

Simulaciones Computacionales

Marcelo M. Mariscal

Departamento de Matemática y Física

Facultad de Ciencias Químicas - UNC

2009

Luego del invento de las computadoras digitales, capaces de realizar cálculos numéricos a gran escala, una nueva forma de estudiar fenómenos que ocurren en el campo de la física, química y biología ha sido llamada *simulaciones computacionales* o *experimentos computacionales*. Estos en general, pueden dividirse en tres grandes grupos:

- Deterministas
- Quasi-deterministas
- Estocásticos

El primero de ellos se refiere a métodos que se basan en la mecánica clásica, generalmente se los denomina *dinámica molecular* (DM). El segundo se refiere a una variedad de métodos que tienen componentes estocásticas y deterministas en sus ecuaciones de movimiento como son: *dinámica browniana* y *dinámica de Langevin*. El tercero hace referencia a un tipo de metodología puramente estocástico como son los métodos de Monte Carlo, que estudiaremos más adelante. La Figura 2 muestra esquemáticamente las diferentes metodologías de acuerdo a su carácter determinista.

En el presente capítulo se describirán los fundamentos de la técnica dinámica molecular y sus principales

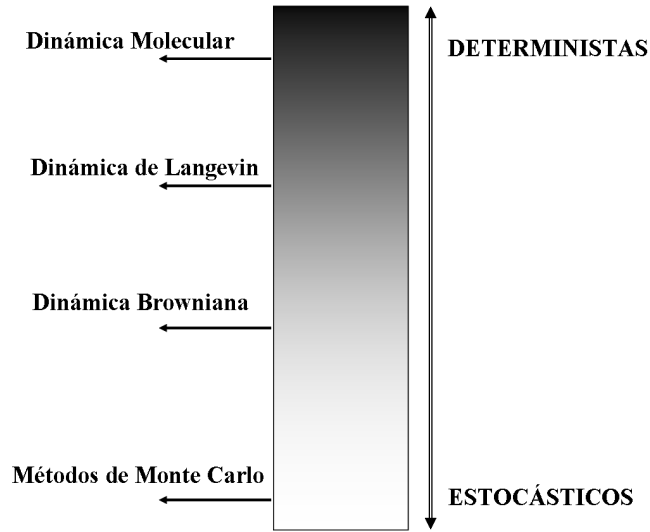


Figura 1: Técnicas de simulación computacional empleadas frecuentemente.

Dinámica Molecular

La técnica de dinámica atómica/molecular se basa en la resolución numérica de las ecuaciones clásicas de movimiento. Quizá su forma más general puede escribirse de la siguiente manera:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) - \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} \right) = 0 \quad (1)$$

donde el Lagrangiano $\mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i)$ está definido en términos de energía cinética y potencial:

$$\mathcal{L} = \mathcal{K} - \mathcal{U} \quad (2)$$

y se considera que es función de la coordenadas generalizadas (q_i) y sus derivadas respecto del tiempo (\dot{q}_i).

Si consideramos ahora un ensamble de átomos, compuesto de N partículas, las cuales tienen masa m_i y coordenadas cartesianas $\{r_i\}$, las trayectorias de movimiento del sistema de partículas puede obtenerse resolviendo las ecuaciones clásicas [1]:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (3)$$

donde \mathbf{F}_i es la fuerza ejercida sobre la partícula i , la cual puede ser calculada a

partir de un potencial de interacción entre los átomos $\mathcal{U}(\{\mathbf{r}_i\})$ según:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i \mathcal{U}(\{\mathbf{r}_i\}) = -\frac{\partial \mathcal{U}(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial x_i} \hat{x} - \frac{\partial \mathcal{U}(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial y_i} \hat{y} - \frac{\partial \mathcal{U}(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial z_i} \hat{z} \quad (4)$$

donde (x_i, y_i, z_i) son las coordenadas de la partícula i y $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ son vectores unitarios. La integración de las ecuaciones de Newton dan como resultado las trayectorias de movimiento y de esta forma, las coordenadas espaciales de cada partícula se pueden conocer a cada instante de tiempo t . Las ecuaciones de movimiento son un conjunto de $3N$ ecuaciones diferenciales (ED) de segundo orden, por lo tanto se necesita bajar el orden de las ED de forma tal de transformarlas en un conjunto de ED de primer orden y así poder integrarlas con algunos de los métodos numéricos conocidos.

Integración de las ecuaciones de movimiento

Como vimos anteriormente, el método más conocido para resolver ED es el de Runge-Kutta (RK) [2] de cuarto orden. Sin embargo la utilización de este algoritmo requiere de cuatro evaluaciones de la fuerza para cada átomo por cada paso de integración temporal, lo que hace a este popular algoritmo muy poco versátil para simulaciones de dinámica molecular. Los dos algoritmos más utilizados en DM son: el de Verlet o cualquiera de sus variantes (Velocity Verlet o Leap-Frog) y el predictor-corrector de 5to orden [1]. El primero de ellos es generalmente utilizado en simulaciones microcanónicas (N, V, E) , mientras que el segundo es en general utilizado para simulaciones en cualquier ensamble: canónico (N, V, T) y gran canónico (μ, V, T) .

Algoritmos de Verlet

El algoritmo de Verlet (el nombre se debe a su autor, el físico Francés L. Verlet - Phys. Rev. 159, 98 (1967)) es probablemente el método de integración más empleado en dinámica molecular. La idea fundamental del método había sido utilizada anteriormente por Carl Stormer para calcular trayectorias de partículas desplazándose en campos magnéticos.

