

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 C I N Q U È :

E S T U D I D'U N A B A R R E J A B I N À R I A

Als capítols anteriors s'ha exposat els fonaments del mètode de la Dinàmica de Langevin Generalitzada, així com un mètode de càlcul de les funcions requerides per al seu funcionament, és a dir, dels potencials i de les funcions memòria efectives. S'ha analitzat també la coherència del mètode quan aquestes funcions són utilitzades, és a dir, la capacitat de la DLG de reproduir la $g(r)$ i la $C(t)$ que s'ha utilitzat per calcular-les, tenint en compte que en el contexte que ens ocupa "reproduir" significa "obtenir els mateixos resultats que per Dinàmica Molecular". Doncs bé, l'objectiu fonamental d'aquest capítol és valorar fins a quin punt la DLG pot donar resultats satisfactoris en el càlcul de funcions de correlació altres que les ja esmentades.

En alguns treballs ha estat demostrada l'habilitat de la DLG a l'hora de reproduir tant les distribucions de probabilitat dels canvis de direcció de les velocitats atòmiques (Canales et al., 1988) com el comportament fractal de les trajectòries atòmiques (Padró et al., 1989). Aquest capítol pretén complertar el **test** sobre aquest mètode de simulació, que consistirà en contrastar els valors corresponents a algunes funcions de correlació per una barreja binària de líquids simples, obtingudes pels dos mètodes de simulació: DM i DLG. Concentrarem principalment el nostre interès en el càlcul de les funcions de Van Hove, de les funcions de correlació entre les acceleracions efectives i les velocitats de les partícules de solut i de les funcions de correlació creuades de les velocitats de les partícules. Comprovarem que els resultats de la DLG estan en gran concordància amb els exactes (és a dir, els obtinguts pel solut per DM) en totes les funcions excepte en aquelles propietats col·lectives que depenen en gran mesura dels efectes dels fluxes del dissolvent induïts per les mateixes partícules de solut, és a dir, de les **interaccions hidrodinàmiques**, ja que aquesta és una informació que no ha estat inclosa en les simulacions per DLG. Aquest és el cas de les funcions de correlació creuades de les velocitats.

5.1 SISTEMA SIMULAT

El sistema objecte d'estudi és una barreja bicomponent de partícules que interactuen a través de potencials d'esferes toves, és a dir, potencials únicament amb la part repulsiva del Lennard-Jones (6-12) . El sistema està format per un 757. d'àtoms d'Argó que constitueixen el dissolvent de la barreja i un 257. d'àtoms quatre vegades més massius que els d'Argó. Algunes característiques termodinàmiques del sistema, així com els paràmetres que caracteritzen cadascun dels seus components, es troben a la taula 5.1. Els paràmetres dels potencials corresponents a les interaccions creuades han estat calculats segons les regles de Lorentz (Lorentz, 1881) i Berthelot (Berthelot, 1898), és a dir,

$$\sigma_{ds} = \frac{\sigma_d + \sigma_s}{2} \quad (5.1)$$

$$\epsilon_{ds} = \sqrt{\epsilon_d \cdot \epsilon_s} \quad (5.2)$$

on el subíndex s indica "solut" i el d, "dissolvent".

D'aquest sistema s'han realitzat dues simulacions: una per Dinàmica Molecular del sistema complet i l'altra per Dinàmica de Langevin Generalitzada de les partícules de solut. Les dades numèriques d'aquestes simulacions estan també a la taula 5.1.

Les funcions $M^{\text{eff}}(t)$ i $W^{\text{eff}}(r)$ necessàries per a realitzar la simulació per DLG han estat calculades a partir de la $C(t)$ i de la $g(r)$ del solut obtingudes a la simulació per DM, segons els procediments exposats als apartats 3.2.2 i 3.2.1 respectivament. Per a calcular la funció memòria efectiva s'ha dut a terme una simulació auxiliar per DLG destinada a avaluar la funció de correlació $\theta(t)$. Per a la simulació per DM s'ha utilitzat l'algorisme de Beeman (Beeman, 1976) i l'algorisme de Guàrdia-Padró per a la de DLG (Guàrdia et al, 1985). La transformada de Laplace de $M^{\text{eff}}(t)$ s'ha ajustat a un desenvolupament de Mori en fraccions contínues truncat al tercer terme. A la figura 5.1 es representen $M^{\text{eff}}(t)$ i el seu ajust, i a la figura 5.2 podem apreciar com és $W^{\text{eff}}(r)$. Presentarem en els següents apartats els resultats obtinguts pel que fa a certes funcions de correlació del sistema.

DADES	SIMULACIO DM	SIMULACIO DLG
N_T	500	125
N_s	125	125
m_s	$4m_{Ar}$	$4m_{Ar}$
σ_s	$1.25\sigma_{Ar}$	$1.25\sigma_{Ar}$
ϵ_s	$2\epsilon_{Ar}$	$2\epsilon_{Ar}$
N_d	375	—
$m_d (m_{Ar})$	$.663346 * 10^{-25}$	—
$\sigma_d (\sigma_{Ar})$	$.3405 * 10^{-9}$	—
$\epsilon_d (\epsilon_{Ar})$	$.1198 * 10^3$	—
ρ	$.2210 * 10^4$	$.1263 * 10^4$
T	$.1156 * 10^3$	$.1156 * 10^3$
Δt	10^{-14}	10^{-14}
n	$3 * 10^5$	$4 * 10^5$
r_f	$1.12\sigma_s$	$2.5\sigma_s$

TAULA 5.1 Dades corresponents al sistema simulat i a les dues simulacions realitzades. (N : nombre de partícules, m : massa, ρ : densitat, T : temperatura, Δt : pas de temps, n : nombre de passos de temps a la simulació, r_f : abast del potencial (unitats del SI); el subíndex s fa referència al *solut* i el d al *dissolvent*).

