

46
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**ANISOTROPIA MICROESTRUCTURAL INDUCIDA
POR FLUJOS FUERTES. SIMULACION MEDIANTE
TECNICAS DE DINAMICA MOLECULAR**

T E S I S
Que para obtener el Título de
F I S I C O
p r e s e n t a

LUIS ARTURO ZEPEDA RUIZ



México, D. F.

1994

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 está 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
AVANZADA DE
MEXICO

M. EN C. VIRGINIA ABRIN BATULE

Jefe de la División de Estudios Profesionales
Facultad de Ciencias
Presente

Los abajo firmantes, comunicamos a Usted, que habiendo revisado el trabajo de Tesis que realiz(ó)ron el pasante(s) LUIS ARTURO ZEPEDA RUIZ

con número de cuenta 9052282-6 con el Título:

"Anisotropía microestructural inducida por flujos fuertes. Simulación mediante técnicas de dinámica molecular".

Otorgamos nuestro **Voto Aprobatorio** y consideramos que a la brevedad deberá presentar su Examen Profesional para obtener el título de Físico

GRADO	NOMBRE(S)	APELLIDOS COMPLETOS	FIRMA
	DR. ENRIQUE GEFROY AGUILAR		
	Director de Tesis		
	DR. ALIPIO GUSTAVO CALLES MARTINEZ		
	DR. MARCIAL BONILLA MARIN		
	DR. LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS		
Suplente	DR. GUILLERMO FULOS CARDENAS		
Suplente			

Índice.

Introducción.	1
Capítulo 1	
Dinámica Molecular y sus Principios.	4
1.1 Breve Historia de las Simulaciones por Computadora	4
1.2 Modelado vs. Simulación.	6
1.3 Fluctuaciones Termodinámicas y Dinámica Molecular.	7
1.4 Determinación de las Propiedades de Interés.	10
1.5 Condiciones de Frontera Periódica.	12
1.6 El Potencial de Interacción y Modelo Molecular.	14
1.7 Propiedades y Observables Estructurales.	21
Capítulo 2	
Algoritmo Numérico para la Simulación.	26
2.1 Pasos del Algoritmo.	26
2.2 El Algoritmo Numérico.	28
2.3 Condiciones Iniciales.	31
2.4 Dinámica Molecular Fuera del Equilibrio.	34
2.5 La Fuerza Externa: un Flujo Cortante Simple.	35
2.6 Adaptación de las Condiciones de Frontera Periódica.	41
2.7 El Cálculo de las Fuerzas y Potenciales de Interacción.	46
2.8 El Sistema a Temperatura Fija.	50

Capítulo 3	
Anisotropía Microestructural.	53
3.1 Definiciones y Composición Inicial.	53
3.2 Cálculo de la Propiedad de Interés.	58
3.3 Resultados.	59
Capítulo 4	
Conclusiones.	81
Referencias.	84

Introducción.

Muchos de los procesos industriales someten a los fluidos a condiciones de temperatura y presión altas o a la interacción con flujos fuertes. Para poder entender la forma en que dichos flujos afectan el comportamiento de los fluidos, como los líquidos poliméricos, las suspensiones coloidales, los geles, etc., es necesario estudiar la respuesta del fluido ante la presencia de dichos campos externos para poder determinar algunas de sus propiedades, como la viscosidad en función de la historia de la deformación y su composición molecular. Estudiar las propiedades del material en función de los parámetros anteriores es necesario para poder crear modelos matemáticos que nos permitan describir la reología de dichos sistemas, y así poder predecir su comportamiento ante situaciones extremas.

Generalmente y dentro de las condiciones de laboratorio, los fluidos con bajo peso molecular son fluidos con un comportamiento newtoniano, en donde la viscosidad es independiente del valor de la velocidad de corte, pero para los fluidos poliméricos la viscosidad observada no permanece constante. Muchas de las propiedades materiales como la viscosidad varían con el tipo o son función de las características de los flujos a los que se encuentran sometidos. Dado que los procesos industriales requieren de flujos fuertes, entonces resulta de interés estudiar los cambios de la microestructura del material ante la presencia de un flujo fuerte, lo que nos permite comprender muchos de los fenómenos que ocurren con los líquidos poliméricos como el adelgazamiento (shear thinning) y la elasticidad entre otros.

La mayoría de estos sistemas complejos son casi imposibles de estudiar de una forma analítica por lo que se han desarrollado técnicas como las simulaciones por computadora con las que podemos estudiar a este tipo de sistemas. De esta forma, el uso de las simulaciones en computadora, nos permite llenar el espacio que existe entre la teoría y el experimento, ya que los resultados obtenidos a partir de las simulaciones pueden ser comparadas con aquellas obtenidas experimentalmente. Las simulaciones en computadora mediante técnicas de Dinámica Molecular nos permiten relacionar, en forma directa, las propiedades microscópicas de los sistemas –la masa de los átomos, la

interacción entre ellos, etc.– con las propiedades macroscópicas de interés experimental: la ecuación de estado, coeficientes de transporte y propiedades estructurales, entre otros. Como la parte principal del trabajo a realizar en simulaciones de Dinámica Molecular es la solución numérica de las ecuaciones de movimiento de un sistema complejo, entonces podemos calcular la trayectoria en el espacio fase de las moléculas tanto en modelos de sólidos, líquidos o gases. Esto nos permite describir la forma en que las posiciones, velocidades y orientaciones cambian con el tiempo, mostrando la forma en que interactúan entre ellas y con sus alrededores. Esto es, podemos realizar experimentos y obtener resultados útiles que de otra manera resultan imposibles de llevar a cabo en el laboratorio.

El propósito de este trabajo ha sido el desarrollar un algoritmo que primero simule sistemas de partículas sujetas a dos tipos de fuerzas: las interatómicas y las debidas a un flujo cortante simple. Un segundo objetivo ha sido presentar las consecuencias del campo externo sobre las funciones de configuración. El algoritmo se asemeja al propuesto inicialmente por Lees y Edwards [7], con una modificación importante en el procedimiento para mantener la temperatura del sistema constante. Los resultados para flujos con rapidez de corte pequeñas son equivalentes a los de Evans *et al.* [23] que, sin embargo, se obtuvieron con un algoritmo diferente al aquí presentado. Para poder alcanzar grandes valores en la rapidez de corte se requiere un algoritmo robusto y aquí se presentan resultados no reportados en la literatura, a conocimiento del autor.

Por lo anterior, en el capítulo 1 se estudia la forma en que las propiedades microscópicas de un sistema (como las interacciones moleculares y las fluctuaciones termodinámicas entre otras) nos dan la posibilidad de conocer ciertas propiedades macroscópicas de los fluidos de interés. Al estudiar a un líquido en el que dominan los efectos de superficie, la simulación nos dará información acerca del comportamiento del líquido cercano a las superficies sólidas. Pero para los estudios en los que este tipo de efectos no son de interés es necesario evitarlos usando las llamadas condiciones de frontera periódica, que nos permiten estudiar las propiedades del líquido en conjunto. Ahora, en este estudio hay que tener en cuenta la forma en que las moléculas interactúan unas con otras, ya que se ha demostrado que en muchos casos los potenciales de interacción simples (y por lo tanto las fuerzas) son responsables de muchos de los efectos observados experimentalmente. La elección de un potencial de interacción adecuado para

la simulación nos permitirá obtener directamente propiedades experimentales de los sólidos y líquidos, entre las que se encuentra la microestructura del sistema, la cual es responsable de muchas propiedades de carácter macroscópico.

En el capítulo 2 se presenta una de las formas en que se puede estudiar a los líquidos mediante un algoritmo numérico que nos permita conocer la evolución temporal de las posiciones y velocidades de las partículas que lo componen. Dependiendo de las características del sistema a simular, entonces es necesario escoger un algoritmo adecuado, que sea simple de manejar, que no requiera de un equipo de cómputo sofisticado y que también que sea estable durante la simulación del problema. Nuestro propósito es simular el movimiento de partículas esféricas que se encuentran bajo la acción de un flujo cortante y que interactúan por medio de un potencial esférico (tipo Lennard-Jones). Para ello, es necesario modificar las condiciones de frontera periódica, ya que en este caso, tanto las posiciones como las velocidades de las partículas no están determinadas únicamente por las fuerzas de carácter intermolecular, sino que se ven alteradas por la presencia de una fuerza externa. Como esta fuerza externa es de carácter disipativo la energía del sistema no se conserva, lo que provoca un aumento continuo de los valores de algunas propiedades termodinámicas del sistema como la energía interna y la temperatura. Entonces es necesario adaptar un mecanismo que nos permita llegar al equilibrio termodinámico en donde las propiedades del sistema, así como los cambios en la microestructura puedan ser calculados. Lo anterior es necesario para poder analizar los cambios inducidos en la microestructura por la presencia del flujo cortante.

En el capítulo 3 se presentan las ideas relativas a la estructura que presentan los líquidos. El estudio de esta estructura regular en la vecindad de las moléculas nos revela propiedades de interés intrínseco así como, en forma indirecta y con base en teorías de respuesta lineal, nos revela el comportamiento de ciertas propiedades como la viscosidad y la elasticidad en función de las deformaciones o campos externos. Para poder estudiar éstos cambios en la conformación estructural se necesita conocer propiedades que puedan ser calculadas fácilmente durante el desarrollo de las simulaciones. Una de ellas es la función de distribución radial $g(r)$ la cual nos relaciona los cambios en la microestructura con las propiedades antes mencionadas, representando una variación en la densidad microscópica con respecto a valores macroscópicos, como son la temperatura del sistema y la velocidad de corte del flujo.

Capítulo 1.

Dinámica Molecular y sus Principios.

Para todo sistema macroscópico, la mecánica clásica permite, en principio, una descripción *microscópica* completa de los estados de un sistema. Cuando las ecuaciones de movimiento se combinan con condiciones iniciales y condiciones de frontera, entonces también se puede predecir la evolución temporal del sistema. Sin embargo, para aquellos sistemas con más de sólo algunos grados de libertad este ejercicio resulta inútil en la mayoría de los casos de interés, pues no se conocen soluciones analíticas del problema. Esto es, no existe forma práctica de conocer el estado microscópico de un sistema para todo instante del tiempo. También es claro que no se sabe como resolver las ecuaciones de movimiento para un sistema de 10^{23} moléculas, y por lo tanto, otras metodologías deberán emplearse para el estudio de sistemas macroscópicos.

1.1 Breve Historia de las Simulaciones por Computadora.

El estudio del estado líquido de la materia tiene una larga y rica historia, tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Los primeros modelos de los líquidos, realizados alrededor de 1957, involucraban la manipulación física y el análisis de un gran número de objetos físicos (macroscópicos) de gran tamaño que representaban a las moléculas [1]. Sin embargo, su uso tenía grandes limitaciones, entre las más importantes se encuentran la forma en que interactúan entre sí dichos objetos y el efecto de la gravedad que no se puede eliminar en el laboratorio. La respuesta natural a este problema ha sido el usar modelos matemáticos en lugar de uno físico y realizar el análisis por computadora. La primera simulación en computadora se realizó en Los Alamos National Laboratories en los Estados Unidos por Teller *et al.* [2] en el año de 1953, en una de las computadoras más poderosas de aquellos años llamada MANIAC.

Los primeros estudios se basaron en métodos denominados de Monte Carlo, llamados así por el importante papel que juegan los números aleatorios. Estos modelos para la representación de líquidos estaban basados en esferas duras y discos. Con el paso de los años ha sido posible simular potenciales de interacción del tipo Lennard-Jones y de esta manera conocer las propiedades *estáticas* de dichos modelos. Sin embargo, para poder obtener información de las propiedades *dinámicas* de un sistema de muchas partículas se tiene que hacer uso de otra técnica, la cual debe describir la solución de las ecuaciones clásicas de movimiento (ecuaciones de Newton) para un conjunto de moléculas, y que recibe el nombre de *Dinámica Molecular*.

Los primeros estudios de *Dinámica Molecular* fueron realizados por Alder y Wainwright en 1957 y 1959 para un sistema de esferas duras [3,4], en donde las partículas se movían a velocidad constante entre choques perfectamente elásticos, pudiéndose así resolver el problema dinámico sin requerir el uso de aproximaciones a las ecuaciones de movimiento. En 1964, Rahman logró resolver las ecuaciones de movimiento para un conjunto de partículas con fuerzas de interacción por pares del tipo Lennard-Jones [5], usando un procedimiento iterativo que, a medida que el sistema evoluciona en el tiempo, calcula las posiciones y velocidades paso a paso ya que las fuerzas cambian continuamente conforme las partículas se mueven.

En general, las propiedades de interés se calculan como promedios a lo largo de la trayectoria en el *espacio fase* (de posiciones \mathbf{r} y momentos \mathbf{p}) del sistema [6], por lo que es imprescindible integrar las ecuaciones de movimiento por un tiempo muy largo, de manera que tales promedios sean representativos del promedio sobre *todo* el espacio fase accesible al sistema (ampliaremos estas ideas en la sección 1.4).

Desde sus inicios, las simulaciones por computadora se han desarrollado rápidamente, modelando actualmente líquidos diatómicos, moléculas rígidas y hasta moléculas de grandes pesos moleculares como las proteínas. Asimismo, con la introducción de los métodos fuera del equilibrio, las técnicas de Dinámica Molecular han permitido predecir los coeficientes de transporte [7,8], tales como la viscosidad de líquidos sujetos a flujo, la difusividad térmica o másica, etc.

1.2 Modelado vs. Simulación.

Ya sea que se estudie teórica o experimentalmente a un sistema, el procedimiento de estudio es el mismo. Primero manipulamos y controlamos ciertas observables; posteriormente el sistema responde y finalmente, medimos o calculamos las observables de interés. Tanto la simulación como el análisis teórico se realizan mediante un modelo de la realidad física que se desea estudiar. Sin embargo, existen diferencias importantes entre ambas metodologías de estudio que es pertinente mostrar.

El modelo de un sistema real consiste en la representación matemática de los fenómenos físicos más importantes a estudiar. Asimismo, y dado que el sistema físico no está aislado completamente, entonces siempre hay efectos (la mayoría de las veces pequeños) que no se consideran para propósitos del modelado. Esto es, al modelar un sistema intentamos desacoplar y remover aquellas interacciones que tienen poca o nula influencia (o relevancia) sobre las observables que se están estudiando. Debido a esto y por una parte, un modelo es más sencillo que el mismo sistema y se le permite una cantidad menor de estados accesibles en el espacio fase; el número de variables independientes es, en general, mucho menor que las necesarias para describir la realidad física, y entonces los estados accesibles están en un subespacio del espacio fase del sistema. Por otra parte, desacoplar las interacciones significa poder relajar las restricciones; por lo que el modelo puede alcanzar estados originalmente inaccesibles al sistema. Entonces, los estados del espacio fase accesibles al modelo son un subconjunto del espacio fase del sistema original. Por tanto, resulta de capital importancia que las observables medidas del modelo sean consistentes con aquellas del sistema original, aunque lo sean para un conjunto restringido de observables manipulables.

Una simulación es aún más complicada que el mismo sistema a simular, en cuanto a que la simulación se realiza con un número limitado de restricciones. Entonces, una simulación puede alcanzar una cantidad mayor de estados de los que puede alcanzar el sistema original.

1.3 Fluctuaciones Termodinámicas y Dinámica Molecular.

Al aplicar una perturbación externa a un fluido simple, ésta tiende a desaparecer resultado de los procesos de relajación del sistema como lo explica el principio de Le Chatélier [9]. Con base en una descripción macroscópica, los fenómenos de disipación son los procesos que determinan las propiedades de transporte de un fluido, entre los cuales se encuentran la difusión, la viscosidad y la conductividad térmica, entre otros. En la ausencia de perturbaciones externas, un sistema a temperatura finita, experimenta fluctuaciones microscópicas espontáneas que de igual forma son disipadas al exterior. Al observar dichas fluctuaciones podemos estudiar las propiedades de transporte de un sistema en *equilibrio termodinámico* y obtener información concerniente a la dinámica del fluido como lo predicen las relaciones de Green-Kubo [10].

El estudio del comportamiento de las fluctuaciones termodinámicas presupone la estructura de un fluido como un medio continuo, pero cuando en dicha descripción intervienen parámetros intermoleculares, la estructura molecular del fluido toma importancia pues la descripción del continuo deja de ser válida y debemos describir al sistema como un conjunto de partículas que interactúan entre sí. Ésta es la base de la *Dinámica Molecular*.

La Dinámica Molecular nos permite ligar las respuestas macroscópicas de un sistema con sus propiedades microscópicas usando conceptos moleculares como potenciales de interacción, distribuciones de partículas en el equilibrio y fluctuaciones termodinámicas. Por lo anterior, es importante estudiar tanto la relación entre las interacciones moleculares y los movimientos atómicos, como las propiedades macroscópicas de un fluido. De esta manera, es posible aplicar cálculos hidrodinámicos, en donde los cambios en el fluido se realizan en tiempos suficientemente lentos que se puede considerar al sistema en un estado de equilibrio termodinámico, a regiones donde las variaciones espacio-temporales son comparables con el camino libre promedio y el tiempo promedio de las colisiones entre partículas; es en estas regiones donde la estructura *local* del fluido tiene que ser considerada.

La Dinámica Molecular abarca dos formas generales: una para sistemas en el equilibrio y otra para sistemas fuera del equilibrio. Como lo establecieron Alder y Wainwright a finales de los 50's [4], la Dinámica Molecular Clásica (en el equilibrio) se aplica a sistemas aislados que contienen un número fijo de moléculas N en un volumen fijo V . Debido a que el sistema se encuentra aislado, la energía total E es una constante, donde E es la suma de las energías cinética y potencial de las partículas o átomos, por lo que las variables N , V y E determinan el estado termodinámico del sistema.

En un sistema caracterizado por NVE , la evolución temporal en el espacio fase se calcula resolviendo las ecuaciones de movimiento de Newton para las posiciones y momentos de todas las partículas:

$$\mathbf{F}_i(t) = m \ddot{\mathbf{r}}_i(t) = - \frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (1.1)$$

donde \mathbf{F}_i es la fuerza sobre la partícula i debida a las $N-1$ partículas restantes, $\ddot{\mathbf{r}}$ indica la segunda derivada total temporal de \mathbf{r} y m es la masa molecular. Integrando en el tiempo una vez la ecuación 1.1 obtenemos los momentos atómicos; integrando una segunda vez obtenemos las posiciones atómicas. La ecuación 1.1 y sus ecuaciones asociadas nos permiten conocer *numéricamente* la trayectoria en el espacio fase como una sucesión de puntos a los tiempos t_i, t_{i+1} , etc. Integrando durante varios miles de pasos en el tiempo podemos obtener la trayectoria en el espacio fase de las partículas, para las cuales, el promedio temporal $\langle A \rangle$ puede calcularse para obtener la propiedad macroscópica asociada:

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} A(\tau) d\tau. \quad (1.2)$$

En el equilibrio este promedio $\langle A \rangle$ no depende del tiempo inicial t_0 . $\langle A \rangle$ representa tanto las propiedades *estáticas* (termodinámicas) como las propiedades *dinámicas* (coeficientes de transporte).

De acuerdo a la hipótesis ergódica, el promedio temporal $\langle A \rangle$ obtenido a partir de la Dinámica Molecular debe ser el mismo que el promedio del ensemble NVT :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] A(\mathbf{r}^N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (1.3)$$

donde $\beta = 1/kT$, k es la constante de Boltzman y Z es la integral de configuración:

$$Z = \int \dots \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (1.4)$$

La técnica de simulación de un sistema se divide en dos partes: el desarrollo de un modelo adecuado para el sistema y la aplicación de la técnica de Dinámica Molecular a dicho modelo. La simulación se divide a su vez en dos partes: la solución de las ecuaciones de movimiento para generar trayectorias moleculares (en el espacio fase) y el análisis de dichas trayectorias para evaluar las propiedades de interés.

Las simulaciones de Dinámica Molecular están fuertemente limitadas por la velocidad y capacidad de almacenaje de la computadora en la que se realizan los cálculos, por lo que usualmente se simulan sistemas de entre 100 y 1000 partículas, aunque se han realizado cálculos en donde intervienen hasta 10^6 partículas [11]. Debido a estas limitaciones, las simulaciones se restringen a sistemas de partículas que interactúan con fuerzas de corto alcance; es decir, las fuerzas intermoleculares deben ser pequeñas cuando las partículas se encuentran separadas una distancia igual a la mitad de la dimensión más pequeña del sistema. Debido a las limitaciones en la velocidad de la computadora, las simulaciones se enfocan a estudiar fenómenos relativamente cortos; es decir, los tiempos de relajación característicos para el fenómeno en estudio deben de ser lo suficientemente pequeños para que una simulación pueda integrar la trayectoria en el espacio fase, al menos para varios tiempos de relajación.

En cuanto a la simulación de sistemas dinámicos fuera del equilibrio, los primeros estudios se realizaron a principios de los años 70's [7,12,13] para calcular coeficientes de transporte y como alternativa a las simulaciones en el equilibrio. Es en estos métodos donde se aplica una fuerza externa para establecer la situación de no-equilibrio y estudiar la respuesta del sistema. La *Dinámica Molecular fuera del equilibrio* se ha usado para determinar múltiples propiedades tales como la viscosidad al corte, conductividad térmica y coeficientes de difusión, entre otros [14].

