



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

FACTOR DE ESTRUCTURA ESTÁTICO
DE METALES ALCALINOS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

FÍSICO

PRESENTA:

CARLOS ALONSO CERVANTES BELTRÁN

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

DR. JORGE LÓPEZ LEMUS, UAEMex
DR. ROBERTO LÓPEZ RENDÓN, UAEMex



TOLUCA, MÉXICO; ENERO DE 2014

Objetivos

Existen diferentes funciones de potencial que han mostrado tener éxito en el estudio de los metales alcalinos. Sin embargo, estas funciones al ser analíticamente complejas dificultan su implementación en un código de dinámica molecular, además, sería necesario emplear un mayor tiempo de cómputo. De manera particular creemos que utilizando el potencial de Morse Modificado podremos ser capaces de estudiar el comportamiento de los metales alcalinos.

El objetivo central de esta tesis fue realizar una estimación numérica del factor de estructura estático de los metales alcalinos Na, K, y Rb, bajo diferentes condiciones de densidad y temperatura empleando el potencial de interacción de Morse Modificado. Adicionalmente se consideran los siguientes objetivos particulares:

- Desarrollar un código de dinámica molecular paralelizado empleando OpenMp y CUDA
- Analizar los cambios en las propiedades de estructura de los metales alcalinos al variar temperaturas y densidades.
- Analizar la difusión y viscosidad de corte a distintas condiciones termodinámicas.

Introducción

El capítulo 1, como su nombre lo indica, está dedicado a la descripción de las principales características que refieren a los metales alcalinos. Se incluye además, estudios, por ejemplo, de dispersión de rayos-X para los metales alcalinos como los llevados a cabo por Alblas & Lugt (1980), por otra parte Matsuda & Mori *et.al* (1991) aplicaron teoría de ecuaciones integrales con la aproximación MHNC para reproducir las funciones de distribución radial de los metales alcalinos, incluso se han aplicado métodos de simulación para entender el comportamiento de estos elementos.

Por otra parte, en el capítulo 2 se abordan los fundamentos del método de dinámica molecular como metodología aplicada al estudio de los metales alcalinos. Dentro de las elementos notables de esta metodología de simulación se incluyen los algoritmos de integración, configuración inicial, condiciones de borde periódicas, condición de mínima imagen, radio de corte, termostatos, entre otros. Así mismo, se detalla la forma en que estos elementos se implementan en un código de dinámica molecular.

El capítulo 3 comprende las propiedades de estructura (Función de distribución por pares y factor de estructura estático) y las propiedades de transporte (difusión y viscosidad) que nos ayudaran a entender el comportamiento de los metales alcalinos. Por otro lado, se presenta la implementación de este tipo de propiedades en el código de dinámica molecular desarrollado en el presente trabajo de tesis.

Por último, en el capítulo 4 se reportan los resultados obtenidos de las propiedades de estructura y transporte de los metales alcalinos mediante dinámica molecular. Se realiza un análisis y discusión del comportamiento de estas propiedades bajo distintas condiciones de temperatura y densidad. Adicionalmente se realizó una discusión de la influencia que tienen los coeficientes de difusión y viscosidad sobre las propiedades de transporte, ya que a partir de estos coeficientes, puede determinarse la forma cualitativa que tendrá el factor de estructura y la función de distribución radial por pares de los metales alcalinos.

En el apéndice [A](#) se detallan las principales características del código de dinámica molecular paralelizado que se desarrollado durante este trabajo de tesis. Así mismo, se muestra el desempeño que ofrecen este tipo de códigos frente a sus versiones en serie.

Índice general

Objetivos	IV
Introducción	V
1. Metales Alcalinos	1
1.1. Características de los metales alcalinos	2
2. Metodología de Simulación	4
2.1. Dinámica Molecular	5
2.2. Potencial de Interacción	5
2.2.1. Modelo de Interacción	8
2.3. Configuración Inicial	10
2.4. Algoritmos de Integración	11
2.4.1. Verlet	13
2.4.2. Velocity-Verlet	14
2.4.3. Leap-Frog	14
2.5. Condiciones Periódicas de Frontera	15
2.5.1. Convención de mínima imagen	17
2.6. Reducción del tiempo de cómputo	19
2.6.1. Truncamiento del potencial	19
2.6.2. Listas de vecinos	20
2.6.3. Linked-list	21
2.7. Dinámica molecular a temperatura y/o presión constante	22
2.7.1. Termostatos	23
2.7.2. Barostatos	25
3. Propiedades Termodinámicas	28
3.1. Energía Interna	28
3.2. Propiedades de Estructura	29
3.2.1. Función de distribución por pares	29
3.2.2. Factor de estructura estático	30
3.3. Propiedades de Transporte	33
3.3.1. Difusión	33
3.3.2. Viscosidad	34

4. Resultados	36
4.1. Condiciones de Simulación	36
4.2. Análisis de Resultados	37
4.2.1. Factor de Estructura Estático	38
4.2.2. Función de distribución por pares	41
4.2.3. Propiedades de Transporte: η y D	42
 Conclusiones	 47
 Apéndices	 48
A. Dinámica Molecular en paralelo	48
B. Unidades Reducidas	51
 Referencias	 53

Capítulo 1

Metales Alcalinos

A través de los años se han realizado distintos estudios sobre los metales alcalinos de forma teórica experimental y computacional. Dentro de estos estudios se han reportado resultados para las propiedades de estructura (función de distribución radial y factor de estructura) y de transporte (coeficiente de viscosidad y de difusión) de los metales alcalinos [1, 2, 3, 4, 5], esto, a través del uso de técnicas de simulación como el método de Monte Carlo (MC) o el de Dinámica Molecular (DM). Estos estudios se han llevado a cabo mediante el uso de distintos potenciales [6, 7]. Entre estos trabajos se destaca la aplicación del método del átomo incrustado o embebido (EAM, por sus siglas en inglés), propuesto inicialmente por Daw & Baskes (1984), el cual se basa en la teoría funcional de la densidad. También podemos destacar el método de Hasegawa *et.al* (1990) y el de Baria *et.al* (2010), siendo este último uno de los más exitosos para reproducir el comportamiento de estos metales, el cual tiene fundamento en la teoría de perturbaciones de segundo orden [8], no obstante, en ambos casos debido a la alta complejidad analítica de la función del potencial, su implementación en un código de simulación dista de ser trivial, además son altamente costosos computacionalmente. De igual forma debemos mencionar que en un trabajo anterior llevado a cabo por Lemus *et.al* (2007) se han estimado las funciones de distribución radial y las propiedades de transporte de los metales alcalinos en estados termodinámicos específicos [4], mediante una modificación al potencial de Morse, al que se le denominó potencial de Morse Modificado.

Sin embargo, a pesar de estos estudios aún no ha quedado completamente comprendida la forma en que los metales alcalinos Li, Na, K, Rb, Cs y Fr¹, se comportan ante distintas condiciones termodinámicas.

Las simulaciones por computadora han hecho posible el que se puedan realizar distintos estudios a nivel molecular de los metales alcalinos, permitiendo al mismo tiempo, eliminar las distintas limitaciones y riesgos existentes que se presentan en el laboratorio, de modo que sea posible realizar un estudio de estos materiales bajo distintas condiciones termodinámicas.

En este trabajo de tesis planteamos usar el potencial de Morse Modificado como ley de interacción entre las partículas de los metales alcalinos Na, K y Rb, diferenciándose del trabajo realizado por Lemus *et.al* (2007) en el hecho de que ahora se

¹El Fr es un elemento radiactivo e inestable, el isótopo más estable que se conoce (²²³Fr) tiene una vida media de 21 minutos

realizará un análisis del comportamiento de estos elementos bajo distintas condiciones termodinámicas, además de que se estimará el factor de estructura estático el cual jugará un papel determinante en el análisis de los resultados obtenidos, debido a que será posible comparar nuestros resultados con aquellos derivados de manera experimental y teóricamente [6]. De igual forma se estimarán las propiedades de transporte como lo son la auto-difusión y viscosidad de corte de estos elementos. Otra diferencia importante es que trabajaremos con un número mayor de partículas ($N = 5324$) que aquellas utilizadas en el trabajo previo ($N = 2000$). Este hecho obedece a que la difusión [9, 10, 11] y el factor de estructura dependen del número de partículas que se utilizan, por lo cual, al manejar un mayor número de partículas se obtendrá una mayor precisión en nuestros resultados.

