

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 S E G O N :

L E S E Q U A C I O N S D E L A N G E V I N

En aquest capítol presentarem uns models habituals en la descripció dinàmica de partícules en líquids, que s'utilitzen en les simulacions efectuades per mètodes estocàstics. Deduirem també alguna de les equacions en què se centren i aprofundirem en els seus respectius dominis d'aplicació.

Començarem enunciant l'**Equació de Langevin**, que té un caràcter totalment empíric i que és aplicable amb garanties d'èxit només en casos límit. Tot seguit deduirem, tot utilitzant el formalisme de l'operador projecció, l'expressió que constitueix la generalització de l'Equació de Langevin per a qualsevol variable, siguin quines siguin les seves característiques. Es tracta de l'**Equació de Langevin Generalitzada** de la qual n'analitzarem els diferents termes.

Pel que fa al problema de n variables, exposarem els diferents tractaments que existeixen a la literatura. En primer lloc estudiarem el cas de n partícules Brownianes, és a dir, partícules més grans i massives que les que formen el bany en el que es troben submergides. Per n partícules interactives no Brownianes, presentarem una equació exacta per $n=2$. També exposarem l'equació que es dedueix per qualsevol n , però, donades les grans dificultats que existeixen a l'hora d'aplicar aquestes equacions exactes, per acabar el capítol postularem una **Equació de Langevin Generalitzada (Ansatz)** que serà la que utilitzarem en les nostres simulacions per Dinàmica de Langevin Generalitzada, i a la que ens referirem en capítols posteriors.

2.1 L'EQUACIO DE LANGEVIN

En la teoria clàssica del moviment d'una partícula Browniana, és a dir, d'una partícula situada en un bany format per altres partícules més petites i lleugeres que ella, se sol partir d'una equació estocàstica de caràcter fenomenològic anomenada **Equació de Langevin (EL)**

$$\dot{\vec{v}}(t) = -\gamma \vec{v}(t) + \vec{R}(t)/m \quad (2.1)$$

on $\vec{v}(t)$ és la velocitat de la partícula a l'instant t .

Aquesta equació va ser primerament postulada per Langevin i en el seu fonament es troba la hipòtesi que l'efecte que produeixen les col·lisions amb les partícules del bany pot resumir-se en els dos termes del segon membre de l'equació:

- a) Un terme de fricció sistemàtic i proporcional a la velocitat segons el coeficient de fricció γ .
- b) Un terme fluctuant o aleatori.

Aquesta expressió implica que es fa un tractament global de les partícules del bany, és a dir, la força total sobre la partícula Browniana no es calcula a partir de la superposició de les seves interaccions amb totes les altres. A efectes pràctics, es considera que el sistema està format per una partícula submergida en un medi continu i homogeni.

El terme aleatori de l'equació (2.1) ha d'acomplir les propietats

$$\langle R_i(t) \rangle = 0 \quad (2.2)$$

$$\langle R_i(t) \cdot v_j(0) \rangle = 0, \quad t \geq 0 \quad (2.3)$$

$$\langle R_i(t) \cdot R_j(0) \rangle = 6k_B T \cdot \gamma \cdot m \cdot \delta(t) \cdot \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (2.4)$$

(Boon et al., 1982)

L'expressió (2.4) relaciona les dues parts de la força total sobre la partícula Browniana i s'anomena **teorema de fluctuació - dissipació** (Kubo, 1966). Gràcies a aquest teorema l'efecte provocat per la força de fricció ve compensat per la força estocàstica, de manera que la partícula es manté en equilibri tèrmic amb el medi i la seva temperatura serà T , com veurem a continuació.

L'equació de Langevin pot solucionar-se analíticament. S'obté que la velocitat de la partícula varia amb el temps segons la relació

$$\vec{v}(t) = \vec{v}(0) \cdot \exp(-\gamma t) + \exp(-\gamma t) \cdot \int_0^t \exp(\gamma \tau) \cdot \vec{R}(\tau) / m \cdot d\tau \quad (2.5)$$

Si elevem al quadrat els dos termes de l'equació, promitgem i apliquem (2.3), tenim que per temps llargs

$$\langle \vec{v}^2(t) \rangle = \frac{3k_B T}{m} \quad (2.6)$$

Es a dir, després d'un cert temps la temperatura promig del sistema és la temperatura de referència que apareix a (2.4).

A més a més de les anteriors propietats, generalment es considera que $\vec{R}(t)$ segueix una distribució gaussiana. Aquesta premisa és bastant raonable ja que estem estudiant una partícula de massa molt més gran que la de les partícules constituents del medi. Llavors, entre dos instants de temps entre els quals la seva velocitat ha variat només lleugerament, la partícula ha experimentat una gran quantitat de col·lisions. Tant el terme estocàstic com el terme de fregament que escrivim a l'equació "resumeixen" l'efecte de tots aquests xocs i, com que han estat molts, estem en condicions d'aplicar el teorema del límit central per al primer i considerar, per tant, que segueix una distribució de probabilitats gaussiana. Així, també queda justificat que hi hagi una correlació infinitament curta entre dues forces aleatòries consecutives, i amb això la propietat (2.4).

Les funcions de correlació de la partícula Browniana prenen expressions matemàtiques senzilles. Partint de l'expressió (2.5), **la funció d'autocorrelació de velocitats** (veure Apèndix A1) pot escriure's com

$$\langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle = \langle \vec{v}(0)^2 \rangle \exp(-\gamma t) + \exp(-\gamma t) \int_0^t \exp(\gamma \tau) \cdot \langle \frac{\vec{R}(\tau)}{m} \cdot \vec{v}(0) \rangle d\tau \quad (2.7)$$

I, aplicant la propietat (2.3),

$$C(t) = \frac{\langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle}{\langle \vec{v}^2(0) \rangle} = e^{-\gamma t} \quad (2.8)$$

Si considerem el producte escalar de l'equació (2.1) amb la posició instantània tindrem

$$\dot{\vec{v}}(t) \cdot \vec{r}(t) = -\gamma \dot{\vec{r}}(t) \cdot \vec{r}(t) + \vec{R}(t) \cdot \vec{r}(t)/m \quad (2.9)$$

Utilitzem aquí que $\frac{d}{dt} \vec{r}^2 = 2\vec{r} \cdot \dot{\vec{r}}$ i que $\dot{\vec{v}} \cdot \vec{r} = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}^2 - \dot{\vec{r}}^2$

$$\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}^2(t) - \dot{\vec{r}}^2(t) = -\gamma \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \vec{r}^2(t) + \vec{R}(t) \cdot \vec{r}(t)/m \quad (2.10)$$

Si prenem promitjos i apliquem el fet que no hi ha correlació entre la posició de la partícula i la força que pateix,

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle \vec{r}^2(t) \rangle + \gamma \frac{d}{dt} \langle \vec{r}^2(t) \rangle = 2 \langle \dot{\vec{v}}^2(t) \rangle$$

Si la partícula Browniana ja ha assolit l'equilibri tèrmic amb les molècules del fluid podem aplicar (2.6). Integrant (2.11), obtenim per al **desplaçament quadràtic mitjà** (veure Apèndix A1)

$$\langle \vec{r}^2(t) \rangle = \frac{6k_B T}{m\gamma} \left(t + \frac{(e^{-\gamma t} - 1)}{\gamma} \right) \quad (2.12)$$

$$\text{Per } t \ll 1/\gamma \quad \langle \vec{r}^2(t) \rangle \cong \frac{3k_B T}{m} t^2 \quad (2.13)$$

$$\text{Per } t \gg 1/\gamma \quad \langle \vec{r}^2(t) \rangle \cong \frac{6k_B T}{m\gamma} t \quad (2.14)$$

I, com que, segons la llei de Fick, tenim que per t prou grans

$$\langle \vec{r}^2(t) \rangle = 2Dt \quad (2.15)$$

el **coeficient d'autodifusió** és doncs

$$D = \frac{3k_B T}{m\gamma} \quad (2.16)$$

que és la coneguda relació d'Einstein (1905) (Pathria, 1972).