1.4 Determinación de las Propiedades de Interés.

Consideremos N átomos esféricos confinados en un sistema aislado en equilibrio termodinámico con energía total E . De acuerdo a la teoría molecular de la materia, las propiedades macroscópicas son el efecto colectivo del comportamiento individual de las partículas; en particular, cualquier propiedad medible A puede interpretarse en términos de una función $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ que depende de la posición del punto fase en el espacio fase $\{\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N\}$. Para poder tener una medida macroscópica A_m de A se requiere de un tiempo finito de duración, en el cual los átomos experimentan cambios en sus valores de posición y momentos, es decir, que el punto fase se mueva a lo largo de su *trayectoria* en el espacio fase. Debido a esto, el valor medido A_m es una función fase $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ promediada sobre el intervalo de tiempo t :

$$A_m = \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} A(\mathbf{r}^N(\tau), \mathbf{p}^N(\tau)) d\tau \quad (1.5)$$

Como habíamos mencionado anteriormente, para un sistema en equilibrio termodinámico este promedio debe ser independiente del tiempo inicial t_0 . Es más, en el equilibrio este promedio en el intervalo debe ser igual al promedio temporal $\langle A \rangle$:

$$\langle A \rangle = A_m, \quad (1.6)$$

donde

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} A(\mathbf{r}^N(\tau), \mathbf{p}^N(\tau)) d\tau. \quad (1.7)$$

Un caso en el que se cumple que $\langle A \rangle = A_m$ es cuando el integrando $A(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ es una constante de movimiento, como lo es la energía total E_t para un sistema no disipativo. En este caso E_t no varía a lo largo de la trayectoria en el espacio fase, y cualquier promedio en el intervalo $(E_t)_m$ es igual al promedio temporal $\langle E_t \rangle$. Sin embargo, mientras que el punto fase viaja a lo largo de la superficie de energía constante E , la mayoría de las observables macroscópicas no permanecen constantes; es más, sus valores fluctúan debido a que las partículas se encuentran en movimiento continuo, chocando unas con otras, provocando que sus posiciones y momentos cambien constantemente.

Cuando añadimos restricciones especiales para manipular a las fronteras y a las fluctuaciones, éstas pueden ser de dos tipos: holonómicas y no-holonómicas. Las restricciones *holonómicas* involucran solamente a las posiciones y al tiempo, y son de la forma $f_h(\mathbf{q}, t) = 0$, donde \mathbf{q} son las posiciones generalizadas. Las restricciones *no-holonómicas*, además de las anteriores, involucran también a las velocidades, siendo de la forma $f_h(\mathbf{q}, \mathbf{q}, t) = 0$. Las restricciones holonómicas más comunes son aquellas que se usan para fijar vectores o ángulos en moléculas poliatómicas rígidas. Las restricciones no-holonómicas, por lo general se encuentran en problemas mecánicos de cuerpos con procesos disipativos. Ahora, se conocen soluciones para ciertos sistemas dinámicos en donde las restricciones holonómicas se encuentran presentes.

Sin embargo, en general, cuando existen restricciones no-holonómicas resulta casi siempre imposible encontrar la solución al problema. El aumento en la complejidad de los sistemas con condiciones no-holonómicas frecuentemente está acoplado al hecho de que las restricciones son de carácter no-lineal. Por ejemplo, mantener la temperatura fija del sistema implica correlacionar las energías cinéticas de las partículas que en el caso más simple dependen del cuadrado de las velocidades.

Como las restricciones disipativas implican una variación de la energía en el tiempo, debido a que las fuerzas que inducen dichas restricciones realizan trabajo, solamente podemos resolver dichas condiciones no-holonómicas de una forma numérica, sólo así podemos relacionar a las fuerzas microscópicas con los fenómenos macroscópicos [15].

1.5 Condiciones de Frontera Periódica.

En general, un modelo para un líquido simple se encuentra compuesto por dos partes: una que describe las interacciones de las moléculas con el medio y la otra que describe las interacciones entre las moléculas que componen al sistema. Hay que notar que esta división implica que las interacciones intermoleculares son independientes de las interacciones con el medio.

Al estudiar sistemas pequeños, compuestos únicamente de cientos o miles de partículas, los *efectos de superficie* adquieren importancia, pues una parte importante de las moléculas se encuentran en la superficie del mismo, o tienen contacto con las paredes que lo contienen; en particular, éstas últimas experimentan una fuerza distinta al resto de ellas.

Para evitar estos problemas en la simulación de líquidos, podemos desarrollar las llamadas *condiciones de frontera periódica* (a las que le llamaremos de ahora en adelante *cfp*). Para usar *cfp* en la simulación de N átomos confinados a un volumen V imaginemos que dicho volumen es sólo una pequeña parte del material, el cual recibe el nombre de *celda primaria* y es representativo de todo el material, ya que suponemos que éste se encuentra compuesto por una celda primaria rodeada por réplicas exactas de la misma. Esta celda primaria se repite a través de todo el espacio para formar una red infinita. Las réplicas reciben el nombre de *celdas imagen*. Cada una de estas celdas imagen tiene el mismo tamaño, forma y contiene el mismo número N de átomos con velocidades y posiciones idénticas que la celda primaria. Durante el desarrollo de la simulación, conforme una molécula se mueve dentro de la celda unitaria, ésta tiene una imagen periódica en cada una de las celdas imágenes que se mueve de la misma forma. Si en algún momento una molécula abandona la celda principal, entonces una de sus imágenes

entra por la cara opuesta por donde salió la primera. De esta forma, no hay paredes en las fronteras de la celda primaria ni tampoco moléculas en la superficie. Esta es la principal bondad del uso de fronteras periódicas que hace posible el estudio de líquidos en equilibrio. Otra ventaja que se obtiene al usar *cfp*, es que el uso de una celda primaria nos permite tener un sistema de ejes conveniente para poder medir las coordenadas de las N moléculas.

Pero el uso de *cfp* también tiene ciertas desventajas, entre las cuales se encuentra el impedimento de estudiar fenómenos físicos con distancias de correlación grandes. Si el potencial de interacción entre las partículas es de largo alcance, es decir, es de la forma $v(r) \sim r^{-\nu}$ donde ν es menor a las dimensiones del sistema, habrá una interacción importante entre la partícula y sus imágenes en las celdas vecinas, provocando que la simetría del sistema periódico se manifieste en el fluido, el cual inicialmente es isotrópico, y se observa un efecto de ordenamiento entre las partículas, es decir cierta *anisotropía* en ellas, tema que trataremos en la sección 1.7. Algunos trabajos recientes han mostrado que, aún cuando se trate de potenciales de corto alcance, las *cfp* pueden inducir anisotropías en la estructura del fluido [16].

El uso de *cfp* impide la existencia de ciertas fluctuaciones de largo alcance, especialmente aquellas que ocurren con longitudes de onda mayores a la longitud de la celda. Pero se ha demostrado que su uso tiene poco efecto en las propiedades termodinámicas en el equilibrio y en la estructura del líquido cuando las interacciones son de corto alcance. En la figura 1.1 podemos ver una versión, en dos dimensiones, de un sistema periódico en el que se usan condiciones de frontera periódicas.

Las celdas imágenes se encuentran etiquetadas con las letras A, B, C, etc., en forma arbitraria. Como se observa en la figura 1.1, si la partícula 1 se mueve a través de la frontera, sus imágenes 1_A , 1_B , etc. (donde los subíndices nos indican la celda en donde se encuentra la partícula imagen), se mueven a través de sus fronteras correspondientes. De esta forma, la densidad de partículas en la celda principal, y por lo tanto en todo el sistema, se conserva en todo momento. En el instante en que una partícula sale de la caja, nuestro interés se centra en aquella (partícula imagen) que entra a la misma. Podemos extender este esquema análogamente a un sistema periódico en tres dimensiones, aunque su visualización puede resultar más difícil.

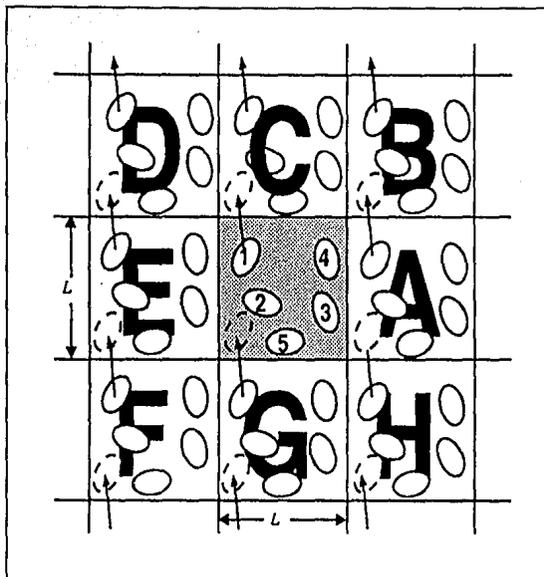


Figura 1.1 Un sistema periódico en dos dimensiones. Las partículas pueden entrar o salir de cada celda a través de cada uno de los cuatro lados de la celda.

En la segunda parte del modelo intervienen los potenciales de interacción intermolecular, de los cuales hablaremos en la siguiente sección. Estos describen la forma en que las moléculas interactúan entre sí. Para los sistemas que están fuera del equilibrio por la imposición de un flujo externo, las condiciones de frontera son más complejas y hablaremos más de ello en el capítulo 2.

1.6 Potencial de Interacción y Modelo Molecular.

El modelo para las interacciones moleculares se representa por una fuerza intermolecular o, lo que es equivalente, por una función de potencial intermolecular. Esta función de potencial describe implícitamente la geometría de las partículas, por lo que al

especificar la forma funcional de dicho potencial establecemos la simetría de las moléculas, ya sean éstas rígidas o flexibles. En el desarrollo de este trabajo consideraremos únicamente a moléculas con simetría esférica (átomos).

Para N átomos la función de potencial intermolecular está representada por $U(\mathbf{r}^N)$. La variable \mathbf{r}^N representa el conjunto de vectores que sitúan los centros de masa de los átomos, $\mathbf{r}^N = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N\}$, definiendo así la *configuración* del sistema que corresponde a un punto en el *espacio configuracional* de dimensión \mathbf{r}^N . Las propiedades macroscópicas que son promediadas sobre \mathbf{r}^N reciben el nombre de *propiedades configuracionales*, y entre las más importantes podemos mencionar a la función de correlación $g(\mathbf{r})$, de la cual ampliaremos las ideas en la sección 1.7, y con relación al problema aquí indicado en el capítulo 3.

Podemos expresar a la energía potencial de un sistema como la suma de las energías de las partículas individuales y la interacción de varias ellas:

$$V = \sum_i v_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{i < j} v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (1.8)$$

El primer término en la ecuación 1.8, $v_1(\mathbf{r}_i)$, representa el efecto de un campo externo sobre el sistema como un campo gravitacional, un campo de fuerzas de un flujo, etc. Los demás términos representan las interacciones entre varias partículas. El segundo término, v_2 , es el más importante, pues representa entre el 80 y 100%* de la contribución total entre partículas para sistemas atómicos como los gases a condiciones de temperatura y presión normales. La notación $\sum_{i < j}$ indica una suma sobre todos los pares i y j

distintos sin contar dos veces a alguno de ellos, es decir ij y ji , y se denomina potencial por pares. La energía potencial de los tripletes (tercer sumando del lado derecho de la ecuación 1.8) es importante para sistemas densos, pero no hay una teoría adecuada para ello hasta el momento. El potencial por pares solamente depende de la magnitud de la separación de las partículas $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ por lo que se representa como $v_2(\mathbf{r}_{ij})$.

* Este valor se obtiene comparando resultados experimentales y de simulación con potenciales truncados.

Debido a que no hay fuerzas disipativas que actúen sobre las partículas, las fuerzas intermoleculares son conservativas, por lo que la fuerza y el potencial se encuentran relacionados por:

$$F_i = -\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (1.9)$$

donde $\partial/\partial r$ es el operador gradiente. La forma típica del potencial por pares y de la fuerza resultante se muestran en la figura 1.2. Por convención, las fuerzas repulsivas son positivas y las fuerzas atractivas son negativas.

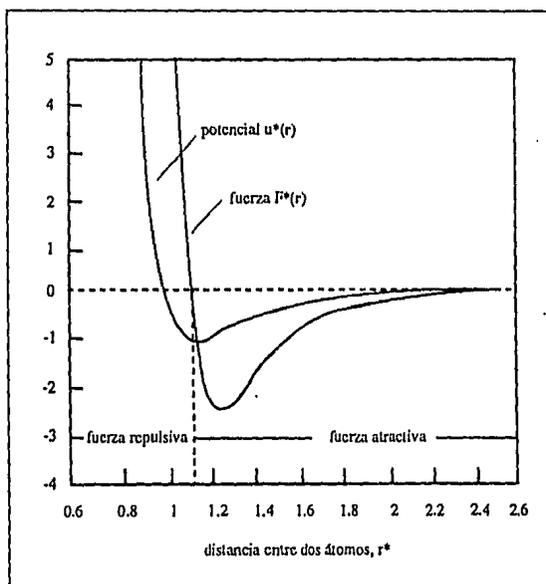


Figura 1.2 Forma típica de las funciones de energía potencial $u^*(r)$ y fuerza $F^*(r)$ usados para modelar las interacciones entre dos átomos separados una distancia r^* . Las fuerzas repulsivas son positivas y las atractivas son negativas. Aquí $r^* = r/\sigma$, $u^* = u/\epsilon$ y $F^* = F/\sigma/\epsilon$, donde σ es una unidad de longitud y ϵ es una unidad de energía.

La figura 1.3 nos muestra el potencial por pares para dos átomos de argón como función de la separación entre ellos. Este potencial nos muestra la forma típica de interacción entre partículas: existe una *fuerza de atracción* a separaciones grandes, esencialmente debida a la correlación de las nubes electrónicas que rodean a los átomos, y representada como un pozo negativo que es responsable de tal cohesión, y finalmente, una pared fuertemente repulsiva que actúa a distancias pequeñas.

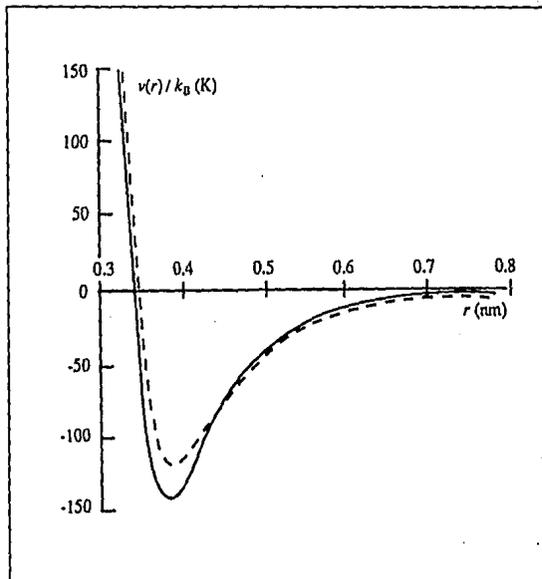


Figura 1.3 Potencial por pares para el Argón. Se muestra el potencial por pares BBMS (línea continua) y el potencial efectivo Lennard-Jones 12-6 (línea punteada) usado en las simulaciones por computadora. El potencial BBMS [17] simula con buena precisión los valores de parámetros termodinámicos del argón.

Las interacciones entre tripletes rara vez son incluidas en las simulaciones por computadora ya que su cálculo involucra una gran cantidad de tiempo de cómputo y gracias a que una aproximación al potencial, que solo incluye hasta pares (v_2), nos da una buena descripción de las propiedades de un líquido; generalmente no es necesario incluir

los términos v_3, v_4 , etc. La figura 1.3 nos muestra también un potencial por pares que se asemeja con buena precisión al potencial de un átomo de Argón. Como puede verse la diferencia entre ellos es de tipo cuantitativo más que cualitativo. En estos casos utilizamos un potencial por pares *efectivo*:

$$V \approx \sum_i v_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2^{\text{eff}}(\mathbf{r}_{ij}) \quad , \quad (1.10)$$

donde los valores o parámetros del potencial v_2^{eff} son aquellos que predicen satisfactoriamente el comportamiento esperado.

En las simulaciones por computadora se usa una aproximación como la ecuación 1.10, con la única consecuencia de que dicho potencial efectivo resulta tener una dependencia de la densidad, temperatura, etc., mientras que el potencial real $v_2(\mathbf{r}_{ij})$ no la tiene [16].

Uno de los potenciales más sencillos y comúnmente usados en las simulaciones por computadora es el potencial de *Lennard-Jones 12-6*:

$$\Phi^{\text{LJ}}(\mathbf{r}_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{\mathbf{r}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\mathbf{r}} \right)^6 \right], \quad (1.11)$$

con el cual se ha descrito de una forma muy detallada las propiedades del argón, siempre que los parámetros ϵ y σ se escojan apropiadamente: $-\epsilon = 3.926 \times 10^{-22}$ cal y $\sigma = 3.818 \text{ \AA}$ [18]. El potencial tiene una cola de atracción de largo alcance de la forma $-1/r^6$, un pozo negativo de profundidad ϵ y una pared repulsiva a distancias menores que σ . Estos parámetros predicen con mayor precisión el comportamiento de un gas de argón. Se acostumbra expresar a la profundidad del pozo en unidades de temperatura como $\epsilon / k_B \approx 120 \text{ K}$ y a σ en unidades de longitud $\sigma \approx 0.38 \text{ nm}$.

Cuando un potencial, como el de la ecuación 1.11, depende de pocos parámetros, como ϵ y σ , entonces para propósitos de la simulación es preferible escoger un conjunto apropiado de unidades donde estos parámetros tengan valores cercanos a la unidad. Esto nos da como ventajas una descripción más sencilla de las propiedades del modelo y una mayor facilidad en el programa de simulación. El conjunto de unidades de las que estamos hablando reciben el nombre de *unidades reducidas*, y son números adimensionales que nos permiten correlacionar una gran diversidad de propiedades materiales. Las unidades reducidas para un fluido de Lennard Jones son:

densidad	$\rho^* = \rho\sigma^3$
temperatura	$T^* = k_B T / \epsilon$
energía	$E^* = E / \epsilon$
presión	$P^* = P\sigma^3 / \epsilon$
tiempo	$t^* = (\epsilon / m\sigma^2)^{1/2} t$
fuerza	$f^* = f\sigma / \epsilon$

En unidades reducidas, el argón tiene los siguientes valores en su punto triple: $\rho^* = 0.8442$ y $T^* = 0.722$.

La parte principal de la Dinámica Molecular involucra el cálculo de la energía potencial y la fuerza que actúa sobre cada una de las partículas del sistema. Para la simulación de propiedades macroscópicas resulta de capital importancia el cálculo correcto de las fuerzas que actúan sobre las partículas (o de la energía potencial del sistema). Para ello, debemos sumar todas las interacciones entre una partícula, llamémosla partícula 1, y el resto de partículas i . Para esta suma existen $N-1$ términos.

Sin embargo, para el cálculo correcto de las fuerzas debemos incluir las interacciones entre la partícula 1 y las demás partículas (o sus imágenes i_A , i_B , i_C , etc.) que se encuentran *dentro* de la celda unitaria *centrada en la partícula 1*. Esto es, consideremos a la partícula 1 dentro de una región igual a la celda de simulación, tanto en forma como en tamaño, como lo vemos en la figura 1.4. La partícula 1 interactúa con todas las partículas cuyos centros se encuentran dentro de esta región, es decir, interactúa con la imagen periódica más cercana de las $N-1$ partículas. Este procedimiento recibe el nombre de *convención de mínima imagen*. Por ejemplo, en la figura 1.4 la partícula 1

interactúa solamente con las partículas 2, 3_E, 4_E y 5_C. Esta técnica, que es una consecuencia natural de la *cfp* fue usada por primera vez por Metrópolis et al. [2]. Por lo que al usar la convención de mínima imagen, los cálculos de la energía potencial debida a la interacción por pares involucra $\frac{1}{2} N(N-1)$ términos, operación que se vuelve costosa desde un punto de vista de recurso o tiempo involucrado computacionalmente para un sistema de alrededor de 1000 o más partículas.

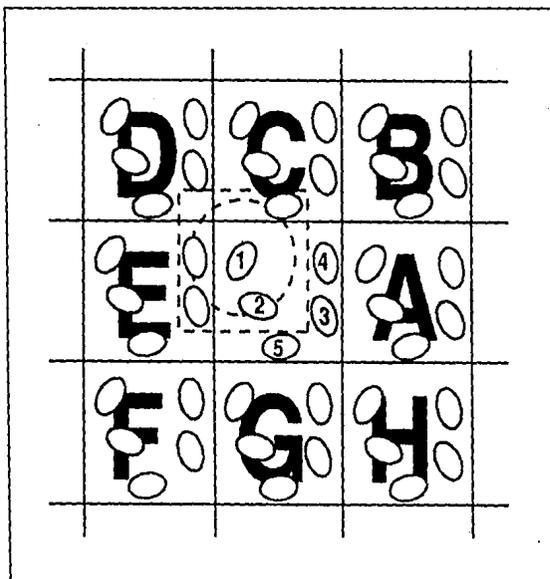


Figura 1.4 Convención de mínima imagen en un sistema de dos dimensiones. La celda central contiene cinco partículas. La celda construida con la partícula 1 como su centro también contiene cinco partículas. El círculo punteado representa el radio de corte del potencial.

