

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.

Simulació per Dinàmica de Langevin Generalitzada
de Sistemes de Partícules Interactives

Gemma Sesé i Castel

C A P Í T O L T E R C E R ;

EL M È T O D E D E L A D I N À M I C A D E L A N G E V I N G E N E R A L I T Z A D A

Una vegada presentades les equacions estocàstiques de Langevin i, en particular, l'ansatz d'Equació de Langevin Generalitzada (2.105), en aquest capítol passarem a analitzar alguns aspectes referents a les simulacions basades en aquesta equació, és a dir, al mètode de la **Dinàmica de Langevin Generalitzada (DLG)**.

En primer lloc n'exposarem algunes característiques generals i incidirem d'una manera especial en **el nostre mètode de càlcul de les funcions $W^{\text{eff}}(r)$ i $M^{\text{eff}}(t)$** , necessàries per a efectuar la simulació d'un sistema. Degut al caràcter d'equació no demostrable de l'expressió (2.105) és convenient **testar la DLG**. Així doncs, després d'una breu exposició de les característiques generals del mètode, efectuarem una primera part d'aquest test, tot centrant-nos bàsicament en l'estudi que ens portarà a la validació de les funcions memòria efectives, ja que els potencials efectius van ser estudiats en un treball previ (Guàrdia et al., 1987). Comprovarem que, gràcies a elles, és possible retrobar, per funcions com la $C(t)$ i la $r^2(t)$, els resultats corresponents al solut en el sistema total.

Finalment, analitzarem el **comportament de la funció $\theta(t)$** obtinguda en les simulacions per DLG sota diverses condicions. Aquesta funció, com veurem, té una especial transcendència a l'hora de calcular les funcions $M^{\text{eff}}(t)$, la qual cosa la fa un objecte d'estudi prou interessant.

3.1 TRETES GENERALS SOBRE LA DINÀMICA DE LANGEVIN GENERALITZADA

Com ja s'ha comentat a la introducció d'aquest treball, el mètode de la **Dinàmica Molecular (DM)** permet estudiar l'evolució temporal d'un sistema a partir del seguiment de totes i cadascuna de les partícules que el formen. Així, si adoptem el punt de vista clàssic, caldrà escriure per cadascuna d'aquestes partícules una equació de Newton. Partint d'uns potencials d'interacció que en la major part dels casos seran a parelles i, tot utilitzant algun algorisme d'integració, s'aniran calculant les successives posicions, velocitats i acceleracions de totes les partícules. Això pot ser molt costós en alguns casos, la qual cosa ens impulsa a centrar el nostre interès en l'estudi d'una part del sistema. Per exemple, pot donar-se el cas que en una dissolució pretenguem estudiar només funcions de correlació o característiques referents a les partícules de solut.

Si les partícules del sistema que pretenem estudiar són més grans i pesants que la resta, el pas d'integració de les equacions del moviment en la simulació de només aquesta part del sistema podrà ser de longitud més gran que el requerit en la simulació del sistema total, ja que el moviment d'aquestes partícules és més lent. Així, serà possible efectuar un seguiment més llarg del sistema per un mateix cost pel que fa al temps de càlcul. En aquests casos, l'evolució de les partícules es calcularà mitjançant Equacions de Langevin (sense memòria) del tipus (2.79), si volem tenir en compte les interaccions hidrodinàmiques, o bé (2.83). Aquestes simulacions seran de **Dinàmica Browniana**. Els sistemes de partícules col·loïdals en dissolució són especialment adequats per aquest tipus de tractament.

Ara bé, si les partícules en les quals se centra el nostre interès no poden considerar-se Brownianes, caldrà que el seu moviment es calculi mitjançant la resolució d'Equacions de Langevin Generalitzades. El mètode de simulació que s'utilitzarà en aquests casos s'anomena **Dinàmica de Langevin Generalitzada (DLG)**. Aquest mètode, com el de la Dinàmica Browniana, permet estudiar l'evolució d'una part del sistema sense considerar explícitament la resta, i està especialment indicat en casos on les partícules que s'ometen tenen similars característiques, pel que fa a llur massa i tamany, a les que simularem d'una forma explícita.

Per exemple, els sistemes formats per electròlits en dissol, lució haurien de ser simulats per DLG. Fins i tot en el domini de les macromolècules, si aquestes volen tractar-se en base als seus constituents, és a dir, àtom a àtom, pot ser necessària la consideració d'aquest mètode. En aquestes simulacions, el dissolvent o la part del sistema que s'omet no es té en compte més que d'una manera indirecta a través d'una força de fricció i d'un terme estocàstic i, en el seu cas, d'un potencial de força mitjana.

Constatem doncs que la DLG esdevé un mètode alternatiu a la DM en l'estudi de certs sistemes. Les simulacions per DLG s'efectuaran tot considerant condicions periòdiques de contorn de manera que el nombre de partícules del sistema es mantingui constant. Per cadascuna d'aquestes partícules de "solut" escriurem una equació del moviment del tipus (2.105), és a dir,

$$\dot{\vec{v}}(t) = - \int_0^t M^{eff}(t') \cdot \vec{v}(t-t') dt' + \frac{\vec{F}^{eff}(t)}{m} + \frac{\vec{R}(t)}{m} \quad (3.1)$$

de manera que els diferents termes que la formen verifiquen les propietats (2.106) a (2.110). En particular, el teorema de fluctuació-dissipació assegura que la temperatura del sistema es manté constant.

A l'Apèndix A3 es presenten algunes expressions matemàtiques que permeten resoldre numèricament les equacions de Langevin introduïdes al segon capítol, i, per tant, també l'equació (3.1), si són conegudes les funcions M^{eff} i \vec{F}^{eff} . L'algorisme que utilitzarem en les nostres simulacions de DLG és el de Guàrdia-Padró (1985), que requereix un desenvolupament finit en fraccions contínues per la funció M^{eff} . Degut a la dificultat que presenta en certes ocasions trobar un conjunt de coeficients de Mori que reproduïxi d'una manera prou acurada la funció memòria en qüestió, es fa desitjable la utilització d'algorismes que no requereixin desenvolupaments de Mori corresponents a la funció memòria d'entrada. Ara bé, els algorismes que pertanyen a aquesta categoria impliquen la generació de diverses variables estocàstiques, correlacionades entre sí durant un cert interval de temps. Com més llarg és aquest interval, íntimament relacionat amb el temps de relaxació de la funció memòria degut a l'existència del teorema de fluctuació-dissipació, es fan més grans tant la memòria que es necessita durant el càlcul com el temps de la simulació. Tot això ens ha inclinat a

l'ús de l'algorisme de Guàrdia-Padró (1985). Treballs molt recents, però, suggereixen un nou algorisme, apte per qualsevol $Af(fc)$ i que dona respostes prou satisfactòries als problemes abans esmentats (Nilsson et al., 1990).

Donat que per l'equació (3.1) podem donar únicament arguments de plausibilitat i no demostracions rigoroses, hem testat la DLG. Aquest test obliga a efectuar com a pas previ l'elecció de les funcions M^{eff} i \vec{F}^{eff} .

3.2 DETERMINACIÓ DE POTENCIALS I MEMÒRIES EFECTIUS

Els mètodes que proposem parteixen dels resultats obtinguts en simulacions per DM dels propis sistemes. Tot i que reconeixem que es tracta de mètodes costosos, creiem que aconsegueixen un doble objectiu: d'una banda demostren que aquestes funcions existeixen per líquids simples i que permeten una correcta reproducció de funcions de correlació que caracteritzen tant l'estructura com la dinàmica dels sistemes estudiats, i d'altra banda ens aporten pistes per a la realització de models aplicables a sistemes més complexes. Presentem a continuació aquests mètodes de càlcul.

3.2.1 MÈTODE DE CàLCUL DELS POTENCIALS EFECTIUS

En alguns sistemes el càlcul de les forces entre les molècules via un potencial a parelles és una aproximació força acurada. Per exemple, pels fluids formats per partícules monoatòmiques és una bona aproximació considerar que les interaccions entre cada parella de partícules es calculen a través d'un potencial Lennard-Jones. La filosofia de l'ELG consisteix en eliminar explícitament les interaccions amb una part del sistema (dissolvent). Així, si es pretén que el comportament del solut sigui el més semblant possible al que presentaria en el sistema total, la força entre dues partícules de solut ja no pot obtenir-se a partir del mateix potencial que s'utilitza en el càlcul de l'evolució del solut en el sistema solut+dissolvent. Es a dir, l'absència de les partícules de dissolvent ha de compensar-se amb certes variacions en el potencial d'interacció "real", és a dir, el corresponent al solut en el sistema solut+dissolvent. Es tracta d'introduir **potencials de força mitjana** per a calcular les interaccions entre les partícules de solut. Aquests potencials poden calcular-se a partir de la funció de distribució radial del solut (Me Quarrie, 1976).

En alguns treballs (Padró et al., 1986 a); Padró et al., 1986 b); Guàrdia et al., 1986) s'han utilitzat potencials de força mitjana calculats a partir de la funció de distribució radial corresponent als mateixos sistemes però a dilució infinita ($g_{\infty}(r)$), segons la fórmula

$$W_{\infty}(r) = -k_B T \cdot \ln g_{\infty}(r) \quad (3.2)$$

Ara bé, per concentracions mitjanes i altes, han estat detectats errors remarcables en l'estructura de solut obtinguda. Per a esmenar aquesta qüestió, Guàrdia i col·laboradors (Guàrdia et al., 1987) han proposat un mètode, suggerit per la teoria d'Adelman de les dissolucions (Adelman, 1976), per a l'obtenció de potencials efectius que depenen de la concentració de solut en el sistema.