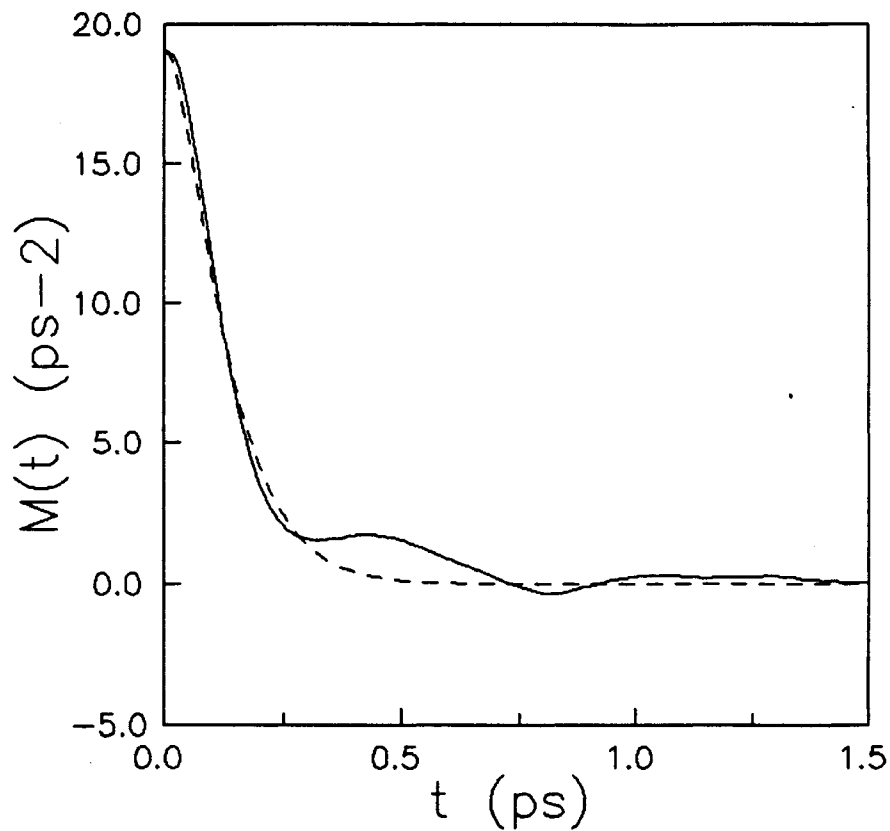


Figura 5.1 ——— $M^{eff}(t)$; --- Ajust de 3 coeficients de Mori.

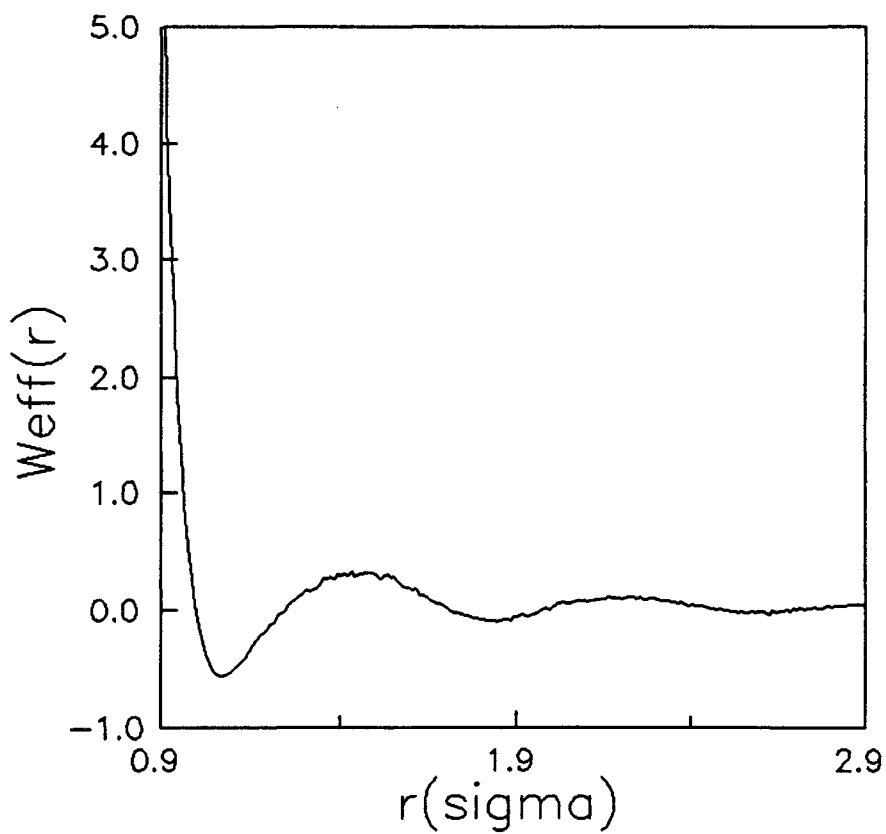


Figura 5.2 ——— $W^{eff}(t)/(e_s \cdot k_B)$ utilitzat a la simulació per DLG.

5.2 FUNCIÓ DE DISTRIBUCIÓ RADIAL

A l'Apèndix A1 s'ha definit aquesta funció i s'ha vist també que pel cas de sistemes binaris poden definir-se tres funcions $g(r)$. A la figura 5.3 s'han representat les $g(r)$ obtingudes per DM per al solut, $(g_s(r))_{DM}$ per al dissolvent, $(g_d(r))_{DM}$, i per a les parelles dissolvent-solut, $(g_{ds}(r))_{DM}$ i també la del solut calculada a la simulació per DLG, $(g_s(r))_{DLG}$. D'una banda s'hi observa que les quatre funcions responen al patró de les $g(r)$ als sistemes líquids, amb un primer màxim molt pronunciat situat a la mateixa distància de l'origen que el mínim del potencial a parelles corresponent a cada cas que, en aquesta simulació per DM coincideix amb l'abast de cada potencial. És interessant notar que existeix una certa estructura per distàncies més grans que l'abast del potencial, que és molt curt, i que ve causada pel fet que les partícules són impenetrables i el sistema és dens. D'altra banda, és especialment remarcable la coincidència entre les funcions de distribució radial del solut obtingudes respectivament per DM i per DLG, la qual cosa indica que amb l'ús dels potencials $W^{eff}(r)$ calculats segons 3.2.1, la DLG ens permet una molt bona reproducció de l'estructura del solut del sistema, com ja s'havia apuntat al capítol tercer.

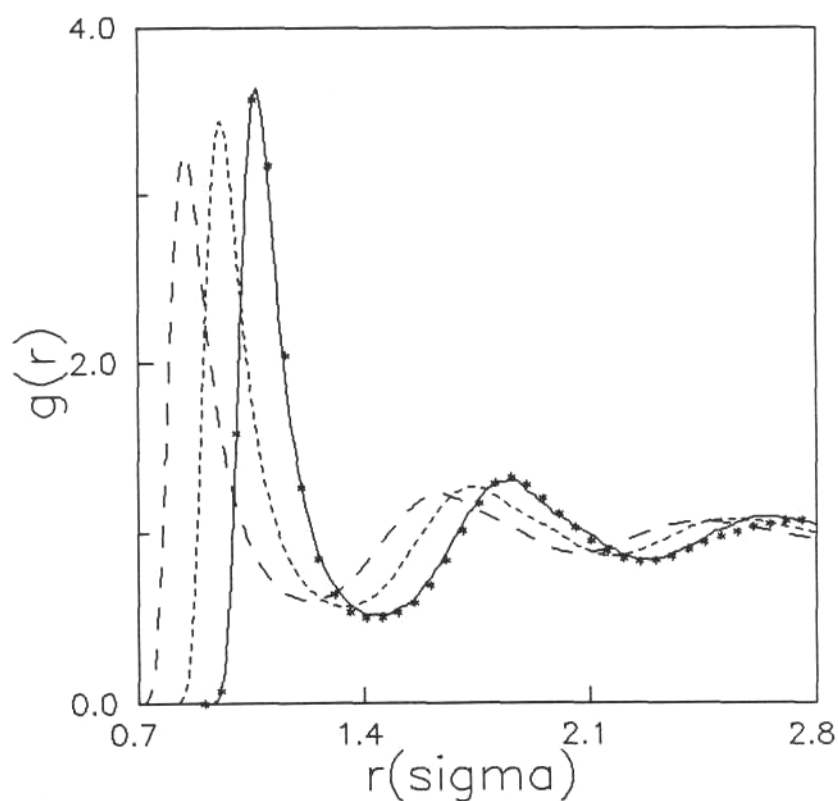


Figura 5.3 ——— $(g_s(r))_{DM}$; - - - $(g_d(r))_{DM}$; - · - $(g_{ds}(r))_{DM}$; * * * $(g_s(r))_{DLG}$. (Unitats abscises: σ_s).