El algoritmo es una combinación de dos expansiones de Taylor, combinadas de la siguiente forma: Primero, escribimos la serie de Taylor para las posiciones desde un tiempo t a $t + \delta t$:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt}\delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\mathbf{r}(t)}{dt^2}\delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3\mathbf{r}(t)}{dt^3}\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4) \quad (5)$$

luego escribimos la expansion en series de Taylor desde t a $t - \delta t$:

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt}\delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\mathbf{r}(t)}{dt^2}\delta t^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3\mathbf{r}(t)}{dt^3}\delta t^3 + \mathcal{O}(\delta t^4) \quad (6)$$

Sumando estas dos expansiones y eliminado los terminos impares nos queda:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \frac{d^2\mathbf{r}(t)}{dt^2}\delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^4) \quad (7)$$

Este último algoritmo es conocido como *algoritmo de Verlet*. El mismo tiene un error local de truncado que va con $\mathcal{O}(\delta t^4)$ y por lo tanto es de tercer orden. Hay dos cosas interesantes en este algoritmo. Por un lado, puede verse que las velocidades no aparecen en absoluto. La otra es que es reversible en el tiempo. Es decir que si se reemplaza δt por $-\delta t$ la ecuación queda invariante.

Para calcular las velocidades se pueden sustraer las expansiones que escribimos mas arriba:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}(\delta t^2) \quad (8)$$

Hay que notar que el error en las velocidades es del orden de δt^2

El algoritmo de Verlet es un método de dos pasos porque estima las posiciones $\mathbf{r}(t + \delta t)$ a partir de las posiciones actuales $\mathbf{r}(t)$ y las posiciones previas $\mathbf{r}(t - \delta t)$. Por lo tanto, no es un método de arranque automático: las posiciones iniciales $\mathbf{r}(0)$ y velocidades iniciales $\mathbf{v}(0)$ no son suficientes para comenzar con el calculo de las trayectorias, por el contrario a $t = 0$ es necesario obtener $\mathbf{r}(t - \delta t)$, esto puede conocerse haciendo un Euler hacia atrás.-

Una variante del algoritmo anterior es conocido como *Algoritmo de velocidad de Verlet*, éste algoritmo mejora el problema de las velocidades. La ecuación para las posiciones se obtiene de manera similar a la anterior:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\mathbf{r}(t)}{dt^2} \delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^3) \quad (9)$$

y para la velocidad:

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t [\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \delta t)] \quad (10)$$

Con este algoritmo se procede así:

Primero, se calculan las nuevas posiciones usando la primera ecuación. Por otra parte, las velocidades se pueden computar en el paso intermedio:

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t \mathbf{a}(t) + \mathcal{O}((\delta t/2)^2) \quad (11)$$

Luego se calculan las aceleraciones $\mathbf{a}(t + \delta t)$ a partir de las fuerzas y se completa la movida.

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2} \delta t \mathbf{a}(t + \delta t) \quad (12)$$

Algoritmo Predictor-Corrector

La estrategia de éste método es predecir valores de posiciones, velocidades, aceleraciones, etc. a un tiempo t utilizando expansiones de Taylor:

$$\mathbf{r}^p(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + 1/2\mathbf{a}(t)(\delta t)^2 + 1/6\mathbf{b}(t)(\delta t)^3 \dots, \quad (13)$$

$$\mathbf{v}^p(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t)\delta t + 1/2\mathbf{b}(t)(\delta t)^2 + \dots, \quad (14)$$

$$\mathbf{a}^p(t + \delta t) = \mathbf{a}(t) + \mathbf{b}(t)\delta t + \dots, \quad (15)$$

$$\mathbf{b}^p(t + \delta t) = \mathbf{b}(t) + \dots \quad (16)$$

Utilizando $\mathbf{r}^p(t + \delta t)$ podemos ahora calcular la fuerza a $(t + \delta t)$ y por lo tanto las aceleraciones correctas $\mathbf{a}^c(t + \delta t)$. De esta forma se pueden comparar con los valores predichos $\mathbf{a}^p(t + \delta t)$ y estimar así un error en las predicciones:

$$\Delta \mathbf{a}(t + \delta t) = \mathbf{a}^c(t + \delta t) - \mathbf{a}^p(t + \delta t) \quad (17)$$

este error ahora lo utilizaremos para corregir todas las expansiones hechas. En una forma mas general podemos escribirlo como:

$$\mathbf{X}(t) = \begin{pmatrix} \mathbf{r}(t) \\ (\delta t)\mathbf{v}(t) \\ 1/2(\delta t)^2\mathbf{a}(t) \\ 1/6(\delta t)^3\mathbf{b}(t) \end{pmatrix} \quad (18)$$

$$\mathbf{X}^p(t + \delta t) = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 3 \\ 0 & 0 & 1 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \mathbf{X}(t) \quad (19)$$

y el término corrector toma la forma:

$$\mathbf{X}^c(t + \delta t) = \mathbf{X}^p(t + \delta t) + \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \Delta \mathbf{X} \quad (20)$$

Los valores de los coeficientes c_0, c_1, c_2 y c_3 son tomados de forma tal de asegurar la estabilidad del algoritmo [3]. Dichos parámetros dependen del orden de las ecuaciones diferenciales y del orden de las expansiones de Taylor.

El esquema general de una dinámica molecular consiste de una serie de pasos bien definidos, que pueden resumirse de la siguiente manera:

1. definir un conjunto de coordenadas y velocidades iniciales $(\mathbf{r}_i; \mathbf{v}_i)$.
2. predecir las posiciones, velocidades, aceleraciones, etc. al tiempo $(t + \delta t)$.
3. calcular las fuerzas, y por lo tanto las aceleraciones $\mathbf{a}_i = \mathbf{F}_i/m_i$ una vez avanzadas las posiciones.