Pot definir-se per al solut d'un sistema una **funció de correlació directa efectiva** determinable tot solucionant l'equació efectiva d'Ornstein-Zernicke per a aquesta part del sistema

$$h(r) = c^{\text{eff}}(r) + \rho \int_0^r c^{\text{eff}}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \cdot h(r') dr' \quad (3.3)$$

on $h(r) = g(r) - 1$ és la **funció de correlació total del solut** i $\rho = n/V$ essent n el nombre de partícules de solut i V el volum total del sistema. Llavors existeix un **potencial efectiu solut-solut** a parelles $W^{\text{eff}}(r)$ que pot obtenir-se per (Friedman, 1985 b))

$$W^{\text{eff}}(r) = k_B T \cdot \{h(r) - c^{\text{eff}}(r) - \ln [1+h(r)] + B^{\text{eff}}(r)\} \quad (3.4)$$

$B^{\text{eff}}(r)$ és la suma dels grafs construïts de manera que cada enllaç significa $f^{\text{eff}}(r) = \exp[-W^{\text{eff}}(r)/(k_B T)]$ entre dos cercles blancs a través de dos cercles negres (Friedman, 1985 a)). En l'avaluació de $W^{\text{eff}}(r)$ farem la hipòtesi, anàloga a la que s'empra a l'aproximació HNC, que

$$B^{\text{eff}}(r) = 0 \quad (3.5)$$

Aquesta hipòtesi està plenament justificada si la densitat de solut és baixa (Hansen et al., 1976 a)).

Així, coneguda la funció de correlació total ($h(r)$) a partir de la $g(r)$ obtinguda en una simulació per DM, pot calcular-se la funció de correlació directa efectiva del solut ($C^{\text{eff}}(r)$), i tenint en compte la condició (3.5), l'equació (3.4) ens permet obtenir els potencials efectius que utilitzarem a l'ELG (3.1). Aquests potencials seran a parelles i diferents per cada concentració de solut.

La força que les $n-1$ partícules de solut fan sobre una partícula donada j es calcularà a partir del potencial efectiu segons l'expressió

$$F^{\text{eff}} = -\sum_1^{n-1} \frac{\partial W^{\text{eff}}}{\partial r_1} \hat{r}_1 \quad (3.6)$$

on \hat{r}_i és el vector unitari que uneix la partícula j amb cadascuna de les $n-1$ restants.

3.2.2 MÈTODE DE CàLCUL DE LES FUNCIONS MEMÒRIA EFECTIVES

Una consideració exacta de l'efecte del dissolvent a l'ELG implicaria la utilització de memòries tensorials i depenents de la posició relativa entre les partícules de solut, $M_{ij}(\{\vec{r}(t)\}, t)$ com ja s'ha comentat a l'apartat 2.5.2. Ara bé, el terme de convolució de l'equació (3.1) es basa en l'existència d'una funció memòria "efectiva" $M^{\text{eff}}(t)$ que hauria d'incloure d'una forma promitjada els efectes del dissolvent sobre l'evolució de les partícules de solut, que dependran tant de l'existència d'altres partícules de solut com de la mobilitat del dissolvent en el sistema total (solut+dissolvent). Per tant, tal i com ens passava amb els $W^{\text{eff}}(r)$, aquestes funcions $M^{\text{eff}}(t)$ dependran de la concentració de solut al sistema. Presentem a continuació un mètode rigorós per a l'obtenció d'aquestes $M^{\text{eff}}(t)$ (Sesé et al., 1990).

L'equació de partida serà l'ELG (3.1). Si operem sobre ella amb $\langle \vec{v}(0) \cdot \dots \rangle / \langle \vec{v}^2(0) \rangle$ i tenim en compte la propietat (2.108) obtenim

$$\dot{C}(t) = -\int_0^t M^{\text{eff}}(t-t') \cdot C(t') dt' + \theta(t) \quad (3.7)$$

on $\theta(t)$ és una funció d'autocorrelació temporal entre l'acceleració sistemàtica i la velocitat a l'instant $t=0$ d'una partícula de solut,

$$\theta(t) = \frac{\langle \vec{a}^{\text{eff}}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle}{\langle \vec{v}^2(0) \rangle} \quad (3.8)$$

L'equació (3.7) és l'**Equació de Volterra Generalitzada (EVG)**. Gràcies a ella, si es coneixen les funcions $C(t)$ i $\theta(t)$ és possible calcular $M^{\text{eff}}(t)$. L'algorisme que s'utilitza en la resolució de l'equació de Volterra (Berne et al., 1970) és fàcilment adaptable a la resolució de (3.7). Un procediment anàlog va ser emprat també per Posch i col·laboradors (Posch et al., 1984).

La $C(t)$ del solut la calcularem en una simulació prèvia per DM de tot el sistema. Ara bé, fins i tot coneixent aquesta funció, l'obtenció de la $M^{\text{eff}}(t)$ involucra un procés iteratiu, ja que "a priori" no es coneix la funció $\theta(t)$ que satisfà l'EVG (3.7). El procediment serà el següent:

1. Simularem el solut del sistema per DLG utilitzant una funció memòria arbitrària $M_1(t)$. Això ens permetrà calcular una funció $\theta_1(t)$.
2. Amb aquesta $\theta_1(t)$ i la $C(t)$ del solut obtinguda per DM pot resoldre's l'EVG i obtenir una $M_2(t)$.
3. Tot utilitzant aquesta nova $M_2(t)$ es torna a simular el solut del sistema per DLG, amb la qual cosa s'obté una $\theta_2(t)$.
4. Amb aquesta $\theta_2(t)$ i la $C(t)$ del solut obtinguda per DM pot resoldre's l'EVG i obtenir una $M_3(t)$.

Aquest procés es considerarà acabat quan $M_{i+1}(t) = M_i(t)$, de manera que aquesta serà la funció memòria $M^{\text{eff}}(t)$ que estàvem buscant. Val a dir que, com veurem més endavant, aquest procés pot ser molt curt si s'escull adequadament la $M_1(t)$. D'altra banda, l'anàlisi de la funció $\theta(t)$ pot simplificar notablement aquesta operativa ja que pot facilitar-ne la introducció de models.

3.3 TEST DE LA DLG

Coneguts els potencials i les funcions memòria efectives que cal introduir a l'equació (3.1) per a efectuar les simulacions per DLG, ens cal analitzar amb detall el marge de fiabilitat d'aquestes funcions i també del propi mètode. Ja que la DLG es presenta com un mètode simplificador de la DM, el test de la DLG consistirà en comparar els resultats obtinguts per ambdós mètodes, de manera que les evolucions obtingudes per DM es consideraran com a "exactes".

Tot això ens imposa algunes restriccions pel que fa al tipus de sistemes que utilitzarem per a efectuar aquest test. Analitzarem sistemes simples, com per exemple els constituïts per àtoms de Kriptó o d'Argó, ja que les simulacions per DM que en farem impliquen potencials de curt abast i són relativament poc costoses. Fins i tot considerarem també alguns sistemes formats per un únic tipus de partícules, de manera que en ells el "solut" tindrà les mateixes característiques que el "dissolvent". Aquests casos seran especialment avantatjosos ja que permetran efectuar simulacions més curtes per a aconseguir una bona estadística en els resultats.

En base a la metodologia en el càlcul de les funcions $M^{\text{eff}}(t)$ i $W^{\text{eff}}(r)$, exposada a l'anterior apartat, podríem distingir dues etapes ben diferenciades en el test de la DLG. En primer lloc caldria comprovar que el potencial efectiu permet retrobar la $g(r)$ amb la qual l'hem calculat, i que l'ús de les funcions memòria efectives fa que la $C(t)$ del sistema simulat per DLG reproduïx la $C(t)$ obtinguda per al solut per DM, i que s'ha utilitzat en l'obtenció d'aquestes funcions memòria. La comprovació de les propietats que satisfan les forces estocàstiques presents a l'equació (3.1), és a dir, de (2.106) a (2.110), també quedaria inclosa en aquesta primera part del test consistent en demostrar la coherència del mètode i confirmar la hipòtesi de l'existència de funcions $W^{\text{eff}}(r)$ i $M^{\text{eff}}(t)$ adients.

La segona part del test consistiria en comprovar fins a quin punt la DLG, amb aquests $W^{\text{eff}}(r)$ i aquestes $M^{\text{eff}}(t)$ és capaç de reproduir altres funcions de correlació corresponents al "solut" del sistema que s'estudia. Aquest serà l'objectiu del capítol cinquè d'aquest treball.

A continuació començarem la primera part d'aquest test, referent a les funcions memòria efectives. Una anàlisi sobre l'ús de potencials efectius pot trobar-se a Guàrdia et al., (1987). Al capítol següent acabarem aquest test sobre la coherència del mètode amb l'estudi del terme estocàstic de l'acceleració de cada partícula.