Ara bé, si apliquem a la $C(t)$ la condició d'estacionarietat, és a dir, d'independència respecte a l'origen de temps considerat (Hansen et al., 1986 b),

$$\frac{d}{dt_0} \langle \vec{v}(t_0) \cdot \vec{v}(t_0 + t) \rangle = 0 \quad (2.17)$$

d'on es dedueix,

$$\langle \dot{\vec{v}}(t) \cdot \vec{v}(t) \rangle = 0 \quad (2.18)$$

D'altra banda, però, si partim de l'equació de Langevin (2.1) obtenim,

$$\langle \dot{\vec{v}}(t) \cdot \vec{v}(t) \rangle = -\gamma \cdot \langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(t) \rangle = -\frac{k_B T}{m} \gamma \neq 0 \quad (2.19)$$

La contradicció existent entre (2.18) i (2.19) és una prova més de la manca de rigorositat matemàtica en la deducció de (2.1). En realitat això implica que una $C(t)$ exponencial no representa exactament el comportament per t curts d'una partícula en un fluid. Per tant, l'Equació de Langevin suposa una idealització que cal valorar únicament com a primera aproximació a l'estudi del moviment de partícules en fluids.

Tot i aquesta contradicció, l'equació (2.1) ens aportarà resultats prou acceptables si pretenem estudiar el moviment d'una partícula Browniana immersa en un bany, és a dir, si en el sistema total hi ha dos ritmes de moviment ben diferenciats: en aquest cas, el moviment lent de la partícula més massiva d'una banda, i de l'altra el de les partícules lleugeres que la volten, que presenten freqüents col·lisions entre elles i amb la partícula Browniana. Ara bé, els arguments de tipus més aviat fenomenològic que hem esgrimit a favor de la propietat (2.4) de les forces aleatòries perden força si la partícula que pretenem estudiar no és Browniana, sinó comparable en massa i tamany a les que formen el bany. Tampoc serien vàlids en l'estudi de la pròpia partícula Browniana efectuat a intervals de temps més petits, de l'ordre de magnitud en què podríem obtenir resultats significatius per les partícules del bany, és a dir, intervals de temps molt curts on la partícula experimenta poques col·lisions. En ambdós casos, una $C(t)$ exponencial està lluny de ser una aproximació satisfactòria.

Es, però, desitjable poder estendre la filosofia de l'Equació de Langevin a aquestes altres situacions. Es tracta d'obtenir una equació que permeti descriure el moviment d'una partícula qualsevol, sense consideracions addicionals pel que fa a les relacions de massa o tamany respecte als altres elements que constitueixen el sistema i sense explicitar les interaccions amb cadascun d'aquests elements.

2.2 L'EQUACIO DE LANGEVIN GENERALITZADA

La part més vulnerable de la teoria de Langevin en la nostra pretensió de voler-la aplicar a una partícula en un fluid format per partícules comparables en massa i tamany a la primera, és la no correlació de les forces estocàstiques en instants de temps successius. Donada la relació entre el terme aleatori i el de fricció, això implica que el terme de fricció ha estat construït d'una manera massa simplificada. Enlloc de considerar-lo linial amb la velocitat instantània, és més realista tenir en compte que la partícula s'ajusta als canvis que tenen lloc al medi que l'envolta d'una manera paulatina, que el temps de resposta no és nul. És a dir, cal incloure en el terme de fricció dades sobre la història del sistema, cosa que s'aconsegueix tot introduint un coeficient de fricció amb dependència temporal. Matemàticament això queda expressat per un terme de fricció igual al producte de convolució de la velocitat i del coeficient de fricció depenent del temps o **funció memòria**. És a dir,

$$\dot{\vec{v}}(t) = - \int_0^t M(t-t') \cdot \vec{v}(t') dt' + \vec{R}(t)/m \quad (2.20)$$

Aquesta és l'**Equació de Langevin Generalitzada**. En el següent subapartat justificarem l'existència d'aquest terme d'una manera matemàticament rigorosa.

2.2.1 DEDUCCIÓ DE L'EQUACIO DE LANGEVIN GENERALITZADA

El mètode que utilitzarem està basat en el formalisme de l'operador projecció (Berne et al., 1976; Hansen et al., 1986 b)). Donat que el nostre objecte d'estudi serà la velocitat de la partícula, l'operador projectarà cada quantitat sobre la velocitat de la partícula a l'instant inicial.

Comencem per fer esment d'algunes característiques de l'**operador projecció**. Podem definir-lo com

$$\mathbf{P} \equiv \langle \dots \cdot \vec{v}^T(0) \rangle \cdot \langle \vec{v}(0)^2 \rangle^{-1} \cdot \vec{v}(0) \quad (2.21)$$

on els punts suspensius substitueixen la magnitud projectada, que serà un vector columna de tres components, i el símbol $\langle \dots \rangle$ significa "promig sobre l'espai de les fases". Amb $\vec{v}^T(0)$ ens referim al vector fila que té per components les de $\vec{v}(0)$. Algunes de les propietats d'aquest operador són

$$\mathbf{P}\vec{v}(0) = \vec{v}(0) \quad (2.22)$$

$$\mathbf{P}^2 = \mathbf{P} \quad (2.23)$$

$$\langle \mathbf{P}\vec{g} \cdot \vec{f}^T \rangle = \langle \vec{g} \cdot (\mathbf{P}\vec{f})^T \rangle^* \quad (2.24)$$

(el símbol * indica "complex conjugat")

D'aquestes tres, la idempotència (2.23) i l'hermiticitat (2.24) són indispensables per un operador projecció qualsevol.

Definim també l'operador que projecta en l'espai ortogonal a $v(0)$, l'**operador ortogonal** $\mathbf{Q} \equiv \mathbf{1} - \mathbf{P}$. Aquest operador a compleix

$$\mathbf{Q}\vec{v}(0) = 0 \quad (2.25)$$

$$\mathbf{Q}^2 = \mathbf{Q} \quad (2.26)$$

$$\langle \mathbf{Q}\vec{g} \cdot \vec{v}^T(0) \rangle = 0 \quad (2.27)$$

La velocitat de la partícula en un instant t pot escriure's formalment en funció de la velocitat a l'instant $t=0$ gràcies a l'operador de Liouville \mathbf{L} com

$$\vec{v}(t) = e^{i\mathbf{L}t} \cdot \vec{v}(0) \quad (2.28)$$

Ara bé, ens interessa trobar una equació del moviment per la $\vec{v}(t)$ més pràctica que aquesta. Per això necessitem els operadors abans definits.

