

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.

C A P Í T O L P R I M E R

I N T R O D U C C I Ó

Començarem aquest capítol introductori tot destacant el paper de la simulació per ordinador, així com les possibilitats que ens ha ofert a l'hora de realitzar aquest treball. Seguidament, passem a descriure molt esquemàticament algunes característiques dels principals mètodes de simulació que permeten analitzar un sistema des del punt de vista dinàmic: la Dinàmica Molecular (DM), la Dinàmica de Langevin (DL) i la Dinàmica de Langevin Generalitzada (DLG). En el següent apartat fem una enumeració d'alguns dels treballs que han estat realitzats mitjançant les tècniques de simulació anteriorment esmentades, i que situen aquest en el context que li pertoca. Finalment n'exposem els objectius generals i descrivim breument el contingut dels diferents capítols.

1.1 LA SIMULACIÓ PER ORDINADOR

Els dos mètodes tradicionals d'aproximació al coneixement dels fenòmens naturals, és a dir, la teoria i l'experimentació, s'han vist complementats amb l'aparició de la **simulació per ordinador** que, tot i tenir una història relativament curta, ha esdevingut una eina essencial en l'estudi de molts tipus de sistemes ja que permet analitzar-ne el comportament des d'un punt de vista microscòpic, és a dir, en base al seguiment de cadascuna de les partícules que els formen. Les connexions de la simulació amb la teoria i amb l'experimentació poden ser de diversos tipus, però de cara a la presentació d'aquest treball, és especialment interessant assenyalar-ne algunes.

En primer lloc, els resultats obtinguts en simulacions per ordinador poden comparar-se amb els provinents d' experiments reals. D'entrada, això constitueix un test del model utilitzat, però un cop comprovada la bondat d'aquest model, la simulació pot arribar a substituir l'experiència. Es en aquest sentit que sovint parlem **d'experiments per ordinador**. Cal remarcar que aquesta és una aplicació força usual de la simulació, que, per exemple, pot substituir experiments que en el laboratori són difícils de dur a terme o que impliquen un cost elevat, o mesurar quantitats complicades de determinar amb poca incertesa. Ara bé, també és possible realitzar experiments totalment impossibles de materialitzar en un laboratori, és a dir, poden realitzar-se **experiments imaginaris**. En ells la simulació ofereix la possibilitat d'estudiar sistemes totalment irreals, que són interessants perquè poden ajudar a comprendre el comportament de sistemes reals. Serien d'aquest tipus, per exemple, els experiments realitzats per tal d'analitzar la influència d'algun paràmetre del potencial d'interacció (Trullàs, 1986) o de les masses de les partícules que s'estudien (Sesé, 1985; Padró et al., 1988) en les propietats estructurals o dinàmiques del sistema del que formen part.

D'altra banda, la simulació pot jugar un paper auxiliar en l'estudi teòric de sistemes molt complicats o impossibles de tractar analíticament. En aquests casos, les simulacions aporten dades útils per a valorar les limitacions i el rang de validesa de les aproximacions teòriques que se'ls pretén aplicar. Per exemple, és possible efectuar simulacions de sistemes líquids tot utilitzant diferents potencials d'interacció, i

comparar els resultats que se n'obtenen (de la funció de distribució radial, per exemple), amb els que ens proveeixen les diferents aproximacions teòriques (PY, HNC) pels mateixos potencials. D'aquesta manera és factible valorar aquestes aproximacions per sí mateixes (Hansen et al., 1986a)). Però és possible anar més enllà en la col·laboració entre teoria i simulació, ja que aquesta és de vegades l'única eina que facilita la caracterització de propietats o quantitats interessants des d'un punt de vista teòric i impossibles de mesurar experimentalment. Al capítol quart d'aquesta memòria es presenten resultats obtinguts mitjançant la utilització de la simulació des d'aquest punt de vista.