Ha estat demostrat que la utilització de potencials efectius no afecta d'una manera significativa les funcions de correlació que caracteritzen la dinàmica del sistema (Guàrdia et al., 1987). Aquestes vénen fonamentalment determinades per la funció memòria que s'introdueix per a la realització de la simulació. Analitzarem tot seguit com repercuteix l'ús de $M^{\text{eff}}(t)$ en els resultats de les propietats dinàmiques del sistema.

3.3.1 SISTEMES ESTUDIATS

Han estat considerats sistemes líquids formats per molècules de Kriptó, de manera que el "solut" i el "dissolvent" presenten idèntiques característiques. El nombre de partícules de dissolvent ha estat constant en tots ells i igual a 438. En els tres sistemes simulats, el nombre de partícules de solut ha estat de $N_s=32, 92, 152$. Les interaccions entre les partícules del sistema s'han calculat mitjançant un potencial a parelles Lennard-Jones. La temperatura en les tres simulacions ha estat de $T = 134.3\text{K}$ i s'han efectuat en una caixa de volum $V = 29517 \text{ \AA}^3$.

Cada sistema s'ha simulat per DLG tot utilitzant l'algorisme de Guàrdia-Padró (Guàrdia et al., 1985), i per DM amb l'algorisme d'integració de Beeman (1976). El pas de simulació en ambdós casos ha estat de 10^{-2} . Les propietats del solut obtingudes en les simulacions dels sistemes complets efectuades per DM (solut + dissolvent) han estat considerats com a "exactes".

3.3.2 OBTENCIÓ DE $M^{\text{eff}}(t)$

A l'apartat 3.2.2 hem exposat el mètode iteratiu que permet calcular les funcions memòria efectives. En les simulacions que segueixen i mitjançant una premisa que ha estat refrendada pels resultats obtinguts, hem aconseguit que aquest procés iteratiu tingui només una única etapa.

Al capítol segon ja es va fer esment del fet que a tota $C(t)$ pot associar-se li una funció memòria, prèvia resolució de l'equació de Volterra (2.52). Així $M_{\text{DLG}}(t)$ serà la funció memòria que associarem a la funció d'autocorrelació de velocitats que resulta d'una simulació per Dinàmica de Langevin Generalitzada $C_{\text{DLG}}(t)$. Doncs bé, la nostra hipòtesi consisteix en considerar que la funció memòria que es requereix per a efectuar la simulació de DLG, és a dir, $M^{\text{eff}}(t)$, i la funció $M_{\text{DLG}}(t)$ satisfan la relació

$$\frac{M^{\text{eff}}(t)}{M^{\text{eff}}(0)} = \frac{M_{\text{DLG}}(t)}{M_{\text{DLG}}(0)} \quad (3.9)$$

és a dir, suposarem que les interaccions solut-solut del nostre mètode estocàstic només afecten significativament el valor de $M_{\text{DLG}}(0)$. I com que la nostra pretensió és que la $C_{\text{DLG}}(t)$ coincideixi amb la calculada pel solut en el sistema total, és a dir, la calculada en la simulació per Dinàmica Molecular ($C_{\text{DM}}(t)$), també és d'esperar que les funcions memòria corresponents siguin iguals i, per tant,

$$\frac{M^{\text{eff}}(t)}{M^{\text{eff}}(0)} = \frac{M_{\text{DM}}(t)}{M_{\text{DM}}(0)} \quad (3.10)$$

Aquesta expressió està d'acord amb el resultat obtingut per Toxvaerd (1987) per al segon coeficient de Mori de la funció memòria d'un àtom d'un polímer en dissolució.

D'altra banda, el valor inicial de la funció memòria pot obtenir-se com el promig a l'equilibri del Laplaciana del potencial d'interacció, és a dir,

$$M_{\text{DM}}(0) = \frac{\rho_a}{3m_a} \int dr g_{aa}(r) \nabla^2 U_{aa}(r) + \frac{\rho_b}{3m_b} \int dr g_{ab}(r) \nabla^2 U_{ab}(r) \quad (3.11)$$

on ρ és la densitat. El subíndex a correspon al solut i el b al dissolvent (Boon and Yip, 1980). El segon terme de la banda dreta de l'equació (3.11), que és la contribució del dissolvent a $M_{\text{DM}}(0)$ pot identificar-se amb $M^{\text{eff}}(0)$. Així, tot utilitzant (3.10) podem escriure

$$M^{\text{eff}}(t) = \frac{\rho_b \int dr g_{ab}(r) \nabla^2 U_{ab}(r)}{\rho_a \int dr g_{aa}(r) \nabla^2 U_{aa}(r) + \rho_b \int dr g_{ab}(r) \nabla^2 U_{ab}(r)} M_{\text{DM}}(t) \quad (3.12)$$

Com que en els sistemes que estudiarem en aquest capítol el solut té idèntiques característiques que el dissolvent, $g_{ab}(r) \equiv g_{aa}(r)$ i també $U_{ab}(r) \equiv U_{aa}(r)$. Per tant, l'equació (3.12) pot reescriure's com

$$M^{\text{eff}}(t) = \frac{N_b}{N_a + N_b} M_{\text{DM}}(t) \quad (3.13)$$

Així, per tal d'obtenir numèricament aquestes funcions memòria efectives s'han efectuat les simulacions totals (solut + dissolvent) per Dinàmica Molecular per cadascun dels tres sistemes. Com a resultat d'aquestes simulacions s'han obtingut funcions de correlació entre les que cal destacar la $C_{\text{DM}}(t)$ per al solut. La funció memòria associada a aquesta funció, $M_{\text{DM}}(t)$, és la solució de l'equació de Volterra (2.52). Llavors és possible calcular $M^{\text{eff}}(t)$ per cada sistema tot utilitzant (3.13). A la figura 3.1 s'han dibuixat aquestes dues funcions memòria corresponents al sistema amb 92 partícules de solut.

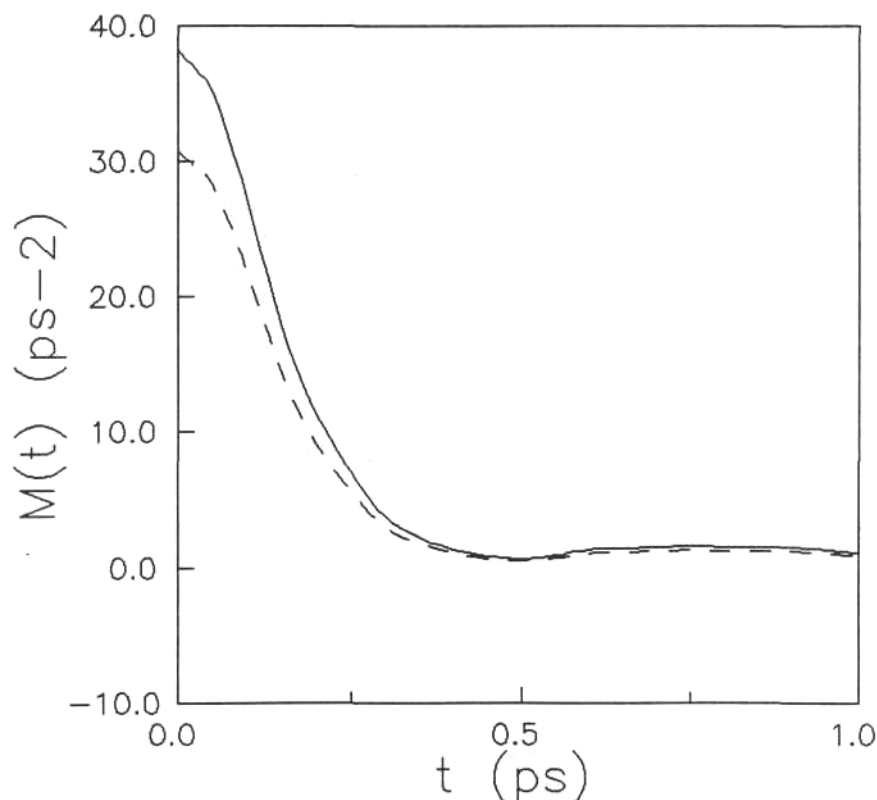


Figura 3.1 ——— $M_{\text{DM}}(t)$; - - - $M^{\text{eff}}(t)$ per al sistema amb $N_s = 92$ i $N_d = 438$.

3.3.3 RESULTATS: $C(t)$, $r^2(t)$ I D

Per tal d'analitzar la validesa de les funcions memòria efectives calculades amb l'expressió (3.13), aquestes han estat utilitzades en simulacions efectuades per DLG. No ha estat possible efectuar un ajust d'aquestes $M^{\text{eff}}(t)$ a cap de les funcions analítiques introduïdes a l'apèndix A2. Ans al contrari, per tal de reproduir-les d'una manera mínimament satisfactòria ha estat necessari truncar les expansions de Mori corresponents a nivells iguals o superiors a 4. Mentre que pel sistema amb $N_s = 32$ l'ajust corresponent a 4 termes de Mori ha estat prou satisfactori, per $N_s=92$ i per $N_s=152$ ha estat necessari considerar un desenvolupament fins a $n=25$. Els coeficients de Mori han estat calculats tot utilitzant els procediments exposats a l'apèndix A4.

Hem efectuat les simulacions per DLG amb el nombre de coeficients de Mori ja esmentat. Per comprovar la importància d'un bon ajust en els resultats finals, han estat realitzades dues simulacions més per als sistemes amb $N_s=92$ i amb $N_s=152$, tot considerant en elles desenvolupaments de Mori amb $n=4$.