5.3 FUNCIONS DE CORRELACIÓ TEMPORALS ($C(t)$, $r^2(t)$, $\theta(t)$) I COEFICIENTS D'AUTODIFUSIÓ (D)

A la figura 5.4 hem representat les funcions $C(t)$ del solut i del dissolvent del sistema obtingudes per DM ($(C_s(t))_{DM}$ i $(C_d(t))_{DM}$ respectivament) i la del solut calculada per DLG ($(C_s(t))_{DLG}$). Hi podem observar que la $C(t)$ corresponent a les partícules de dissolvent presenta una zona de backscattering (veure apèndix A1) més pronunciada que la corresponent funció de les partícules de solut. Això està motivat bàsicament per la major inèrcia de les partícules de solut, és a dir, pel fet que tenen una massa més gran i és més difícil que modifiquin la direcció del seu moviment. D'altra banda, ja s'ha comentat que un bon acord entre la DM i la DLG pel que fa a les funcions $C(t)$ i $r^2(t)$ indica que la DLG en permet una bona reproducció si s'hi introdueix la $M^{eff}(t)$ adient. Les discrepàncies que s'observen a la figura 5.4 entre els resultats obtinguts per DM i per DLG per la $C(t)$ són degudes als errors numèrics derivats de l'ajust efectuat sobre la $M^{eff}(t)$ a un desenvolupament finit de Mori (veure figura 5.1).

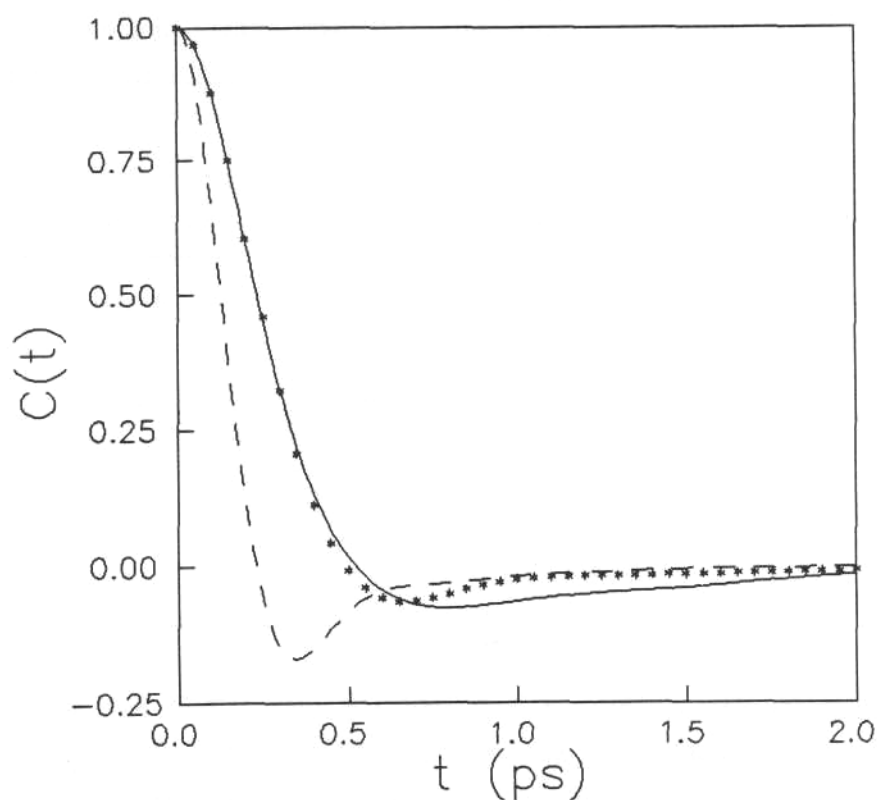


Figura 5.4 ——— $(C_s(t))_{DM}$; - - - $(C_d(t))_{DM}$; * * * $(C_s(t))_{DLG}$.

A la figura 5.5 es representen les funcions $r^2(t)$ tant per al solut com per al dissolvent. S'observa que el pendent d'aquesta darrera és més gran que el de la funció corresponent al solut, per la qual cosa també serà major el coeficient d'autodifusió que li correspon (veure taula 5.2).

Pel que fa a la comparació entre DM i DLG, també a la figura 5.5 queda clar que la reproducció per temps curts de la funció desplaçament quadràtic mitjà és un fet. Ara bé, el pendent de $(r_s^2(t))_{DLG}$ per temps llargs no coincideix amb el de $(r_s^2(t))_{DM}$ o, el que és el mateix, els respectius coeficients d'autodifusió són lleugerament diferents, com pot comprovar-se a la taula 5.2. Les diferències que hi observem entre $(D_s)_{DM}$ i $(D_s)_{DLG}$ es deuen a que la integral de $M^{eff}(t)$ i la integral de l'ajust efectuat sobre aquesta funció no són estrictament iguals. Això està reflexat a la taula 5.2 a través del coeficient que hem anomenat "efectiu" i que hem calculat per a les dues funcions tot tenint en compte la relació

$$D^{eff} = \frac{k_B T}{m \int_0^{\infty} M^{eff}(t) dt} \quad (5.1)$$

S'observa que el quocient entre $(D_s)_{DLG}$ i $(D_s)_{DM}$ és aproximadament igual que el quocient entre els D^e calculats a partir de $M^{eff}(t)$ i de $M_{AJUST}^{eff}(t)$. En ambdós casos val 0.8.

$D/10^{-5}$	per $r^2(t)$	per $C(t)$	per $M^{eff}(t)$	per $M_{AJUST}^{eff}(t)$
$(D_s)_{DM}$	0.99	1.01		
$(D_d)_{DM}$	1.56	1.58		
$(D_s)_{DLG}$	1.20	1.20		
D_s^{eff}			1.9	2.3

Taula 5.2 Coeficients d'autodifusió en cm^2/s . (DM:obtingut de les funcions calculades a la simulació per Dinàmica Molecular; DLG:idem a la simulació per Dinàmica de Langevin; s:solut; a:dissolvent).