-
4. corregir las posiciones, velocidades, aceleraciones, etc. utilizando las aceleraciones nuevas.
 5. calcular cualquier variable de interés (energía, presión, temperatura, capacidad calorífica, parámetros de orden, etc.) antes de regresar al punto 2.

A continuación veremos como inicializar una dinámica, es decir como elegir el conjunto de coordenadas y velocidades $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i\}$ para realizar una simulación.

Distribuciones fundamentales

Posiciones

La distribución de las posiciones iniciales se fijarán de acuerdo al modelo objeto de estudio. Por ejemplo si se desea simular un gas o un líquido la mejor forma de inicializar las posiciones de las partículas será distribuyendolas de forma aleatoria dentro de todo el espacio de simulación. En el caso de la materia condensada, la inicialización es un poco más compleja, ya que se requiere conocer de antemano la estructura cristalina del material. Por ejemplo si se desea construir una estructura de tipo fcc (cubica centrada en las caras) se necesita realizar réplicas del arreglo fundamental de átomos, denominado *celda unidad*. Dicha celda se define como el número mínimo de átomos necesarios para definir la simetría de la red. Para estructuras cúbicas, como la fcc, cada lado de la celda unidad tiene una longitud (a). Solamente con cuatro átomos puede definirse la celda cuyos vectores puede definirse según:

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_1 &= (0, 0, 0) \\ \mathbf{r}_2 &= (0, \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a) \\ \mathbf{r}_3 &= (\frac{1}{2}a, 0, \frac{1}{2}a) \\ \mathbf{r}_4 &= (\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, 0)\end{aligned}\tag{21}$$

de esta forma realizando replicas en cada dirección se puede construir el material con la forma deseada.

Velocidades

Las velocidades iniciales de las partículas (\mathbf{v}_i) se eligen de forma tal que tomen valores de acuerdo a una distribución dada. La forma de hacerlo es generando una distribución aleatoria de velocidades a partir de algún generador de números aleatorios entre $[0, 1]$ de esta forma nos aseguramos de que el momento lineal total sea nulo ($\sum_i \mathbf{v}_i = 0$). Posteriormente se necesita ajustar las velocidades mediante algún factor de forma tal de obtener la distribución de Maxwell-Boltzmann deseada:

$$N(\mathbf{p}) = \int N(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} = \frac{N}{C} \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) \quad (22)$$

donde $N(\mathbf{p})$ representa la cantidad de átomos cuyos valores de momento están comprendidos entre \mathbf{p} y $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$, y C es una constante de normalización. La distribución de Maxwell-Boltzmann es un resultado fundamental de la teoría cinética de los gases, y más aún de la mecánica estadística considerando el ensamble canónico (N, V, T). Usando $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$, la fracción de átomos con velocidades comprendidas entre \mathbf{v} y $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ es:

$$f(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \frac{N\mathbf{v}d\mathbf{v}}{N} = \frac{1}{C} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) d\mathbf{v} \quad (23)$$

Como las componentes de las velocidades son mutuamente independientes y obedecen que $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, las componentes de la velocidades puede ser escritas como:

$$f(v_x)dv_x = \frac{N(v_x)dv_x}{N} = \frac{1}{C_x} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \quad (24)$$

reemplazando el valor de la constante de normalización C_x en al ecuación anterior y resolviendo la integral analíticamente nos queda:

$$f(v_x)dv_x = \frac{N(v_x)dv_x}{N} = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \quad (25)$$

De la misma forma pueden deducirse las distribuciones de velocidades para las componentes (y) y (z). Esta distribución de velocidades (Maxwelliana) es una distribución Gaussiana con desviación estándar $\sigma = (k_B T/m)^{1/2}$ y valor medio nulo

$$\langle v_x \rangle = 0.$$

Como la distribución de velocidades sigue una distribución Gaussiana, puede utilizarse para mejorar la distribución inicial, el **algoritmo de Box-Muller** que se describe a continuación.

Consideremos una distribución Gaussiana en 2 dimensiones (x_1, x_2) para la cual el número de puntos en un área diferencial es proporcional a:

$$\exp(-(x_1^2 + x_2^2)/2) dx_1 dx_2 \quad (26)$$

pasando a coordenadas polares:

$$\begin{aligned} r &= (x_1^2 + x_2^2)^{1/2} \\ \theta &= \arctan\left(\frac{x_2}{x_1}\right) \end{aligned} \quad (27)$$

la distribución es:

$$\exp\left(-\frac{1}{2}r^2\right) r dr d\theta \quad (28)$$

si definimos $u = r^2/2$, la distribución es:

$$\exp(-u) du d\theta \quad (29)$$

Por lo tanto si generamos u entre 0 e infinito con una distribución exponencial ($f(x) = -\ln(1-x)$) y θ uniformemente entre 0 y 2π , entonces los correspondientes valores de:

$$\begin{aligned} x_1 &= (2u)^{1/2} \cos(\theta) \\ x_2 &= (2u)^{1/2} \sin(\theta) \end{aligned} \quad (30)$$

estarán distribuidos normalmente.

Una vez inicializado el sistema se procede a integrar las ecuaciones de movimiento descritas anteriormente, y de ésta forma obtener las trayectorias de movimiento para su posterior análisis.