Les funcions d'autocorrelació de velocitats, $C(t)$, obtingudes a partir d'aquestes simulacions de DLG es mostren a les figures 3.2, 3.3 i 3.4. L'acord entre aquests resultats i els obtinguts per Dinàmica Molecular és clar pel sistema amb $N_s=32$. En els altres dos sistemes cal remarcar, però, la notable millora que suposa considerar 25 termes de Mori enlloc de 4. I fins i tot en aquests casos observem petites discrepàncies entre els resultats "exactes" i els de la DLG.

A les figures 3.5, 3.6 i 3.7 es presenten els resultats corresponents a les funcions desplaçament quadràtic mitjà ($r^2(t)$). Tot i que per temps intermitjos hi ha petites diferències entre el que s'obté per DM i per DLG en els sistemes més densos, els pendents de les funcions $r_{DLG}^2(t)$ i $r_{DM}^2(t)$ en la zona de comportament linial són molt semblants, i, per tant, els coeficients d'autodifusió obtinguts per ambdós mètodes presenten valors molt propers (veure taula 3.1).

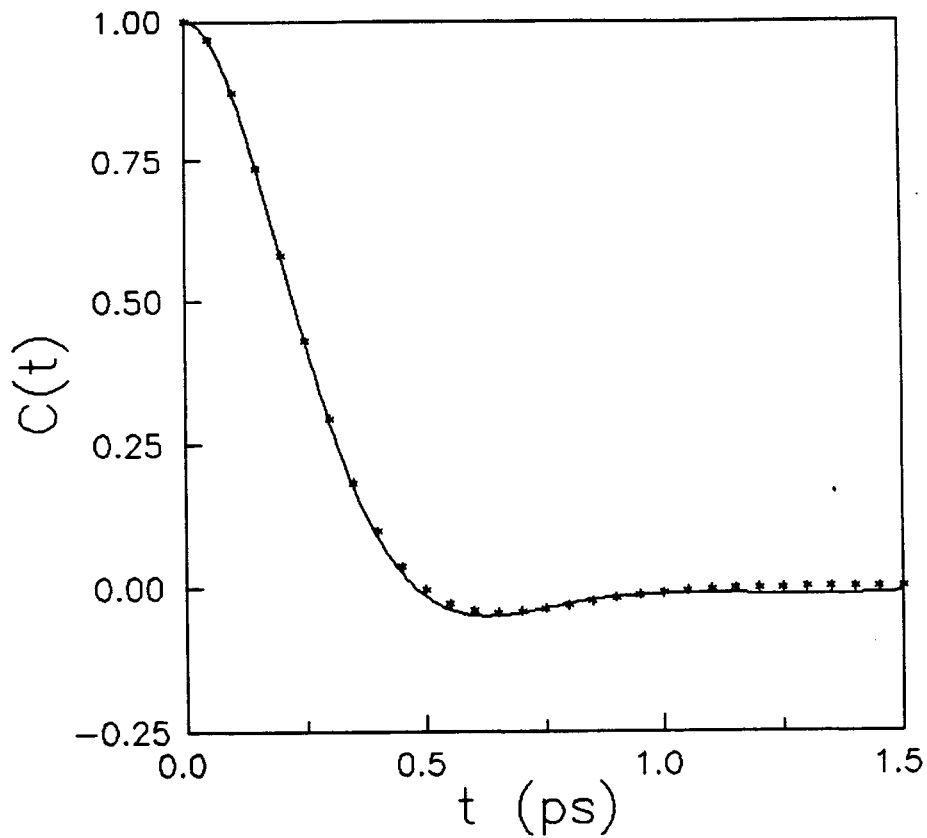


Figura 3.2 ——— $C_{DM}(t)$, * * * $C_{DLG}(t)$ pel cas de $N_s = 32$.

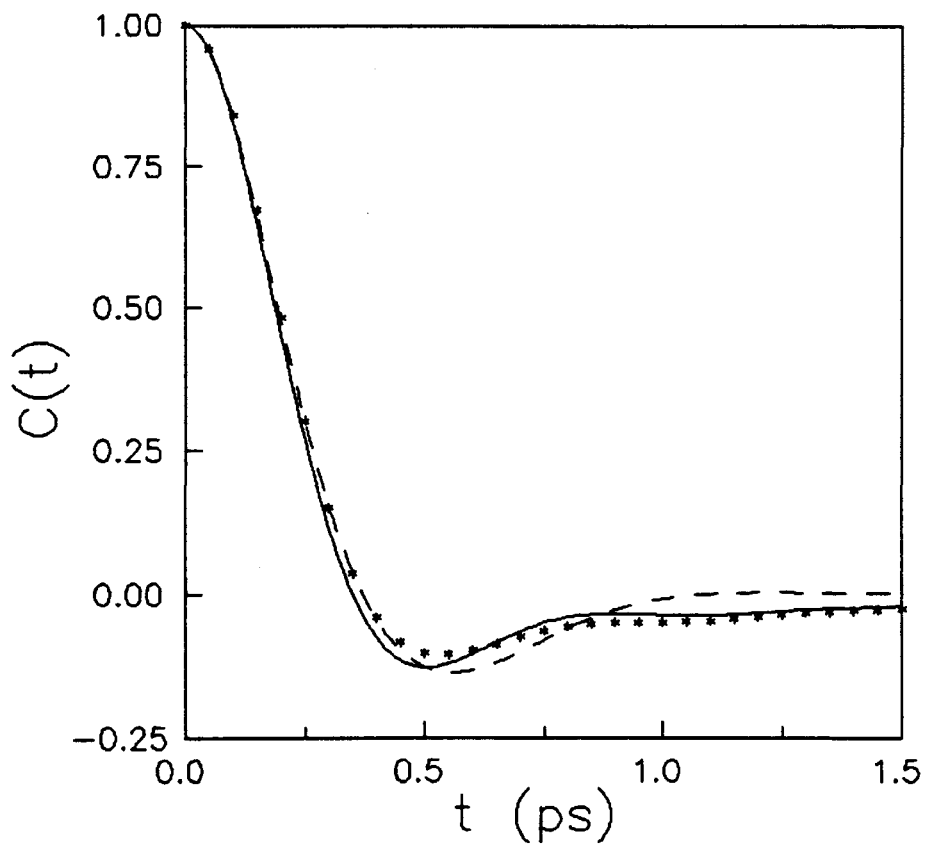


Figura 3.3 ——— $C_{DM}(t)$, - - - $C_{DLG}(t)$ amb $n=4$,
* * * $C_{DLG}(t)$ amb $n=25$ pel cas de $N_s = 92$.

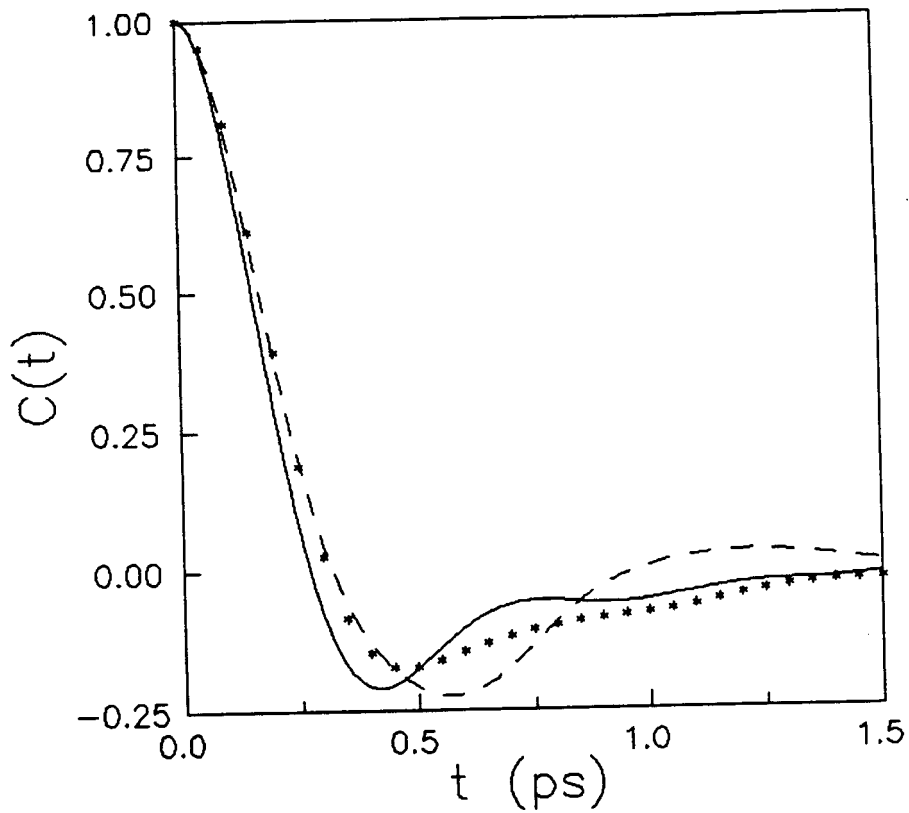


Figura 3.4 ——— $C_{DM}(t)$, - - - $C_{DLG}(t)$ amb $n=4$,
 $C_{DLG}(t)$ amb $n=25$ pel cas de $N_s=152$.