Para determinar el comportamiento de los metales alcalinos ante distintas condiciones termodinámicas, es necesario analizar los cambios que se observan en las propiedades de estructura y de transporte ante tales condiciones. En este trabajo se estudiará el comportamiento de dichas propiedades al variar la temperatura y mantener fija la densidad de estos elementos.

1.1. Características de los metales alcalinos

Resulta primordial para cualquier estudio de los metales alcalinos tener en cuenta alguna de las principales características y propiedades de estos, lo cual en un futuro nos permitirá realizar un mejor análisis de los resultados obtenidos. Así, en los siguientes párrafos se tratará de cubrir algunas de las principales cualidades de estos metales.

Los metales alcalinos se encuentran situados en el grupo **I** de la tabla periódica, estos se caracterizan por tener un color plateado, a excepción del Cs que presenta un color dorado, además, son bastante blandos, tanto que es posible cortarlos con un simple cuchillo de cocina. Al igual que el resto de los demás metales, los metales alcalinos son maleables, dúctiles y son buenos conductores de calor y electricidad. Los átomos de estos metales poseen un electrón en su nivel energético más alto, valencia 1, el cual tienden a cederlo o perderlo con bastante facilidad, lo cual se debe a su baja afinidad electrónica y su baja energía de ionización.

La facilidad con la que se da el electrón de valencia, es determinante en las propiedades físicas y químicas de estos metales, este hecho puede observarse en los puntos de fusión y ebullición, los cuales son relativamente bajos, en comparación con los de otros metales [12], véase la Tabla 1.1. Por ejemplo el Cs puede fundirse casi a temperatura ambiente.

Una de las principales características de los metales alcalinos es su alta reactividad. Por ejemplo, al entrar en contacto con el aire se recubren rápidamente de una capa de hidróxido. Esta reacción se torna violenta cuando entran en contacto con el agua, ya que en esta se libera hidrógeno en su forma gaseosa, y al ser la reacción exotérmica, se puede generar el suficiente calor para encender el hidrogeno y producir fuego

Elemento	Li	Na	K	Rb	Cs
Numero atómico	3	11	19	37	55
Configuración electrónica	[He]2s ¹	[Ne]3s ¹	[Ar]4s ¹	[Kr]5s ¹	[Xe]6s ¹
Radio atómico (Å)	1.52	1.86	2.27	2.48	2.65
Radio Iónico (Å)	0.74	1.02	1.38	1.49	1.70
Punto de fusión (°C)	180	98	64	39	29
Punto de Ebullición (°C)	1326	883	756	688	690
1. ^a Energia de Ionización (kJ/mol)	520	496	419	403	375
2. ^a Energia de Ionización (kJ/mol)	7297	4561	3069	2650	2420

Tabla 1.1: Propiedades de los Metales Alcalinos. Datos tomados de A.G. Sharpe. *Química Inorgánica* Reverte, 1996.

o una explosión. El trabajar con este tipo de elementos resulta bastante riesgoso ya que no es necesario que entren en contacto directo con el agua para que puedan reaccionar violentamente, bastaría con la humedad de la piel o del aire para que ello ocurriera, por lo que deben de guardarse bajo sustancias inertes como el Queroseno o el Argón que los mantenga apartados de un entorno húmedo.

Entre sus principales aplicaciones² podemos encontrar desde la manufactura de productos químicos (jabones, fertilizantes, etc.), aleaciones aeroespaciales, industria textil, hasta el desarrollo de fármacos para el tratamientos psiquiátricos, como la depresión o la bipolaridad, entre otros.

²La fórmula original de la bebida *7-up* contenía compuestos de Litio, está se vendía asegurando que proporcionaba una abundancia de energía, entusiasmo y ojos brillantes, este compuesto se eliminó en 1950 cuando se descubrió que podía usarse en el tratamiento de transtornos mentales [13].

Capítulo 2

Metodología de Simulación

La simulación por computadora representa un método alternativo a la investigación científica, y tiene como objetivo el uso extensivo e intensivo de computadoras para resolver numéricamente aquellas ecuaciones de movimiento que son representativo de un fenómeno natural.

La ventaja de este tipo de metodología radica en el hecho de que no solo se puede emplear para reproducir experimentos de laboratorio, sino que además nos brinda la posibilidad de representar aquellas condiciones experimentales que difícilmente pueden desarrollarse en el laboratorio, eliminando a la vez los riesgos que pudieran presentarse. Al mismo tiempo nos permite variar libremente las condiciones bajo las cuales se realiza la simulación brindando la posibilidad de determinar los límites bajo los cuales es válido nuestro modelo.

Con el paso de los años y el desarrollo de nuevas tecnologías de cómputo a sido posible utilizar la simulación para estudiar sistemas cada vez más complejos. De tal forma que esta metodología se ha extendido al estudio de cualquier tipo de problemas de indole biológico, químico o incluso el diseño de fármacos.

De forma general podemos decir que la simulación de un sistema físico consiste en considerar que éste está sometido a determinadas condiciones de temperatura, presión, densidad, etc., y que además está compuesto por un número determinado de partículas N , las cuales se encuentran contenidas en un volumen V cualquiera, donde el movimiento de estas se encuentra dictado por el modelo utilizado.

Existe una gran variedad de técnicas de simulación, siendo el método de Dinámica Molecular (DM) y Monte Carlo (MC) los más ampliamente usadas, debido al éxito para poder predecir una amplia variedad de sistemas termodinámicos ya sea en estado líquido, sólido o gaseoso. En nuestro caso resulta de gran interés el método de DM por lo que en la siguientes secciones se abordaran algunas de las principales características y conceptos empleados en está metodología. Se recomienda consultar [14, 15, 16, 17] para una revisión más detallada tanto de DM como de MC. Una introducción a otros métodos de simulación puede encontrarse (Dinámica Browniana, Dinámica de Partículas Disipativas, Lattice Boltzman) en [17].

2.1. Dinámica Molecular

Es posible distinguir dos tipos de DM, una para sistemas en equilibrio termodinámico y otra para sistemas que se encuentran fuera del equilibrio termodinámico. En este trabajo nos limitaremos a dar una descripción para aquellos sistemas que se encuentran en equilibrio termodinámico. Este tipo de DM comúnmente se aplica a sistemas que contienen un número fijo de partículas N , las cuales se encuentran contenidas en un volumen $V = \rho/N$, el cual además se encuentra totalmente aislado del exterior, lo que implica que la energía total E se mantiene constante. Así, de esta forma las variables N, V, E son las que determinan el estado termodinámico del sistema, sobre entendiéndose que el ensamble microcanónico es el ensamble *natural* de una DM en equilibrio. Sin embargo, es posible emplear la dinámica molecular en otro tipo de ensambles como el canónico (NVT) o el mismo isotérmico-isobárico (NPT).

La Dinámica Molecular es un método de simulación de carácter determinístico, el cual consiste en resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento para cada una de las N partículas que conforman dicho sistema, haciendo uso de la segunda ley de Newton

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.1)$$

donde m_i , \mathbf{r}_i y \mathbf{F}_i representan la masa, posición y la fuerza que actúa sobre la partícula i debida a las $N - 1$ restantes respectivamente. Así de esta forma se obtiene una descripción de como las posiciones, velocidades y orientaciones de las partículas cambian con el tiempo. Si tenemos en cuenta que nuestro sistema se encuentra totalmente aislado podemos considerar que las fuerzas entre moléculas son conservativas, y de esta manera relacionar la fuerza que actúa sobre la partícula i con una función de potencial $\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)$, de modo que

$$\mathbf{F}_i = - \frac{\delta \mathcal{V}(\mathbf{r}^N)}{\delta \mathbf{r}_i} \quad (2.2)$$

donde $\delta/\delta \mathbf{r}$ representa el gradiente. Debido a que el sistema se compone por N partículas, lo que obtenemos es un conjunto de N ecuaciones similares a (2.2) las cuales se deben de resolver para determinar el movimiento de las partículas debido a las fuerzas que actúan entre ellas.