Per la derivada de la velocitat escriurem

$$\frac{d}{dt} \vec{v}(t) = e^{iLt} \cdot iL\vec{v}(0) = e^{iLt} \cdot (P+Q) \cdot iL\vec{v}(0) \quad (2.29)$$

$$e^{iLt} \cdot P iL\vec{v}(0) = e^{iLt} \cdot \vec{v}(0) \frac{\langle iL\vec{v}(0) \cdot \vec{v}^T(0) \rangle}{\langle \vec{v}^2(0) \rangle} = i\Omega \vec{v}(t) \quad (2.30)$$

on hem definit la matriu

$$i\Omega \equiv \frac{\langle iL\vec{v}(0) \cdot \vec{v}^T(0) \rangle}{\langle \vec{v}^2(0) \rangle} \quad (2.31)$$

i, per tant,

$$\frac{d\vec{v}(t)}{dt} = i\Omega \vec{v}(t) + e^{iLt} Q iL\vec{v}(0) \quad (2.32)$$

Utilitzarem aquí la següent identitat

$$\mathbf{A}^{-1} - \mathbf{B}^{-1} = \mathbf{A}^{-1} \cdot (\mathbf{B} - \mathbf{A}) \cdot \mathbf{B}^{-1} \quad (2.33)$$

i l'aplicarem als operadors $\mathbf{A} = (s - iL)$ i $\mathbf{B} = (s - iQL)$

$$\frac{1}{s-iL} = \frac{1}{s-iQL} + \frac{1}{s-iL} (i(1-Q)L) \cdot \frac{1}{s-iQL} \quad (2.34)$$

i, tornant a l'espai real (antitransformant per Laplace)

$$e^{iLt} = e^{iQLt} + \int_0^t e^{iL(t-\tau)} iPL e^{iQL\tau} d\tau \quad (2.35)$$

Podem reescriure amb l'ajut d'aquesta identitat l'equació (2.29),

$$\frac{d\vec{v}(t)}{dt} = i\Omega \vec{v}(t) + e^{iQLt} Q iL\vec{v}(0) + \int_0^t e^{iL(t-\tau)} iPL e^{iQL\tau} Q iL\vec{v}(0) d\tau \quad (2.36)$$

Per tal de simplificar la notació, definirem les següents quantitats,

$$\vec{G}(0) \equiv \mathbf{Q}i\mathbf{L}\vec{v}(0) \cdot m \quad (2.37)$$

$$\vec{G}(\tau) \equiv e^{i\mathbf{L}\tau}\vec{G}(0) \quad (2.38)$$

$$\vec{R}(\tau) \equiv e^{i\mathbf{Q}\mathbf{L}\tau}\vec{G}(0) \quad (2.39)$$

Constatem que aquesta $\vec{R}(\tau)$ presenta una evolució temporal de característiques diferents que la de les altres variables dinàmiques. S'anomenarà **força estocàstica**. En general $\vec{G}(\tau) \neq \vec{R}(\tau)$, excepte a $\tau=0$. Estudiem-ne alguna propietat. Si tenim en compte que l'operador \mathbf{Q} és idempotent,

$$e^{i\mathbf{Q}\mathbf{L}\tau} \cdot \mathbf{Q} = (1 + i\mathbf{Q}\mathbf{L}\tau + \dots) \cdot \mathbf{Q} = \mathbf{Q} \cdot (1 + i\mathbf{Q}\mathbf{L}\tau + \dots) \cdot \mathbf{Q} = \mathbf{Q}e^{i\mathbf{Q}\mathbf{L}\tau} \mathbf{Q} \quad (2.40)$$

$$\vec{R}(\tau) = e^{i\mathbf{Q}\mathbf{L}\tau} \mathbf{Q}i\mathbf{L}\vec{v}(0) \cdot m = \mathbf{Q}e^{i\mathbf{Q}\mathbf{L}\tau} \mathbf{Q}i\mathbf{L}\vec{v}(0) \cdot m = \mathbf{Q}\vec{R}(\tau) \quad (2.41)$$

D'aquesta darrera expressió es dedueix que la força aleatòria es manté ortogonal a la velocitat inicial, és a dir,

$$\langle \vec{R}(\tau) \cdot \vec{v}^T(0) \rangle = 0 \quad (2.42)$$

Aplicant aquesta darrera propietat i la definició de l'operador projecció,

$$i\mathbf{P}\mathbf{L}\vec{R}(\tau) = i\mathbf{P}\mathbf{L}\mathbf{Q}\vec{R}(\tau) = \langle i\mathbf{L}\mathbf{Q}\vec{R}(\tau) \cdot \vec{v}^T(0) \rangle \cdot \langle v^2(0) \rangle^{-1} \cdot \vec{v}(0) \quad (2.43)$$

I, tenint en compte que tant \mathbf{P} com \mathbf{Q} són operadors hermítics,

$$\langle i\mathbf{L}\mathbf{Q}\vec{R}(\tau) \cdot \vec{v}^T(0) \rangle = -\langle \vec{R}(\tau) \cdot (\mathbf{Q}i\mathbf{L}\vec{v}(0))^T \rangle = -\langle \vec{R}(\tau) \cdot \vec{R}^T(0) \rangle \quad (2.44)$$

Definim la matriu memòria com

$$\mathbf{M}(\tau) \equiv \langle \vec{R}(\tau) \cdot \vec{R}^T(0) \rangle \cdot \langle v^2(0) \rangle^{-1} \cdot m^{-2} \quad (2.45)$$

Aquesta fórmula és l'expressió matricial del **segon teorema de fluctuació-dissipació**, que relaciona els dos termes que resumeixen la interacció amb el dissolvent: l'estocàstic i el de fricció.

Tenint en compte totes aquestes consideracions, podem reescriure l'equació (2.36) com

$$\boxed{\frac{d\vec{v}(t)}{dt} = i\Omega\vec{v}(t) - \int_0^t \mathbf{M}(\tau) \cdot \vec{v}(t-\tau) d\tau + \vec{R}(t)/m} \quad (2.46)$$

Aquesta és l'**Equació de Langevin Generalitzada (ELG)** aplicable a qualsevol variable dinàmica.

En el cas concret de la velocitat d'una partícula, tant l'equació (2.45) com la (2.46) poden simplificar-se. En primer lloc, l'expressió (2.45) només prendrà valors diferents de zero si $i=j$, i això perquè pressuposem que les tres direccions de l'espai són independents. El fet que no hi hagi cap direcció privilegiada provoca que $M_{11} = M_{22} = M_{33}$. Per tant podem parlar d'una funció memòria escalar. Afegint a aquestes consideracions el fet que la $C(t)$ de la partícula aconsegueix la condició d'estacionarietat, i que, per tant, $\dot{C}(0) = 0$, tindrem que $i\Omega=0$ ja que

$$i\Omega_{ij} \equiv \frac{\langle iLv_i(0) \cdot v_j(0) \rangle}{\langle v_i(0) \cdot v_j(0) \rangle} = \frac{\langle \dot{v}_i(0) \cdot v_j(0) \rangle}{\langle v_i(0) \cdot v_j(0) \rangle} \quad i,j = 1,2,3 \quad (2.47)$$

Així, la velocitat d'una partícula en un fluid segueix l'evolució indicada a l'expressió (2.20). El **segon teorema de fluctuació-dissipació** pot escriure's com

$$\boxed{M(\tau) \equiv \langle \vec{R}_i(\tau) \cdot \vec{R}_j^T(0) \rangle \cdot \langle \vec{v}^2(0) \rangle^{-1} \cdot m^{-2} \cdot \delta_{ij}} \quad (2.45)$$

L'equació (2.20) és vàlida per qualsevol partícula submergida en un fluid, siguin quines siguin les seves característiques. Si en ella substituïm la funció memòria $M(\tau)$ per una $\delta(\tau)$ recuperem l'Equació de Langevin (2.1). Mentre que l'Equació de Langevin és una idealització de la realitat que dona resultats acceptables en les condicions ja esmentades, l'Equació de Langevin Generalitzada constitueix una descripció exacta i general de l'evolució d'una variable dinàmica.

