

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 Q U A R T

C À L C U L D E F O R C E S E S T O C A S T I Q U E S D U R A N T L A S I M U L A C I Ó

A l'apartat 2.2.3 s'han exposat les principals característiques del terme estocàstic que apareix tant a l'Equació de Langevin com a l'Equació de Langevin Generalitzada. Aquest terme estocàstic representa només en part l'efecte total del dissolvent sobre el solut del sistema. Per tant, no és possible calcular aquestes forces a partir d'un potencial, i l'únic mètode a l'abast és el que ens proporciona la simulació. Així, el conjunt de resultats que presentarem a continuació indica que la simulació pot utilitzar-se també com **una eina per a l'anàlisi de la validesa d'hipòtesis i propietats teòriques**.

Creiem que aquest estudi és interessant fonamentalment per dues raons, en primer lloc, i de cara a la realització d'un **test de coherència de la DLG**, el càlcul d'aquestes forces pot aportar més proves pel que fa a la bondat de les funcions memòria efectives utilitzades. Es en aquest sentit que es calcularan les funcions d'autocorrelació de les forces estocàstiques i les funcions de correlació d'aquestes forces amb la velocitat i amb la força efectiva inicials. En segon lloc, l'anàlisi de la distribució que segueixen aquestes forces ens permetrà valorar la hipòtesi, utilitzada d'una forma general, sobre la seva Gaussianitat. Aquesta propietat s'havia estudiat prèviament per la velocitat d'una partícula en un fluid (Balucani et al., 1981) i fins i tot per a la força total que la partícula pateix (Powles et al., 1987), però mai per a les forces estocàstiques.

En aquest capítol presentarem els resultats obtinguts per a les forces estocàstiques calculades en simulacions del sistema complet (solut + dissolvent), hem efectuat l'estudi primerament per una única partícula de solut i , a continuació, per n .

4.1 CÀLCUL DE LES FORCES ESTOCASTIQUES PER UNA PARTÍCULA DE SOLUT

Hem vist a l'apartat 2.2 que pot estudiar-se el comportament d'una partícula en un fluid tot introduint en la seva equació del moviment una força estocàstica i una força de fregament. Amb aquestes dues quantitats queda resumit l'efecte del medi sobre la partícula, és a dir, l'efecte de totes les interaccions a parelles entre les partícules del sistema. La simulació ens permetrà calcular les forces estocàstiques a partir d'aquestes interaccions.

4.1.1. MÈTODE DE CÀLCUL

Si de l'equació del moviment d'una partícula en un fluid, és a dir, de l'equació de Langevin Generalitzada (2.20) aïllem la força estocàstica ens queda que

$$\vec{R}(t) = \vec{F}(t) + m \cdot \int_0^t M(\tau) \cdot \vec{v}(t-\tau) d\tau \quad (4.1)$$

on $\vec{F}(t)$ és la força total que actua sobre la partícula.

L'expressió (4.1) és la que farem servir per al càlcul de les forces estocàstiques en simulacions per Dinàmica Molecular. Disposarem a cada pas de temps tant de la velocitat de la partícula com de la força total sobre ella. La determinació de la funció memòria de la partícula necessita en cada cas una simulació prèvia, també per Dinàmica Molecular, que permeti avaluar-ne la $C(t)$. A partir d'aquesta funció i, després de resoldre l'Equació de Volterra (2.52), s'obté la funció memòria $M(t)$, com ja explicàvem a l'apartat 2.2.2..

S'han efectuat els càlculs sobre dos sistemes de característiques termodinàmiques diferents. D'una banda tenim l'experiment 4.1 en el que s'ha simulat un sistema de 100 partícules d'argó que interactuen a través d'un potencial a parelles d'esferes toves (és a dir, un Lennard-Jones només amb part repulsiva, o sigui, truncat a $2^{1/6}\sigma$). D'altra, l'experiment 4.2 amb 100 partícules de kriptó interactuant via un Lennard-Jones 6-12 truncat a 2.4σ . A la taula 4.1 s'exposen més dades corresponents a aquestes simulacions.

	Experiment 4.1	Experiment 4.2
<i>N</i>	100	100
<i>Massa</i>	$.663346 \times 10^{-25}$	$.13915 \times 10^{-24}$
σ	3.405×10^{-10}	3.633×10^{-10}
ϵ	119.8	167.0
<i>Abast potencial</i>	3.822×10^{-10}	8.719×10^{-10}
<i>Densitat</i>	1564.0	2357.0
<i>T</i>	115.6	134.3
Δt	10^{-14}	10^{-14}
<i>Nombre Δt</i>	6500	6500

Taula 4.1. Dades corresponents a les simulacions dels experiments 4.1 i 4.2 en unitats del S.I. (Δt : pas de temps).

4.1.2. GAUSSIANITAT

En parlar de les propietats de les forces estocàstiques ens referim a llur gaussianitat. Dels nostres resultats ens interessarà valorar fins a quin punt aquesta hipòtesi és certa. Analitzem ara els criteris que ens permetran fer-ho.

La distribució de les $\vec{R}(t)$ és gaussiana si cadascuna de les seves components presenta una probabilitat d'aparició del tipus

$$P(R_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{R_1^2}{2\sigma^2}\right) \quad i = 1,2,3 \quad (4.2)$$

i queda caracteritzada més fàcilment pel valor dels moments centrals, és a dir, dels valors esperats de les diferents potències de R_i .