Les dificultats per a tractar teòricament **l'estat líquid** l'han convertit en un objecte interessant per a ser simulat per ordinador. Tot estudi referit a aquest estat de la matèria ha de tenir en compte que la interacció entre les partícules que el constitueixen és més important que la que tenim a l'estat gasós, i que només hi ha una certa periodicitat en la col·locació dels àtoms a distàncies molt curtes. Les tècniques clàssiques de simulació per a aquest tipus de sistemes són la **Dinàmica Molecular (DM)** i el **mètode de Monte Carlo (MC)**, tot i que només la DM permet analitzar els processos amb dependència temporal. És important destacar l'existència de **mètodes estocàstics** basats en les Equacions de Langevin, que simplifiquen l'anàlisi d'un determinat sistema i que estan capacitats per estudiar-ne tant les propietats estructurals com les dinàmiques. Entre ells cal destacar la **Dinàmica Browniana (DB)** i la **Dinàmica de Langevin Generalitzada (DLG)**. En el present treball s'analitza el mètode estocàstic de la DLG en tant que alternativa al de la DM en l'estudi de sistemes líquids formats per partícules no Brownianes, és a dir, comparables en massa i tamany a les que constitueixen el medi que les envolta.

1.2 DINÀMICA MOLECULAR (DM), DINÀMICA BROWNIANA (PB) I DINÀMICA DE LANGEVIN GENERALITZADA (DLG)

Les simulacions per ordinador es realitzen tot considerant un nombre finit de partícules en una capsa, que normalment és cúbica i que està sotmesa a **condicions periòdiques de contorn (CPC)**. L'ús de CPC assegura que quan una partícula abandona el cub principal per un costat, la seva imatge situada en una de les capsas veïnes entra pel costat oposat, mantenint-se d'aquesta manera constant el nombre total de partícules simulades.

La DM es basa en la resolució numèrica de les equacions clàssiques que regeixen el moviment de cadascuna de les N partícules que constitueixen un sistema (Alien et al., 1987a)). En aquesta tècnica de simulació, s'assigna a cada partícula del cub una posició i una velocitat i es va calculant l'evolució de cadascuna d'elles en instants de temps successius. El càlcul d'aquesta evolució es basa en l'assumpció d'un potencial d'interacció entre les partícules, que permetrà avaluar les forces que actuen sobre cadascuna d'elles. Llavors, i mitjançant la integració numèrica de la segona llei de Newton, poden calcular-se les noves posicions i velocitats de les partícules del sistema.

En termes generals, la simulació consta de dues etapes. A **l'etapa d'inicialització**, en la que s'assignen posicions i velocitats a les partícules, li segueix normalment un període durant el qual el sistema assoleix **l'estat d'equilibri**. Una vegada el sistema està equilibrat, se segueixen calculant les successives posicions i velocitats de les partícules, de manera que aquestes quantitats seran l'objecte d'una anàlisi posterior. Amb elles es calcularan les funcions de correlació que aportaran informació sobre la dinàmica i l'estructura del sistema. A l'Apèndix A1 es presenten algunes d'aquestes funcions.

La DM ens dona informació sobre totes les partícules d'un sistema, però en moltes ocasions això pot ultrapassar les nostres possibilitats de càlcul. Llavors pot ser interessant simular únicament una part del sistema, per exemple el solut d'una dissolució o un fragment d'una macromolècula. Per tal de fer-ho realitat, ha augmentat en els darrers anys l'interès despertat pels mètodes estocàstics, que es basen en la resolució numèrica de les equacions de Langevin, enlloc de la de la segona llei de Newton, i que poden constituir una alternativa a la DM en l'estudi de sistemes complexos.

En els mètodes estocàstics, els elements simulats no són tots els que constitueixen un sistema, sinó només un subconjunt d'aquests, com s'indica gràficament a la figura 1.1.