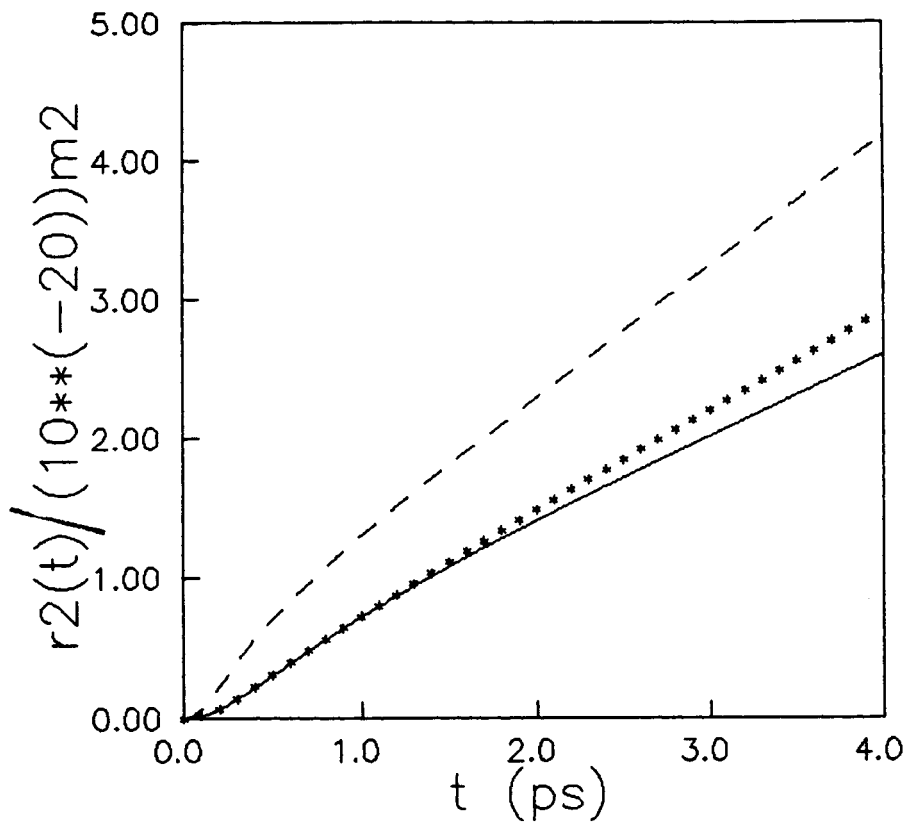


Figura 5.5 ——— $(r_s^2(t))_{DM}$; - - - $(r_d^2(t))_{DM}$; * * * $(r_s^2(t))_{DLG}$.

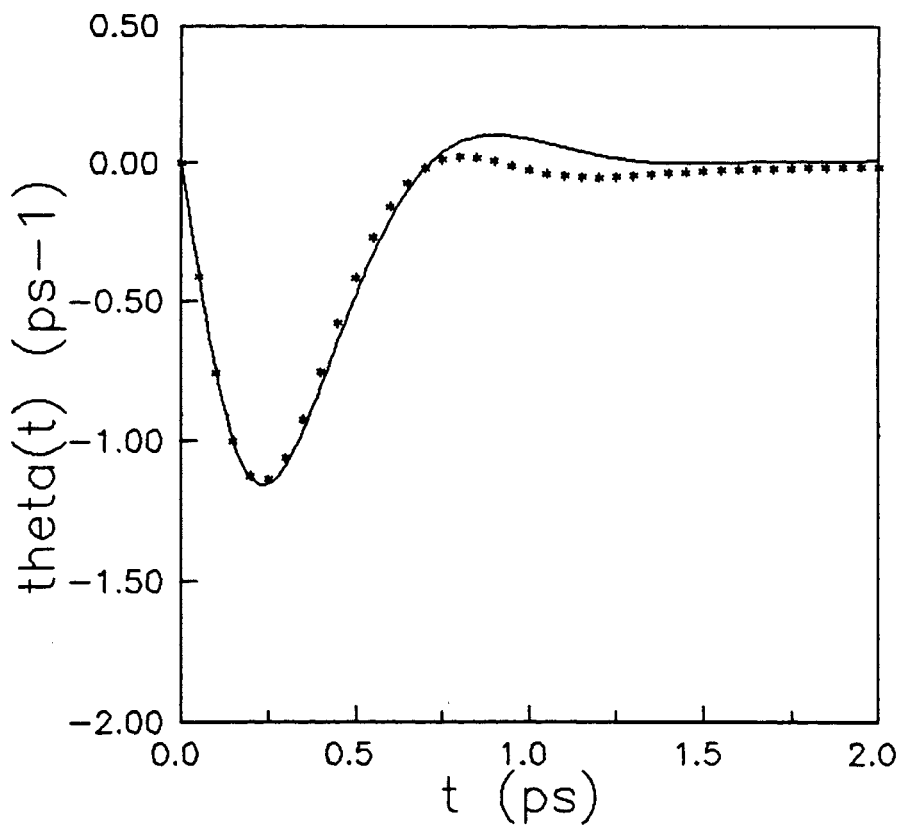


Figura 5.6 ——— $(\theta_s(t))_{DM}$; * * * $(\theta_s(t))_{DLG}$.

I pel que fa a la funció $\theta(t)$, a la figura 5.6 es mostra el bon acord entre la calculada per DM i la calculada per DLG. Cal remarcar que la quantitat $a^{\text{eff}}(t)$ necessària per al seu càlcul s'ha obtingut tant a DM com a DLG a través del potencial efectiu $W^{\text{eff}}(r)$, tot i que a les simulacions per DM aquest potencial no serveix per al càlcul de cap interacció.

Si es comparen les figures 5.4 i 5.6 s'observa que les discrepàncies existents entre els resultats de DM i els de DLG pel que fa a les funcions $C(t)$ i a les $\theta(t)$ tenen lloc als mateixos intervals de temps. Per tant, sembla raonable pensar que tenen el mateix origen: els problemes numèrics a l'hora d'ajustar $M^{\text{eff}}(t)$ a un desenvolupament finit de Mori.

5.4 FUNCIONS DE VAN HOVE ($G(r,t)$)

Com ja s'ha explicat a l'Apèndix A1, la funció de Van Hove constitueix una generalització de la funció de distribució radial $g(r)$ i pot escriure's com a una suma de dues funcions: una part anomenada "self" que simbolitzarem per $G^s(r,t)$ i una altra "distinct" o $G^d(r,t)$. A la figura 5.7 hem representat la funció $G^s(r,t)$ corresponent al solut del sistema per diferents instants de temps, i a la figura 5.8 la mateixa funció per al dissolvent. Aquesta funció està relacionada amb la probabilitat de trobar una partícula a l'instant t a una distància r de la posició que ocupava a l'instant $t=0$. Pot observar-se a ambdues figures el seu comportament. Per $t \rightarrow 0$ la funció de Van Hove "self" és molt semblant a una $\delta(t)$ ja que és molt probable que una partícula s'hagi desplaçat poc respecte a la seva posició inicial. En canvi, per $t \rightarrow \infty$ la funció és pràcticament zero perquè hi ha la mateixa probabilitat de trobar la partícula a tot arreu, i la normalització que imposem a la funció ens provoca aquest resultat. A més a més, a la figura 5.7 queda clar l'acord entre els resultats aportats per la DM i per la DLG pel que fa a aquesta funció.