Els primers moments

$$\mu_1 = \langle R_1 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} R_1 \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \cdot \exp\left(-\frac{R_1^2}{2\sigma^2}\right) \cdot dR_1 = 0 \quad (4.3)$$

$$\mu_2 = \langle R_1^2 \rangle = \sigma^2 \quad (4.4)$$

valen

$$\mu_{2n} = \langle R_1^{2n} \rangle = (2n - 1) \cdot (2n - 3) \cdot \dots \cdot 1 \cdot \sigma^{2n} \quad (4.5)$$

$$\mu_{2n+1} = \langle R_1^{2n+1} \rangle = 0 \quad (4.6)$$

i, en general,

De vegades resulta més interessant conèixer el valor dels quocients entre alguns d'aquests moments, per tal d'evitar la dependència amb la desviació estàndard σ . Definirem doncs

$$\beta_1 = \frac{\mu_3}{\mu_2^{3/2}} = 0 \quad (4.7)$$

$$\beta_2 = \frac{\mu_4}{\mu_2^2} = 3 \quad (4.8)$$

β_1 mesura la desviació de la distribució respecte a una gaussiana (Wadsworth, 1979).

D'altra banda, si la força estocàstica és una variable gaussiana estacionària, la probabilitat de trobar una molècula a l'instant t amb una de les components de la força estocàstica igual a R_1 , havent valgut aquesta R_0 a l'instant $t=0$ serà igual a la probabilitat de transició gaussiana

$$P(R_1, t | R_0, 0) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T M(0) \cdot (1 - \Lambda^2(t))} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m \cdot (R_1 - R_0 \Lambda(t))^2}{2k_B T M(0) \cdot (1 - \Lambda^2(t))} \right) \quad (4.9)$$

$$\text{on } \Lambda(t) \equiv \frac{\langle R_1(t) \cdot R_0 \rangle}{\langle R_0^2 \rangle} \quad (4.10)$$

Veiem que si la correlació és nul·la, és a dir, si $\Lambda(t)=0$, recuperem la funció de probabilitat gaussiana per una variable. I com que l'expressió (4.9) s'ha d'acomplir per tot origen de temps, d'aquí dedueix que si aquesta es verifica, la distribució de R_1 és gaussiana.

Si R_1 és una variable gaussiana estacionaria, llavors és possible escriure qualsevol funció d'autocorrelació d'una potència de R_1 en funció de $\Lambda(t)$ (Berne and Harp, 1970; Balucani et al., 1982). Per exemple, la funció de correlació quadràtica

$$\varepsilon_2(t) = \frac{\langle R_1^2(t) \cdot R_0^2 \rangle}{\langle R_0^4 \rangle} \quad (4.11)$$

pot determinar-se en termes de $\Lambda(t)$ a partir de la probabilitat gaussiana,

$$\varepsilon_{2G}(t) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T M(0)} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dR_1 \int_{-\infty}^{\infty} dR_0 R_1^2 \cdot R_0^2 \cdot P(R_1, t | R_0, 0) \exp\left(-\frac{mR_0}{2k_B T M(0)}\right) \quad (4.12)$$

$$\boxed{\varepsilon_{2G}(t) = \frac{1}{3} (1 + 2\Lambda^2(t))} \quad (4.13)$$

Aquesta seria l'**aproximació gaussiana** per la funció $\varepsilon_2(t)$.

4.1.3. RESULTATS

Tant per al sistema de l'experiment 4.1 com per al de l'experiment 4.2, s'han calculat algunes funcions de correlació que involucren les forces estocàstiques, i de les quals s'espera que verifiquin les propietats (2.61) a (2.63) que les caracteritzen.

No s'observen diferències important entre els resultats obtinguts en els dos sistemes estudiats. A la figura 4.1 s'ha comparat la funció d'autocorrelació de forces amb la memòria del sistema a l'experiment 4.2. La coincidència entre ambdues funcions és notable, i la discrepància en el valor del primer punt ve motivada per la imprecisió inherent al mètode de resolució de l'Equació de Volterra. Quedaria així comprovat el teorema de fluctuació-dissipació (2.62). D'altra banda, veiem a la figura 4.2 que no existeix cap correlació entre les forces estocàstiques i la velocitat de les partícules a l'instant inicial (propietat (2.61)), on es compara aquesta funció de correlació amb els altres termes de l'Equació de Volterra, per tal de constatar la seva poca importància relativa.

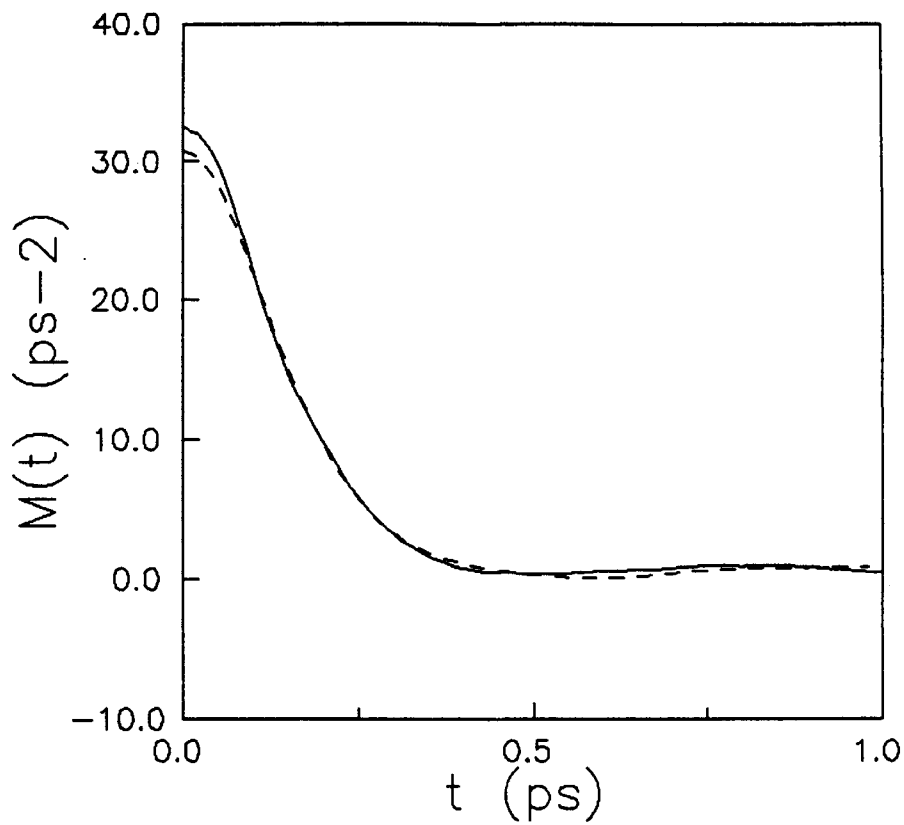


Figure 4.1. ——— $M(t)$, - - - $\langle R_1(t) \cdot R_1(0) \rangle / (k_B T m)$
(experiment 4.2).