2.2. Potencial de Interacción

En una simulación lo que se pretende es caracterizar a nivel microscópico algún sistema de interés de modo que a través de la mecánica estadística podamos determinar las propiedades físicas de dicho sistema. Sin embargo, para realizar dicha caracterización es necesario emplear una descripción de las interacciones ya sean

intermoleculares ¹ y/o intramoleculares² que gobiernan el mundo microscópico. La descripción de dichas interacciones está determinada por una función de la energía potencial \mathcal{V} , la cual contiene algunas de las principales características de las partículas, como puede ser la forma geometría de estas o si se trata de partículas rígidas o blandas.

Por lo general para un sistema de N partículas \mathcal{V} es representada como una función que depende de las coordenadas de todas las partículas

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}^N) = \mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.3)$$

el cual puede dividirse en una suma de términos que dependan de las coordenadas de las partículas ya sea de forma individual, por pares, tercias, etc., es decir

$$\mathcal{V} = \sum_i U_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} U_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (2.4)$$

donde el primer término de la derecha representa una fuerza externa que actúa sobre el sistema, mientras que el segundo término, el potencial por pares, representa la interacción entre pares de partículas, el tercer término, potencial por ternas, representa las interacciones entre tres de partículas y así de forma sucesiva [15]. La contribución de los términos que involucran cuatro o más cuerpos a la energía potencial \mathcal{V} resultan despreciables en comparación con la contribución hecha tanto por U_2 como por U_3 , siendo el primero el que mayor contribuye a \mathcal{V} y por lo tanto el de mayor importancia. Los potenciales por pares dependen sólo de la separación entre pares de partículas $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$.

En una simulación muy pocas veces son tomadas en cuenta las interacciones por tercias, ya que al hacerlo el tiempo de cómputo aumentaría considerablemente, pero principalmente debido a que se ha demostrado que el potencial por pares puede por sí mismo describir muy bien ciertos sistemas físicos, sin embargo, es posible incluir los efectos de las interacciones de tres o incluso de más cuerpos a la energía potencial si se define un potencial por pares que represente dichos efectos. Este tipo de potenciales se define como *potenciales efectivos* por pares, $U_2^{eff}(r_{ij})$ o simplemente $U(r_{ij})$ [15]. La incorporación de los efectos de las interacciones se realiza implícitamente a través de los parámetros del potencial. De ésta forma y al considerar que no existe un campo externo que actúe sobre el sistema, la ecuación (2.4) se puede reducir a la siguiente expresión

$$\mathcal{V} \approx \sum_i \sum_{j>i} U(r_{ij}) \quad (2.5)$$

Al sustituir ésta última ecuación en (2.2), la fuerza que actúa sobre la partícula i es

¹Son interacciones que ocurren entre moléculas, las cuales se pueden clasificar según su alcance. Es decir, de corto y largo alcance.

²Interacciones entre los átomos que forman una molécula, por lo general estas se modelan mediante una función del tipo armónico.

la debida a un potencial por pares $U(r_{ij})$, tal que

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i &= \sum_{j>i} \mathbf{F}_{ij} \\ \sum_{j>i} \mathbf{F}_{ij} &= -\frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \end{aligned} \tag{2.6}$$

Es necesario resaltar que el potencial U elegido para representar las interacciones del sistema no es más que un modelo que representa de forma adecuada o simplificada las interacciones reales del sistema de estudio, por lo cual la calidad de los resultados obtenidos a partir de algún potencial dependerá de los detalles de la interacción real que contenga, o mejor dicho de la fidelidad con la que U represente las interacciones reales. Sin embargo, el tener en cuenta un mayor o menor grado de fidelidad de las interacciones reales, repercutirá en la complejidad analítica de U , lo cual a su vez se traducirá en un aumento o reducción en el tiempo de cómputo empleado respectivamente. Por éste motivo se debe de tener un compromiso claro entre la calidad esperada de los resultados a obtener y el tiempo de cómputo dispuesto a pagarse. Ésta es la razón por la cual la elección del potencial de interacción es la parte más importante de una simulación.

2.2.1. Modelo de Interacción

La descripción de la interacción entre dos partículas está determinada por el potencial de interacción, el cual se suele obtener a través de resultados experimentales, mediante cálculos mecánico-cuánticos o sencillamente a través de modelos parametrizados. En los siguientes apartados se describen algunos de los potenciales más ampliamente conocidos, incluyendo en esta descripción el potencial de interacción utilizado durante este trabajo.

Lennard-Jones

Uno de los potenciales por pares extensamente usado en simulación es sin duda alguna el potencial de Lennard-Jones (LJ). En la figura 2.1 puede observarse una representación de este potencial. Esto se debe principalmente a la sencillez que posee, ya que basta con especificar dos parámetros (ϵ y σ) para obtener una descripción bastante aceptable de las propiedades del sistema, por ejemplo, el caso de los gases nobles (Neón, Argón, Kriptón, Xenón) donde al especificar los valores adecuados de los parámetros es posible dar una descripción bastante precisa de sus propiedades ya sea en fase gaseosa, líquida y sólida. El potencial LJ está dado por la siguiente expresión

$$U_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.7)$$

donde r_{ij} es la distancia de separación entre la partícula i y la partícula j . El parámetro σ determina la distancia a la que el potencial de interacción entre dos partículas es cero, ϵ representa la energía mínima de interacción. Comúnmente los parámetros σ y ϵ son calculados a partir de datos experimentales.

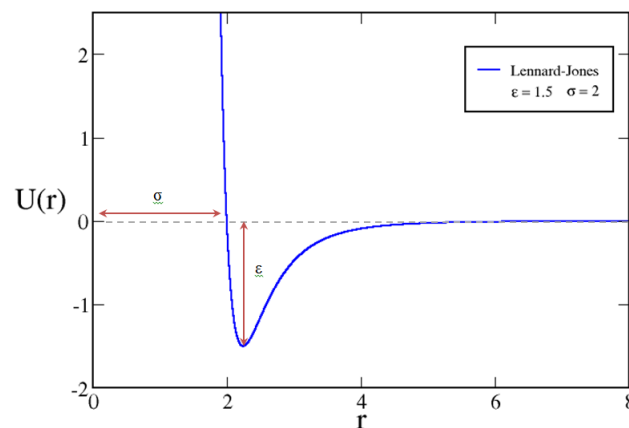


Figura 2.1: Potencial de Lennard-Jones

Morse

El potencial de Morse [18] es un potencial empírico que se usa frecuentemente para representar la energía potencial de una molécula diatómica, véase la figura 2.2, y viene dado por

$$U_M(r) = D_e (e^{-2a(r-r_0)} - e^{-a(r-r_0)}) \quad (2.8)$$

donde, r es la distancia de separación entre los núcleos de los átomos, y r_0 es la distancia de equilibrio entre los átomos a la cual se alcanza la energía mínima de interacción, $U_M = -D_e$, este parámetro también se puede interpretar como la energía de disociación de la molécula, es decir, la energía necesaria para separar los átomos a una distancia infinita. El parámetro a permite modular el ancho de la parte atractiva del potencial, este se puede obtener a partir de la siguiente relación

$$-a = \sqrt{\frac{k}{2D_e}}$$

donde k es la constante de fuerza de enlace.

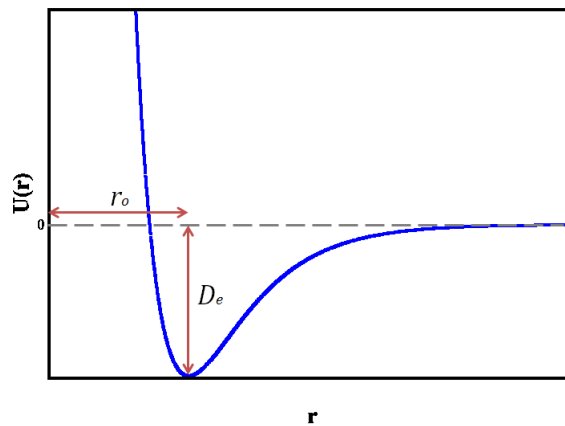


Figura 2.2: Potencial de Morse

Morse-Modificado

El potencial de Morse-Modificado (MM) [19], como su nombre lo indica, es una modificación al potencial original de Morse. Esta modificación consiste básicamente en agregar un parámetro adicional al potencial de Morse, el cual permitirá modular la profundidad del pozo de potencial. La ventaja de usar este potencial radica en el hecho de que podemos modular tanto la profundidad como el alcance de la parte atractiva del potencial. Este potencial en unidades reducidas, véase el apéndice B, se define como

$$U_M^*(r) = \frac{4}{r^*\alpha} \left(e^{-2\beta(r^*-1)} - e^{-\beta(r^*-1)} \right) \quad (2.9)$$

donde α es el parámetro que modula la profundidad del pozo de potencial, β es el parámetro que ajusta el alcance de la parte atractiva del potencial.