Sin embargo para potenciales de corto alcance existe una aproximación que mejora esta situación. Para un potencial de corto alcance podemos restringir esta suma sin que con ello el cálculo del potencial se desvíe fuertemente de su valor exacto. Esto es, cuando la mayor contribución al potencial y a las fuerzas proviene de los vecinos más cercanos a la partícula de interés, entonces es posible truncar al potencial en forma

esférica. Esto significa que el potencial $v(r)$ es cero para distancias $r \geq r_c$ donde r_c es la distancia de corte del potencial. Esta aproximación es válida para fuerzas de corto alcance.

El círculo punteado en la figura 1.4 representa la distancia de corte del potencial, y en este caso, solamente las partículas 2 y 4_E contribuyen a la fuerza sobre la partícula 1 mientras que las partículas 3_E y 5_C no contribuyen. Debido a esto, en una celda cúbica de longitud L , el número de vecinos se reduce aproximadamente en un factor de $4\pi r_c^3 / L^3$, siendo esta reducción de gran ayuda para efectos de reducir la necesidad de contar con recursos de cómputo masivos.

Además de que el corte del potencial no debe alterar de manera significativa el cómputo del potencial, la distancia de corte debe ser suficientemente grande, siempre y cuando no sea mayor a $\frac{1}{2} L$, para que podamos tener consistencia con la convención de mínima imagen. Es por esto que para la simulación de sistemas atómicos de tipo Lennard-Jones se usa un radio de corte $r_c = 2.5\sigma$, siendo aquí el valor de la energía potencial tan sólo de 1.6% del valor de la profundidad del pozo. La única desventaja de truncar esféricamente al potencial es que los valores calculados para las propiedades termodinámicas, y en general para todas las propiedades del fluido modelado, serán ligeramente diferentes a las de un fluido de Lennard-Jones no truncado. Para disminuir esta diferencia es posible aplicar correcciones de largo alcance a los resultados obtenidos [16], y que no son de interés en la simulación cualitativa de fenómenos fuera de equilibrio.

1.7 Propiedades y Observables Estructurales.

Entre las diversas propiedades que son de interés conocer para el grupo de Reología-Óptica del Instituto de Investigaciones en Materiales a partir de la simulación mediante técnicas de Dinámica Molecular se encuentran las propiedades microestructurales de los fluidos. Esto es, se desea conocer cual es la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia r de otra. Estas correlaciones configuracionales son importantes de conocer, en particular para fluidos poliméricos o suspensiones coloidales, pues son responsables de un gran número de propiedades del comportamiento

macroscópico, tales como la existencia de esfuerzos normales, viscosidades que dependen de la rapidez del flujo, etc., que son de gran interés científico, así como de gran relevancia en las aplicaciones industriales.

Para líquidos poliméricos, sujetos a historias de deformación generadas por flujos, las anisotropías inducidas están directamente relacionadas con las correlaciones de configuración, por lo que uno de los objetivos más importantes del grupo es conocer la forma de dichas configuraciones.

Como una primera etapa nos hemos propuesto simular un fluido monoatómico que está sujeto a flujos (deformaciones) semejantes a las de interés del grupo. La estructura de un fluido monoatómico simple se puede caracterizar por un conjunto de funciones de distribución para las posiciones atómicas, siendo la más simple de ellas la *función de distribución por pares*, conocida como $g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, o $g(r_{ij})$ o simplemente $g(r)$. Esta función de distribución nos da la probabilidad de encontrar a una pareja de átomos separados por una distancia r relativa a la probabilidad esperada para una distribución al azar con la misma densidad.

Si integramos a la función de distribución de configuración sobre las posiciones de todos los átomos, excepto sobre dos de ellos, tomando en cuenta a un factor de normalización apropiado, podemos definir a la función de distribución por pares $g(r)$ de la siguiente forma:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z_{NVT}} \int d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \dots d\mathbf{r}_N \exp[-\beta V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)], \quad (1.12)$$

donde Z_{NVT} es la integral de configuración para un ensemble NVT :

$$Z_{NVT} = \int \exp[-\beta V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_3 d\mathbf{r}_4 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (1.13)$$

Obviamente la elección de $i=1$ y $j=2$ es arbitraria para un sistema de átomos idénticos. Una definición equivalente toma en cuenta los promedios sobre los pares de partículas:

$$g(r) = \rho^{-2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}) \right\rangle = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle. \quad (1.14)$$

Esta última forma es la más usada en las simulaciones por computadora. En la práctica, la función *delta* se reemplaza por una función que es distinta de cero para un pequeño rango de separaciones, y en dicho rango, realizamos un histograma sobre todos los pares de partículas y nos da una medida de las correlaciones espaciales (independientes del tiempo) de las partículas.

Otra forma, la más sencilla de poder expresar a $g(r)$ es usando su definición de probabilidad: sea $n(r)$ el número promedio de partículas que se encuentran entre una distancia r y otra $r + \Delta r$ de una partícula dada, entonces:

$$g(r) = \frac{V}{N} \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r}. \quad (1.15)$$

La función $g(r)$ nos permite conocer importantes propiedades, tanto estáticas como dinámicas del sistema bajo estudio. En particular el comportamiento de $g(r)$ en las simulaciones nos permite distinguir la fase física del sistema, pues con ella podemos identificar si éste se comporta como un sólido o un líquido.

La figura 1.5 nos muestra la forma típica de una función de distribución por pares $g(r)$ para un líquido tipo Lennard-Jones, cerca de su punto triple.

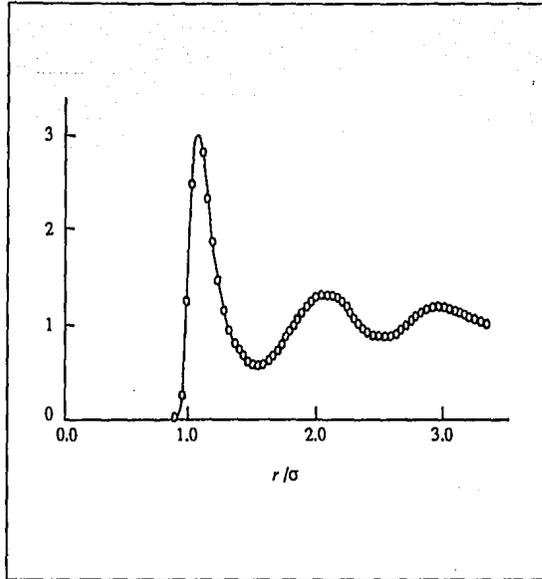


Figura 1.5 Función de distribución por pares para un fluido de Lennard-Jones cercano al punto triple ($T^* = 0.722$, $\rho^* = 0.8442$).

Por lo general se estudian a los sistemas cerca de su punto triple (donde coexisten la fase sólida, líquida y gaseosa) ya que nuestro interés es tener cierto factor de estructura, el cual se aprecia con mayor facilidad en los sistemas sólido-líquidos. Si la energía total del sistema es baja (la suficiente como para estar en una fase líquida), podemos tener a las partículas atrapadas por el potencial, esto nos permite tener cierto factor de estructura que puede ser analizado por la función $g(r)$. Lo mismo sucede cuando el sistema se encuentra en fase sólida. Pero si se trata de un gas, debido a que su energía es grande, no tendremos a las partículas atrapadas en el potencial, y el factor de estructura se asemeja fuertemente a la función escalón.

Como aquí estudiamos un sistema compuesto por partículas esféricas, en principio, no se manifestará ninguna anisotropía en el sistema. Pero en el mismo sistema al ser sometido a un campo externo, como lo es un flujo cortante, se generan ciertos

cambios en el factor de estructura, es decir, tenemos un ordenamiento resultado de un fenómeno cooperativo entre los átomos que es inducido por el campo externo.

Al someter al sistema a la acción de un flujo cortante se tiene que modificar la forma en que actúan tanto las condiciones de frontera periódica como la fuerza de interacción entre las partículas. Este flujo también causa una disipación viscosa, provocando que el sistema aumente su temperatura conforme transcurre el tiempo, por lo que tenemos que desarrollar un mecanismo que nos permita mantener al sistema a una temperatura constante (ensemble *NVT*). Estas ideas se tratarán en el desarrollo del siguiente capítulo.

Capítulo 2.

Algoritmo Numérico para la Simulación.

Se presentan ahora los conceptos y modificaciones en el algoritmo numérico necesarias para el estudio de sistemas compuestos por partículas esféricas sujetas a condiciones de flujo por medio de técnicas de dinámica molecular. En este caso, las condiciones de frontera periódica y el concepto de conservación de energía deben ser modificados. Así mismo, el tratamiento de fuerzas tiene ahora una contribución importante consecuencia del campo de esfuerzos externos.

2.1 Pasos del Algoritmo.

Muchos algoritmos para simular líquidos han sido desarrollados, sin embargo uno de los más simples es el propuesto por Alder y Wainwright [4], el cual es la base fundamental del desarrollo de este trabajo. Este tipo de algoritmo cumple con los siguientes pasos:

Condiciones Iniciales. La inicialización del sistema requiere un estado termodinámico *artificial e inicial* para el sistema que se logra asignando posiciones y velocidades iniciales a cada una de las partículas esféricas en forma arbitraria. Para ello se requiere de los siguientes pasos:

1. Escoger el un número de partículas esféricas N a utilizar.
2. Calcular el volumen de la celda primaria V y definir la longitud de uno de los lados de la celda como unidad de distancia, es decir , establecer $L=1$. Después de esto, y

con base en la densidad (macroscópica) a simular, se establece el diámetro de las partículas con base en estas unidades.

3. Asignar las posiciones iniciales $r_i(0)$, $i=1, 2, \dots, N$. Usualmente las posiciones iniciales son las mismas que las de una red cúbica centrada en las caras (*fcc*).
4. Asignar las velocidades iniciales $v_i(0)$, $i=1, 2, \dots, N$. Se puede obtener una ganancia en el tiempo de cómputo asignando a cada partícula una velocidad que probabilísticamente cumpla con una distribución en equilibrio, es decir, una distribución maxwelliana o gaussiana. Si las velocidades no corresponden a una de estas distribuciones, entonces se tiene que garantizar que el momento lineal total sea cero, es decir, que no haya un desplazamiento de la celda. Aún cuando se use alguna de las distribuciones anteriores, su momento lineal total también debe ser cero, ya que de lo contrario, para un número pequeño de partículas, la suma de las velocidades no será exactamente cero.

Periodo de relajamiento al equilibrio termodinámico. Los promedios temporales para calcular las propiedades en el equilibrio deben ser independientes de las condiciones iniciales, es decir, la dinámica se desarrolla sobre tiempos suficientemente largos de modo que el sistema se *olvide* de su estado inicial, independientemente de que tan artificial haya sido inicialmente. Es aquí donde:

6. Se ejecuta la parte principal de la simulación: un procedimiento iterativo de los pasos 7 al 10 en donde permitimos que el sistema alcance un estado de equilibrio termodinámico; el tiempo de duración de esta fase de *equilibramiento* está determinado por el monitoreo de los parámetros que caracterizan tanto el espacio de posiciones como al espacio de momentos.

Producción de resultados. Después de que el sistema se relaja al equilibrio termodinámico, el programa entra a la fase de producción de resultados: el procedimiento iterativo principal de la simulación genera la trayectoria en el espacio fase y en la cual calculamos las propiedades de interés, en donde hay que:

7. Asignar un intervalo de tiempo Δt entre cada paso de iteración.

8. Avanzar a todas las partículas esféricas un tiempo Δt de sus posiciones $\mathbf{r}_k(t_0)$:

$$\mathbf{r}_k(t_0 + \Delta t) = \mathbf{r}_k(t_0) + \mathbf{v}_k(t_0)\Delta t \quad k = 1, 2, \dots, N. \quad (2.1)$$

9. Aplicar las condiciones de frontera periódica a cualquier partícula que abandone la celda principal durante el intervalo de tiempo Δt .
10. Calcular las velocidades después del intervalo de tiempo Δt para las partículas.
11. Calcular las contribuciones a las propiedades en el equilibrio.
12. Iterar los pasos del 7 al 11 para el número deseado de pasos.

2.2 El Algoritmo Numérico.

Las herramientas clásicas para atacar los problemas de valores iniciales son los métodos de diferencias finitas. Estos métodos reemplazan las diferenciales dx y dt en las ecuaciones de movimiento por diferencias finitas Δx y Δt .

El método más simple de diferencias finitas que ha sido ampliamente usado en la dinámica molecular es un *algoritmo Störmer de tercer orden*, usado por primera vez por Verlet [19] y conocido como *algoritmo de Verlet*. Este algoritmo es una combinación de dos expansiones en series de Taylor, la primera una expansión de t a $t + \Delta t$ (hacia adelante):

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{dx(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2 x(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 x(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4), \quad (2.2)$$

y la otra, una expansión de t a $t - \Delta t$ (hacia atrás):

$$x(t - \Delta t) = x(t) - \frac{dx(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2 x(t)}{dt^2} \Delta t^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3 x(t)}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4). \quad (2.3)$$

Sumando estas dos expansiones se eliminan los términos impares, obteniéndose:

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \frac{d^2x(t)}{dt^2} \Delta t^2 + O(\Delta t^4) . \quad (2.4)$$

Esta última expresión es el algoritmo de Verlet para las posiciones. Al tener un error local de truncado que varía como (Δt^4) es un algoritmo de tercer orden, a pesar de no contener derivadas de tercer orden. Aunque la ecuación 2.4 no contiene ninguna expresión en términos de las velocidades, la aceleración se obtiene directamente de las fuerzas intermoleculares y de la segunda ley de Newton.

Las velocidades en el tiempo t se encuentran dadas por:

$$v(t) \approx \frac{x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)}{2\Delta t} . \quad (2.5)$$

Una de las ventajas de este algoritmo es que es muy simple y requiere de recursos de almacenamiento modestos. Pero a pesar de su simplicidad tiene una desventaja notoria, pues el algoritmo introduce imprecisiones numéricas en la generación de la trayectoria, ya que como vemos en la ecuación 2.4 estamos sumando un término muy pequeño (del orden de $O(\Delta t^2)$) a un término relativamente grande (del orden de $O(\Delta t^0)$).

Para evitar esta desventaja se trabajó con un algoritmo que es una modificación del algoritmo de Verlet conocido como el *algoritmo de Leap-Frog* que tiene la forma:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) \cong \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \Delta t) \Delta t , \quad (2.6)$$

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \Delta t) \cong \mathbf{v}(t - \frac{1}{2} \Delta t) + \mathbf{a}(t) \Delta t . \quad (2.7)$$

En este algoritmo las cantidades almacenadas computacionalmente son las posiciones $\mathbf{r}(t)$, las aceleraciones $\mathbf{a}(t)$ y la velocidad al paso intermedio $\mathbf{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t)$. La ecuación para la velocidad al tiempo medio se calcula primero para poder obtener la velocidad al tiempo t :

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{2}(\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \mathbf{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t)) \quad (2.8)$$

Esta última ecuación es necesaria para poder calcular tanto a la energía total del sistema ($H = K + V$) al tiempo t como cualquier otra propiedad del sistema, como la temperatura, que necesite las posiciones y velocidades al mismo instante de tiempo.

El algoritmo de Leap-Frog es un algoritmo de primer orden ya que tenemos un error local de truncado de segundo orden. Tiene varias ventajas. Una de ellas es que se puede corregir la energía del sistema durante cualquier etapa de la simulación mediante un reescalamiento de las velocidades de las partículas sin tener que tomar en cuenta a otras cantidades. Como podemos observar en la forma del algoritmo, nunca estamos tomando la diferencia de dos cantidades grandes, por lo que se obtienen ventajas de tipo numérico ya que se minimiza la pérdida en la precisión de los cálculos por la computadora. La mayoría de los algoritmos usados en la simulación por computadora son algoritmos *condicionalmente estables*, es decir, son estables para pequeños intervalos de tiempo Δt , pero se vuelven inestables para un valor crítico de Δt . El algoritmo Leap-Frog es un algoritmo con una gran estabilidad para pasos en el tiempo razonablemente largos, por lo que no amplifica los errores al pasar de un paso al otro.

La principal ventaja de este algoritmo es el pequeño número de cantidades almacenadas computacionalmente (requiere de poca memoria en la computadora) ya que los valores de las aceleraciones $\mathbf{a}(t)$ se acumulan directamente sobre las velocidades $\mathbf{v}(t - \Delta t/2)$. Al acumular estos valores no podemos calcular la velocidad de acuerdo a la

ecuación 2.12 por lo que se tiene que usar una aproximación para poder calcular la energía cinética al tiempo t a partir de los valores conocidos a la mitad del paso [20]:

$$K(t) = \frac{1}{2} \left(K \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + K \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \right) + \frac{1}{8} (V(t - \Delta t) - 2(V(t) + V(t + \Delta t))) . \quad (2.9)$$

Al aplicar este algoritmo a un sistema sometido a la acción de un campo externo, como un flujo cortante, hay que corregir tanto a las posiciones como a las velocidades de las partículas al final de cada paso, ya que las fuerzas que experimentan las partículas no son únicamente de carácter intermolecular, sino que existe una contribución a la fuerza debida al flujo. Esto es, la fuerza total sobre una partícula será la suma de la fuerza debida al potencial más la fuerza debida al flujo. Esta fuerza extra se refleja directamente en la aceleración de la partícula, por lo que de acuerdo a la ecuación 2.7, alterará el valor de la velocidad. De igual forma, la condición de flujo implica que las posiciones de las partículas durante la simulación no estarán determinadas solamente por la velocidad de las mismas, como lo muestra la ecuación 2.6, sino que hay que tomar en cuenta la corrección en la componente del vector de posición paralela al flujo al momento de reintroducir a la partícula en la celda de simulación. Estas ideas las trataremos con mayor detalle en la sección 2.6.

2.3 Condiciones Iniciales.

Para iniciar un algoritmo de diferencias finitas debemos asignar las posiciones atómicas \mathbf{r}_i y sus derivadas temporales \mathbf{v}_i al tiempo $t = 0$. Esta asignación de posiciones y velocidades determinarán las condiciones iniciales del sistema.

La forma más sencilla de construir la estructura de una sustancia líquida es asignar las posiciones iniciales al azar, pero a menos que la densidad sea muy pequeña tendremos el problema de que las partículas esféricas pueden superponerse provocando

que el valor de las fuerzas repulsivas aumente y generen un error numérico en el algoritmo. Una forma recomendable para iniciar la simulación es usar como posiciones iniciales las de una configuración bien definida, por ejemplo, una estructura reticular, preferentemente aquella en la que la sustancia de interés se cristaliza. El argón cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras (*fcc*), las simulaciones de sustancias monoatómicas generalmente utilizan una estructura de este tipo como configuración inicial, la que podemos ver en la figura 2.1. En el caso de simulaciones de líquidos la configuración inicial se *derretirá* si la energía del sistema es suficientemente alta. Es decir, para temperaturas elevadas la configuración inicial se pierde dando paso a la estructura de un líquido.

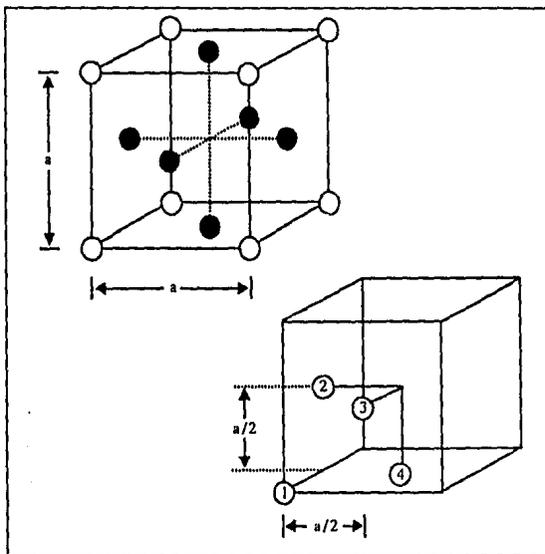


Figura 2.1 En la parte superior se muestra un cubo de una red *fcc* de longitud a . Cada una de las partículas oscuras se encuentran en las caras del cubo. En la parte inferior se muestran las cuatro partículas que forman la celda unitaria *fcc*.

La totalidad de posiciones iniciales de una red *fcc* puede ser construida trasladando los cuatro vectores de posición de las partículas una distancia L ($L = a$ en la

figura 2.1) en cada dirección cartesiana. Una red *fcc* contiene N átomos, donde $N = 4I^3$ con I un entero, por lo que las simulaciones de fluidos simples se realizan con 32, 108, 256,... átomos.

En cuanto a las velocidades iniciales $\mathbf{v}_i(0)$ de las partículas, éstas tienen una magnitud en función de una temperatura, corregidas de forma que el momento total sea cero:

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i = 0. \quad (2.10)$$

Las velocidades se escogen a partir de una distribución maxwelliana pues esta distribución existe para todo sistema en equilibrio. Para cada una de las componentes cartesianas las velocidades cumplen con:

$$f(v_i^*) \Delta v_i^* = \frac{1}{\sqrt{2\pi T^*}} \exp\left\{-\frac{v_i^{*2}}{2T^*}\right\} \Delta v_i^* \quad (2.11)$$

donde $f(v_i^*) \Delta v_i^*$ es la probabilidad de encontrar a la partícula cuya componente i de la velocidad está entre v_i^* y $v_i^* \pm \Delta v_i^*$. Todas las componentes ortogonales de la velocidad también cumplen con una distribución como la de la ecuación 2.11; es más, la distribución es independiente de la orientación del marco de referencia que define las direcciones x , y , z . Una consecuencia del uso de la distribución maxwelliana de las velocidades es la equipartición de la energía cinética. Esto es, cada componente de la velocidad debe, en un promedio temporal, tener la misma energía cinética y por lo tanto la misma *temperatura*:

$$\frac{1}{N} \left\langle \sum_i v_{ix}^{*2} \right\rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i v_{iy}^{*2} \right\rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i v_{iz}^{*2} \right\rangle = T^*. \quad (2.12)$$

Esta equipartición de la energía nos permite re-escalar a la energía total del sistema de una forma sencilla, ya que podemos drenar o aumentar una cantidad determinada de energía igual a cada una de las componentes de la velocidad.