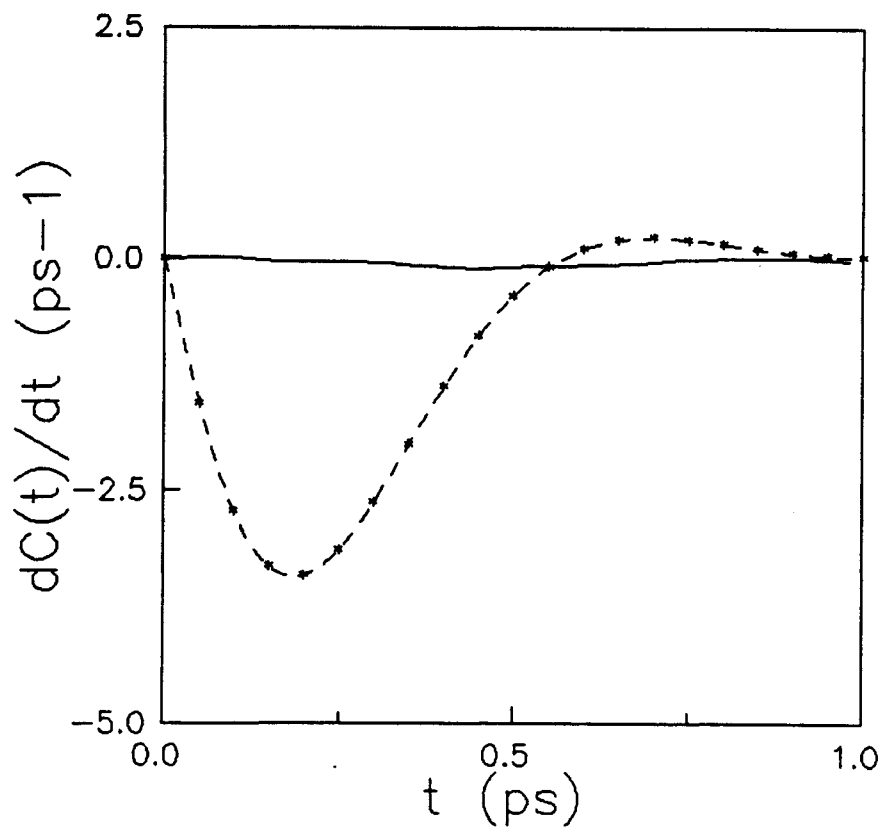


Figure 4.2. ——— $\langle \vec{R}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle / \langle \vec{v}^2(0) \rangle$, - - - $\dot{C}(t)$
 * * * $-\int_0^t M(t-t') \cdot C(t') dt'$ (experiment 4.2)

Pel que fa a les característiques de la distribució de les forces estocàstiques, comprovem que té valor mig nul (propietat (2.63)). Ara bé, existeixen algunes discrepàncies quan aquesta distribució es compara amb una distribució Gaussiana de la mateixa variança. Podem constatar a la figura 4.3 que ambdues corbes presenten perfils molt semblants, però el màxim corresponent a la corba gaussiana és inferior.

Els moments centrals de les distribucions obtingudes a les simulacions i els corresponents als de les distribucions normals es troben a la taula 4.2. D'entre els valors que hi figuren, el del coeficient β_2 se sol utilitzar per tal d'esbrinar la naturalesa de la distribució (Powles et al., 1987). Així, mentre que $\beta_2 = 3$ és mostra d'un comportament clarament gaussià, $\beta_2 = 6$ implicaria que la distribució és exponencial. En els nostres experiments les $\bar{R}(t)$ presenten una distribució que tendeix a ser Gaussiana, tot i algunes desviacions quantitatives respecte a un comportament perfectament Gaussià. Aquestes diferències encara es manifesten amb més intensitat a la figura 4.4, on es compara la funció de correlació quadràtica de les forces estocàstiques ($\varepsilon_2(t)$) amb l'aproximació Gaussiana per aquesta funció ($\varepsilon_{2G}(t)$) per a l'experiment 4.2.

Paràmetres de la distribució	Simulació (*)	Distr. Gaussiana	Simulació (*)	Distr. Gaussiana
$\mu_1 = \langle R \rangle$	$< 10^{-12}$	0	$< 10^{-12}$	0
$\mu_2 = \langle R^2 \rangle = \sigma^2$	3.90×10^2	3.90×10^2	1.99×10^2	1.99×10^2
$\beta_1 = \langle R^3 \rangle / \sigma^3$	$< 10^{-3}$	0	$< 10^{-2}$	0
$\beta_2 = \langle R^4 \rangle / \sigma^4$	3.50	3	4.02	3

Experiment 4.1

Experiment 4.2

Taula 4.2. Moments centrals de les distribucions de les forces estocàstiques obtingudes als experiments 4.1 i 4.2.

(*) Resultats per un conjunt de $5 \cdot 10^6$ valors de R .