En la figura 2.3 podemos comparar los efectos de los dos parámetros, obsérvese que conforme el valor del parámetro β aumenta, el alcance de la parte atractiva del potencial disminuye, mientras que cuando α toma valores grandes, la intensidad de atracción entre las partículas disminuye. Los parámetros α y β utilizados para los metales alcalinos han sido ajustados a partir de la función de distribución radial.

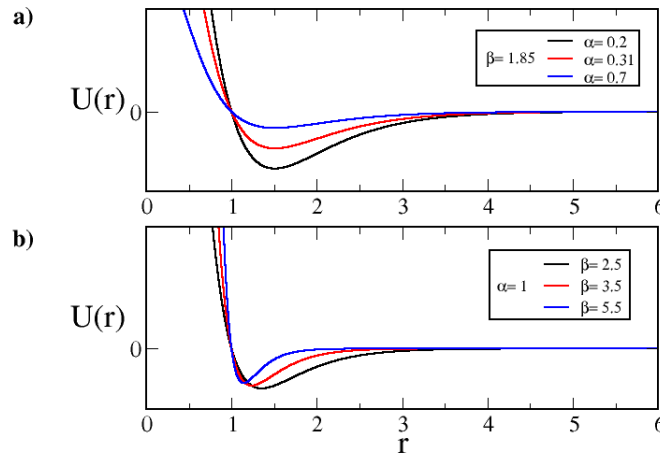


Figura 2.3: Potencial de Morse-Modificado. a) Al tomar valores cada vez más grandes de α la profundidad del pozo del potencial disminuye. b) El alcance de la parte atractiva del potencial incrementa al disminuir el valor de β .

2.3. Configuración Inicial

Para comenzar una simulación es necesario asignar al sistema una configuración inicial, la cual consiste en asignar a cada una de las N partículas del sistema una

posición y velocidad inicial³. La configuración inicial debe de asignarse de tal forma que el sistema se encuentre lo más cerca posible del estado de equilibrio, ya que en caso contrario sería necesario emplear un mayor tiempo de computo para que el sistema pudiera alcanzar el equilibrio.

La forma en que se asignan las posiciones iniciales a cada una de las partículas que conforman el sistema está determinado por la fase o estado que se pretende simular. Así, en el caso de los sólidos cristalinos, las posiciones se deben asignar según el arreglo cristalino correspondiente al sistema real a simular, como pueden ser **FCC**, **BCC** o **CS** [14, 15]. En el caso de los líquidos, la asignación de las posiciones se pueden tomar de cualquier tipo de arreglo siempre y cuando las partículas mantengan una mínima separación entre ellas. Se debe tener en cuenta que con este método las partículas pueden quedar muy cercanas entre ellas, lo que ocasionaría la existencia de fuerzas dentro del sistema que pudieran llegar a desestabilizar a este. Un método que representaría una manera más *natural* de obtener la configuración de un líquido, se obtiene partiendo inicialmente de la configuración de un sólido cristalino, de modo que una vez iniciada la simulación la estructura cristalina empezara a *fundirse* hasta que se alcanzará la fase líquida.

Para el caso de las velocidades iniciales, a cada partícula se le asigna una velocidad que es tomada aleatoriamente de una distribución Maxwell-Boltzman la cual corresponde con la temperatura deseada [17]. Una vez asignadas las velocidades debe de verificarse que el momento lineal total del sistema sea igual a cero, es decir, que el sistema completo no presente un movimiento traslacional. En caso contrario se debe de calcular el momento lineal promedio por partícula y restarlo al de cada partícula, de forma que al volver a calcular el momento lineal total del sistema éste sea igual a cero.

2.4. Algoritmos de Integración

Uno de los aspectos más fundamentales e importantes en cualquier simulación son los algoritmos de integración, ya que con estos seremos capaces de resolver las ecuaciones de movimiento del sistema, lo que nos permitirá obtener una serie de sucesivas configuraciones con las cuales se pueda seguir la evolución temporal de dicho sistema.

El método de diferencias finitas es tal vez el método más usado para integrar numéricamente las ecuaciones de movimiento de Newton. Éste método consiste en discretizar el segmento de tiempo en pequeños intervalos de tiempo Δt , es decir, cambiar la parte infinitesimal del tiempo por un intervalo finito dentro del cual las fuerzas se suponen constantes. Ésta metodología convierte las ecuaciones diferenciales en ecuaciones de diferencias finitas, las cuales se obtienen a partir de un desarrollo en

³Para el caso de un sistema tridimensional (x, y, z) , es necesario definir $3N$ coordenadas y $3N$ velocidades.

serie de Taylor de la función desconocida.

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x - a)^n \quad (2.10)$$

Por ejemplo, tengamos en cuenta la expansión en serie de Taylor para la componente x del vector de posición \mathbf{r} ,

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{dx(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2x(t)}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3x(t)}{dt^3} \Delta t^3 + \dots + \frac{1}{n!} \frac{d^n x(t)}{dt^n} \Delta t^n \quad (2.11)$$

si tenemos en cuenta que las derivadas de orden mayor que dos carecen de un significado físico, podemos truncar ésta serie hasta el segundo orden ($n = 2$), por lo que podemos reescribir la ecuación (2.11) como

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \frac{dx(t)}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2x(t)}{dt^2} \Delta t^2 + O(\Delta t^3) \quad (2.12)$$

donde $O(\Delta t^3)$ es la notación empleada para indicar el orden del error que se comete cuando se aproxima el valor deseado con una cantidad finita de elementos de la serie (para nuestro caso particular se han suprimido los términos a partir de $n = 2$), es decir, es el error que surge al truncar la serie de Taylor. A partir de ésta ecuación es posible obtener una expresión que nos permita aproximar el valor de las derivadas de x utilizando diferencias finitas.

Los algoritmos de integración permiten obtener una solución aproximada al valor exacto de las ecuaciones de movimiento del sistema, integrándolas a cada intervalo Δt , por lo que deberán de existir errores asociados a la evaluación de estas ecuaciones. Se pueden distinguir dos tipos de errores, el primero está asociado al ya mencionado error de truncación, mientras que el segundo se deberá al redondeo asociado con las operaciones computacionales que se realizan durante cada paso de integración. En ambos casos los errores están directamente relacionados con el valor que toma Δt . Consideremos que un sistema alcanza el equilibrio en un tiempo $t_E = h(\Delta t)\Delta t$, siendo $h(\Delta t)$ el número de pasos de integración necesarios para que se alcance el equilibrio, y tengamos en cuenta las siguientes circunstancias:

1. Al tomar un valor cada vez mayor para el paso de integración los errores por truncación serán mucho mayores, mientras que los errores por redondeo disminuirán debido a que los pasos de integración $h(\Delta t)$ necesarios para que el sistema alcance el equilibrio serán cada vez menores conforme Δt se incrementa, ocasionando a su vez que el tiempo de cómputo empleado para que el sistema alcance el estado deseado disminuya. El manejar valores grandes para Δt pueden producir inestabilidad en la DM ya que pueden llegar a producirse traslapes entre partículas.
2. Si consideramos valores pequeños para Δt , el error por truncación disminuirá, sin embargo, el error por redondeo aumentará debido a que serán necesario un número mayor de pasos de integración para que el sistema pueda alcanzar el estado de equilibrio, hecho que se reflejara en un mayor tiempo de cómputo.

por estas razones se concluye que la elección del paso de integración debe de ser un compromiso entre el grado de precisión requerido y el costo computacional dispuesto a pagar.

En la práctica la elección del paso de integración dependerá del algoritmo utilizado y del sistema bajo estudio, siendo generalmente significativamente menor que el tiempo típico que le toma a una de las partículas que conforman dicho sistema en viajar su propia longitud [15].