2.4 Dinámica Molecular Fuera del Equilibrio.

En las secciones anteriores solamente consideramos la simulación de sistemas en el equilibrio. Pero lo que en realidad interesa es medir las propiedades microestructurales que resultan de inducir una perturbación al sistema. En particular nos interesa modelar un flujo cortante simple (shear flow) para un fluido tipo Lennard-Jones.

Lo que analizaremos en esta sección serán algunas adaptaciones hechas a la Dinámica Molecular para el estudio de los ensembles de partículas *fuera del equilibrio* debidas al flujo. El más importante de nuestros objetivos es la visualización de la forma en que dicha perturbación externa se manifiesta en las propiedades del sistema via las funciones de correlación, entre las cuales se encuentra la función de distribución de posiciones $g(r)$. Sabemos que para cualquier fluido la función $g(r)$ debe de tener simetría esférica. Sin embargo, el flujo cortante simple induce una anisotropía en fluidos tales como soluciones poliméricas, suspensiones coloidales, etc. Esta anisotropía está directamente relacionada a la función $g(\mathbf{r})$ y como propiedad *capital* para este trabajo nos interesa conocer su dependencia en los parámetros que caracterizan al flujo: $g(\mathbf{r},\gamma)$.

Con el propósito anterior hemos de presentar los cambios necesarios para el estudio de la función de correlación por pares cuando el ensemble de partículas está sujeto a condiciones de flujo.

Como sabemos, al introducir una fuerza externa a un sistema en equilibrio estamos modificando su dinámica. Debido a esto no podemos tratar a las partículas con las condiciones de frontera periódica expuestas anteriormente, ya que en el caso de un flujo cortante, la forma en que éste afecta a la componente de la posición y de la velocidad en la dirección del flujo es distinta a la forma en que afecta al resto de las componentes. Es en esta componente en donde la partícula se ve afectada por una fuerza extra, mientras que en las demás, el flujo no ocasiona efecto directo alguno. Esto implica

que tenemos que desarrollar un análisis más cuidadoso en el cálculo de las fuerzas de interacción entre las partículas, en donde hay que incluir el efecto del campo externo.

Como estamos tratando con fuerzas disipativas la energía del sistema no se conserva y por lo tanto la temperatura del mismo cambia constantemente, por lo que nos enfrentamos al problema de mantener dicha temperatura constante, ya que deseamos tratar a un ensemble *NVT*. Esto lo podemos lograr monitoreando al sistema continuamente para corregir la diferencia en temperatura. Finalmente, una vez que se han realizado los cambios anteriores podemos obtener los valores necesarios para medir la propiedad de interés $g(r;\gamma)$.

Mostraremos también la forma en que se realizaron dichas modificaciones en el código de computación, el cual fue hecho en lenguaje FORTRAN.

2.5 La Fuerza Externa: un Flujo Cortante Simple.

La viscosidad puede considerarse como resultado del rozamiento interno de un fluido, por lo que es necesario ejercer una fuerza para hacer que una capa líquida se deslice sobre otra. Tanto los gases como los líquidos presentan viscosidad, aunque los líquidos generalmente son mucho más viscosos que los gases a condiciones normales* .

Uno de los ejemplos más sencillos de movimiento de un fluido viscoso es el que tiene lugar entre dos placas paralelas, como se ilustra en la figura (2.2). La placa inferior se encuentra en reposo, mientras que la superior se desliza con rapidez constante u_0 . Se sabe que el fluido que está en contacto con las superficies se mueve a la misma rapidez que éstas y que la rapidez de las capas intermedias cambia uniformemente de una superficie a la otra, como lo indica el tamaño de las flechas.

Cuando la rapidez de desplazamiento de la placa es pequeña, o lo que es equivalente cuando el número de Reynolds ($N_R = \rho v D / \eta$, donde ρ es la densidad, v es la velocidad media de la capa, η es la viscosidad y D es la separación entre las placas) es

* Al aumentar la temperatura en un líquido, la viscosidad $\eta(T)$ disminuye. Por el contrario, al aumentar la temperatura en un gas, la viscosidad $\eta(T)$ aumenta.

menor a 1000 entonces no ocurren efectos de turbulencia y tendremos un flujo que se denomina *laminar* ya que las capas de un líquido se deslizan una sobre otra como consecuencia de una fuerza horizontal aplicada a la capa superior. Podemos ver claramente que si en lugar de dejar la capa inferior en reposo la deslizamos en sentido contrario a la superior, con la misma rapidez u_0 , lo que obtenemos es el llamado *flujo de Couette*; este tipo de flujo es el que se usó en el desarrollo de esta tesis.

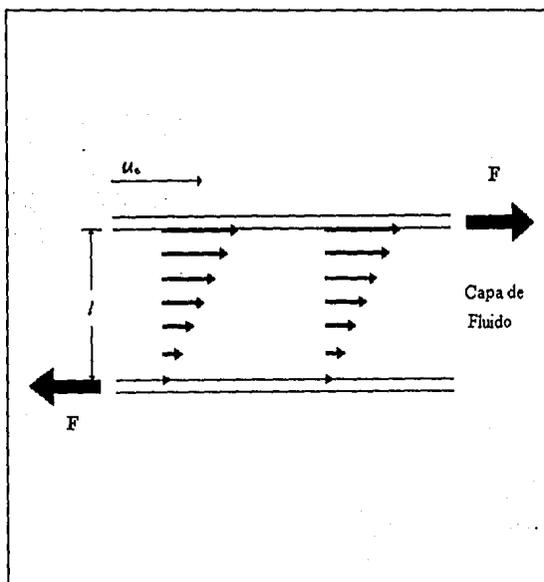


Figura 2.2 Régimen laminar de un fluido viscoso sujeto a un flujo cortante simple.

Podemos ver al flujo de Couette como la superposición de dos flujos lineales: uno de *deformación pura* y otro de *rotación pura*. En la figura 2.3 podemos ver tanto el campo de velocidades del flujo de Couette como la descomposición lineal de este tipo de flujo. Por tanto, el flujo de Couette representa además el límite inferior de *flujos fuertes* en los que la rapidez de deformación pura es siempre mayor que la vorticidad del flujo. Son los flujos fuertes los que en aplicaciones industriales generan el comportamiento fuertemente no-lineal de los materiales y por tanto, entender el flujo de Couette es, como

primer paso, de importancia pues dada su simetría es posible integrarlo a las *cfp* que hemos presentado.

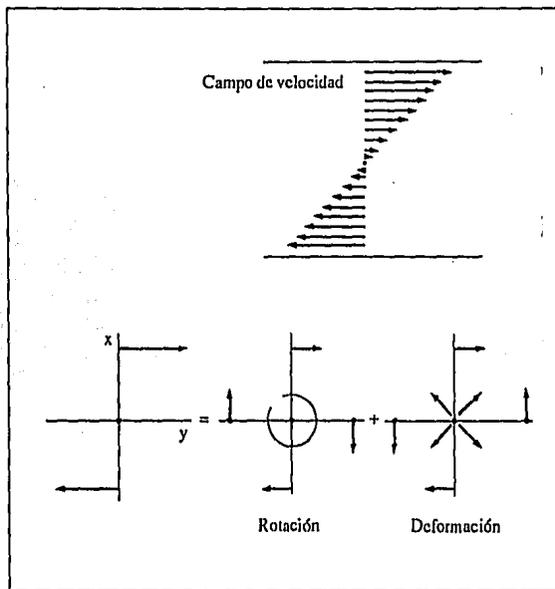


Figura 2.3 El campo de velocidades y la descomposición de un flujo de Couette.

Históricamente, el primer método de Dinámica Molecular utilizado que involucraba el uso de una fuerza ficticia para describir la respuesta al flujo para un fluido viscoso fue propuesto por Hoover *et al.* [21]. Para el flujo de Couette el tensor gradiente de velocidades se expresa como:

$$\nabla \mathbf{u} = \dot{\gamma} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \delta_y \delta_x \dot{\gamma}, \quad (2.13)$$

y las ecuaciones de movimiento quedan como:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{q}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m} + \mathbf{q}_i \cdot \nabla u \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}_i - \nabla u \cdot \mathbf{p}_i\end{aligned}\quad (2.14)$$

Estas ecuaciones de movimiento se deben desarrollar junto las condiciones de frontera adecuadas (las cuales trataremos en la siguiente sección).

Las funciones de distribución cuando el perfil de velocidades promedio en un sistema de N partículas está sometido a un flujo de Couette se expresan como:

$$f = \frac{\exp\left[-\beta\left(\frac{m(\mathbf{v}_i + i\gamma y_i)^2}{2}\right) + \Phi\right]}{\int d\Gamma \exp\left[-\beta\left(\frac{m(\mathbf{v}_i + i\gamma y_i)^2}{2}\right) + \Phi\right]}\quad (2.15)$$

quedando dicho perfil (lineal) dado por:

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = i\gamma y \quad (2.16)$$

que corresponde a un desplazamiento en la dirección x (dirección de flujo).

Si diferenciamos la primera de las dos ecuaciones de 2.14 y sustituimos $d\mathbf{p}_i / dt$ por la segunda ecuación, obtenemos:

$$m\ddot{\mathbf{q}}_i = \mathbf{F}_i - i\gamma p_{y_i} + i(\gamma p_{y_i} + m\dot{\gamma} y_i) = \mathbf{F}_i + i m \dot{\gamma} y_i \quad (2.17)$$

que es la fuerza total sobre la partícula i . Ahora, si integramos la velocidad de la partícula i sobre un intervalo de tiempo infinitesimal alrededor del instante en que se aplica el flujo ($t = 0^+$) vemos que:

$$\mathbf{v}_i(0^+) - \mathbf{v}_i(0) = \int_0^{0^+} \dot{\mathbf{v}}(s) \, ds = \mathbf{i}\gamma y_i \quad (2.18)$$

Por lo que al tiempo $t = 0^+$ (después de iniciar el flujo) la componente x de la velocidad de cada partícula se incrementa por una cantidad proporcional al producto de la velocidad de corte y su coordenada y . En ese mismo tiempo, las demás componentes de la velocidad permanecen inalteradas. Por lo que decimos que el uso de estas ecuaciones nos dan una descripción exacta de un flujo de Couette, ya que:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{q}_i}{dt} &= \frac{\mathbf{p}_i}{m} + \mathbf{i}\gamma y_i \\ \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= \mathbf{F}_i - \mathbf{i}\gamma p_{y,i} \end{aligned} \quad \text{son equivalentes a} \quad m \frac{d^2 \mathbf{q}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i + \mathbf{i}m \frac{d\gamma}{dt} y_i \quad (2.19)$$

y además, si la velocidad de corte es una función de la forma:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \gamma \delta(t) \quad (2.20)$$

entonces, al incrementar las velocidades al tiempo $t = 0^+$ el perfil de velocidades lineal no decae, llegando a tomar la forma que se muestra en la figura 2.4.

La forma en que se produce la condición inicial de flujo al sistema es muy sencilla, ya que solamente se introduce un desplazamiento extra en el valor de las velocidades en la componente x de la velocidad:

$$VX(I) = VX(I) + (RY(I) * VELF)$$

Como vemos, la velocidad total de las partículas es la suma de dos velocidades: las velocidades térmicas $VX(I)$ que son debidas a la interacción intermolecular y una velocidad proporcional a la velocidad de desplazamiento de la placa superior $VELF$. Ésta parte proporcional depende de la componente y de la partícula, es decir, entre más alejada esté del centro de la celda de simulación (en dirección paralela al eje y) mayor será la velocidad debida al flujo como lo indica el campo de velocidades de la figura 2.3.

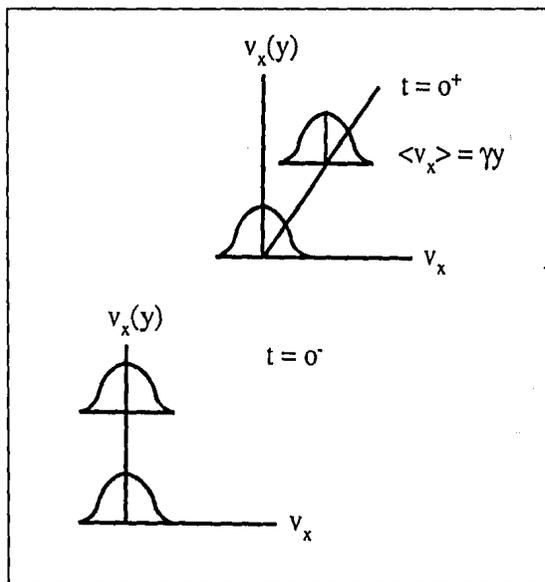


Figura 2.4 Perfil de velocidades lineal para un flujo de Couette. A la izquierda se muestra el perfil antes de generar el flujo y a la derecha se presenta el perfil en el momento en que se genera el flujo.

2.6 Adaptación de las Condiciones de Frontera Periódica.

Para poder tratar a un sistema sometido a la influencia de un flujo cortante simple, como el discutido en la sección anterior, hay que tener cuidado con aquellas partículas que salen de la celda principal de simulación, ya que la forma en que las reintroducamos (debido a condiciones de frontera periódica) va a ser crítica en la conservación del flujo.

La figura 2.5 nos muestra una forma de representar un flujo de Couette en un sistema periódico. Esta es la llamada condición de frontera periódica de Lees-Edwards [7]. En la figura 2.5 solamente empleamos dos partículas por cada celda unitaria, aunque en la simulación real este número fue de 256 partículas.

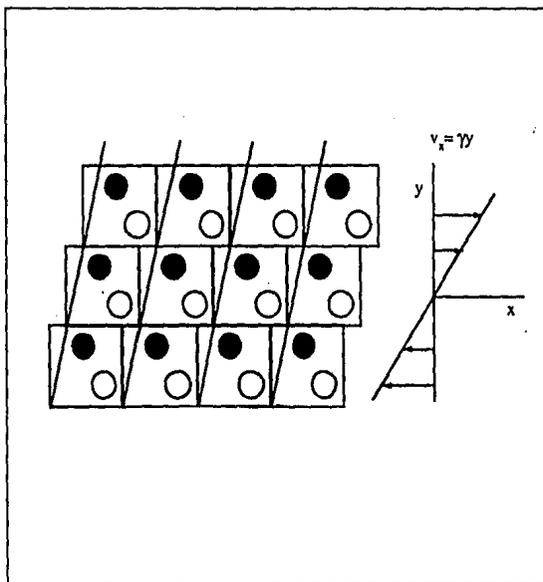


Figura 2.5 Representación de las condiciones de frontera periódica de Lees-Edwards para un flujo de Couette.

Conforme las partículas se mueven de acuerdo a las ecuaciones de movimiento, éstas sienten las fuerzas interatómicas ejercidas por las partículas que se encuentran dentro de la celda y por aquellas partículas imagen cuyas posiciones se encuentran determinadas por el arreglo periódico. El movimiento de las celdas imágenes define la velocidad (macroscópica) de corte, $\gamma \equiv \partial u_x / \partial y$, y es tal que los orígenes individuales de cada celda se mueven con un velocidad $u_0(n+1)$ con $n \equiv$ número de la celda, que es proporcional a su coordenada y .

Si durante el desarrollo de la simulación alguna partícula abandona la celda principal, y a diferencia de *cfp estáticas*, la partícula imagen cuando existe el flujo cortante simple tendrá valores diferentes para su posición x y velocidad v_x como resultado del perfil lineal de velocidades (macroscópico) de la celda. Esto es, la posición x y la velocidad v_x deben de corresponder a la celda imagen que ahora se desplaza con una velocidad $\pm u_0$.

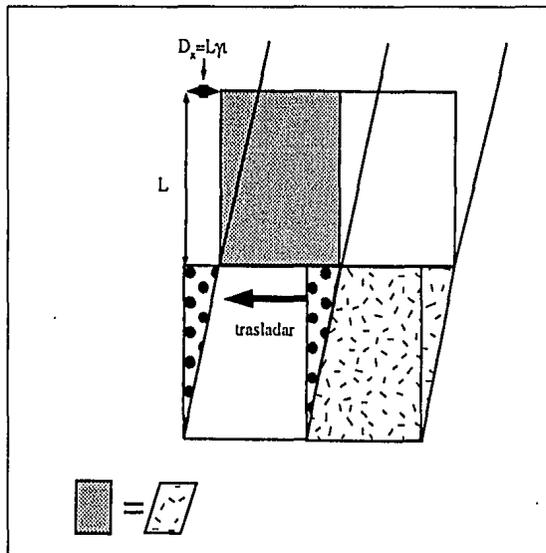


Figura 2.6 Las representaciones de *sliding brick* y *deforming cube* para las condiciones de frontera periódica de Lees-Edwards son equivalentes. γ = velocidad de corte del flujo de Couette y t es el tiempo transcurrido desde el inicio del flujo.

Lo que hemos descrito es la condición de frontera periódica de Lees-Edwards en la representación de *sliding brick* (ladrillo que se desliza). Hay otra representación totalmente equivalente, llamada *deforming cube* (cubo deformado) que también puede ser útil [22], como lo muestra la figura 2.6.

Ahora analizaremos con más detalle las condiciones de frontera de Lees-Edwards con el propósito de presentar el código de computación utilizado. Sea L la longitud de la celda de simulación donde el perfil de velocidades (macroscópico) toma el valor de cero en el origen de la celda principal. Podemos ahora decir que localmente (y para γ pequeños) la distribución de velocidades térmicas (microscópicas) mantienen una estadística maxwelliana con una velocidad *net*a 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 $u(r_i)$:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}}_i &= \mathbf{c}_i + \mathbf{u}(\mathbf{r}_i) \\ &= \mathbf{c}_i + \gamma \mathbf{y}_i\end{aligned}\tag{2.21}$$

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

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_i(t) &= \mathbf{r}_i(0) + \int_0^t \dot{\mathbf{r}}(s) ds = \mathbf{r}_i(0) + \int_0^t (\mathbf{c}_i + \mathbf{i}\gamma \mathbf{y}_i) ds \\ \mathbf{r}'_i(t) &= \mathbf{r}'_i(0) + \int_0^t (\mathbf{c}'_i + \mathbf{i}\gamma \mathbf{y}'_i) ds \\ \mathbf{r}''_i(t) &= \mathbf{r}''_i(0) + \int_0^t (\mathbf{c}''_i + \mathbf{i}\gamma \mathbf{y}''_i) ds\end{aligned}\tag{2.22}$$

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

$$\begin{aligned} \mathbf{r}'_i(t) &= \mathbf{r}_i(0) + \mathbf{j}L + \int_0^t (\mathbf{c}_i + i\gamma(y_i + L)) \, ds \\ &= \mathbf{r}_i(0) + \int_0^t (\mathbf{c}_i + i\gamma y_i) \, ds + \mathbf{j}L + i\gamma L t \\ &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{j}L + i\gamma L t \end{aligned} \quad (2.23)$$

Análogamente, encontramos:

$$\mathbf{r}''_i(t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{j}L - i\gamma L t. \quad (2.24)$$

Si la partícula en $\mathbf{r}_i(t)$ sale por la parte inferior de la celda, ésta será reemplazada por la partícula imagen en $\mathbf{r}'_i(t)$:

$$\mathbf{r}_i^{nueva} = (\mathbf{r}'_i)_{\text{mod } L} = (\mathbf{r}_i + i\gamma L t)_{\text{mod } L} \quad (2.25)$$

o si la partícula en $\mathbf{r}_i(t)$ sale por la parte superior de la celda, ésta será reemplazada por la partícula imagen en $\mathbf{r}''_i(t)$:

$$\mathbf{r}_i^{nueva} = (\mathbf{r}''_i)_{\text{mod } L} = (\mathbf{r}_i - i\gamma L t)_{\text{mod } L} \quad (2.26)$$

donde $(\mathbf{r}''_i)_{\text{mod } L}$ es el módulo de \mathbf{r}''_i , de manera que siempre tengamos 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.

La forma en que las condiciones de frontera periódica para un sistema bajo un flujo (que llamaremos *cfpcf*) modifican al código de programación se muestra a continuación. La simulación se realiza en una celda cúbica de longitud L con el origen en el centro de la misma, es decir, todas las coordenadas esta en el rango $(-\frac{1}{2}L, \frac{1}{2}L)$, donde $L = 1$.