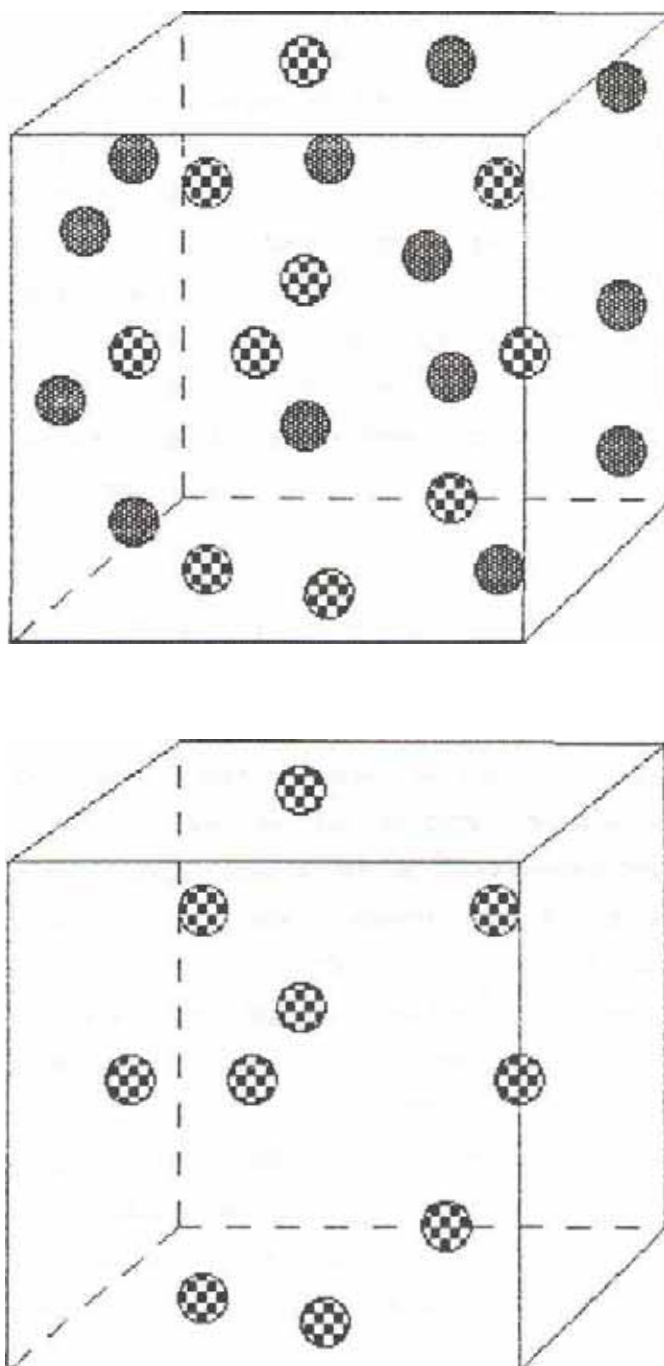


Figura 1.1 Part superior: esquema d'un sistema simulat per DM.
Part inferior: simulació del mateix sistema mitjançant un mètode estocàstic.

D'entre els mètodes estocàstics ja hem esmentat la **Dinàmica Browniana (DB)** o **Dinàmica de Langevin (DL)** i la **Dinàmica de Langevin Generalitzada (DLG)**. L'efecte de la part del sistema no considerada explícitament es té en compte a base de calcular les interaccions entre les partícules simulades a través d'un potencial de força mitjana, i d'afegir dos termes a la força total sobre cada partícula: una força de fricció i una força estocàstica, com ja remarcarem en capítols posteriors. A DB el terme de fricció és proporcional a la velocitat instantània de la partícula, i a DLG aquest terme és un producte de convolució entre un coeficient de fricció temporal o funció memòria i la velocitat de la partícula. Si es consideren interaccions hidrodinàmiques, la funció memòria dependrà també de les posicions relatives entre les partícules. Així doncs, per a efectuar simulacions per un d'aquests dos mètodes estocàstics són dades imprescindibles el **potencial de força mitjana** i el **coeficient de fricció** o, en el seu cas, la **funció memòria**.

1.3 ANTECEDENTS D'AQUEST TREBALL

La DM és probablement el mètode de simulació més potent i utilitzat. Tot al llarg de la seva història, la DM s'ha aplicat a un gran nombre de sistemes. Així, des de les primeres simulacions de **líquids monoatòmics** (p.e. Verlet, 1963) fins a les de **macromolècules en dissolució** (p.e. Z-DNA, Laaksonen et al., 1989), passant per les de **sistemes iònics** (p.e. sals fosfes, Lantelme et al., 1982) o de **líquids moleculars** (p.e. aigua, Impey et al., 1982), la DM ha constituït una eina molt útil en l'estudi de sistemes de complexitat creixent, com es fa patent en el recull d'articles més significatius efectuat per Ciccotti i col·laboradors (Ciccotti et al., 1987). Ara bé, la DM és un mètode molt costós des del punt de vista de temps de càlcul i de memòria requerida, i, fins i tot amb la potència dels actuals ordinadors, la simulació de sistemes complexos només és viable si el seguiment del sistema es fa durant intervals molt curts en temps real.