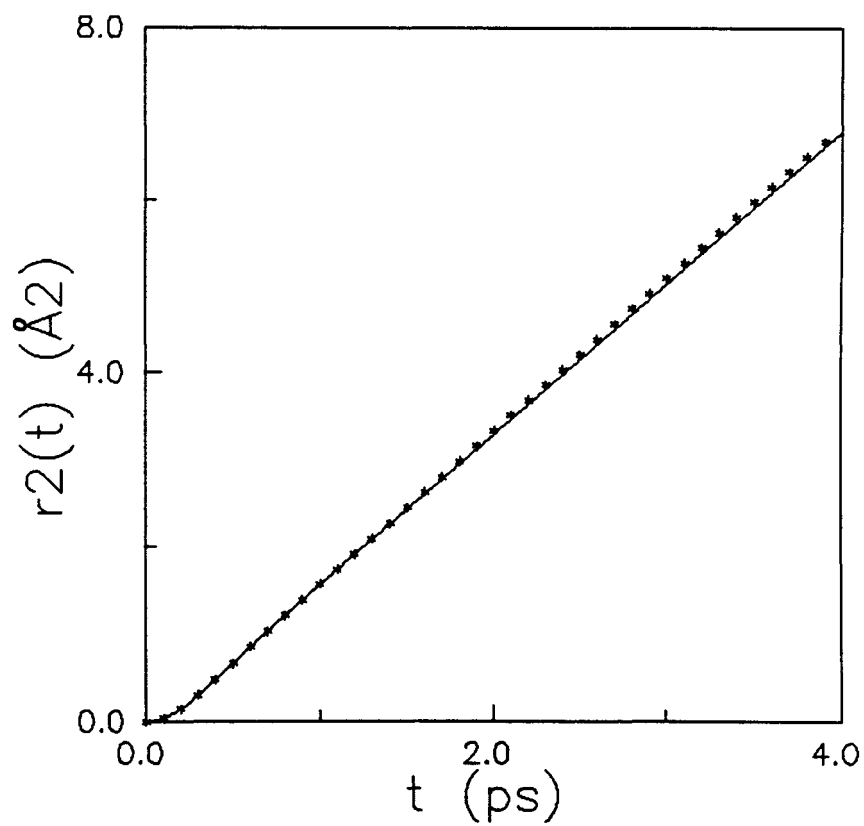


Figura 3.5 ——— $r_{DM}^2(t)$, $r_{DLG}^2(t)$ pel cas de $N_s=32$.

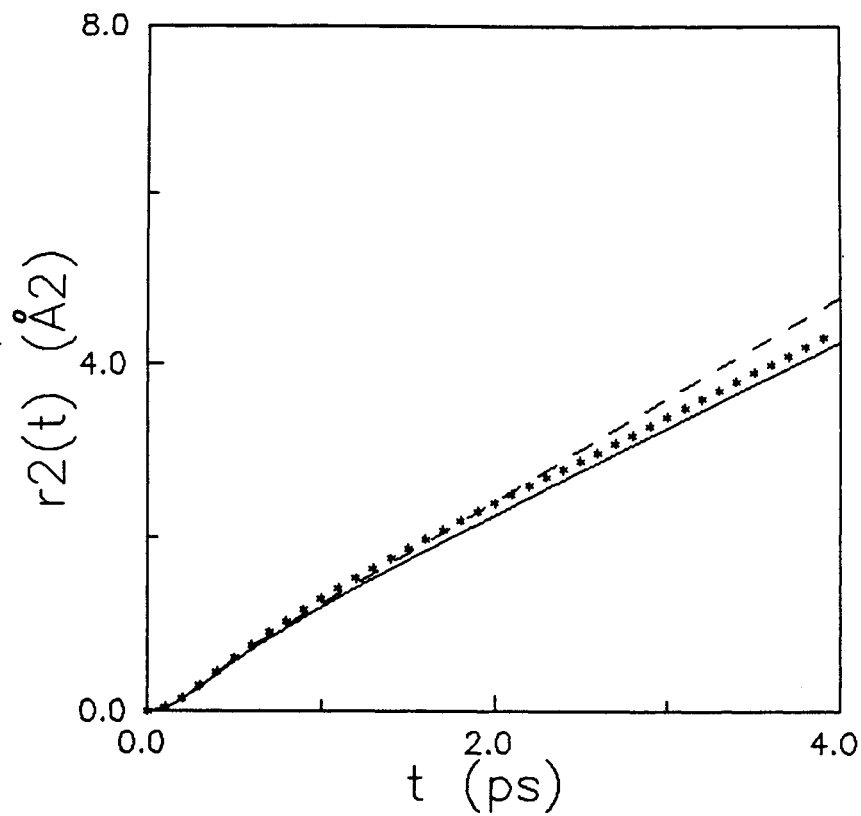


Figura 3.6 ——— $r_{DM}^2(t)$, - - - $r_{DLG}^2(t)$ amb $n=4$,
 * * * $r_{DLG}^2(t)$ amb $n=25$ per al cas de $N_s=92$.

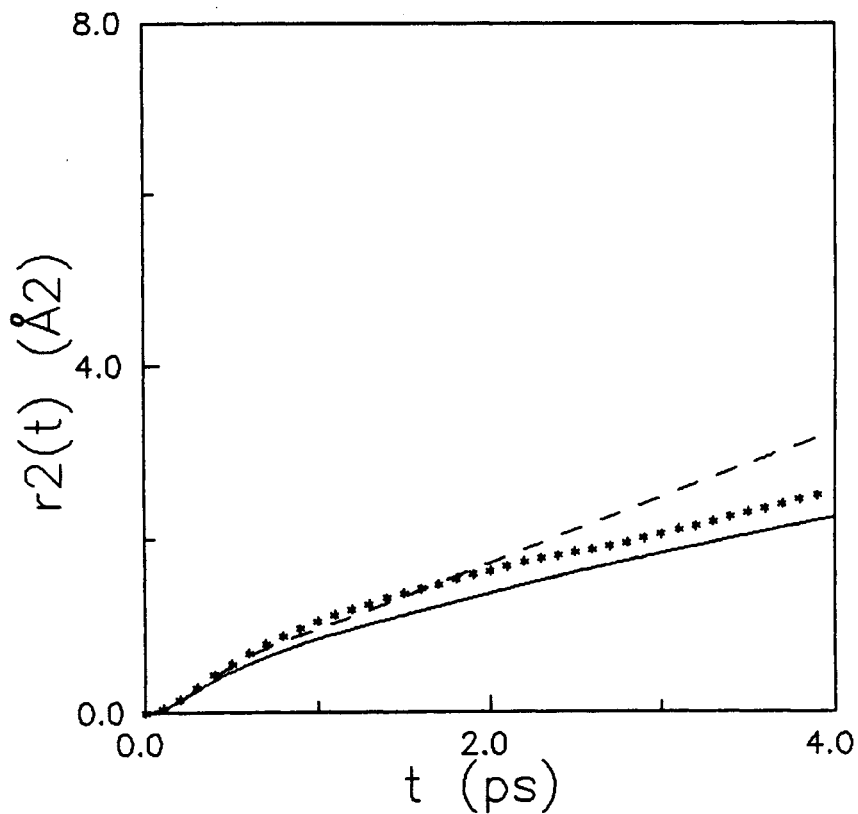


Figura 3.7 ——— $r_{DM}^2(t)$, - - - $r_{DLG}^2(t)$ amb $n=4$,
 * * * $r_{DLG}^2(t)$ amb $n=25$ pel cas de $N_s=152$.

N_s	D_{DLG}	D_{DM}
32	2.88	2.84
92	1.72	1.66
152	0.77	0.72

Taula 3.1. Coeficients de difusió corresponents als experiments esmentats a l'apartat 3.3.1 ($D/10^{-9} m^2/s$).

D'altra banda hem calculat també les funcions memòria $M_{DLG}(t)$ tot resolent l'equació de Volterra (2.52) per les $C_{DLG}(t)$ de cadascun dels tres sistemes simulats. A la figura 3.9 es mostra la igualtat entre les funcions $M_{DLG}(t)$ i $M^{eff}(t)$ normalitzades pel cas de $N_s = 92$. Aquesta relació ha estat comprovada en tots tres casos i ratifica la hipòtesi (3.9) efectuada.

