

274

**Universidad Nacional Autónoma de México**

**Facultad de Ciencias**

**Microestructura de Fluidos Inducida por Flujo Cortante Simple:  
Simulación mediante Dinámica Molecular de No Equilibrio.**

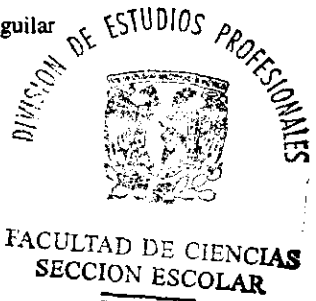
Tesis que para obtener el título de físico presenta

**Magdalena Báez Espinosa**

274688

Director de Tesis: Enrique Geffroy Aguilar

México, D. F., 1999



**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO**  
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la  
Facultad de Ciencias  
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:

*Microestructura de fluidos inducida por flujo cortante simple: simulación mediante  
Dinámica Molecular de No Equilibrio*

realizado por **Magdalena Béz Espinosa**

con número de cuenta **9006182 - 6**, pasante de la carrera de **Física**

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis	Dr. Enrique Geffroy Aguilar	
Propietario	Dr. Alipio Calles Martínez	
Propietario	Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa	
Suplente	Dr. Javier Miranda Martín del Campo	
Suplente	Dr. Juan Carlos Cheang Wong	

Consejo Departamental de Física

**Dra. Patricia Goldstein Menache**

# Índice

<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>1 Aspectos diversos relacionados con Dinámica Molecular</b> .....	<b>7</b>
1.1 Tratamiento clásico de partículas atómicas .....	8
1.2 Fundamentos de mecánica estadística .....	9
1.2.1 Promedios temporales y promedios estadísticos .....	9
1.2.2 El Espacio Fase .....	10
1.2.3 Estados estacionarios .....	11
1.3 Simulaciones mediante Dinámica Molecular .....	18
1.3.1 Ensamblés utilizados en Dinámica Molecular .....	19
1.3.2 Potencial de interacción interatómico .....	20
1.3.3 Condición de fronteras periódicas y criterio de mínima imagen .....	21
1.3.4 Algoritmos para la evolución de microestados en el espacio fase .....	25
1.3.5 Arranque de un algoritmo de Dinámica Molecular .....	27
1.4 Dinámica Molecular de No Equilibrio .....	28
1.5 Esquema computacional .....	31
1.5.1 Fortran .....	31
1.5.2 El aparato experimental: la computadora .....	32
<b>2 El código computacional y las condiciones físicas de la simulación</b> ..	<b>34</b>
2.1 Descripción del sistema .....	34
2.1.1 Potencial de Lennard - Jones .....	36
2.1.2 Unidades reducidas .....	38
2.2 Pasos generales en un algoritmo de Dinámica Molecular .....	39

2.2.1	Inicialización .....	39
2.2.2	Relajación .....	41
2.2.3	Producción .....	42
2.3	Condiciones necesarias para <i>no equilibrio</i> : el flujo de Couette .....	47
<b>3</b>	<b>Microestructura inducida en Argón líquido por un flujo lento .....</b>	<b>52</b>
3.1	Función de distribución radial para flujos .....	52
3.2	El código necesario para el cálculo de la $g(r)$ .....	55
3.3	Histogramas .....	61
3.4	Resultados .....	61
3.4.1	Caso: $\gamma = 1 \times 10^{-6}$ .....	64
3.4.2	Caso: $\gamma = 2 \times 10^{-5}$ .....	65
3.4.3	Caso: $\gamma = 5 \times 10^{-4}$ .....	66
3.4.4	Caso: $\gamma = 1.2 \times 10^{-3}$ .....	67
3.4.5	Caso: $\gamma = 3.5 \times 10^{-3}$ .....	68
3.4.6	Caso: $\gamma = 7.0 \times 10^{-3}$ .....	68
3.4.7	Caso: $\gamma = 8.5 \times 10^{-3}$ .....	70
3.4.8	Caso: $\gamma = 9.0 \times 10^{-3}$ .....	71
<b>4</b>	<b>Microestructura del Argón líquido con condición de flujo rápido ...</b>	<b>83</b>
4.1	Una velocidad de corte crítica .....	83
4.1.1	Caso: $\gamma = 0.011$ .....	84
4.2	Grandes velocidades de corte .....	88
4.2.1	Caso: $\gamma = 0.017$ .....	89
4.2.2	Caso: $\gamma = 0.019$ .....	91

<b>Conclusiones</b> .....	<b>109</b>
<b>Apéndice A: Condición de Lees-Edwards</b> .....	<b>112</b>
<b>Bibliografía</b> .....	<b>114</b>

# Introducción

Las ciencias físicas se caracterizan por el estudio de fenómenos de la naturaleza con base en una interrelación entre experimento y teoría. En el experimento, un tipo específico de sistema se encuentra bajo determinadas condiciones y está sujeto a mediciones de las cuales se obtienen resultados la mayor parte de las veces expresados en forma numérica. En la teoría se procede construyendo un modelo del sistema usualmente en la forma de un conjunto de ecuaciones. Desgraciadamente, en muy pocas ocasiones se cuenta con un modelo lo bastante simple como para validarlo con base en su capacidad para describir el comportamiento de dicho sistema, pues la eliminación de la mayoría de las complejidades, con el objeto de hacer resoluble el problema, ocasiona que invariablemente se termine estudiando un modelo idealizado. Además, los modelos teóricos se han probado sólo en unas cuantas circunstancias especiales y desafortunadamente, muchos de los problemas físicos de extremo interés (tanto académico como práctico) caen fuera de la categoría de “circunstancias especiales”, ya sea porque involucran una enorme cantidad de grados de libertad, o requieren tratamientos exactos de efectos de temperatura y/o transiciones de fase, o simplemente presentan desorden que no permite simplificar el modelo.

Sin embargo, este cuadro típico de teoría-experimento se alteró con el desarrollo de computadoras de alta velocidad cuyo uso se hizo extensivo en los años 50 e insertó un nuevo elemento: *el experimento computacional*. Este elemento utiliza un “modelo” numérico que se genera a partir de alguna teoría basada en la interacción de partículas a un nivel fundamental y busca obtener un resultado que descansa en cálculos complejos y extensivos que

son sólo posibles con el uso de poderosas computadoras. El uso de estas máquinas permite agregar *determinada cantidad de complejidad*<sup>1</sup> (aún de manera cautelosa) para producir un modelo más apegado a la realidad y que mejora el entendimiento que se tiene acerca de la naturaleza. Estos experimentos o simulaciones computacionales, que exigen cada vez más una mayor exactitud en los modelos planteados, se encuentran íntimamente ligados a la investigación experimental, porque en determinadas ocasiones, los resultados computacionales pueden compararse directamente con los resultados experimentales correspondientes. Cuando ello es posible, la simulación se convierte en una herramienta poderosa no sólo para entender e interpretar el experimento a nivel microscópico, sino para estudiar el “modelo” bajo condiciones que no son accesibles experimentalmente, o que implican experimentos muy costosos, como aquéllos realizados a muy altas presiones.

La clase de sistemas los cuales resultan particularmente difíciles de estudiar son los fluidos, debido a la falta de un modelo estándar aplicable que describa su comportamiento de una forma general. Baste decir que el interés por ellos es resultado del hecho de que una buena parte de la materia utilizada por la humanidad se encuentra, en condiciones naturales, en un estado fluido. Sin embargo, el estudio de flujos mediante simulaciones computacionales se ha limitado a aquellos casos más o menos sencillos, dado que la introducción de esta nueva forma de “trabajo y análisis” es relativamente reciente. Históricamente, los primeros modelos de líquidos se establecieron suponiendo moléculas de tipo “esferas duras”, (es decir que no son deformables) y que no tienen una fuerza atractiva de largo al-

---

<sup>1</sup> Esta complejidad puede referirse al uso de modelos para los cuales no se conocen soluciones analíticas y que además basen sus resultados en descripciones microscópicas de las partículas constituyentes del sistema estudiado.



cance. Posteriormente se aplicaron modelos de interacción atómica de tipo Lennard-Jones, capaces de predecir -a nivel macrocópico- el comportamiento de fluidos del tipo de Van der Waals [14]. Esta clase de modelos es actualmente la base para estudios detallados de gases nobles como Argón, sobre el cual existen muchos resultados interesantes reportados en la literatura científica [32, 4].

La labor de investigación sobre el Argón líquido ha intentado, entre otras cosas, caracterizar su comportamiento estructural. Para ello, se utiliza la función de distribución radial denotada  $g(r)$  que es una función que reporta la forma en que se agrupan las partículas alrededor de otra y en qué cantidad lo hacen, dentro de un sistema en equilibrio, es decir, es una función que depende fundamentalmente de las posiciones entre pares de partículas. Mediante ella se evalúan muchas de las propiedades macroscópicas que presentan los líquidos [19].

Ahora, los cambios que ocurren en la función de distribución de un sistema en equilibrio cuando éste se somete a un flujo mediante la aplicación de un gradiente de velocidades proporciona un marco cualitativo y cuantitativo acerca de la distorsión y relajación de la microestructura para *estados de no equilibrio*. Es por ello que entender los cambios que presenta esta función es el primer paso para entender el comportamiento dinámico a nivel macroscópico del fluido y así poder predecir sus propiedades bajo determinadas condiciones (también dinámicas).

Investigadores como Hanley [7], Rainwater [13], Evans [6], y otros más han estudiado la dependencia de la  $g(r)$  con la velocidad de corte (rapidez del flujo) con un potencial muy parecido al de Lennard-Jones. Sin embargo, estos estudios suponen *a priori* que el

sistema presenta, de forma general y durante la aplicación del flujo, una deformación de tipo elíptico. Además, por medio de aproximaciones analíticas de la conformación, determinaron muchos detalles sobre las formas específicas que va adoptando la  $g(r)$ , siempre como función de la velocidad de corte y predijeron el comportamiento de propiedades del material en cuestión.

Sin embargo, con el trabajo de Zepeda [33], del grupo de Reología-Óptica del Instituto de Investigaciones en Materiales, se simularon flujos rápidos de Argón líquido y se predice una mayor diversidad y mayor riqueza de los cambios microestructurales que se reportan en la literatura. En tal trabajo, se codifica un algoritmo para el cálculo de la  $g(r)$  con una ligera anomalía sobre la parte final de esta función que domina a grandes distancias, pues ésta cae de forma antinatural respecto de lo reportado en experimentos de laboratorio. Pero a pesar de ello, las funciones mostraban un comportamiento del sistema distinto al predicho por Evans. Como continuación de tal trabajo, *esta tesis busca conocer la microestructura inducida también a través de la función  $g(r)$  sobre un sistema de 500 partículas de Argón líquido sometido a un flujo de Couette*. Pero ahora se realiza una mejora en el algoritmo antes mencionado y se lleva a cabo una descripción más detallada de lo que sucede con el Argón sujeto a condiciones de flujo.

El Capítulo 1 de la tesis plantea los puntos básicos pero también generales -en el sentido de no hacer referencia a algún sistema en particular- acerca de la aplicación de algunos fundamentos de Mecánica Estadística a la técnica de Dinámica Molecular. Se plantean los criterios computacionales aplicados como los de mínima imagen y de fronteras periódicas que facilitan la aplicabilidad de un potencial de interacción que representa

el comportamiento de un sistema a nivel microscópico. También se desarrolla una breve descripción de los algoritmos matemáticos de diferencias finitas que se utilizan para desarrollar códigos computacionales con los cuales se lleva a cabo la evolución temporal del sistema. En éstos se *representan* tanto las fuerzas de interacción entre partículas como las fuerzas que alejan al sistema del equilibrio.

En el Capítulo 2 se presentan los pasos generales de un código computacional con Dinámica Molecular (MD) y su extensión para Dinámica Molecular de No Equilibrio (NEMD). Se establece la elección del potencial de interacción entre partículas y la adaptación de un mecanismo para mantener la temperatura del sistema constante. La temperatura incrementa su valor por la presencia de fuerzas externas de carácter disipativo relacionadas con la presencia de un flujo y su reescalamiento permite al sistema alcanzar un estado estacionario donde se caracteriza la microestructura.

En el Capítulo 3 se hace el planteamiento teórico de la función  $g(r)$  para medir la estructura de líquidos y se comenta la parte del código de la simulación que llevó a cabo tal cálculo, presentando al final los resultados gráficos sobre las estructuras inducidas durante la aplicación de un intervalo *relativamente bajo de valores de la velocidad de corte para el flujo de Couette*.

En el Capítulo 4 se presentan los resultados de la estructura inducida por *la aplicación de flujos fuertes*, pues la microestructura difiere de la que se presenta en el capítulo anterior. Con ello se define la velocidad de corte crítica  $\gamma_c$  a partir de la cual existe un ordenamiento microscópico más complejo, que plantea mecanismos de relajación distin-

tos, más limitados. Se plantean posibles explicaciones que pueden ayudar a entender el movimiento microscópico del material, aunque de manera muy simple.

Finalmente, las conclusiones resumen brevemente los resultados originales aquí *obtenidos*.

# Capítulo 1

## Aspectos diversos relacionados con Dinámica Molecular

Es de interés explicar las observables macroscópicas de la materia en términos de la cinética microscópica y de la dinámica de sus moléculas. Ya que el movimiento simultáneo de un número grande de partículas que interactúan entre sí no tiene una solución analítica cerrada, la mecánica estadística propone suposiciones adicionales de simplificación cuyos resultados son válidos para un número reducido de problemas.

La dificultad de obtener un resultado a partir de la teoría cinética de la materia no es particularmente el número tan alto de moléculas contenidas en una pequeña cantidad de determinada sustancia. De hecho, las propiedades de una muestra microscópica de algunos centenares de moléculas (del orden de  $10^3$ ) difieren de aquéllas de una muestra macroscópica en no más de un pequeño porcentaje. La dificultad se encuentra en el desconocimiento de una solución al sistema de ecuaciones acopladas para tres, cientos o para miles de partículas.

A pesar de ello, tan pronto como las computadoras fueron capaces de realizar millones de cálculos repetitivos, de igual forma, hicieron su aparición y desarrollo los algoritmos numéricos aplicados a diversos problemas de muchos cuerpos. Hace unas décadas atrás, Dinámica Molecular inició su desarrollo en los Laboratorios Lawrence Livermore y tras diversas etapas de su evolución [18, 30], logró convertirse no sólo en una herramienta

poderosa de análisis en diversos campos científicos, sino que en la actualidad constituye por sí misma una rama de investigación.

## 1.1 Tratamiento clásico de partículas atómicas

La mayoría de las veces, se escogen las ecuaciones de movimiento de Newton para describir el comportamiento de un sistema a nivel microscópico al generar su evolución en el tiempo. ¿Por qué se utiliza esta dinámica, cuando se sabe que los sistemas a nivel atómico obedecen las leyes cuánticas descritas por la ecuación de Schrödinger, los principios de paridad de Pauli, etc.?

La validez de la aproximación clásica o de la aproximación cuántica se garantiza con base en la longitud de onda térmica de una partícula o átomo del sistema que se define como

$$\Lambda = \sqrt{2} \sqrt{\left( \pi \frac{\hbar^2}{mk_B T} \right)}, \quad (1.1)$$

donde  $m$  es la masa de la partícula y  $T$  es la temperatura,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $\hbar$  es la constante de Planck. La *aproximación clásica* se justifica cuando  $\Lambda \ll a$  donde  $a$  es la separación promedio de los átomos vecinos más cercanos. Si se considera a líquidos en su punto triple,  $\Lambda/a$  es del orden de 0.1 para elementos ligeros como Litio y Argón, y el valor de la razón decrece para elementos más pesados; la aproximación clásica resulta pobre para el Hidrógeno o el Helio. Además, los efectos cuánticos se vuelven importantes en cualquier sistema en el que su temperatura es cercana a 0 K. Se pueden citar como ejemplos de efectos cuánticos bastante conocidos la caída en el valor del calor específico de cristales por debajo de la temperatura de Debye o el comportamiento anómalo

del coeficiente de expansión térmico en sólidos [10]. Por ello, los resultados de Dinámica Molecular bajo estas condiciones se deben interpretar con precaución.

## 1.2 Fundamentos de mecánica estadística

Una descripción microscópica de la materia requiere de un tratamiento cuántico o semi-clásico de las partículas constituyentes así como de las técnicas estadísticas que permiten conocer aquellas propiedades del sistema cuyos tiempos característicos son extremadamente lentos y con distancias extremadamente grandes con relación a los tiempos y distancias de partículas cuánticas, es decir, las *observables macroscópicas*.

En Dinámica Molecular, el origen de las observables se establece a nivel microscópico, y en general, las características microscópicas resultan ser muy sensibles respecto de las suposiciones hechas sobre los potenciales de interacción.

### 1.2.1 Promedios temporales y promedios estadísticos

De acuerdo a la teoría molecular de la materia, las propiedades macroscópicas resultan del comportamiento dinámico colectivo de átomos o moléculas. Este comportamiento se describe mediante la resolución de las ecuaciones de movimiento de cada átomo para obtener, en principio, sus posiciones y momentos para todo tiempo posterior o anterior a un instante tomado como "inicial". Ello significa dar solución a un número enorme de ecuaciones diferenciales de segundo orden acopladas.

Si se considera la mecánica newtoniana, lagrangiana y hamiltoniana, ninguna de estas representaciones ofrece un plan operacional para resolver las ecuaciones de movimiento

en un problema de  $N$  cuerpos, excepto en circunstancias muy simples. Gibbs reemplazó la tarea de integrar las ecuaciones de movimiento por la hipótesis que permite expresar las propiedades termodinámicas de un sistema macroscópico como promedios estadísticos de funciones que dependen de las coordenadas y momentos de las partículas constituyentes, con algunas importantes excepciones, entre ellas entropía, energía libre y potencial químico. Sin embargo, estas últimas se pueden calcular a partir de las propiedades estadísticas del sistema.

### 1.2.2 El Espacio Fase

Un microestado de un sistema a cualquier tiempo  $t$  se define especificando las posiciones y momentos de todas las partículas constituyentes del sistema; esto es, si  $N$  es el número de partículas, la definición del *microestado* requiere de la especificación de  $3N$  posiciones y  $3N$  momentos, debido a las componentes cartesianas. Geométricamente, el conjunto de coordenadas  $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$  donde  $i = 1, 2, \dots, 3N$ , se puede representar como un punto en un espacio de  $6N$  dimensiones; a este último se le llama *espacio fase* ( $\Gamma$ ) y al punto  $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$  se le denomina *punto representativo*. Las coordenadas  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{p}_i$  son funciones del tiempo. Al transcurrir el tiempo, todo punto representativo en el espacio fase traza una trayectoria, la cual se encuentra determinada por las ecuaciones de movimiento.

Considérese ahora un *ensamble de sistemas*, esto es, el sistema junto con un número grande de copias mentales de él. A cualquier tiempo  $t$ , los diversos miembros del ensamble ocuparán todos los posibles microestados consistentes con el estado macroscópico, el cual se supone común a todos los miembros del ensamble. En el espacio fase, el macroestado



consiste de un conjunto de puntos representativos, uno para cada miembro del ensamble y dentro de la región delimitada por las características macroscópicas del sistema. Esta región permitida del espacio fase es producto del volumen finito  $V$  del sistema que limita directamente los valores de las coordenadas  $r_i$ . Si existe una energía  $E$  para el sistema, ésta limita tanto a  $r_i$  como a  $p_i$ . Al transcurrir el tiempo, cada miembro del ensamble “recorre” una secuencia de microestados. Esto se refleja en el movimiento continuo del conjunto formado con toda la sucesión de puntos representativos a lo largo de una trayectoria. El cuadro o imagen global de movimiento posee ciertas características importantes que se expresan en términos de lo que suele llamarse función de densidad  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ . Esta función es tal que, para cualquier tiempo  $t$ , el número de puntos representativos en el “elemento de volumen”  $d^{3N}\mathbf{r} d^{3N}\mathbf{p}$  alrededor del punto  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  del espacio fase está dado por el producto  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)d^{3N}\mathbf{r} d^{3N}\mathbf{p}$ . Claramente, la función densidad  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  simboliza la forma en la cual los miembros del ensamble se distribuyen sobre todos los posibles microestados en diferentes instantes de tiempo.

### 1.2.3 Estados estacionarios

Se dice que el sistema se encuentra en un *estado estacionario* cuando determinadas propiedades macroscópicas fluctúan alrededor de valores definidos y en general un estado estacionario existe cuando, después de un intervalo de tiempo suficientemente largo los promedios de dichas propiedades se aproximan cada vez más a los valores finales. Nótese que ello no implica un estado termodinámico de equilibrio pues en un estado estacionario existe la posibilidad de flujo de calor, materia o momento. Cuando el sistema está aislado,

éste evoluciona hacia un estado de equilibrio final. Desde el punto de vista conceptual, el caso más sencillo de estado estacionario de no equilibrio consiste de un sistema que se lleva a tal situación por medio de condiciones de frontera que mantienen condiciones de flujo (de energía, momento, masa, etc.) que no cambia, proporcionándole o extrayéndole energía para que pueda evolucionar hacia un estado estacionario. En este caso, el sistema requiere del transporte, debido a campos externos, para mantener estados estacionarios de no equilibrio. Generalmente, es mediante las condiciones de frontera que se imponen las condiciones de transporte, ya sea un *gradiente de velocidad promedio* o algún *gradiente de temperatura específico* sobre el sistema, etc. Las dos formas típicas de intercambiar energía son a través del trabajo realizado sobre el sistema o la transferencia de calor.

Para un sistema estacionario (esté éste en equilibrio o no equilibrio) se define el promedio sobre el ensamble de una variable  $F$  en términos del espacio fase usando la función de distribución estacionaria  $f$  tal que

$$\langle F \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^t F[\mathbf{r}, \mathbf{p}, t] f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^{3N}r d^{3N}p dt, \quad (1.2)$$

o en forma abreviada

$$\langle F \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^t F[\Gamma, t] f(\Gamma, t) d\Gamma dt. \quad (1.3)$$

La ecuación anterior indica que el promedio temporal sobre la historia dinámica del sistema coincide con el promedio estadístico del valor de la variable  $F[\mathbf{r}, \mathbf{p}]$  si se le proporciona el tiempo suficiente para que sea capaz de muestrear todos los microestados accesibles. Tales ecuaciones implican que la trayectoria del sistema es ergódica. Boltzmann [11] utilizó el término ergódico inicialmente para describir trayectorias capaces

de pasar por o cubrir todos los estados accesibles del sistema. Si se considera que las trayectorias son ergódicas, entonces el promedio obtenido sobre el espacio fase en realidad representa el valor promedio de todas las configuraciones posibles del sistema. Sin embargo, muchos investigadores recién han afirmado que no se puede confiar en la hipótesis ergódica para sustentar la aplicación de la mecánica estadística, pues aun cuando los sistemas sean ergódicos, en general, se necesita de un promedio en un tiempo del orden de la edad del universo para llegar a todos los estados accesibles de cualquier sistema y definir la propiedad termodinámica de interés. Lo anterior se aplica incluso para sistemas de más de unos pocos constituyentes [11]. Con base en esta limitación, es deseable entonces garantizar para las simulaciones computacionales que se pueda cubrir una porción significativa de los estados accesibles del sistema en forma relativamente rápida. Recientemente, se ha considerado equivalente a la hipótesis ergódica que un sistema evolucione de estados de no equilibrio a estados de equilibrio o estados de no equilibrio estacionarios mediante *una trayectoria en el espacio fase que sea inestable a pequeñas perturbaciones: para todo sistema físico es deseable que una trayectoria perturbada se aleje rápidamente de su trayectoria no perturbada.*

La razón de divergencia entre las trayectorias determina el grado de inestabilidad; el grado más ligero de movimiento inestable se llama movimiento “mezclante”. En éste, la razón de divergencia puede ser rápida o lenta. En el siguiente nivel, se encuentran sistemas cuyas trayectorias muestran inestabilidad de flujo K (por Kolmogorov) [23], en donde la trayectoria diverge exponencialmente de la trayectoria no perturbada. Algunos autores se refieren a tales trayectorias como aquellas que presentan inestabilidad de Lyapunov [3],

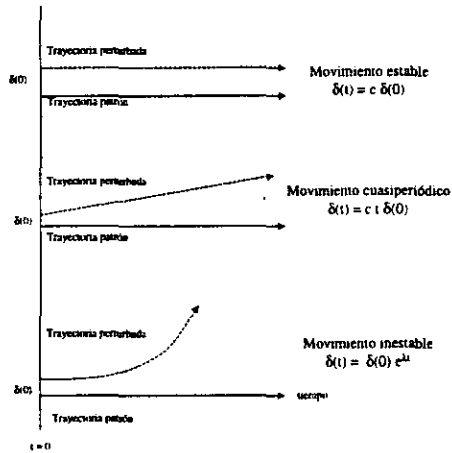


Figura 1.1. La sensibilidad a las condiciones iniciales puede usarse para identificar la estabilidad de una trayectoria. Las líneas sólidas, paralelas al eje del tiempo, representan tres trayectorias patrón imperturbadas. Si se aplica una perturbación a estas trayectorias, el grado de inestabilidad se determina mediante la razón a la cual la trayectoria perturbada se aleja (“diverge”) de su patrón.

[11]. El nivel más alto de inestabilidad de la trayectoria es el flujo B (por Bernoulli). Así, el estado observado en un instante sobre una trayectoria perturbada no tiene nada que ver con el estado de la trayectoria “madre” observada al mismo tiempo. Entonces, para poder muestrear todas las configuraciones de un sistema en forma mínima, se requiere que éste sea “mezclante”. La teoría de “mezcla” en el espacio fase ha sido comúnmente aceptada hoy en día, por considerarse más razonable que la hipótesis ergódica, pues de alguna manera se pide que la región inicial en el espacio fase  $R(0)$  (con cualquier forma que tenga) se transforme en una mancha de finos hilos o tramas que se extiende uniformemente sobre toda la región permitida del movimiento. Sin embargo, ¿cómo se garantiza que cualquier trayectoria de un determinado sistema presente inestabilidad de alguno de los tipos antes

mencionados utilizando Dinámica Molecular? Haile [11] muestra, utilizando un sistema muy simple con unas cuantas partículas, que las ecuaciones de Newton -las cuales son completamente deterministas- pueden generar una trayectoria *caótica* que muestrea rápidamente una parte representativa del espacio fase accesible al sistema.

Considérese dos sistemas. El primero de ellos denotado A, consiste en un disco que colisiona *elásticamente con una pared circular totalmente lisa* que lo contiene. El disco posee un diámetro que es cinco veces menor que el radio de la pared. Como el choque es elástico, los componentes tangencial y normal de la velocidad no sufren ningún cambio, excepto que el último invierte su signo después de una colisión. Se asignan las condiciones iniciales para un movimiento bidimensional, esto es, se asignan los componentes  $x$  y  $y$  de la posición y velocidad del disco, de tal forma que la energía cinética del mismo resulta una constante de movimiento. Después de 100 colisiones, la trayectoria generada por el disco traza o describe *únicamente las líneas que delimitan una estrella de nueve picos*. A esta trayectoria se le considera la trayectoria “madre o patrón”.

Posteriormente, con el mismo modelo A y con las mismas condiciones que en el ejemplo anterior, a excepción de restar unas milésimas de unidad al valor de un componente de la velocidad y sumarle esta misma cantidad al otro componente (también de la velocidad), el disco inicia su movimiento. Obsérvese que aun con los valores alterados (pequeñas perturbaciones) de los componentes de la velocidad, la energía cinética sigue siendo *una constante de movimiento* y presenta el mismo valor que en el ejemplo anterior. La trayectoria descrita por el disco (que ahora es la trayectoria perturbada) después de las

100 colisiones resulta de nuevo una estrella de nueve picos, pero esta vez gran parte de su región interna se empieza a cubrir.

Entre estos dos ejemplos, la estabilidad de la trayectoria se calcula en cada colisión como la diferencia en posición entre las trayectorias, es decir como

$$d = ((x_a(t) - x_b(t))^2 - (y_a(t) - y_b(t))^2)^{\frac{1}{2}}. \quad (1.4)$$

Después de las 100 colisiones, se observó que la trayectoria perturbada presentó un crecimiento “lento y lineal” con el tiempo respecto de la trayectoria patrón, esto es, cada colisión aumenta la desviación en una cantidad constante que es independiente del valor previo de la desviación. Así, después de 100 colisiones, la desviación en posición es menor que el diámetro del disco. También resulta muy importante recalcar, que con este modelo después de 400 colisiones, *la trayectoria nunca logró muestrear la parte central de la estrella, aunque prácticamente cubrió toda la parte restante del círculo limitado por la pared.*

En el segundo modelo denotado B, el disco también se mueve en línea recta y colisiona con la pared. Sólo que esta vez, la pared se compone de discos fijos, del mismo diámetro que el disco móvil, dispuestos en un círculo. Este último también posee un radio que es cinco veces más grande que el diámetro del disco móvil.