La **DB** es basa en l'equació de Langevin, de caràcter totalment fenomenològic, i està especialment orientada a la simulació d'una part d'un sistema en el qual es pugui distingir dues o més escales de temps ben diferenciades, o a l'estudi del seu comportament per temps llargs.

Aquesta tècnica s'ha utilitzat en la simulació d'ions en dissolucions d'electròlits (p.e. Trullàs et al., 1989), n-alcans líquids (Van Gunsteren et al., 1981), reaccions químiques (Alien, 1980), molècules simples (Díaz et al., 1988), **macromolècules en dissolució** tals com **col.loides** (Bacon et al., 1983) o **proteïnes** (Dickinson, 1985) i **polímers en dissolució** (Evans et al., 1980), entre altres sistemes.

Si el subconjunt de partícules del sistema que es vol simular no presenta un ritme de moviment molt diferenciat de la resta o es pretén analitzar especialment el seu comportament a curts temps, cal utilitzar el mètode de la **DLG** per a la seva simulació. Aquesta tècnica es basa en la resolució numèrica de l'Equació de Langevin Generalitzada, que és una equació exacta del moviment d'una única partícula, i en la qual l'efecte de la part no simulada s'inclou mitjançant un terme estocàstic i un terme de fricció depenent del temps, com ja s'ha comentat. S'han efectuat algunes simulacions amb aquest mètode per **un àtom d'un líquid Lennard-Jones** tot considerant **funcions memòria exponencials** (Guàrdia, 1986), **gaussianes** (Berkowitz et al., 1983) i **combinacions d'ambdues** (Toxvaerd, 1985), i s'ha comprovat que, tenint en compte funcions memòria més complicades, la DLG reproduïx relativament bé el moviment d'un àtom d'Argó en un sistema líquid dens (Ciccotti et al., 1982).

Pel que fa a la **simulació de n partícules interactives per DLG**, les equacions exactes del moviment són molt complicades i inviablès des del punt de vista pràctic (Ciccotti et al., 1981). Això justifica que es postulïn equacions del moviment aproximades. A la literatura pot trobar-se alguna aplicació d'aquest tipus de simulacions a sistemes reals, en particular, a **electròlits** (Padró et al., 1990) i **polímers** (Toxvaerd, 1987) en dissolució, pels quals s'han utilitzat funcions memòria relativament simples.

Ja hem esmentat el caràcter de mètodes aproximats tant de la DL com de la DLG. Per aquest motiu, en el nostre grup de recerca es va considerar interessant la realització d'un test d'ambdós mètodes. Aquest test consisteix en comparar els resultats que se n'obtenen amb els provinents de simulacions per DM dels mateixos sistemes. Aquests han estat líquids simples, donada la facilitat que presenten a l'hora de realitzar-ne simulacions per DM.

En un primer moment es va efectuar un estudi comparatiu entre els resultats obtinguts per **DL** i per **DM** per **líquids Lennard-Jones** (Giró et al., 1985; Padró et al., 1986a); Padró et al., 1986b)). Seguidament es va iniciar el **test de la DLG** també sobre líquids simples. El fet que l'equació que permet calcular l'evolució de cada partícula no sigui matemàticament rigorosa, dóna una certa llibertat al simulador a l'hora d'escollir els potencials de força mitjana i les funcions memòria a utilitzar. Els primers treballs es van realitzar amb la introducció de potencials de força mitjana i funcions memòria a dilució infinita (Guàrdia et al., 1985; Guàrdia, 1986; Guàrdia et al., 1986). Posteriorment va comprovar-se que l'ús de **potencials de força mitjana efectius** dependents de la concentració en les simulacions per DLG era necessari si s'aspirava a que la DLG reproduís correctament l'estructura d'un sistema, en particular la seva funció de distribució radial ($g(r)$). El mètode de càlcul d'aquests potencials efectius parteix de la $g(r)$ del propi sistema, calculada per DM (Guàrdia et al., 1987). Els defectes en la reproducció del comportament dinàmic van impulsar-nos a la realització d'un estudi més profund de les funcions memòria i, més concretament, de les **funcions memòria efectives**, a utilitzar en les simulacions de DLG.