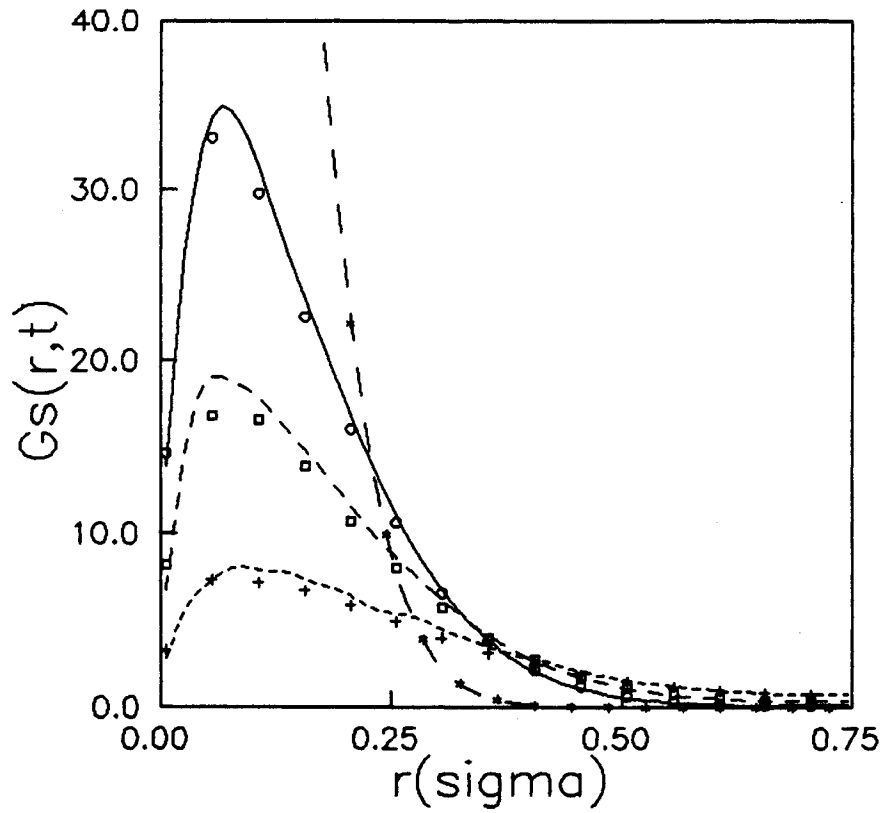


Figura 5.7 $G^s(r,t)$ del solut. Per DM: — — — $t=80\tau$, — — — $t=240\tau$,
 - - - $t=400\tau$, - - - $t=720\tau$. Per DLG: * * $t=80\tau$, o o $t=240\tau$,
 □ □ $t=400\tau$, + + $t=720\tau$ ($\tau=10^{-14}s$). (Unitats $r : \sigma_s$).

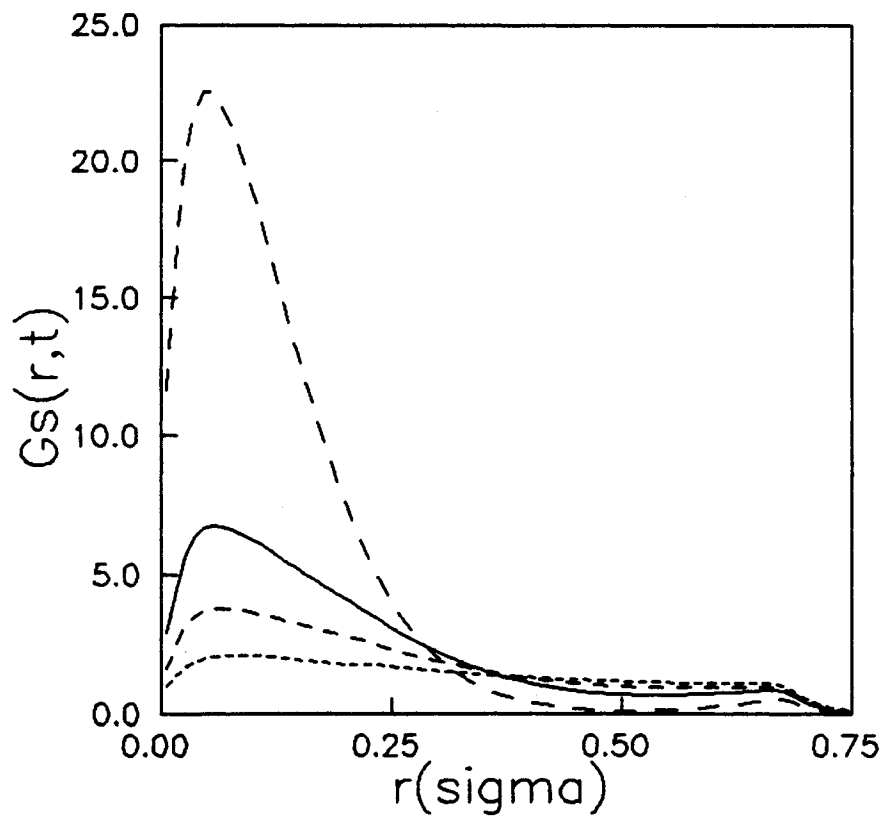


Figura 5.8 $G^s(r,t)$ del dissolvent per DM ($\tau = 10^{-14}s$). — — — $t=80\tau$,
 — — — $t=240\tau$, - - - $t=400\tau$, - - - $t=720\tau$. (Unitats $r : \sigma_s$).