2.4.1. Verlet

Uno de los integradores más conocidos para resolver las ecuaciones de movimiento en DM es el propuesto por verlet [14, 15]. Este algoritmo lo podemos deducir a través de una expansión en serie de Taylor del vector de posición \mathbf{r}_i para los tiempos $(t + \Delta t)$ y $(t - \Delta t)$, dando como resultado

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2 \quad (2.13)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2 \quad (2.14)$$

donde \mathbf{v} y $\mathbf{F}/m = \mathbf{a}$ son la velocidad y aceleración de una partícula en el instante t . Al sumar ambas expresiones se obtiene la siguiente ecuación

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}\Delta t^2 \quad (2.15)$$

la cual representa la expresión para obtener las posiciones a un tiempo $(t + \Delta t)$. Como puede observarse solo se necesita de la posición anterior $r(t - \Delta t)$ y la aceleración en el tiempo (t) para poder evolucionar las posiciones al tiempo $(t + \Delta t)$. Las velocidades resultan necesarias para calcular algunas propiedades del sistema como pueden ser energía cinética, temperatura, funciones de correlaciones, etc. Estas se pueden obtener si restamos las expresiones (2.13) y (2.14) obteniendo

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) = 2\mathbf{v}(t)\Delta t \quad (2.16)$$

de donde despejando la velocidad $\mathbf{v}(t)$ se obtiene

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.17)$$

que representa la relación para obtener las velocidades al tiempo t .

Las ecuaciones (2.15) y (2.17) representan el algoritmo de *Verlet*, estas permiten evolucionar tanto las posiciones \mathbf{r} como las velocidades \mathbf{v} de las partículas. Una desventaja de este algoritmo recae en el hecho de que las velocidades y posiciones no se obtienen al mismo tiempo.

2.4.2. Velocity-Verlet

El algoritmo *Velocity-Verlet* [14, 15] es una variante del algoritmo original de verlet, propuesto para superar la desventaja que presenta este último. Este algoritmo permite obtener la posición y velocidad en el mismo instante de tiempo, $(t + \Delta t)$. Para derivar este algoritmo debemos seguir en principio los mismos pasos del algoritmo de verlet, es decir, realizar una expansión en serie de Taylor del vector de posición para el tiempo $(t + \Delta t)$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t^2 \quad (2.18)$$

donde a diferencia del algoritmo original, esta ecuación es la encargada de evolucionar las posiciones. Para el caso de las velocidades, podemos partir de considerar las posiciones en el tiempo t , las cuales se pueden obtener al considerar una vez más una expansión en serie de Taylor del vector de posición, donde ahora la expansión no se hace de t a $t + \Delta t$ si no de $t + \Delta t$ a t , con lo que se obtiene

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{v}(t + \Delta t)\Delta t + \frac{\mathbf{F}(t + \Delta t)}{2m}\Delta t^2 \quad (2.19)$$

Sumando esta última ecuación junto con (2.18), obtenemos una expresión para la evolución de las velocidades, tal que

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + [\mathbf{F}(t) + \mathbf{F}(t + \Delta t)]\frac{\Delta t}{2m} \quad (2.20)$$

Las ecuaciones (2.18) y (2.20) representan el algoritmo de *Velocity-Verlet*, como puede observarse ahora tanto las posiciones como las velocidades se obtienen en el mismo instante de tiempo $(t + \Delta t)$. Comúnmente estas ecuaciones suelen re-escribirse de la siguiente forma para poder implementarse en una DM

$$\mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{2m}\Delta t \quad (2.21)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t \quad (2.22)$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\mathbf{F}(t + \Delta t)}{2m}\Delta t \quad (2.23)$$

Obsérvese que ahora los pasos a seguir empiezan evaluando primero las velocidades en $(t + \frac{\Delta t}{2})$, para obtener posteriormente las nuevas posiciones con las cuales se calcularán las fuerzas y velocidades al tiempo $(t + \Delta t)$.

2.4.3. Leap-Frog

En el algoritmo de *Leap-Frog* o *salto de rana* [14, 15], las posiciones y velocidades son calculadas alternativamente a cada mitad del paso de integración, $\frac{\Delta t}{2}$. Para derivar el algoritmo de Leap-Frog se definen las velocidades en la mitad del paso de integración como se aprecia a continuación

$$\mathbf{v}(t - \frac{\Delta t}{2}) = \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \frac{\Delta t}{2})}{\Delta t} \quad (2.24)$$

$$\mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)}{\Delta t} \quad (2.25)$$

Despejando $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ de la ultima ecuación obtenemos la expresión para las nuevas posiciones, tal que

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t \quad (2.26)$$

El siguiente paso consiste en sustituir está última expresión en la ecuación (2.15), que evoluciona las posiciones en el algoritmo de verlet, obteniendo

$$\mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}\Delta t^2 \quad (2.27)$$

donde al despejar $\mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2})$, se obtiene una expresión para la evolución de las velocidades, tal que

$$\mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \mathbf{v}(t - \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}\Delta t \quad (2.28)$$

Esta última expresión puede reescribirse al sustituir la ecuación (2.24), obteniendose así

$$\mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \frac{\Delta t}{2})}{\Delta t} + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}\Delta t \quad (2.29)$$

Las expresiones (2.26) y (2.29) definidas en distintos tiempos, representan el algoritmo de Leap-Frog, donde para obtener las nuevas posiciones en $(t + \Delta t)$ primero es necesario evaluar las velocidades en $(t + \frac{\Delta t}{2})$. Obsérvese que la trayectoria que describe este algoritmo es la misma que describe el integrador de Verlet. Una forma de obtener la velocidades en el mismo instante de tiempo $(t + \Delta t)$ que las posición es promediando las velocidades al tiempo $(t + \frac{\Delta t}{2})$ y $(t - \frac{\Delta t}{2})$, es decir,

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \frac{\mathbf{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) + \mathbf{v}(t - \frac{\Delta t}{2})}{2} \quad (2.30)$$

2.5. Condiciones Periódicas de Frontera

Una de las serias limitaciones que presentan los métodos de simulación radica en el número de partículas que pueden incluirse en ésta, típicamente se suelen simular sistemas que van desde los cientos hasta los miles de partículas. Este número de partículas contrasta con la realidad, debido a que una pequeña porción de materia está compuesta por un número extremadamente grande de partículas, un mol por ejemplo contiene 6×10^{23} partículas. El uso de un número tan reducido de partículas se debe principalmente a las limitaciones de cómputo ya que un aumento en el número de partículas conlleva un mayor tiempo de cómputo, por tal motivo simular un sistema formado por un número tan grande de partículas sería imposible de

tratar.

El hecho de que no se maneje un número tan grande de partículas supone un grave problema al momento de obtener las distintas propiedades del sistema, debido a que estarían dominadas por los efectos de superficie, por lo cual estas distarían de ser representativas del sistema real, a no ser que nuestro objetivo sea simular un sistema aislado por una superficie de volumen $V = N/\rho$.

Es posible eliminar los efectos de superficie recurriendo a las condiciones periódicas de frontera (**CPF**), las cuales consisten básicamente en generar *imágenes* o copias idénticas de la caja de simulación, situándolas alrededor de ésta.

Consideramos que la caja de simulación es una celda primitiva llamada A , véase la figura 2.4, y además tómesese en cuenta un segundo tipo de celdas A^* llamadas celdas imagen, las cuales son una copia idéntica de la primera. "Esto implica que contengan exactamente el mismo número de partículas que la celda primitiva, y que además el movimiento de estas sea idéntico en todo momento al movimiento de las partículas de la celda primitiva. Al rodear infinitamente a la celda primitiva con celdas imágenes en todas direcciones obtendremos como resultado un sistema infinito donde las superficies limitantes se han eliminado.

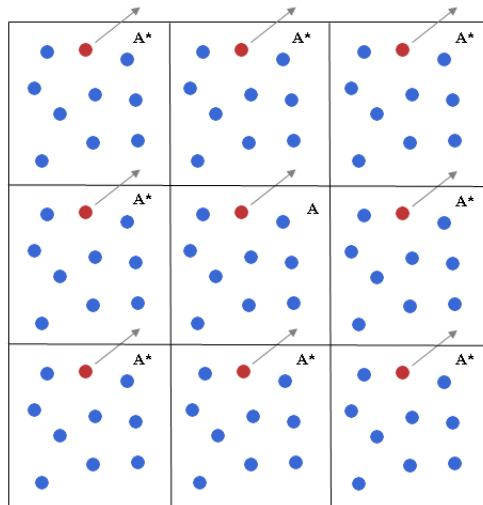


Figura 2.4: La celda primitiva A es rodeada por las celdas imágenes A^* en todas direcciones. Si una partícula roja llegara a salir por una de las caras de la celda primitiva una partícula imagen de está entraría por la cara opuesta.