Propiedades termodinámicas

Ahora veremos como utilizar las trayectorias en el espacio de las fases para extraer información termodinámica del sistema. Consideremos un conjunto de N átomos confinados en un sistema aislado en un volumen V en equilibrio termodinámico con energía total E . De acuerdo a la teoría molecular de la materia, las propiedades macroscópicas son el resultado del comportamiento colectivo de los átomos/moléculas individuales. En particular, cualquier propiedad medida \mathcal{A} puede ser interpretada como una función $\mathcal{A}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ que depende de un punto en el espacio de las fases. Ahora bien, si se quiere medir \mathcal{A} , digamos \mathcal{A}_m , la misma no se obtiene de una medida instantánea, sino que se requiere de un determinado lapso de tiempo (al igual que una medida experimental de cualquier índole). Durante éste período de tiempo, los átomos o moléculas evolucionan a través de muchas posiciones \mathbf{r}_i y momentos \mathbf{p}_i , esto es, el punto $\Gamma(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ se mueve por su trayectoria en el espacio de las fases. Por lo tanto, el valor medido \mathcal{A}_m es el promedio tomado durante un intervalo de tiempo t en el espacio de las fases:

$$\mathcal{A}_m = \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} \mathcal{A}(\mathbf{r}^N(\tau), \mathbf{p}^N(\tau)) d\tau \quad (31)$$

Para un sistema en equilibrio termodinámico este promedio debería ser independiente del tiempo inicial t_0 . Más aún, estando en equilibrio aceptamos que los promedios tomados en el intervalo de tiempo t se aproximan a $\langle \mathcal{A} \rangle$ que se obtendría si uno midiera en un tiempo infinito:

$$\mathcal{A}_m = \langle \mathcal{A} \rangle \quad (32)$$

donde

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} \mathcal{A}(\mathbf{r}^N(\tau), \mathbf{p}^N(\tau)) d\tau \quad (33)$$

Las ecuaciones 31 y 33 son iguales cuando la propiedad (\mathcal{A}) es una constante de movimiento. Sin embargo, en la practica esto no ocurre ya que las posiciones y momentos varían continuamente, esto es $\Gamma(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ se mueve en el espacio de las fases en una hipersuperficie a energía total constante. La mayoría de las cantidades

calculadas fluctuarán ya que $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ fluctúan.

Uno de los primeros controles que se realizan en una DM es si conserva la energía total E del sistema (en el colectivo microcanónico):

$$E = E_k(\mathbf{p}^N) + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) = \text{constante} \quad (34)$$

donde $E_k(\mathbf{p}^N)$ es la energía cinética y $\mathcal{U}(\mathbf{r}^N)$ la energía potencial.

La energía cinética es proporcional a la temperatura cinética del sistema:

$$\langle E_k \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} E_k(\mathbf{p}^N) d\tau = \frac{3}{2} N k_B T \quad (35)$$

donde

$$E_k = \frac{1}{2m} \sum_i^N \mathbf{p}_i^2 \quad (36)$$

de esta forma, a partir de los momentos \mathbf{p}_i es posible calcular la energía cinética del sistema y a su vez la temperatura del mismo:

$$T = \frac{1}{3mNk_b} \sum_i^N \mathbf{p}_i^2 \quad (37)$$

Otra propiedad de interés que puede calcularse a partir de la coordenadas de las partículas es la capacidad calorífica a volumen constante, según:

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{k_B T^2} \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle \quad (38)$$

la cual puede utilizarse para detectar transiciones de fase, ya que la misma presenta una anomalía en el punto crítico.

Propiedades estructurales

Las propiedades estructurales estáticas del sistema se pueden describir a través de la función de distribución de pares $g_p(r)$ y del factor de estructura $S(\mathbf{q})$.

La primera esta dada por:

$$g_p(r) = \frac{V \langle n(r, r + \Delta r) \rangle}{N 4\pi r^2 \Delta r} \quad (39)$$

donde $\langle n(r, r + \Delta r) \rangle$ indica el número de partículas que hay en una capa entre r y $r + \Delta r$, teniendo como origen una determinada partícula i . La función de distribución de pares es proporcional a la probabilidad de encontrar dos partículas separadas por una distancia $(r + \Delta r)$.

Experimentalmente lo que se mide, mediante *scattering* de neutrones y rayos X, es el factor de estructura estático $S(\mathbf{q})$. En el caso de líquidos y materiales amorfos, este sólo depende del módulo $|\mathbf{q}|$ y puede representarse como una integral sobre $g_p(r)$:

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^R r^2 [g_p(r) - 1] \frac{\text{sen}(qr)}{qr} dr \quad (40)$$

donde el valor de R debe escogerse menor que la mitad de la longitud de la caja de simulación.

Propiedades cinéticas

Las propiedades dinámicas más importantes que se pueden extraer de una simulación de dinámica molecular son las *funciones de correlación temporal* y los *coeficientes de transporte*. Las primeras son utilizadas para medir cómo los valores de alguna cantidad dinámica $\mathcal{A}(t)$ puede estar relacionada con los valores de otra cantidad $\mathcal{B}(t)$. En el caso de los coeficientes de transporte, los valores de los mismos pueden únicamente calcularse en dinámica molecular de equilibrio.

La función de auto-correlación de velocidades es una de las más frecuentemente calculadas en MD y se define de la siguiente forma:

$$\Psi(t) = \langle \mathbf{v}_i(t_0) \cdot \mathbf{v}_i(t_0 + t) \rangle \quad (41)$$

a partir de ella se pueden por ejemplo, simular espectros IR y compararlos directamente con experimentos.

Otra función de gran utilidad es el desplazamiento cuadrático medio (msd), que se utiliza para calcular el coeficiente de difusión (D) del sistema en cuestión según:

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \sum_i^N [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \right\rangle \quad (42)$$

Por lo tanto graficando el desplazamiento cuadrático medio $\left\langle \sum_i^N [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \right\rangle$ en función del tiempo de simulación t se puede extraer D de la pendiente del gráfico.

Interacciones atómicas

Para poder realizar una dinámica molecular, es necesario definir las interacciones entre las partículas. Para ello utilizaremos una función de energía potencial $\mathcal{U}(r)$ que depende únicamente de las coordenadas de los núcleos (utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer).

