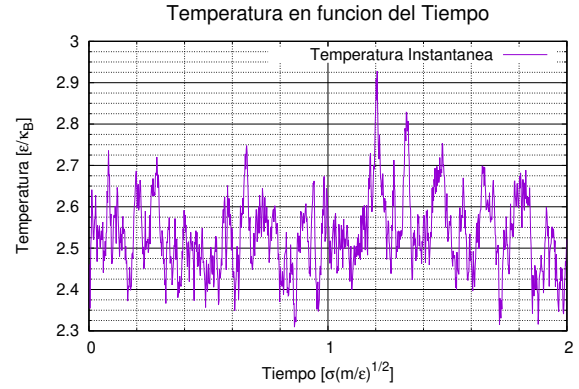
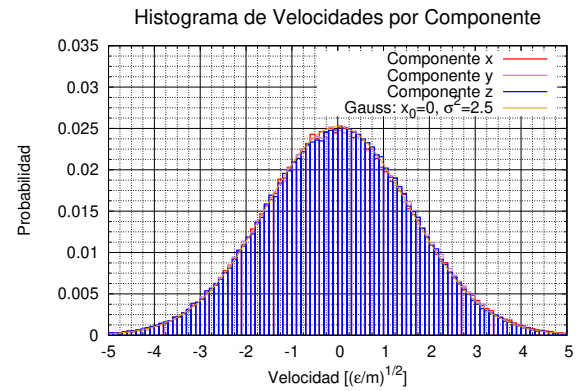
Figura 28: MB:  $K$ ,  $U$  y  $E$  vs.  $t$ .Figura 29: MB:  $P$  vs.  $t$ .Figura 30: MB:  $T$  vs.  $t$ 

Figura 31: MB: Histograma de velocidades.

Variable	Media	$\sigma$	%
$T$ [ $\varepsilon/k_B$ ]	2,548	0,099	04 %
$E_{kin}$ [ $\varepsilon$ ]	1956	76,59	04 %
$E_{pot}$ [ $\varepsilon$ ]	-2218	54,58	02 %
$E_{tot}$ [ $\varepsilon$ ]	-261,8	123,1	47 %
$P$ [ $\varepsilon\sigma^3$ ]	7,478	0,491	07 %

Cuadro 5: MB: Valores medios y desviaciones estándar.

Vemos que ahora que el histograma de velocidades se ajusta perfectamente a una



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

distribución gaussiana de media cero y varianza  $\sigma = 2,5$ , obteniendo una temperatura cinética que coincide con la temperatura de referencia del sistema. Por su parte, los valores medios para las energías y la presión son similares a los resultados obtenidos empleando Dinámica Molecular, si bien las varianzas son mucho mayores al considerar las fuerzas estocásticas. Vemos además que, en este caso, la energía total del sistema presenta una desviación estándar de casi el 50 %, lo que nos indica claramente que el sistema no es conservativo.

Para las presiones vemos que, si bien coinciden dentro de sus rangos de incerteza, el valor medio obtenido para DB es mayor al alcanzado en DM. Dado que ambas temperaturas coinciden, concluimos que esto debe a que los movimientos aleatorios en DB tienden a apartar a las partículas de su posición de equilibrio mas de lo que sucede en DM, resultando en una mayor fuerza determinista y, por lo tanto, en una mayor presión.

Debido a que las interacciones con el solvente acortan enormemente los tiempos de relajación de las velocidades de los coloides, vemos en la Figura 28 que la energía cinética apenas necesita termalizar, alcanzando su valor de equilibrio mucho antes en la simulación de DM. por otro lado, las fuerzas estocásticas son responsables de que los valores obtenidos en DB presenten mayores fluctuaciones. Mas allá de esto, los valores medios coinciden en gran medida.

Por otro lado, la energía potencial en DB atraviesa un proceso de termalización mas evidente, llegando a un valor de equilibrio que coincide con el alcanzado por DM, que termaliza de forma quisá mas abrupta debido al baño térmico empleado. Nuevamen-

te, el método Browniano presenta mayores fluctuaciones, aunque no son tan apreciables en este caso.