Con ésta metodología se logran eliminar los efectos de superficie, ya que ahora las partículas que se encuentren cerca de la superficie interactúan con las partículas de las celdas *imágenes* y no con las paredes de la caja de simulación, además si una partícula dejara la celda primitiva a través de una de las caras para pasar a una celda *imagen*, una imagen de la misma partícula entrará por la cara opuesta para sustituirla con lo que el número de partículas se mantendrá constante.

Hay que resaltar que en los últimos años con la introducción de las ⁴ *Unidades de Procesamiento Gráfico de Propósito General* o **GPGPU's** (por sus siglas en inglés), a sido posible el simular miles de millones de partículas, por ejemplo, un grupo de investigadores franceses realizaron una simulación de la estructura del universo observable utilizando 550 mil millones partículas, esto como parte de la primera fase del proyecto DEUS (Simulación de Universo de la Energía Oscura) [20].

2.5.1. Convención de mínima imagen

Para el caso de DM, el uso de **CPF** implica que el cálculo de las interacciones entre partículas deberá extenderse hasta las partículas de las celdas *imágenes*, las cuales, como se mencionó anteriormente son infinitas por lo que resulta necesario limitar dichas interacciones.

Una manera de calcular las interacción entre partículas cuando se utilizan **CBF**, es a través de la *convención de mínima imagen*, la cual establece que la partícula i solo debe de interactuar con una sola de las imágenes de las otras partículas, es decir, con las más cercanas a la partícula original. Una manera de visualizar la *convención de mínima imagen* es construyendo una celda imaginaria de igual dimension y forma que la celda primitiva, donde la partícula i se encuentra en el centro de está y a su vez solo interactúa con las partículas que están dentro de la celda imaginaria, véase la figura 2.5.

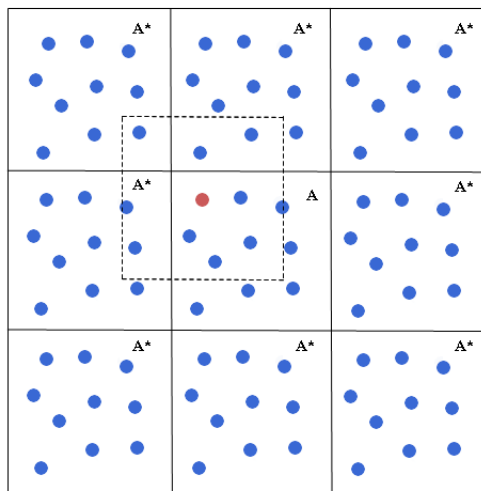


Figura 2.5: Con el uso de la convención de mínima imagen las interacción de la partícula roja se limitarán a las imágenes más cercanas de las demás partículas.

⁴Las GPGPU's aprovechan las características de cómputo de una GPU (Unidad de Procesamiento Gráfico), las cuales ofrecen un alto rendimiento en la capacidad de cálculo y procesamiento de datos. Entre las principales herramientas para poder aprovechar las capacidades de cómputo de una GPU se encuentran CUDA y OpenCL.

Una de las limitaciones que nos impone el uso de la *convención de mínima imagen* está relacionada con el potencial de interacción, ya que para poder implementarla es necesario que el alcance del potencial sea menor que la mitad de la longitud más pequeña de la caja de simulación, véase sección [2.6.1](#).

2.6. Reducción del tiempo de cómputo

En un sistema compuesto por N partículas donde se considera un potencial por pares aditivo y además se tiene en cuenta la tercera ley de Newton se deben evaluar $N(N-1)/2$ pares de interacciones durante cada paso de integración, lo cual implica que el tiempo necesario para evaluar las fuerzas escala con N^2 [14]. Es posible reducir el tiempo de cómputo al considerar el uso de métodos que permitan restringir los pares de partículas que se tienen en cuenta durante la evaluación de las fuerzas.

2.6.1. Truncamiento del potencial

Durante una simulación de DM el cálculo de las fuerzas representa la mayor parte del tiempo de cómputo, este tiempo puede reducirse si recurrimos al truncamiento del potencial. Este truncamiento consiste en *cortar* el potencial de interacción a cierta distancia de tal forma que a distancias mayores el potencial se considere nulo, esta distancia se suele conocer como radio de corte, r_c . La ventaja de introducir un radio de corte consiste en que en lugar de tener en cuenta las interacciones de la partícula i con todas las $N-1$ partículas restantes, ahora solo se tendrán en cuenta aquellas interacciones donde la distancia de separación r_{ij} entre la partícula i y la partícula j sea menor o igual que r_c , $r_{ij} \leq r_c$, véase la figura 2.6.

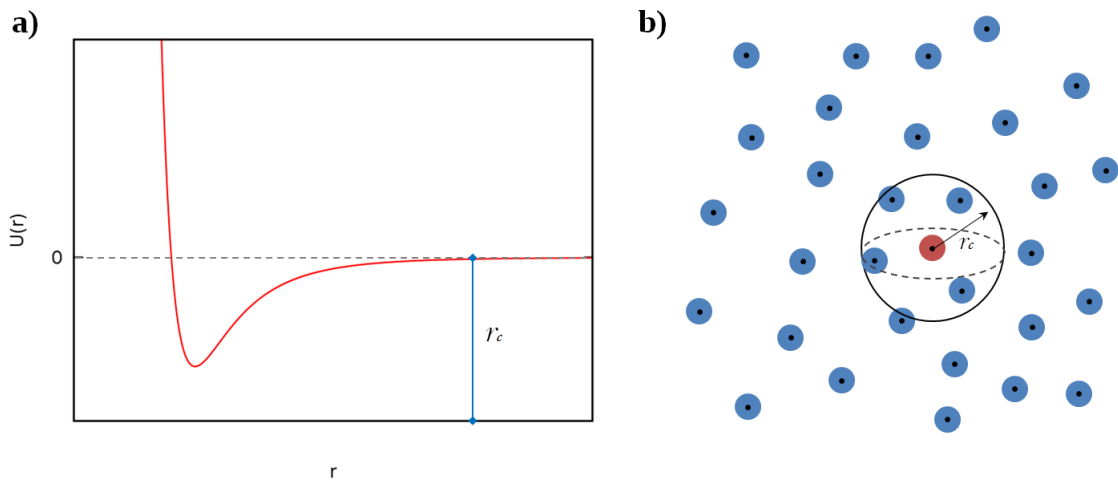


Figura 2.6: a) A partir de la distancia r_c el potencial se puede considerar nulo b) El cálculo de la fuerza sobre la partícula i ya no se realiza sobre las $N-1$ partículas restantes sino solo sobre aquellas que están dentro de la esfera formada por el radio de corte.

Se debe tener en cuenta que la elección del radio de corte, r_c , queda restringida a distancias menores que la mitad de la longitud más pequeña de la caja de simulación, $r_c \leq \frac{L}{2}$, esto para estar en concordancia con la *convención de mínima imagen*, lo cual implica que la parte atractiva del potencial deba de ser de corto alcance.

2.6.2. Listas de vecinos

La introducción de un radio de corte para poder truncar el potencial de interacción resulta de gran ayuda para poder reducir el tiempo de cómputo durante la simulación, esto debido a que no se consideran todas las interacciones de la partícula i con las $N - 1$ partículas restantes, sino solo con aquellas que están dentro del radio de corte de la partícula i . Sin embargo, para determinar cuáles de la $N - 1$ partículas interactúa con la partícula i , es necesario determinar la distancia de separación r_{ij} entre la partícula i y cada una de las $N - 1$ partículas restantes, j , y a su vez ésta distancia r_{ij} compararla con el radio de corte para así determinar si se trunca o no dicha interacción. Éste proceso representa un apreciable tiempo de cómputo por lo que resulta necesario establecer un método con el que podamos excluir aquellas partículas que no contribuyen ni a la energía ni a la fuerza sobre la partícula i y, de ésta forma, poder reducir a un más el tiempo de cómputo. Entre dichos métodos se encuentra la *lista de vecinos de verlet*.