Una forma de obtener dicha función de energía es proponiendo una función con un conjunto de parámetros ajustables, de forma tal de reproducir ciertos valores o propiedades experimentales del material en cuestión. Este tipo de funciones se las conoce como **potenciales empíricos**. Ejemplo de este tipo de potenciales son: Morse, Lennard Jones, campos de fuerza de la mecánica molecular (Force Fields), etc.

Otra aproximación, es la de agregar alguna componente proveniente de cálculos cuánticos a una función potencial propuesta dentro de algún formalismo, dando lugar a una serie de metodologías denominadas **potenciales semi-empíricos**. Por ejemplo: método del átomo embebido (EAM¹) o métodos de Tigth Binding (ligadura fuerte).

Todos conocemos que en materiales reales la dinámica de los átomos es controlada por las leyes de la mecánica cuántica y que los enlaces están definidos por los electrones, (ausentes en cualquier simulación de dinámica molecular). Entonces, como justificamos el uso de potenciales empíricos o semiempíricos ?

El Hamiltoniano de un material real está definido por la presencia de núcleos y electrones interactuantes y lo podemos escribir de la siguiente forma:

¹Embedded Atom Method

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + \sum_\alpha \frac{p_\alpha^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|} - \sum_{i\alpha} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_\alpha|} \quad (43)$$

Los dos primeros términos se refieren a la energía cinética de los núcleos y electrones respectivamente y los tres términos restantes a la interacción coulombica entre los núcleos, electrones y núcleos-electrones respectivamente. En principio deberíamos resolver la ecuación de autovalores de Schrödinger:

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (44)$$

y encontrar la función de onda total $\Psi(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_\alpha)$ que contiene toda la información del sistema. Pero ... esto es imposible y por lo tanto debemos utilizar aproximaciones.

Utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer, podemos factorizar las funciones de onda de la siguiente manera:

$$\Psi(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_\alpha) = \Xi(\mathbf{R}_i)\Phi(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{R}_i) \quad (45)$$

donde $\Xi(\mathbf{R}_i)$ describe los núcleos y $\Phi(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{R}_i)$ depende paraméricamente de \mathbf{R}_i y describe los electrones. El problema puede ser formulado ahora en términos de dos ecuaciones de Schrödinger separadas:

$$\mathcal{H}_{\text{elec}}\Phi(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_\alpha) = \mathcal{U}(\mathbf{R}_i)\Phi(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_\alpha) \quad (46)$$

y

$$\mathcal{H}_i\Xi(\mathbf{R}_i) = E\Xi(\mathbf{R}_i) \quad (47)$$

donde el Hamiltoniano electrónico $\mathcal{H}_{\text{elec}}$ es:

$$\mathcal{H}_{\text{elec}} = \sum_\alpha \frac{p_\alpha^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_\alpha|} \quad (48)$$

La ecuación para el problema electrónico $\mathcal{H}_{\text{elec}}\Phi(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_\alpha) = \mathcal{U}(\mathbf{R}_i)\Phi(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_\alpha)$ nos da los autovalores de la energía $\mathcal{U}(\mathbf{R}_i)$ que depende paramétricamente de las coordenadas de los núcleos \mathbf{R}_i . Todos los efectos electrónicos son incorporados en $\mathcal{U}(\mathbf{R}_i)$ y dicha función es lo que se denomina *potential de interacción*.

Como vimos anteriormente en una simulación de dinámica molecular, nosotros reemplazamos la ecuación de Schrödinger por las ecuaciones de movimiento clásicas de Newton. Esta aproximación es justificada unicamente cuando la longitud de onda térmica de De Broglie es mucho menor que las distancias interatómicas más pequeñas (ésta justificación es válida para casi todos los átomos exepcto para los más livianos)

Potenciales de a pares

La energía total de un sistema de N átomos con interacciones representadas por un potencial empírico puede expresarse de la siguiente forma:

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i \mathcal{U}_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} \mathcal{U}_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} \mathcal{U}_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (49)$$

donde \mathcal{U}_1 representa auto-interacción, por ejemplo puede ser el efecto de un campo (eléctrico o magnético) externo, o la acción de una pared. El término \mathcal{U}_2 representa la interacción entre dos cuerpos, sólo depende de la distancia de separación entre las dos partículas y es lo que se conoce como *potencial de a pares*. A partir del tercer término se conocen como interacciones de muchos cuerpos o (*many body potentials*). En cualquiera de estos casos, la interacción entre un par de átomos se ve modificada por la acción de un tercero. A continuación se resumen los potenciales de interacción más utilizados en dinámica molecular:

- **Potenciales de a pares:**(esferas duras, Lennard-Jones, Morse, Coulomb, Force Fields, etc)
 - ✓ Para gases inertes, Interacciones intermoleculares en moléculas orgánicas.
 - ✓ Para sistemas modelos en casos generales.

✓ Para interacciones enlazantes de moléculas en gral.

■ **Potenciales *many body***: (Embedded Atom Method, Tigth Binding, Stillinger-Weber, Tersoff, etc)

✓ Para metales.

✓ Para estructuras de carbono (nanotubos, diamante), silicio, etc.

Derivación de un potencial de a pares

La energía potencial total de un sistema de N átomos interaccionando a través de un potencial de a pares puede ser escrita según:

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i \sum_{j>i} \mathcal{U}_2(\mathbf{r}_{ij}) \quad (50)$$

donde $\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$. El potencial más utilizado es quizá el de Lennard-Jones y su expresión es:

$$\mathcal{U}(r_{ij}) = \sum_i \sum_{j \neq i} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (51)$$

El término σ/r_{ij}^{12} representa la repulsion entre los átomos cuando los núcleos están muy cerca. Su origen físico se remonta al principio de Pauli: cuando las nubes electronicas comienzan a solaparse, la energía del sistema aumenta abruptamente. El exponente 12 fue elegido simplemente por cuestiones prácticas de cálculo. El segundo término (σ/r_{ij}^6) es dominante a distancias largas y constituye la parte atractiva del potencial.