La trayectoria patrón se genera con las mismas condiciones iniciales que el primer ejemplo del modelo A, de tal forma que el movimiento se confina a la misma superficie de energía constante. La trayectoria después de una decena de colisiones muestra que no hay un patrón regular geométrico, sino que describe una línea recta que se quiebra para

cambiar de orientación, dando lugar a segmentos de recta diseminados por doquier dentro del círculo.

La trayectoria perturbada se calcula exactamente igual que en el segundo ejemplo del modelo A. Los resultados muestran después de una decena de colisiones que también resulta una diseminación de segmentos rectilíneos por todo el círculo (y en eso resulta un parecido al ejemplo anterior).

Las desviaciones entre la trayectoria perturbada y la patrón se calcularon exactamente igual que en el modelo A y después de sólo 4 colisiones, las perturbaciones mostraron un crecimiento de tipo exponencial con el tiempo; esto es, cada colisión incrementó la desviación en una cantidad proporcional al valor previo de la desviación y en sólo 4 colisiones, la desviación alcanzó el diámetro del contenedor. Es importante saber que en este modelo B, después de 400 colisiones, *el círculo connotado por los discos fijos se encontraba casi cubierto en su totalidad por los segmentos rectilíneos*. De esta forma, la trayectoria perturbada del modelo B resulta fuertemente inestable a pequeñas perturbaciones, cubriendo la región disponible del espacio fase en una forma aparentemente aleatoria.

*El modelo A y B difieren en cómo el disco interactúa con su frontera y ambos muestran que las interacciones moleculares son responsables de trayectorias inestables.*

Los componentes tangencial y radial de la velocidad en el modelo A son independientes y cada uno de los componentes de la energía total son constantes de movimiento. De esta forma, el sistema tiene dos grados de libertad y dos constantes de movimiento dando como resultado un movimiento periódico o cuasiperiódico. La frontera de discos fijos en el modelo B acopla los componentes radial y tangencial de la velocidad, de tal

forma que sólo hay una constante de movimiento, la energía total, y el movimiento es caótico.

El análisis de trayectorias mezclantes es un problema matemático complicado y apenas se ha vuelto la vista sobre este campo [12, 28, 29]. Sin embargo, son estas las condiciones que prevalecen en una simulación numérica, siempre y cuando ésta implique una trayectoria suficientemente larga.

### **1.3 Simulaciones mediante Dinámica Molecular**

En Dinámica Molecular, los microestados sucesivos de un sistema se generan al integrar las ecuaciones de Newton. El resultado es una trayectoria que especifica la forma en la que las posiciones y velocidades de las partículas en el sistema varían con el tiempo. Tales configuraciones están parametrizadas temporalmente y por ello, pueden usarse para calcular propiedades dependientes del tiempo a través de funciones (también llamados coeficientes) de correlación temporales. Una función de correlación proporciona información acerca de la estadística de los datos y cuantifica la fuerza de la correlación. Sin embargo, dado el carácter computacional de las simulaciones con Dinámica Molecular, éstas proporcionan información a tiempos específicos, correspondientes al valor de alguna propiedad en algún instante  $t_0$  que se pueden correlacionar con el valor de la misma u otra propiedad al tiempo  $t \neq t_0$ .

Las simulaciones tienen tres tareas importantes a realizar: (1) proveer los datos básicos generalmente proporcionando más detalles y mayor exactitud de los que se dispone en un experimento de laboratorio; (2) ayudar a identificar y analizar los mecanismos fun-



damentales causantes de los resultados observados en las simulaciones, así como también realizar analogías con los experimentos realizados en el laboratorio; y (3) sugerir aproximaciones conceptuales para desarrollar tratamientos teóricos para estas dos clases de “experimentos”.

A diferencia de los experimentos de laboratorio, los experimentos computacionales pueden ser mucho más elaborados sin llegar a ser tan costosos, por lo que las diferencias entre los sistemas atomísticos modelados en simulaciones y aquellos estudiados en la práctica disminuye cada día más.

### 1.3.1 Ensamblajes utilizados en Dinámica Molecular

La trayectoria de un sistema calculada mediante Dinámica Molecular proporciona el conjunto de configuraciones o microestados distribuidos de acuerdo a cierto ensamble estadístico, por medio del cual los valores de una cantidad física por simulación se obtienen simplemente como un promedio aritmético de los diversos valores instantáneos a lo largo de dicha trayectoria. Es en este sentido que la Dinámica Molecular constituye un método computacional de Mecánica Estadística.

Las primeras simulaciones con Dinámica Molecular se realizaron utilizando ensambles microcanónicos, a los que les corresponde una densidad de probabilidad en el espacio fase donde la energía total es constante (al igual que el número de partículas  $N$  y el volumen  $V$ ). En esta configuración se seleccionan únicamente aquellos microestados con una energía específica  $E$ . Sin embargo, en muchas situaciones se requiere conocer el comportamiento de un sistema a temperatura constante  $T$ . Cuando se evalúan propiedades del

sistema a temperatura constante en el sistema, se utiliza el ensamble canónico que ocupa la densidad de probabilidad llamada función de Boltzmann y que es igual a  $\exp -(E/k_B T)$ .

### 1.3.2 Potencial de interacción interatómico

Para plantear la dinámica que calcula las posiciones y velocidades de las partículas deben considerarse las fuerzas interatómicas propuestas para el modelo. Las leyes de Newton incorporan las aceleraciones resultado de la totalidad de las fuerzas aplicadas y las fuerzas interatómicas. El modelo más real utilizado para representar una fuerza interatómica es aquél en el que la fuerza que actúa sobre la partícula depende de su posición con respecto a otras partículas; así, los movimientos de todas las partículas se acoplan. Para describir el potencial de interacción entre las partículas se requiere de una función que sea invariante ante transformaciones traslacionales o rotacionales de coordenadas. Así, la energía pueda separarse en dos partes:

$$\Phi = N\Psi + \Phi'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) . \quad (1.5)$$

En esta ecuación, los términos  $\phi$  y  $\Phi'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  representan la contribución independiente a la energía del sistema debida a cada una de las partículas y las interacciones entre las partículas que constituyen el sistema, respectivamente. Se puede ignorar la posibilidad de contribución a la energía por parte de las orientaciones relativas de las partículas si se trata, por ejemplo, de moléculas no polares muy ligeras.

La función  $\Phi'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  puede expandirse tomando en cuenta las interacciones asociadas con pares, tripletes, etc., de partículas; es decir, se realiza un desarrollo de la

siguiente forma:

$$\Phi'(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2!} \sum_{i,j}^N \phi^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k}^N \phi^{(3)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots, \quad (1.6)$$

donde el primer término hace referencia a la energía total del sistema que se espera considerando la fuerza y colisiones entre dos partículas únicamente, luego las fuerzas y colisiones debidas a tres de ellas, y así sucesivamente.

A primera aproximación, la energía de interacción entre partículas es suficiente describirla como resultado de un potencial interatómico de pares que depende sólo de la magnitud de la separación entre dos partículas  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  y puede escribirse como

$$\Phi' \approx \Phi^{(2)} = \frac{1}{2!} \sum_{i,j}^N \phi^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{2!} \sum_{i,j}^N \phi^{(2)}(r_{ij}). \quad (1.7)$$

Esta aproximación se utiliza generalmente en simulaciones computacionales como el potencial efectivo que representa principalmente los efectos debidos a muchos cuerpos y puede en cierta medida depender de la densidad, de la temperatura, etc., mientras que el potencial "real" no depende de tales propiedades macroscópicas. En la práctica, la Ecuación 1.7 es válida porque el término de orden superior  $\Phi^{(3)}$  es despreciable a bajas densidades y se evita en lo posible, pues las interacciones de este tipo exigen para su cálculo el almacenamiento de grandes cantidades de información relativa a las posiciones, fuerzas y momentos.

### 1.3.3 Condición de fronteras periódicas y criterio de mínima imagen

En una simulación se manejan típicamente cientos o tal vez miles de átomos lo cual ocasiona que los sistemas estén dominados por efectos de superficie y, a menos de que se

desee simular sólo un “puñado” de átomos, esta situación es poco realista. No importa qué tan grande sea el sistema simulado, el número de átomos de la simulación es despreciable al compararse con el número de átomos contenidos en una pieza de cantidad de materia macroscópica.

La técnica de simulación de Dinámica Molecular utiliza  $N$  átomos confinados en un volumen  $V$  que representa sólo una pequeña parte del material ( $N \ll 10^{23}$ ) y que recibe el nombre de “celda primaria”. La celda primaria se rodea en todas direcciones por réplicas exactas de ella misma (es decir, se le aplica una translación rígida sobre los ejes cartesianos). Estas réplicas, llamadas “celdas imagen” tienen el mismo tamaño, forma y cuentan con el mismo número de átomos que la celda primaria. Los átomos en dichas celdas poseen posiciones y momentos relativos equivalentes a los de la celda primaria y se les llama *átomos imagen*. Consecuentemente, existe una periodicidad en las posiciones y momentos de las partículas imagen pues si una de las partículas está situada en una posición  $r$  en la celda primaria, esta partícula representa realmente un conjunto infinito de partículas localizadas en:

$$r + l a + m b + n c, \quad l, m, n \in Z, \quad (1.8)$$

y donde  $l, m, n$  son números enteros que se han indicado como vectores normales a los lados de la celda y de magnitud igual al tamaño de esta última en esa dirección. Todas estas “partículas imagen” se mueven con la misma cinemática de la partícula “real” que es la que se representa en el programa de computadora. [11, 24]

Si en algún momento una partícula abandona la celda primaria a través de alguna pared, una de sus imágenes entra por la pared opuesta con la misma velocidad. A esta

condición de la simulación que mantiene un número de partículas constante en la celda primaria se le conoce como *condición de fronteras periódicas* (CFP) e implica a nivel físico que el volumen  $V$  de la simulación pertenece a un bloque macroscópico, que simula propiedades de bulto sin efectos de superficie..

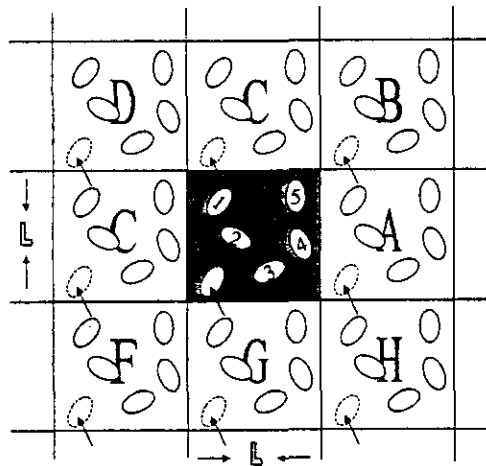


Figura 1.2. Sistema bidimensional periódico. La celda sombreada representa la "celda primaria" y cualquier otra es una "celda imagen". Se puede localizar la posición de una "partícula imagen" dando los enteros correspondientes (en este caso  $l$  y  $m$ ) al número de aristas de tamaño  $L$  que se han de recorrer en las dos direcciones permitidas respecto de la posición de la partícula "real" en la celda unitaria. Las partículas pueden abandonar o entrar a una celda a través de cada una de las cuatro aristas, mientras que en un sistema tridimensional lo hacen a través de seis caras.

Considerando ahora una porción del bloque macroscópico, una partícula en la celda primaria interactúa con las  $N - 1$  partículas restantes y también con sus imágenes más cercanas. Este hecho es de la mayor importancia si se desea tener un cálculo correcto de fuerzas. Sin embargo, tal cálculo requiere de enormes recursos de memoria y lleva mucho tiempo de cómputo, en particular cuando  $N > 1000$ . Por ello se recurre al criterio de

considerar únicamente las contribuciones a la energía interna del sistema debidas a partículas vecinas más próximas. Esto es, los potenciales interatómicos tienen un radio dentro del cual la fuerza entre partículas no se considera despreciable. Para distancias mayores a este radio, las contribuciones a la energía por esas fuerzas son mínimas. Entonces, es computacionalmente razonable considerar sólo las contribuciones de los vecinos cercanos en la dinámica molecular, lo cual constituye *el criterio de mínima imagen*.

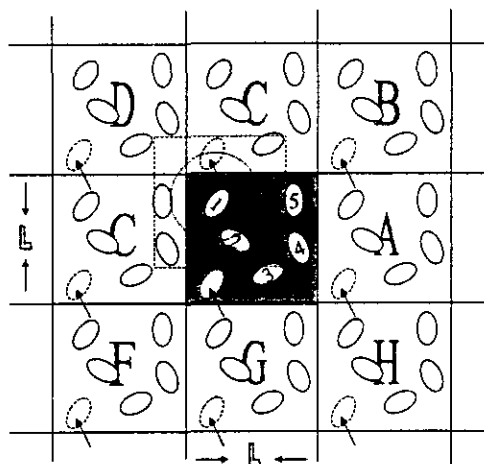


Figura 1.3. La convención de mínima imagen en un sistema bidimensional. La celda central contiene cinco partículas. La celda que se construye a partir del centro de la partícula I contiene también cinco partículas. El círculo punteado representa el corte en el potencial.

Aún cuando se evalúan las contribuciones a la energía potencial de las interacciones más relevantes, el costo computacional para el cálculo de esta energía puede ser excesivo. El cómputo de las fuerzas entre  $N$  partículas escala como  $N^2$  y para simulaciones de más

de 1000 partículas la dependencia de  $N^2$  frecuentemente resulta prohibitiva en el tiempo requerido para la simulación.

Como solución se utilizan potenciales de corto alcance, que son resultado de cortes de tipo esférico al potencial  $\Phi$ , es decir,

$$\begin{aligned} \Phi &= \phi(r_{ij}) & \tau \leq r_c \\ \Phi &\approx 0 & \tau > r_c \end{aligned} \quad (1.9)$$

donde  $r_c$  es radio de corte.<sup>2</sup> [9, 11].

### 1.3.4 Algoritmos para la evolución de microestados en el espacio fase

Los algoritmos de diferencias finitas son las herramientas que evalúan las posiciones, velocidades y fuerzas sobre una partícula en distintos instantes. Estos métodos suponen que a partir de las posiciones de las partículas y de cualquier información dinámica en un tiempo  $t$ , se pueden obtener las posiciones y demás cantidades para cualquier tiempo posterior  $t + \Delta t$ . En estos métodos las diferenciales tales como  $dx$  y  $dt$  se reemplazan por incrementos finitos  $\Delta x$  y  $\Delta t$ ; es decir, reemplazan ecuaciones diferenciales con ecuaciones de diferencias sobre un tiempo (también finito) donde las razones (o algunas funciones conocidas de la razones) son constantes. Los métodos más comúnmente utilizados son aquéllos en donde la función se aproxima con una ecuación diferencial desarrollada en serie de Taylor con respecto al tiempo  $t$  y truncada a determinado orden:

$$\mathbf{r}^p(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \mathbf{a}(t) + \frac{1}{6} \Delta t^3 \mathbf{b}(t) + \dots, \quad (1.10)$$

<sup>2</sup> Cuando se remueve la CFP en un sola dirección (generalmente  $z$ ), y se retiene sobre las otras dos restantes, se origina una capa delgada de material, delimitada por dos superficies libres. A esto se le conoce como el modelo "de ladrillo" (del inglés slab) útil en la simulación de superficies.

$$\mathbf{v}^p(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \Delta t \mathbf{a}(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \mathbf{b}(t) + \dots, \quad (1.11)$$

$$\mathbf{a}^p(t + \Delta t) = \mathbf{a}(t) + \Delta t \mathbf{b}(t) + \dots, \quad (1.12)$$

donde  $\mathbf{r}^p$ ,  $\mathbf{v}^p$  y  $\mathbf{a}^p$ , corresponden a las predicciones de nuevas posiciones, velocidades y aceleraciones.

Los métodos de diferencias finitas incurrir en dos tipos de errores numéricos: los errores de truncado y los errores de redondeo. Los primeros se refieren a la exactitud con la cual el método de diferencias finitas se aproxima a la ecuación diferencial y los segundos resultan del número de cifras significativas usados en cada etapa del cálculo o de cualquier tipo de aproximación para evaluar en raíces, exponenciales, etc. Los errores de truncado decrecen a medida que  $\Delta t$  decrece [11], y para disminuir en lo posible los errores de redondeo se requiere del uso de aritmética de alta precisión en la computadora (cálculos con números de doble precisión).

Además, el algoritmo computacional no debe amplificar los errores inherentes a los métodos de diferencias finitas entre un paso y otro, es decir, debe mostrar “estabilidad computacional”. La mayoría de los algoritmos utilizados en Dinámica Molecular son condicionalmente estables lo cual significa que la estabilidad del algoritmo depende del tamaño del paso en el tiempo  $\Delta t$  que se utilice. El máximo valor de  $\Delta t$  que asegura un algoritmo estable depende de cada sistema pero, en general, ya existe información en la literatura científica para los valores más apropiados de muy diversos sistemas.

Los métodos de diferencias finitas utilizan dos métodos para generar el desarrollo temporal de las ecuaciones de movimiento: (a) usando posiciones y velocidades de pasos previamente calculados, siendo el más representativo de ellos el algoritmo de Verlet [1, 24];



o (b) estimando posiciones y velocidades para pasos futuros y se conocen como algoritmos de predicción-corrección. [1, 24]

### 1.3.5 Arranque de un algoritmo de Dinámica Molecular

Para iniciar una simulación basada en diferencias finitas se asignan cada una de las posiciones atómicas y sus derivadas temporales al tiempo  $t = 0$ . Las posiciones  $r_i$  son evaluadas con respecto a algún marco de referencia fijo tal como la siguiente Figura lo muestra.

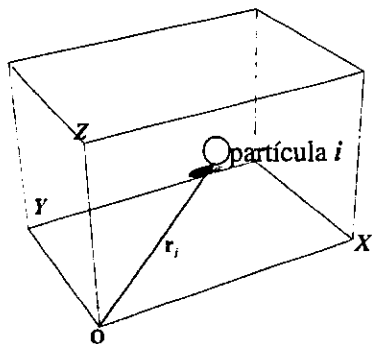


Figura 1.4. Sistema de referencia usado para definir el vector de posición  $r_i$  que localiza a la partícula  $i$  dentro de la celda primaria. En la práctica, los algoritmos se codifican suponiendo que el centro de la celda primaria coincide con el origen de coordenadas.

Los valores iniciales  $r_i(0)$  pueden asignarse de acuerdo a alguna estructura de red o tomarse de una simulación previa con condiciones termodinámicas equivalentes. El espaciado de las partículas en la red se escoge de tal forma que corresponda a la densidad apropiada de la sustancia o sistema. La asignación de las velocidades iniciales  $v_i(0)$  puede

ser aleatoria o provenir de una simulación previa, pero siempre debe ser consistente con la temperatura del sistema. [1].

## 1.4 Dinámica Molecular de No Equilibrio

El método de Dinámica Molecular de No Equilibrio (NEMD) permite la simulación de sistemas microscópicos bajo condiciones macroscópicas comparables y equivalentes a los procedimientos adoptados en los experimentos de laboratorio que permiten conocer las viscosidades de bulto y corte, conductividades térmicas, etc., a través de la creación de algún tipo de flujo (puede ser de momento, de energía, etc.) en el material bajo estudio. A través de NEMD también se puede visualizar y estudiar los mecanismos microscópicos físicos que son importantes en los procesos de transporte y estudiar con relativa facilidad las distorsiones sobre la estructura molecular de los sistemas fuera de equilibrio. Teóricamente es posible obtener esta clase de información de las funciones de correlación temporales en sistemas de equilibrio pero la tremenda dificultad tanto conceptual como analítica que ello implica ha impedido hasta hoy su realización. Además, NEMD abrió la puerta al estudio de la respuesta no lineal de sistemas lejos del equilibrio.

Los primeros intentos en inducir flujos de energía o momento en simulaciones con Dinámica Molecular fueron realizados por Hoover y Ashurst [19]. Para ello se introducen fronteras o regiones de las fronteras donde las partículas interactúan con fuentes externas de momento o de calor a través de un algoritmo diseñado en: (a) forma compatible con la CFP, o (b) estas fronteras se modifican heterogéneamente para preservar la invariancia translacional y la periodicidad de las partículas, garantizando así que no se introduzcan

efectos de superficie. Todos los flujos establecen perturbaciones sobre las ecuaciones de movimiento usuales mediante modificaciones a las expresiones matemáticas. Las perturbaciones pueden ser nulas al tiempo  $t = 0$  y después aplicarse de tal forma que se mantengan constantes (alguna función de tipo Heavyside); aplicarse en forma de pulso (descrito con una función delta) o simplemente oscilar senoidalmente. Las simulaciones con NEMD han ganado popularidad en los últimos años y existen excelentes artículos sobre el comportamiento de diversos sistemas en forma más o menos detallada [7, 20].

Las perturbaciones aparecen como una extensión de la mecánica clásica en la forma siguiente:

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{p}}{m} + A_{\mathbf{r}} \cdot F(t) , \quad (1.13)$$

$$\mathbf{p} = \mathbf{f} - A_{\mathbf{p}} \cdot F(t) . \quad (1.14)$$

Aquí,  $F(t)$  es un vector de  $3N$  componentes que representa un campo aplicado (en general dependiente del tiempo). [24]. Se aplica a cada partícula, sobre cada una de sus coordenadas. Las cantidades  $A_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  y  $A_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  son funciones de las posiciones y momentos de las partículas y describen la forma en la cual el campo se acopla a las moléculas a través de las ecuaciones de movimiento. Cada una de ellas es en general una matriz de  $3N \times 3N$  pero es muy común que muchos de los componentes sean nulos. Las perturbaciones más sencillas resultan de acoplar simplemente el campo a cada molécula, en cuyo caso  $A_{\mathbf{r}}$  y  $A_{\mathbf{p}}$  son en extremo simples.

En Dinámica Molecular, la separación temporal entre estados de equilibrio y de no equilibrio debe ser lo suficientemente clara para que las corrientes de no equilibrio puedan distinguirse de las fluctuaciones térmicas de equilibrio, pues los métodos de no equilibrio

inducen fluctuaciones (en forma artificial) sobre las propiedades del sistema con tiempos o distancias de correlación mucho más largos comparados con aquellos resultado de estados de equilibrio.

En estricto sentido, en *NEMD* se utilizan estados iniciales de equilibrio como las condiciones de partida (o de arrancada) de una simulación que busca establecer un estado estacionario de no equilibrio. Cuando se aplica la perturbación, no se genera instantáneamente un estado estacionario de no equilibrio, pues los sistemas aumentan monótonamente su energía total debido a la presencia de las fuerzas adicionales. También debe ser claro que existen nuevos mecanismos para el relajamiento de configuraciones, que en el caso específico de una perturbación que impone un flujo cortante significa la presencia de disipación viscosa. Esta disipación genera aumentos monótonos de energía que se pueden observar macroscópicamente como incrementos constantes de la temperatura del sistema. La simulación es útil generando los coeficientes de transporte correctos sólo cuando se logra controlar el crecimiento de la temperatura, de forma que éste sea muy lento o permanezca casi constante con la introducción de variables de escalamiento apropiadas. Además, si se desea definir y tratar los efectos no lineales con simplicidad y elegancia se requiere generar estados de no equilibrio estacionarios usando "termostatos". Éstos constituyen métodos que mantienen un valor constante para la temperatura al introducir restricciones no holonómicas en las ecuaciones de movimiento que fijan la energía cinética total del sistema.

Finalmente, otra ventaja del *NEMD* se tiene porque el tratamiento puramente teórico de cualquier macroestado de no equilibrio resulta extremadamente difícil<sup>3</sup>. Por ello y

---

<sup>3</sup> Muchos sistemas son caóticos, es decir, se caracterizan por una producción estacionaria de información que tiene una dependencia sensible en las condiciones iniciales, de tal forma que la cantidad de información

porque en ingeniería de materiales generalmente se estudian sistemas fuera del equilibrio, entonces las simulaciones son con frecuencia la ruta más simple para caracterizar estados estacionarios que constituyen los problemas clásicos más simples de hidrodinámica como el flujo de Couette o el flujo de Poiseuille, por mencionar algunos.

## 1.5 Esquema computacional

No hay que olvidar que otra parte importante de Dinámica Molecular es todo aquello relacionado con el campo puramente computacional como el lenguaje de programación, la computadora y el software necesario para realizar el análisis de la información obtenida. Para este trabajo las actividades se realizaron utilizando una estación de trabajo, generando códigos en el lenguaje Fortran y utilizando el paquete comercial Mathematica para el análisis de datos.

### 1.5.1 Fortran

Fortran tiene una larga tradición en la física, química e ingeniería computacional como el lenguaje de programación más apropiado. Surgió a finales de los 50, y durante los 60 y 70 se convirtió en la elección más popular para el desarrollo de códigos numéricos pesados. Un cuerpo enorme de conocimiento se encuentra codificado en este lenguaje. Sin embargo, durante ese mismo periodo la tecnología de hardware y su velocidad de cómputo ha tenido un crecimiento explosivo, único en este campo. Así, los lenguajes han evolucionado mucho más lentamente que las arquitecturas computacionales, siendo los sistemas computacionales

---

obtenida excede el contenido de cualquier teoría analítica.

*cionales* los que a menudo definen que características se deben de integrar a un lenguaje. Por esta razón, aún un lenguaje tan bien establecido y probado como Fortran sufre revisiones periódicas para mantenerlo al día. Fortran fue revisado en 1966 (FORTRAN 66), en 1977 (FORTRAN 77) y más recientemente en 1990 y 1995 (Fortran 90 y 95). A la fecha, existe toda una gama de códigos científicos escritos en Fortran 77 y sus librerías resuelven una gran variedad de problemas. Sin embargo, Fortran 90/95 está diseñado para *tomar ventaja de arquitecturas computacionales que cuentan con más de un procesador* y durante el proceso de compilación de los códigos, el lenguaje genera las directrices que utilizan el máximo número posible de procesadores. En particular, el uso de multiprocesadores es sumamente ventajoso en problemas lineales, en los cuales los diferentes procesadores se reparten la realización de una misma operación sobre un conjunto de datos. Además de estas ventajas, existen una gran variedad de técnicas de programación que se han ido incorporando a Fortran 90/95 y esto lo convierte en un lenguaje poderoso, eficiente y de rápida ejecución, ventajas indispensables en los problemas de Dinámica Molecular.

### **1.5.2 El aparato experimental: la computadora**

Las necesidades de almacenamiento y velocidad de cálculo típicamente involucradas en simulaciones con Dinámica Molecular requieren contar con máquinas que trabajen ininterrumpidamente por horas e incluso días. Generalmente, una estación de trabajo es adecuada para las necesidades aquí planteadas. Las estaciones de trabajo son máquinas con una gran capacidad de memoria RAM, del orden de 128 MBytes, cuentan con uno o más procesadores cuyo rendimiento es superior a 18 SPECfp95 (equivalente a 150 MFlops por

CPU) y con una capacidad de disco típica de 9.0 GBytes. Para estas computadoras existe una gran oferta de lenguajes y paquetes estándares para programación científica de alto rendimiento y a un costo razonable. Además, permiten la ejecución de tareas en modo “background” o “modo batch”; es decir, la ejecución ininterrumpida de algún programa de un determinado usuario sin la necesidad de que éste esté presente y sin negarle el acceso a otros usuarios.

La necesidad de espacio en disco no debe ser subestimada. En una simulación típica, un número grande de configuraciones y cálculos de cantidades estadísticas se graban para una referencia y manipulación posterior. Este almacenaje puede saturar la capacidad de memoria RAM de la computadora y aunque se puede utilizar cintas de almacenaje, la disponibilidad de los datos es limitada para el usuario. Por ejemplo, los datos obtenidos en este trabajo corresponde a 300 MBytes por experimento y en total más de 6.0 GBytes de información ya preprocesada.

# Capítulo 2

## El código computacional y las condiciones físicas de la simulación

### 2.1 Descripción del sistema

Para cualquier simulación, un sistema que se considere constituido únicamente de átomos indistinguibles y de capa electrónica cerrada resulta el menos complejo respecto de la física y matemática que hay que desarrollar y de la información a manejar, pues cada “partícula” cuenta con sólo tres grados de libertad, resultado de su movimiento translacional. Por esta razón, en esta tesis, el sistema de simulación es el Argón líquido con las condiciones de densidad y temperatura justo por arriba de su punto triple:  $densidad = 1.623 \text{ g/cm}^3$  y  $temperatura = 83.78 \text{ K}$ .