Verlet [21] estableció un método para generar una lista de las partículas vecinas más cercanas a cada partícula del sistema, la cual se actualiza cada cierto número de pasos de integración, este método conocido como *lista de verlet* o *lista de vecinos* se basa en el hecho de que durante cierto número de pasos de integración las partículas con las que interactúa la partícula i son prácticamente las mismas, es decir, las partículas que se encuentran a una distancia un poco mayor del radio de corte de la partícula i son las mismas que pueden entrar o salir durante cierto número de pasos de integración, razón por la cual resultaría útil introducir una distancia mayor que el radio de corte, r_l o *radio de lista*, a partir de la cual se guarden las posiciones de aquellas partículas que estén dentro de la esfera formada por el radio r_l de la partícula i , véase la figura 2.7.

Con la introducción de las lista de vecinos ya no es necesario evaluar las distancias de separación entre la partícula i y las $N - 1$ restantes si no solo con aquellas que se encuentran en su lista de vecinos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que después de cierto número de pasos de integración el desplazamiento de una de las partículas que originalmente no esté dentro de la lista de vecinos de la partícula i puede ser lo suficientemente grande como para que pueda entrar en el radio de corte de ésta y, en consecuencia, no se tenga en cuenta dicha interacción, por lo que resulta necesario actualizar periódicamente las listas de vecinos. Comúnmente se suelen actualizar cada vez que una partícula se a desplazado una distancia mayor que $r_l - r_c$. La frecuencia con la que se actualizan las lista de vecinos oscila entre los 10 y 20 pasos de integración [15], por lo que también se puede establecer que dichas listas se actualicen automáticamente sin ser necesario que exista un desplazamiento máximo. Por ultimo hay que tener en cuenta que el tamaño del r_l no debe ser muy pequeño, ya que ésto ocasionara que las listas de vecinos se actualicen con más frecuencia, mientras que para un valor grande ésta frecuencia disminuiría, sin embargo, la eficiencia de las listas de vecinos se vería afectada, por lo que se recomienda realizar simulaciones de prueba de unos cuantos cientos de pasos de integración variando el radio de lista, hasta encontrar el valor más óptimo, véase [15, pag. 148-149].

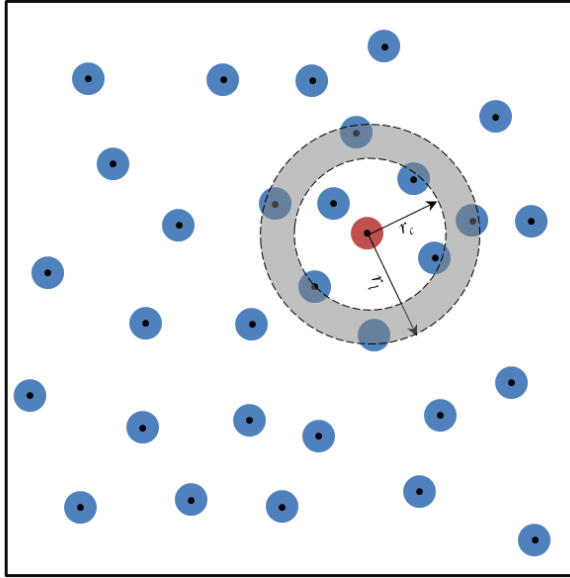


Figura 2.7: La evaluación de la distancia de separación r_{ij} entre pares de partículas para determinar si contribuye a la energía potencial ya no se realiza para las $N - 1$ partículas restantes sino solo para aquellas que se encuentran dentro del radio de lista r_l .

2.6.3. Linked-list

Otro método para reducir el tiempo de cómputo es el método de las lista de celdas mejor conocida como *cell-list* o *linked-list* [14, 15]. Consideremos una caja de simulación en dos dimensiones cuyas longitudes son L_x y L_y , la cual es dividida en M partes iguales en cada dirección. Así la caja de simulación estará conformada por pequeñas celdas, cuyas dimensiones $l_x = L_x/M$ y $l_y = L_y/M$ deberán ser de mayor o igual longitud que el radio de corte por lo que M tiene que escogerse de forma que se cumpla que $l_x \geq r_c$ y $l_y \geq r_c$. La razón por la cual se impone ésta condición se puede entender fácilmente si consideramos que $M = 4$, véase la figura 2.8. Si nos situamos dentro de una celda cualquiera Q_i como puede ser 12. Al considerar una partícula cualquiera que se encuentre dentro de ésta celda y recordamos que las dimensiones de las celdas son mayores que el radio de corte, resulta claro que ésta partícula solo podrá interactuar con aquellas que se encuentren en su misma celda y con aquellas que se encuentran situadas en las celdas vecinas de 12 (7,8,5,11,9,15,16,13) ya que cualquier otra partícula situada fuera de las celdas vecinas se encontraría fuera del radio de corte. Obsérvese que se ha tenido en cuenta el uso de **CBP**. Durante cada paso de integración deberá de generarse una lista de las partículas que se encuentran en cada celda Q_i , esto para poder realizar una búsqueda más rápida dentro de las celdas de aquellas pares de partículas que pueden interactuar.

Con ayuda de la tercera ley de Newton es posible limitar el número de celdas vecinas a tener en cuenta. Si consideramos nuevamente que nos encontramos ubicados en la celda 12 no deberíamos examinar todas las celdas vecinas sino solo 15,16 y 13 ya que cuando nos encontrábamos en la celda 7 examinamos las partículas que se

13	14	15	16	13
9	10	11	12	9
5	6	7	8	5
1	2	3	4	1

Figura 2.8: Para determinar si una partícula contribuye a la energía potencial de una partícula cualquiera situada en la celda 12, solo se deben de evaluar aquellas distancias de separación de las partículas que se encuentre situadas en las celdas 13, 15 y 16

encontraban en la celda 12 de modo que ya se han tomado en cuenta las posibles interacciones que pudieran ocurrir y de igual forma para el resto de celdas vecinas (5,8,9,11). Obsérvese que el valor de M debe ser mayor que 3 para notar una mayor eficiencia respecto a las listas de verlet.

Lista de vecinos y linked-list

Es posible combinar la *lista de vecinos* con el método de *linked-list*, como se mencionó en las listas de vecinos, cada vez que ésta se necesita actualizar es necesario calcular la distancia entre todos los pares de partículas y así determinar cuáles partículas se guardaran en la lista de vecinos de cada partícula, sin embargo, para sistemas formados por un gran número de partículas este proceso consume bastante tiempo de cómputo, por lo que resultaría útil construir la lista de vecinos a partir del método de *linked-list* y de ésta forma reducir aún más el tiempo de cómputo.

La aplicación de cualquiera de estos métodos depende principalmente de N , el número de partículas del sistema. Si N es menor que 500 resulta suficiente con truncar el potencial de interacción, mientras que para sistemas entre 500 y 6,000 partículas es más conveniente el uso de las listas de verlet mientras que para sistemas de más de 6,000 partículas resulta sumamente eficiente el uso del método de *linked-list*. Una comparación más detallada entre estos métodos y la eficiencia que presentan conforme se aumenta el número de partículas puede encontrarse en [14].

2.7. Dinámica molecular a temperatura y/o presión constante

En una simulación de DM resulta necesario realizar simulaciones en distintos ensambles como pueden ser el canónico (NVT) o isotérmico-isobárico (NPT). Sin

embargo, si se tiene en cuenta que en una DM al resolver las ecuaciones de movimiento de Newton el ensamble microcanónico (NVE) se reproduce de forma natural, en un principio parecería imposible de reproducir cualquier otro ensamble. No obstante, a pesar de esta dificultad, es posible simular distintos ensambles en DM si se modifican las ecuaciones de movimiento de Newton introduciendo nuevos grados de libertad o parámetros, los cuales introduzcan algunas restricciones al sistema de tal forma que se pueda mantener la presión y/o temperatura constante. Por ejemplo, a diferencia del ensamble NVE , el ensamble NVT puede intercambiar energía con sus alrededores, siendo el sistema cerrado, por lo que dichas restricciones pueden imponerse de tal forma que el intercambio de calor del sistema con sus alrededores mantenga a la temperatura constante. Las restricciones pueden interpretarse como los barostatos o termostatos, por lo que en la parte restante de este capítulo se trata de dar a conocer los métodos más conocidos para mantener a la presión o temperatura constantes. En DM cuando decimos que la presión y o la temperatura se mantienen constante en realidad debemos de entender que sus valores se mantienen alrededor de un promedio. Una comparación de los distintos resultados obtenidos al estudiar un mismo sistema pero empleando distintos barostatos puede encontrarse en [?, ?, ?]