Finalmente, las mayores diferencias se encuentran entre las energías totales: mientras que en DM  $E$  es prácticamente constante, con una desviación estándar de apenas el 0,2 %, en DB ésta es del 47 %. Los valores medios a su vez discrepan considerablemente, aunque no por fuera de la incerteza obtenida en DB. Por último, la evolución de ambas curvas parece ser similar: una oscilación sobrearmortiguada que crece rápidamente para luego apenas decaer al valor de equilibrio, aunque el proceso conlleva mucho menos tiempo en DB.

## 5. Conclusión

Encontramos que la función `gasdev` tomada del Numerical Recipes provee de números aleatorios que satisfacen una distribución de probabilidades gaussiana con media nula y varianza uno. Esta nos permitió desarrollar una función para simular correctamente los efectos aleatorios de la interacción entre los coloides y las moléculas del solvente.

Estimamos el rango de validez del método para valores de  $dt$  menores a  $5 \cdot 10^{-3}$  y para valores de  $r_{cut}$  mayores a 2. Fuera de estos parámetros, la interacción entre partículas se vuelve violenta e inestable, mostrando resultados absurdos.

Comprobamos que el sistema alcanza el equilibrio termodinámico después de un breve período de termalización no mayor a 500 pasos ( $t_{eq} \approx 1$ ). En este estado, las variables de estado oscilaran estocásticamente al rededor de valores medios, que permane-

## REFERENCIAS



UNC

Universidad  
Nacional  
de CórdobaFAMAF  
Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación

cerán constantes. Sin embargo, se encontró que las ecuaciones de evolución empleadas para las velocidades no respetan la termodinámica de Maxwell-Boltzmann, resultando una distribución de momentos que no se condice con la temperatura del sistema. A pesar de esto, la descripción posicional resultó satisfactoria, lo que nos permitió continuar con el proyecto

Encontramos además que los sistemas resultan no conservativos. Esto se corresponde con el hecho de que los coloides se encuentren sumergidos en un medio disipativo, que los provee de impulsos aleatorios.

El estudio de los factores de estructura determinó que los sistemas simulados se encontraban en estado líquido: la función distribución radial describe una oscilación subamortiguada, debido al bajo ordenamiento entre vecinos que se atraen y repelen entre sí; el parámetro de orden cristalino decae exponencialmente a medida que las partículas se desacomodan; El desplazamiento cuadrático medio a tiempos largos crece linealmente con  $t$ , mostrando un comportamiento difusivo.

Se encontró que el coeficiente de difusión a tiempos largos decae linealmente con la densidad del sistema, siendo igual a  $D_0$  para  $\rho = 0$  y anulándose al rededor de  $\rho = 1,39$ , donde se espera que se produzca la transición a la fase sólida.

Los tiempos de autocorrelación encontrados para las variables de estado fueron menores a los 12 pasos de integración.

Se encontró empíricamente una ecuación de evolución para las velocidades que da como resultado una distribución de Maxwell-Boltzmann que respeta la temperatura de referencia del sistema. La dinámica conseguida a partir de esta coincide en gran medi-

da con los resultados obtenidos empleando Dinámica Molecular.

Por otro lado, si bien son similares, los resultados estructurales empleando Dinámica Molecular revelan que en esta las partículas tienen mayor facilidad para estructurarse, alcanzando transiciones de fase a menores densidades. Se concluyó que esto se debe a la componente estocástica en las ecuaciones de evolución de la Dinámica Browniana.

## Referencias

- [1] G. Nägele, Brownian Dynamics simulations. Appeared in: Computational Condensed Matter Physics, 37th IFF Spring School 2006, Series: Matter and Materials Vol. 32, Forschungszentrum Jülich Publishing.
- [2] C. W. Gardiner, Handbook of Stochastic Methods. Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [3] F. Sierra, Introducción a las descripciones de Langevin y Fokker-Planck: Movimiento browniano. Universidad de Sevilla, 2017.
- [4] W. H. Press et al., Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing. Cambridge University Press, Third Edition, 2007.
- [5] D. W. Heermann, Computer Simulation Methods in Theoretical Physics. Springer-Verlag, Berlin, Second Edition, 1990.
- [6] J. M. Thijssen, Computational Physics. Delft University of Technology, 1999.