Para analizar las propiedades de los líquidos es necesario conocer la relación entre presión  $P$ , densidad  $\rho$  y temperatura  $T$  en las diversas fases, resumidas en una ecuación de estado de la forma  $f(P, \rho, T) = 0$ . El diagrama de fase del Argón se muestra en la Figura 2.1. En (a) se muestra la proyección del plano  $\rho - T$  y en (b) la proyección en el plano  $P - T$ . La región de existencia de la fase líquida está acotada superiormente por el punto crítico (subíndice c) y en la parte inferior por el punto triple (subíndice t). Esta última fase ocupa una pequeña región de la totalidad del espacio  $P - \rho - T$ . La razón  $T_c/T_t$  generalmente se encuentra entre 2 y 5. Sobre el punto crítico existe sólo una fase fluida con una transición continua de líquido a vapor. Siempre existe una línea de transición de



sólido a líquido debido a que la coexistencia sólido-fluido o curva de fusión no termina en un punto crítico.

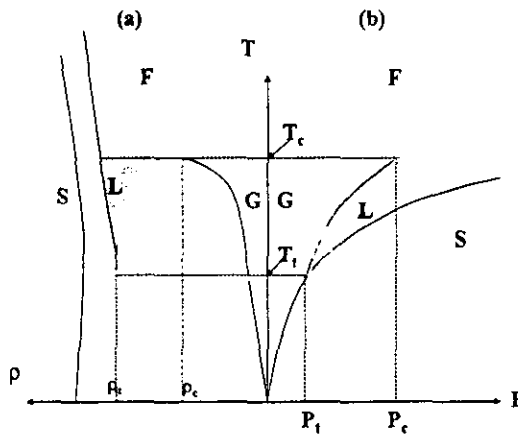


Figura 2.1. Diagrama de fase típico de una sustancia monoatómica. Se muestran las fronteras entre las fases sólida (S), líquida (L), y gaseosa (G) o fluida (F); (a) es la proyección en el plano  $\rho$ -T y (b) sobre el plano P-T. Los subíndices t y c indican, punto triple y punto crítico, respectivamente.

Los líquidos y fluidos densos se distinguen, en general y por una parte, de los gases diluidos por la importancia de los procesos de colisiones y correlaciones de corto alcance que presentan y por otra, de los sólidos por la falta de un orden de largo alcance [2]. El desarrollo de una teoría exacta de líquidos encuentra su mayor obstáculo en la inexistencia de un modelo comparable al del *gas ideal* o al del *sólido armónico*, pues aún cuando se han intentado múltiples idealizaciones, los resultados son esencialmente teorías de gases imperfectos que no se adecuan a las condiciones cercanas al punto triple [2].

### 2.1.1 Potencial de Lennard - Jones

En los gases rarificados, la energía potencial se expresa de forma razonablemente exacta como la suma de interacciones entre dos partículas y por ello, el modelo de potencial que mejor se adapta es el llamado potencial 12-6 de Lennard-Jones dado por la expresión

$$\phi_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.1)$$

La función  $\phi_{LJ}(r)$  determina la interacción entre un par de átomos que alcanza un punto mínimo ( $\epsilon$ ) cuando la separación entre las partículas  $r$  es igual a  $2^{\frac{1}{6}}\sigma$  (aproximadamente  $1.12246\sigma$ ).

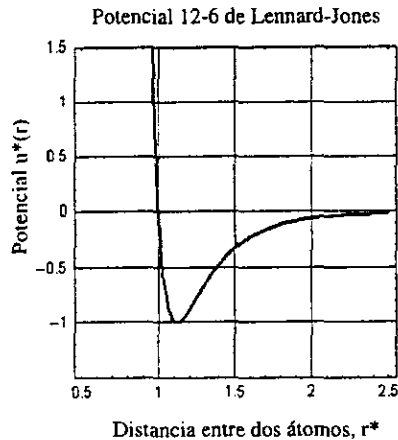


Figura 2.2. Forma típica de las funciones de energía potencial  $u^*(r)$  usada para modelar las interacciones entre dos átomos separados una distancia  $r^*$ . Aquí,  $r^* = r/\sigma$ ,  $u^* = u/\epsilon$ , donde  $\sigma$  es una unidad de longitud y  $\epsilon$  es una unidad de energía.

El término proporcional a  $r^{-12}$ , que domina a pequeñas distancias, representa la repulsión entre dos átomos cercanos. Su origen físico está relacionado con el principio de

Pauli: si las nubes electrónicas que rodean cada átomo comienzan a traslaparse, la energía del sistema crece en forma desmesurada. Lennard y Jones inicialmente propusieron un potencial interatómico  $d - \epsilon$  donde  $d$  podría variar desde 15 hasta 10 y  $\epsilon$  desde 8 hasta 5. Sin embargo, para estas simulaciones es fácil calcular numéricamente la contribución al potencial cuando  $d$  toma el valor de 12 y  $\epsilon$  toma el valor de 6. En contraparte, si la física está relacionada con estados de energía mínimos, resulta más exacto un comportamiento repulsivo de tipo exponencial.

El término proporcional a  $r^{-6}$ , predominante a grandes distancias, representa la cohesión del sistema. Una atracción  $r^{-6}$  se justifica por la presencia de fuerzas tipo van der Waals, resultado de las interacciones de dipolos inducidos. Estas constituyen las interacciones más débiles, que dominan el carácter de enlace de los sistemas de átomos con orbitales saturados, como es el caso del Ar o Kr, y cuyo comportamiento es representado aceptablemente por el potencial L-J. Los parámetros  $\epsilon$  y  $\sigma$  utilizados son aquéllos que mejor se ajustan a las propiedades físicas del material. El potencial de L-J no es el adecuado en el tratamiento de átomos que no poseen orbitales cubiertos y que pueden formar enlaces fuertes (como en sistemas covalentes), o en el tratamiento de materiales donde existen electrones deslocalizados y bajo campos de iones (como en los metales). [3].

A pesar de las limitaciones ya expuestas, el potencial 12-6 de L-J constituye hoy un modelo extremadamente importante y frecuentemente utilizado. Así, existe una vasta colección de artículos que reportan el comportamiento de partículas interactuando vía L-J en una variedad de diferentes fases físicas o geometrías (sólidos, líquidos, superficies, sistemas bidimensionales, etc.). A la fecha, las simulaciones hechas con sistemas L-J han

facilitado el entendimiento de puntos básicos en muchas áreas dentro de la física de materia condensada y a pesar de su simplicidad, su importancia no debe ser subestimada.

*Las contribuciones a la fuerza sobre una partícula en las simulaciones de esta tesis provienen de las partículas cuyo centro de masa se encuentra dentro de un radio de corte con valor de  $3.3\sigma$ .*

### 2.1.2 Unidades reducidas

Si el Argón está compuesto por partículas de tipo L-J, tales partículas están completamente especificadas por los parámetros de  $\sigma$ ,  $m$  y  $-\epsilon$ . Generalmente, estos parámetros designan:  $\sigma$ , el diámetro de la partícula;  $m$ , la masa de la partícula y  $\epsilon$ , la profundidad del pozo de potencial. Es así, como de forma natural se definen unidades físicas de referencia para la longitud, la energía, la temperatura, etc. Para el Argón, generalmente  $\sigma = 0.38$  nm,  $m = 6.6 \times 10^{-26}$  kg y  $\epsilon/k_B = 120$  K [32]. Algunas de las variables derivadas de las fundamentales se listan a continuación:

densidad por cada partícula	$n_{ref} = \sigma^{-3}$
temperatura	$T_{ref} = \epsilon / k_B$
tiempo característico	$t_c = \sigma (m / \epsilon)^{1/2}$
presión	$p_{ref} = \sigma^{-3} \epsilon$
viscosidad	$\eta_{ref} = \sigma^{-2} \epsilon^{1/2} m^{1/2}$
velocidad de corte	$\gamma_{ref} = t_{ref}^{-1}$

Sea  $A$  alguna de estas variables con  $A_{ref}$  correspondiendo a la unidad característica del sistema de referencia, entonces  $A^* = AA_{ref}^{-1}$  es la variable adimensional usada generalmente en la presentación de los resultados a la que se le llama *variable con unidades reducidas*.

## 2.2 Pasos generales en un algoritmo de Dinámica Molecular

A continuación se presentan los bloques de código en que se divide generalmente los algoritmos de simulación en Dinámica Molecular. *En cada uno de ellos, la primera parte de la descripción es general y la segunda agrega las condiciones particulares de la simulación del sistema de Argón líquido.*

El código se basa fundamentalmente en el algoritmo propuesto por Alder y Wainwright codificado en lenguaje Fortran 77, que genera la trayectoria en el espacio fase y presentado en [1]. El desarrollo de las condiciones de flujo (no equilibrio) corresponde al código de Zepeda [33], basado en las ideas de Lees y Edwards (véase Apéndice A) y compilado en Visual Fortran versión 6.0 (de la familia de Fortran 90/95), a excepción de la parte que se desarrolló específicamente para evaluar la microestructura del sistema.

El algoritmo computacional se divide en tres partes.

### 2.2.1 Inicialización

Esta sección del código establece el estado inicial con la asignación de posiciones y velocidades para todas y cada una de las partículas constituyentes del sistema. Este estado inicial es termodinámicamente artificial en cuanto a que es poco probable. El proceso requiere de:

1. Escoger el número de partículas  $N$  contenidas en la celda primaria de simulación.

En todas las simulaciones  $N = 500$ . Si bien las simulaciones pueden realizarse con un número menor de partículas (e.g. 256 como en el caso de Zepeda [33], o 148 para Evans [6]), los resultados preliminares obtenidos indicaban que es posible obtener correlaciones

entre partículas con distancias hasta de 4 vecinos. Por ello, simulaciones con menos de 500 partículas resultaban poco concluyentes respecto al origen de tales correlaciones. Por ello, la primera parte de esta tesis consistió en desarrollar un algoritmo generador de todas aquellas posiciones necesarias para llenar la "celda primaria" con el número elegido de partículas. Este algoritmo puede generar celdas cúbicas (resultado de un múltiplo de  $4I^3 = N$  y donde  $I$  es un entero) o en forma de paralelogramo (resultado de multiplicar  $4 \times I \times J \times K$ , donde  $I, J, K$  son enteros que indican el número de réplicas del arreglo fundamental en cada uno de los ejes cartesianos). 500 partículas se consideraron suficientes para mejorar los cálculos de la propiedad que describe la microestructura del sistema. No se utilizó un número mayor por la exigencia en los recursos de almacenaje, memoria y tiempo de cómputo que dicha elección conlleva y porque la calidad de la información no mejora substancialmente, al menos a bajas velocidades del flujo. La Figura 2.3 muestra el resultado de la generación de posiciones iniciales de las partículas.

2. Asignar las posiciones iniciales  $\mathbf{r}_i(0)$ ,  $i = 1, \dots, N$  y las velocidades iniciales  $\mathbf{v}_i(0)$ ,  $i = 1, \dots, N$ . Las posiciones iniciales son los sitios en una red cúbica de arista de longitud  $L$  centrada en las caras (fcc), ya que el argón cristaliza en este tipo de arreglo. Para construir la celda unitaria con el arreglo fcc basta replicar un arreglo fundamental de 4 átomos con localizaciones en:

$$\mathbf{r}_1 = (0, 0, 0) \quad \mathbf{r}_2 = (0, \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a) \quad \mathbf{r}_3 = (\frac{1}{2}a, 0, \frac{1}{2}a) \quad \mathbf{r}_4 = (\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, 0).$$

El programa asigna valores aleatorios a cada una de las componentes de la velocidad para cada partícula siempre y cuando cumplan con una distribución Maxwell-Boltzmann con promedio cero y varianza unitaria con el fin de alcanzar rápidamente la distribución de

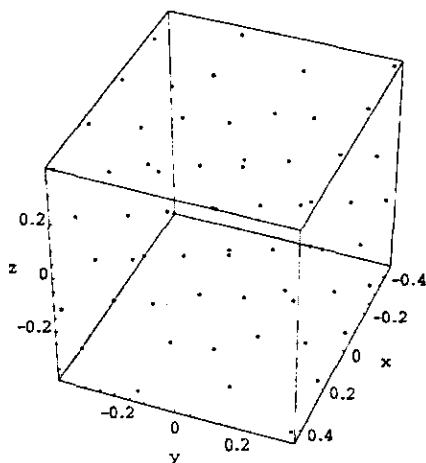


Figura 2.3. Visualización desde un ángulo que permite observar 64 partículas que conforman una porción del sistema de Argón con ayuda de Mathematica. Las posiciones corresponden a una red cúbica centrada en las caras (fcc) y se encuentran dentro de la celda unitaria.

equilibrio del líquido. La trayectoria en el espacio fase tiene una duración de  $T_t = n\Delta t$  donde  $n \gg 1$  y  $T_t$  es el tiempo de duración de la simulación. La asignación de valores de posiciones y velocidades se realiza por componentes  $(x, y, z)$  de cada una de las partículas, como también cualquier cálculo -de alguna cantidad- realizado por el algoritmo.

### 2.2.2 Relajación

Los promedios temporales de las propiedades no deben depender de las condiciones iniciales de la simulación, y en este sentido, tales promedios se calculan propiamente después de un tiempo suficientemente largo para que el sistema “olvide” como fue configurado inicialmente. El nuevo estado es termodinámicamente consistente y corresponde a un estado

de equilibrio del sistema a pesar de su configuración inicial anómala. Para alcanzar el estado de equilibrio macroscópico, el código ejecuta un procedimiento repetitivo (“loop”), el cual le permite al sistema relajarse respecto de las condiciones iniciales; con ello, el punto configuracional que representa el sistema recorre una trayectoria caótica moviéndose en forma libre y patológica a la región del espacio fase que le es accesible. Esta última se conforma por aquellos estados que caracterizan un desordenamiento en la posición de las partículas que es propio de un líquido.

Se emplea un tiempo de simulación equivalente a  $10,000\Delta t$  para que el sistema de 500 partículas alcance la distribución de equilibrio. Para ello, es necesario definir en el programa una cantidad adimensional  $\Delta t$  que determina el intervalo de tiempo mínimo de avance del sistema. En todas las simulaciones aquí presentadas, este intervalo se estableció como  $\Delta t = 0.001$ , con el fin de asegurar la estabilidad en el algoritmo computacional. En la literatura que trata de las simulaciones con Dinámica Molecular hechas sobre Argón líquido,  $\Delta t$  corresponde a 2.149 ps en tiempo real, de acuerdo con la relación  $t_c = \sigma (m/\varepsilon)^{\frac{1}{2}}$  utilizando las cantidades correspondientes del Argón en el punto triple ya medidas en el laboratorio.

### 2.2.3 Producción

Después del relajamiento, el sistema entra en la etapa donde la simulación genera la trayectoria en el espacio fase, bajo las condiciones termodinámicas apropiadas, y sobre la cual se calculan las propiedades de interés. De la fase de relajación, la cinemática de las partículas (posiciones, velocidades, fuerzas, etc.) genera la trayectoria en  $\Gamma$  mediante la aplicación de



algoritmos de diferencias finitas para obtener una secuencia de valores en la posición, velocidad y fuerza de todas las partículas para cada  $\Delta t$ . Ello se logra mediante un segundo loop computacional, que genera una trayectoria en  $\Gamma$  útil para el muestreo de datos. También se impone la condición de fronteras periódicas a cualquier partícula que abandone la celda primaria, con el fin de calcular las contribuciones a las propiedades de interés tales como  $g(r)$ , viscosidad, etc., utilizando los promedios aritméticos en el tiempo.

En este trabajo se aplica un algoritmo de diferencias finitas que es una modificación del método de Verlet, y que se llama *algoritmo Leap-Frog*. El algoritmo de Verlet es una solución directa de las ecuaciones de segundo orden para la fuerza sobre una partícula  $\mathbf{f}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i$ . Para su cálculo se requiere de las posiciones  $\mathbf{r}_i(t)$ , aceleraciones  $\mathbf{a}_i(t)$ , y las posiciones  $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$  ( $t - \Delta t$  significa “del paso anterior”). Esto es,

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \cong 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \Delta t^2 \mathbf{a}_i(t) . \quad (2.2)$$

Nótese que no se requiere conocer la velocidad. Ésta ha sido eliminada por la adición de las ecuaciones obtenidas mediante desarrollos en serie de Taylor en  $\mathbf{r}_i(t)$  truncados a 2º orden:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \cong \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \Delta t^2 \mathbf{a}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^3) , \quad (2.3)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) \cong \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \Delta t^2 \mathbf{a}_i(t) . \quad (2.4)$$

Las velocidades se pueden calcular con la ecuación:

$$\mathbf{v}_i(t) = [\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)] / 2\Delta t . \quad (2.5)$$

Un algoritmo más estable que el anterior y ligeramente más rápido, aplica una ecuación algebraicamente equivalente que a la vez permite valores de  $\Delta t$  mayores antes de que la

simulación diverja:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) \cong \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \Delta t. \quad (2.6)$$

Las posiciones  $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$  se deducen de las velocidades calculadas en  $\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t)$  junto con las posiciones en  $\mathbf{r}_i(t)$ . Además

$$\mathbf{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \cong \mathbf{v}_i\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + \mathbf{a}_i(t) \Delta t, \quad (2.7)$$

donde se calculan las velocidades  $\mathbf{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t)$  de las velocidades en el tiempo  $t - \frac{1}{2}\Delta t$  y de las aceleraciones en el tiempo  $t$ . De esta forma, las velocidades en el tiempo  $t$  se calculan a partir de

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2} \left[ \mathbf{v}_i\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \mathbf{v}_i\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) \right]. \quad (2.8)$$

Las Ecuaciones 2.7 y 2.8 implican que las velocidades "saltan" temporalmente sobre las posiciones para adquirir nuevos valores en  $t + \frac{1}{2}\Delta t$  para que posteriormente las posiciones "salten" sobre las velocidades para adquirir nuevos valores en  $t + \Delta t$ ; proceso que se repite alternadamente y de ahí el nombre de Leap-Frog.

Para desarrollar la cinemática del sistema es necesario conocer la fuerza que actúa sobre cada partícula para determinar las aceleraciones. Esta fuerza corresponde al gradiente de la función potencial L-J. Por ejemplo, la fuerza en la dirección  $x$  sobre la  $i$ -ésima partícula ejercida por la  $j$ -ésima partícula está dada por

$$F_x(r_{ij}) = 48 \left[ \frac{\epsilon}{\sigma^2} \right] (x_i - x_j) \left[ \left[ \frac{\sigma}{r_{ij}} \right]^{14} - \frac{1}{2} \left[ \frac{\sigma}{r_{ij}} \right]^8 \right]. \quad (2.9)$$

Para propósitos de eficiencia en el cómputo, se desarrollan ecuaciones similares para los componentes  $y$  y  $z$ .

Resulta importante aclarar que utilizando un experimento puramente computacional la longitud asignada a cada lado de la celda primaria cúbica es de 1, *sin asociarle alguna unidad física* (como cm, m, etc.), de tal forma que su volumen es también 1. De esta forma, la densidad “real” en la celda se calcula como el número de partículas dentro de ella,  $N$ , dividido por el volumen total de la celda, es decir,  $\rho = N / 1 = N$ . Recuérdese que para obtener la densidad adimensional ( $\rho^*$ , Sección 2.1.2) se divide la densidad real del sistema entre el volumen de cada partícula ( $\rho^* = \rho / \sigma^3$ ). Sin embargo, lo que es necesario determinar en el código es precisamente  $\sigma$ . Para ello se toma como densidad adimensional el valor de 0.8442 que fue establecido en los primeros experimentos computacionales para el Argón en su punto triple [32]. Si despejamos  $\sigma$ , resulta  $\sigma = (\rho^* / \rho)^{1/3}$ . Los valores para  $\rho^*$  y  $\rho$  son respectivamente 0.8442 y  $N$  por lo cual  $\sigma \approx 0.11907$ . Asimismo, para facilitar todavía más los cálculos,  $\epsilon$  toma el valor unitario adimensional.

El objetivo de esta tesis es observar el comportamiento del Argón cercano a su punto triple, esto es, cuando  $T^* = 0.7222$  y  $\rho^* = 0.8442$ , pues la probabilidad de transformación en la microestructura debida a la introducción de flujo, es mayor en la región que rodea a este punto. Como las ecuaciones de movimiento generalmente mantienen la energía total del sistema constante, éstas deben modificarse para “acoplar” conceptualmente un factor de escala que introduzca las fluctuaciones de energía necesarias para mantener estable el valor de la temperatura del sistema.

Ahora bien, el ensamble estadístico apropiado para representar un sistema con temperatura constante corresponde al ensamble canónico, donde el número de partículas  $N$ , el volumen  $V$  y la temperatura  $T$  están fijos y el valor del momento total lineal  $\mathbf{P}$  del

sistema es cero. Por ello, la energía cinética promedio resulta ser una constante de movimiento (a diferencia de la energía total) debido a su acoplamiento con el baño térmico que mantiene fija la temperatura.

Para  $N$  partículas atómicas, la temperatura del sistema se relaciona con el promedio temporal de la energía cinética del mismo utilizando el principio de equipartición de la energía; esto es,

$$\langle \mathcal{K} \rangle_{NVT} = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (2.10)$$

En las simulaciones, si la temperatura al tiempo  $t$  es  $T(t)$ , las velocidades se multiplican por un factor  $\lambda$ , y el cambio asociado a la temperatura se calcula como

$$\Delta T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{2m_i (\lambda v_i)^2}{(3N - 4) k_B} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{2m_i v_i^2}{(3N - 4) k_B}, \quad (2.11)$$

en donde se restan 4 grados de libertad al requerir que la energía cinética tome un valor fijo y que los componentes del momento lineal total sean cero. Factorizando  $\lambda$  y abreviando, el resultado es

$$\Delta T = (\lambda^2 - 1) T(t). \quad (2.12)$$

Así

$$\lambda = \sqrt{T_{nueva}/T(t)}. \quad (2.13)$$

La forma más simple de controlar la temperatura es reescalar las velocidades cada incremento  $\Delta t$  por el factor  $\lambda = \sqrt{T_{ref}/T_{act}}$  donde  $T_{act}$  es la temperatura que resulta del cálculo de la energía cinética y  $T_{ref}$  es la temperatura deseada. En la práctica, sólo cuando la temperatura  $T_{act}$  se desvía del valor de referencia en más de 0.03%, se aplica el proceso de

reescalamiento, con el fin de reducir el tiempo de CPU utilizado en esta tarea a un mínimo tolerable.

En forma breve, el código aplica repetidamente los algoritmos de diferencias finitas generando una trayectoria del espacio-fase y acumula a tiempos de producción específicos las contribuciones a las variables por determinar. Para todas las simulaciones aquí reportadas estos tiempos adquieren un valor de  $10,000\Delta t$  o  $50,000\Delta t$ .

### 2.3 Condiciones necesarias para *no equilibrio*: el flujo de Couette

Para el establecimiento del flujo, el sistema de Argón líquido se sujeta a una velocidad de deformación continua debida a la aplicación de un gradiente de velocidades cortante que da lugar al llamado flujo de Couette, y que corresponde al movienddo de un fluido entre dos placas infinitas y paralelas que se mueven en direcciones opuestas. 2.4.

Los pasos del algoritmo de no equilibrio correspondientes a este flujo son los mismos que se acaban de describir pero con algunas importantes modificaciones. Recuérdese que la introducción de fuerzas adicionales debe reflejarse en las ecuaciones de movimiento. Para el flujo de Couette, la corrección, a primer orden, para las ecuaciones de movimiento que considera un gradiente de velocidades toma la siguiente forma:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m} + \mathbf{r}_i \cdot \nabla \mathbf{u}, \quad (2.14)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \nabla \mathbf{u} \cdot \mathbf{p}_i, \quad (2.15)$$

donde  $\mathbf{u} = \mathbf{u}(x, t) = \gamma y \mathbf{i}$  es el perfil lineal de velocidad de corte macroscópico aplicado al sistema (que corresponde al movimiento de las placas) y con desplazamiento en la dirección del eje  $x$ .

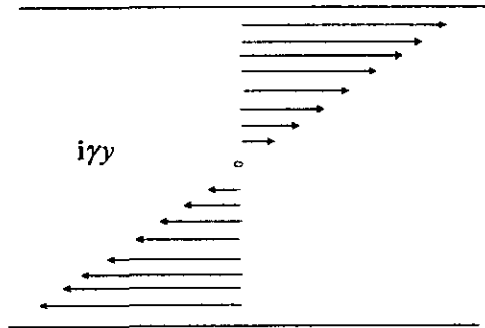


Figura 2.4. El flujo de Couette es el movimiento de un fluido entre dos placas infinitas paralelas que se mueven en direcciones opuestas que genera el campo de velocidades mostrado. En la dirección normal al plano del flujo,  $z$ , el campo no varía y el gradiente de velocidad está en la dirección  $y$ .

Este campo de velocidades induce un gradiente de velocidades en la dirección  $y$  que es un tensor de segundo rango que se descompone linealmente en un tensor de “vorticidad”, más un tensor de “deformación pura”, y cuyo único elemento no cero es

$$(\nabla \mathbf{u})_{yx} = du_x/dy = \gamma, \quad (2.16)$$

denominado *velocidad de corte*. Ver Figura 2.5. De la Ecuación 2.16, se observa que las unidades reales para la razón o flujo de corte resultan ser  $s^{-1}$ , como se mencionó en la sección correspondiente a unidades adimensionales.

De esta forma, la velocidad de la partícula  $\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i$  es la suma de dos términos: una velocidad térmica ( $\mathbf{p}_i/m$ ) y la velocidad de corte o peculiar ( $\mathbf{r}_i \cdot \nabla \mathbf{u}$ ).

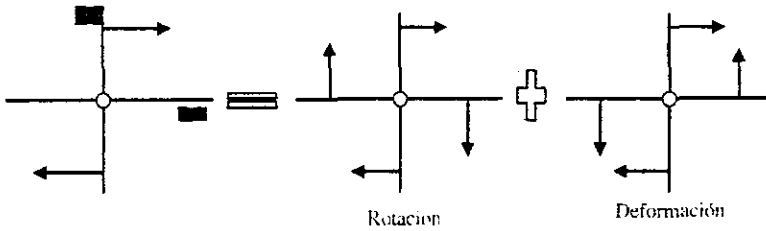


Figura 2.5. Se muestra la descomposición del tensor de velocidad en un tensor de "rotación" (parte antisimétrica) y en un tensor de "deformación pura" (parte simétrica).

Los cálculos de los componentes  $x$  de las velocidades y fuerzas son los únicos afectados por un término adicional

$$\dot{x} = \frac{p_{xi}}{m} + \gamma y_i, \quad (2.17)$$

$$\dot{p}_x = F_{ix} - \gamma p_y. \quad (2.18)$$

Para los componentes restantes

$$\dot{y} = \frac{p_{yi}}{m}, \quad (2.19)$$

$$\dot{p}_y = F_{iy} \quad (2.20)$$

y

$$\dot{z} = \frac{p_{zi}}{m}, \quad (2.21)$$

$$\dot{p}_z = F_{iz}. \quad (2.22)$$

Ahora considérese de nuevo las etapas del algoritmo de MD pero aplicando flujo al sistema. En la inicialización, a diferencia del estado de equilibrio, ahora se toma como punto de partida (tanto en posiciones como en velocidades) configuraciones finales resultado de una simulación de equilibrio. referidas como "sistemas semillas". Ahora, en la etapa de producción, el algoritmo toma en cuenta la condición de flujo que matemáti-

camente se introduce con las Ecuaciones 2.17-2.22 para desarrollar la cinemática de las partículas. Asimismo, la condición de fronteras periódicas sufre una importantísima adaptación debido a la existencia de un movimiento relativo entre diversos estratos del sistema simulado. En la Figura 2.6 se utilizan pocas partículas para ilustrar lo que ocurre al introducir el flujo de Couette.

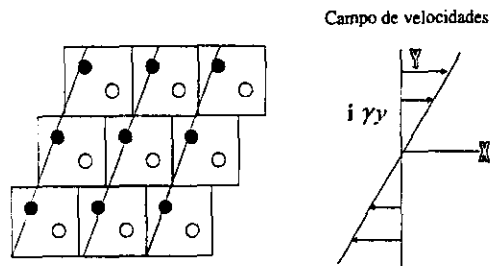


Figura 2.6. La condición de Lees-Edwards de fronteras periódicas.