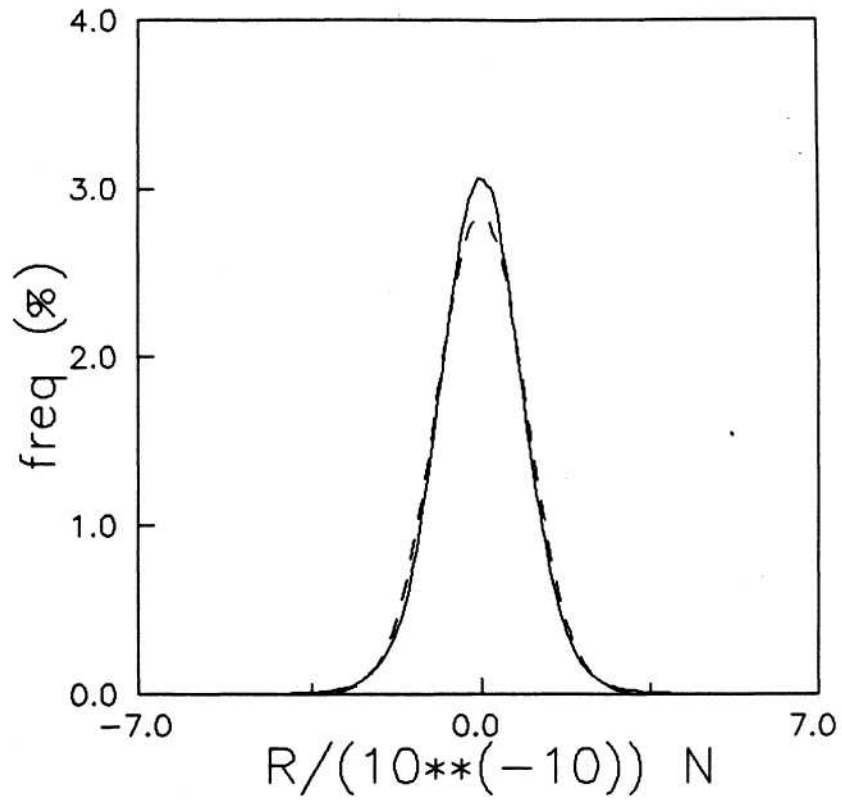


Figura 4.3. Distribució de les forces estocàstiques (exp. 4.2).
 — Simulació. - - - Distribució Gaussiana .

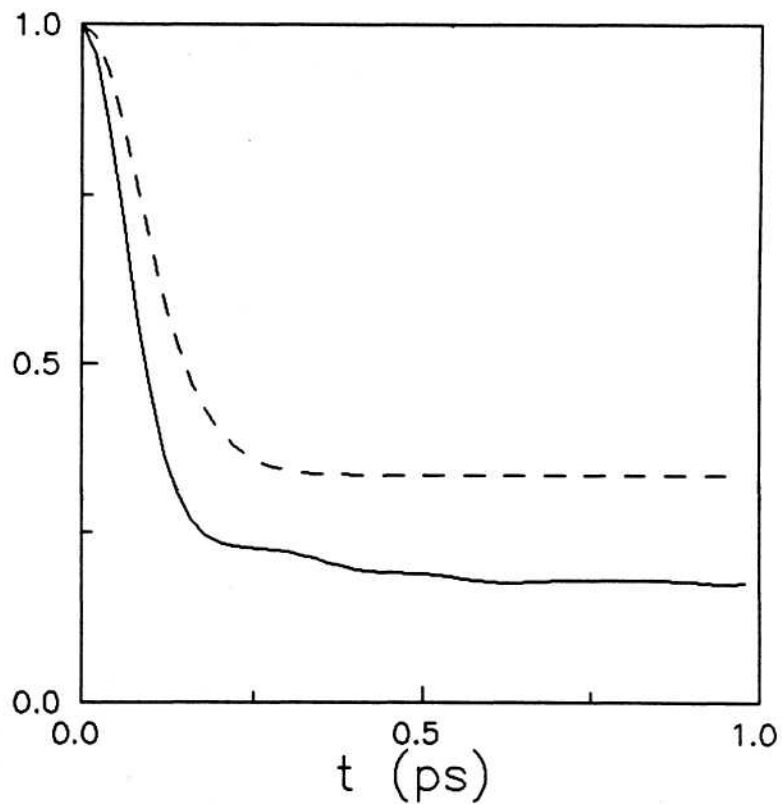


Figura 4.4 $\epsilon_2(t)$ de l'experiment 4.2: — Simulació,
 - - - $\epsilon_{2G}(t)$.

4.1.4. FORCES ESTOCASTIQUES I EQUACIÓ DE LANGEVIN

A la secció 2.1 hem fet esment de les limitacions de l'Equació de Langevin. Dèiem que aquesta dóna bons resultats quan s'aplica a partícules massives situades en banys formats per partícules més lleugeres, però que introdueix greus errors en el comportament a temps curts de partícules no Brownianes. Ara bé, fins i tot per aquestes darreres, l'Equació de Langevin és una bona aproximació a la realitat si es pretenen estudiar únicament propietats que involucren llargues escales de temps, tals com els coeficients de transport.

Els sistemes simulats en els experiments 4.1 i 4.2 estan formats per partícules clarament no Brownianes, i per tant les seves memòries seran funcions representables amb més d'un coeficient de Mori. Ara bé, pel que hem comentat al paràgraf anterior, si assumíssim una funció memòria $M(t) = 2\gamma\delta(t)$ on $\gamma = k_B T / (m \cdot D)$, tot i que no seria possible reproduir el comportament del sistema a temps curts sí que podrien obtenir-se resultats realistes per als coeficients de transport. Es a dir, la $C(t)$ calculada a partir d'aquesta $M(t)$ mitjançant l'Equació de Volterra no tindria res a veure amb la $C(t)$ real d'aquestes partícules, però la seva integral, és a dir el coeficient d'autodifusió D , sí que prendria el valor que li pertoca.