1	$RX(I) = RX(I) - ANINT(RX(I))$	{ <i>cfp</i> en dirección x }
2	IF (RY(I) .LT. -0.5) THEN	{aplico <i>cfpcf</i> en dirección $y...$ }
		{...para la cara inferior}
3	DB = VELF * STEP * DT * (0.5+RY(I))	
4	$RX(I) = RX(I) + ANINT(DB)$	{corrige posición $x'(i)$ }
5	$VX(I) = VX(I) + (VELF * (0.5-RY(I)))$	{corrige velocidad $x'(i)$ }
6	$RY(I) = RY(I) + 1.0$	{corrige posición $y'(i)$ }
7	ENDIF	{fin <i>cfpcf</i> en dirección $y...$ }
		{...cara inferior}
8	IF (RY(I) .GT. 0.5) THEN	{inicio <i>cfpcf</i> en dirección $y...$ }
		{...para la cara superior}
9	DB = VELF * STEP * DT * (0.5+RY(I))	
10	$RX(I) = RX(I) - ANINT(DB)$	{corrige posición $x'(i)$ }
11	$VX(I) = VX(I) - (VELF * (0.5+RY(I)))$	{corrige velocidad $x'(i)$ }
12	$RY(I) = RY(I) - 1.0$	{corrige posición $y'(i)$ }
13	ENDIF	{fin <i>cfpcf</i> en dirección $y...$ }
		{...cara superior}
14	$RZ(I) = RZ(I) - ANINT(RZ(I))$	{ <i>cfp</i> en dirección z }

Esta parte del código se aplica a todas las partículas en cada paso de iteración. En las líneas 1 y 14 aplicamos las *cfp sin modificaciones* a las partículas que abandonan la

celda en la dirección x y z respectivamente tomando la posición de la partícula imagen. Esto es, solamente modificamos tanto la posición como la velocidad en dirección x a las partículas que abandonan la celda por las caras paralelas al eje y . Es esta modificación a las *cfp* lo que nos permite tener la condición de flujo (*cfpcf*). La línea 2 realiza una búsqueda de aquellas partículas que abandonan la celda en dirección negativa del eje y , para inmediatamente después modificar, en la línea 4, la posición en la componente x de la partícula imagen. Al reintroducir a la partícula por la parte superior, su posición en x se ve incrementada por un factor proporcional tanto a la velocidad del flujo (VELF) como a su posición con respecto al eje y en el momento en que abandona la celda y al tiempo transcurrido desde 0^+ . A continuación, en la línea 5, se modifica solamente la componente x de la velocidad térmica con un valor debido al flujo. En la línea 6 se corrige la componente y de la posición de la partícula para reintroducirla a la celda de simulación. Este procedimiento se repite para aquellas partículas que abandonan la celda en dirección positiva del eje y , tomando en cuenta que ahora las modificaciones tanto en posición como en velocidad se realizan con signo opuesto, dando como resultado un decremento de la posición y velocidad en dirección x de las partículas imagen.

2.7 El Cálculo de las Fuerzas y Potenciales de Interacción.

Como mencionamos anteriormente, el potencial que se usó en la simulación fue un potencial de Lennard-Jones, y que podemos suponer es válido aún cuando existen condiciones de flujo, donde vemos en la ecuación 1.11 que la energía potencial entre dos partículas i, j solamente es función de la distancia relativa entre ellas r_{ij} . Para simplificar los cálculos, éstos se hicieron con los siguientes valores: $\epsilon/k_B = m = 1$. También se tuvo cuidado de trabajar con un potencial *truncado* a una distancia de 2.5σ , ya que éste ofrece una serie de ventajas importantes, como el realizar las simulaciones en un tiempo menor que si se trabaja con un potencial de *largo alcance* que incluye un gran número de partículas en el cálculo del potencial.

La siguiente parte del código muestra la forma en que se calcularon la fuerza entre las partículas tomando en cuenta el corte o truncado del potencial y la convención de mínima imagen.

Para poder calcular la fuerza y el potencial entre las partículas, tenemos que tomar en cuenta solamente a aquellas que se encuentran dentro del radio de corte:

1	RYIJ = RYI - RY(J)	{vector de posición relativa en y}
2	IF (ABS(RYIJ) .GT. 0.5) THEN	{si la partícula imagen r'_y , está arriba}
3	RYIJ = RYI - SIGN(1.0, RYIJ)	{toma la posición imagen en r'_y }
4	IF (ABS(RYIJ) .LT. RCUT) THEN	{si r es menor que r_c }
5	DB = STEP*DT*VELF	{calcula el desplazamiento bruto}
6	IF (RYIJ .LT. 0.0) THEN	{para las partículas que están...}
7	RXJ = RX(J)+DB-AINT(RX(J)+DB)	{...abajo, las mueva a la derecha}
8	ELSE	{para las partículas que están...}
9	RXJ = RX(J)-DB-AINT(RX(J)-DB)+1.0	{...arriba, las mueva a la izquierda}
10	ENDIF	
11	RXIJ = RXI - RXJ	{vector de posición relativa en x}
12	RXIJ = RXIJ - ANINT(RXIJ)	{toma la distancia mas cercana en x}
13	RIJSQ = RXIJ**2 + RYIJ**2	{suma (r^2)}
14	IF (RIJSQ .LT. RCUTSQ) THEN	{si r^2 es menor que radio de corte}
15	RZIJ = RZI - RZ(J)	{vector de posición relativa en z}
16	RZIJ = RZIJ - ANINT(RZIJ)	{toma la partícula imagen en z}
17	RIJSQ = RIJSQ + RZIJ**2	{calcula r cuadrada (r^2)}
18	IF (RIJSQ .LT. RCUTSQ) THEN	{si r^2 es menor que radio de corte}

En las líneas 1, 11 y 15 calculamos los vectores de *posición relativa* en las tres direcciones cartesianas. Estos tres parámetros nos servirán para poder discriminar a aquellas partículas que se encuentran fuera del valor del radio de corte. Si la diferencia entre la partícula i y la j es mayor a $0.5 L$, entonces para efectos del cálculo del potencial y de la fuerza, hay que tomar en cuenta a su imagen, ya que ésta se encontrará a una distancia menor que la primera (criterio de la *minima imagen*). Este procedimiento se realiza en las líneas 3, 12 y 16. Para saber que partículas se encuentran dentro del radio de corte, empezamos por discriminar su componente y . Es aquí donde se encuentra la principal modificación al cálculo de las fuerzas resultado de este trabajo, siguiendo las ideas de Lees-Edwards [7]. Esta parte es para aquellas partículas en las que se necesitan

tomar su imagen en dirección y , ya que la *distancia relativa* es mayor a $\frac{1}{2} L$, como lo muestra la línea 2. En la línea 4 tomamos en cuenta a las partículas que están dentro del radio de corte. Si la partícula imagen se encuentra por arriba de la celda de simulación (línea 6), entonces ésta será desplazada hacia la parte positiva del eje x , como lo vemos en la línea 7. Este valor es un desplazamiento bruto, previamente calculado en la línea 5, proporcional a la velocidad del flujo (VELF) y al tiempo total transcurrido (STEP*DT). De igual forma, si la partícula imagen se encuentra por abajo de la celda de simulación (línea 8), entonces el desplazamiento será en la dirección negativa del eje x , como lo muestra la línea 9. Posteriormente calculamos la *posición relativa* con respecto a la componente x de las partículas (línea 11) y para aquellas partículas que se encuentran dentro del radio de corte continuamos con los cálculos que nos indica la línea 14. Repetimos este procedimiento, pero ahora para la componente z , (líneas 15 y 18). Una vez que tenemos a una partícula dentro de una esfera de radio igual al radio de corte del potencial, procedemos a calcular los potenciales y las fuerzas de interacción de la siguiente forma:

19	SR2 = SIGSQ / RIJSQ	{calcula σ^2 / r^2 }
20	SR6 = SR2**3	{calcula σ^6 / r^6 }
21	SR12 = SR6**2	{calcula σ^{12} / r^{12} }
22	VIJ = 4.0 * (SR12 - SR6)	{calcula el potencial por pares}
23	WIJ = 24.0 * (2.0*SR12 - SR6)	{calcula el virial por pares}
24	VELIJ = WIJ*DT / RIJSQ	
25	DVX = VELIJ*RXIJ	{calcula <i>corrección en velocidad</i> }
26	...ANÁLOGO PARA Y, Z...	
27	VXI = VXI + DVX	{desplaza a la partícula i (acción)}
28	...ANÁLOGO PARA Y, Z...	
29	VX(J) = VX(J) - DVX	{desplaza a la partícula j (reacción)}
30	...ANÁLOGO PARA Y, Z.	
31	V = V + VIJ	{calcula la energía potencial total}
32	W = W + WIJ	{calcula la energía del virial total}

El potencial de interacción por pares, tipo Lennard-Jones, se calcula en la línea 22, con $\epsilon = 1$. En la línea 23 calculamos la energía del virial por pares ya que con ésta se calcula directamente el incremento en velocidades Δv (líneas 24 y 25). Una vez que tenemos un incremento Δv corregimos la velocidad tanto de la partícula i como de la j , como se aprecia en las líneas 27 y 29. Finalmente, incrementamos los acumuladores de energía potencial y energía del virial para cálculos posteriores (líneas 31 y 32).

Este mismo procedimiento se utiliza para aquellas partículas en que el vector de posición relativa en dirección y no es mayor a $\frac{1}{2} L$ (la segunda parte del condicional IF en la línea 2) como vemos a continuación.

```

ELSE
IF (ABS(RYIJ) .LT. RCUT) THEN
    RXIJ = RXI - RX(J)
    RXIJ = RXIJ - ANINT(RXIJ)
    ... CONTINUA EL CALCULO DE LA ...
    ... FUERZA PARA LAS PARTICULAS ...
    ... DENTRO DEL RADIO DE CORTE...
ENDIF

```

Una vez que se calculo la fuerza y el potencial para la partícula, dentro de la misma subrutina se corrigen las velocidades para mantener la condición flujo cortante:

```

33    VX(I) = VXI + (VELF * RY(I))           {campo externo de velocidades}
34    VY(I) = VYI                           {...las componentes y y z de...}
35    VZ(I) = VZI                           {...la velocidad no se alteran}

```

Esta es una de las partes más importantes del código, ya que es aquí donde mantenemos un perfil de velocidades, en dirección x , y que corresponde a un flujo

cortante simple. Esto lo hacemos aumentando o disminuyendo la componente x de la velocidad térmica por una cantidad proporcional a r_y . Esta forma de calcular la fuerza que se aplica a cada partícula nos permite mantener la condición de flujo en el sistema, ya que de calcularse de alguna otra forma el flujo tiende a cero.

2.8 El Sistema a Temperatura Fija.

Para un sistema en equilibrio, las propiedades termodinámicas como la temperatura, la energía interna y presión fluctúan alrededor de valores estables. Estos valores son independientes de la forma en que se llega al equilibrio.

Como sabemos, un sistema que se encuentra bajo la influencia de una perturbación externa, como lo es un flujo de Couette, incrementará su energía total constantemente, llegando el momento en que ésta sea muy grande. Como estamos tratando de simular ensembles NVT , tenemos que fijar el número de partículas, el volumen así como la temperatura del sistema. Esto es, la sección de iteración de pasos en el tiempo debe de inducir un mecanismo que mantenga la temperatura del sistema cuasi-constante. La temperatura se encuentra dada en función de las velocidades térmicas de las partículas y de la velocidad de flujo, como podemos ver:

$$\frac{3}{2}T = \frac{1}{2N} \left\langle \sum_i^N [v_i - u(r_i)]^2 \right\rangle \quad (2.28)$$

Para mantener al sistema a una temperatura constante, se monitorea constantemente y se compara su temperatura con una temperatura de referencia. En nuestro caso, se escogió como temperatura de referencia a la temperatura del Argón en su punto triple, la cual es $T^* = 0.722$. El algoritmo después de evaluar las posiciones, fuerzas y velocidades evalúa la energía cinética *térmica* y la compara con la temperatura de referencia.

Las modificaciones hechas al código de computación para mantener al sistema a temperatura constante se presentan a continuación:

1	IF (ABS (TEMP-TR) .GT. 0.003) THEN	{compara con temp. de referencia}
2	VTP = SQRT(3*TEMP)	{calcula la velocidad térmica}
3	FM = VTP / VT	{calcula la factor multiplicativo}
4	VX(I) = (VX(I) - (VELF*RY(I))) / FM	{corrige la velocidad en x...}
5	VX(I) = VX(I) + (VELF*RY(I))	{...de acuerdo al perfil}
6	VY(I) = VY(I) / FM	{corrige la velocidad en y}
7	VZ(I) = VZ(I) / FM	{corrige la velocidad en z}

En la línea 1 vemos que si el valor de la temperatura instantánea (TEMP) difiere en más de 0.3%* de la temperatura de referencia (TR), entonces calculamos *la velocidad térmica de la partículas* y junto con la velocidad de referencia VT se calcula la diferencia para poder encontrar el factor multiplicativo que se requiere para corregir el exceso o decremento en temperatura (pasos 2 y 3). En la línea 4 está la forma en que se corrige la componente x de la velocidad, y esto se hace comparando la velocidad promedio térmica con la velocidad promedio de la capa en la que se encuentre la partícula. Observamos que se corrige en una forma acoplada entre las tres componentes de la velocidad; ya que de lo contrario, al corregir solamente las componentes y y z de la velocidad, como lo sugieren Lees y Edwards [7] no podemos mantener constante a la temperatura y la energía total del sistema se dispara a valores no acotados.

Cabe mencionar que la sugerencia de Lees-Edwards presupone que el acoplamiento entre los grados de libertad para x, y, z no afecta el perfil de velocidades en la dirección x, y por consiguiente no resulta prudente drenar energía de exceso a la componente v_x de las partículas para no afectar el flujo. Aquí aparece una inconsistencia pues la disipación térmica sí aumenta las velocidades en dirección x (v_x) y por tanto el no drenar energía más que en las dos direcciones y y z implica que las v_x divergen conforme

* Las propiedades del argón cercanas a 1 atmósfera son tales que para una variación de 3 °C el sistema pasa del estado sólido al sistema gaseoso, representando menos del 2% de variación en unidades reducidas. por tanto es importante mantener la temperatura del sistema cercana a las condiciones del punto triple.

avanza el tiempo y el mantener constante a la temperatura únicamente logra que v_y y v_z tiendan a cero.

Capítulo 3.

Anisotropía Microestructural.

En los líquidos, las distancias intermoleculares generalmente son sólo un poco mayores que en los sólidos. En general para todo fluido, las moléculas realizan movimientos vibratorios de mayor energía alrededor de centros que pueden moverse libremente, aunque permanecen casi a la misma distancia uno del otro. Los líquidos muestran cierta estructura regular en la inmediata vecindad de las moléculas. Esta estructura se denomina orden de corto alcance, en contraste con el orden de largo alcance que principalmente se presentan en sólidos cristalinos. El orden de corto alcance es resultado de fuerzas de tipo Van der Waals (fuerzas débiles) y presenta una simetría esférica resultado de las fuerzas de interacción entre partículas. Sin embargo, el campo de fuerzas sobre las partículas se altera fácilmente con la presencia de esfuerzos macroscópicos. La microestructura del fluido depende de la intensidad del campo externo.

3.1 Definiciones y Composición Inicial.

Si se miden en diferentes puntos algunas propiedades como la composición química ó la densidad de un elemento de volumen de una sustancia, y resultan ser iguales, se dice que la sustancia es homogénea. Ahora, si las propiedades que determinan el transporte de calor, luz, electricidad, etc., *son iguales en todas direcciones*, se dice que la sustancia es *isotrópica*. Existen sustancias que aunque son homogéneas, algunas de sus propiedades no son isotrópicas, es decir son *anisotrópicas*. La anisotropía de un material puede generalmente explicarse en función de la estructura que existe entre las partículas vecinas. En este trabajo nuestro interés es estudiar la estructura a primeros vecinos en función de una perturbación externa, por ejemplo, como resultado de un flujo cortante simple. Es de esperarse que dado que el potencial tiene una contribución extra, resultado

de las fuerzas externas, se produzca un cambio en la estructura inicial del sistema que genere una configuración final *distinta* a la de equilibrio.

Con base en las ideas de frontera periódica con corrimiento (*sliding brick*), se procedió a realizar la simulación de un sistema de 256 partículas que interactúan mediante un potencial de Lennard-Jones y que se encuentran bajo la influencia de un flujo cortante simple. Para la etapa de iniciación del algoritmo se partió de una configuración bien definida: una red *fcc* como lo muestra la figura 3.1:

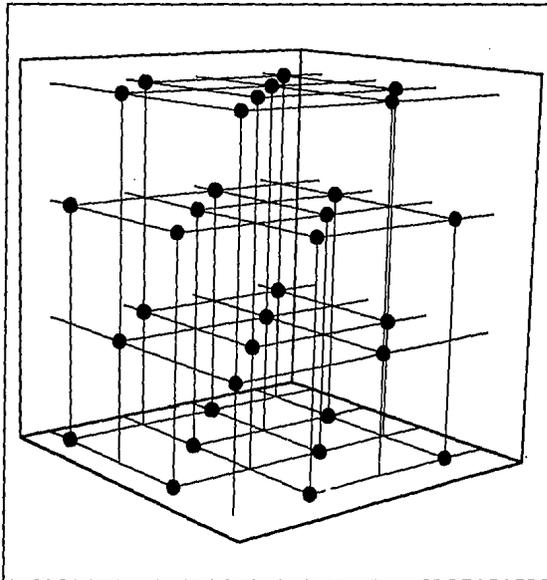


Figura 3.1 Configuración inicial. Por simplicidad se muestra una red *fcc* compuesta por 32 partículas. Un sistema de 256 partículas se genera fácilmente reproduciendo esta configuración inicial 8 veces.

Asimismo, las velocidades iniciales de las partículas se asignaron de acuerdo a una distribución maxwelliana para cada una de sus tres componentes, como lo muestra la

figura 3.2, cuyo único propósito es comenzar cada corrida con una distribución cercana al equilibrio.

Antes de obtener valores para poder calcular los cambios en la configuración microestructural del sistema y durante la parte de equilibramiento de la corrida numérica, mantenemos la energía total del sistema constante, como lo mencionamos en la sección 2.8, ya que de lo contrario resulta muy difícil llegar a una configuración estable, en particular cuando se integran las ecuaciones de movimiento durante un tiempo muy largo (un número de pasos de iteración del orden de 10^5).

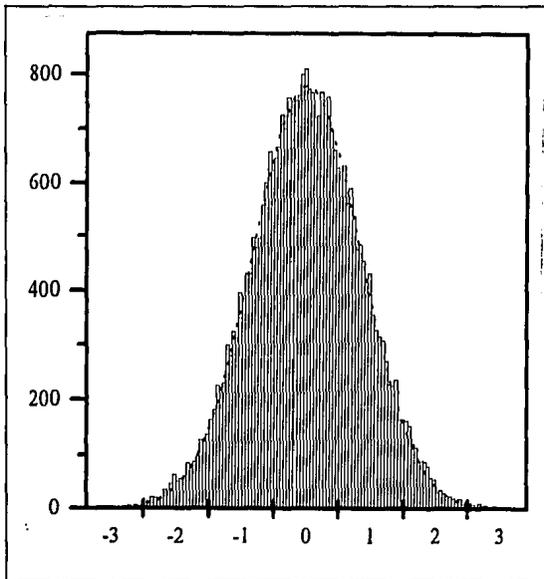


Figura 3.2 Distribución maxwelliana frecuentemente utilizada en las condiciones iniciales. Nótese la posición relativa del centro de la distribución que implica momento total cercano a cero.

Realizando un muestreo de las posiciones en el período de equilibramiento queda claro que se requerirán del orden de ~ 10 -20 unidades de tiempo (número de pasos $\times \Delta t$) para obtener una distribución de posiciones *no-correlacionada*. En este caso la difusividad de las partículas para un período de 10-20 unidades de tiempo reducido

alcanza distancias del orden de la celda de simulación. El tiempo característico de relajamiento para las velocidades resulta ser más corto (y menor a una unidad de tiempo) tomando como norma el tiempo necesario para que la energía cinética alcance un valor estable después de iniciar la corrida.

En la figura 3.3 podemos ver la evolución de las energías (cinética, potencial y total) del sistema con condiciones de flujo y cuando no se aplica un mecanismo para mantener la temperatura constante.

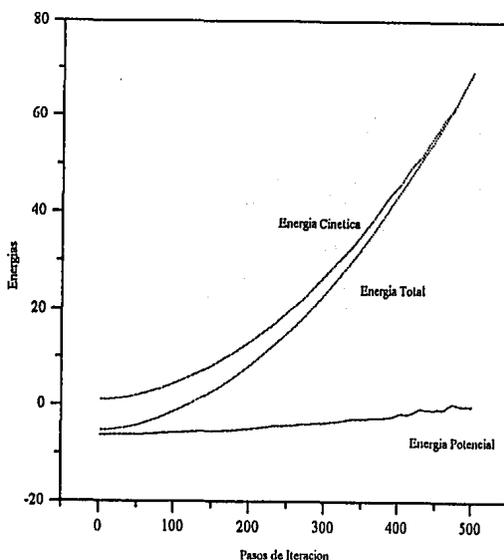


Figura 3.3 Evolución de las energías cinética, potencial y total de un sistema cuya temperatura no es constante en el tiempo.

Podemos ver claramente que estas energías aumentan con el paso del tiempo debido al flujo y de no impedir esta situación el código no es estable y tampoco podemos garantizar que los valores $\langle A \rangle$ sean representativos del sistema para ciertas propiedades termodinámicas. En este caso resulta difícil obtener datos para medir la anisotropía del sistema, ya que llega el momento en que las velocidades de las partículas son extremadamente grandes, impidiendo al sistema evolucionar al equilibrio y a una configuración estructural estable. Sin embargo, como lo muestra la figura 3.4, al aplicarse

un mecanismo para mantener la temperatura del sistema constante podemos mantener dichas energías acotadas en un campo de valores de interés. Los valores de interés son las energías que tiene el sistema las partículas a una temperatura reducida de 0.722 y una densidad reducida de 0.8442 que corresponden a las condiciones de punto triple del argón.