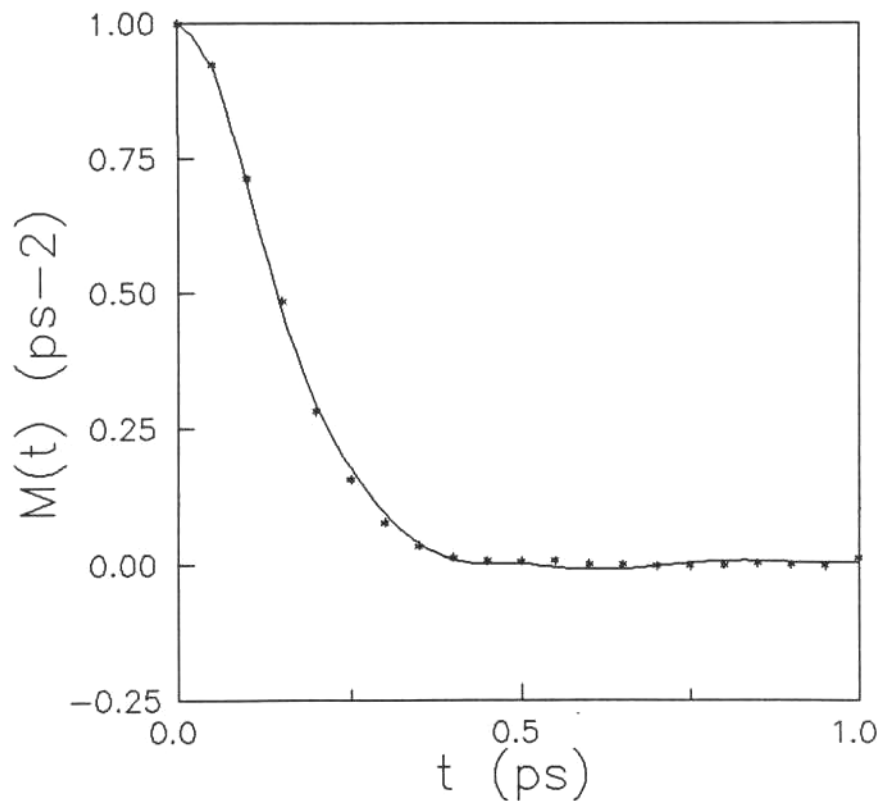


Figura 3.8 ——— $M^{eff}(t)/M^{eff}(0)$, * * * $M_{DLG}(t)/M_{DLG}(0)$ pel cas de $N_s = 92$.

Les petites discrepàncies observades entre els resultats obtinguts per DM i per DLG a les funcions $r^2(t)$ i $C(t)$, i que queden visualitzades a les figures 3.3 a 3.8, estan fonamentalment motivades pels errors numèrics que implica el procediment utilitzat quan el nombre de coeficients de Mori considerat és elevat. Malgrat això, i degut a que els resultats són prou satisfactoris, podem concloure que, en els sistemes en què el solut té idèntiques característiques que el dissolvent, amb l'equació (3.13) és possible trobar unes $M^{\text{eff}}(t)$ que permeten una bona reproducció de les $r^2(t)$, de les $C(t)$ i dels coeficients D .

3.4 ANÀLISI DE LA FUNCIO $\theta(t)$

Com ja s'ha comentat al capítol introductori, un dels grans avantatges de la simulació consisteix en la possibilitat que ofereix de realitzar experiments "mentals". Aquests experiments permeten estudiar sistemes en condicions impossibles d'assolir en un laboratori. Seguidament es presentarà tot un conjunt d'experiments "imaginariis" destinats a conèixer el comportament de la funció $\theta(t)$ que apareix en el càlcul de les funcions memòria efectives.

$\theta(t)$ es defineix per les partícules de solut, que interactuen via $W^{\text{eff}}(r)$, com la funció d'autocorrelació entre la seva acceleració deguda a les interaccions amb les altres partícules de solut i la seva velocitat,

$$\theta(t) = \frac{\langle \vec{a}^{\text{eff}}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle}{\langle \vec{v}^2(0) \rangle} \quad (3.14)$$

Aquesta funció apareixia a l'Equació de Volterra Generalitzada,

$$\dot{c}(t) = - \int_0^t M^{\text{eff}}(t-t') \cdot c(t') dt' + \theta(t) \quad (3.15)$$

La funció $\theta(t)$ introdueix els efectes de les interaccions de les partícules de solut en aquesta equació. Per tant, conèixer-la ens aportarà informació sobre la importància d'aquestes interaccions.

Segons el mètode general presentat a 3.2.2 per a l'obtenció de les $M^{\text{eff}}(t)$, és necessari conèixer la funció $\theta(t)$ corresponent al sistema que s'estudia. Ara bé, el càlcul de $\theta(t)$ a DLG implica el coneixement de $M^{\text{eff}}(t)$. Es requereix llavors un procés iteratiu per a la seva determinació que es podria evitar amb l'existència de models prou satisfactoris per a la $\theta(t)$. Per tant, a més a més de l'interès teòric ja esmentat, analitzar el comportament de la $\theta(t)$ pot ser útil també des d'un punt de vista pràctic.

A l'estudi que hem portat a terme s'han realitzat simulacions per DLG corresponents a sistemes reals formats per un únic tipus de partícules, és a dir, amb idèntiques característiques pel que fa al solut i al dissolvent. En elles s'ha analitzat per separat la influència de diferents factors sobre el comportament d'aquesta funció: la densitat de solut en el sistema, i el paper que hi juguen d'una banda la funció memòria i d'altra el potencial d'interacció.

3.4.1 ESTUDIS AMB DIFERENT NOMBRE DE PARTÍCULES DE SOLUT

S'han efectuat simulacions corresponents a un sistema amb N_s àtoms d'Argó submergits en un bany format per $N_d = 900$ àtoms també d'Argó. El sistema total té una densitat de $\rho=1564\text{kg/m}^3$ i es troba a una temperatura de $T=115.6\text{K}$. S'assumeix que les partícules interactuen a través d'un potencial Lennard-Jones a parelles amb els paràmetres usuals per l'Argó, és a dir, $\sigma=3.4054$ i $\varepsilon=119.8\text{k}$. Hem realitzat tres experiments per DLG corresponents a aquest mateix sistema total, en els quals N_s va prenent diferents valors que són $N_s = 125, 250$ i 375 (experiments 3.1, 3.2 i 3.3 respectivament). El dissolvent no està considerat d'una manera explícita en aquestes simulacions. L'algorisme utilitzat en tots tres experiments ha estat el de Guàrdia-Padró (1985) i les interaccions entre les partícules s'han realitzat via un potencial efectiu calculat segons el mètode exposat a 3.2.1. Les funcions memòria efectives considerades s'han calculat tot aplicant (3.13) i s'han ajustat a desenvolupaments de Mori de tres coeficients.

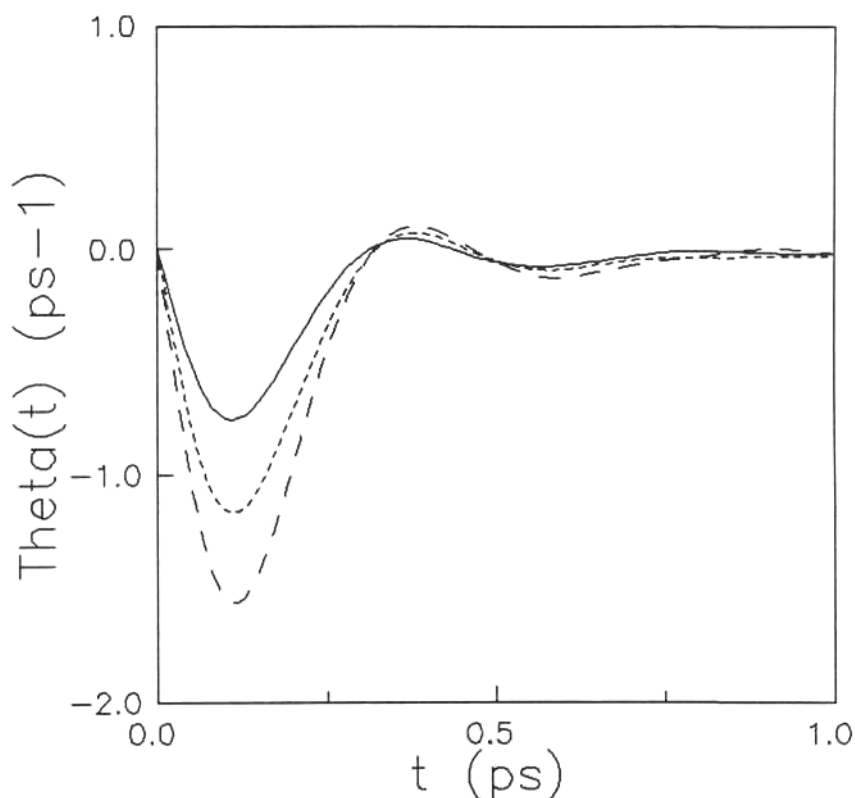


Figura 3.9 $\theta(t)$: — experiment 3.1, - - - experiment 3.2,
— — — experiment 3.3

A la figura 3.9 es representen les funcions $\theta(t)$ per tots tres experiments. Pot observar-se per les tres funcions algunes característiques comunes. D'una banda la funció sempre s'anul·la per $t=0$, resultat que és coherent amb els obtinguts en simulacions per dinàmica browniana de n-butà (Van Gunsteren et al., 1982). A més a més, això ha de ser cert en els sistemes en què les partícules presenten moviments "realistes", és a dir, semblants als que tenen lloc en els líquids. En ells, la $C(t)$ és una funció parella i, per tant, $\dot{C}(t) = 0$, de la qual cosa se segueix, tot substituint a (3.15), que $\theta(0) = 0$. Comprovem també en les tres funcions representades a la figura 3.9 l'existència d'un mínim per temps curts que es fa més profund a mesura que augmenta la concentració de solut.

La funció $\theta(t)$ "mesura" la importància de les interaccions solut-solut. Així, com més partícules tinguem a les simulacions per DLG, més interaccions solut-solut caldrà considerar i, per tant, més gran serà el pes de $\theta(t)$ a l'equació (3.15). A la figura 3.10 es mostra la vàlua de cadascun dels termes de l'equació (3.15) per l'experiment 3.1. Pot comprovar-s'hi que el terme corresponent a la $M^{\text{eff}}(t)$ és el que té més pes sobre la $\dot{C}(t)$.