Aquests resultats ens inviten a qüestionar la naturalesa de les forces estocàstiques calculades sense considerar la memòria que li correspon al sistema. En aquest sentit ha estat realitzat un tercer experiment, el 4.3, en el qual el sistema simulat té les mateixes característiques que el de l'experiment 4.2. En ell han estat calculades les forces estocàstiques bo i considerant una Equació de Langevin per a la partícula. Per tant, ara l'equació utilitzada és

$$\vec{R}(t) = \vec{F}(t) + m\vec{\gamma}(t) \quad (4.14)$$

Els resultats ens mostren que la distribució de les $\vec{R}(t)$ presenta un valor mig nul i les diferències respecte a un comportament Gaussià són comparables a les obtingudes durant els experiments 4.1 i 4.2.

D'altra banda, i com era d'esperar, la correlació entre $\vec{R}(t)$ i $\vec{v}(0)$ no és nul·la i l'autocorrelació de les forces estocàstiques és proporcional a una funció $\delta(t)$, no presentant cap semblança amb la funció memòria real del sistema.

Veiem doncs que, tot i que el comportament temporal d'aquestes $\vec{R}(t)$ no té res a veure amb el de les forces estocàstiques reals del sistema, les propietats de la distribució que segueixen sí que els són comparables.

4.1.5. FORCES ESTOCÀSTIQUES I FORCES SOBRE UNA PARTÍCULA ATURADA

Com ja s'ha comentat anteriorment, no és possible assignar un potencial a les forces estocàstiques. En aquest apartat les relacionarem amb forces mecàniques en un determinat sistema de referència.

La teoria del moviment Brownià estableix que les forces que actuen sobre una partícula infinitament massiva són essencialment les mateixes que s'estableixen sobre una que es mantingui estacionària (Zwanzig, 1965). Així, els coeficients de fricció de partícules amb masses molt més grans que les del medi (en relacions aproximades 1:100), són molt semblants als obtinguts a partir de la funció de correlació de forces sobre una partícula estacionària (Vogelsang et al., 1987; Vogelsang et al., 1989). Per aquesta partícula, el terme de convolució de l'Equació de Langevin Generalitzada s'anul·la i queda que

$$\vec{R}'(t) = \vec{F}'(t) \quad (4.15)$$

Per tant, és equivalent parlar de força total que de força estocàstica, $\vec{R}'(t)$, si la partícula està aturada.

D'altra banda ha estat demostrat per un sistema harmònic que la força estocàstica és idèntica a la força que actuaria sobre la partícula si aquesta hagués estat fixada. I això amb independència de la relació entre les masses de les partícules (Deutch and Silbey, 1971). Donat que aquest resultat s'ha aplicat en diverses ocasions, i que no té per què verificar-se en tot tipus de sistemes, tot seguit n'analitzem la possibilitat en els nostres.

Així, en el cas de sistemes Lennard-Jones i Lennard-Jones truncats, formats per partícules lleugeres en què és necessari tenir en compte funcions memòria amb dependència temporal, és en certa manera raonable considerar que aquestes funcions memòria poden aproximar-se per

$$M'(t) = \langle \vec{R}'(t) \cdot \vec{R}'(0) \rangle \cdot (3k_B T m)^{-1} \quad (4.16)$$

expressió anàloga a la del teorema de fluctuació-dissipació (2.62) on hem substituït les forces estocàstiques sobre la partícula del sistema ($\vec{R}(t)$), per les existents sobre la partícula fixada ($\vec{R}'(t)$).

Per veure fins a quin punt pot aproximar-se la funció memòria real del sistema per $M'(t)$ s'han realitzat dos experiments més, el 4.4 i el 4.5, que tenen les mateixes característiques termodinàmiques que el 4.1 i el 4.2. En ells, però, es mantindrà una partícula estacionària, és a dir, amb velocitat nul·la durant tota la simulació.

El fet que en aquests nous experiments el nostre interès ha estat bàsicament orientat al coneixement del terme estocàstic corresponent a la partícula aturada ens ha obligat a la realització de simulacions més llargues que les anteriors. Així, el nombre total de passos de temps a cadascuna d'elles ha estat de 15000.

El comportament estadístic d'aquestes $\vec{R}'(t)$ presenta uns resultats comparables als obtinguts en els anteriors experiments. És interessant constatar, però, que existeixen petites diferències entre el temps de correlació de les forces estocàstiques sobre la partícula aturada i el de la correlació d'aquestes forces si la partícula es troba en moviment, és a dir, en el seu estat natural (fig.2.5). D'això es dedueix que en els nostres sistemes s'efectua un error no menyspreable en aproximar $M(t)$ per $M'(t)$ (de fet, només coincideixen a $t=0$). Aquest resultat és diferent dels obtinguts pels ions Na^+ i Cl^- en aigua (Wilson et al., 1985; Berkowitz et al., 1987), en els quals les úniques diferències entre les $M(t)$ calculades de les $C(t)$ dels ions mòbils i les $M'(t)$ es produïen a llargs temps, quan els efectes col·lectius esdevenien importants.

Les discrepàncies obtingudes entre les $M(t)$ i les $M'(t)$ en els nostres sistemes poden atribuir-se a les diferències entre el moviment relatiu entre la partícula i el medi que l'envolta en el cas que aquella estigui aturada i en el cas que no ho estigui. Sembla lògic que aquestes diferències siguin més importants per les partícules sense càrrega (com les dels nostres experiments) que per les entitats constituïdes per ions i les molècules d'aigua de llurs capes d'hidratació, ja que aquests darrers sistemes es mantenen lligats per les forces de Coulomb. Per tant, cal anar molt en compte en l'aplicació de (4.16) a tot tipus de sistemes.

Respecte a un treball realitzat sobre sistemes Lennard-Jones amb partícules de massa finita (Vogelsang et al., 1989), els nostres resultats hi concorden en el sentit que en tots dos les caigudes de les $M'(t)$ són més suaus per temps curts. Aquest comportament es produeix en els nostres sistemes també per temps més llargs, mentre que a la referència citada s'inverteix la tendència.

