

Simulació per Dinàmica de Langevin Generalitzada
de Sistemes de Partícules Interactives

Gemma Sesé i Castel

Departament de Física Fonamental
Facultat de Física Universitat de
Barcelona

SIMULACIÓ PER DINÀMICA DE LANGEVIN GENERALITZADA
DE SISTEMES DE PARTÍCULES INTERACTIVES

Memòria de la tesi realitzada per
Gemma Sesé i Castel, sota la direcció del
Dr. Joan A. Padró i Cárdenas, per a optar
al grau de Doctora en Ciències Físiques.

Barcelona, Abril del 1990.

AGRAÏMENTS

Vull donar en primer lloc les gràcies al Dr. Joan Àngel Padró, director d'aquest treball, per totes les idees que m'ha proposat i per la seva ajuda, seguiment, disponibilitat i paciència.

Gràcies també a la Dra. Elvira Guàrdia, iniciadora en el nostre grup de l'estudi de la Dinàmica de Langevin, que ha posat sempre al meu abast tot el seu bagatge científic i informàtic.

Moltes mercès al Centre d'Informàtica de la Universitat de Barcelona, on han estat realitzats tots els càlculs que presentem i, sobretot, als companys usuaris de la sala de terminals de Física i Química, amb qui tantes hores de "desesperació" he compartit i que tantes qüestions tècniques m'han ajudat a solucionar.

Estic també molt agraïda a tots els companys de la secció d'Informàtica del Departament de Física i Enginyeria Nuclear de la Universitat Politècnica de Catalunya i, especialment, al Dr. Antoni Giró, pel seu constant suport i perquè un bon ambient sempre fa molt més fàcil la feina. A més a més, gràcies a ells, l'edició d'aquesta memòria ha estat una tasca menys feixuga.

I el meu agraïment més especial és per als meus pares, per al meu germà i per als amics que m'han acompanyat durant tot aquest temps ... i que sigui per molts anys!

I N D E X

1. INTRODUCCIO.	1
1.1 La simulació per ordinador	2
1.2 Dinàmica Molecular (DM), Dinàmica Browniana (DB) i Dinàmica de Langevin Generalitzada (DLG)	4
1.3 Antecedents d'aquest treball	6
1.4 Objectius i descripció del treball	8
2. LES EQUACIONS DE LANGEVIN	10
2.1 L'Equació de Langevin	11
2.2 L'Equació de Langevin Generalitzada	16
2.2.1 Deducció de l'Equació de Langevin Generalitzada.	16
2.2.2 La funció memòria	21
2.2.3 Les forces estocàstiques	24
2.3 Tractament general del problema de més d'una variable	26
2.4 Equacions de Langevin per n partícules Brownianes interactives	29
2.5 Equacions de Langevin Generalitzades (ELG)	
per n partícules interactives	31
2.5.1 ELG per 2 partícules interactives	31
2.5.2 ELG exacta per n partícules interactives	33
2.5.3 ELG per n partícules interactives (ansatz)	36
3. EL METODE DE LA DINAMICA DE LANGEVIN GENERALITZADA.	39
3.1 Trets generals sobre la Dinàmica de Langevin Generalitzada	40
3.2 Determinació de potencials i memòries efectius	42
3.2.1 Mètode de càlcul dels potencials efectius	42
3.2.2 Mètode de càlcul de les funcions memòria efectives	44
3.3 Test de la DLG	46
3.3.1 Sistemes estudiats	47
3.3.2 Obtenció de $M^{eff}(t)$	47
3.3.3 Resultats: $C(t)$, $r^2(t)$ i D	50
3.4 Anàlisi de la funció $\theta(t)$	56
3.4.1 Estudis amb diferent nombre de partícules de solut	57
3.4.2 Estudi en termes de la funció memòria utilitzada	61
3.4.3 Estudi en termes del potencial d'interacció utilitzat	63

4. CALCUL DE FORCES ESTOCASTIQUES DURANT LA SIMULACIO.	65
4.1 Càlcul de les forces estocàstiques per una partícula de solut	66
4.1.1 Mètode de càlcul	66
4.1.2 Gaussianitat	67
4.1.3 Resultats	69
4.1.4 Forces estocàstiques i equació de Langevin	73
4.1.5 Forces estocàstiques i forces sobre una partícula aturada	74
4.2 Càlcul de les forces estocàstiques per n partícules de solut	77
4.2.1 Procediment de càlcul i sistemes	77
4.2.2 Resultats	78
5. ESTUDI D'UNA BARREJA BINARIA	82
5.1 Sistema simulat	83
5.2 Funció de distribució radial	86
5.3 Funcions de correlació temporals ($C(t)$, $r^2(t)$, $\theta(t)$) i coeficients d'autodifusió (D)	87
5.4 Funcions de Van Hove ($G(r,t)$)	90
5.5 Funcions de correlació creuades de velocitats	94
6. CONCLUSIONS	98
REFERENCIES	101
APENDIXS	105
A1. FUNCIONS DE CORRELACIO ESPACIALS I TEMPORALS.	106
A1.1 Funció de distribució radial ($g(r)$)	106
A1.2 Funció d'autocorrelació de velocitats ($C(t)$)	108
A1.3 Funció desplaçament quadràtic mitjà ($r^2(t)$)	108
A1.4 Coeficient d'autodifusió (D)	109
A1.5 Funcions de Van Hove ($G(r,t)$)	110
A1.6 Funció de correlació creuada o "distinct" de velocitats ($Z^d(t)$)	112

A2. EXPRESSIONS ANALITQUES PER FUNCIONS MEMORIA AMB DESENVOLUPAMENTS TRUNCATS DE MORI.	113
A3. RESOLUCIO NUMERICA DE LES EQUACIONS DE LANGEVIN.	114
A3.1 Dinàmica Browniana o de Langevin	115
A3.1.1 Dinàmica d'una partícula	115
A3.1.2 Dinàmica de n partícules interactives	116
A3.1.2.1 Algorisme d'Ermak i Buckholz	117
A3.1.2.2 Algorisme d'Allen	118
A3.1.2.3 Algorismes de Van Gunsteren i Berendsen	119
A3.1.3 Dinàmica de n partícules interactives	
amb interaccions hidrodinàmiques	121
A3.1.3.1 Algorisme d'Ermak i Mc Cammon	121
A3.2 Dinàmica de Langevin Generalitzada	122
A3.2.1 Algorismes de funcions memòria amb desenvolupaments de Mori finits	123
A3.2.1.1 Algorisme de Vesely	126
A3.2.1.2 Algorisme de Guàrdia-Padró	127
A3.2.2 Algorismes que no necessiten desenvolupaments de Mori	128
A3.2.2.1 Algorisme de Berkowitz et al.(1983)	129
A3.2.2.2 Algorisme d'Ermak i Buckholz (1980)	130
A3.2.2.3 Algorisme de Vesely	132
A4. AVALUACIO DELS COEFICIENTS DEL DESENVOLUPAMENT DE MORI DE LA FUNCIO MEMORIA	134
A4.1 Càlcul per ajust directe	135
A4.2 Mètode de Toxvaerd	136
A4.3 Mètode de Ciccotti i Ryckaert	137
A4.3.1 Càlcul dels coeficients de Mori	137
A4.3.2 Càlcul de la $C(t)$ a partir dels coeficients de Mori	140
A4.3.3 Aplicació del mètode a un sistema líquid dens	141