2.2.2 LA FUNCIO MEMÒRIA

Si comparem l'Equació de Langevin amb l'Equació de Langevin Generalitzada, veiem que el terme de fricció en la segona és el producte de convolució entre la funció memòria i la velocitat de la partícula, mentre que en l'Equació de Langevin és proporcional a la velocitat. Com que l'Equació de Langevin dóna sempre bons resultats en el comportament a llargs temps, ambdós termes han de coincidir per $t \rightarrow \infty$. Llavors,

$$\gamma = \int_0^{\infty} M(\tau) d\tau \quad (2.50)$$

(Boon et al., 1980)

Podríem definir, doncs, la funció memòria com un coeficient de fricció a escala microscòpica.

Veiem que a partir de la funció memòria és possible calcular alguns coeficients macroscòpics, com γ , i, a partir d'aquest i utilitzant l'equació (2.16), D. Anem ara a deduir una equació que ens permeti relacionar la funció memòria amb altres funcions. Per a això partirem de l'equació (2.20) i, després d'operar als dos membres amb $\langle \dots \cdot \vec{v}(0) \rangle$, obtenim

$$\left\langle \frac{d\vec{v}(t)}{dt} \cdot \vec{v}(0) \right\rangle = - \int_0^t M(\tau) \cdot \langle \vec{v}(t-\tau) \cdot \vec{v}(0) \rangle d\tau + \langle \vec{R}(\tau) \cdot \vec{v}(0) \rangle / m \quad (2.51)$$

Aplicant aquí les propietats de les forces estocàstiques i dividint per $\langle \vec{v}^2(0) \rangle$ s'obté

$$\frac{dC(t)}{dt} = - \int_0^t M(\tau) \cdot C(t-\tau) d\tau \quad (2.52)$$

Aquesta és l'**Equació de Volterra (EV)** o **equació de la funció memòria**. Es tracta d'una expressió exacta amb un paper fonamental en el comportament dinàmic dels fluids, i vàlida per qualsevol variable dinàmica. Per tant és possible associar una funció memòria a qualsevol funció de correlació. Ara bé, pel que fa a la resta del treball anomenarem funció memòria a l'associada a la funció d'autocorrelació de velocitats.

Així, si es coneix la $C(t)$ d'una partícula és possible invertir numèricament l'equació (2.52) per a trobar la funció memòria $M(t)$ (Berne et al., 1970).

El tractament teòric de les funcions memòria es basa molt sovint en **l'expansió en fraccions contínues** (Mori, 1965). La seva importància rau en el fet que gràcies a ella és possible la consideració de models matemàtics senzills per a la $M(t)$ i, com veurem en capítols posteriors, constituirà una eina per a la resolució numèrica de l'Equació de Langevin Generalitzada.

L'Equació de Volterra pot escriure's a l'espai de Laplace com

$$\tilde{C}(s) = \frac{1}{s + \tilde{M}(s)} \quad (2.53)$$

és a dir,

$$\langle \vec{v}(0) \cdot \tilde{\vec{v}}(s) \rangle = \langle \vec{v}^2(0) \rangle \cdot \left(s + \frac{\langle \tilde{\vec{R}}(s) \cdot \vec{R}(0) \rangle}{\langle \vec{v}^2(0) \rangle} \right)^{-1} \quad (2.54)$$

D'altra banda, si la variable dinàmica tractada fos la força estocàstica, i repetíssim el procés aplicat fins aquí a la velocitat, escriuríem una equació anàloga a la (2.54),

$$\langle \vec{R}(0) \cdot \tilde{\vec{R}}(s) \rangle = \langle \vec{R}^2(0) \rangle \cdot \left(s + \frac{\langle \tilde{\vec{R}}_2(s) \cdot \vec{R}_2(0) \rangle}{\langle \vec{R}^2(0) \rangle} \right)^{-1} \quad (2.55)$$

i la funció memòria associada a la funció **d'autocorrelació** de la força estocàstica seria

$$M_2(\tau) \equiv \langle \vec{R}_2(t) \cdot \vec{R}_2(0) \rangle \cdot \langle \vec{R}^2(0) \rangle^{-1} \quad (2.56)$$

Iterant aquest procediment successives vegades, tenim una "cadena" de forces estocàstiques i de funcions memòria.

$$M_n(\tau) \equiv \langle \vec{R}_n(t) \cdot \vec{R}_n(0) \rangle \cdot \langle \vec{R}_{n-1}^2(0) \rangle^{-1} \quad n=2, \dots, \infty \quad (2.57)$$

Sustituïnt-les a l'equació (2.55),

$$\tilde{C}(s) = \frac{1}{s + \frac{M_1}{s + \frac{M_2}{s + \frac{M_3}{s + \dots}}}} \quad (2.58)$$

amb $M_1 = \langle \dot{R}^2(0) \rangle \cdot \langle \dot{v}^2(0) \rangle^{-1}$

$$M_n = \langle \dot{R}_n^2(0) \rangle \cdot \langle \dot{R}_{n-1}^2(0) \rangle^{-1} \quad n=2, \dots, \infty$$

$$\dot{R}_1(t) \equiv \dot{R}(t)$$

I la transformada de Laplace de la funció memòria pot escriure's com

$$\tilde{M}(s) = \frac{M_1}{s + \frac{M_2}{s + \frac{M_3}{s + \dots}}} \quad (2.59)$$

Aquesta representació de la funció memòria rep el nom de **desenvolupament de Mori** i els valors M_1 són els **coeficients de Mori** del desenvolupament. El nombre de fraccions contínues és en principi infinit, la qual cosa pot complicar el càlcul de $\tilde{M}(s)$. En tot cas, el nivell de truncació d'aquesta sèrie depèn de la complexitat de la funció memòria. Com es mostra a l'Apèndix A2, un desenvolupament de Mori d'un, dos o tres termes té associada una representació analítica per la $M(t)$. Malauradament, i com ja discutirem en capítols posteriors, en molts casos tres termes de Mori són insuficients per representar tota la complexitat de la funció memòria d'una partícula en un fluid. Això ens ha obligat en algunes ocasions a treballar amb un nombre molt superior de termes ($n = 25$).

2.2.3 LES FORCES ESTOCASTIQUES

La força estocàstica és una part de la força que el medi efectua sobre la partícula. A diferència d'altres variables dinàmiques, l'operador responsable de la seva evolució temporal no és l'operador de Liouville, com queda clar a l'equació (2.60). Donada aquesta forma particular d'evolucionar en el temps, no podem dir que $\vec{R}(t)$ sigui una força mecànica (Mori, 1965).

$$\boxed{\dot{\vec{R}}(t) = e^{iQLt} \dot{\vec{R}}(0)} \quad (2.60)$$

Podríem definir aquesta força estocàstica com la part de la força total que inicialment és ortogonal a la velocitat i que es manté ortogonal a $\vec{v}(0)$ durant els instants següents (Alien et al., 1987b). Així, la seva manca de correlació amb la velocitat inicial $\vec{v}(0)$ és una de les seves principals propietats

$$\langle \dot{\vec{R}}(t) \cdot \vec{v}^T(0) \rangle = 0 \quad (2.61)$$

El terme aleatori és el que li dona el seu caràcter típicament estocàstic a l'Equació de Langevin Generalitzada. A més a més, amb aquest terme es manté la partícula que s'estudia en equilibri tèrmic amb el medi. L'expressió matemàtica que resumeix això és l'abans esmentat **segon teorema de fluctuació-dissipació** (2.45), que podem reescriure com

$$\boxed{\langle R_i(t) \cdot R_j(0) \rangle = \delta_{ij} k_B T \cdot m \cdot M(t)} \quad i,j= 1,2,3 \quad (2.62)$$