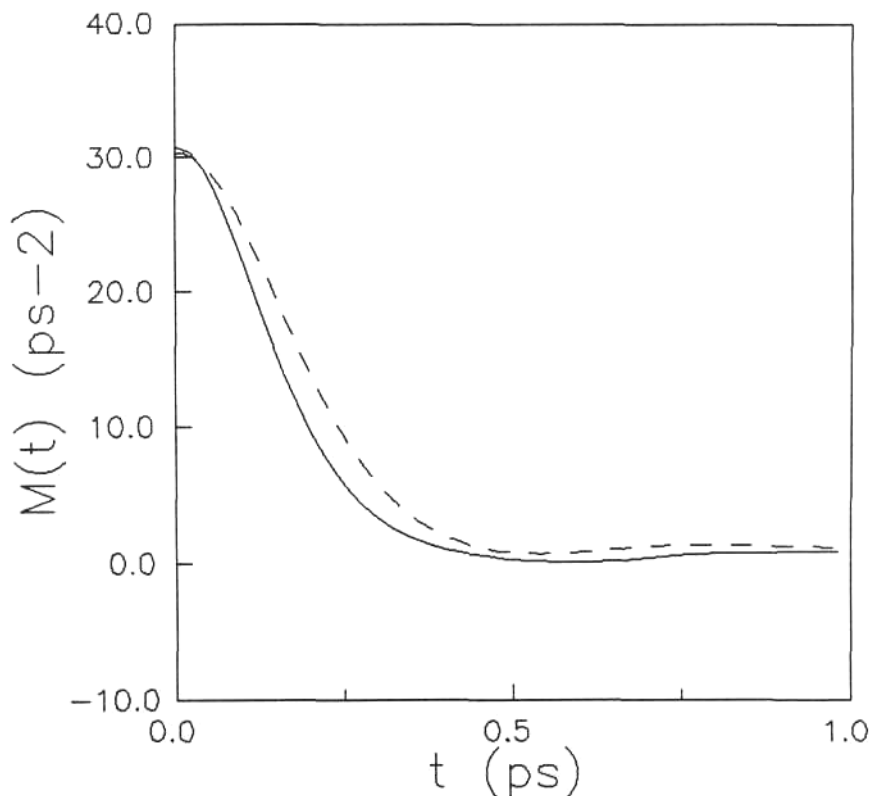


Figura 4.5 ——— $M(t)$, - - - - $M'(t)$ (experiment 4.5)

4.2. CÀLCUL DE LES FORCES ESTOCASTIQUES PER n PARTÍCULES DE SOLUT

Si enlloc d'una partícula de solut en tenim n , l'equació del moviment que segueixen requereix un terme d'acceleració causada per les altres partícules de solut. En aquest cas escriurem per cadascuna d'elles una expressió del tipus (2.105). El càlcul del terme estocàstic present a aquesta equació serà l'objectiu d'aquest apartat.

4.2.1 PROCEDIMENT DE CÀLCUL I SISTEMES

Per al càlcul d'aquestes forces estocàstiques hem procedit d'una manera similar a la descrita a l'apartat 4.1.1 pel cas d'una única partícula de solut. Ara l'equació que utilitzarem es deriva de la (2.105) i és

$$\vec{R}(t) = \vec{F}(t) - \vec{F}^{eff}(t) + m \int_0^t M^{eff}(t-t') \cdot \vec{v}(t') dt' \quad (4.17)$$

on $\vec{F}(t)$ és la força total sobre una partícula de solut i $\vec{F}^{eff}(t)$ és la força causada únicament per la interacció amb les altres partícules de solut i que calcularem a partir de $W^{eff}(t)$. Els mètodes de càlcul de $W^{eff}(r)$ i de $M^{eff}(t)$ han estat exposats a 3.2.1 i 3.2.2 respectivament.

S'han efectuat els càlculs d'aquestes forces estocàstiques per als mateixos sistemes dels experiments esmentats a l'apartat 4.1.1. L'experiment 4.3 és anàleg al 4.1 i el 4.4 al 4.2. En tots dos casos s'ha considerat que 25 de les 100 partícules juguen el paper de solut.

Ens sembla interessant assenyalar que existeix un cert grau d'incertesa en el càlcul de les forces estocàstiques (tant les calculades mitjançant (4.1) com les obtingudes per (4.17)) en els primers instants de temps. Es a dir, el valor del terme integral, i, per tant, el de la força estocàstica, depèn de l'origen de temps considerat. Ara bé, aquesta incertesa desapareix després d'un temps T , essent aquest el temps de relaxació de la funció memòria present en el terme de convolució. Si la funció memòria no fos finita, les forces estocàstiques no estarien determinades d'una forma única.

4.2.2 RESULTATS

Els resultats obtinguts per als dos sistemes estudiats mostren que les $\bar{R}(t)$ calculades segons (4.17) satisfan les propietats (2.106)-(2.109). La verificació del teorema de fluctuació-dissipació (2.106) i de la propietat (2.109) es patentitzen a la figura 4.6, i la de la propietat (2.108) a la figura 4.7. Aquests resultats són una prova més a favor de la bondat de les $M^{\text{eff}}(t)$ calculades tenint en compte el mètode exposat a 3.2.2.