Cada una de las partículas experimentan una fuerza interatómica resultado de la presencia de otras que se encuentran en el interior de la celda primaria y de las “partículas imagen” más cercanas cuyas posiciones están determinadas por las posiciones instantáneas del arreglo periódico de celdas. El movimiento respectivo de las “celdas imagen” ocurre con base en la razón de corte  $\gamma = \partial u_x / \partial y$ . Este movimiento es tal que si se toma un punto como origen en cada celda, se observa que cada uno de ellos se mueve con una velocidad en  $x$  cuyo valor es proporcional a la coordenada  $y$  que le corresponde si “el origen” se localiza respecto de una celda de referencia. Este movimiento de las “celdas imagen” por



arriba y por debajo de cualquier celda dada corresponde al perfil de velocidades de tipo lineal  $u(r,t)$  propuesto en la Ecuación 2.17.

Si durante el transcurso del tiempo una partícula sale de la celda, la partícula se reemplaza por su imagen periódica más cercana (que tiene además un movimiento peculiar lo cual no es el caso de la simulación de equilibrio). En particular, es muy importante considerar si la partícula sale por las aristas perpendiculares al eje  $y$  de la celda, ya que se reemplaza con una imagen que no posee la misma velocidad de referencia, y tampoco la misma coordenada  $x$ . Esto es resultado de tomar en cuenta que el desplazamiento entre las placas induce un corrimiento en la componente  $x$  de la posición que es proporcional a la posición de la partícula en  $y$ . Lo anterior constituye la *condición de frontera de Lees-Edwards* [25]. Un análisis más detallado de esta condición se presenta en el Apéndice A.

# Capítulo 3

## Microestructura inducida en Argón líquido por un flujo lento

Al someter al sistema a distintas razones de corte con flujo de Couette se induce una microestructura anisotrópica, la cual ahora se analiza detalladamente mediante la función de distribución radial  $g(r)$ .

### 3.1 Función de distribución radial para flujos

Considérese un sistema de  $N$  partículas en un volumen  $V$  y a temperatura  $T$ . La probabilidad de que la partícula 1 esté en una vecindad  $dr_1$  alrededor de  $r_1$ , de que la partícula 2 esté en una vecindad  $dr_2$  alrededor de  $r_2$ , etc., es decir, que cualquier partícula esté en una posición determinada está dada por

$$P^{(N)}(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N = \frac{e^{-\beta\Phi(r_1, \dots, r_N)} dr_1 \dots dr_N}{Z_N}, \quad (3.1)$$

donde  $Z_N$  es la función de partición para el ensamble  $NVT$  y el superíndice dentro del paréntesis indica que la atención está fija sobre el total de partículas  $N$ . [9]. Cada subíndice indica una partícula etiquetada con un número determinado.

Al tomar sólo un subconjunto de  $n$  partículas, la probabilidad de que la partícula 1 esté en  $dr_1$  alrededor de  $r_1$  y así, hasta considerar que la molécula  $n$  está en  $dr_n$  alrededor de  $r_n$ , independientemente de la configuración que mantengan las restantes  $N-n$  partículas

se calcula integrando la Ecuación 3.1 sobre las coordenadas de las  $n + 1$  partículas en  $N$ :

$$P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{\int \dots \int e^{-\beta\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N}. \quad (3.2)$$

De nuevo, el superíndice entre paréntesis indica el tamaño del subconjunto de partículas y los subíndices indican la etiqueta de cada una de ellas.

La probabilidad de que cualquier partícula esté en  $d\mathbf{r}_1$  de  $\mathbf{r}_1$  y así hasta que cualquier partícula esté en  $d\mathbf{r}_n$  de  $\mathbf{r}_n$ , independientemente de la configuración mantenida por el resto es

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{N}{(N-n)!} \cdot P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n), \quad (3.3)$$

pues existen  $N$  posibilidades de elección para la primer partícula,  $N - 1$  para la segunda, etc.

La densidad de probabilidad más simple es  $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$ , es decir, se separa una partícula del resto. La cantidad  $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$  es la probabilidad de que cualquier partícula se encuentre en  $d\mathbf{r}_1$ . En el caso especial de un fluido, donde todos los elementos de volumen iguales en  $V$  presentan la misma probabilidad, resulta que  $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1)$  es independiente de  $\mathbf{r}_1$ , es decir, de la posición. Para este estado físico especial se puede escribir

$$\frac{1}{V} \int \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \rho^{(1)} = \frac{N}{V} = \rho. \quad (3.4)$$

Se define una función de distribución o de correlación  $g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$  por

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \rho^n g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n). \quad (3.5)$$

El factor  $g^{(n)}$  especifica la interdependencia de las partículas. En el caso de considerarlas independientes,  $\rho^{(n)}$  simplemente es igual a  $\rho^n$ . Usando la Ecuación 3.1, las

funciones de distribución se expresan como

$$\begin{aligned} g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) &= \frac{V^N N!}{N^n (N-n)!} \cdot \frac{\int \dots \int e^{-\beta\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N} \\ &= V^N (1 + O(N^{-1})) \frac{\int \dots \int e^{-\beta\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z_N}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Las funciones de correlación proporcionan una descripción del alcance de la estructura de un sistema pues permiten establecer en qué punto la distribución de partículas deja de ser aleatoria y existe una correlación de posiciones.

Si un líquido contiene únicamente moléculas esféricamente simétricas,  $g_N^{(2)}(\mathbf{r}^1, \mathbf{r}^2)$  es una función que depende única y exclusivamente de la separación relativa  $r_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$  entre dos partículas. Usualmente esta separación simplemente se caracteriza por  $r$  y el superíndice tiende a suprimirse en la notación convencional. A esta función se le llama *función de distribución radial* denotada por  $g(r)$  tal que, en forma discreta, es

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle. \quad (3.7)$$

Esta suma puede reescribirse como

$$\rho g(r) = \frac{2}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_{i < j}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle. \quad (3.8)$$

La función de distribución radial juega un papel central en la física de los fluidos monoatómicos por dos razones. Primero, la distribución es directamente medible por medio de experimentos de radiación-dispersión de rayos X. Segundo, los átomos en este tipo de sistemas interactúan a través de potenciales efectivos por pares y así, las propiedades termodinámicas del fluido pueden expresarse como integrales sobre  $g(r)$ <sup>4</sup>.

<sup>4</sup> La viscosidad y otros coeficientes de transporte también son funciones de  $g(r)$ .

Como se menciona en el Capítulo 2, el estado líquido se caracteriza por la ausencia de cualquier estructura permanente y a través de la  $g(r)$  se obtienen correlaciones estructurales que permiten describir los detalles importantes acerca de la organización molecular promedio. Al someter un fluido a fuerzas externas que lo lleven fuera de equilibrio, a priori no se sabe cuáles son los cambios estructurales que sufrirá el sistema debido a la deformación, pero se predice que las formas adquiridas por la  $g(r)$  dependen de las direcciones que se elijan para evaluarla; esto es, pierde su simetría esférica para dar paso a estructuras anisotrópicas más complejas. *Es esta la idea desarrollada en la tesis para observar la microestructura inducida debida al flujo de Couette y de ahí que su caracterización se realice a distintas razones de corte.* Es decir, a través de Dinámica Molecular de Equilibrio y de No Equilibrio se analizan las formas que presenta la  $g(r)$  sobre direcciones especiales cuando ésta se hace depender de  $\gamma$ . Las ideas originales al respecto se publicaron en los 80. En particular, la información preliminar está bien desarrollada en [6]. Aquí se realizó un estudio más detallado que a conocimiento de la autora no tiene análogo en la literatura científica.

La evaluación fundamental de los cambios microestructurales planteada en este trabajo se basa en un código específico que se explica a continuación, junto con la metodología para que produzca los resultados correctos.

### 3.2 El código necesario para el cálculo de la $g(r)$

Para encontrar la forma de la  $g(r)$  de cualquier *sistema real* sin flujo se necesita seleccionar una partícula del sistema (cualquiera que ésta sea y donde quiere que esté) y contar de

alguna forma cuántas partículas se agrupan alrededor de ella a una determinada distancia, por ejemplo  $l$ , en cualquier dirección (ya que el sistema es isotrópico por la ausencia de flujo). Posteriormente, se requiere contar cuántas de ellas se encuentran al doble de esa longitud y así sucesivamente por múltiplos de  $l$ . Este proceso mide la acumulación e indica la disposición de las partículas alrededor de cualquier otra. En principio, este proceso se repite innumerables veces si el sistema tratado es infinito, sin contar que todo lo anterior se refiere sólo a una partícula en especial, por lo que se requiere repetir el procedimiento para cada una de las partículas que componen el sistema.

Sin embargo, cuando se trata de un *sistema computacional*, es claro que el algoritmo no puede llevar un conteo sin límites de partículas alrededor de alguna otra y por tanto requiere definir un volumen de corte (en forma de círculo o esfera, dependiendo de si el sistema es bidimensional o tridimensional) alrededor de ella con el fin de delimitar la región de contribución a la  $g(r)$ . Este requisito es geoméricamente parecido al utilizado en el cálculo de fuerzas y es necesario para disminuir en lo posible el tiempo de cómputo.

Se debe recordar que el sistema se construye computacionalmente con base en la replicación infinita de la celda unitaria en todas direcciones con ayuda de la condición de fronteras periódicas. Si la partícula se encuentra lo suficientemente alejada de las orillas de la celda podrá definir su volumen de corte sin ningún problema, pues tal volumen abarca partículas que se encuentran *dentro de la misma celda de simulación*. Sin embargo, si la partícula se localiza cerca a una o varias orillas, forzosamente tiene que tomar en cuenta a partículas imagen dentro de celdas imagen contiguas. La Figura 3.1 aclara lo anterior.

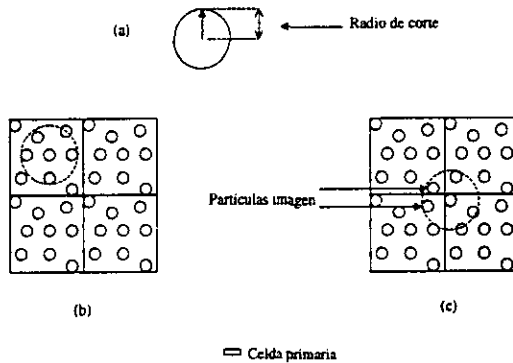


Figura 3.1. (a) Definición de la longitud de corte para el cómputo de  $g(r)$  a partir de una partícula hacia cualquier dirección en un sistema bidimensional. (b) La partícula se encuentra alejada de las orillas de la celda de simulación y define sin ningún problema su radio de corte. (c) La partícula se encuentra cercana a las orillas de la celda y al definir su radio de corte toma en cuenta partículas imagen que contribuyen a la  $g(r)$ . Estas partículas pertenecen a celdas imagen contiguas que no experimentan flujo.

Considérese la Figura 3.2 que muestra la condición de flujo y cuando la partícula se encuentra en las cercanías de la orilla superior izquierda de la celda primaria bidimensional. En este ejemplo, dentro del volumen de corte se encuentran partículas imagen cuyo componente  $y$  de la posición se encuentra desplazado hacia la derecha (con respecto a la posición que presenta la partícula si se encontrara dentro de una celda imagen en reposo), mientras que si la partícula se encontrara junto a la orilla inferior, las posiciones en  $y$  de las partículas imagen se encuentran desplazadas hacia la derecha. Estos desplazamientos son efecto directo del flujo aplicado sobre el eje  $y$ . Es claro que para definir un volumen de corte, las posiciones relativas de las partículas deben separarse en componentes a fin de aplicar o no las correcciones correspondientes debidas al flujo y encontrar la distancia relativa correcta.

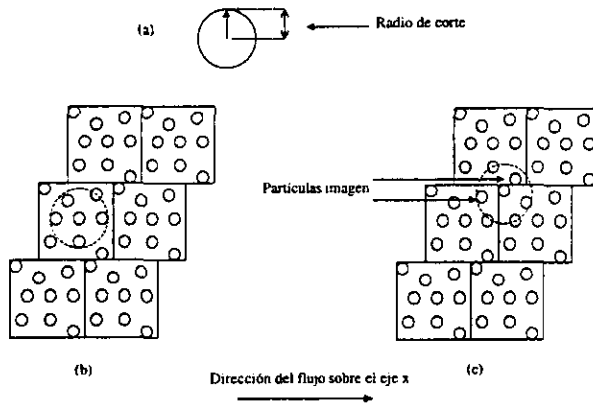


Figura 3.2. (a) Definición de la longitud de corte a partir de una partícula hacia cualquier dirección en un sistema bidimensional. (b) La partícula se encuentra alejada de las orillas de la celda de simulación y aún cuando hay flujo define sin ningún problema su radio de corte. (c) La partícula se encuentra cercana a las orillas de la celda y tiene que tomar en cuenta partículas imagen desplazadas en su posición en el componente  $x$  respecto de las partículas imagen en ausencia de flujo, para definir su radio de corte.

Cuando existe flujo, la caracterización microestructural debe considerar la posibilidad de asimetrías inducidas en distintos planos. Para ello, el código escoge un eje de referencia perpendicular al plano respecto del cual la  $g(r)$  toma una forma específica. Los planos principales son el  $XY$ ,  $YZ$  y  $XZ$ . El primero corresponde al *plano del flujo* y contiene la dirección del flujo y del gradiente de velocidad; el plano  $YZ$  es *normal al flujo*, y  $XZ$  contiene la información sobre un conjunto de partículas con la misma velocidad peculiar. Cuando se selecciona uno de estos planos, el código elige aquel eje que no está contenido para comenzar con el cálculo de la  $g(r)$ . Por ejemplo, al escoger el plano  $XY$ , se selecciona una partícula tomando como referencia su posición en  $z$  para establecer una vecindad alrededor de ella sobre esta misma dirección, para definir de esta forma una rebanada. Dentro de esta última, la partícula ahora define un radio de corte con respecto



a sus otros dos componentes de posición y el algoritmo procede a calcular las distancias relativas con respecto a todas las demás partículas (siempre y cuando se encuentren en la rebanada y dentro del radio de corte). Para analizar las anisotropías en otros planos, se definen rebanadas sobre el componente de la posición de la partícula perpendicular al plano deseado. Para definir ya sea rebanadas o radios de corte se consideran tanto la condición de periodicidad de las celdas con todos los componentes de la posición como la condición de flujo sobre el eje  $y$ , cuando sea necesario.

#### Algoritmo para calcular diferencias relativas

```

[1] DO I = 1, N-1
[2] DO J = I+1, N
[3] RZIJ = RZI - RZJ
[4] RZIJ = RZIJ - ANINT(RZIJ)
[5] IF (ABS(RZIJ) ≤ SW) THEN
[6]   RYIJ = RYI - RYJ
[7]   IF (ABS(RYIJ) ≥ 0.5L) THEN
[8]     RYIJ = RYIJ - ANINT(RYIJ)
[9]     IF (ABS(RYIJ) ≤ DPV) THEN
[10]      IF (RYIJ ≤ 0.0) THEN
[11]        RXJ = RXJ + DB - AINT(RXJ+DB)
[12]      ELSE
[13]        RXJ = RXJ - DB - AINT(RXJ-DB)
[14]      END IF
[15]      RXIJ = RXI - RXJ
[16]      RXIJ = GRXIJ - ANINT(RXIJ)
[17]      RIJSQ = RXIJ × RXIJ + RYIJ × RYIJ
[18]      IF (RIJSQ < DPV2) THEN
[19]        WRITE (.....)
[20]      END IF
[21]    END IF
[22]  ELSE
[23]    RXIJ = RXI - RXJ
[24]    RXIJ = RXIJ - ANINT(RXIJ)
[25]    RIJSQ = RXIJ × RXIJ + RYIJ × RYIJ
[26]    IF (RIJSQ) ≤ DPV2) THEN

```

```
[27]             WRITE (.....)
[28]             END IF
[29]         END IF
[30]     END IF
[31] END DO
[32] END DO
```

Las Líneas 1 y 2 seleccionan de la celda de simulación una partícula que se distingue del resto. En la Línea 3 se escoge el eje que no se encontrará dentro del plano que se seleccione. En las Líneas 4 y 5 se define una rebanada con la partícula centrada en la misma y la posibilidad de incluir partículas imagen, si la partícula que define la rebanada se encuentra cercana a alguna orilla. Las Líneas 6 y 7 actúan sobre uno de los componentes (en este caso  $y$ ) que contribuyen al cálculo de la  $g(r)$ . Dichas Líneas establecen la posibilidad de encontrar imágenes de celdas contiguas que sean menores al radio de corte. Entonces, las Líneas 10-14 aplican la corrección que debe existir para dichas partículas en su otro componente (en este caso  $x$ ) y las Líneas 15-21 toman las posiciones relativas en esta dirección, también considerando la posibilidad de que algunas partículas se encuentren cerca de la orilla para que, al final se guarden en un archivo todos aquellos pares de partículas que definen  $g(r)$ . Las Líneas 23-32 se aplican a aquellas partículas que definen sin ningún problema su radio de corte en el componente  $y$ .

El código produce un error en el cálculo real de la  $g(r)$  con valor igual a la mitad de la rebanada (independientemente de que tan delgada sea ésta) correspondiente a la máxima separación en  $z$  que puede existir entre la partícula  $I$  y las partículas en  $\{J\}$ .

### 3.3 Histogramas

A las distancias relativas acumuladas se les aplica una transformación a coordenadas polares, donde  $r = \sqrt{(RXIJ)^2 + (RYIJ)^2}$  y  $\theta = \arctan(RYIJ/RXIJ)$ , para integrar azimutalmente la probabilidad de encontrar una partícula en la posición  $(r, \theta)$  y obtener frecuencias para intervalos de tamaño 0.0025 en  $r$  con valores desde 0.0L a 0.5L. Las frecuencias se dividen entre el cuadrado del punto medio de cada intervalo y se genera la función  $g(r)$  para un sistema de partículas sujetas a un potencial esférico.

Se programó un código adicional para la generación y graficación de los histogramas en lenguaje de Mathematica porque las hojas de cálculo no tienen la capacidad para leer el almacenamiento de datos tan extensos como los aquí requeridos.

### 3.4 Resultados

En la presentación de todas las simulaciones de este capítulo, se analizó la anisotropía a través de  $g(r, \gamma)$  sobre los planos  $XY$  y  $YZ$  únicamente. Con el fin de descubrir la presencia de direcciones preferenciales o asimetrías sobre la forma de esta función debido al flujo, la integración azimutal dentro de cada plano se hizo utilizando dos sectores angulares distintos y son:

<i>Plano</i>	<i>Sector</i>	<i>Nombre</i>
<i>XY</i>	045° ± 15° y 225° ± 15°	positivo
	135° ± 15° y 315° ± 15°	negativo
<i>YZ</i>	000° ± 15° y 180° ± 15°	horizontal
	090° ± 15° y 270° ± 15°	vertical

En las Figuras 3.3-3.11, la parte superior izquierda se asigna a la función de probabilidad del plano  $XY$  (Gráfica (a) y por debajo de ella se encuentran las gráficas de las funciones de distribución radiales (FDR) o  $g(r, \theta)$  correspondientes a los sectores positivo y negativo (Gráficos (b) y (c)). Igualmente, en la esquina superior derecha se encuentra la función de probabilidad del plano  $YZ$  (Gráficas (d)) y por debajo de ella, las gráficas de las FDR's correspondientes a los sectores horizontal y vertical (Gráficos (e) y (f)).

Estas funciones de probabilidad, que corresponden a las gráficas superiores, son colecciones de puntos y cada uno de ellos representa la posición relativa entre dos partículas en un instante dado. En particular, estas funciones corresponden a la probabilidad de encontrar a una partícula respecto a otra que se tome como referencia en un volumen determinado, dadas las condiciones reducidas de  $T^* = 0.7222$  y  $\rho^* = 0.8442$ . A lo largo de cada simulación con duración de  $300,000\Delta t$ , la recolección de datos se activa para recopilar estas diferencias cada vez que se completen 10,000 pasos de la simulación. En el caso de equilibrio y en la aplicación de flujos lentos donde la formas inducidas a la  $g(r)$  no son tan diferentes entre sí para cada uno de los diversos instantes, toda esta información genera una única función de probabilidad a partir de todos los datos. Para contar con más de ellos, en cada intervalo de  $10,000\Delta t$  se recopilaban posiciones relativas cada  $1000\Delta t$ , y se toman tales subconjuntos de datos como las representaciones “instantáneas” de la distribución en cada  $10,000\Delta t$ .

Las Gráficas (a) y (d) de la Figura 3.3 son las funciones de distribución o de probabilidad en el plano  $XY$  y  $YZ$ , respectivamente y resultan de una simulación de

equilibrio iniciada a partir de un arreglo de partículas correspondiente a una celda fcc. Si cualquier partícula de Argón se representa por la zona blanca central que se encuentra rodeada de anillos concéntricos y simétricos -de distinta densidad de color que destacan sobre cualquier otra región-, entonces el primer anillo corresponde a las primeras partículas que se sitúan a una distancia de  $0.125L$  en todas direcciones, respecto de la de referencia. El segundo aro oscuro (menos denso que el anterior) indica una segunda vecindad de partículas situadas a  $0.225L$  de la de referencia y esta posición es menos probable que la anterior. La tercer vecindad (el anillo menos definido) se sitúa a una distancia de  $0.325L$ . Obsérvese que el espaciamiento entre anillo y anillo se mantiene fijo y después, éstos se desvancen, lo cual sugiere una posición específica para los primeros tres vecinos alrededor de cualquier partícula o un orden posicional de corto alcance que después de  $0.325L$  tiende a desaparecer sobre una distribución aleatoria de puntos en el espacio. Esta última bien puede ser el resultado de grandes fluctuaciones estadísticas de una partícula alrededor de una posición fija. Las funciones de probabilidad resultan ser las mismas tanto en el plano  $XY$  y  $YZ$ , debido a la isotropía del sistema sin flujo como se observa en las Gráficas 3.3.b, c, e y f.

Las gráficas de las FDR's, tanto en  $XY$  como en  $YZ$ , están constituidas por tres oscilaciones con altura descendente dispuestas a lo largo del intervalo  $(0.1, 0.4)$  en  $L$ , antes de decaer a la unidad. Esta forma obtenida (típica de un líquido monoatómico) mediante simulación con Dinámica Molecular coincide con la  $g(r)$  experimental resultado de enviar radiación sobre Argón líquido [14]. Nótese que a distancias menores que  $0.1L$  (menores al radio atómico que mide aproximadamente  $0.119L$ )  $g(r)$  es cero debido a las fuerzas

de repulsión (dos partículas no se translapan). La primera oscilación corresponde al aro más intenso (primeros vecinos), aparece aproximadamente en  $0.12L$  y con su máximo en 3. Este máximo indica que la razón entre el primer vecino y las partículas posteriores a la tercera (partículas localizadas a distancias mayores que  $0.325L$ ) es de tres a uno. El decaimiento de las oscilaciones con el aumento de distancia de nuevo indica que no existe un orden de largo alcance, lo cual es característico de un sistema líquido.

Al aplicar una condición de *flujo lento* sobre el sistema de partículas se espera que la distribución de probabilidad se modifique ligeramente a partir de aquella que caracteriza al sistema en equilibrio. Una vez que el sistema alcanza una condición de flujo estacionario, las  $g(r, \theta)$ , donde  $\theta$  denota *dependencia angular sobre el plano de observación*, deben ser esencialmente constantes, aunque ligeramente diferentes del sistema en equilibrio.

La evolución de la función de distribución con la aplicación de una velocidad de corte,  $\gamma$ , dentro del intervalo  $1 \times 10^{-6}$  a  $9 \times 10^{-3}$  muestra, de forma general, que los patrones circulares (propios del equilibrio) sufren una deformación, pero no de una forma elíptica como fue presentado por Evans et al. [7]. Esta forma es la que “intuitivamente” se esperarí que se presente a primer orden, en analogía con un globo perfectamente esférico que sufre una deformación cortante.

La descripción de las deformaciones es la siguiente:

#### 3.4.1 Caso: $\gamma = 1 \times 10^{-6}$

Véase la Figura 3.4. Las funciones de probabilidad no muestran una diferencia apreciable entre ellas y tampoco difieren de las de equilibrio. Las  $g(r, \theta)$  correspondientes a los

cuatro sectores toman la misma forma respecto de aquéllas sin flujo y tampoco difieren notablemente entre sí. La velocidad de corte no induce aún algún reacomodo apreciable de partículas, lo cual indica que la dinámica de éstas últimas contrarresta fácilmente cualquier cambio estructural que pudiera establecerse por el flujo. El ordenamiento de partículas hasta terceros vecinos sigue siendo el mismo que aquél cuando no hay flujo.

### 3.4.2 Caso: $\gamma = 2 \times 10^{-5}$

Véase la Figura 3.5. Esta velocidad es 20 veces mayor que el Caso anterior.

**En  $XY$ , plano del flujo. Gráficas (a), (b) y (c)**

- La función de probabilidad presenta ligeras angulaciones sobre el segundo y tercer anillos y la posición de dichos ángulos produce un efecto de rotación de los anillos respecto del eje  $y$ . Es así como las distancias radiales de los anillos al origen no preservan el mismo valor en todas las direcciones.
- El primer anillo es circular pero ahora presenta una mayor densidad de puntos. La primera oscilación de las FDR's del sector positivo y del negativo en el plano  $XY$  presenta un aumento sustancial de altura, lo cual implica una mayor probabilidad (casi 50% mayor) para los primeros vecinos respecto de la función en equilibrio. Los anillos están situados respectivamente a  $0.125L$ ,  $0.225L$  y  $0.325L$  del centro.
- La FDR del sector positivo coincide prácticamente con la del sector negativo.

**En YZ, plano normal al flujo. Gráficas (d), (e) y (f)**

- La función de probabilidad presenta ligeras angulaciones en los anillos.
- El espaciamiento entre los vecinos, es decir, anillos, es mayor ligeramente en el sector vertical que en el horizontal.
- Comparar los primeros vecinos del sector horizontal con los primeros vecinos del sector vertical en la función de probabilidad y así sucesivamente, parece que las densidades son similares, pero la diferencia de alturas de la primera oscilación al observar las FRD's es superior al 50%. Además, en el sector horizontal, se presenta una probabilidad considerable de encontrar localizados los cuartos vecinos mientras que en el sector vertical la localización para los segundos es clara, y prácticamente inexistente para vecinos a mayores distancias; además, el valor de tal probabilidad todavía es menor. Ahora, respecto del máximo correspondiente a los terceros vecinos, se observa que en ambos sectores se encuentran ligeramente desplazados hacia el interior (con el pico localizado a una distancia menor) respecto de la posición que ocupa éste en la FDR de equilibrio (véase Gráficas 3.3.b, c, d y f).

**3.4.3 Caso:  $\gamma = 5 \times 10^{-4}$**

Para una velocidad de corte 25 veces superior al Caso anterior, las funciones de probabilidad han perdido una cantidad de deformación apreciable con respecto a las funciones de la velocidad anterior. Véase la Figura 3.6.



**En  $XY$ , plano del flujo**

- Al observar la función de probabilidad, las diferencias entre el sector positivo y negativo relativas a la densidad de partículas y a su distribución prácticamente parecen nulas . En ambos sectores, sobre estas dos direcciones, se presentan hasta terceros vecinos, que al ser comparados con aquéllos provenientes de un sector horizontal en ese plano, resulta que sus posiciones se encuentran ligeramente desplazadas hacia afuera, reflejando un mayor espaciamiento entre los anillos de estos dos sectores respecto del horizontal.
- La altura de la primera oscilación en las FDR's correspondientes es de 4 aproximadamente y se observa un corrimiento de la tercera oscilación hacia la segunda.

**En  $YZ$ , plano normal al flujo**

- La distancia entre vecinos es ligeramente mayor en el sector vertical respecto del horizontal, aunque no se observa diferencia respecto a la densidad.
- La función de probabilidad muestra una cantidad menor de fluctuaciones estadísticas relacionadas con posiciones fijas respecto del plano  $XY$ .
- Las FDR's también presentan un primer pico con una altura de 4 y un corrimiento más prominente de la tercera oscilación hacia la segunda, en analogía con el plano  $XY$ , pero las posiciones vecinales presentan una mayor estabilidad.

**3.4.4 Caso:  $\gamma = 1.2 \times 10^{-3}$** 

Para esta región de velocidades de corte, existe una nueva tendencia en el ordenamiento; por ello, el incremento en la velocidad respecto del Caso anterior es moderado. Buscando

caracterizar las nuevas estructuras generadas, la Figura 3.7 muestra las funciones de probabilidad para una mayor velocidad y es claro ahora que éstas tanto en  $XY$  como en  $YZ$  son semejantes a aquéllas de equilibrio, lo que también se refleja en las  $g(r, \theta)$ , donde no hay asimetrías notables.