Este forma funcional describe muy bien las interacciones de van der Waals en gases inertes y sistemas moleculares (Ar, Kr, CH₄, O₂, C₂H₄, etc) Algunos parámetros pueden encontrarse en J. Chem. Phys. 104 (1996) 8627.

En dinámica molecular necesitamos conocer la fuerza actuando sobre cada átomo de manera de poder resolver las ecuaciones de movimiento ya sea a través del algoritmo de Verlet o cualquier corrector-predictor. Las fuerzas están dadas por el

gradiente de la superficie de energía potencial (la fuerza sobre un átomo i es un vector apuntando en dirección al mínimo(steepest decent) de la superficie de energía potencial.)

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i}\mathcal{U}(\mathbf{r}_i) \quad (52)$$

Como vimos anteriormente para un potencial de a pares $\mathcal{U}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i \sum_{j>i} \mathcal{U}(r_{ij})$ donde:

$$r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \quad (53)$$

Por lo tanto la fuerza en un átomo i es:

$$\mathbf{F}_i = -\sum_{j \neq i} \nabla_{\mathbf{r}_i} U(r_{ij}) \quad (54)$$

$$= -\sum_{j \neq i} \left(\hat{x} \frac{\partial}{\partial x_i} + \hat{y} \frac{\partial}{\partial y_i} + \hat{z} \frac{\partial}{\partial z_i} \right) \mathcal{U}(r_{ij}) = -\sum_{j \neq i} \left(\hat{x} \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} + \hat{y} \frac{\partial r_{ij}}{\partial y_i} + \hat{z} \frac{\partial r_{ij}}{\partial z_i} \right) \frac{d\mathcal{U}(r_{ij})}{dr_{ij}} \quad (55)$$

$$= -\sum_{j \neq i} \left(\frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{r_{ij}} \right) \frac{d\mathcal{U}(r_{ij})}{dr_{ij}} = \sum_{j \neq i} \mathbf{f}_{ij} \quad (56)$$

Para el caso particular de un potencial de Lennard-Jones (como el que utilizaremos en el práctico) la expresión para calcular la fuerza sobre un átomo i nos queda:

$$\mathbf{F}_i = -\sum_{j \neq i} 24 \frac{\varepsilon \sigma^6 (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{r_{ij}^8} \left[1 - 2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (57)$$

A continuación se muestra un código en formato FORTRAN que ilustra la implementación del cálculo de la fuerza:

Potenciales *many body*

Método del átomo embebido - EAM

:

```

=====
subroutine Forces(x,y,z,fx,fy,fz,natm,Epot)
!-----
! Energies in eV, forces in eV/Angstroem, distances in Angstroem
implicit real(8) (a-h,o-z)

parameter (epsilon = 1.d0, sigma = 1.25d0, sigma2 = sigma * sigma)
parameter (Rcut = 2.d0, Rcut2 = Rcut * Rcut)

real(8) x(natm), y(natm), z(natm)
real(8) fx(natm), fy(natm), fz(natm)

do iatm = 1,natm
  fx(iatm) = 0.d0; fy(iatm) = 0.d0; fz(iatm) = 0.d0
end do
Epot = 0.d0

do iatm = 1,natm-1
  do jatm = iatm+1,natm
    dx = x(iatm) - x(jatm)
    dy = y(iatm) - y(jatm)
    dz = z(iatm) - z(jatm)
    r2 = dx*dx + dy*dy + dz*dz
    if (r2 < Rcut2) then
      fr2 = sigma2 / r2
      fr6 = fr2 * fr2 * fr2
      fpr = 48.d0 * epsilon * fr6 * (fr6 - 0.5d0) / r2      ! f/r
      fxi = fpr * dx
      fyi = fpr * dy
      fzi = fpr * dz

      fx(iatm) = fx(iatm) + fxi; fx(jatm) = fx(jatm) - fxi
      fy(iatm) = fy(iatm) + fyi; fy(jatm) = fy(jatm) - fyi
      fz(iatm) = fz(iatm) + fzi; fz(jatm) = fz(jatm) - fzi

      Epot = Epot + 4.d0 * epsilon * fr6 * (fr6 - 1.d0)
    end if
  end do
end do
end

```

Figura 2: Código FORTRAN para calcular la fuerza utilizando un potencial de Lennard-Jones

Una alternativa relativamente simple para poder describir el enlace metálico es a través del concepto de densidad electrónica local². Existen una variedad de métodos semi-empíricos conocidos en general como " *embedded atom*" o " *Glue*". Aquí nos concentraremos solamente en el método del átomo embebido (EAM) en su versión original desarrollada por Foiles et. al. [4].