A més a més d'aquestes dues propietats, és bastant usual considerar que les forces estocàstiques responen a una distribució de probabilitats Gaussiana de valor mig nul, és a dir,

$$\langle R_i(t) \rangle = 0 \quad (2.63)$$

$$W(R_i) = (2\pi \cdot \langle R_i^2 \rangle)^{-1/2} \exp(-R_i^2 / (2 \cdot \langle R_i^2 \rangle)) \quad i=1,2,3 \quad (2.64)$$

La raó de la nul·litat del valor mig l'hem de buscar en la isotropia de l'espai i en el principi de conservació de l'energia. Pel que fa a la hipòtesi sobre la seva gaussianitat, mentre que quedava justificada a l'equació de Langevin, aquí els arguments que ho permetien ja no són tan clars. En el cas que ens ocupa ja no podem parlar de dues escales de temps ben diferenciades, perquè el ritme de moviment de la partícula és comparable amb el del seu entorn. Llavors, la $\bar{R}(t)$ ja no pot ser considerada com un promig de l'efecte d'una gran quantitat de xocs de la partícula amb les del medi ja que en un interval de temps significatiu per al seu moviment se'n produeixen pocs. Entenem així que l'assumpció de gaussianitat ha estat feta per motius pràctics i no constitueix una característica intrínseca d'aquestes forces.

La introducció d'aquestes forces estocàstiques es fonamenta en l'esquema teòric exposat, de manera que es defineixen a partir d'una separació purament teòrica de la força total sobre una partícula. Es en aquest sentit que podem afirmar que no tenen una existència "real" i, per tant, no és possible mesurar-les experimentalment. Sí que és possible, però, calcular-les mitjançant la simulació, que es perfila en aquest cas com una eina insubstituïble en l'anàlisi del model teòric representat per les equacions de Langevin. Així, la simulació permet obtenir el valor d'aquestes forces estocàstiques a cada pas de temps i, partint d'aquest, el de les seves propietats estadístiques. D'això ens n'ocuparem al capítol quart.

2.3 TRACTAMENT GENERAL DEL PROBLEMA DE MES D'UNA VARIABLE

En el capítol anterior hem restringit el nostre estudi al cas de la velocitat d'una partícula en un fluid. Es possible estendre l'anàlisi anterior a un conjunt de variables qualssevol $\{A_1, \dots, A_m\}$. El mètode que utilitzarem parteix també del formalisme de l'operador projecció.

Considerem ara un sistema que queda perfectament determinat pel conjunt de N variables $\{A_1, \dots, A_N\}$. Suposem que el que ens interessa és conèixer únicament com és l'evolució d'un subconjunt de m d'aquestes variables, és a dir, de $\{A_1, \dots, A_m\}$. Totes elles són linealment independents, és a dir, cap A_i pot ser combinació lineal de les altres $m-1$, i, a més a més, presenten un valor mig nul a l'equilibri.

Definim la matriu de correlació com

$$\mathbf{C}(t) = \langle \vec{A}(t) \cdot \vec{A}^*(0) \rangle \quad (2.65)$$

on $A(t)$ és el vector columna $e^{iLt} \vec{A}$ i $\vec{A}^+(t)$ és el conjugat de l'hermític de $\vec{A}(t)$, és a dir, el vector fila $\vec{A}^+(t) = \{A_1^*, \dots, A_m^*\}$. (Com que les nostres variables seran reals, els seus valors coincidiran amb els de llurs conjugats.) Així doncs, $\mathbf{C}(t)$ és una matriu $m \times m$. Podem escriure-la a l'instant inicial com el quocient entre la matriu de susceptibilitats χ i el coeficient $\beta = (k_B T)^{-1}$

$$\mathbf{C}(0) = \langle \vec{A} \cdot \vec{A}^* \rangle = \beta^{-1} \chi \quad (2.66)$$

Definirem un operador projecció \mathbf{P} que projecti sobre el subespai generat pel conjunt $\{A_1, \dots, A_m\}$ i que actuï segons

$$\mathbf{P} = (\dots \cdot \vec{A}^*) \cdot (\vec{A} \cdot \vec{A}^*)^{-1} \cdot \vec{A} = \beta \cdot (\dots \cdot \vec{A}^*) \cdot \chi^{-1} \cdot \vec{A} \quad (2.67)$$

Aquest operador satisfà les condicions $\mathbf{P} \vec{A} = \vec{A}$ i $\mathbf{P}^2 = \mathbf{P}$. Podem definir també l'operador $\mathbf{Q} \equiv \mathbf{1} - \mathbf{P}$ que projectarà sobre l'espai ortogonal al generat per \vec{A} .

Seguint el mateix procediment que pel cas d'una variable, el vector columna $\vec{A}(t)$ evoluciona segons una equació de Langevin Generalitzada

$$\boxed{\frac{d\vec{A}(t)}{dt} = i\Omega\vec{A}(t) - \int_0^t d\tau \cdot \mathbf{M}(\tau) \cdot \vec{A}(t-\tau) + \vec{R}(t)} \quad (2.68)$$

on Ω és la **matriu de freqüències**,

$$\Omega \equiv (\mathbf{L}\vec{A} \cdot \vec{A}^+) \cdot (\vec{A} \cdot \vec{A}^+)^{-1} = \beta \cdot (\mathbf{L}\vec{A} \cdot \vec{A}^+) \cdot \chi^{-1} \quad (2.69)$$

i $\mathbf{M}(\tau)$ és la **matriu de funcions memòria**

$$\mathbf{M}(\tau) \equiv (\vec{R}(\tau) \cdot \vec{R}^+(0)) \cdot (\vec{A} \cdot \vec{A}^+)^{-1} = \beta \cdot (\vec{R}(\tau) \cdot \vec{R}^+(0)) \cdot \chi^{-1} \quad (2.70)$$

que és l'expressió multidimensional del **segon teorema de fluctuació-dissipació**.

La força estocàstica $\vec{R}(t)$ és ortogonal a \vec{A} ,

$$(\vec{R}(\tau) \cdot \vec{A}^+(0)) = 0 \quad (2.71)$$

L'equació (2.68) és una conseqüència de les equacions del moviment i és exacta. L'evolució de cada variable A_1 vindrà regulada per les següents expressions

$$\frac{dA_{\nu}(t)}{dt} = \sum_{\mu} \left[i\Omega_{\nu\mu} A_{\mu}(t) - \int_0^t d\tau \cdot M_{\nu\mu}(\tau) \cdot A_{\mu}(t-\tau) \right] + R_{\nu}(t) \quad (2.72)$$

$$\Omega_{\nu\mu} \equiv \beta \cdot \sum_k (\mathbf{L}A_{\nu} \cdot A_k^*) \cdot \chi_{k\mu}^{-1} \quad (2.73)$$

$$M_{\nu\mu} \equiv \beta \cdot \sum_k (R_{\nu}(\tau) \cdot R_k^*) \cdot \chi_{k\mu}^{-1} \quad (2.74)$$

Constatem a partir de (2.72) que a l'equació del moviment de la variable A_1 hi són presents les altres $(m - 1)$ i les funcions memòria associades a cadascuna d'elles.