### 3.4.5 Caso: $\gamma = 3.5 \times 10^{-3}$

- Las dos gráficas de probabilidad (ver Figura 3.8) prácticamente no difieren de las correspondientes con la velocidad anterior. Los primeros y segundos vecinos de cualquier partícula (ya sea en  $XY$  o  $YZ$ ) se encuentran distanciadas de ella  $0.125L$  y  $0.225L$ . Sin embargo, el anillo correspondiente a los terceros vecinos en  $YZ$  es más perceptible respecto del plano  $XY$ .
- Las FDR's de los cuatro sectores presentan la primera oscilación con una altura relativa de 3 como sucede con la velocidad anterior y en general, las cuatro gráficas son muy parecidas, salvo que los terceros vecinos se encuentran ligeramente más definidos en las funciones radiales del plano  $YZ$ . Es notable que aunque la velocidad aumenta, la cinemática de las partículas de nuevo anula cualquier ordenamiento producido por el flujo.

### 3.4.6 Caso: $\gamma = 7.0 \times 10^{-3}$

Véase la Figura 3.9.

**Sobre  $XY$ , plano del flujo**

- El primer aro de la función de probabilidad presenta pequeñas zonas más intensas sobre el eje  $x$ .
- La forma de la distribución de los *segundos vecinos* es *hexagonal* (la intensidad del color en esta distribución ha aumentando).
- Los primeros vecinos (primer anillo) se encuentran a una distancia  $0.125L$  del centro y su concentración es ligeramente mayor respecto del mismo anillo con la velocidad anterior.
- La distancia de separación entre la partícula de referencia y algunos “segundos vecinos” es menor sobre las direcciones del eje  $x$  o  $y$ , respecto de a aquéllos que se encuentran en otras direcciones.
- Al comparar la FRD del sector horizontal o vertical con una del sector positivo o negativo dentro de este mismo plano, existe un pequeño desplazamiento de los segundos vecinos hacia el interior en estas últimas gráficas.
- La función de probabilidad presenta una simetría con respecto a los ejes coordenados en cuanto a la deformación de los anillos se refiere, lo cual se ve reflejado al observar las FDR's de los sectores positivo y negativo: resultan parecidas y además reflejan que la estabilidad de los terceros vecinos se está perdiendo.

**Sobre  $YZ$ , plano normal al flujo**

- Aparecen tres aros bien definidos casi sin deformación. En analogía con lo que sucedía en equilibrio, se recupera la estabilidad de las posiciones para los primeros, segundos y

terceros vecinos y el sistema en este plano recupera su estructura de corto alcance pues en las FRD's, las tres oscilaciones están perfectamente marcadas.

Las funciones de probabilidad comienzan a mostrar diferencias entre sí, lo cual implica arreglos estructurales con características propias que presentan una dependencia del plano o corte que se estudie, situación que empieza a prevalecer con el transcurso del tiempo y que tenderá a ser más notoria para mayores velocidades de corte..

### 3.4.7 Caso: $\gamma = 8.5 \times 10^{-3}$

Véase la Figura 3.10.

#### En $XY$ , plano del flujo.

- El primer anillo de la función de probabilidad muestra concentraciones mayores de puntos sobre las direcciones del eje  $x$  y  $y$  que en cualquier otra dirección.
- En la función de probabilidad todavía se preserva la forma hexagonal del segundo "aro", el cual también presenta zonas más densas de puntos sobre los ejes y en dirección del sector negativo respecto a cualquier otra dirección.
- El tercer aro, aun cuando ya está desvanecido, mantiene un trazo hexagonal.
- Se perdió ordenamiento en la estructura para ambos sectores, pues las oscilaciones correspondientes a los segundos vecinos en las FDR's apenas aparecen antes de decaer a la unidad.

**En  $YZ$ , plano normal al flujo.**

- Los “aros” muestran ahora una forma hexagonal perceptible y ésta presenta, de forma visual, una simetría con respecto a los ejes coordenados.
- Se mantiene un orden de corto alcance que se manifiesta con picos bien definidos. La gran altura de la primera oscilación que mostraron los patrones de las FRD's con velocidades anteriores se mantiene en los sectores de este plano.

**3.4.8 Caso:  $\gamma = 9.0 \times 10^{-3}$** 

Véase la Figura 3.11.

**En  $XY$ , plano del flujo**

- El primer anillo de la función de probabilidad presenta ya una densa acumulación de puntos en general, pero en particular sobre el eje  $x$ .
- El tercer anillo se ha desvanecido.
- En las FDR's del sector positivo y negativo, la estructura a segundo orden está débilmente marcada por una ligera elevación de esta función para después decaer a la unidad y mantenerse prácticamente constante.

**En  $YZ$ , plano normal al flujo**

- El anillo del primer vecino no presenta zonas preferenciales para la concentración de puntos. Además se ha formado un segundo y tercer anillos bastante notorios y que visualmente no presentan una deformación.

- Al referirse a las FDR's del sector horizontal y vertical, éstas indican que prácticamente se ha reestablecido el orden de corto alcance de un fluido, sólo que esta vez, la altura de la primera oscilación ha crecido comparativamente a cuatro con respecto a la altura de la primera oscilación pero en equilibrio.

En la exposición de todas las figuras anteriores, el flujo rompe el orden establecido para un líquido sobre el plano  $XY$  a medida que la velocidad de corte aumenta, dando lugar a una dirección preferencial desde cuya perspectiva las partículas se encuentran en posiciones bien establecidas, pero esta dirección resulta ser opuesta a la dirección del eigen-vector del gradiente de velocidad del flujo:  $45^\circ$  (bisectriz de los ejes  $x$  y  $y$ ; ver Figura 2.5. En el plano  $YZ$ , lentamente se modifica la estructura separándola de la de un líquido, sin presentar ninguna dirección preferencial, lo cual es de esperarse si se recuerda que en este plano no existe condición de flujo que establezca un orden y por lo tanto que predisponga al sistema sobre una dirección.

Hasta este momento, el efecto del flujo sobre la estructura del sistema de manera general sólo se ha reflejado de dos formas:

- Al comparar los dos sectores anulares correspondientes *en un mismo plano*, las diferencias que se presentan están relacionadas con el grado de las probabilidades que se establece para una determinada posición de una partícula alrededor de la de referencia. Estas posiciones se establecen con el flujo y son los primeros, segundos y terceros vecinos. Además, la localización de estas vecindades a partir del punto central u origen se presentan ligeramente desplazadas hacia otra posición con respecto de su posición sin flujo y estos desplazamientos

tos corresponden a los ligeros corrimientos de la primera, segunda o tercera cima en las FDR's hacia mayores distancias.

- Al comparar *planos distintos*, resulta importante en uno ( $XY$ ) la pérdida de parte de la estructura de corto alcance del líquido, que se refleja en la desaparición de algunas oscilaciones en las FDR's, y en el otro ( $YZ$ ), las oscilaciones parecen aumentar ligeramente de tamaño, lo cual se relaciona con un ligero aumento de la probabilidad de que una partícula tome una posición determinada.

En este intervalo de velocidades, el campo de fuerzas que introduce el flujo no resulta todavía importante para vencer la fuerza interatómica que existe entre un partícula y aquéllas que se sitúan a su alrededor y que adquieren el carácter de primeras vecinas; debido a ello, el flujo no causa desacomodos significativos. Sin embargo, para partículas más lejanas (haciéndose referencia a los segundos vecinos, terceros, etc.), el flujo es más significativo y es en estas partículas que el cambio posicional respecto de la partícula referencial empieza adquirir un importante valor. Además estos cambios dependen de las direcciones principales del flujo..

Sobre el rango de velocidades impuesto, los reacomodos instantáneos de las partículas del sistema no se presentaron de forma que se pueda dilucidar alguna determinada tendencia: es decir, para una simulación larga, las FDR's no tienen dependencia con el instante de tiempo en el que se realiza el muestreo.

## Ausencia de flujo

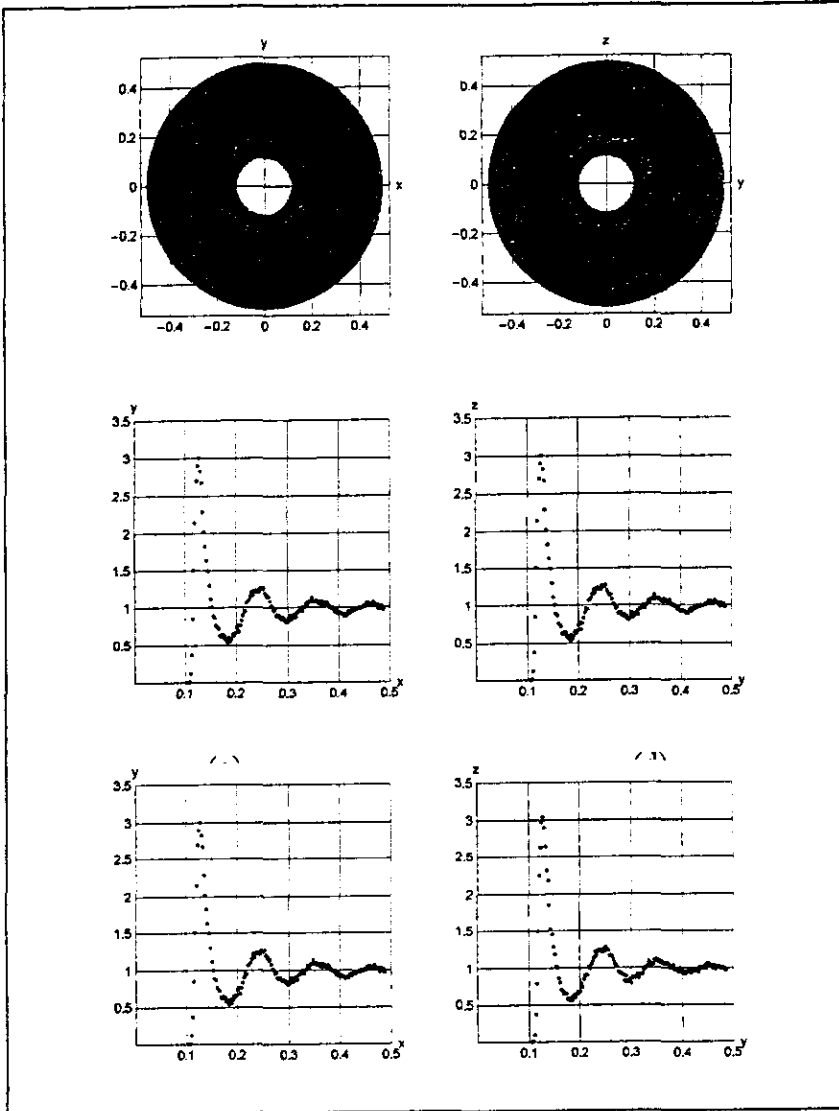


Figura 3.3. Condiciones de la simulación:  $300,000\Delta t$ ,  $\rho^* = 0.8442$ ,  $T^* = 0.7222$ . La escala de los incisos (a) y (d) están dadas en unidades de  $L$  ( $L = 1$ ), donde  $1L \approx 8.4\sigma$  en unidades de Lennard-Jones.



$$\gamma = 1 \times 10^{-6}$$

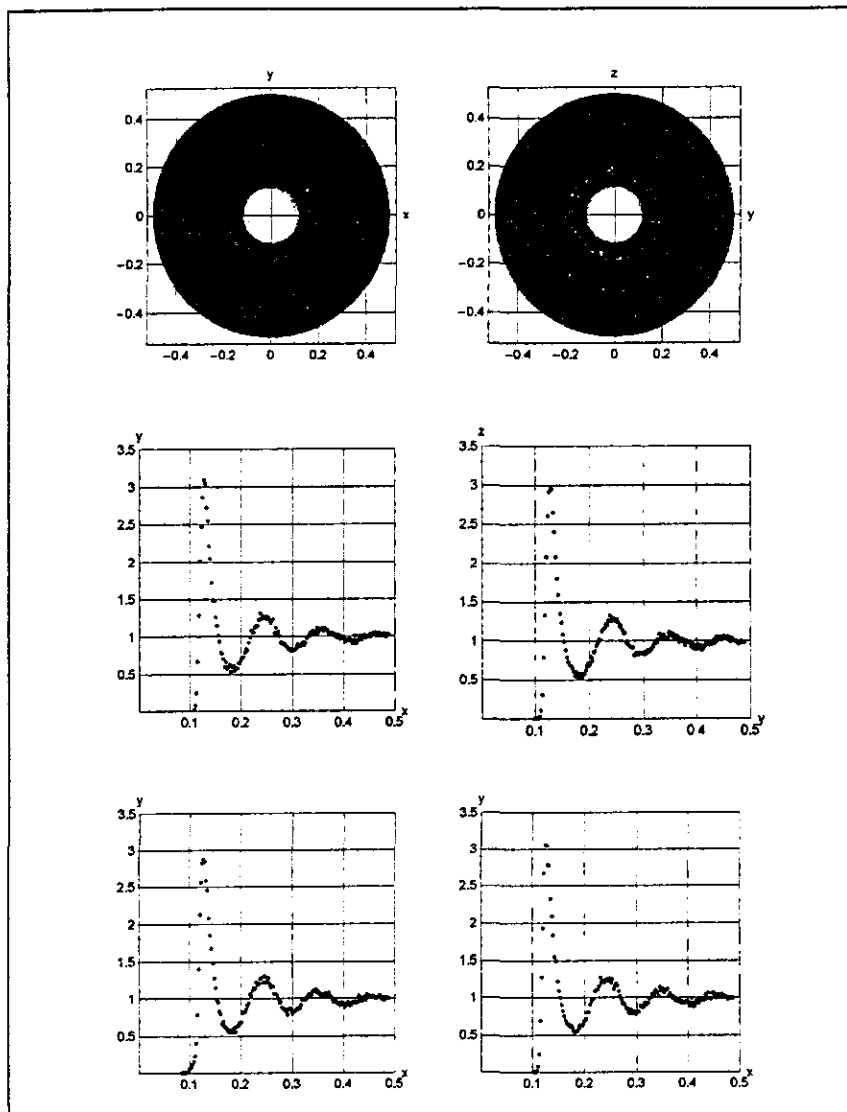


Figura 3.4. Condiciones de la simulación:  $300,000\Delta t$ ,  $\rho^* = 0.8442$ ,  $T^* = 0.7222$ . La escala de los incisos (a) y (d) están dadas en unidades de  $L$  ( $L = 1$ ), donde  $1L \approx 8.4\sigma$  en unidades de Lennard-Jones.

$$\gamma = 2 \times 10^{-5}$$

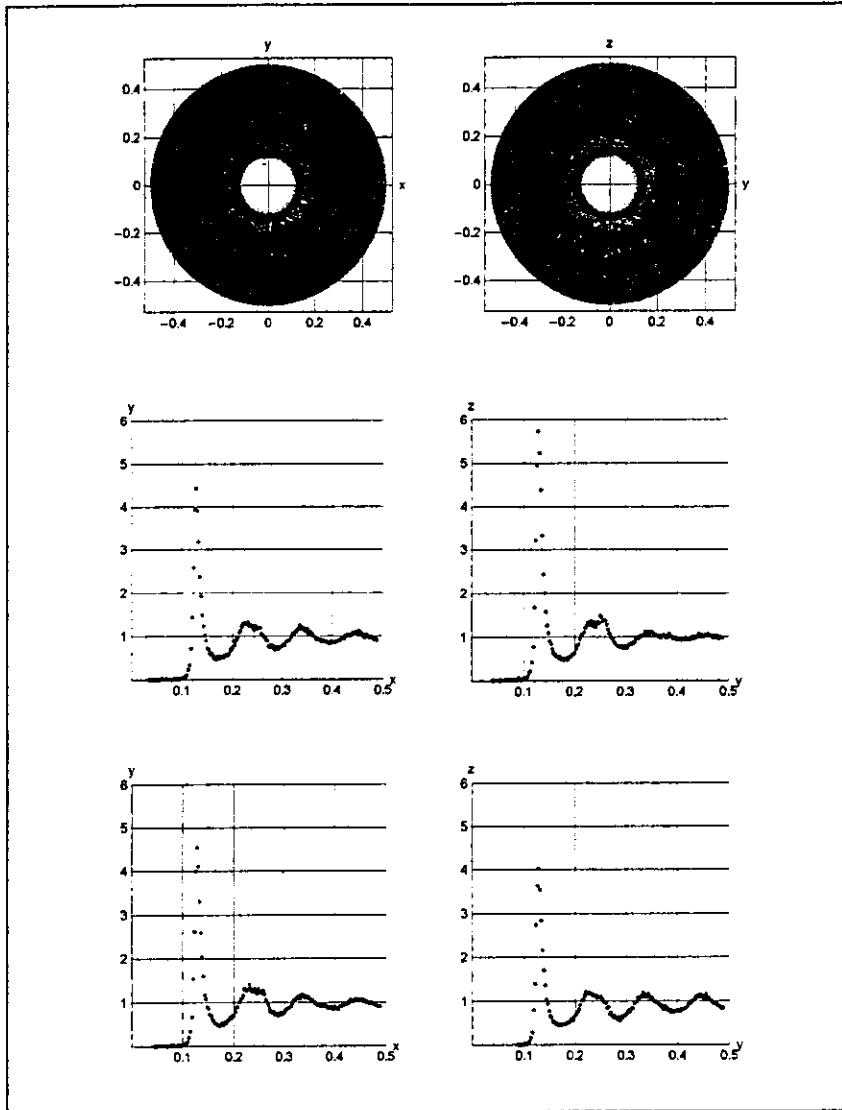


Figura 3.5. Condiciones de la simulación:  $300,000\Delta t$ ,  $\rho^* = 0.8442$ ,  $T^* = 0.7222$ . La escala de los incisos (a) y (d) están dadas en unidades de  $L$  ( $L = 1$ ), donde  $1L \approx 8.4\sigma$  en unidades de Lennard-Jones.

$$\gamma = 5 \times 10^{-4}$$

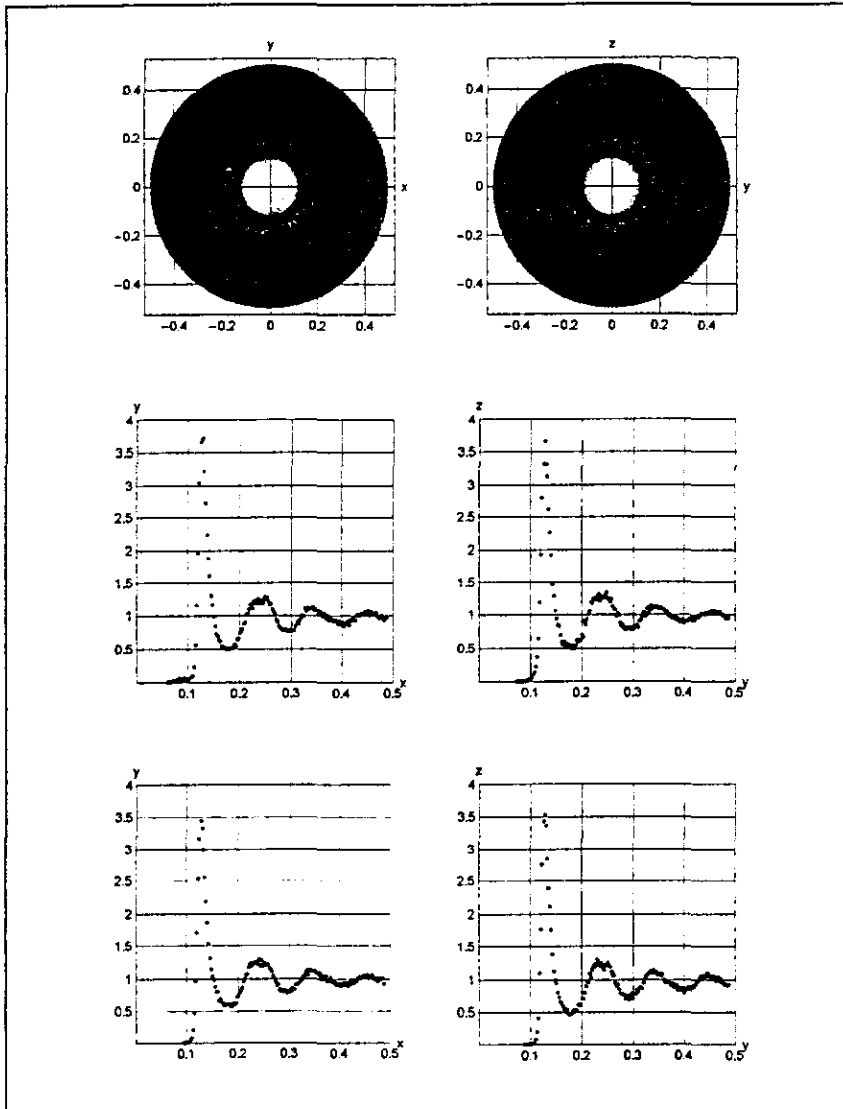


Figura 3.6. Condiciones de la simulación:  $300,000\Delta t$ ,  $\rho^* = 0.8442$ ,  $T^* = 0.7222$ . La escala de los incisos (a) y (d) están dadas en unidades de  $L$  ( $L = 1$ ), donde  $1L \approx 8.4\sigma$  en unidades de Lennard-Jones.

$$\gamma = 1.2 \times 10^{-3}$$

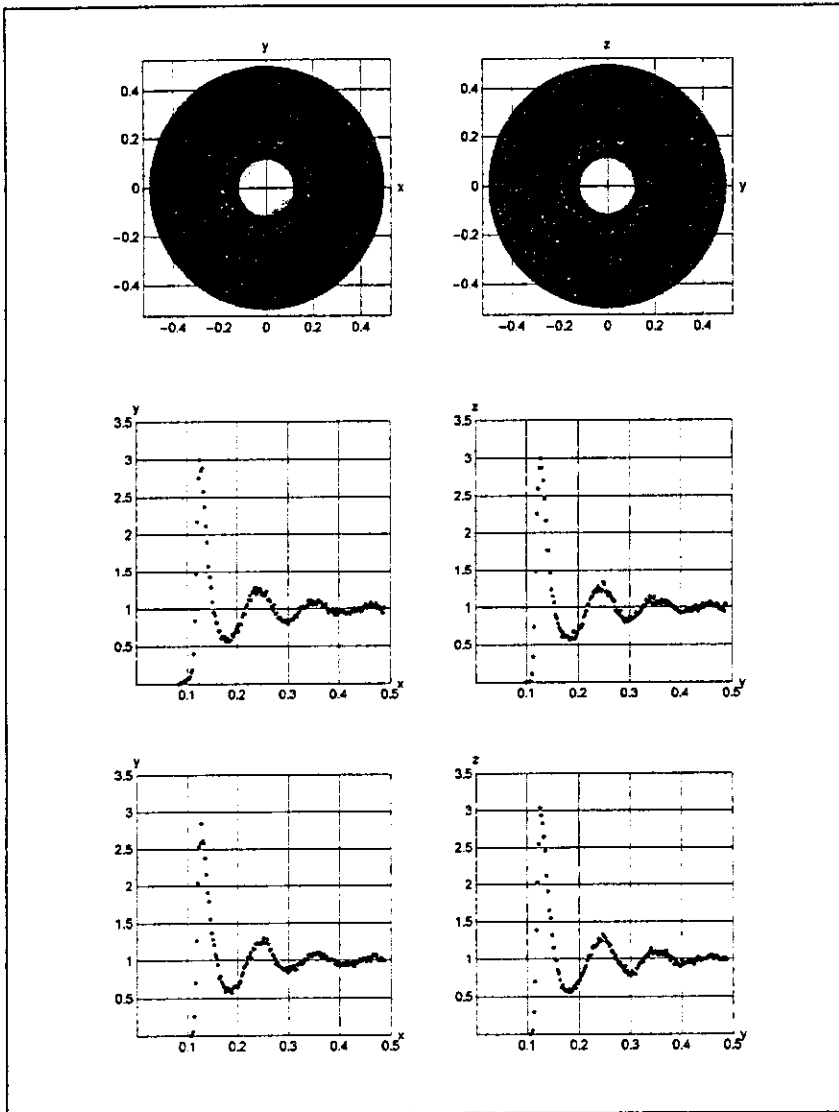


Figura 3.7. Condiciones de la simulación:  $300,000\Delta t$ ,  $\rho^* = 0.8442$ ,  $T^* = 0.7222$ . La escala de los incisos (a) y (d) están dadas en unidades de  $L$  ( $L = 1$ ), donde  $1L \approx 8.4\sigma$  en unidades de Lennard-Jones.

$$\gamma = 3.5 \times 10^{-3}$$

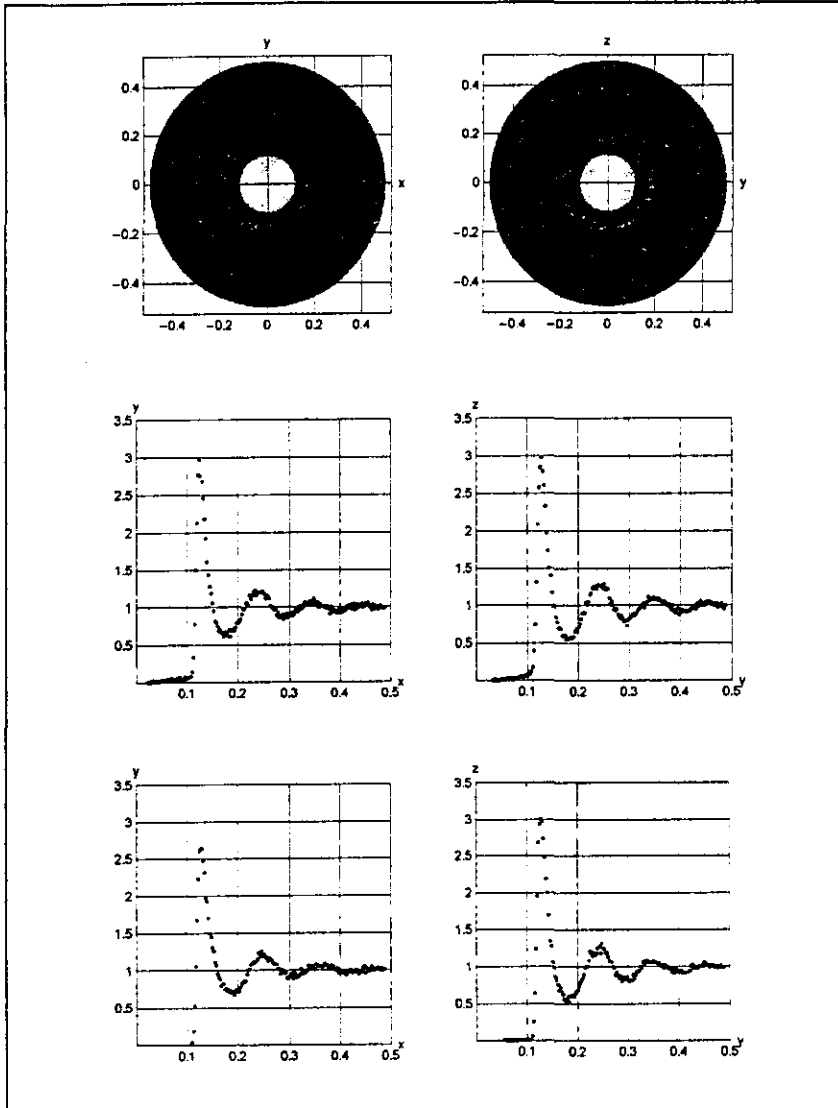


Figura 3.8. Condiciones de la simulación:  $300,000\Delta t$ ,  $\rho^* = 0.8442$ ,  $T^* = 0.7222$ . La escala de los incisos (a) y (d) están dadas en unidades de  $L$  ( $L = 1$ ), donde  $1L \approx 8.4\sigma$  en unidades de Lennard-Jones.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

$$\gamma = 7 \times 10^{-3}$$

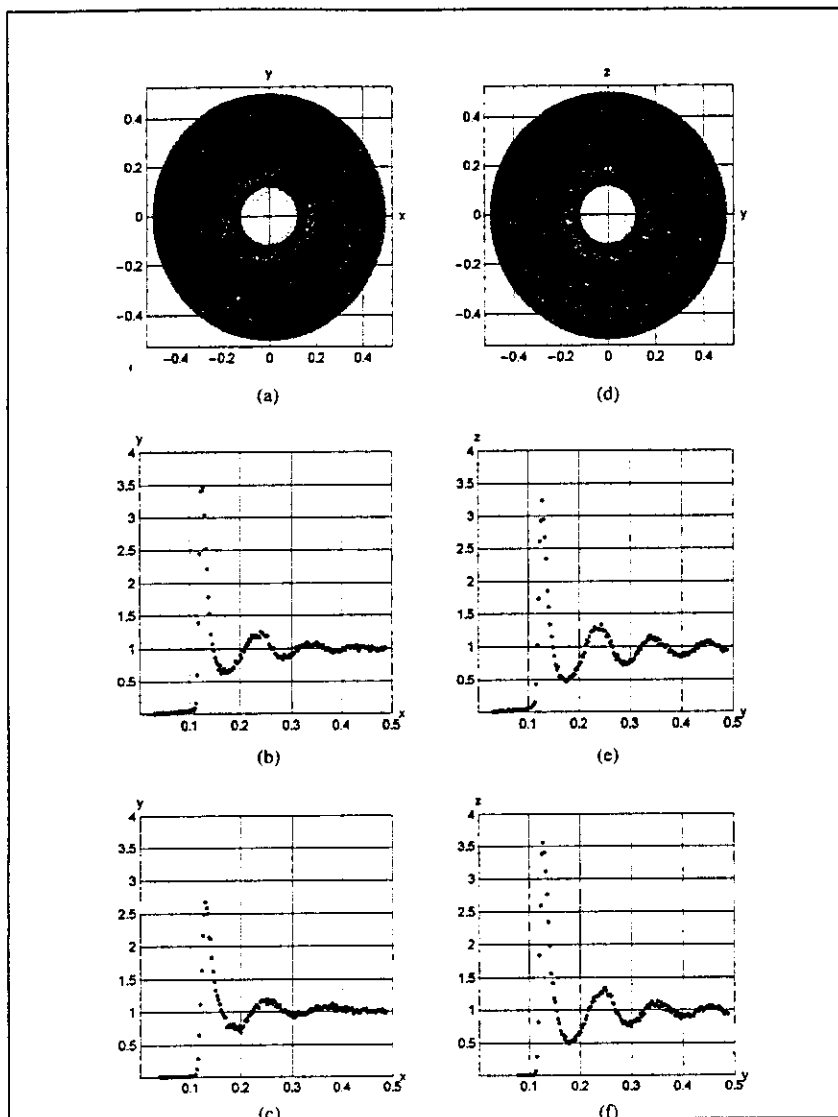


Figura 3.9. Condiciones de la simulación:  $300,000\Delta t$ ,  $\rho^* = 0.8442$ ,  $T^* = 0.7222$ . La escala de los incisos (a) y (d) están dadas en unidades de  $L$  ( $L = 1$ ), donde  $1L \approx 8.4\sigma$  en unidades de Lennard-Jones.