Dentro del formalismo de la teoría del funcional de la densidad electrónica (DFT³) la energía electrónica total para un arreglo arbitrario de núcleos puede ser escrita como un único funcional de la densidad electrónica total. La idea en la que está fundamentada el EAM, es que la densidad electrónica total en un metal es bastante bien aproximada por una superposición lineal de contribuciones de los átomos indi-

²conocido como *local density approximation*

³Density Functional Theory

viduales. Por lo tanto, la densidad electrónica en la vecindad de cada átomo puede ser expresada como la suma de las contribuciones dadas por el átomo en cuestión, más la densidad electrónica de todos los otros vecinos. Para un sistema compuesto de N átomos, la expresión para calcular la energía puede ser escrita de la siguiente forma:

$$\mathcal{U}_{tot} = \sum_{i=1}^N G_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1 \neq i}^N \phi_{ij}(R_{ij}) \quad (58)$$

donde el primer término se denomina energía de embebimiento, y el segundo representa un potencial de a pares de corto alcance. $G_i(\rho_{h,i})$ representa la energía necesaria para embeber un átomo i en una densidad electrónica (ρ). $\rho_{h,i}$ es la densidad electrónica patrón en el átomo i debida a todos los otros átomos presentes en el sistema, y se define según:

$$\rho_{h,i} = \sum_{j=1 \neq i}^N \rho_j^a(R_{ij}) \quad (59)$$

donde ρ_j^a es la densidad electrónica atómica con distribución esférica, que contribuye el átomo j .

El último término en la ecuación 58, ϕ_{ij} , representa la interacción electrostática de a pares entre carozos iónicos y es calculada utilizando la ley de Coulomb:

$$\phi_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_i(r)Q_j(r)}{r_{ij}} \quad (60)$$

donde Q , representa la carga efectiva.

Detalles sobre simulaciones

En las simulaciones tanto de dinámica molecular, como de Monte Carlo (que veremos más adelante) hay una serie de herramientas que tienen que ver con el arte de las simulaciones en algunos casos y a la necesidad de contemplar cierto sistema físico en general. A continuación veremos algunas de las herramientas o *trucos* más utilizados en simulaciones.

Condiciones de contorno periódicas

Un aspecto fundamental a considerar cuando se realiza una simulación es el número de partículas que integran el sistema. Típicamente se realizan simulaciones que implican cientos o a lo sumo unos pocos miles de átomos. El tiempo de ejecución de los programas crece rápidamente con el número de átomos del sistema, debido fundamentalmente a la evaluación de las fuerzas entre los átomos, por lo que es necesario mantener su número tan reducido como sea posible. El problema es que un sistema de tamaño tan reducido (compárese con el número de partículas de un mol, del orden de 10^{23}) no es representativo del seno de un material, ya que el sistema está dominado por los efectos de superficie. Por ejemplo, en un cubo compuesto por 1000 átomos, aproximadamente la mitad de ellos se encuentra en la superficie del mismo. Como consecuencia, el material está rodeado de superficies en las que los átomos no experimentan las mismas fuerzas que en el interior, lo cual no es una simulación realista del material en cuestión.

El problema se resuelve mediante la utilización de las denominadas *condiciones de contorno periódicas*. Para este caso, la caja de simulación que contiene el sistema se replica en las direcciones paralelas a la superficie, digamos por ejemplo en la dirección

x e y y de esta forma en el plano $x - y$ se genera una superficie infinita. De esta forma si el i -ésimo átomo se mueve en una dirección, los correspondientes átomos de las demás réplicas o imágenes se mueven exactamente de la misma manera. Por lo tanto, si un átomo sale de la caja de simulación, otro átomo de una de las imágenes ingresará por la cara opuesta. Esto no significa que las imágenes están directamente en la simulación, las mismas son virtuales y es solo un artificio para representar la periodicidad del sistema. Una versión bidimensional que muestra esquemáticamente el funcionamiento de esta metodología se muestra en la figura 3

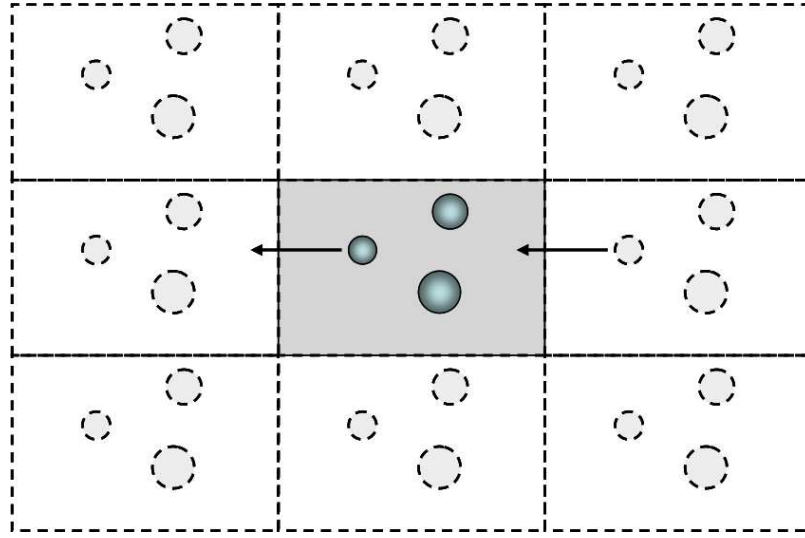


Figura 3: Representación esquemática de las condiciones de contorno periódicas

Una dada partícula, digamos por ejemplo i , interactuará con todas las otras partículas en el sistema periódico infinito, esto quiere decir que interactuará con todas las otras partículas de la caja de simulación, más todas las imágenes periódicas (réplicas). Para ejemplificarlo consideremos que las interacciones son de a pares y aditivas, entonces la energía potencial $\mathcal{U}(r)$ de N partículas es:

$$\mathcal{U}(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i < j} u(r_{ij}) + \sum_n \sum_{i < j} u(|r_i - r_j + nxL|) \quad (61)$$

donde las sumatorias del segundo término del lado derecho de la ecuación son infinitas. Por lo tanto, es necesario realizar un truncamiento del potencial de interacción de forma tal de poder truncar la sumatoria anterior para valores mayores a un determinado r .