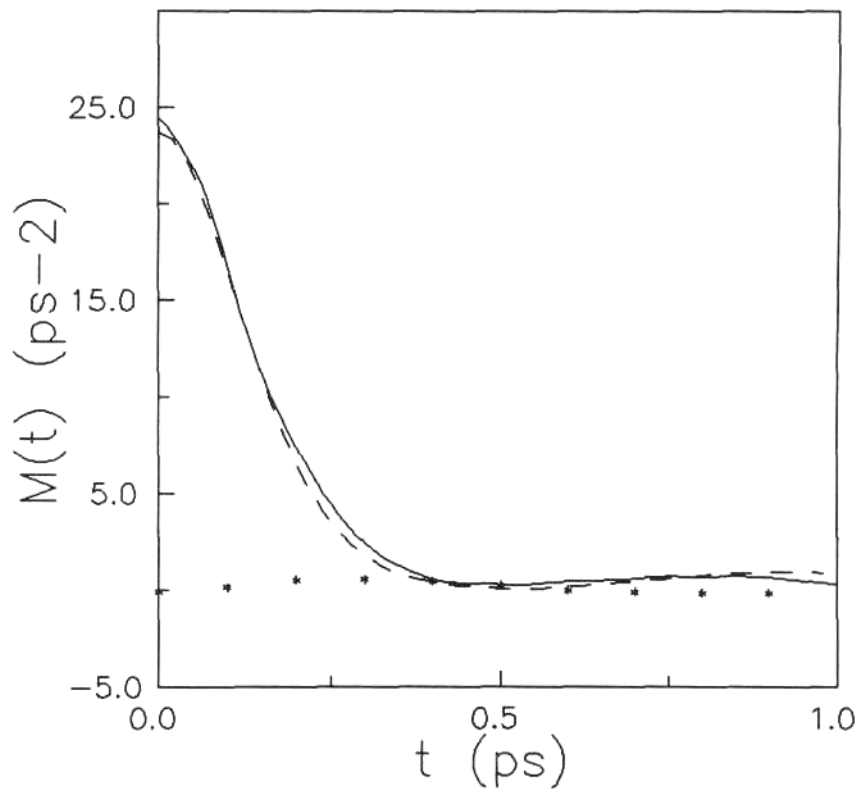


Figura 4.6 ——— $M^{\text{eff}}(t)$, - - - $\langle R_1(t) \cdot R_1(t) \rangle / (k_B T m_1)$,
 - · - $\langle R_1(t) \cdot F_1^{\text{eff}}(t) \rangle / (k_B T m_1)$ per l'experiment 4.4.

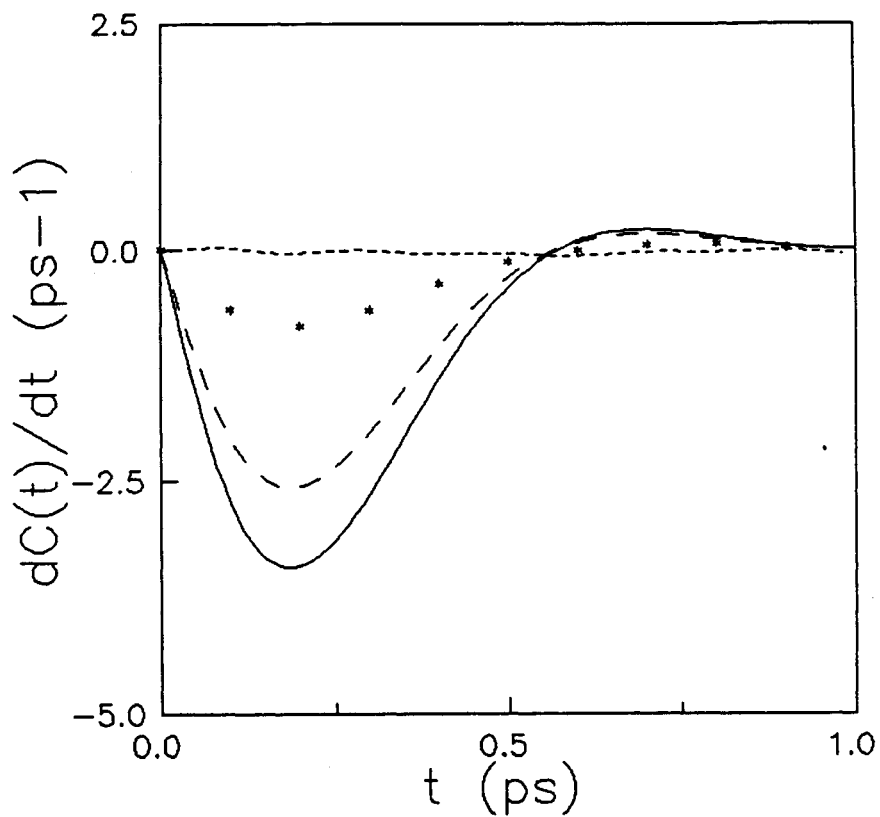


Figura 4.7 ——— $\dot{C}(t)$, - - - $I(t) = - \int M^{\text{eff}}(t-t')C(t')dt'$,
 - · - · $\langle R_1(t)v_1(0) \rangle / \langle v_1^2(0) \rangle$, * * * $\theta(t)$ (exper. 4.4).