$$\gamma = 8.5 \times 10^{-3}$$

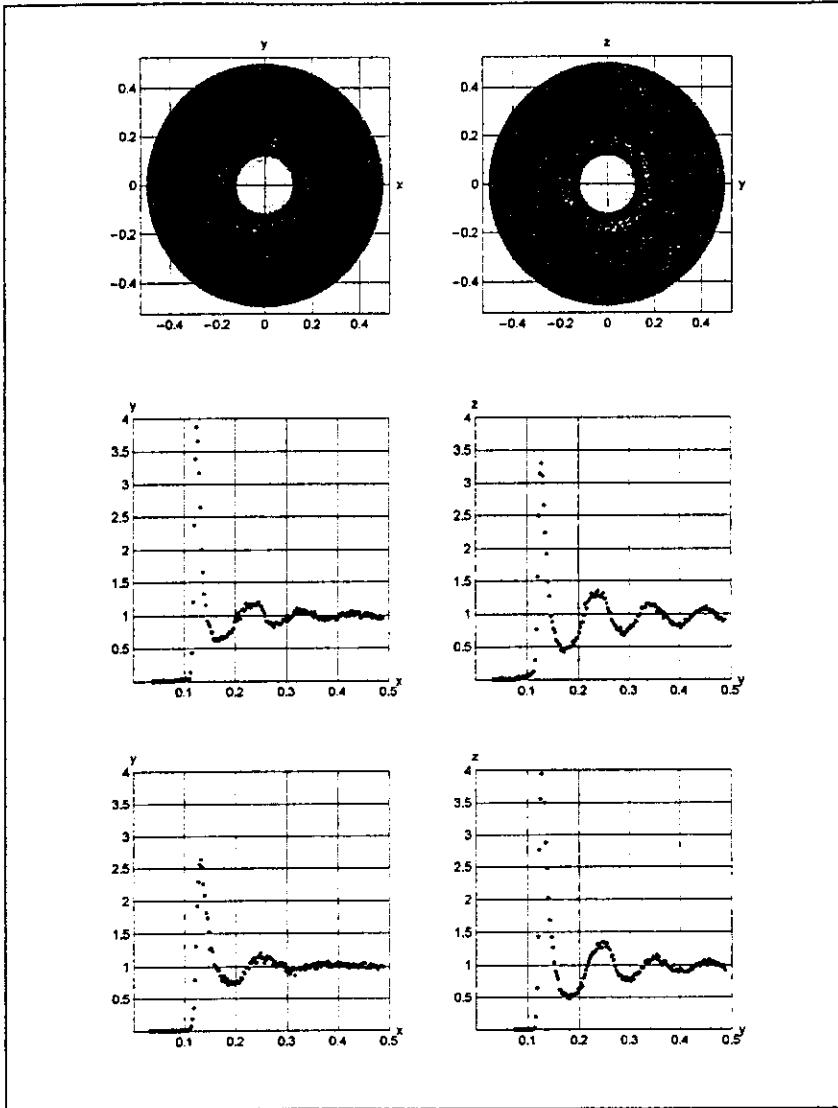


Figura 3.10. Condiciones de la simulación:  $300,000\Delta t$ ,  $\rho^* = 0.8442$ ,  $T^* = 0.7222$ . La escala de los incisos (a) y (d) están dadas en unidades de  $L$  ( $L = 1$ ), donde  $1L \approx 8.4\sigma$  en unidades de Lennard-Jones.

$$\gamma = 9 \times 10^{-3}$$

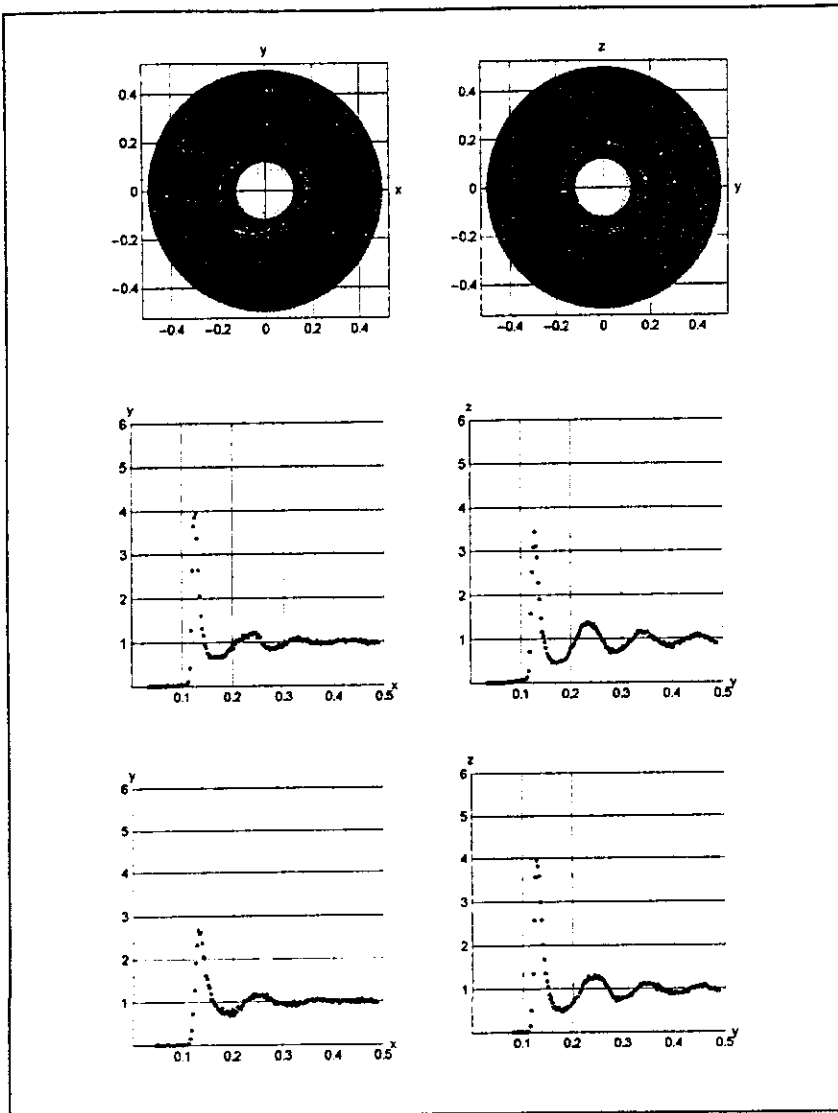


Figura 3.11. Condiciones de la simulación:  $300,000\Delta t$ ,  $\rho^* = 0.8442$ ,  $T^* = 0.7222$ . La escala de los incisos (a) y (d) están dadas en unidades de  $L$  ( $L = 1$ ), donde  $1L \approx 8.4\sigma$  en unidades de Lennard-Jones.



# Capítulo 4

## Microestructura del Argón líquido con condición de flujo rápido

En este Capítulo se muestra una mayor riqueza para la dinámica y conformación microestructural. Esta riqueza es repetible y resulta claro que a partir de una velocidad de corte crítica, el ordenamiento microestructural está sujeto a mecanismos de relajamiento diferentes que los que ocurren a velocidades de corte menores. Consecuentemente, la microestructura resultante es ahora globalmente diferente, con *un orden de largo alcance* que no se observa a velocidades de corte menores al valor crítico de  $\gamma_c = 0.01$ .

### 4.1 Una velocidad de corte crítica

A partir de la velocidad de  $\gamma_c$ , la característica sobresaliente del ordenamiento de largo alcance es una dinámica de tiempos cortos de relajación. Esto conlleva al establecimiento de un ordenamiento estructural que ocurre en tiempos de simulación relativamente cortos: en tiempos  $t < T'$  donde  $t \sim 40,000\Delta t$  y  $T'$  es el tiempo total de la simulación. Además, tales microestructuras sufren cambios a medida que la simulación progresa. Estos cambios sin embargo mantienen un orden de largo alcance y por ello, para altas velocidades los datos numéricos han requerido de un análisis complementario al utilizado en el Capítulo 3 y que muestra la evolución temporal de las funciones de probabilidad y de las FDR's. El lector notará que dichos cambios son tan abruptos, que es difícil pensar en condensar toda

la información en una única función de distribución a partir de la yuxtaposición de todas aquéllas obtenidas durante la simulación.

#### 4.1.1 Caso: $\gamma = 0.011$

Únicamente cinco funciones de probabilidad se muestran sobre esta velocidad, que rápidamente ejemplifican los cambios cuasiperiódicos que presenta la estructura del sistema debido al flujo.

La primera de ellas (Gráfica 4.1.a) *en el plano normal al flujo (YZ)* presenta una forma de tipo hexagonal sobre la región del segundo anillo, pero mucho mejor definida, donde existe un desdoblamiento de ésta en máculas sobre direcciones paralelas al eje  $z$ . La región del primer anillo, que conserva una forma cuasicircular, también muestra un desdoblamiento en máculas. Asimismo, se presentan las formas hexagonales, aún para los terceros vecinos. Las máculas corresponden a regiones bien localizadas y que además mantienen una posición relativa muy estable. En la Gráfica 4.1.b, el desdoblamiento de las bandas verticales en máculas localizadas es todavía más marcado. Este ordenamiento es más notable aún en la Gráfica 4.1.c y cuando se comparan dos gráficas éstas varían para dos diferentes tiempos de la simulación, aunque las distancias relativas entre los centros de las máculas permanecen esencialmente sin alterarse durante toda la simulación. Asimismo, para flujos por encima de  $\gamma_c$  es también claro que el ordenamiento observado en el plano normal al flujo es de mayor alcance que los observados para  $\gamma < \gamma_c$ , pues prevalece aun para distancias de más de cinco vecinos.

Con base en la evolución temporal de tal ordenamiento se observa que existe una orientación del arreglo global sobre el plano  $YZ$  que no permanece estático, sino que oscila (alrededor del eje  $x$ ) en forma cuasiperiódica. Esto es, si bien las máculas están orientadas casi verticalmente en las Gráficas 4.1.b y 4.1.c es también claro que existe un giro levógiro (contrario a las manecillas del reloj: *ccw* -del inglés “counterclockwise”-) para las Gráficas 4.1.d y 4.1.e. Obsérvese que las distribuciones son equivalentes a la función de probabilidad inicial. Aún más, para tiempos más largos de  $150,000\Delta t$ , hay una repetición cualitativa de las formas que presenta la función de probabilidad y por ello se sugiere la existencia de una estructura con una dinámica pseudoperiódica.

Para estas mismas condiciones de flujo pero ahora analizando la microestructura en el plano de su aplicación ( $XY$ ), la Gráfica 4.2.a presenta una ligera forma hexagonal claramente observable sobre la región del segundo anillo de baja densidad y sobre ésta sobresalen dos máculas. La gráfica presenta gran cantidad de puntos esparcidos en la región permitida. Esta amplia dispersión de puntos se debe a grandes fluctuaciones estadísticas de las posiciones de las partículas alrededor de tales regiones. Al transcurrir el tiempo (Gráfica 4.2.b), el hexágono asociado a los segundos vecinos parece desdoblarse en bandas horizontales paralelas al eje  $x$ , y a la vez, se forman máculas sobre este eje ( $y = 0$ ). La Gráfica 4.2.c muestra la misma configuración anterior. Ello implica una distribución por capas aproximadamente perpendiculares a la dirección del gradiente de velocidad (eje  $y$ ). El espacio vacío muestra que las partículas toman posiciones relativas muy estables, con desplazamientos sólo en la dirección del flujo (eje  $x$ ). La Gráfica 4.2.d muestra de nuevo el patrón de máculas sobre el eje  $x$  con bandas horizontales difusas y para finalizar, en la

Gráfica 4.2.e reaparece el patrón hexagonal ligeramente formado en la región del segundo anillo, sobre el cual sobresalen dos máculas en el eje  $x$ .

Ahora es claro que para  $\gamma > \gamma_c$  el ordenamiento presenta una estructura tridimensional que puede visualizarse con base en las funciones de probabilidad de los planos  $XY$  y  $YZ$ .

En el plano del flujo (plano  $XY$ ), la microestructura está caracterizada por: (a) un ordenamiento por *capas orientadas* a lo largo del eje  $x$  y (b) un *arreglo periódico* sobre el eje  $x$ ; ambas características tienen una correlación que está bien establecida hasta segundos o terceros vecinos. Para el plano  $YZ$ , el arreglo es esencialmente hexagonal y perdura ligeramente más allá de los terceros vecinos; por tanto aparece con un mayor grado de periodicidad que el patrón en el plano  $XY$ . En este último, sin embargo, se pueden presentar pequeñas rotaciones sólidas. Al regresar a un patrón ligeramente hexagonal sobre el plano  $XY$  también se vuelve a un patrón hexagonal sobre el  $YZ$  pero mucho mejor definido este último al iniciar otro pseudociclo. El ciclo para la dinámica anterior sucede durante la primera mitad de la simulación.

En la segunda mitad de la simulación realizada (que no se presenta) se repite cualitativamente este ciclo pero con la peculiaridad de que el giro que hace el patrón de máculas al regresar a una forma hexagonal es hacia la dirección opuesta del caso anterior. Si bien la dinámica puede manifestarse claramente, hasta ahora no se tiene suficiente información para analizar las propiedades temporales de tal dinámica.

La pseudoperiodicidad puede corroborarse con las *FDR's* del plano  $YZ$  (Figura 4.3) que, sobre las regiones del sector horizontal y vertical, presentan inicialmente oscilaciones

suaves. Posteriormente, estas funciones presentan picos bien definidos de altura comparable a las de los primeros vecinos y con una probabilidad bajísima para partículas entre vecinos. Por último, sobre el final del primer ciclo, las FDR's presentan las oscilaciones iniciales. Como se puede observar, la función radial de un sector (ya sea el horizontal o vertical) respecto del otro presenta diferencias relativas a la altura de los picos u oscilaciones. Sin embargo, no se tiene suficiente información para distancias grandes entre partículas (superiores a los quintos vecinos) que permitan conocer la densidad de las mismas y por tanto normalizar la altura de los picos.

Las estructuras para  $t = 70,000\Delta t$  y  $130,000\Delta t$  corresponden a una estructura periódica más frecuentemente observada en sólidos cristalinos. A su vez, las funciones radiales del plano  $XY$  tanto del sector negativo como positivo (Figura 4.4) también presentan un cuasiciclo: la configuración inicial de ambos sectores se forma de un pico que decae hasta un mínimo el cual se une al resto de la función que fluctúa alrededor de uno. Las siguientes funciones presentan una serie de picos que no son tan homogéneos como en el plano  $YZ$ , pero que sin duda reflejan que la estructura líquida se está perdiendo. Al final, las FDR's vuelven a quedar con un pico principal que decae a un "pedazo" de función que fluctúa.

Si las máculas ocupan regiones regulares al "proyectar" la función de probabilidad sobre el plano  $YZ$ , esto significa que las partículas mantienen una separación fija entre sí sobre ciertas direcciones, por lo cual, la estructura del sistema comienza a adquirir semejanzas con la de un cristal, en el cual la concentración de partículas se convierte en una función periódica de la distancia.

Las bandas horizontales en la Figura 4.2 pueden interpretarse como flujos laminares por capas, es decir, partículas que fluyen libremente sobre planos paralelos al plano  $XZ$ . Las máculas en ambas direcciones del eje  $x$  representan partículas bien ordenadas sobre este eje que resultan cuasiestacionarias, pues la placa superior se mueve hacia la derecha mientras que la placa inferior se mueve hacia la izquierda, provocando que las partículas centrales queden "atrapadas" en posiciones cuasiperiódicas.

Con base en los patrones de los planos  $XY$  y  $YZ$ , es posible proponer un modelo para el desplazamiento de las partículas como si estuvieran contenidas dentro de "conductos" dispuestos longitudinalmente en la dirección del flujo de tal forma que sobre una sección transversal aparezcan las formas hexagonales demarcadas por máculas, mientras que si se agrupan por capas, proyectan bandas en una dirección paralela a los "conductos". Al parecer, estos últimos presentan una longitud finita debido a que las bandas horizontales en el plano  $XY$  no son continuas, pues al cortar estas bandas horizontales con el eje  $y$ , los pedazos resultantes muestran diferencias respecto de la densidad de puntos. La longitud de correlación es más corta en la dirección de los "conductos", posiblemente, de sólo unos cuantos diámetros atómicos.

## 4.2 Grandes velocidades de corte

Si bien cualitativamente el cambio más importante ya se conoce con base en los resultados para  $\gamma = 0.011$ , a continuación se presentan los resultados para  $\gamma = 0.017$  y  $\gamma = 0.019$ .

### 4.2.1 Caso: $\gamma = 0.017$

Los pseudociclos previamente observados se mantienen con esta velocidad pero ahora se realizó para una duración tres veces mayor, con un total de un millón de pasos. Durante la primera mitad, los cambios más notables de las funciones de probabilidad ocurrieron sobre el plano  $YZ$ , cuya primer función contiene máculas perfectamente definidas, dispuestas en bandas verticales. En parte se entiende que las máculas sean más claras porque el flujo que se impone al sistema es mayor. En las Gráficas 4.5.a y 4.5.b, la función de probabilidad presenta un leve giro  $cw$  sobre el eje  $x$ . Posteriormente, la función gira  $ccw$  y entonces, el ordenamiento coincide con el eje  $z$  (Gráfica 4.5.c). En ella, las máculas casi desaparecen (las más notables se encuentran en la parte central) al formar bandas verticales. La Gráfica 4.5.d muestra este patrón pero con un giro en dirección  $cw$ . Entonces, se produce otro alineamiento con el eje  $z$  (Gráfica 4.5.e). El patrón de hexágonos con puntos dispersos aparece al final de la figura (Gráfica 4.5.f). Todo lo anterior ha ocupado un total de  $300,000\Delta t$ . Es en este momento cuando comienza otro pseudociclo caracterizado por un giro predeterminado que hace variar la definición de la estructura así como la orientación de la misma respecto a un giro sobre la dirección de flujo. Lo anterior también requiere de aproximadamente  $300,000\Delta t$ . El tercer pseudociclo comienza con un arreglo de máculas con un pequeño giro  $cw$ , pero éstas se localizan sobre posiciones perfectamente definidas que al transcurrir el tiempo se acomodan paulatinamente en un patrón hexagonal cuasiperfecto (véase las Gráficas 4.5.g y 4.5.h). Al parecer, cada rotación favorece la formación de máculas desde la parte central hacia el exterior del gráfico y la estructura resultante con el paso del tiempo es muy regular.

Ahora, considerando el plano del flujo ( $XY$ ), y en correspondencia con el primer cuasiciclo del plano  $YZ$ , las funciones de probabilidad forman series de bandas (Gráfica 4.6.a). Esta configuración se prolonga más tiempo que aquél para los dos cuasigiros sobre el eje  $x$  durante los cuales la estructura del sistema sufre cambios sobre secciones paralelas al plano  $YZ$  (tómese en cuenta que un cuasigiro toma aproximadamente  $300,000\Delta t$ ). Así, comienza un desacoplamiento de los tiempos -a mayor velocidad será más notable- que muestra una dinámica con un tiempo característico propio para los cuasigiros alrededor del eje  $x$  y otro tiempo característico para los cambios estructurales en el plano  $YZ$ . A partir de los  $950,000\Delta t$ , las funciones de probabilidad en  $XY$  sufren un cambio más marcado dando paso a lo que se define como “abanicos”, aunado a máculas sobre el eje  $x$  en forma de pequeñas barras paralelas al eje  $y$  (Gráficas 4.6.b y 4.6.c). Un abanico principal superior y otro inferior, gradualmente se desdoblan cada uno en tres abanicos que presentan distintas densidades de puntos en una misma función de probabilidad.

Haciendo referencia a las FDR's, los sectores de  $\pm 45^\circ$  en  $XY$  presentarán semejanzas con lo ya expuesto en lo referente a los primeros pseudociclos para la velocidad anterior (por eso no se agrega este tipo de información en las figuras). Es decir, a la velocidad de  $\gamma = 0.017$  durante los primeros pseudoperiodos se espera uno o dos picos al principio de la simulación, que decaen rápidamente a un valor que fluctúa. Sin embargo, sobre el final de la simulación (para  $950,000\Delta t$  y  $10^6\Delta t$ ), las FDR's presentan picos bien definidos sobre los dos sectores en el plano  $YZ$ , mostrando un ordenamiento de largo alcance atípico de líquidos (véase los dos gráficos finales de las Figuras 4.7.a y 4.7.b). El primer pico tiende a desaparecer y su ausencia se debe al arreglo diagonal. Asimismo, la base de cada uno



de los picos decrece y se une a la base del siguiente hasta ser prácticamente cero. A medida que las máculas se condensan, las FDR's presentan elevaciones máximas cuya base es cada vez más angosta, comparable a la forma de un pico ideal (una delta de Dirac), que corresponde a los arreglos de estructuras cristalinas (a  $0\text{K}$ ). También hay que notar, que las FDR's del plano  $XY$  (información que correspondería a los “abanicos”) no indican la presencia de una estructura definida (véase los dos gráficos iniciales de las Figuras 4.7.a y 4.7.b).

Considérese que el conjunto de líneas horizontales que aparecen en las configuraciones del plano  $XY$  en un momento determinado de la simulación -donde cada una de ellas constituye un conducto- evoluciona de alguna forma hacia una configuración de líneas, donde cada una de ellas de alguna manera puede girar libremente alrededor del punto que cae justo sobre el eje  $y$  en el plano  $XY$  (que corresponde a su centro de masa). Si esto es posible, entonces la cinemática provoca que tales conductos precesen alrededor del eje  $x$  y de ahí que en el plano  $XY$  se observen “abanicos”.

Ahora bien, si las máculas sobre el eje central únicamente sufren pequeños desplazamientos sobre una dirección perpendicular al eje  $x$ , entonces, al proyectarse cada una de ellas sobre el plano  $XY$ , se generan máculas con forma de barras alargadas, debido a que la posición de la misma varía ligeramente en intervalos de algunas decenas de  $\Delta t$ .

#### 4.2.2 Caso: $\gamma = 0.019$

*Para recrear tridimensionalmente la estructura inducida en el fluido, y corroborar los detalles observados (Subsección anterior), se realizaron simulaciones para un flujo con una*

*mayor velocidad de corte y para un total de  $10^6 \Delta t$ . Para ello, se recurre a las estructuras generadas en los planos  $XY$  y  $YZ$ , incluyendo ahora también el plano  $XZ$ .*

Sobre el plano  $YZ$ , el patrón inicial que predominó durante los primeros  $500,000 \Delta t$ , corresponde a bandas verticales con máculas sobre el eje  $z$ , cerca de la parte central de las gráficas (véase el Gráfico 4.8.a) y en la segunda mitad se establece un patrón perfectamente hexagonal (claro a partir de los  $550,000 \Delta t$  correspondiente al Gráfico 4.8.b) el cual comienza su rotación alrededor del eje  $z$  con un giro *ccw* (Gráfica 4.8.c) y posteriormente con un giro *cw* (Gráfica 4.8.d). Las FDR's en este plano presentan picos bien definidos (Gráficas c y d de las Figuras 4.11, 4.12 y 4.13). La ausencia o presencia de un pico alrededor de  $0.12L$  y los desdoblamientos que sufren los picos que se sitúan aproximadamente en  $0.35L$  y  $0.45L$  hacia el final de la simulación se deben a la alineación que guarda la estructura con los ejes de los que se vale el cálculo de las FDR's.

En el plano  $XY$ , el patrón de bandas horizontales con máculas sobre el eje  $x$  predominó durante los primeros  $500,000 \Delta t$  (Gráfica 4.9.a) y posterior a este tiempo, se presentan los abanicos (Gráficas 4.9.b, c y d).

Con la información anterior, se nota que los planos presentan analogías con los comportamientos de la dinámica de la estructura en cada uno de ellos para la velocidad  $\gamma = 0.017$  pero con tiempos característicos más cortos. El seguimiento de las FDR's en este plano (Gráficas a y b de las Figuras 4.11, 4.12, 4.13) muestra una pérdida de estructura, pues durante la primera mitad de la simulación se presentan también uno o dos picos, pero durante la segunda mitad, éstos se han desvanecido y sólo queda un montículo cuya altura es de dos.

Ahora bien, sobre el plano  $XZ$ , que es perpendicular al gradiente de velocidades del flujo, la primera mitad de la simulación es dominada por un gráfico que presenta una serie de formaciones “hexagonales” muy peculiares, circunscritas entre sí y demarcadas por “pares” de máculas (Gráfica 4.10.a). Esta configuración puede ser resultado de proyecciones de distintos planos, cada uno de ellos conteniendo hexágonos cuasiperfectos concéntricos. El “apareamiento” observado de máculas puede explicarse suponiendo rotaciones distintas con el eje  $y$  para los cortes. A partir de los  $500,000\Delta t$ , la función de probabilidad presenta bandas paralelas al eje  $x$  y con máculas sobre dicho eje (Gráfica 4.8.b). Si se comparan las bandas con aquéllas que surgieron en algún momento en  $YZ$ , son mucho más angostas, menos densas, y parecen presentarse por parejas. También hay que notar, que en el momento de su aparición, ya existe una estructura cuasiperiódica en el plano  $YZ$ . Sólo es al final de la simulación (Gráficas 4.10.c y 4.10.d) cuando el patrón presenta otro cambio: esta vez adquiere también un arreglo regular de hexágonos demarcados por máculas. Las FDR's de este plano (Gráficas e y f de las Figuras 4.11, 4.12 y 4.13) presentan picos pero también zonas prácticamente vacías, resultado de la alineación de un *arreglo reticular -similar al de un cristal-* con respecto a los ejes del cálculo de las FDR's.

Con la descripción anterior, se observa que aparece un arreglo perfectamente periódico en los planos perpendiculares al flujo. Tal aparición en cada plano muestra un tiempo característico propio. Pero aun con la presencia de una redícula, en el plano  $XY$  aún persiste la presencia de abanicos y máculas de forma de barra.