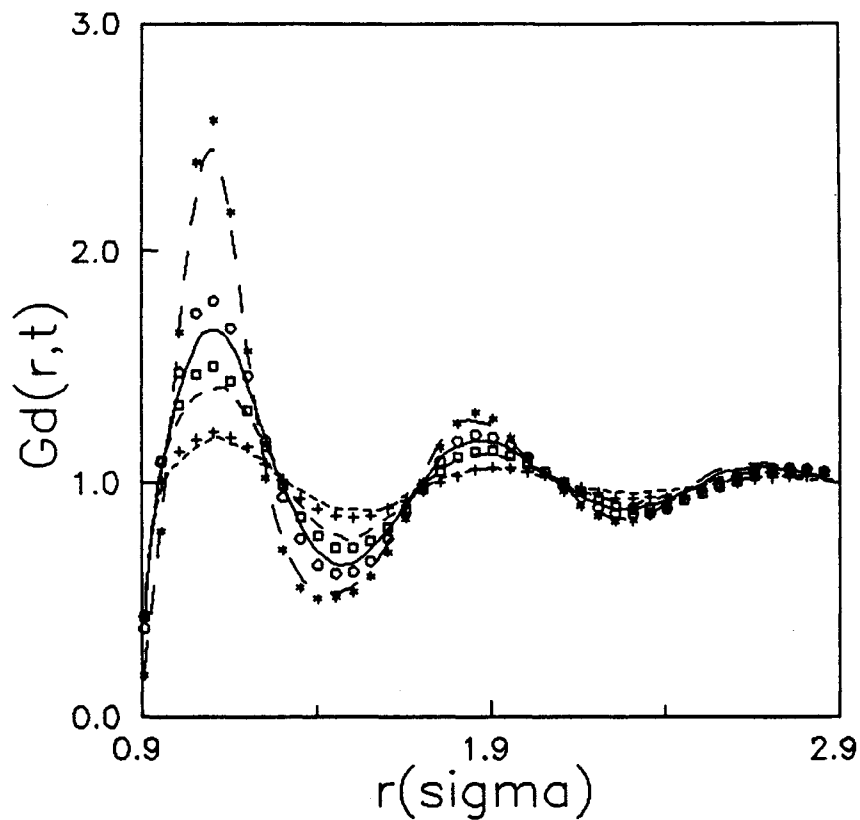


Figura 5.9 $G^d(r,t)$ per al solut ($\tau=10^{-14}s$). Per DM: — — — $t=80\tau$,
 — — — $t=240\tau$, - - - $t=400\tau$, - - - $t=720\tau$. Per DLG: * * $t=80\tau$,
 o o $t=240\tau$, □ □ $t=400\tau$, + + $t=720\tau$. (Unitats $r : \sigma_s$).

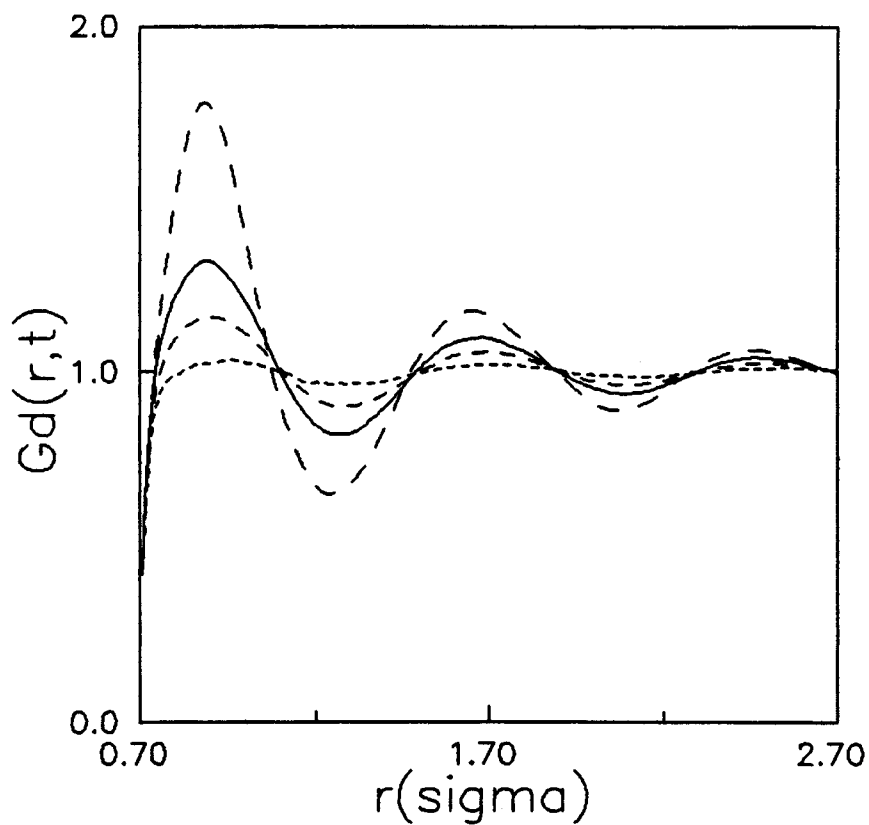


Figura 5.10 $G^d(r,t)$ del dissolvent per DM ($\tau=10^{-14}s$). — — — $t=80\tau$,
 — — — $t=240\tau$, - - - $t=400\tau$, - - - $t=720\tau$. (Unitats $r : \sigma_s$).

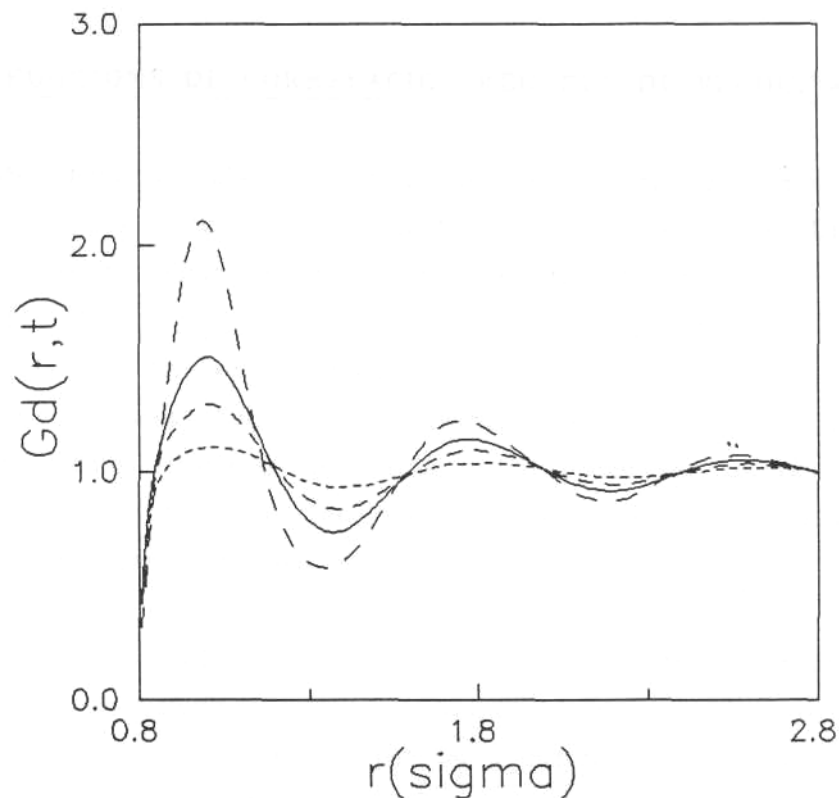


Figura 5.11 $G^d(r,t)$ solut-dissolvent per DM ($\tau = 10^{-14}s$).

— — — $t=80\tau$, — $t=240\tau$, - - - $t=400\tau$, ---- $t=720\tau$.
(Unitats a les abcises: σ_s).

A les figures 5.9 i 5.10 es representen les funcions de Van Hove "distinct" calculades als mateixos instants de temps que les "self", i a la figura 5.11 la "distinct" dissolvent-solut. Aquestes funcions coincideixen amb les corresponents $g(r)$ per $t \rightarrow 0$ i tendeixen a la unitat per $t \rightarrow \infty$. A la figura 5.9 es comparen els resultats obtinguts per al solut utilitzant ambdós mètodes de simulació. El bon acord obtingut significa que gràcies a l'ús de $M^{eff}(t)$ i de $W^{eff}(r)$ hem aconseguit transmetre a la simulació de DLG la informació suficient per a reflexar els canvis en el temps de la distribució de les partícules al voltant d'un punt donat.