1.4 OBJECTIUS I DESCRIPCIÓ DEL TREBALL

L'objectiu bàsic d'aquest treball és la continuació de **l'estudi i desenvolupament del mètode de la DLG**. Ens plantegem en primer lloc continuar amb el test ja iniciat, tot incidint especialment en l'àmbit de les propietats temporals i espai-temporals. Per a això hem desenvolupat mètodes per al càlcul de les funcions memòria efectives. El fet de disposar d'aquestes funcions i dels potencials efectius corresponents a sistemes de líquids simples ens permetrà, d'una banda, comprovar que existeixen potencials i funcions memòria que permeten reproduir l'estructura i la dinàmica del sistema per DLG, i, de l'altra, conèixer quina és la seva forma en sistemes relativament senzills, de cara a poder-ne proposar models per sistemes més complexos. Tot al llarg del present treball, ens interessarà especialment la dinàmica dels sistemes formats per partícules no Brownianes a temps curts, i les interaccions hidrodinàmiques no seran considerades.

Paral·lelament, aquest estudi ens ha portat a analitzar alguns models teòrics habitualment emprats en l'estudi microscòpic dels líquids. En concret, hem estudiat les equacions de Langevin, tot avaluant les forces estocàstiques que hi apareixen. En aquestes equacions, la força total que actua sobre una partícula se separa en dues parts: un terme de fricció i un terme estocàstic. Aquesta separació de caràcter teòric fa que les forces estocàstiques no siguin mesurables experimentalment i que només puguin caracteritzar-se mitjançant la simulació.

El present treball consta de sis capítols, el primer dels quals és aquesta introducció. En el **capítol segon** s'exposen les diferents equacions del moviment de caràcter estocàstic, és a dir, l'Equació de Langevin i l'Equació de Langevin Generalitzada, tant per una com per n partícules. S'hi proposa l'equació utilitzada en la simulació de n partícules interactives per DLG. Al **capítol tercer** es presenta la tècnica de simulació de la DLG, així com alguns mètodes de càlcul de potencials de força mitjana efectius i, especialment, de funcions memòria efectives. També s'hi realitza un test d'autoconsistència del propi mètode, és a dir, es verifica la reproducció per DLG de la $g(r)$ i de la $C(t)$, utilitzades en el càlcul previ dels potencials i les funcions memòria. En aquest mateix capítol es presenten alguns "experiments imaginaris" per tal d'analitzar el comportament de la funció d'autocorrelació entre les velocitats i les acceleracions de les partícules de solut ($\theta(t)$) obtingudes únicament a partir del potencial efectiu. Al **capítol quart** s'exposen els resultats obtinguts per a les forces estocàstiques, calculades mitjançant simulacions per DM, tot insistint en l'anàlisi de la seva gaussianitat. En el cas de n partícules interactives, es veurà com l'anàlisi de les forces estocàstiques confirma l'autoconsistència del mètode de càlcul de les funcions memòria efectives. S'hi valorarà també la hipòtesi bastant acceptada que consisteix en considerar que la funció de correlació de les forces estocàstiques sobre una partícula no Browniana pot aproximar-se per la que tindriem si la partícula tingués una massa infinita. Finalment, al **capítol cinquè** s'efectuarà l'extensió del test de la DLG al càlcul de propietats en una barreja binària, tals com les funcions de Van Hove ($G(r,t)$), les funcions d'autocorrelació entre velocitats i acceleracions efectives ($\theta(t)$) i les funcions de correlació de velocitats de partícules diferents o "creuades" ($Z^d(t)$). El treball acaba amb un apartat de **conclusions**.