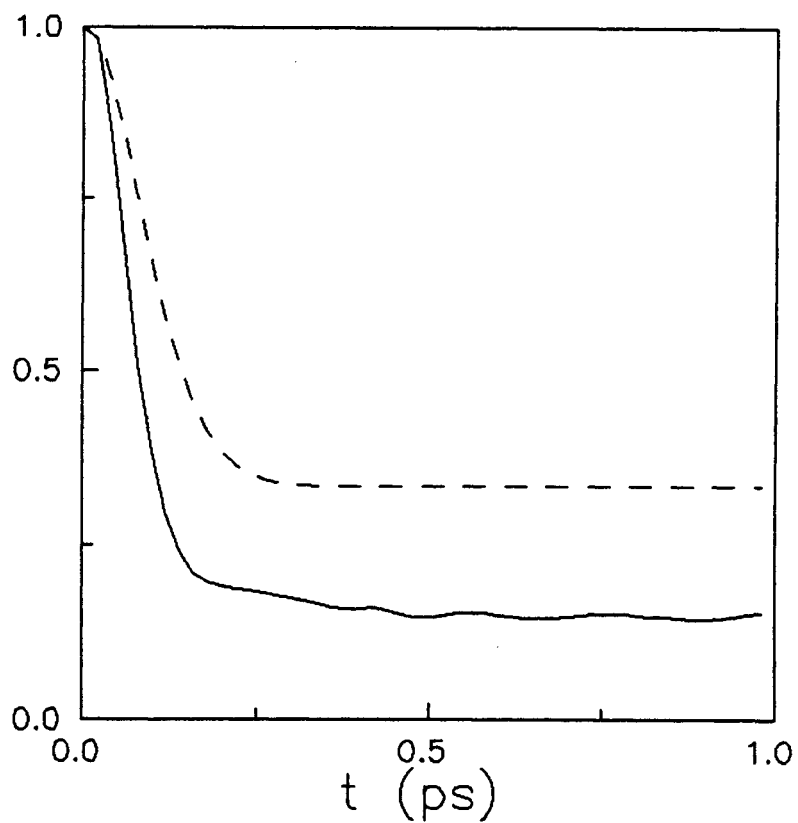


Figura 4.8 ——— $\epsilon_2(t)$, - - - $\epsilon_{2G}(t)$ per l'experiment 4.4.

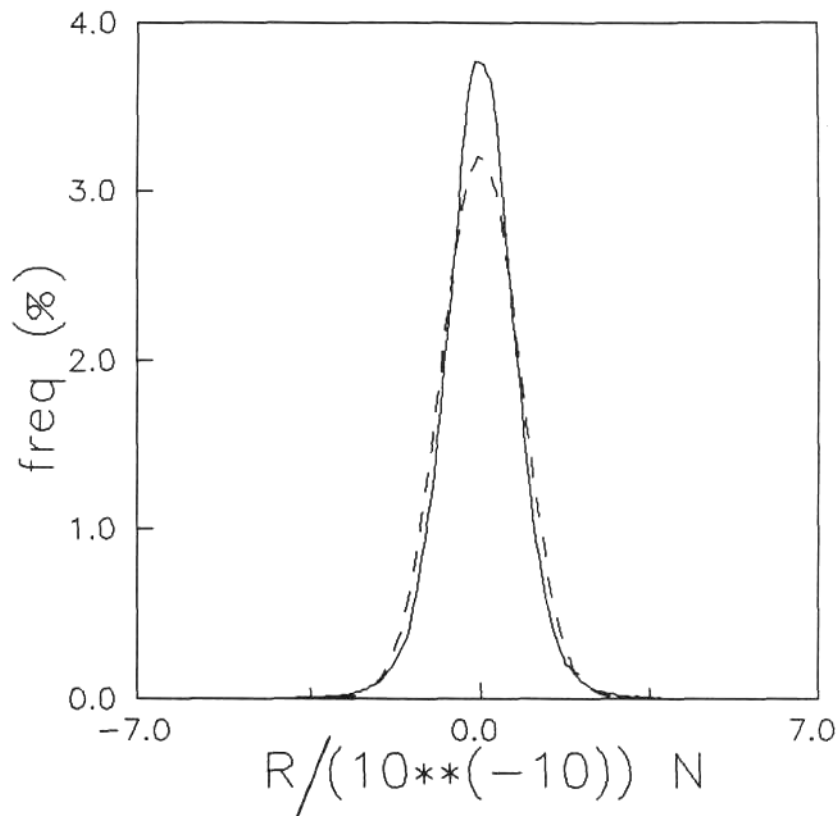


Figura 4.9 ———— Distribució obtinguda durant la simulació,
 - - - - - Distribució gaussiana d'identiques σ i μ .
 (mostra de 10^6 valors). Resultats de l'experiment 4.4.

També hem analitzat per a aquests mateixos sistemes la distribució de freqüències de les forces estocàstiques, els moments centrals que els corresponen i la funció d'autocorrelació de les forces estocàstiques al quadrat, és a dir, $\varepsilon_2(t)$, ja definida a l'apartat 4.1.2. A la figura 4.8 es mostra el comportament de $\varepsilon_2(t)$ i a la figura 4.9 la distribució de freqüències de les $\bar{R}(t)$. Les desviacions observades per ambdues funcions respecte a un comportament gaussià són essencialment les mateixes que les obtingudes per una única partícula de solut.

Així doncs, la simulació ens ha permès calcular les forces estocàstiques presents a les equacions de Langevin. Les $R(t)$ calculades d'aquesta manera han verificat satisfactòriament totes les propietats que els són característiques des del punt de vista teòric. Pel que fa a l'anàlisi de la distribució estadística que segueixen, en tots els casos existeixen algunes discrepàncies enfront d'un comportament Gaussià.

Donat que aquest fet no sembla afectar els resultats d'altres propietats, com pot comprovar-se al capítol tercer, on la gaussianitat s'assumeix per hipòtesi, sembla raonable concloure que, tot i que aquesta no és una característica intrínseca de la distribució de les forces estocàstiques, no constitueix una font d'error important i és prou raonable quan és necessari efectuar alguna hipòtesi sobre la seva distribució estadística.

Els resultats exposats en aquests dos últims capítols confirmen que el comportament microscòpic d'un subconjunt de partícules interactives pot ser tractat d'una manera consistent tot utilitzant l'ELG (Ansatz) (2.105) i unes funcions $W^{\text{eff}}(r)$ i $M^{\text{eff}}(t)$. En particular, les funcions de correlació del solut $g(r)$ i $C(t)$ coincideixen amb les respectives funcions obtingudes a partir de simulacions de DM dels sistemes complets. Així mateix, les funcions $r^2(t)$ i els coeficients d'autodifusió D , que estan íntimament relacionats amb les funcions $C(t)$, també es reproduïen bé en les simulacions per DLG. A més a més, l'anàlisi efectuada sobre les forces estocàstiques completa l'estudi de l'autoconsistència del mètode. Ara bé, de la comparació d'aquestes funcions no pot concloure's la validesa del mètode de la DLG, ja que justament a partir d'elles es determinaven tant els potencials efectius com les memòries efectives. Per tant, un test complet de la DLG ha d'involucrar necessàriament el càlcul d'altres propietats. Aquest constituirà l'objectiu del capítol següent.