El objetivo de incluir el plano  $XZ$  es investigar de forma más clara y precisa la forma tridimensional de la estructura; sin embargo, para la autora resulta difícil imaginar cómo

es y cuál es el comportamiento dinámico que sufren las partículas bajo esta condición de flujo a través de la reconstrucción de todos los planos. Sin embargo, una característica importante y clara que se encuentra con este trabajo es que la estructura de anillos característica de la función de probabilidad de un líquido desaparece y se origina un arreglo periódico que corresponde más a una fase cuasicristalina con un orden que sobrepasa el de cualquier líquido. Este fenómeno se presenta por lo menos en las dimensiones de la celda unitaria y puede abarcar unos seis o siete vecinos, tomando la línea de máculas más larga de las funciones de probabilidad. Además, el sistema adopta el arreglo cuasicristalino en tiempos característicos que dependen del plano desde el cual se le observe y de la velocidad de corte a la que se someta.

Para tratar de acoplar la posible explicación, que se dió anteriormente acerca de la dinámica de las partículas, incluyendo la nueva información parece coherente pensar que la estructura que se pensaba era un conducto, en realidad corresponde a una "fila" o hilera de pequeñas máculas con una cierta separación entre sí. En una situación real, esto corresponde a decir que las partículas mantienen una separación bien establecida entre sí al fluir y que no sólo corresponde a aquellas partículas que quedan atrapadas a la mitad de las placas por el mismo movimiento de éstas, sino que tal comportamiento se extiende hacia otras zonas de la celda unitaria. Ahora, la posición de las máculas entre dos conductos diferentes de un mismo estrato puede presentar ligeras desviaciones unas respecto de otras, y al proyectarse sobre este plano dan la impresión de formar una banda continua. Ahora, se debe considerar que el ordenamiento de las partículas existe en dos planos, así que la estructura debe corresponder a un sistema que además de fluir a través de conductos

también fluye por estratos, es decir, el sistema se las arregla para que las partículas fluyan sobre capas conservando un arreglo que al ser proyectado sobre  $YZ$  y  $XZ$  adquiere una forma hexagonal aunque con ciertas características propias de cada plano.

Si en verdad el comportamiento del sistema fuese de la manera en que se explica, entonces recuerda y se asemeja al comportamiento de un *crystal líquido* que es una sustancia termotrópica, es decir, una sustancia que puede asumir muy diferentes fases de acuerdo a la temperatura a la que se encuentre. En la fase esméctica de estos materiales predomina una ordenación de las moléculas por estratos y dentro de su fase nemática, las posiciones moleculares no tienen un orden de largo alcance pero tienden a alinearse siguiendo un eje. Sin embargo, las posiciones moleculares no están ordenadas y, estrictamente hablando, el material es líquido [22], [5]. Muy posiblemente, los arreglos que presentó el sistema de Argón, líquido en un principio, puedan relacionarse con la energía disponible en un momento determinado.

Debido a la complejidad de la dinámica de las partículas no se descubre una correlación clara entre la estructura formada en  $XY$ ,  $YZ$  y  $XZ$  y sobre sus tiempos característicos. Además, no es definitivo que el sistema se quede con una forma hexagonal.

$$\gamma = 0.011$$

Plano YZ

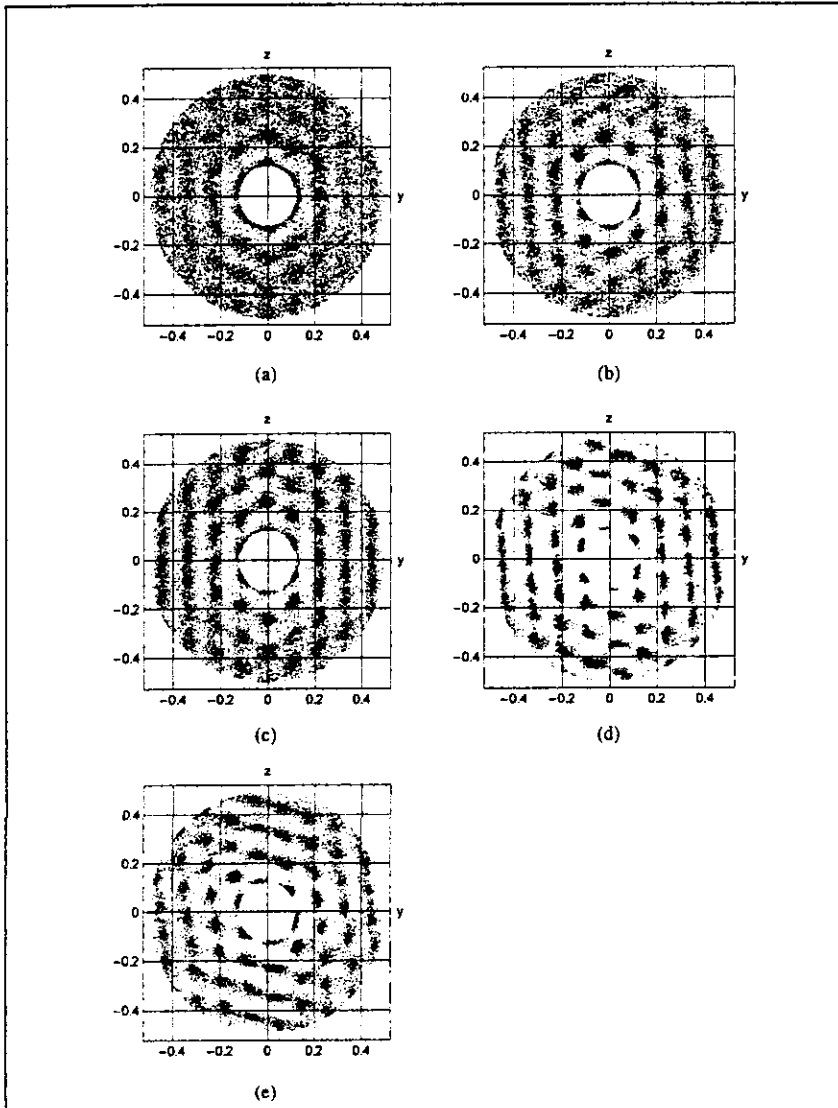


Figura 4.1. Simulación con un total de  $300,000\Delta t$ . Las gráficas muestran la evolución en el tiempo de las funciones de probabilidad para: (a)  $40,000\Delta t$ , (b)  $70,000\Delta t$ , (c)  $90,000\Delta t$ , (d)  $130,000\Delta t$  y (e)  $160,000\Delta t$ , en el plano YZ. Se muestra un sistema de 500 partículas con  $\rho^* = 0.8442$  y  $T^* = 0.7222$ .

$$\gamma = 0.011$$

Plano XY

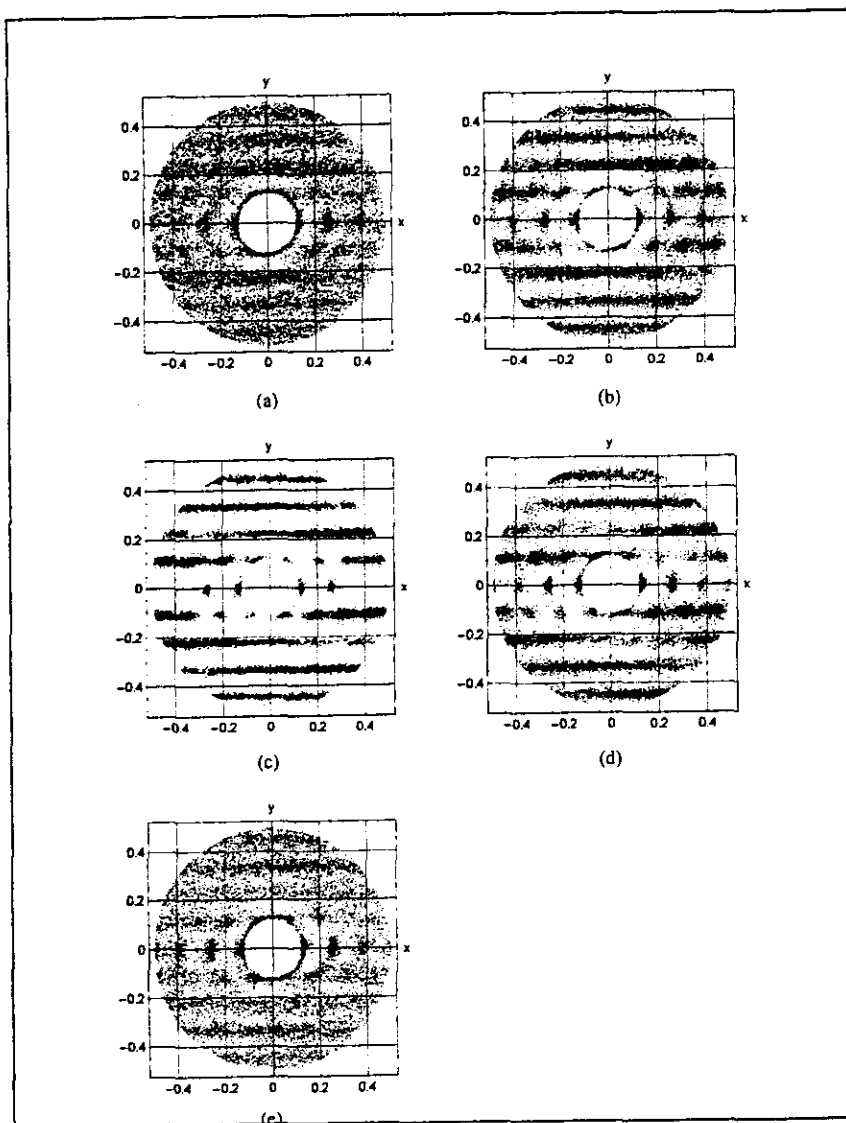


Figura 4.2. Simulación con un tiempo total de  $300,000\Delta t$ . Las gráficas muestra la evolución en el tiempo de las funciones de probabilidad para: (a)  $40,000\Delta t$ , (b)  $70,000\Delta t$ , (c)  $90,000\Delta t$ , (d)  $130,000\Delta t$  y (e)  $160,000\Delta t$ , en el plano XY. Se muestra un sistema de 500 partículas con  $\rho^* = 0.8442$  y  $T^* = 0.7222$ .

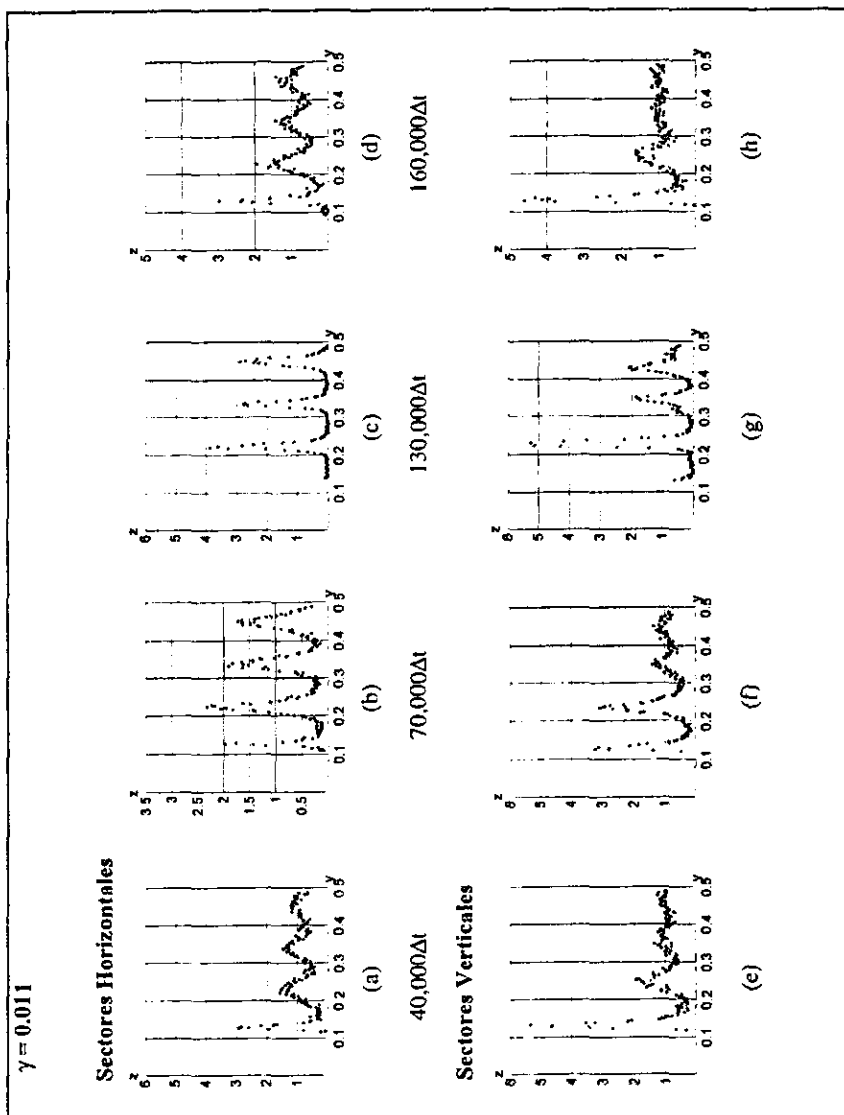


Figura 4.3. Comportamiento de las funciones radiales angulares en el plano  $YZ$  durante un pseudociclo. Se muestra un sistema de 500 partículas con  $\rho^* = 0.8442$  y  $T^* = 0.7222$ .



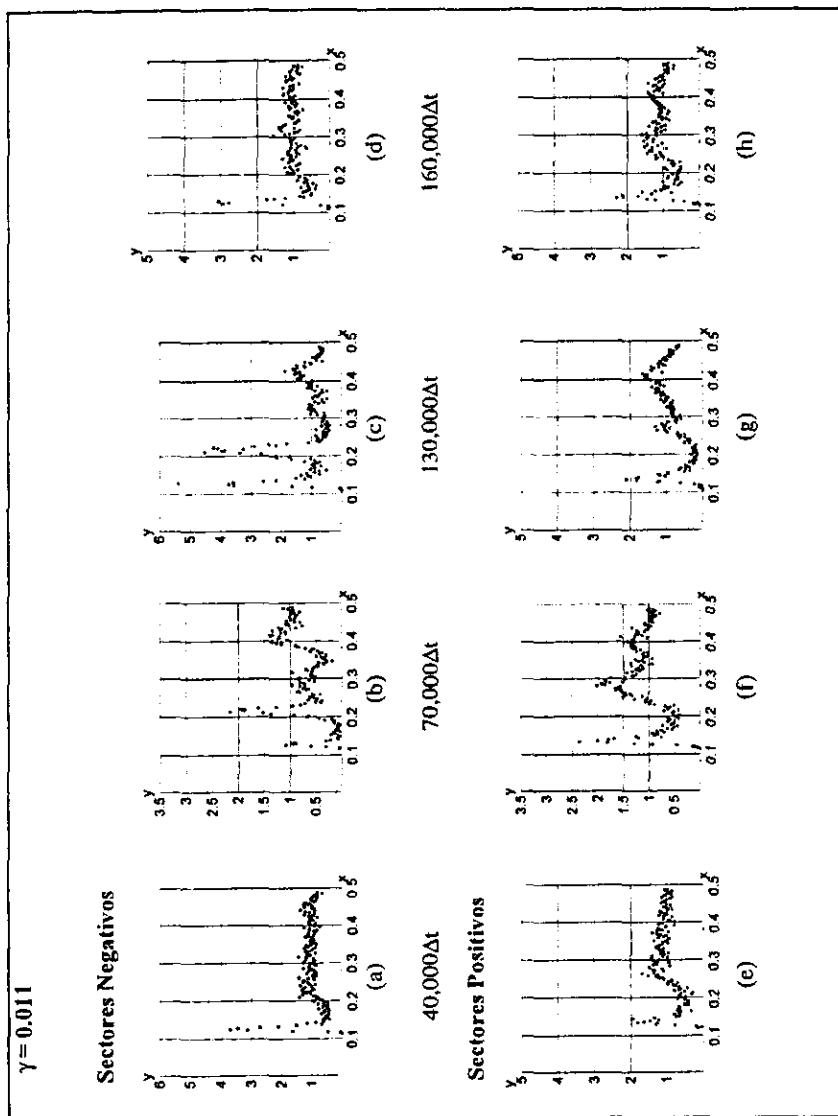


Figura 4.4. Comportamiento de las funciones radiales angulares en el plano  $XY$  durante un pseudociclo. Se muestra un sistema de 500 partículas con  $\rho^* = 0.8442$  y  $T^* = 0.7222$ .

$$\gamma = 0.017$$

Plano YZ

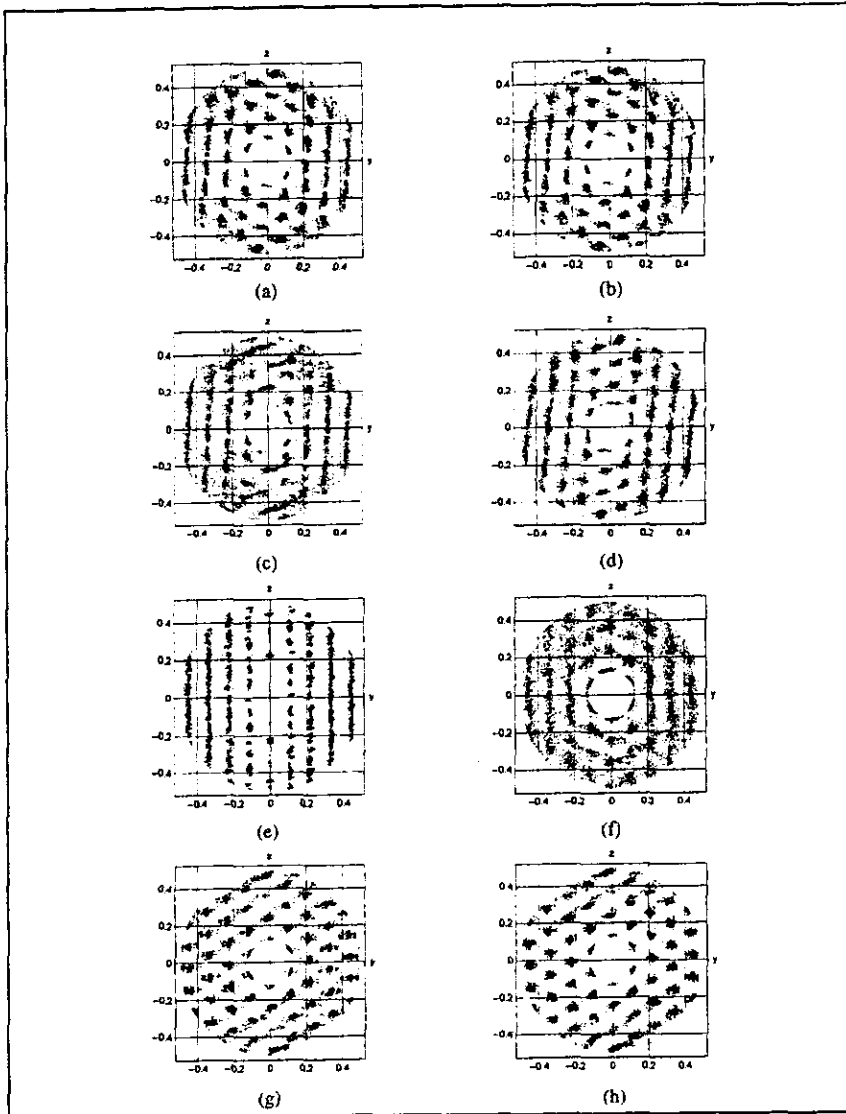


Figura 4.5. Simulación con un tiempo total de  $10^6 \Delta t$ . Las gráficas muestran la evolución en el tiempo de las funciones de probabilidad para: (a)  $50,000 \Delta t$ , (b)  $100,000 \Delta t$ , (c)  $150,000 \Delta t$ , (d)  $200,000 \Delta t$ , (e)  $250,000 \Delta t$ , (f)  $300,000 \Delta t$ , (g)  $950,000 \Delta t$  y (h)  $10^6 \Delta t$  en el plano YZ. Se muestra un sistema de 500 partículas con  $\rho^* = 0.8442$  y  $T^* = 0.7222$ .

$$\gamma = 0.017$$

Plano XY

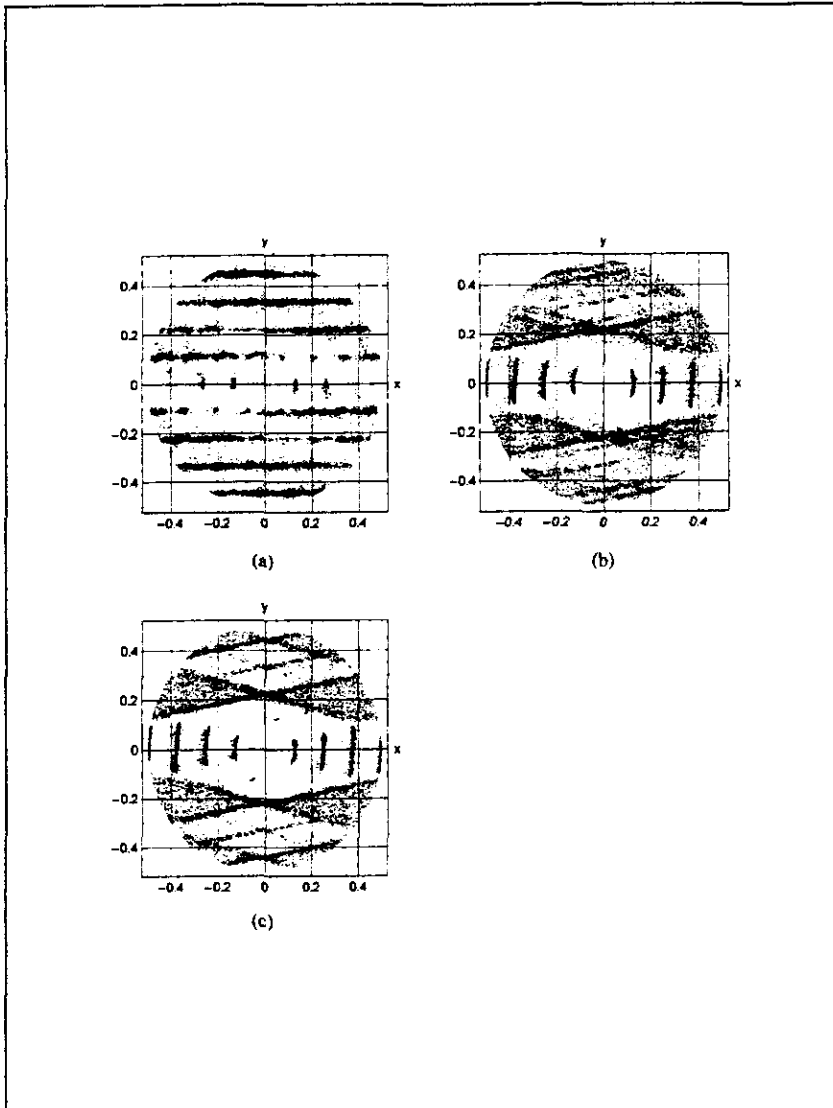


Figura 4.6. Simulación con un tiempo total de  $10^6 \Delta t$ . Las gráficas muestran la evolución temporal de las funciones de probabilidad para: (a)  $500,000 \Delta t$ , (b)  $950,000$ , (c)  $10^6 \Delta t$ , en el plano XY. Se muestra un sistema de 500 partículas con  $\rho^* = 0.8442$  y  $T^* = 0.7222$ .

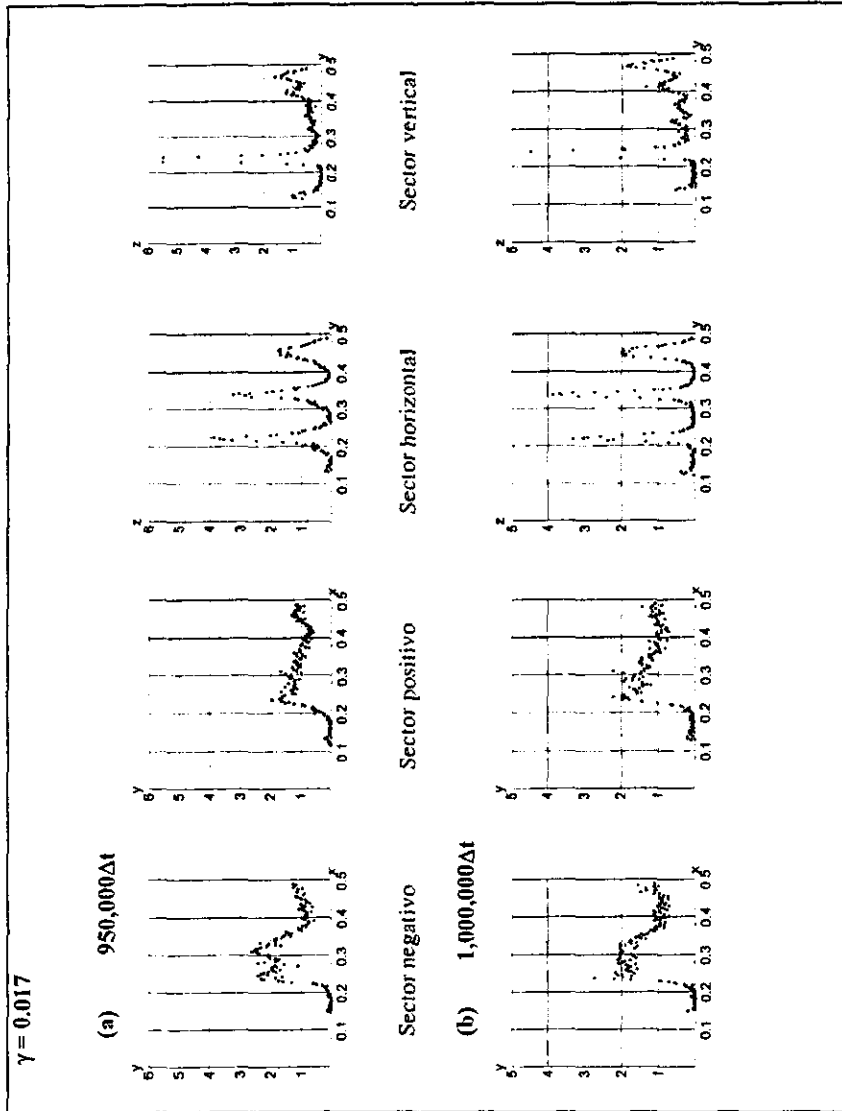


Figura 4.7. Se muestran las funciones radiales angulares de distribución tanto del plano  $XY$  como  $YZ$  únicamente para dos instantes sobre el final de la simulación.

$$\gamma = 0.019$$

Plano YZ

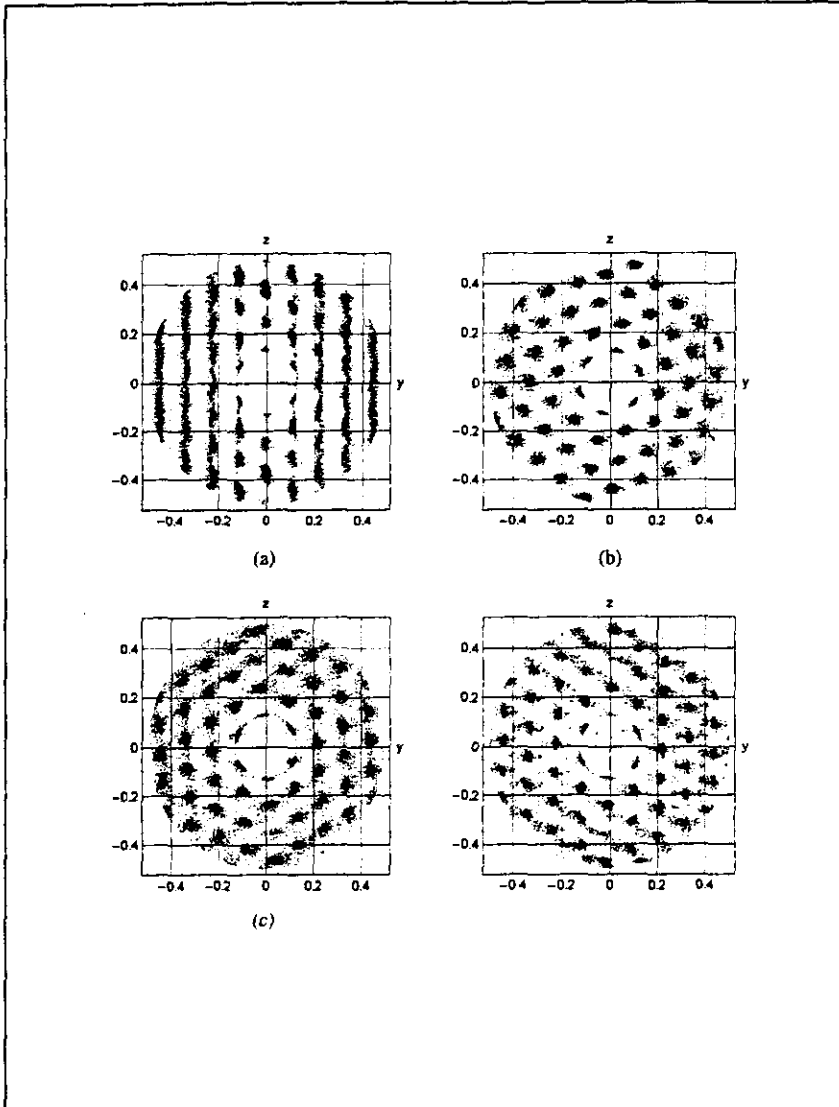


Figura 4.8. Simulación con un tiempo total de  $10^6 \Delta t$ . Las gráficas muestran la evolución en el tiempo de las funciones de probabilidad para (a)  $200,000 \Delta t$ , (b)  $550,000 \Delta t$ , (c)  $950,000 \Delta t$  y (d)  $10^6 \Delta t$ , en el plano YZ. Se muestra un sistema de 500 partículas con  $\rho^* = 0.8442$  y  $T^* = 0.7222$ .