Si el conjunt $\{A_1, \dots, A_m\}$ presenta temps de relaxació molt més grans que els de la resta de variables del sistema, aquestes equacions es simplifiquen de manera notable. Així, considerem el cas en què el temps de relaxació més gran d'entre els de les funcions d'autocorrelació d'aquestes m variables τ_r és superior al del de qualsevol altra variable del sistema, el més gran dels quals anomenarem τ_c , és a dir, sigui

$$\tau_r \gg \tau_c \quad (2.75)$$

En aquest cas l'operador \mathbf{P} projectarà sobre el subespai de les variables "lentes" i \mathbf{Q} sobre el de les "ràpides". Com que, d'acord amb la propietat (2.71), la força estocàstica sempre es troba en el subespai de les variables ràpides, fluctua ràpidament i la seva funció d'autocorrelació, que no és altra que la funció memòria, tindrà per tant un temps de correlació de l'ordre de τ_c com a màxim. Així, per $t \gg \tau_c$ pot tractar-se la funció memòria com una funció delta

$$M(t) = 2\Gamma\delta(t) \quad (2.76)$$

on Γ és la **matriu de relaxació**, que es defineix com

$$\Gamma = \int_0^\infty d\tau \cdot \mathbf{M}(\tau) = \beta \int_0^\infty d\tau \cdot (\vec{R}(\tau) \cdot \vec{R}^*(0)) \cdot \chi^{-1} \quad (2.77)$$

Aquesta aproximació, anomenada **aproximació de Markov o markoviana**, fa que l'equació (2.68) esdevingui

$$\boxed{\frac{d\vec{A}(t)}{dt} = i\Omega\vec{A}(t) - \Gamma \cdot \vec{A}(t) + R(\vec{f})} \quad (2.78)$$

El càlcul de l'evolució d'aquestes m variables s'ha simplificat, però segueix essent necessària la resolució d'un sistema de m equacions amb m incògnites acoblades entre sí. (Berne, 1977)

2.4 EQUACIONS DE LANGEVIN PER n PARTÍCULES BROWNIANES INTERACTIVES

Pretenem estudiar l'evolució temporal d'un sistema format per n partícules Brownianes que interaccionen entre sí i que es troben submergides en un dissolvent. Les variables amb què tractarem són les velocitats d'aquestes partícules.

Tot i que aquestes variables acompleixen la condició (2.75), no constitueixen un conjunt al que sigui aplicable l'equació (2.78) perquè no són linealment independents. Basant-se en l'existència de diferents escales de temps al sistema, Deutch i Oppenheim (Deutch et al., 1971) han postulat una equació no exacta per cada component de la velocitat de cadascuna de les n partícules, que és

$$m_1 \cdot \dot{v}_1(t) = -\sum_j \gamma_{1j} v_j(t) + \sum_j \alpha_{1j} R_j(t) + F_1(t) \quad (2.79)$$

on els índex i i j van des de 1 fins a $3n$. F_1 és la força que actua sobre la partícula i i ve causada per les interaccions amb les altres partícules de solut, és a dir, la calcularem a partir d'un potencial de força mitjana. El segon terme de l'equació és el terme estocàstic construït de tal manera que les R_1 segueixen una distribució gaussiana de les següents característiques

$$\langle R_1 \rangle = 0 \quad (2.80)$$

$$\langle R_1(t) \cdot R_j(t') \rangle = 2\delta_{1j} \delta(t-t') \quad (2.81)$$

Els coeficients γ_{ij} són les components del tensor de fricció hidrodinàmic, que en principi poden presentar dependència temporal i configuracional, i estan relacionats amb els α_{ij} segons l'expressió

$$\gamma_{1j} = \frac{1}{k_B T} \sum_k \alpha_{1k} \alpha_{jk} \quad (2.82)$$

Amb aquests coeficients s'inclouen a l'equació (2.79) les interaccions hidrodinàmiques, és a dir, amb ells es té en compte que l'efecte del dissolvent sobre el solut queda modificat pels moviments de les partícules de solut.

L'equació (2.79) ha estat utilitzada en diverses ocasions per a la simulació de molècules en dissolució (per exemple, Ermak et al., 1978; Díaz et al., 1988).

El càlcul dels coeficients γ_{ik} és un problema no resolt en general i, en qualsevol cas, l'estudi de l'evolució del sistema a partir de l'equació (2.80) presenta complicacions ja que la velocitat de cada partícula depèn de les de totes les altres. A la literatura poden trobar-se expressions alternatives que simplifiquen considerablement el sistema. Així és freqüent plantejar una equació del tipus

$$\boxed{m \cdot v_i(t) = R_i(t) + F_i(t) - m \cdot \gamma \cdot v_i(t)} \quad i=1, \dots, 3n \quad (2.83)$$

La simplificació respecte a (2.79) és notable: el tensor de fricció hidrodinàmic s'ha convertit en un únic escalar, amb la qual cosa la influència de les altres partícules en l'equació del moviment d'una donada és purament estàtica. Per tant (2.83) serà justificable per sistemes on la concentració de partícules Brownianes no sigui gaire elevada i on el seu moviment no provoqui fluxes importants en el dissolvent (és a dir, on siguin menyspreables les **interaccions hidrodinàmiques**).

L'expressió que relaciona el terme estocàstic i el de fricció de l'equació (2.80), és a dir, el **teorema de fluctuació-dissipació**, és

$$\langle R_i(0) \cdot R_j(t) \rangle = 2\delta_{ij} \delta(t) \left\{ \gamma \cdot k_B T - \langle v_i(0) \cdot F_j(0) \rangle \right\} \quad i, j=1, \dots, 3n \quad (2.84)$$

Berendsen i Van Gunsteren (1982) han comprovat que en un sistema de molècules de n-butà el segon terme pot ser negligit.

L'equació (2.83) ha estat resolta analíticament pel cas d'una partícula sotmesa a un camp de forces harmònic (Chandrasekhar, 1943), però en la majoria dels sistemes només és possible una resolució numèrica (Åkesson et al., 1985).

2.5 EQUACIONS DE LANGEVIN GENERALITZADES (ELG) PER n PARTÍCULES INTERACTIVES

En aquest apartat abordarem l'estudi de l'evolució de la velocitat d'una partícula no Browniana per temps curts, situada en un bany amb altres partícules de similars característiques i amb les quals interactua. Començarem esmentant el cas en què el nombre de partícules de solut és 2 i seguidament analitzarem el cas més general de n partícules.

2.5.1 ELG PER 2 PARTÍCULES INTERACTIVES

Sigui un sistema format per N partícules de les quals 2 són de solut, tals que presenten característiques semblant a les del dissolvent. Vesely i Posch (1988) han deduït una Equació de Langevin Generalitzada per cadascuna d'aquestes dues partícules. L'equació del moviment per a la partícula **1**, i que té una validesa general, és la següent

$$\dot{\vec{v}}_1(t) = - \int_0^t \mathbf{M}_{11}(t') \cdot \vec{v}_1(t-t') dt' - \int_0^t \mathbf{M}_{12}(t') \cdot \vec{v}_2(t-t') dt' + \frac{\vec{R}_1(t)}{m_1} + \frac{\vec{F}_{21}(t)}{m_1} \quad (2.85)$$

El primer terme és anàlog al que apareix a l'Equació de Langevin per una partícula. La segona integral indica que les anteriors velocitats de la partícula **2** influeixen sobre el moviment de la partícula **1**. La funció memòria creuada \mathbf{M}_{12} aporta les dades sobre l'abast d'aquesta influència. Pot interpretar-se aquest terme com la capacitat de resposta de la partícula **1** als canvis que la velocitat de la partícula **2** provoca en el dissolvent.

La funció memòria present a l'Equació de Langevin Generalitzada per una partícula conté la informació sobre les propietats viscoelàstiques del dissolvent. Ara bé, pot esperar-se que aquestes propietats canviïn en presència d'una altra partícula de solut. En particular la isotropia haurà de substituir-se per una simetria cilíndrica, que té com a eix el vector \vec{r}_{12} que uneix ambdues partícules. Per tant, les funcions memòria no seran escalars sinó tensors que dependran de \vec{r}_{12} . La forma exacta de llur dependència temporal no queda clara com tampoc ho està la de \vec{r}_{12} .