5.5 FUNCIONS DE CORRELACIÓ CREUADES DE VELOCITATS

També hem calculat les funcions de correlació creuades de velocitats definides a l'Apèndix A1, tant a la simulació de Dinàmica Molecular com a la de Dinàmica de Langevin. A DM obtenim tres d'aquestes funcions: $Z_{ss}^d(t)$, $Z_{ds}^d(t)$ i $Z_{dd}^d(t)$, on el superíndex d significa "distinct" (o creuades), i pel que fa als subíndex, s es refereix al solut i d al dissolvent. Amb aquestes funcions es calcula la correlació entre les velocitats de partícules diferents que poden o no poden ser de la mateixa classe. Es tracta per tant de funcions que involucren la totalitat del sistema i no una sola partícula, com seria el cas de la funció $C(t)$.

A la figura 5.12 es representen aquestes tres funcions de correlació creuades de velocitats corresponents al sistema simulat. Hi podem comprovar que la correlació no és nula per $t=0$ i que pren el mateix valor en els tres casos. Aquest resultat és degut a que les velocitats de les partícules no són independents perquè les simulacions per DM es realitzen en el sistema de referència del centre de masses, que es manté fixe, la qual cosa provoca que existeixi una lligadura entre elles. Així, i d'acord amb la demostració efectuada per Raineri (Raineri et al., 198b), el primer punt de les funcions depèn únicament de la massa mitjana del sistema i de la seva temperatura

$$Z_{ab}^d(0) = -3(\beta \cdot \bar{m})^{-1} \quad (5.5)$$

on a i b indiquen qualsevol classe de partícules (solut o dissolvent), $\beta = (k_B T)^{-1}$ i $\bar{m} = \sum(N_K \cdot m_K) / N$, amb el sumatori sobre els diferents tipus de partícules del sistema.

Pot demostrar-se també que pel cas d'un líquid pur la funció de correlació creuada de velocitats $Z^d(t)$ està relacionada amb la funció d'autocorrelació de velocitats no normalitzada $Z^s(t)$ segons l'expressió

$$Z^d(t) = -Z^s(t) \quad (5.6)$$

sempre que les velocitats hagin estat calculades respecte al centre de masses del sistema. Ara bé, la relació (5.6) no és aplicable a una barreja tot i que és d'esperar que el comportament de les funcions $Z_{ss}^d(t)$ i $Z_{dd}^d(t)$ sigui semblant al de $Z_s^s(t)$ i $Z_d^s(t)$ respectivament. Els resultats de les figures 5.12 i 5.13 indiquen que efectivament aquesta és la tendència.

Constatem a la 5.12, per exemple, que la pujada de $Z_{dd}^d(t)$ és més ràpida que el de $Z_{ss}^d(t)$, de la mateixa manera que la caiguda de la $C(t)$ corresponent al dissolvent era marcadament més pronunciada. A la figura 5.13 poden observar-se les similituds entre la $Z_{ss}^d(t)$ normalitzada i la $Z_s^s(t)$ també normalitzada, que és la $C(t)$ del solut.

Cal esmentar també que, mentre que la funció d'autocorrelació de velocitats és independent del sistema de referència en el que es calculin aquestes velocitats (Raineri et al., 1989a) això no és cert en el cas de funcions de correlació creuades de velocitats. Aquestes funcions, si les velocitats han estat calculades en el sistema de referència del centre de masses, poden dividir-se en dos termes: un de constant i un amb dependència temporal que és, alhora, independent del sistema de referència considerat i que anomenarem $\Upsilon_{ab}^d(t)$ (Raineri et al., 1989a)

$$Z_{ab}^d(t) = -3(\beta \cdot \bar{m})^{-1} + \Upsilon_{ab}^d(t) \quad (5.6)$$

on els subíndex poden referir-se al solut o al dissolvent, de manera que aquesta relació és certa per les tres funcions de correlació creuades abans esmentades.

Així, i a partir de (5.6), veiem que tenim dues contribucions a una funció de correlació creuada de velocitats: d'una banda una de constant associada al sistema de referència utilitzat i una altra deguda a les interaccions entre les partícules. Aquestes consideracions són de gran importància a l'hora d'analitzar els resultats obtinguts per DLG.

En la simulació de DM, les velocitats es calculen referides al centre de masses del sistema, ja que aquest es manté fixe respecte a la cel.la on aquest es troba. Ara bé, a DLG les velocitats es calculen en el sistema de referència de la cel.la, que ja no coincideix amb el del centre de masses, perquè aquest ja no es manté fixe. La raó d'això rau en el fet que una part del sistema no es considera explícitament i, per tant, no és possible localitzar el centre de masses del sistema total. Donats d'una banda aquesta asimetria pel que fa als sistemes de referència considerats i d'altra la importància que té aquest factor sobre les funcions $Z_{ss}^d(t)$, no pot esperar-se que aquestes funcions, calculades per DM i per DLG, presentin comportaments anàlegs. Això pot comprovar-se clarament a la figura 5.14.

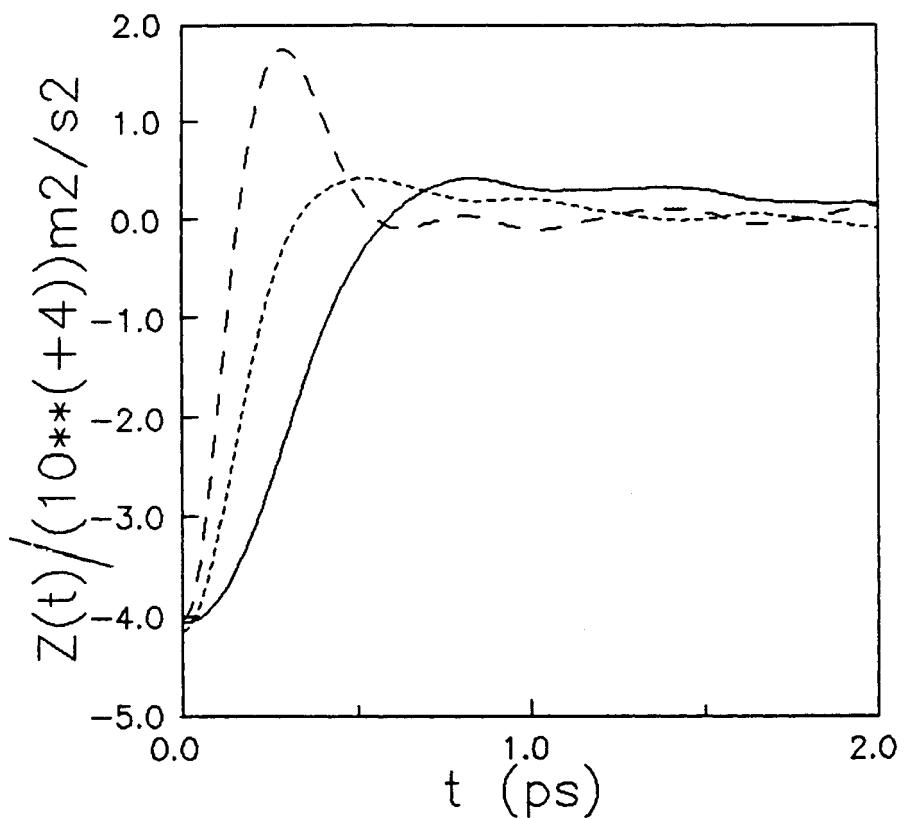


Figura 5.12 Funcions de correlació creuades de velocitats obtingudes per Dinàmica Molecular.