$$\gamma = 0.019$$

Plano XY

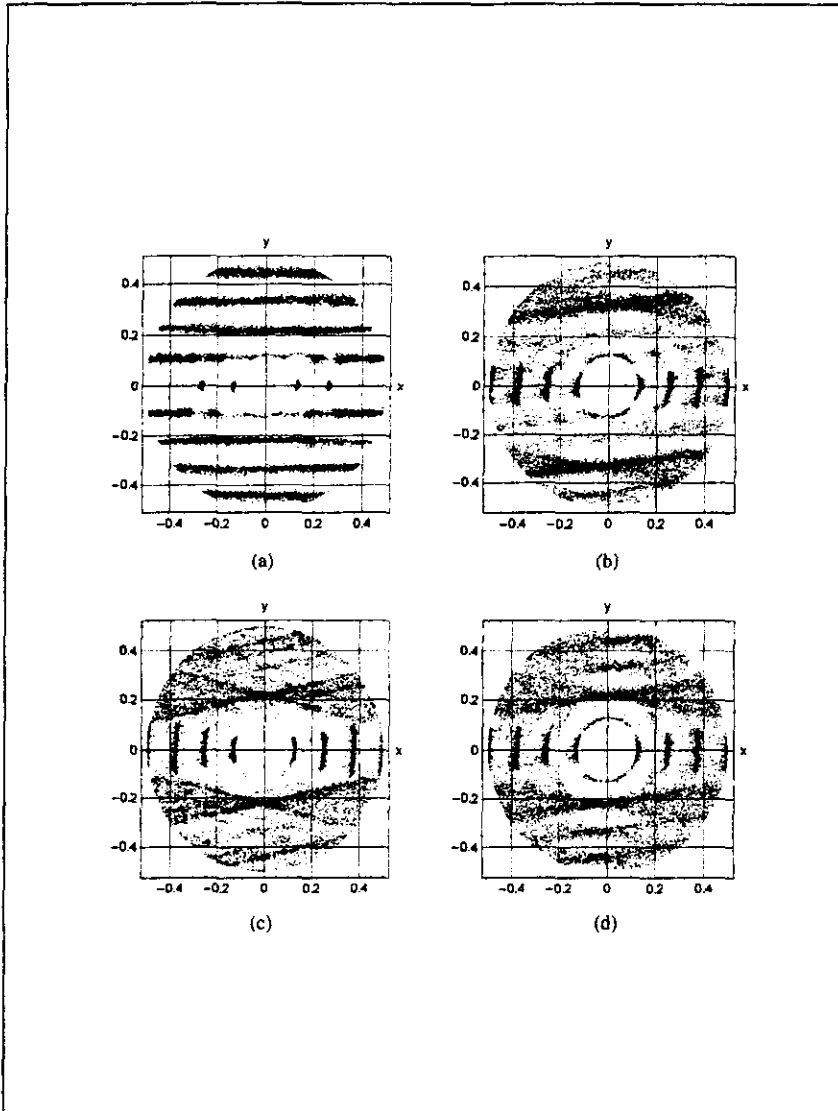


Figura 4.9. Simulación con un tiempo total de  $10^6 \Delta t$ . Las gráficas muestra la evolución en el tiempo de las funciones de probabilidad para: (a)  $200,000 \Delta t$ , (b)  $550,000 \Delta t$ , (c)  $950,000 \Delta t$  y (d)  $10^6 \Delta t$ , en el plano XY. Se muestra un sistema de 500 partículas con  $\rho^* = 0.8442$  y  $T^* = 0.7222$ .

$$\gamma = 0.019$$

Plano XZ

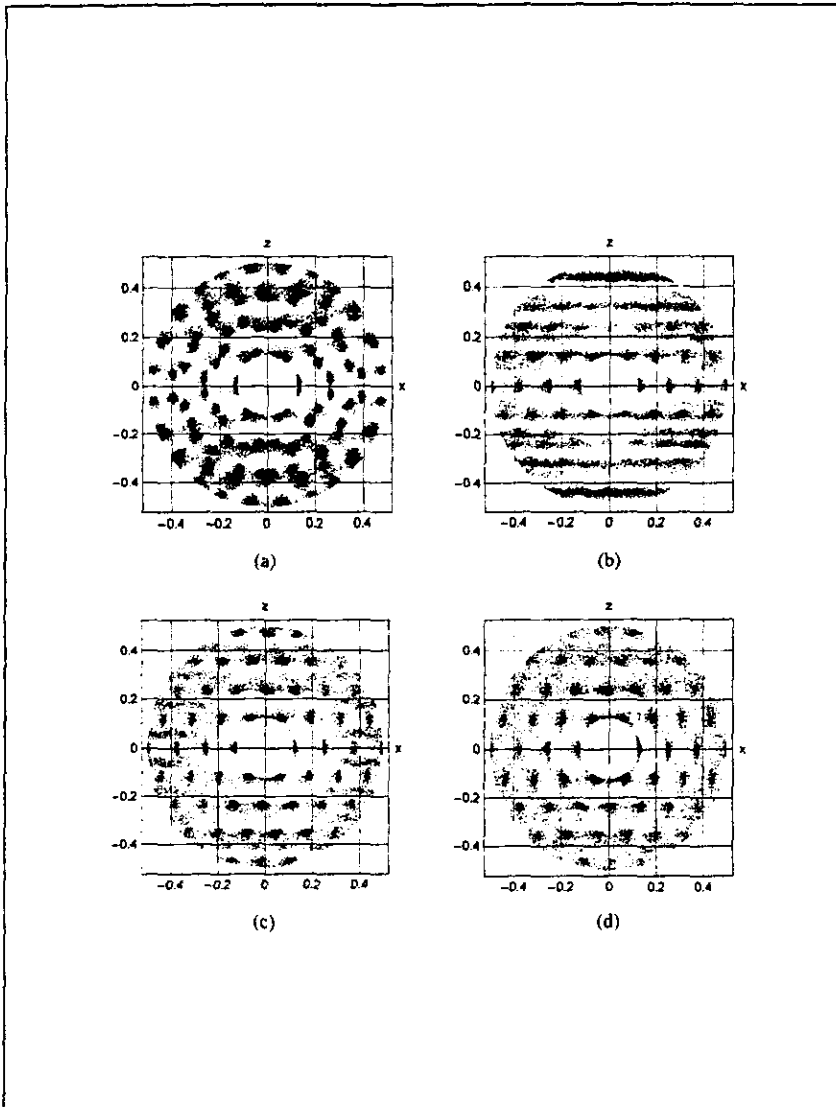


Figura 4.10. Simulación con un tiempo total de  $10^6\Delta t$ . Las gráficas muestran la evolución temporal de las funciones de probabilidad para: (a)  $200,000\Delta t$ , (b)  $550,000\Delta t$ , (c)  $950,000\Delta t$  y (d)  $10^6\Delta t$ , en el plano XZ. Se muestra un sistema de 500 partículas con  $\rho^* = 0.8442$  y  $T^* = 0.7222$ .

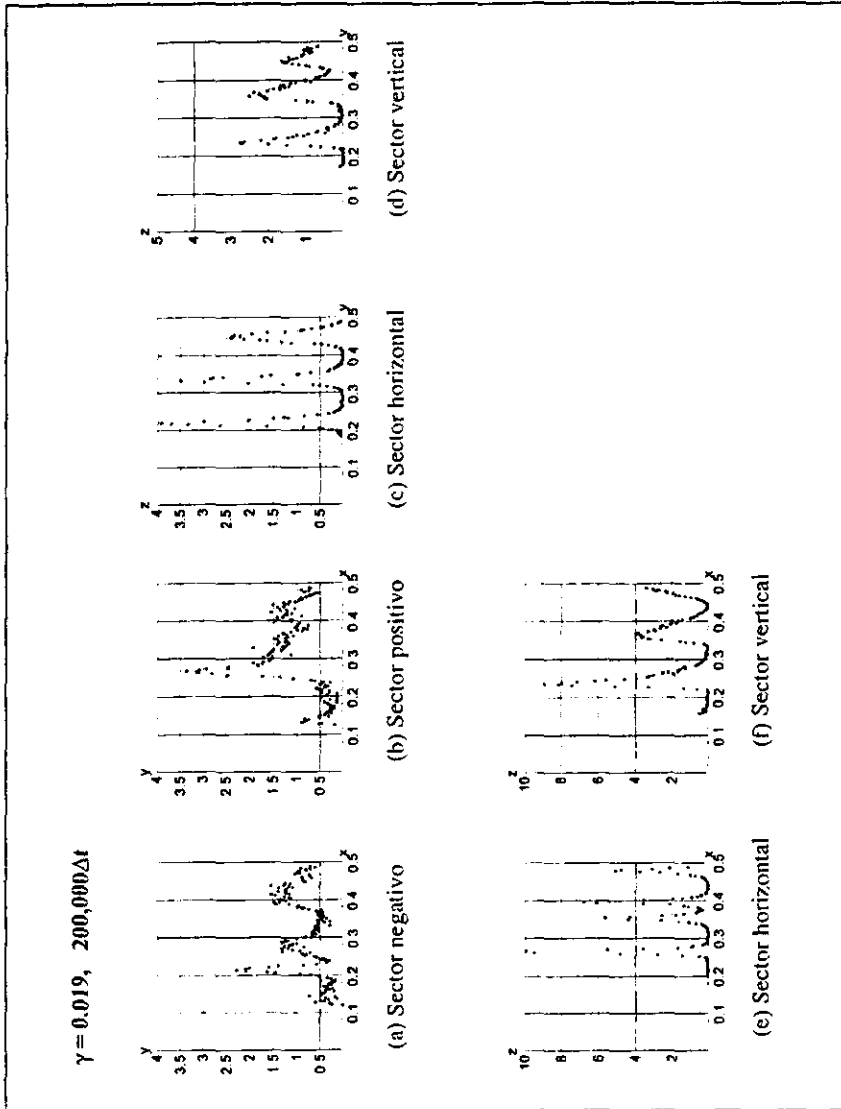


Figura 4.11. Se muestran las funciones radiales de distribución para todos los planos en un mismo instante.



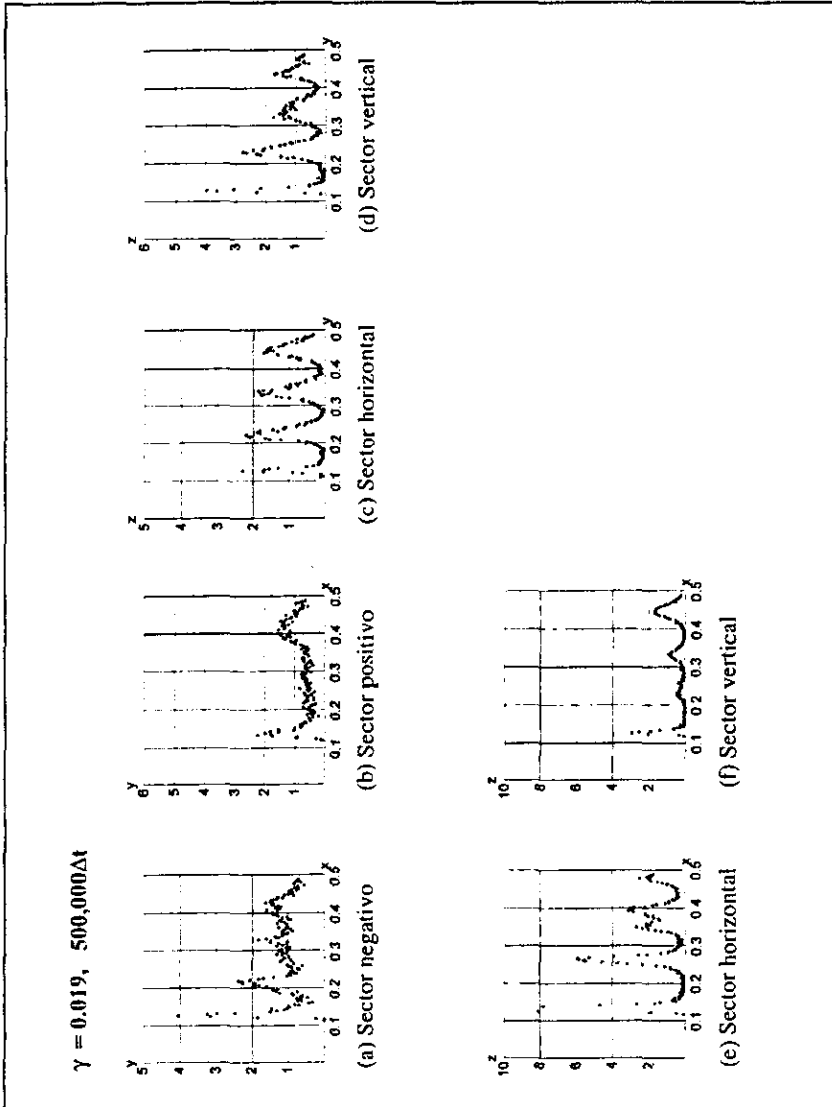


Figura 4.12. Aquí se muestran las funciones radiales de distribución para todos los planos en un mismo instante.

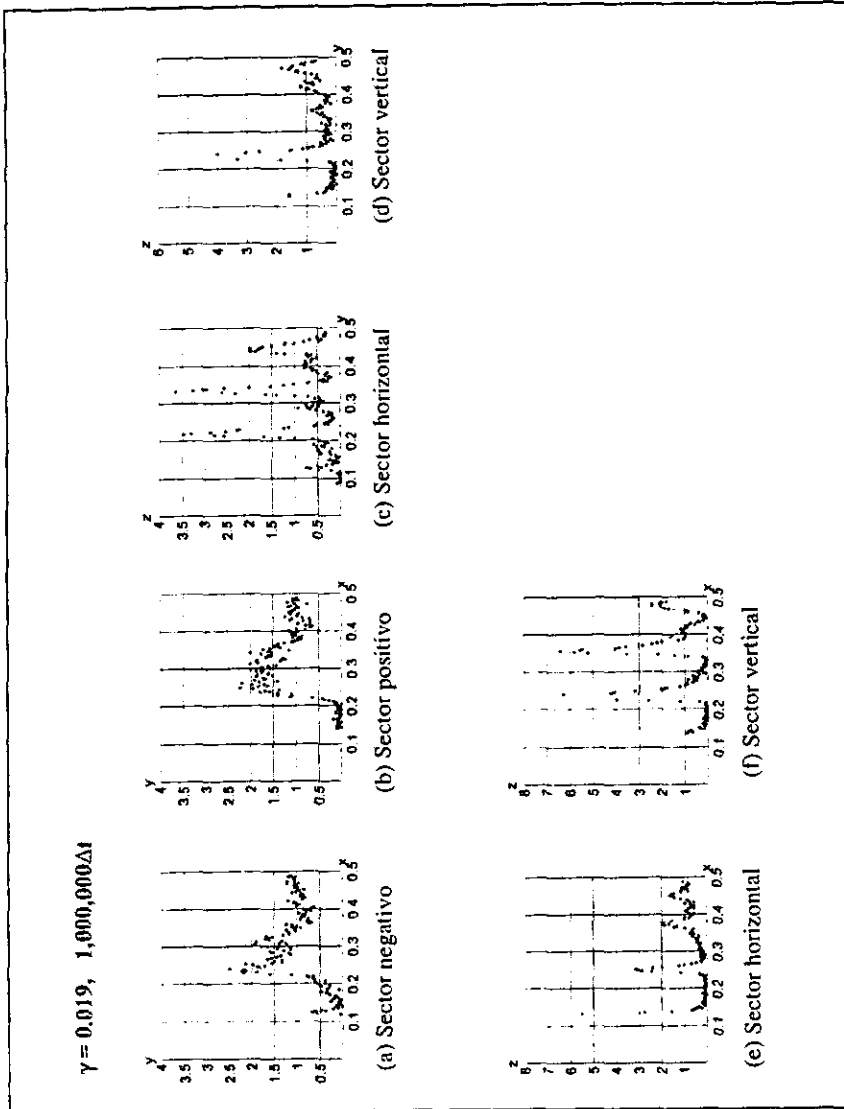


Figura 4.13. Aquí se muestran las funciones radiales de distribución para todos los planos en un mismo instante.

## Conclusiones

1. Al introducir un flujo de Couette como un campo externo de intensidad  $\gamma$  que altera la cinemática de las partículas de un sistema de Argón líquido cercano al punto triple, se observa que los cambios locales (es decir, para los primeros, segundos y terceros vecinos alrededor de una partícula) de la microestructura se pueden clasificar con base en dos intervalos:  $0.0 \leq \gamma < 0.01$  y  $0.1 \leq \gamma \leq 0.019$ . La cota superior de este último se establece únicamente por el hecho de no contar con información (simulaciones) para  $\gamma > 0.019$ .

2. Respecto del primer intervalo, la deformación que sufre la estructura es resultado de las fuerzas de restitución del equilibrio balanceadas por fuerzas débiles externas que no alteran notablemente la forma típica en equilibrio de la función de probabilidad en el plano  $XY$  y en el  $YZ$ . De hecho, la deformación más relevante proviene de los “anillos” correspondientes a los primeros y segundos vecinos que presentan ligeras angulaciones que los hacen parecer hexágonos. Pero ni siquiera esta deformación se mantiene. Es importante notar que, para las más altas velocidades dentro del intervalo, comienza a manifestarse una clara distinción de los ordenamientos microestructurales presentes en los dos planos considerados. En el plano  $XY$ , el flujo introduce alteraciones en las posiciones relativas tornándolas más aleatorias que en el equilibrio y parece suceder lo contrario en el plano  $YZ$ .

3. La microestructura del segundo intervalo sufre cambios abruptos. Desde  $\gamma = 0.01$  ya aparecen partículas en arreglos definidos que pueden ser cuasiestáticas. Tales arreglos comienzan alrededor del eje  $x$  en el plano  $XY$  de las funciones de probabilidad.

En  $YZ$ , resulta notable que al incrementar la velocidad de corte, se induce más rápido una estructura periódica hexagonal. Lo mismo sucede con el plano  $XZ$ .

4. Es importante hacer notar que el movimiento tridimensional de todo el sistema resulta difícil de imaginar y aún de comprender. Pero a pesar de ello, es claro que el sistema realiza giros sobre los ejes coordenados que necesariamente implican procesos de relajamiento más globales y probablemente más lentos.

5. Claramente, el cambio de las funciones de probabilidad y el análisis gráfico de las FDR's sirven como indicador de un cambio de fase física del sistema. Las partículas parecen coexistir en una fase desordenada (fluida) y en una fase ordenada (sólida), como si se formaran pequeñas capas de Argón que se encuentran dentro de un líquido ordenado, siguiendo una dirección, por lo menos a dimensiones más pequeñas que las dimensiones de la celda computacional. Hay que recordar, sin embargo, que se trata de un "experimento computacional" y como tal refleja, con ciertos límites, la realidad.

6. Es importante, antes de seguir con las simulaciones aumentando la velocidad de corte, entender qué pasa con las propiedades de este sistema. Por ejemplo, la distorsión del arreglo espacial de las partículas o de las funciones de distribución radial es la responsable del dicroísmo y la birrefringencia del flujo, es decir, la distorsión se tiene que reflejar en la presencia de anisotropía en el tensor eléctrico.

7. Debido a que la transición de fase existe sobre un límite termodinámico, es difícil establecer sentencias definitivas acerca de la naturaleza y aún de la existencia de esa fase de transición de la simulación del pequeño sistema para intervalos de tiempo finitos. Resultaría interesante delimitar la región de densidades en la que la transición persiste. Además,

## Apéndice A

### Condición de Lees-Edwards

Sea  $L$  la longitud de la celda de simulación donde el perfil (macroscópico) de velocidades toma el valor de cero en el origen de la celda principal. Se puede decir que localmente (y para  $\gamma$  pequeñas) la distribución de velocidades térmicas (microscópicas) mantiene una estadística maxwelliana con una velocidad neta macroscópica que es resultado del flujo impuesto. De esta forma, la velocidad de la partícula  $i$  está dada por la suma de la velocidad térmica  $c_i$  y la velocidad de flujo  $u(r_j)$ :

$$\hat{r}_i = c_i + u(r_j) = c_i + i\gamma y_i. \quad (\text{A.1})$$

Como la velocidad de flujo es función solamente de la coordenada  $y$ , interesan aquellas partículas que abandonan la celda por la dirección  $y$  sin que las componentes para la velocidad térmica  $c_i$ , en las direcciones  $x$  y  $z$  sufran un cambio. Al tiempo  $t = 0$ ,  $r_i$  tiene imágenes en  $r'_i = r_i + jL$  y  $r''_i = r_i - jL$ , siendo  $j$  un entero. Después del tiempo  $t$ , la partícula  $i$  y sus dos imágenes  $r'_i$  y  $r''_i$  están dadas por

$$r_i(t) = r_i(0) + \int_0^t \hat{r}_i(s) ds = r_i(0) + \int_0^t (c_i + i\gamma y_i) ds, \quad (\text{A.2})$$

$$r'_i(t) = r'_i(0) + \int_0^t (c'_i + i\gamma y'_i) ds, \quad (\text{A.3})$$

$$r''_i(t) = r''_i(0) + \int_0^t (c''_i + i\gamma y''_i) ds. \quad (\text{A.4})$$

donde  $y_i$  y  $c_i$  (y sus imágenes) son función del tiempo. Ahora, por definición, la velocidad térmica de la partícula y la de sus imágenes son iguales, es decir, tenemos que  $c'_i = c''_i = c_i$ ,

por lo que

$$\begin{aligned}
 r_i'(t) &= r_i(0) + jL + \int_0^t (c_i + i\gamma(y_i + L)) ds \\
 &= r_i(0) + \int_0^t (c_i' + i\gamma y_i) ds + jL + i\gamma Lt \\
 &= r_i(t) + jL + i\gamma Lt.
 \end{aligned} \tag{A.5}$$

Análogamente, se encuentra que

$$r_i''(t) = r_i(t) - jL - i\gamma Lt. \tag{A.6}$$

Si la partícula en  $r_i(t)$  sale por la parte inferior de la celda, ésta será reemplazada por la partícula imagen en  $r_i''(t)$

$$r_i^{\text{nueva}} = (r_i'')_{\text{mod } L} = (r_i - i\gamma Lt)_{\text{mod } L}, \tag{A.7}$$

donde  $(r_i'')_{\text{mod } L}$  es el módulo de  $r_i''$ , de forma que siempre se tenga situada a la partícula dentro de la celda de simulación.

Físicamente, la posición de reingreso de la partícula se ve afectada por el flujo. Esto es, al reintroducir la partícula por la parte superior, ésta tendrá un desplazamiento extra hacia la izquierda en la dirección  $x$ , mientras que si se reintroduce por abajo, el desplazamiento extra será hacia la derecha.

## Bibliografia

- [1] Allen, M.P., & Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, N.Y., U.S.A. (1990).
- [2] Balucani, U. & Zoppi, M., *Dynamics of Liquid State*, The Oxford University Press, Oxford, U.K. (1994).
- [3] Ciccotti, G., Frenkel, D. & McDonald, I. R., *Simulation of Liquids and Solids*, North-Holland, Amsterdam, (1990).
- [4] Cook, G. A., et al., *Argon, Helium and the rare gases. The elements of the Helium. VI. Group*, Interscience Publishers, N.Y., U.S.A., (1961).
- [5] Christman, J. R., *Fundamentals of Solid State Physics*, John Wiley & Sons, N.Y., U.S.A. (1988).
- [6] Evans, D. J., Rheological properties of simple fluids by computer simulation, *Phys. Rev. A* 23(4):1988-97(1981).
- [7] Evans, D. J., Hanley, H. J. M. & Hess, S., Non-Newtonian phenomena in simple fluids, *Physics Today*: 25:26-33(1984).
- [8] Evans, D.J. & Morris, G. P., Non-Newtonian molecular dynamics, *Comput. Phys. Rep.* 1:297-344(1984).
- [9] Evans, J. E. & Morris, G. P., *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*, Academic Press, N.Y., U.S.A. (1990).
- [10] Greiner, W. et al., *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, Germany (1997).
- [11] Haile, J. M., *Molecular Dynamics Simulations*, John Wiley & Sons, N.Y., U.S.A. (1992).
- [12] Halaney, A. & Răsvan., *Applications of Liapunov Methods in Stability*, Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands (1993).
- [13] Hanley, H. J. M., Rainwater, J.C. & Hess, S., Shear-induced angular dependence of the liquid pair correlation function, *Phys. Rev. A* 36(4):1795-802(1987).

- [14] Hansen, J. P. & McDonald, I. R., *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London, U.K. (1990).
- [15] Heermann, D. W., *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, Springer-Verlag, N.Y., U.S.A. (1990).
- [16] Hess, S., Shear-flow-induced distortion of the pair-correlation function, *Phys. Rev. A* **22**(6):2844-48(1980).
- [17] Hess, S & Hanley, H. J. M., Stokes-Maxwell relations for the distorted fluid microstructure, *Phys. Lett. A* **98**(1,2):35-38(1983).
- [18] Hoover, W. G. & Alder, B. J., Studies in molecular dynamics. IV. The pressure, collision rate, and their number dependence for hard disks, *J. Chem. Phys.* **46**:686-91(1967).
- [19] Hoover, W. G. & Ashurst, W. T., *Nonequilibrium molecular dynamics. In Theoretical chemistry: Advances and perspectives Vol 1*. Academic Press, N.Y., U.S.A. (1975).
- [20] Hoover, W. G., Nonequilibrium molecular dynamics, *A. Rev. Phys. Chem.* **34**:103-27(1983).
- [21] Hoover, W. G., *Computational Statistics Mechanics*, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands (1991).
- [22] Khoo, I. C., *Liquid Crystals. Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena*, John Wiley & Sons, N.Y., U.S.A. (1995).
- [23] Kolmogorov, A., *Foundations of the Theory of Probability*, Chelsea, (1950).
- [24] Leach, A. R., *Molecular Modelling. Principles and Applications*, Addison Wesley Longman, Singapore (1996).
- [25] Lees, A. W. & Edwards, S. F., The computer study of transport processes under extreme conditions, *J. Phys. C* **5**:1921-9(1972).
- [26] Levesque, D., Verlet, L. & Kurkijarvi, J., Computer experiments on classical fluids. IV. Transport properties and time correlation functions of the Lennard-Jones liquid near its triple point, *Phys. Rev. A* **7**:1690-700(1973).
- [27] Loose, W. & Hess, S., Rheology of dense model fluids via nonequilibrium molecular dynamics: shear thinning and ordering transition, *Rheol Acta* **28**(2):91-101(1989).
- [28] Lyapunov, A. M., *The General Problem of the Stability of Motions*, Taylor & Francis, London, U.K. (1992).



- [29] Ma, S. K., *Statistical Mechanics*, Word Scientific, Singapore (1985).
- [30] Metropolis, N. *et al.*, Equation of state calculations by fast computing machines, *J. Chem. Phys.* **21**;1087-92(1953).
- [31] Rahman, A., Correlations in the motion of atoms in liquid Argon, *Phys. Rev. A* **136**;405-11(1964).
- [32] Verlet, L., Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, *Phys. Rev.* **159**(1):98-103(1967).
- [33] Zepeda Ruiz, L. A., *Anisotropía Microestructural Inducida por Flujos Fuertes. Simulación Mediante Técnicas de Dinámica Molecular*, Tesis de Licenciatura, Fac. de Ciencias, U.N.A.M., México, (1994).