Aquests tensors $\mathbf{M}_{\nu\mu}(\tau)$ poden obtenir-se tot resolent equacions del tipus Volterra a partir de funcions de correlació de velocitats creuades, i.e. del tipus $\langle \vec{v}_\nu(0) \cdot \vec{v}_\mu(\tau) \rangle$ amb $\nu, \mu = 1, 2$, calculables a partir de simulacions per dinàmica molecular. Això, però, no s'ha realitzat fins el moment.

El terme \vec{R}_1/m_1 és la part estocàstica de l'equació i està relacionat amb les memòries tensorials a través d'un teorema de fluctuació-dissipació,

$$M_{ij}(t) = \frac{1}{k_B T \cdot m} \langle \vec{R}_i(t) \cdot \vec{R}_j(0) \rangle \quad (2.86)$$

Per tant aquestes forces estocàstiques presenten també una dependència paramètrica amb \vec{r}_{12} .

$\vec{F}_{21}(t)$ és la força que la partícula **2** efectua sobre la **1** i estarà relacionada amb un potencial de força mitjana. Per al seu càlcul caldrà tenir en compte totes les possibles configuracions del dissolvent per a cada estat de les partícules **1** i **2**. Es pot obtenir a partir de la funció de distribució radial corresponent a les partícules de solut $g(\vec{r}_{12})$ segons la fórmula'

$$\vec{F}_{21}(t) = -k_B T \cdot \left[\frac{d}{d\vec{r}_{12}} \ln g(\vec{r}_{12}) \right]_{\vec{r}_{12}(t)} \quad (2.87)$$

L'equació (2.85) ha estat deduïda tenint en compte que la velocitat segueix una evolució temporal d'acord amb l'equació de Liouville i les eines utilitzades es redueixen a les que ofereix el formalisme de l'operador projecció. Les úniques aproximacions realitzades es refereixen a les funcions de correlació de les forces estocàstiques: se suposa que llur dependència amb els moments de les partícules de solut és menyspreable i també que, durant els temps de relaxació d'aquestes forces, $\vec{r}_{12}(t)$ es manté gairebé constant.

Si enlloc de dues partícules de solut n'hi ha n , la deducció d'una equació anàloga a la (2.82) topa amb l'inconvenient de la desaparició de la simetria cilíndrica del sistema i amb la dificultat d'assignar un significat físic clar als diferents termes que la conformem, com veurem a continuació.

2.5.2 ELG EXACTA PER n PARTÍCULES INTERACTIVES

Hem vist que l'evolució temporal d'un conjunt de m variables $\{A_1, \dots, A_m\}$ pot calcular-se a partir de l'Equació de Langevin Generalitzada (2.68). Si les funcions de correlació d'aquestes variables acompleixen la condició d'estacionarietat i presenten la mateixa paritat temporal, aquella equació esdevé

$$\frac{d\vec{A}(t)}{dt} = - \int_0^t d\tau \cdot \mathbf{M}(\tau) \cdot \vec{A}(t-\tau) + \vec{R}(t) \quad (2.88)$$

i, per cada variable,

$$\frac{dA_i(t)}{dt} = - \sum_j^m \int_0^t d\tau \cdot M_{ij}(\tau) \cdot A_j(t-\tau) + R_i(t) \quad i=1, \dots, m \quad (2.89)$$

amb les següents propietats pel terme estocàstic, si $\vec{A} = \vec{A}(0)$

$$\langle \vec{R}(t) \rangle = 0 \quad (2.90)$$

$$\langle \vec{R}(t) \cdot \vec{R}^T(t') \rangle = \mathbf{M}(t-t') \cdot \langle \vec{A} \cdot \vec{A}^T \rangle \quad (2.91)$$

$$\langle \vec{R}(t) \cdot \vec{A}^T(0) \rangle = 0 \quad (2.92)$$

$$\langle \vec{R}(t+t') \cdot \vec{A}^T(t') \rangle = \int_0^t \langle \vec{R}(t+t') \cdot \vec{R}^T(t'-s) \rangle \cdot \langle \vec{A} \cdot \vec{A}^T \rangle^{-1} \cdot \langle \vec{A}(s) \cdot \vec{A}^T(0) \rangle ds \quad (2.93)$$

Si apliquéssim directament tot aquest tractament a la velocitat de cada partícula que es pretén simular, tindríem barrejats en el terme de convolució els efectes de les forces interparticulars i els de memòria del dissolvent. Per tal de separar aquests dos efectes en l'estudi de n partícules interactives Ciccotti i Ryckaert (Ciccotti et al., 1981) han considerat la variable

$$A_i(t) = p_i(t) - \int_{-\infty}^t dt' F_i(t') = p_i(t) - (iL)^{-1} F_i(t) \quad i=1, \dots, 3n \quad (2.94)$$

on $F_i(t)$ és una de les components de la força que actua sobre una partícula de solut i que està causada per les altres partícules de solut i per un possible camp extern, i L és l'operador de Liouville pel sistema de n cossos. La derivada d'aquesta variable, és a dir, $\dot{p}(t) - F(t)$ representa la força que el dissolvent realitza sobre el solut.

Si efectuem la substitució (2.94) a l'equació (2.88), obtenim

$$\dot{\vec{p}}(t) - \vec{F}(t) = - \int_0^t d\tau \cdot \mathbf{M}(\tau) \cdot \left[p(t-\tau) - (iL)^{-1} \vec{F}(t-\tau) \right] + \vec{R}(t) \quad (2.95)$$

i, per cadascuna de les $3n$ components,

$$\dot{p}_1(t) = F_1(t) - \sum_j \int_0^t d\tau \cdot M_{1j}(\tau) \cdot \left[p_j(t-\tau) - (iL)^{-1} F_j(t-\tau) \right] + R_1(t) \quad (2.96)$$

Cal fer notar que, donat el caràcter tensorial de la funció memòria, els vectors que apareixen a totes aquestes equacions tenen $3n$ components.

La força estocàstica que apareix a l'equació (2.96) satisfà les propietats (2.90) a (2.93). El **teorema de fluctuació-dissipació** que es deriva d'aquesta equació és

$$M_{1j}(t) = \frac{\langle R_1(0) \cdot R_j(t) \rangle}{\langle (p(0))^2 \rangle} + 2 \cdot \frac{\langle p_1(0) \cdot F_j(t) \rangle}{\langle (p(0))^2 \rangle} \delta(t) \quad (2.97)$$

on $p(0)$ és el moment d'una partícula (Bossis et al., 1982).

La funció memòria està relacionada també amb les correlacions de les variables A_1 , és a dir, amb

$$\mathbf{C}(t) \equiv \langle \vec{A}(t) \cdot \vec{A}^T(0) \rangle \quad (2.98)$$

I la relació pot escriure's a l'espai de Laplace com

$$\mathbf{C}(s) = \frac{\mathbf{C}(0)}{s + \mathbf{M}(s)} \quad (2.99)$$

Així, les funcions memòria i, per tant, la correlació de les forces estocàstiques depenen de la força sobre el solut deguda a la resta de solut. Això i la presència de la variable $(iL)^{-1} \vec{F}(t)$ impossibilita a la pràctica l'estudi d'un sistema a partir de l'equació exacta (2.95).