— $Z_{ss}^d(t)$, ---- $Z_{ds}^d(t)$, -.- $Z_{dd}^d(t)$

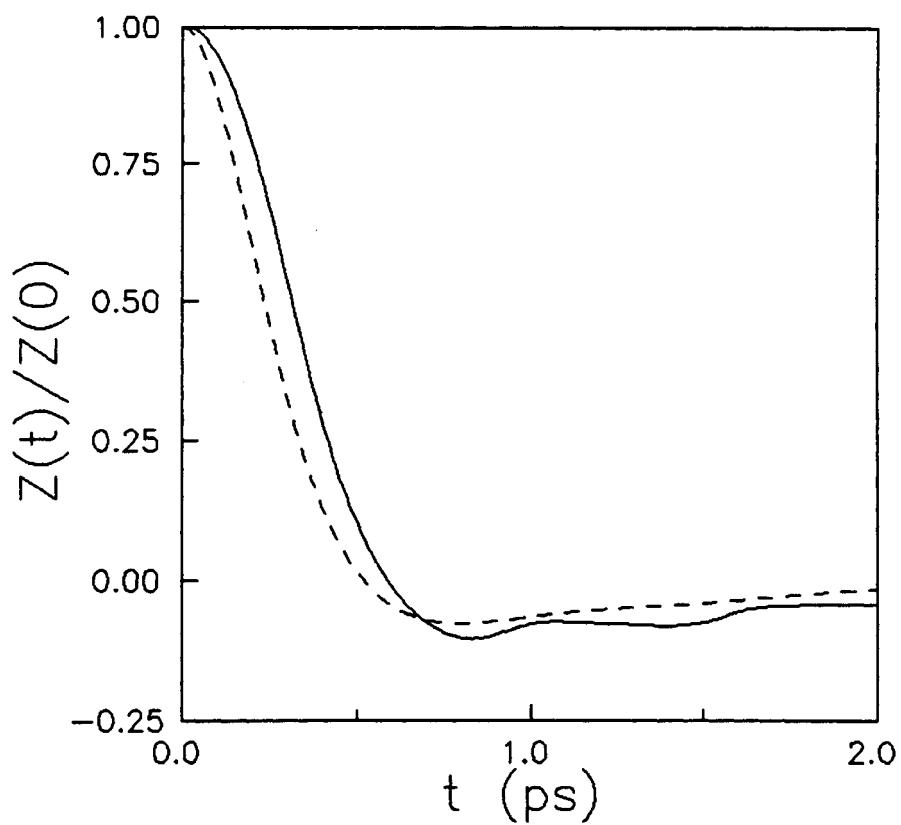


Figura 5.13 — $Z_{ss}^d(t) / Z_{ss}^d(0)$, ---- $(-Z_s^s(t) / Z_s^s(0))$.

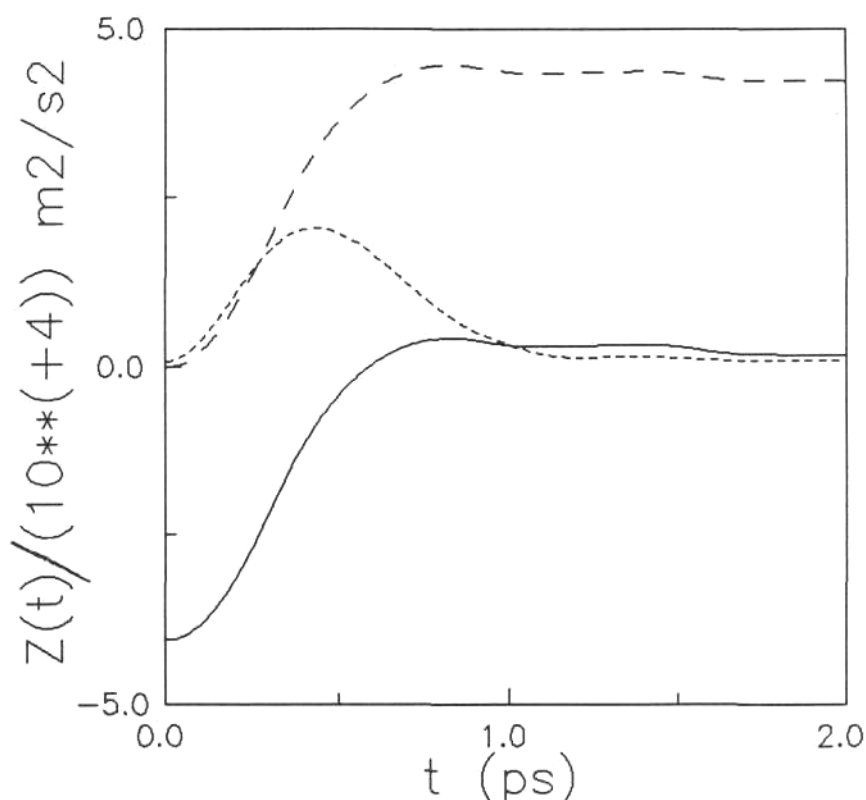


Figura 5.14 ——— $Z_{ss}^d(t)$ per DM , - - - $Z_{ss}^d(t)$ per DLG,
 - · - $\Upsilon_{ss}^d(t) = (Z_{ss}^d(t) - Z_{ss}^d(0))$ per DM.

A la figura 5.14 observem també que hi ha una certa analogia en els primers instants de temps entre la $Z_{ss}^d(t)$ calculada per DLG i la $\Upsilon_{ss}^d(t)$ calculada per DM, la qual cosa és coherent amb l'afirmació que la contribució del sistema de referència afecta únicament el valor del primer punt de la funció. Per temps llargs, però, les discrepàncies entre ambdues funcions són notables. L'explicació a aquest comportament que ens sembla més encertada es basa en el fet que aquestes funcions tenen en compte el comportament col·lectiu del sistema, en el qual juguen un paper molt important els fluxes de les partícules de dissolvent en el sistema real, és a dir, sembla ser que aquest tipus de propietats col·lectives és especialment sensible a la utilització d'un model sense interaccions hidrodinàmiques. Es doncs raonable que els resultats que s'obtidrien amb la inclusió d'un coeficient de fricció tensorial depenent de les posicions de les partícules a una simulació per DLG s'acostarien molt més als resultats reals. En qualsevol cas, però, cal tenir molta cura en el paper que juguen en aquestes funcions els sistemes de referència.