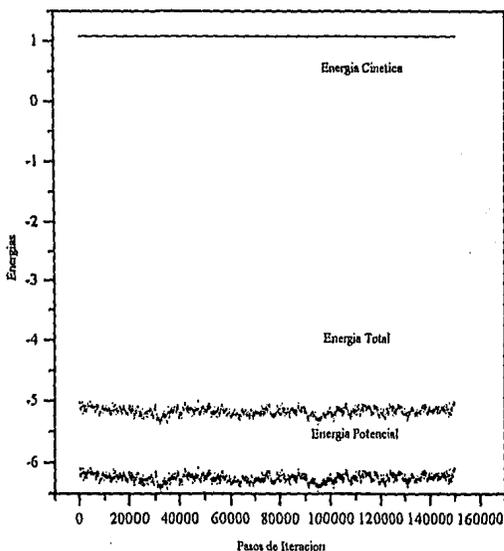


Figura 3.4 Evolución de las energías cinética, potencial y total de un sistema cuya temperatura es constante en el tiempo.

Podemos observar en la figura 3.4 que la energía total del sistema es negativa. Esto se debe a que tenemos a las partículas atrapadas en el pozo del potencial, provocando que la energía cinética tenga un valor pequeño.

Es en estas condiciones que resulta más fácil estudiar las propiedades estructurales, pues si el sistema es un líquido cercano a su punto triple, la cercanía con la fase sólida promueve la existencia del orden estructural de mediano alcance.

3.2 Cálculo de la Propiedad de Interés.

Una de las formas de estudiar la microestructura de un sistema es calculando la función de distribución por pares $g(r)$, para así poder relacionar los cambios en dicha microestructura con las propiedades macroscópicas de interés. Por ejemplo la viscosidad o primera diferencia de esfuerzos normales para sistemas sujetos a condiciones de flujo dependen de la microestructura. La función $g(r)$ representa la variación de la densidad microscópica local, *microestructura*, con respecto a una densidad y temperatura *macroscópica*; nos da la probabilidad, por unidad de volumen, de que una partícula se encuentre a una distancia r de otra. Esta probabilidad es función de la velocidad de corte γ , $g(r, \gamma)$ y tendrá además propiedades de simetría en el caso de flujos con direcciones preferenciales, tales como el flujo cortante simple en el que la dirección de flujo es paralela al eje x .

Para poder calcular la función de distribución por pares, que forma la parte principal de este trabajo, se dividió a la celda de simulación en 20 pequeñas rebanadas paralelas al plano xy , en donde se calculó la distancia relativa de las partículas que se encontraban dentro de cada rebanada en un radio menor a $\frac{1}{2} L$.

La forma en que se desarrolló este cálculo en el programa es la siguiente:

```

1   IF ((RZI .LE. 0.5) .AND. (RZI .GT. 0.45)) THEN {define una rebanada en z}
2       GRXIJ = RXI - RX(J) {calcula la dist. relativa en x}
3       IF (GRXIJ .LT. 0.5) THEN
4           GRYIJ = RYI - RY(J) {calcula la dist. relativa en y}
5           GRIJSQ = GRXIJ**2 + GRYIJ**2
6           IF (GRIJSQ .LT. 0.25) THEN
7               GRZIJ = RZI - RZ(J) {calcula la dist. relativa en z}
8               GRIJSQ = GRIJSQ + GRZIJ**2
9               IF (GRIJSQ .LT. 0.25) THEN

```

En el paso 1 definimos el tamaño de la rebanada en la que vamos a realizar el cálculo de $g(r, \gamma)$, después con ayuda de los vectores de posición relativos (líneas 2, 4 y 7)

y de un valor máximo para tomar en cuenta la correlación (líneas 3, 6 y 9) podemos salvar los datos obtenidos a un archivo, para posteriormente analizarlos.

Hay que notar que nos interesa la función $g(r)$ que está en el plano de flujo, es decir definido por los vectores x y y , por lo que solamente analizamos las coordenadas relativas (x,y) . Al hacer este análisis, estamos haciendo una aproximación, ya que lo ideal es hacer un número infinito de rebanadas y no solamente 20, ya que entre menor sea la diferencia de las posiciones en su componente z , es decir $z_1 - z_2 \rightarrow 0$, el error existente al tomar las diferencias en las coordenadas (x, y) será menor. Como mostraremos adelante, la incertidumbre para definir las posiciones radiales en el plano xy cuando consideramos rebanadas de espesor finito, son posiblemente del orden de las fluctuaciones del sistema. Entonces los resultados para las rebanadas de tamaño finito son probablemente tan confiables como el cálculo de rebanadas infinitesimales.

3.3 Resultados.

La figura 3.5 nos muestra la función de distribución, resultado de 150 000 pasos de iteración, con un Δt de 0.001, a una densidad reducida de 0.8442, un radio de corte de 2.5σ y manteniendo la temperatura alrededor de un valor de 0.722 para un sistema sin condiciones de flujo: donde $\gamma = 0$. Si la condición de flujo macroscópico se monitorea para cada paso, y en la simulación no se establecen *cfp* cabe señalar que la trayectoria en el espacio es suficientemente larga en comparación con los tiempos de relajamiento. Por ejemplo, la distribución de velocidades desaparece rápidamente en menos de 50 pasos. Por otra parte, la difusividad de una partícula es tal que recorrerá una distancia de orden L en un tiempo aproximado de 250 pasos, con un $\Delta t = 0.001$.

La gráfica es una colección de puntos donde cada uno de ellos representa la posición relativa entre las partículas en un instante dado. La gráfica se genera a lo largo de la corrida muestreando las posiciones de las partículas en intervalos de tiempo no menores a 500 pasos $\times 0.001 \Delta t$ de manera que cada muestreo (al tiempo t) no esté correlacionado con el siguiente muestreo. La gráfica contiene aproximadamente 55 000 datos (puntos) representativos de posiciones relativas de dos partículas cualesquiera dentro de la rebanada de interés.

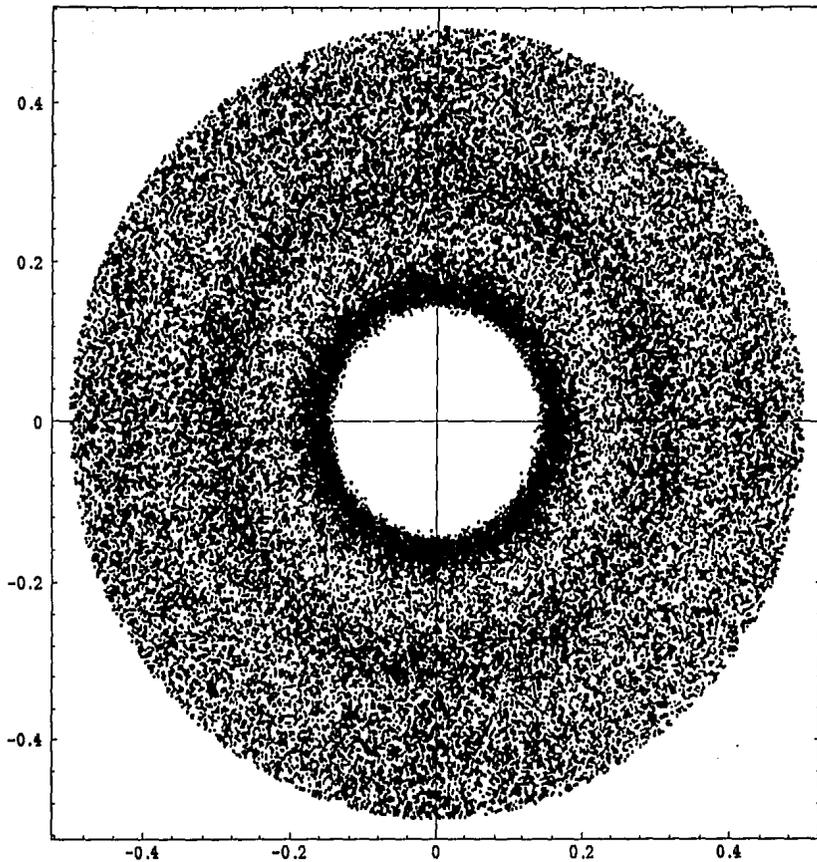


Figura 3.5 Distribución radial de posiciones resultado de 150 000 pasos de iteración, $\rho^* = 0.8442$, $T^* = 0.722$ y $\Delta t = 0.001$.*

* La escala de la figura 3.5 es en unidades de L , donde $1L = 7.25 \sigma$ en unidades de Lennard-Jones.

Lo que vemos en la figura 3.5 es la función de distribución por pares para un fluido en reposo. En la figura tenemos una distribución de parejas de puntos (x, y) , generados con el código presentado anteriormente. Lo que mostramos de manera indirecta es la probabilidad de encontrar a una partícula en un volumen dado con respecto a una partícula cualquiera (centrada en el origen de la gráfica). Esta probabilidad está dada por la intensidad de color en la figura; es decir, cuanto más oscura sea la región mayor será dicha probabilidad. Podemos ver que la gráfica es simétrica, y que el primer aro oscuro representa la probabilidad de encontrar a un primer vecino. La probabilidad de encontrar a un primer vecino a una distancia de $0.16 L$ es muy grande. También observamos que existe un segundo aro a una distancia de $0.3 L$ representando una alta probabilidad de encontrar un segundo vecino.

Ahora, si graficamos la función de distribución por pares para el plano perpendicular al flujo, es decir, el plano yz obtenemos una distribución totalmente similar a la de la figura 3.5, como se observa en la figura 3.6.

Si integramos azimutalmente la probabilidad de encontrar una partícula en la posición (r, θ) donde $r = (r_x^2 + r_y^2)^{1/2}$ y graficamos su frecuencia, lo que obtenemos es la función $g(r)$ como lo vemos en la figura 3.7, que nos muestra la forma clásica reportada de $g(r)$ para un sistema de partículas sujetas a un potencial esférico. Podemos observar claramente la porción más probable del primer y segundo vecinos. Las unidades para r_{ij} son en longitudes de la celda de flujo y $r_{ij} = 0.16$ corresponde aproximadamente a 1.1σ , la distancia interatómica promedio.

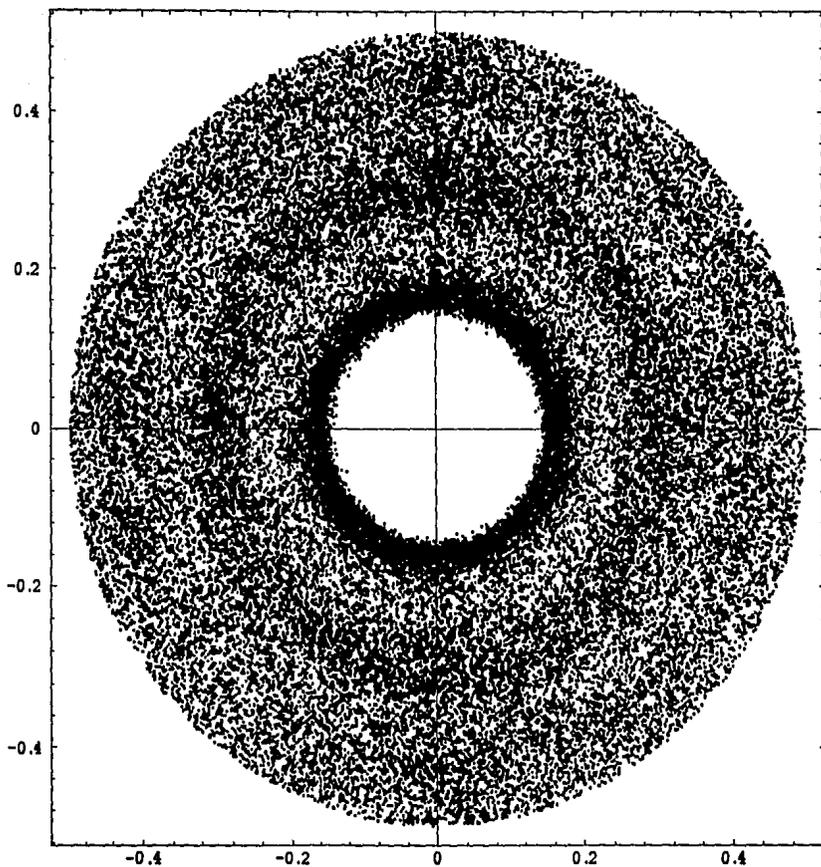
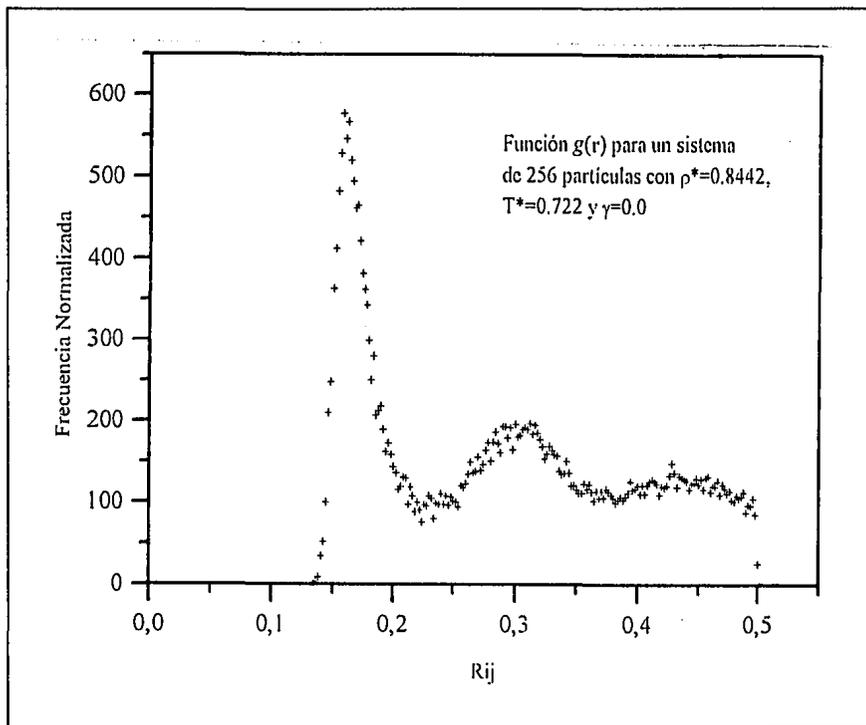


Figura 3.6 Distribución radial de posiciones resultado de 150 000 pasos de iteración, $\rho^* = 0.8442$, $T^* = 0.722$ y $\Delta t = 0.001$.*

* La escala de la figura 3.6 es en unidades de L , donde $1L = 7.25 \sigma$ en unidades de Lennard-Jones.



Ahora, si aplicamos el flujo cortante al sistema, lo que observamos es un cambio en la forma de esta distribución. Estos cambios, junto con las distribuciones anteriores son resultados conocidos en la literatura [23].

Las figuras 3.8, 3.9 y 3.10 muestran la evolución de la función de distribución al aumentar el valor de la velocidad de corte γ . Para estas tres gráficas los valores de los parámetros utilizados en la corrida son los mismos que los de la corrida reportada en la figura 3.5, con la diferencia de que se impusieron condiciones de flujo cortante simple, con valores de la rapidez de deformación $\gamma = 0.05, 0.1, 0.2$ respectivamente. Lo que se muestra son patrones circulares (anillos) que se tornan elípticos, lo que nos indica que existe una mayor probabilidad de encontrar a una partícula en el primer o tercer cuadrante a una distancia mayor que en el segundo o cuarto cuadrante, es decir, hay ejes principales en la deformación en dirección de $\pi/4$ y $3\pi/4$ radianes.

Si nuevamente graficamos la función de distribución por pares para el plano yz para el caso anterior (figura 3.10) obtenemos una distribución totalmente análoga, como lo muestra la figura 3.11.

Las funciones $g(\mathbf{r})$ (una de ellas presentada en la figura 3.12) son equivalentes cualitativamente al caso $\gamma = 0.0$ de la figura 3.6.

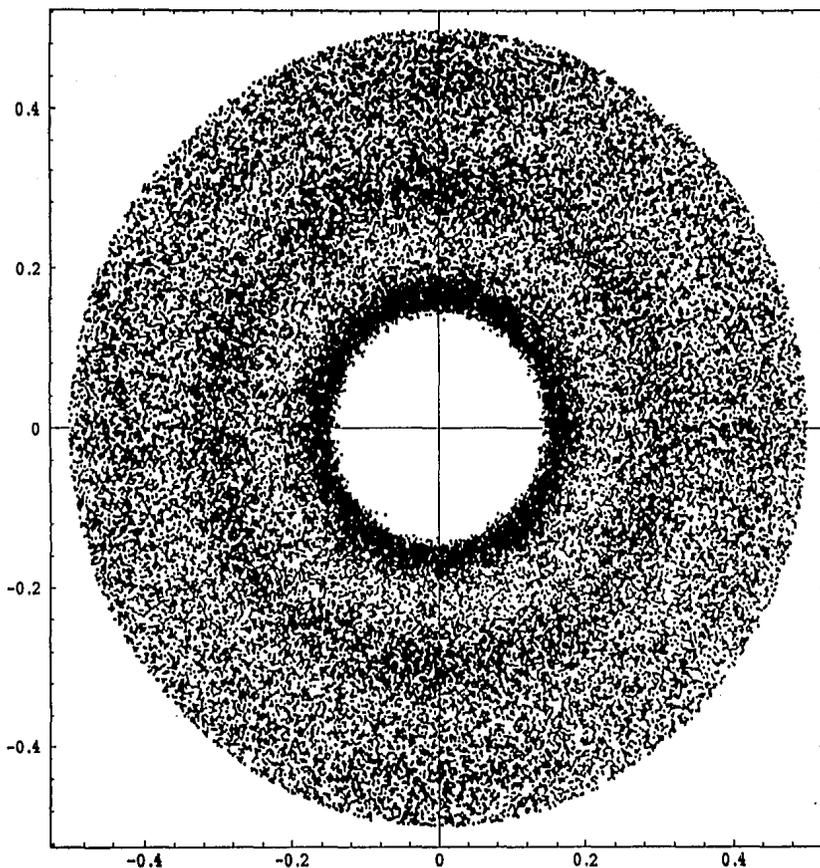


Figura 3.8 Distribución radial de posiciones resultado de 150 000 pasos de iteración, $\rho^* = 0.8442$, $T^* = 0.722$ y $\Delta t = 0.001$.*

* La escala de la figura 3.8 es en unidades de L , donde $1L = 7.25 \sigma$ en unidades de Lennard-Jones.

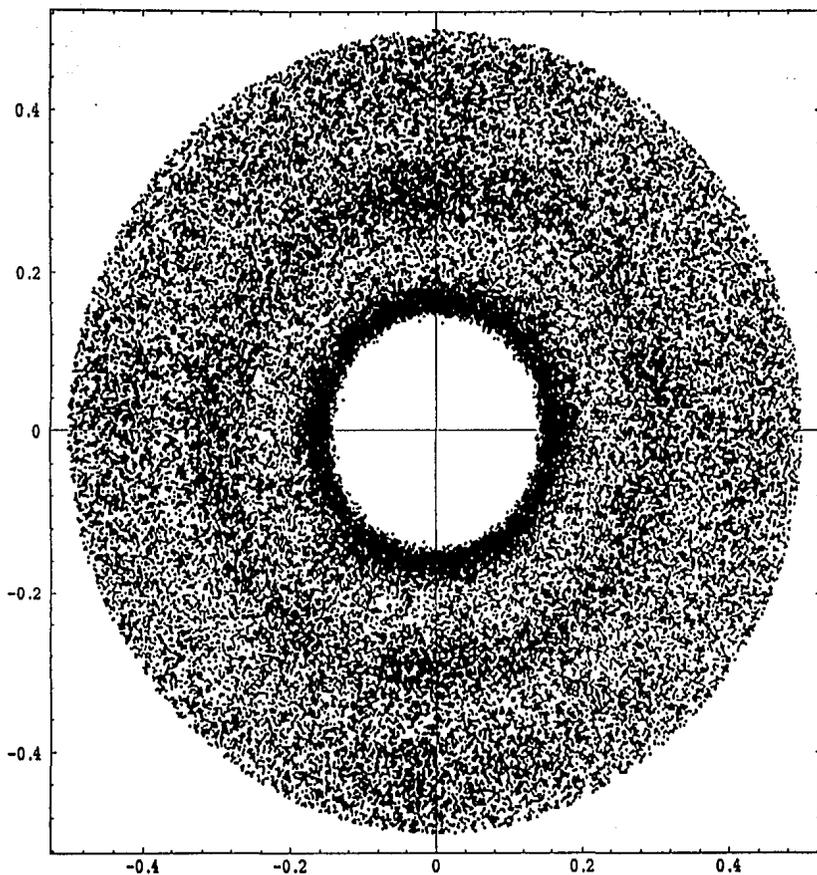


Figura 3.9 Distribución radial de posiciones resultado de 150 000 pasos de iteración, $\rho^* = 0.8442$, $T^* = 0.722$ y $\Delta t = 0.001$.*

* La escala de la figura 3.9 es en unidades de L , donde $1L = 7.25 \sigma$ en unidades de Lennard-Jones.