Per tant s'imposa la recerca d'altres representacions matemàtiques del problema. Definim per a això una nova força estocàstica

$$\begin{aligned}\dot{\vec{R}}'(t) &= \dot{\vec{R}}(t) + \int_0^t d\tau \cdot \mathbf{M}(\tau) \cdot (iL)^{-1} \vec{F}(t-\tau) = \\ &= \dot{\vec{R}}(t) + \int_0^t d\tau \cdot \mathbf{M}(\tau) \cdot \int_{-\infty}^{\tau} dt' \cdot \vec{F}(t-\tau)\end{aligned}\quad (2.100)$$

Llavors l'equació (2.95) esdevé

$$\dot{\vec{p}}(t) = - \int_0^t d\tau \cdot \mathbf{M}(\tau) \cdot p(t-\tau) + \dot{\vec{R}}'(t) + \vec{F}(t)\quad (2.101)$$

La nova força estocàstica apleix les propietats

$$\langle \dot{\vec{R}}'(t) \rangle = 0\quad (2.102)$$

$$\langle \dot{\vec{R}}'(t) \cdot \vec{R}'^T(0) \rangle = \mathbf{M}(t) \cdot \langle \vec{A} \cdot \vec{A}^T \rangle + \int_0^t d\tau \cdot \mathbf{M}(\tau) \cdot \int_{-\infty}^{\tau} dt' \cdot \langle \vec{F}(t-t') \cdot \vec{R}'^T(0) \rangle\quad (2.103)$$

$$\langle \dot{\vec{R}}'(t) \cdot \vec{p}^T(0) \rangle = \langle \dot{\vec{p}}(t) \cdot p^T(0) \rangle - \langle \vec{F}(t) \cdot \vec{p}^T(0) \rangle + \int_0^t dt' \mathbf{M}(t') \cdot \langle \vec{p}(t-t') \cdot p^T(0) \rangle\quad (2.104)$$

Veiem que, amb la definició d'aquesta nova variable s'ha simplificat considerablement l'equació del moviment, però d'una banda el **teorema de fluctuació-dissipació** (2.103) és bastant complicat i, d'altra, les noves forces estocàstiques deixen d'acomplir una de les seves característiques definitòries: llur ortogonalitat respecte al moment inicial de la partícula. D'altra banda, Bossis et al. (1982), han demostrat que si s'assumeix l'ortogonalitat entre $\vec{p}(0)$ i $\vec{R}'(t)$, el teorema de fluctuació-dissipació resultant és idèntic a (2.97).

Alguns autors (Turq et al., 1977) argumenten que la interacció entre les partícules de solut ha de calcular-se mitjançant un potencial de força mitjana. En aquest cas, però, el significat físic de la nova variable $\dot{p}(t) - F^{eff}(t)$ està lluny de ser evident i, en conseqüència, també el de $M(t)$.

A més a més dels problemes ja esmentats que comprometen la viabilitat de les equacions (2.95) i (2.101), volem comentar algun altre aspecte relacionat amb $\mathbf{M}(t)$. En general la $\mathbf{M}(t)$ que apareix a ambdues equacions és una matriu. Això complica el seu ús ja que implica la resolució d'un sistema de $3n$ equacions acoblades entre sí. D'altra banda, cal assenyalar que una altra desavantatja d'aquestes equacions és la inexistència de models per als diferents elements de la matriu $\mathbf{M}(t)$.

Així, tot i disposar d'equacions exactes per a l'evolució de cadascuna de les n partícules interactives, però tenint present que una Equació de Langevin ha de constituir una eina que permeti simplificar l'estudi d'un sistema, presentem a continuació un "ansatz" com a ELG per n partícules interactives. Es tracta d'una equació no demostrable, tot i que justificable, i de relativament fàcil aplicació pràctica.

2.5.3 ELG PER n PARTÍCULES INTERACTIVES (ANSATZ)

Sigui un sistema format per N partícules, de les quals n són de solut. Pel moviment de cadascuna d'aquestes partícules s'assumeix una equació del tipus (Bossis et al., 1982)

$$\dot{\vec{v}}(t) = - \int_0^t M(t') \cdot \vec{v}(t-t') dt' + \frac{\vec{F}(t)}{m} + \frac{\vec{R}(t)}{m} \quad (2.105)$$

Veiem que aquesta equació inclou les funcions $M(t)$ i $\vec{F}(t)$ que caldrà calcular com a pas previ a l'estudi del sistema.

Aquesta equació suposa alguns canvis respecte a la (2.101). Pel que fa al terme de convolució es menyspreen els termes no diagonals de la matriu memòria, eliminant així la dependència de l'acceleració de cada partícula amb les velocitats de les altres. D'altra banda es considera també que tots els termes diagonals de la matriu memòria són iguals, és a dir, que podem parlar d'una única funció memòria per a totes les partícules de solut del sistema. A més a més, cal afegir que aquesta memòria només presenta dependència temporal.

Hem vist ja que el terme de convolució i el terme estocàstic aporten la informació referent als efectes del dissolvent sobre la partícula de solut a l'ELG. Sembla raonable que aquests efectes depenguin de l'existència d'altres partícules de solut. En un sistema amb més d'una partícula de solut l'estructura del dissolvent al voltant de cadascuna d'elles ja no presentarà simetria esfèrica, de manera que, com més gran sigui la concentració de solut, més important serà la ruptura d'aquesta simetria. D'altra banda, es produiran interaccions indirectes a través del dissolvent entre les partícules de solut causades pels fluxes que elles indueixen en el dissolvent. Aquestes serien les anomenades **interaccions solut-dissolvent-solut o interaccions hidrodinàmiques** (Batchelor, 1976).

La funció memòria que apareix a l'equació (2.105) no considera que els corrents que es produeixen en el sí del dissolvent afecten el solut i, a més a més, fa la hipòtesi d'isotropia pel sistema. Deixant de banda les limitacions ja esmentades, tenim encara una certa llibertat a l'hora d'escollir la $M(t)$. Pel que fa al nostre estudi imposarem la condició que aquesta funció memòria inclogui d'una manera promitjada part de la influència del dissolvent (que no es considera explícitament a l'ELG) sobre cada partícula de solut, de manera que aquest evolucioni de la manera més semblant possible a la que ho faria en el sistema total. Per aquest motiu l'anomenarem **funció memòria efectiva** ($M^{eff}(t)$).

$\vec{F}(t)$ és la força que la resta de les partícules de solut del sistema fa sobre la partícula que estem estudiant. Nosaltres calcularem aquesta $\vec{F}(t)$ de manera que tingui en compte els efectes d'un dissolvent el·líptic en les interaccions solut-solut. L'obtindrem a partir d'un potencial de força mitjana, amb la qual cosa estem fent l'aproximació que el dissolvent es comporta com un medi homogeni i isòtrop. Aquest potencial l'anomenarem **potencial efectiu** $W^{eff}(t)$ i la força que d'ell deduirem, força efectiva $\vec{F}^{eff}(t)$.

Pel teorema de fluctuació-dissipació es postula una expressió anàloga a l'existent per al cas d'una partícula, és a dir,

$$\langle R_1(t) \cdot R_j(0) \rangle = \delta_{1j} \cdot k_B T m_1 M^{eff}(t) \quad 1, j=1, \dots, 3n \quad (2.106)$$

I s'assumeixen per al terme estocàstic les següents propietats

$$\langle R_1(t) \rangle = 0 \quad (2.107)$$

$$\langle R_1(t) \cdot v_j(0) \rangle = 0 \quad (2.108)$$

$$\langle R_1(t) \cdot F^{eff}(0) \rangle = 0 \quad (2.109)$$

i, a més a més, que respon a una distribució de probabilitats gaussiana

$$W(R_1) = (2\pi\langle R_1^2 \rangle)^{-1/2} \exp [-R_1^2 / (2\langle R_1^2 \rangle)] \quad (2.110)$$