Convención de imagen mínima

Una de las condiciones más fuertes que debe imponerse en la simulación de DM para poder aplicar las condiciones de contorno, es que el tamaño de la caja de simulación debe ser mayor que $2r_{cut}$ donde r_{cut} (radio de corte) representa el valor de la distancia interatómica en el cual el potencial de interacción se anula. Esta condición es lo que se conoce como *convención de imagen mínima* y se muestra esquemáticamente en la figura 4.

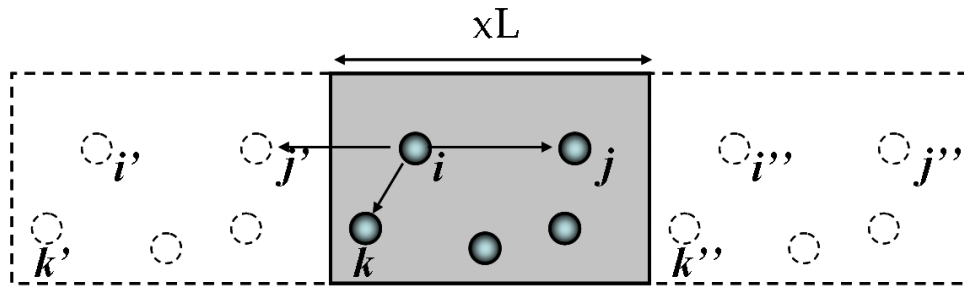


Figura 4: Representación esquemática de la convención de imagen mínima

Como se observa en la figura, el potencial de interacción se evaluará calculando la distancia de interacción mínima, por ejemplo para la partícula i interaccionando con la partícula j , si $r_{ij} > r_{cut}$, entonces se debe buscar la imagen más cercana j' , en un pseudo-código FORTRAN sería:

$$\begin{aligned}
 dx &= x(j) - x(i) \\
 \text{IF } (dx > xL/2) \text{ } dx &= dx - xL \\
 \text{IF } (dx < -xL/2) \text{ } dx &= dx + xL
 \end{aligned}$$

Lista de vecinos de Verlet

Si bien utilizaremos potenciales de interacción que están truncados en algún valor de r , se requiere, de todos modos, el cálculo de todas las distancias interatómicas del sistema, $\frac{1}{2}N(N-1)$ en total, y su comparación con r_{cut} para decidir si se trunca o

no la interacción, proceso que en sí mismo consume un apreciable tiempo de cálculo. Verlet propuso un método para reducir el número de distancias a evaluar en cada paso de integración, y se conoce como *lista de vecinos de Verlet* [3]. Este método consiste en almacenar una lista de átomos vecinos para cada átomo del sistema, que se actualiza cada cierto número de pasos de integración. El método se basa en el hecho de que los átomos que pueden entrar o salir de la esfera definida por la distancia de corte, que son los que están en un momento dado cerca de la superficie de esa esfera, serán esencialmente los mismos unos pocos pasos de integración después. De este modo, se define una esfera de radio r_l algo mayor que la esfera de corte, y se almacena una lista con las identidades de las partículas contenidas en su interior (véase la Figura 5).

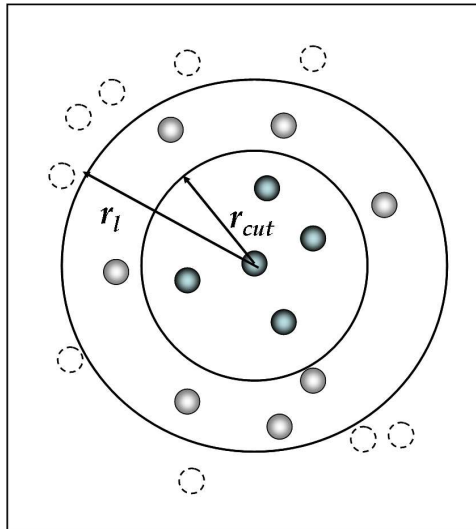


Figura 5: Representación esquemática de la lista de vecinos de Verlet

Esta distancia de lista, r_l , debe ser lo suficientemente grande para que en un cierto número de pasos de integración no penetren dentro de la esfera de corte partículas que estaban inicialmente fuera de la esfera de la lista. Típicamente esta distancia de lista se hace igual a $r_l = r_{cut} + 1,5 \text{ \AA}$. Así, durante un cierto número de pasos de integración, solo se evalúan las distancias entre cada átomo y aquellos otros incluidos en su lista de Verlet. Esta lista ha de actualizarse periódicamente, ya que transcurrido cierto tiempo el movimiento de las partículas es suficiente para que penetren en la esfera de corte partículas no incluidas en la lista de vecinos. Para las

distancias de lista habitualmente utilizadas, el intervalo adecuado de actualización de estas listas de vecinos suele ser de unos 10-20 pasos de integración. En el siguiente pseudo-código FORTRAN se muestra la implementación de la misma.

```
DO i=1,N-1
DO j=i+1,N
dx=x(i)-x(j)
dy=y(i)-y(j)
dz=z(i)-z(j)
rijsq = dx*dx + dy*dy + dz*dz
IF (rijsq.LT.rlsq) THEN
NLIST = NLIST + 1
LIST(NLIST) = j
END IF
END DO
END DO
```

Donde el vector (NLIST) contiene el número de vecinos y (LIST) identifica cuales son los vecinos.

Bibliografía

- [1] J. M. Haile *Molecular Dynamics Simulations - Elementary Methods* (Wiley Int., New York) 1997.
- [2] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling *Numerical Recipes in FORTRAN 77: The Art of Scientific Computing* (1994).
- [3] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Charendon Press - Oxford) 1987.
- [4] S. M. Foiles, M. I. Baskes and M. S. Daw *Phys. Rev. B* 33 (1986) 7983