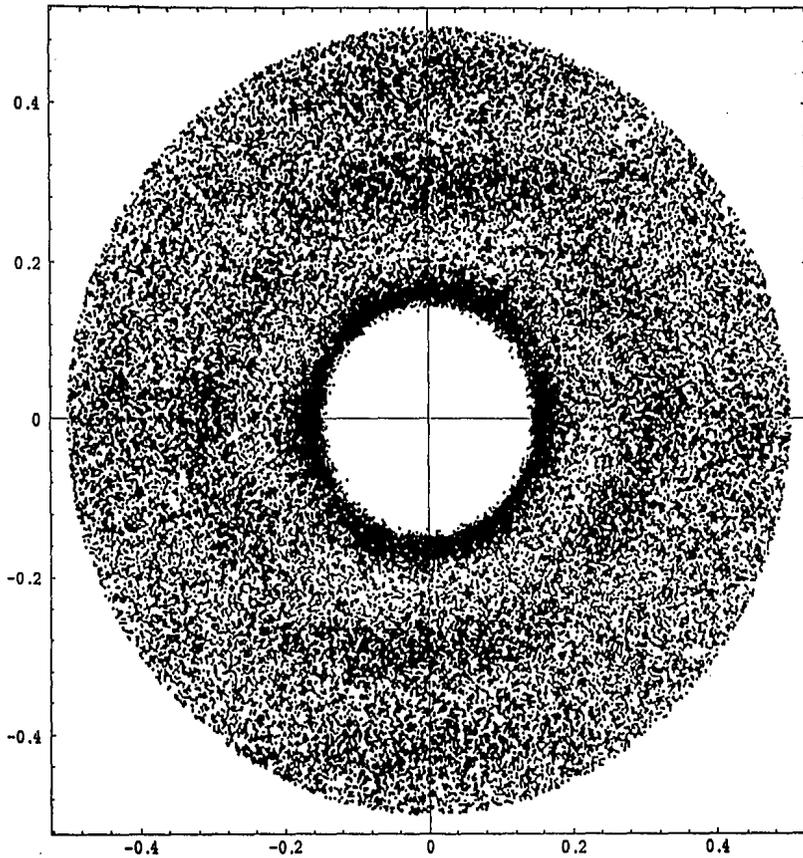


Figura 3.10 Distribución radial de posiciones resultado de 150 000 pasos de iteración, $\rho^* = 0.8442$, $T^* = 0.722$ y $\Delta t = 0.001$.

* La escala de la figura 3.10 es en unidades de L , donde $1L = 7.25 \sigma$ en unidades de Lennard-Jones.

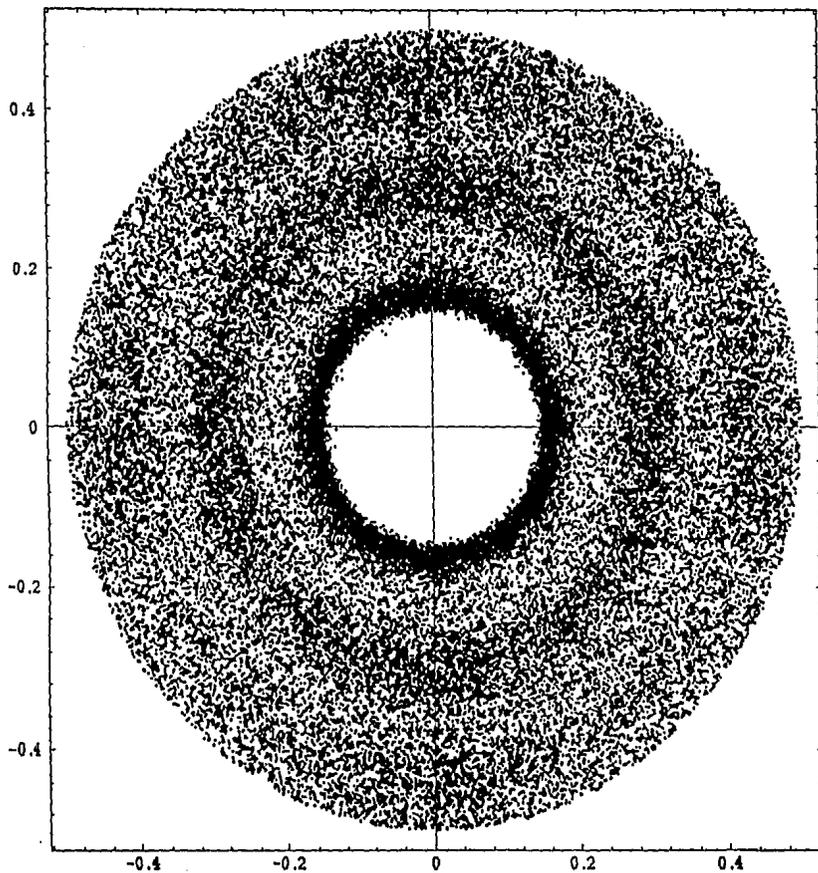


Figura 3.11 Distribución radial de posiciones resultado de 150 000 pasos de iteración, $\gamma = 0.1$, $\rho^* = 0.8442$, $T^* = 0.722$ y $\Delta t = 0.001$. Para el plano yz .*

* La escala de la figura 3.11 es en unidades de L , donde $1L = 7.25 \sigma$ en unidades de Lennard-Jones.

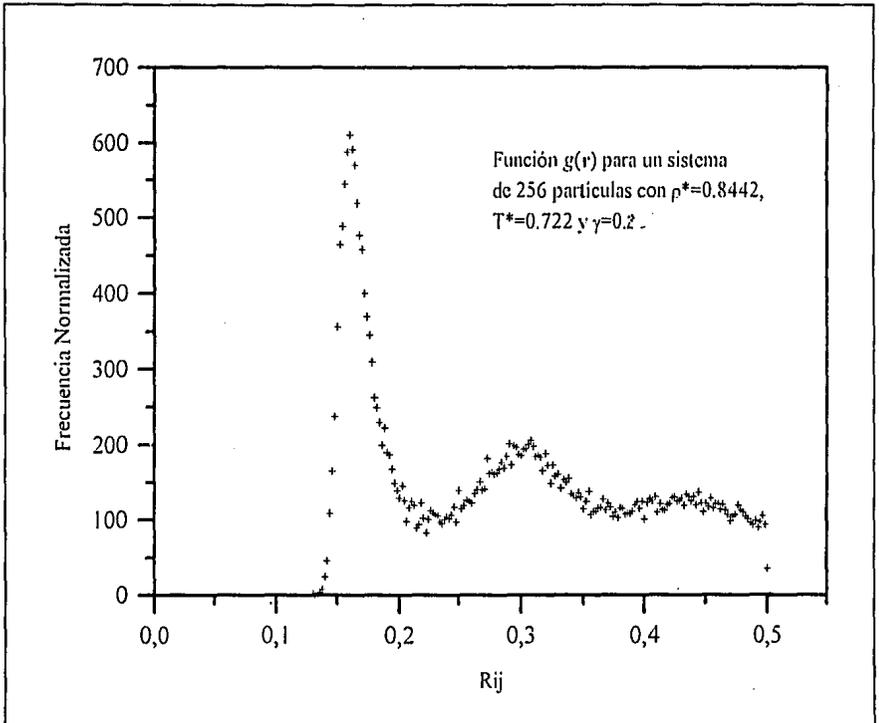


Figura 3.12 Función $g(r)$ correspondiente a la figura 3.10. Se muestra un sistema de 256 partículas con $\rho^* = 0.8442$, $T^* = 0.722$ y $\gamma = 0.2$.

Sin embargo, para estudiar mejor la elipticidad de la función $g(r)$ se requiere un análisis diferente al clásico.

Podemos visualizar los anillos que se deforman en elipses, viendo la siguiente figura, en donde se graficó la función $g(r, \gamma)$ para un intervalo de posiciones angulares en el primer y cuarto cuadrante. Las figuras 3.13 y 3.14 muestra la función $g(r, \gamma)$ para los puntos que se encuentran en 45 ± 15 y 315 ± 15 grados en la figura 3.10.

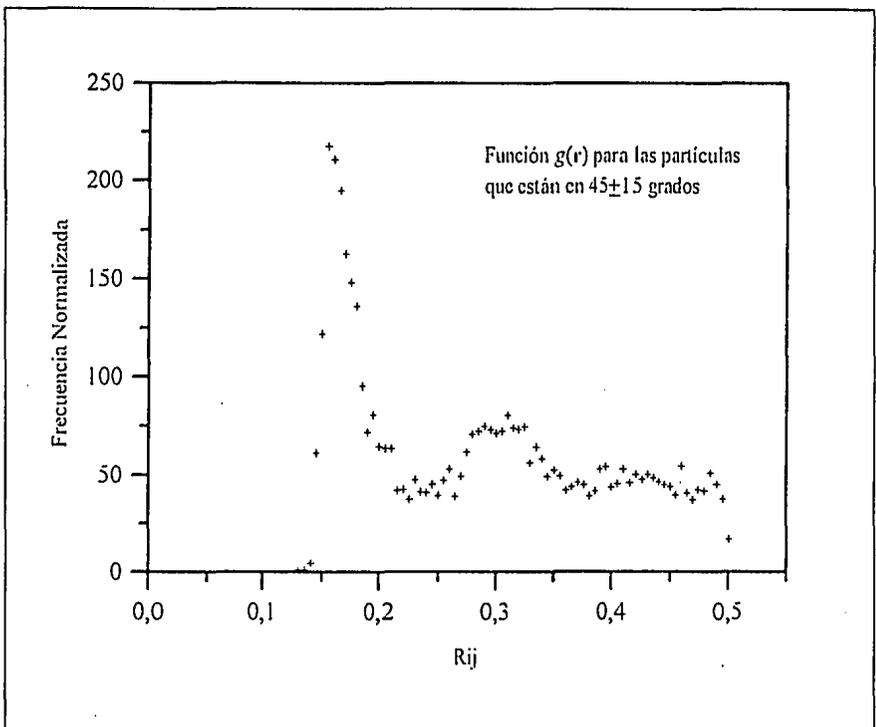


Figura 3.13 Función $g(r)$ para las partículas de la figura 3.10 que se encuentran en 45 ± 15 grados, para $\gamma = 0.2$.

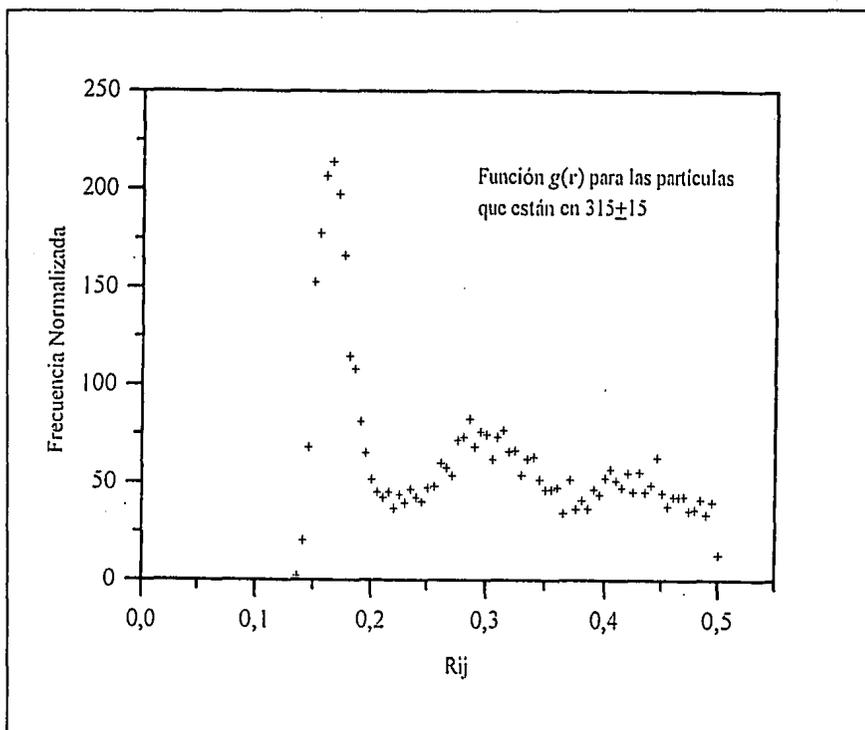


Figura 3.14 Función $g(r)$ para las partículas de la figura 3.10 que se encuentran en 315 ± 15 grados, para $\gamma = 0.2$.

Podemos observar en la figura 3.13 que el máximo en la posición del primer vecino se encuentra ligeramente desplazado hacia la izquierda con relación al máximo del primer vecino que se ve en la figura 3.14, esto puede ser debido a fluctuaciones estadísticas. Pero para el máximo de la posición en el segundo vecino se observa un corrimiento notable a la derecha en la figura 3.13 con respecto al de la figura 3.14.

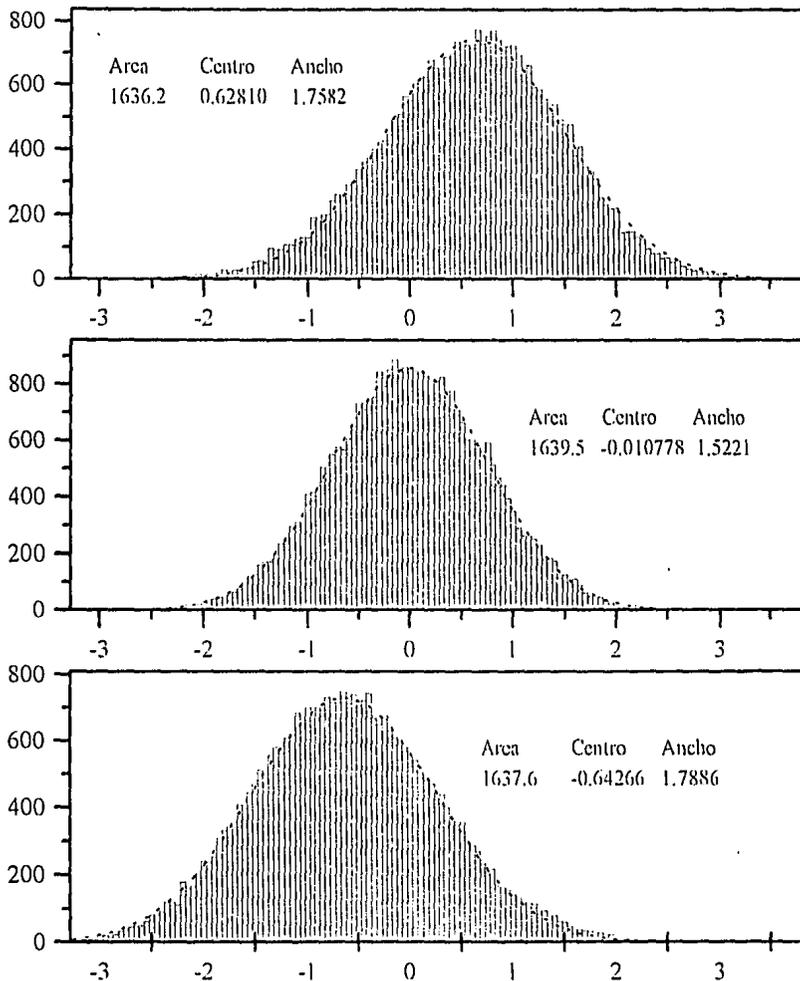


Figura 3.15 Perfil de velocidades para un flujo con $\gamma = 0.1$

En este rango de velocidades de corte (γ y pequeñas) el perfil de velocidades térmico, (esto es, para las diferentes capas perpendiculares al eje y) sigue teniendo las características de una distribución maxwelliana. Nótese que como es de esperar para un sistema en equilibrio, estos perfiles están centrados en diferentes valores, dependiendo de la magnitud de γ y de la posición de la capa. Es decir, si se analizan las velocidades de las partículas que se encuentran en la parte superior de la celda de simulación, éstas tendrán una distribución centrada en un valor positivo y si se toman a las partículas en la parte inferior de la celda, su distribución se encontrará centrada en un valor negativo, como lo muestra la figura 3.15. El valor promedio de la velocidad para cada capa es la velocidad macroscópica y ésta se ajusta a un perfil lineal proporcional a la distancia en la dirección y de la capa y la magnitud del gradiente de velocidad.

Si seguimos aumentando el valor de la velocidad de corte γ , entonces el patrón establecido en las figuras anteriores (figuras 3.5, 3.8, 3.9 y 3.10) se altera sustancialmente como lo muestra la figura 3.16 en donde sometimos al sistema a un flujo con $\gamma = 0.25$.

Notamos que el aro que correspondía a la posición del primer vecino tiende a desdoblarse en dirección de $\pi/4$ y $3\pi/4$, haciéndose más notoria la presencia de la forma elíptica. Si ahora nos fijamos en el segundo aro, el que correspondía a la posición de un segundo vecino, notamos que éste tiende a desaparecer. En lugar del segundo anillo tenemos un patrón más complejo en el que sobresalen dos regiones muy bien definidas (manchas) sobre el eje x , así como un par de bandas *paralelas* al eje x a una distancia aproximada de $0.28 L$ (que corresponde al radio del segundo aro en las figuras 3.8, 3.9 y 3.10). Ahora observamos un cambio interesante: estamos pasando a una estructura en donde se manifiesta claramente la existencia de un flujo laminar por capas. Son este par de bandas paralelas al eje x donde tenemos la manifestación del flujo por capas, es decir aquí tenemos a partículas que fluyen paralelamente al eje x . Hay que notar que todavía quedan indicios de los aros.

Para este valor del flujo γ , la función $g(\mathbf{r},\gamma)$ toma una forma distinta como lo muestra la figura 3.17, en donde podemos observar a una distancia de 0.34σ , ligeramente mayor que el máximo del segundo vecino, un tercer pico notablemente más agudo, que *no es* resultado de la presencia de las bandas paralelas, sino que se debe a las máculas

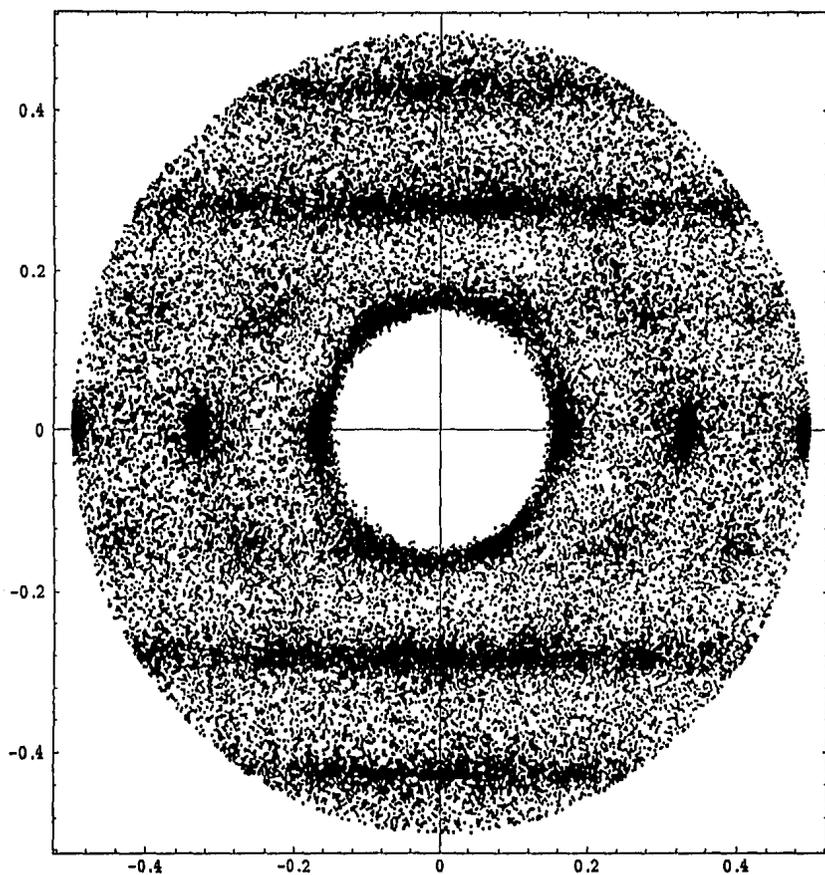


Figura 3.16 Distribución radial de posiciones resultado de 150 000 pasos de iteración, $\gamma = 0.25$, $\rho^* = 0.8442$, $T^* = 0.722$ y $\Delta t = 0.001$.*

* La escala de la figura 3.16 es en unidades de L , donde $1L = 7.25 \sigma$ en unidades de Lennard-Jones.

sobre el eje x y que es más representativo de una estructura periódica. Es claro que si evaluamos $g(r,\theta)$ para $\theta \sim \pi/2$ entonces tendremos un pico *periódico* sobre las bandas.