Si integrem l'equació (3.15) obtenim

$$C(t) = C(0) - C_M(t) + C_o(t) \quad (3.16)$$

on

$$\begin{aligned} C(0) &= 1 \\ C_M(t) &= \int_0^t \int_0^{t''} M^{\text{eff}}(t''-t') \cdot C(t') dt' \\ C_o(t) &= \int_0^t \theta(t'') dt'' \end{aligned} \quad (3.17)$$

Les contribucions de $C_M(t)$ i de $C_o(t)$ a la $C(t)$ del solut de l'experiment 3.3 es mostren a la figura 3.11. La funció $C_o(t)$ té una forma bastant suau i assoleix ràpidament un valor constant. S'ha detectat el mateix comportament en els experiments 3.1 i 3.2, amb diferents valors numèrics per a la funció per temps llargs. Aquests resultats mostren que la contribució més important a la $C(t)$ de les partícules de solut en les simulacions per DLG ve donada pel terme corresponent a la funció memòria que es requereix per a dur a terme aquestes simulacions. Constatem, doncs, que $\theta(t)$ no és en absolut un factor determinant sobre les funcions $M^{\text{eff}}(t)$ i que, per tant, la dinàmica del solut està poc influïda per les interaccions i, per tant, pel potencial d'interacció utilitzat.

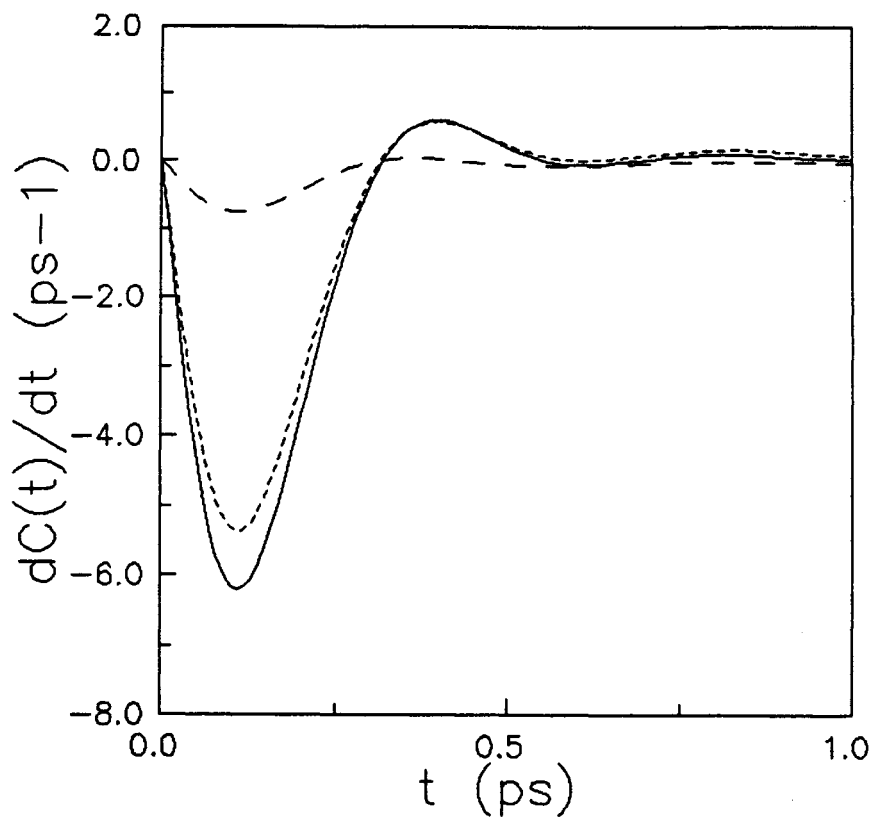


Figura 3.10 ——— $\dot{C}(t)$, - - - $\left[-\int_0^t M^{\text{eff}}(t-t') \cdot C(t) dt' \right]$,
 - · - $\theta(t)$ (experiment 3.1).

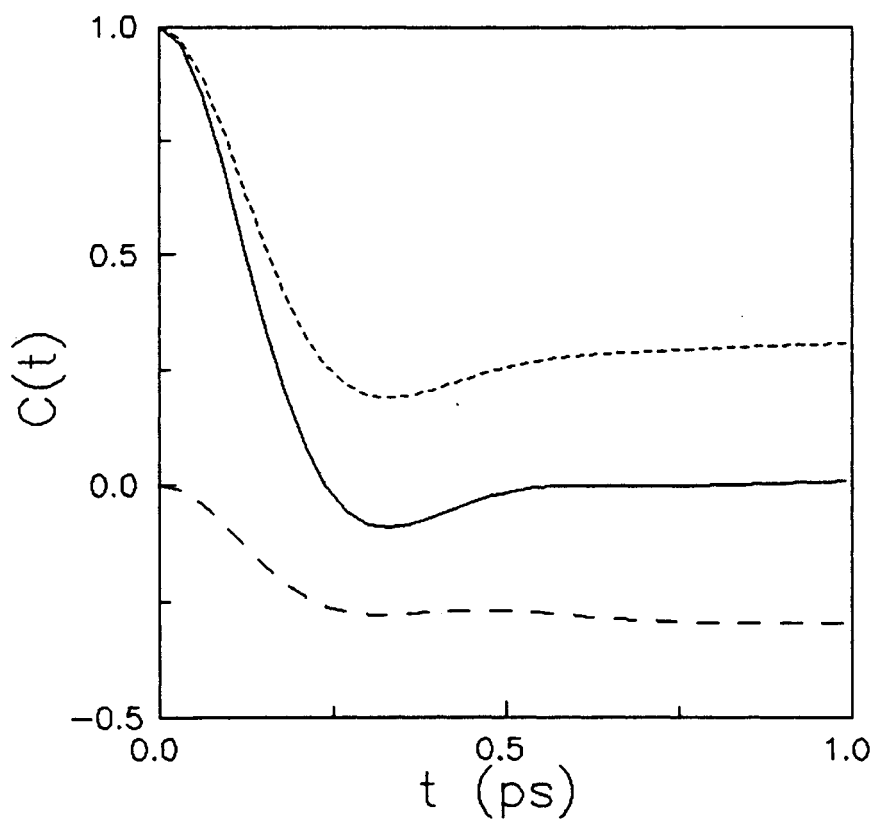


Figura 3.11 ——— $C(t)$, - - - $C_M(t)$, - · - $C_0(t)$ (exp. 3.3).

D'altra banda hem utilitzat aquestes funcions $\theta(t)$ per a resoldre (3.15). És a dir, com que coneixem també la $C(t)$ del solut, ja que l'hem obtinguda de la simulació del sistema total per DM, podem obtenir $M^{\text{eff}}(t)$. Si aquesta $M^{\text{eff}}(t)$ coincideix amb la utilitzada per realitzar les simulacions per DLG, disposarem d'una prova més a l'hora d'afirmar que en aquest tipus de sistemes (solut = dissolvent), la relació (3.13) és una bona forma de calcular les funcions memòria efectives. A la figura 3.12 tenim els resultats corresponents a l'experiment 3.1 que corroboren l'anterior afirmació.

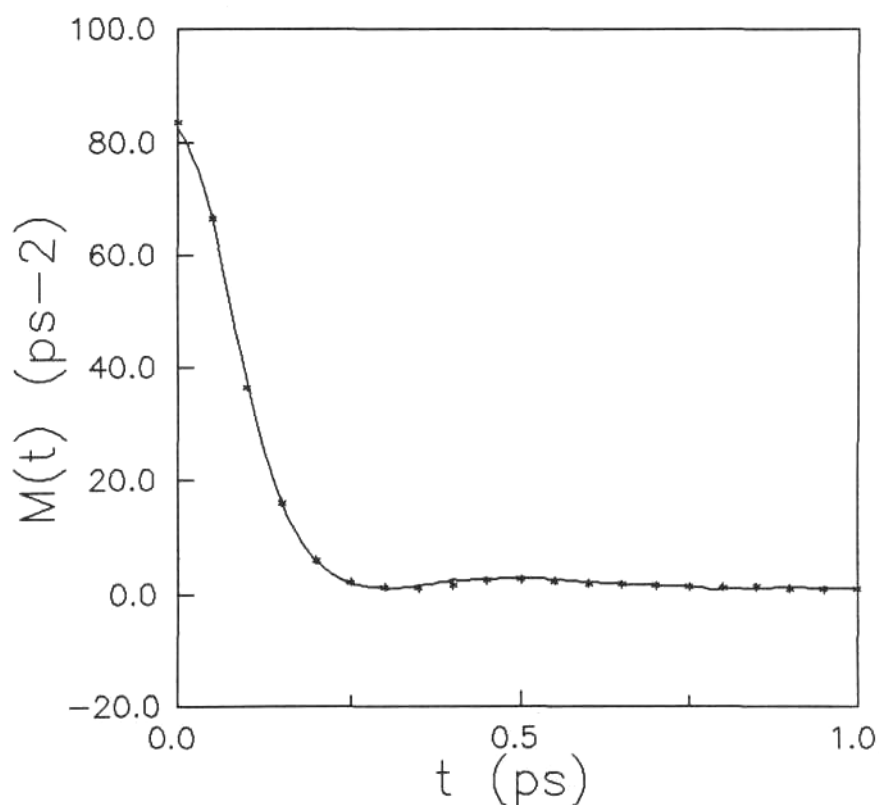


Figura 3.12 ——— $M^{\text{eff}}(t)$ (eq.(3.13)), * * * $M^{\text{eff}}(t)$ (eq.3.15)
(resultats de l'experiment 3.1)

3.4.2 ESTUDI EN TERMES DE LA FUNCIO MEMÒRIA UTILITZADA

Per tal d'analitzar el pes de la funció memòria que s'utilitza com a entrada per a les simulacions de DLG en els valors que pren la funció $\theta(t)$ que se n'obté, s'han realitzat tres experiments més.