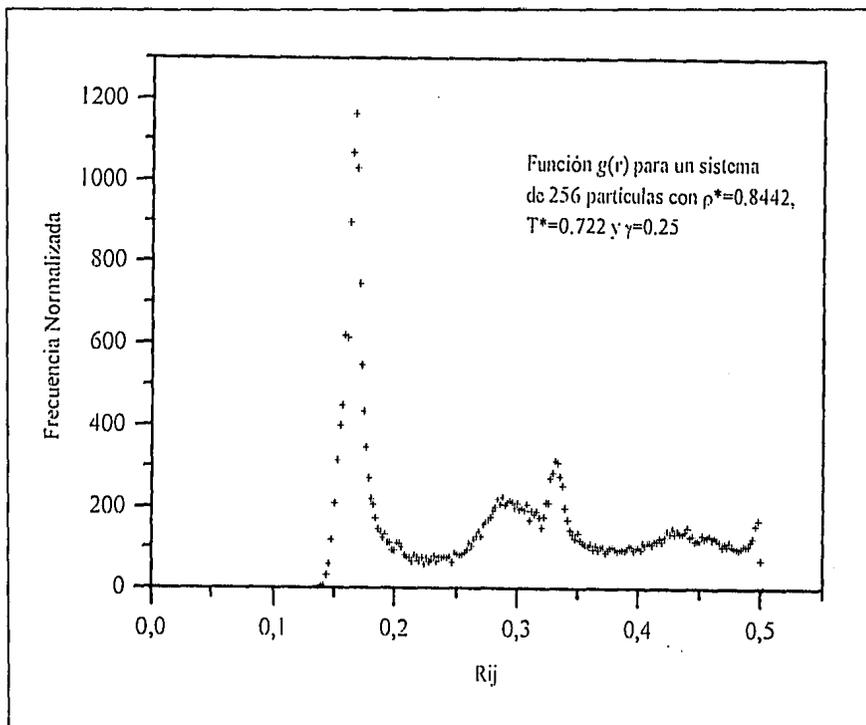


Figura 3.17 Función $g(r,\theta)$ correspondiente a la figura 3.16. Se muestra un sistema de 256 partículas con $\rho^* = 0,8442$, $T^* = 0,722$ y $\gamma = 0,25$.

En la figura 3.18 observamos el comportamiento resultado de un alto valor de γ ($\gamma = 0,4$), que consideramos implica la existencia de un flujo *puramente laminar* en donde las partículas *en la misma capa* tienen pequeños desplazamientos perpendiculares a la capa manteniéndose prácticamente fija las posiciones en dirección x .

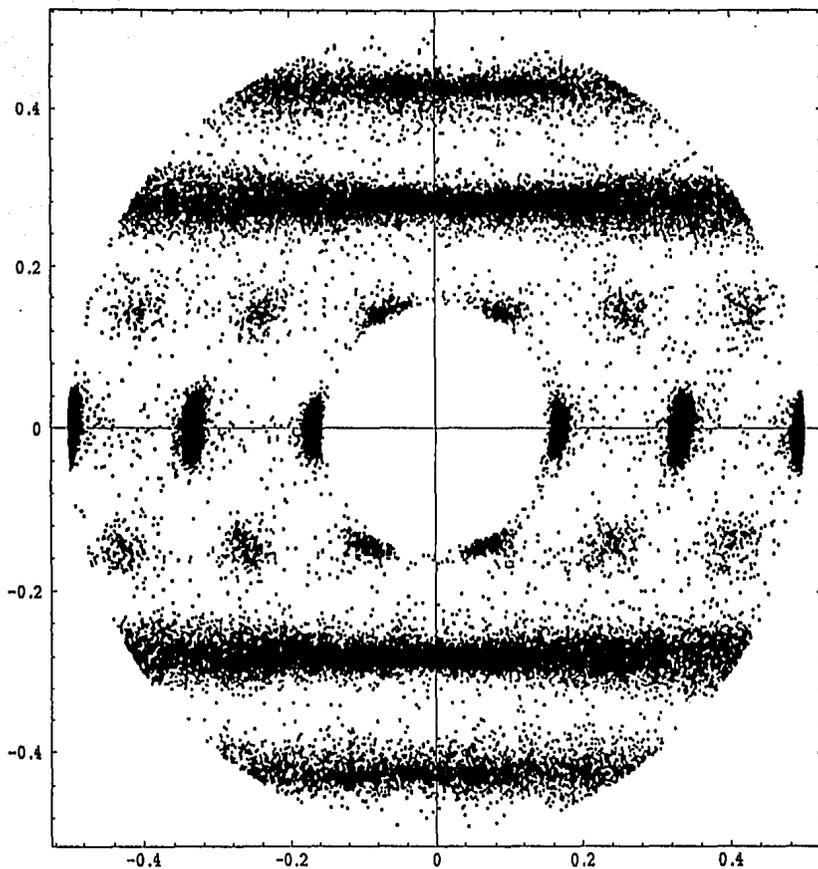


Figura 3.18 Distribución radial de posiciones resultado de 150 000 pasos de iteración, $\gamma = 0.4$, $\rho^* = 0.8442$, $T^* = 0.722$ y $\Delta t = 0.001$.*

* La escala de la figura 3.18 es en unidades de L , donde $1L = 7.25 \sigma$ en unidades de Lennard-Jones.

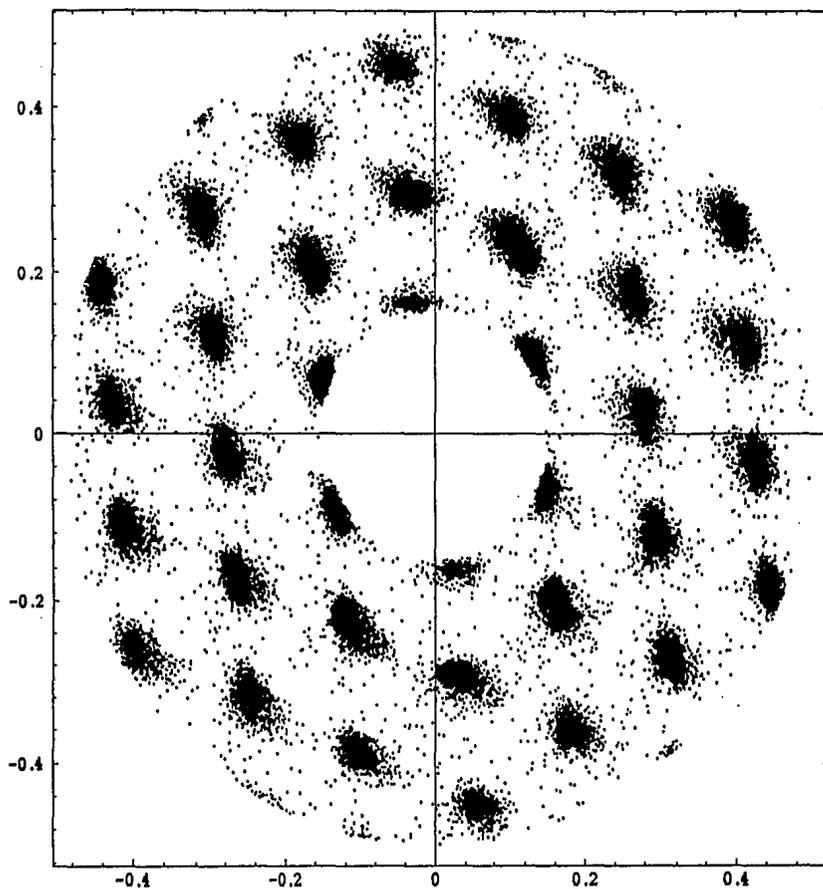


Figura 3.19 Distribución radial de posiciones resultado de 150 000 pasos de iteración, $\gamma=0.4$, $\rho^*=0.8442$, $T^*=0.722$ y $\Delta t=0.001$.*

* La escala de la figura 3.19 es en unidades de L , donde $1L=7.25\sigma$ en unidades de Lennard-Jones.

También se ve que la probabilidad de encontrar una partícula en las capas vecinas es esencialmente continua, lo que sugiere que existe un desplazamiento de arreglos regulares de partículas por capas, esto es, las partículas fluyen libremente en planos perpendiculares al eje y . También hay que notar que para este valor de γ la estructura de anillos desapareció totalmente. Para este valor de $\gamma = 0.4$, la función de distribución por pares para el plano yz queda como lo muestra la figura 3.19, en donde tenemos una distribución distinta a la de las figuras 3.6 y 3.11. Aquí observamos que para una velocidad de corte constante, encontramos a las partículas en posiciones muy bien ubicadas, formando una estructura periódica.

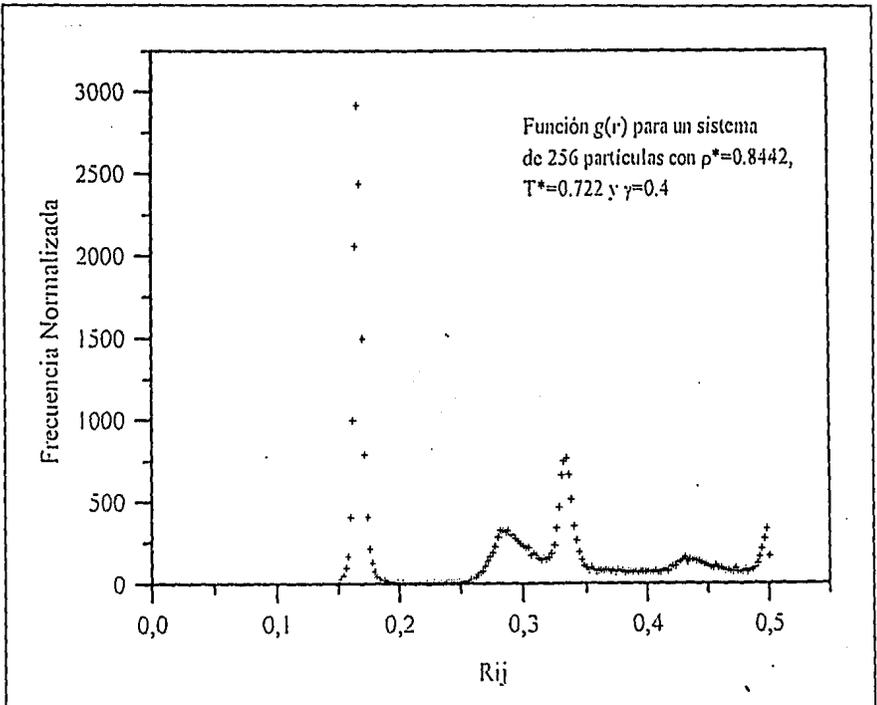


Figura 3.20 Función $g(r)$ correspondiente a la figura 3.18. Se muestra un sistema de 256 partículas con $\rho^* = 0.8442$, $T^* = 0.722$ y $\gamma = 0.4$.

Para la distribución de la figura 3.18 la forma de la función $g(r,\gamma)$ es la mostrada en la figura 3.20 donde ahora se aprecia la presencia de terceros vecinos, resultado de partículas cuasiestacionarias *sobre* el eje x .

Para estos valores del flujo (γ mayores que 0.25), los perfiles de velocidad sufren un cambio, también en función de la magnitud de γ . Como se observa en la figura 3.21.

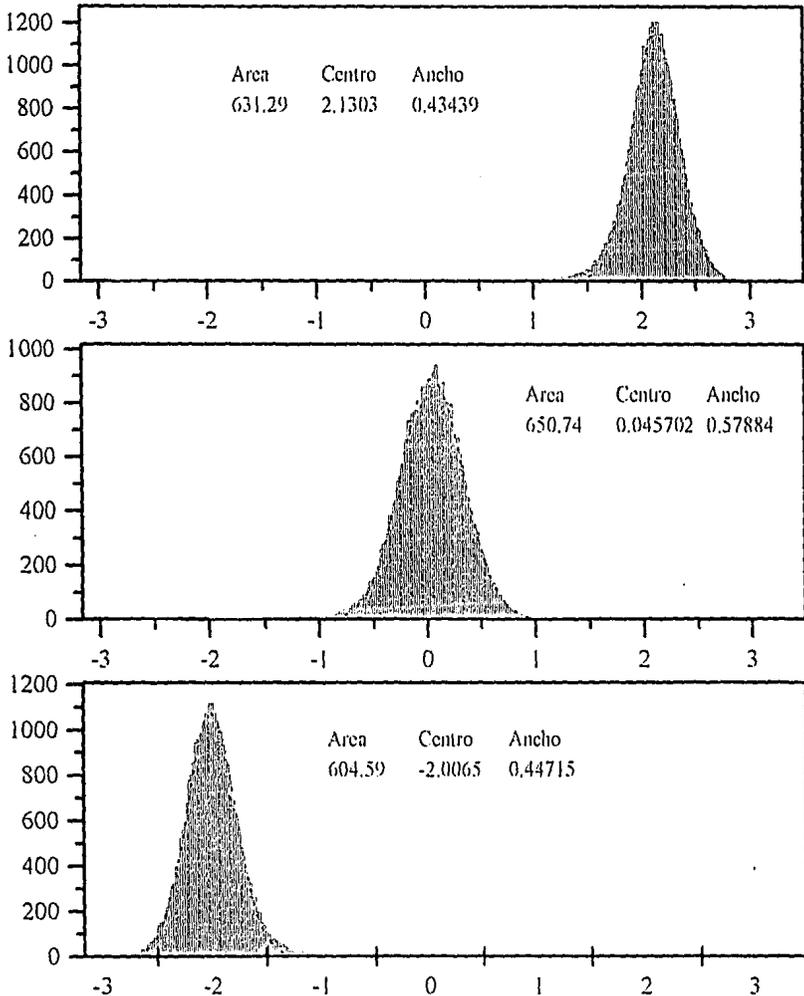


Figura 3.21 Perfil de velocidades para un flujo con $\gamma = 0.25$.

Lo que se observa es que las distribuciones de velocidades, que eran maxwellianas en los planos, se deforman un poco, apareciendo una *cola*, que para las partículas situadas en la parte superior de la celda tiende a valores situados a la izquierda de su centro, y para las partículas en la parte inferior de la celda tiende a valores a la derecha de su centro. Además, estas distribuciones tienen un ancho menor que las de la figura 3.17. Hay algunas posibles explicaciones al hecho de que las distribuciones sean más angostas:

1. El sistema se simula suponiendo condiciones cercanas al equilibrio, por lo que para flujos fuertes, las ideas básicas tales como ajuste de temperatura basada en una distribución maxwelliana, o cálculo de fuerzas mediante un algoritmo Leap-Frog pueden no ser las adecuadas.
2. Para razones de corte altas, la dispersión viscosa puede ser considerable y las condiciones termodinámicas $\rho^* = 0.8442$ y $T^* = 0.722$ tal vez son demasiado limitantes y por tanto no necesariamente consistentes con valores de $\gamma \geq 0.25$.
3. La energía cinética total del sistema que es proporcional a la temperatura tiene que distribuirse considerando a las partículas con velocidades térmicas alejadas del valor más probable de la distribución. Por tanto, el algoritmo para fijar a la temperatura reduce la energía térmica promedio de las partículas para permitir la presencia de otras más energéticas asociadas a las colas de las distribuciones.

Capítulo 4.

Conclusiones.

En este capítulo se presentan las conclusiones, tanto de carácter general, como de carácter teórico alcanzadas en el desarrollo de este trabajo. También se presentan algunas ideas para continuar este trabajo con algunas modificaciones básicas de interés científico y aplicado.

En las conclusiones generales encontramos que la simulación en computadora de sistemas líquidos ha demostrado ser una herramienta útil para estudiar a estos sistemas bajo condiciones que pueden ser difíciles de simular en el laboratorio. No solamente se puede simular a un líquido sino que también podemos predecir su comportamiento bajo una serie de condiciones de interés tanto teóricas como experimentales que puede tener una aplicación directa a procesos industriales mediante el estudio de ciertas propiedades fundamentales como lo es el comportamiento de la función de distribución $g(r)$.

En cuanto a las conclusiones teóricas tenemos las siguientes:

- Observamos que con la introducción de un campo externo, como lo es un flujo cortante simple (flujo de Couette), la estructura local del líquido se altera drásticamente. Esto es, podemos observar que este tipo de flujo le impone una *anisotropía microestructural* totalmente diferente a la que pueda tener el sistema antes de imponerle este flujo.
- Esta *anisotropía* puede ser estudiada con la ayuda de la función de distribución por pares $g(r)$, la cual nos muestra la forma en que los átomos se organizan unos

alrededor de otros (estructura local). Esta función depende de la densidad ρ , la temperatura T y principalmente de la velocidad de corte γ a la que se encuentre sujeto el sistema.

- Un análisis gráfico de la función $g(\mathbf{r})$ nos sirve como un indicador de la fase física en la que se encuentra el sistema. Estudiando las diferencias en la forma gráfica de la función $g(\mathbf{r})$ nos permite distinguir entre la fase sólida y la líquida. Si el sistema está en una fase sólida, entonces la función $g(\mathbf{r})$ tendrá la forma de funciones delta (δ) mientras que si se encuentra en una fase líquida tendrá una forma de varios anillos que representan los primeros vecinos. Es también claro que el orden de corte alcance deberá resaltar sobre el primer anillo que corresponde al primer vecino y definir pobremente la posición de los segundos vecinos.
- Encontramos una inconsistencia con las ideas propuestas por Lees-Edwards en el mecanismo para llegar a la situación de equilibrio termodinámico. Lees y Edwards presuponen que el acoplamiento entre los grados de libertad para x , y , z no afecta el perfil de velocidades en la dirección x , y recomiendan mantener a la temperatura constante ajustando únicamente las componentes de la energía cinética en y y z . Nuestros experimentos demuestran que no puede ajustarse la temperatura en la forma propuesta por Lees y Edwards ya que el drenar energía de exceso en las direcciones y y z implica que las v_x divergan conforme avanza el tiempo, por lo que mantener constante la temperatura del sistema implica que v_y y v_z tiendan a cero, aumentando sin control la energía del sistema a valores no acotados.

Una forma de continuar con este trabajo es estudiar, por ejemplo, a sistemas con condiciones de flujo distintas y propiedades que son de interés conocer para el grupo de Reología óptica del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM a partir de la simulación mediante técnicas de dinámica molecular. Dentro de los flujos de interés se pueden estudiar sistemas en la presencia de un flujo oscilante o un flujo cuya velocidad crece exponencialmente con el tiempo.

Asimismo, otros sistemas de interés pueden ser fluidos poliméricos o suspensiones coloidales, cuya microestructura es responsable de un gran número de propiedades del comportamiento macroscópico que difieren del comportamiento newtoniano de los líquidos simples. Algunas de estas propiedades son la existencia de esfuerzos normales y viscosidades que dependen de la rapidez del flujo, de gran relevancia en las aplicaciones industriales.

Referencias.

- [1] Morrell, W. E. and Hildebrand, J. H. (1936). The distribution of Molecules in a Model Liquid. *J. Chem. Phys.* **4**, 224-27.
- [2] Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., and Teller, E. (1953). Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys.* **21**, 1087-92.
- [3] Alder, B. J., and Wainwright, T. E. (1957). Phase Transition for a Hard Sphere System. *J. Chem. Phys.* **27**, 1208-9.
- [4] Alder, B. J. and Wainwright, T. E. (1959). Studies in Molecular Dynamics. I. General Method. *J. Chem. Phys.* **31**, 459-66.
- [5] Rahm, A. (1964). Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Phys. Rev.* **136A**, 405-11.
- [6] McQuarrie, D. A. (1976) *Statistical Mechanics*. Harper and Row, USA.
- [7] Lees A. W., and Edwards, S. F. (1972). The Computer Study of Transport Processes under Extreme Conditions. *J. Chem. Phys. C*, **5**, 1921-9.
- [8] Hoover, W. G. and Ashurst, W. T. (1975). Nonequilibrium Molecular Dynamics. In *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives* (ed H. Eyring and D. Henderson). Vol. 1, pp. 1-51. Academic Press, New York.
- [9] Callen, H. B. (1985) *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. Second Edition. John Wiley and Sons.

- [10] Boon, J. P. and Yip, S. (1980). *Molecular Hydrodynamics*. McGraw-Hill Inc., USA.
- [11] Swope, W. C. and Anderson, H. C. (1990) 10^6 -Particle Molecular Dynamics Study of Homogeneous Nucleation of Crystal in a Supercooled Atomic Liquid. *Phys. Rev B.*, **41**, 7042.
- [12] Gosling, E. M., McDonald, R. I., and Singer, K. (1973) On the Calculation by Molecular Dynamics of the Shear Viscosity of a Simple Fluid, *Mol. Phys.*, **26** 1475-84.
- [13] Ashurst, W. T., and Hoover, (1973) Argon Shear Viscosity via a Lennard-Jones Potential with Equilibrium and Nonequilibrium Molecular Dynamics, *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 206-08.
- [14] Hoover, W. G. (1983) Nonequilibrium Molecular Dynamics. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **34**, 103-27
- [15] Hoover, W. G. (1984) Computer Simulation of Many-Body Dynamics. *Physics Today*, 44.
- [16] Allen, M. P., and Tildesley, D. J. (1990) *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, New York.
- [17] Maitland, G.C., and Smith, E. B. (1971) The Intermolecular Pair Potential of Argon. *Mol. Phys.* **22**, 861-8.
- [18] Daunt, J. G., Edwards, D. O., Milford, F. J., and Yaqub, M. (1965) *Low Temperature Physics*. Part B. pp. 1081-84. Plenum Press, New York.
- [19] Verlet, L. (1967) Computer Experiments, on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, *Phys Rev.*, **159**, 98.
- [20] Haile, J. M., *Molecular Dynamics Simulation*, (1992) John Wiley & Sons.

- [21] Hoover W.G., *et al.* (1980), *Phys Rev., Ser. A*, **22** 1690.
- [22] Evans, D.J. and Morris, G.P. (1990) *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*, pp. 134, Academic Press, USA
- [23] Evans, D. J., Hanley, H. J. M., and Hess, S. (1984) Non-Newtonian phenomena in Simple Fluids. *Physics Today*. 26-31.