A l'experiment 3.4 s'han simulat 250 partícules de solut en les mateixes condicions de l'experiment 3.2, però s'ha considerat una funció memòria exponencial de manera que la seva integral coincideixi amb la integral de la $M^{\text{eff}}(t)$ que consideràvem a l'experiment 3.2. L'experiment 3.5 tindrà les mateixes característiques que el 3.4, però s'efectuarà tot tenint en compte una funció memòria del tipus

$$M(t) = Z\gamma\delta(t) \quad (3.18)$$

on γ és el coeficient de fricció i està relacionat mitjançant la coneguda relació d'Einstein, (2.16), amb el coeficient de difusió D de les partícules de solut del sistema.

Hem realitzat també un tercer experiment en aquest sentit, que anomenarem 3.6, i que presenta les mateixes condicions que el 3.3. Ara bé, la funció memòria utilitzada per realitzar la simulació ha estat l'obtinguda a través de la resolució de l'equació de Volterra per la $C(t)$ del solut en el sistema real, és a dir, la $M_{\text{DM}}(t)$ del solut.

A la figura 3.13 es mostren les $\theta(t)$ corresponents als experiments 3.2, 3.4 i 3.5, i a la figura 3.14 les corresponents als 3.3 i 3.6. Les diferències són clares en tots els casos, i són més marcades si es menysprea la memòria del sistema (experiment 3.5). Ara bé, si amb aquestes funcions resollem (3.15), les memòries que obtenim són gairebé independents de les funcions $\theta(t)$ amb les quals han estat calculades. Això ens porta a la conclusió que la funció memòria que apareix a l'equació (3.15) està principalment determinada per la funció $C(t)$, i que la contribució de la funció $\theta(t)$ representa només una petita correcció. Aquest resultat, junt amb el fet que la funció $C_0(t)$ presenta una forma força suau, suggereix que models simples per a les funcions $\theta(t)$ han de ser suficients a l'hora d'obtenir les $M^{\text{eff}}(t)$ necessàries per a realitzar les simulacions per DLG.

3.4.3 ESTUDI EN TERMES DEL POTENCIAL D'INTERACCIÓ UTILITZAT

S'ha efectuat un altre experiment, el 3.7, d'idèntiques característiques que el 3.2 i el 3.4, excepte pel que fa al potencial d'interacció. En aquesta simulació s'ha considerat un potencial d'interacció Lennard-Jones entre les partícules de solut. A la figura 3.15 es comparen els potencials corresponents a aquests experiments. Podem observar-hi que el potencial efectiu (exp. 3.2 i 3.4) té un abast més llarg que el Lennard-Jones (exp. 3.7) i presenta un comportament més oscil·latori. Degut a que la funció $\theta(t)$ reflexa la importància de les interaccions solut-solut en el sistema, sembla raonable que la $\theta(t)$ corresponent a l'experiment 3.7 presenti una forma més suau que la que caracteritza l'experiment 3.2, com pot comprovar-se a la figura 3.16.

D'altra banda, la funció memòria obtinguda en resoldre l'equació (3.15) presenta diferències més clares respecte a $M^{\text{eff}}(t)$ que no pas les apreciades com a resultat dels experiments 3.4 i 3.5.

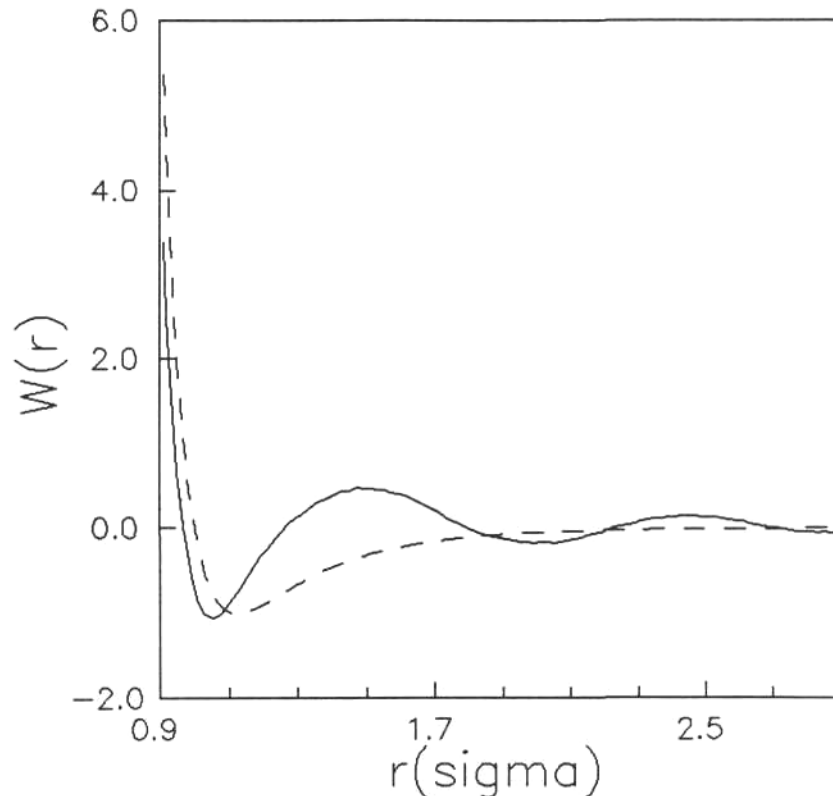


Figura 3.15 Pot. d'interacció en unitats $\epsilon \cdot k_B$: ——— $W^{\text{eff}}(r)$
(exp.3.2); - - - Lennard-Jones (exp. 3.7).

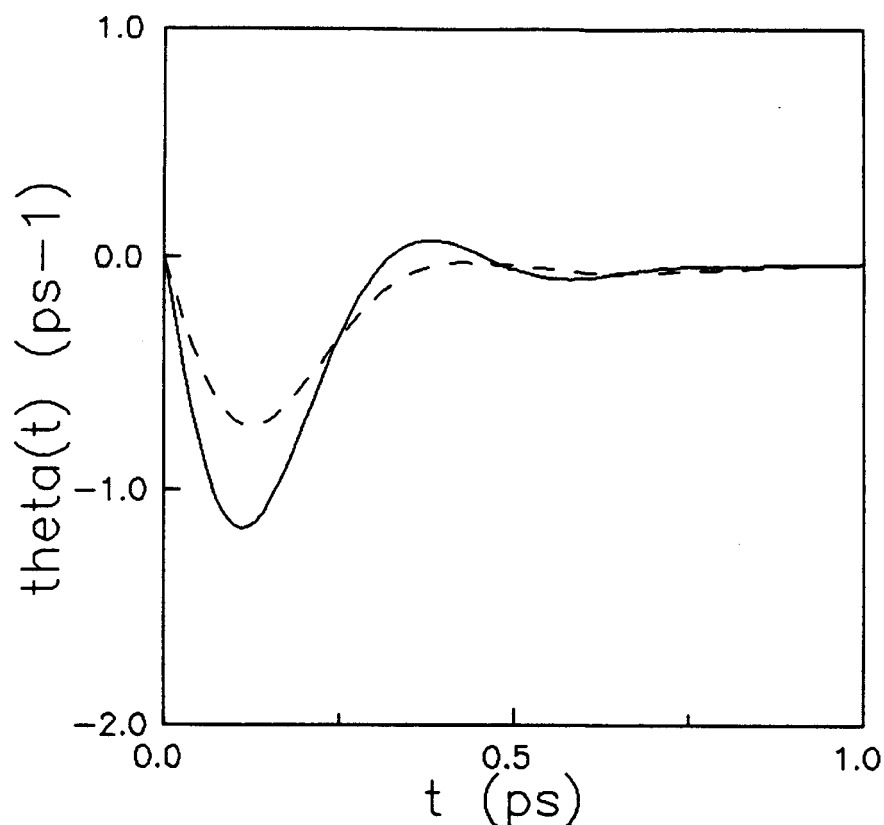


Figura 3.16 Funcions $\theta(t)$: ——— exp.3.2, - - - exp.3.7.

Simulacions	N_s	$M(t)$	$W(r)$
Experiment 3.1	125	$M_1^{eff}(t)$	$W_1^{eff}(r)$
Experiment 3.2	250	$M_2^{eff}(t)$	$W_2^{eff}(r)$
Experiment 3.3	375	$M_3^{eff}(t)$	$W_3^{eff}(r)$
Experiment 3.4	250	$M_2^{eff}(0)\exp(-\gamma t)$	$W_2^{eff}(r)$
Experiment 3.5	250	$2\gamma\delta(t)$	$W_2^{eff}(r)$
Experiment 3.6	375	$M^{MD}(t)$	$W_3^{eff}(r)$
Experiment 3.7	250	$M_2^{eff}(t)$	Lennard-Jones

Taula 3.2 Simulacions realitzades per a estudiar la $\theta(t)$.