En las siguientes secciones no se abordará ampliamente los diferentes métodos para lograr una simulación de DM a temperatura y/o presión constante, en su lugar nos limitaremos a dar una breve pero concisa explicación de algunos de estos métodos. Sin embargo, si se requiriera una amplia y detallada explicación se recomienda consultar las respectivas referencias.

Una comparación de los resultados obtenidos al estudiar un mismo sistema pero, empleando distintos barostatos y termostatos puede encontrarse en [14, 22, 23].

2.7.1. Termostatos

Berendsen

El termostato de Berendsen [24], considera que el sistema está acoplado a un baño térmico que mantiene la temperatura fija, donde el intercambio de energía entre el sistema y el baño térmico ocurre gradualmente. Éste es un método de acoplamiento débil (*weak-coupling*) el cual consiste en relajar la temperatura instantánea T_i de tal forma que poco a poco se aproxime a la temperatura deseada T , siendo el cambio de la temperatura instantánea con respecto del tiempo, $\frac{dT_i}{dt}$, proporcional a la diferencia de temperaturas, es decir,

$$\frac{dT_i}{dt} = \frac{T - T_i}{\tau_T} \quad (2.31)$$

en este proceso de relajación la velocidad v de cada partícula es escalada por un factor λ de modo que

$$v' = \lambda v \quad (2.32)$$

donde λ está dado por

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T}{T_i} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.33)$$

siendo Δt el tiempo de integración y τ_T una constante de tiempo que determina la escala de tiempo en la que la temperatura deseada T es alcanzada. De ésta forma la velocidad de las partículas es ajustada de tal manera que la temperatura instantánea se aproxime a la temperatura deseada.

De la última ecuación se puede observar que el grado de acoplamiento entre el baño térmico y el sistema está determinado por τ_T . Un valor pequeño de τ_T correspondería a un alto acoplamiento del sistema, es decir, que la temperatura instantánea se aproximaría más rápidamente a la temperatura deseada, el caso contrario ocurriría al escoger un valor grande de τ_T .

Es posible distinguir dos valores para τ_T en el que se ve afectado drásticamente el termostato de Berendsen. El primer caso correspondería al escoger un valor demasiado grande para τ_T lo que provocaría que el sistema se desacople del baño térmico y en consecuencia el sistema reproduzca el ensamble microcanónico, el segundo caso corresponde al escoger $\tau_T = \Delta t$ con lo que la ecuación (2.33) se reduce a

$$\lambda = \sqrt{\frac{T_i}{T}} \quad (2.34)$$

siendo ésta última ecuación el factor de escalamiento más simple y ampliamente difundido para mantener constante la temperatura impuesta al sistema, comúnmente este método de escalamiento es conocido como **reescalamiento de velocidades**.

Andersen

El termostato de Andersen [25] consiste básicamente en asignar un valor a la velocidad de las partículas, el cual se obtiene aleatoriamente de una distribución Maxwell-Boltzman, con lo que se consigue reproducir el ensamble canónico.

Al igual que en el termostato de Berendsen se considera que el sistema está acoplado a un baño térmico el cual lo mantiene a la temperatura deseada, donde el acoplamiento está representado por colisiones estocásticas entre las partículas del sistema y el baño térmico. Estas colisiones son las que permiten cambiar la velocidad de las partículas de tal forma que se alcance la temperatura deseada. En este método las ecuaciones movimiento de las N partículas están determinadas por el Hamiltoniano

$$\mathbf{H} = \sum_i^N \mathbf{p}_i^2 / 2m_i + \sum_{i<j}^N U(\mathbf{r}_{ij}) \quad (2.35)$$

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\delta H}{\delta \mathbf{p}_i} \quad (2.36a)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\delta H}{\delta \mathbf{q}_i} \quad (2.36b)$$

donde la ecuación (2.36b) está complementada por un término que representa a las colisiones estocásticas, así el valor del momento de una partícula i se ve afectado después de sufrir una colisión, por lo que Andersen propuso que la velocidad de dicha partícula fuera restablecida por un valor que fuera tomado aleatoriamente de una distribución de Maxwell-Boltzman correspondiente a la temperatura deseada T .

Para realizar una simulación se introduce y elige un valor para el parámetro ν que es la frecuencia de ocurrencia media con el que una partícula sufre una colisión estocástica, por lo que este parámetro determina la fuerza con la que el sistema se acopla al baño térmico. El intervalo de tiempo entre dos colisiones sucesivas de una partícula está distribuida según una distribución de Poisson

$$P(t : \nu) = \nu e^{-\nu t} \quad (2.37)$$

donde la probabilidad de que ocurra una colisión estocástica en el intervalo $[t, t + \Delta t]$ está dada por

$$P(t : \nu) dt \quad (2.38)$$

Es necesario resaltar que la velocidad solo es restablecida si existiera alguna colisión, mientras que el sistema evolucionaría de acuerdo a las ecuaciones 2.36 entre sucesivas colisiones estocásticas, así mismo la colisión de la partícula i no afectará a las demás partículas.

2.7.2. Barostatos

Berendsen

Este método propuesto por Berendsen para mantener la presión constante [24] es una extensión de su termostato descrito anteriormente, por lo que se basa en los mismos principios. Del mismo modo que en el termostato, consideremos que el sistema está acoplado a un baño de presión constante, donde el acoplamiento consiste en relajar la presión instantánea P_i , hacia su valor de referencia P , donde el cambio de P_i con respecto del tiempo es proporcional a la diferencia de presiones, es decir

$$\frac{dP_i}{dt} = \frac{P - P_i}{\tau_p} \quad (2.39)$$

Para que el sistema alcance la presión de referencia, tanto la posición r de las N partículas como el largo de la caja de simulación L deben ser escalados por un factor μ de modo que

$$r' = \mu r \quad (2.40)$$

$$L' = \mu L \quad (2.41)$$

donde μ está dado por

$$\mu = \left[1 - \frac{\Delta t}{\tau_p} (P_i - P) \right]^{1/3} \quad (2.42)$$

y τ_p es una constante que determina la escala de tiempo en la que la presión deseada P es alcanzada. Es decir, determina el grado de acoplamiento entre el baño y el sistema. En función del grado de acoplamiento deseado se puede escoger a τ_p . Si se desea un alto grado acoplamiento del sistema se debe escoger un valor pequeño para éste, mientras que, para valores grandes de τ_p , se observará un débil acoplamiento.

Andersen

Para mantener la presión constante Andersen [25] propuso que las coordenadas de las partículas estuvieran dadas en términos de una variable que las escalara. Es decir, que se remplazaran las coordenadas \mathbf{r}_i por coordenadas escaladas $\boldsymbol{\rho}_i$ definidas como

$$\boldsymbol{\rho}_i = \mathbf{r}_i / V^{1/3} \quad (2.43)$$

de forma análoga para la velocidad se obtiene

$$\dot{\boldsymbol{\rho}}_i = \dot{\mathbf{r}}_i / V^{1/3} \quad (2.44)$$

De forma seguida Andersen considero un nuevo Lagrangiano en términos de las variables escaladas, en el que una nueva variable Q aparece

$$\mathcal{L}(\boldsymbol{\rho}, \dot{\boldsymbol{\rho}}^N, Q, \dot{Q}) = \frac{1}{2} Q^{2/3} \sum_{i=3}^N m_i \dot{\boldsymbol{\rho}}_i^2 - \sum_{i < j=1}^N U(Q^{1/3} \rho_{ij}) + \frac{1}{2} M \dot{Q}^2 - p_o Q \quad (2.45)$$

al sistema de este lagrangiano se le suele conocer como *sistema escalado*, obsérvese que en esta última ecuación al hacer $Q = V^{1/3}$ los dos primeros términos de la derecha representan el Lagrangiano para un sistema no escalado. El tercer término y cuarto término representarían la energía cinética y potencial asociada a Q , siendo α y M constantes.

Una interpretación a este Lagrangiano se puede obtener si se considera que el sistema escalado puede ser comprimido por un pistón por lo que el recipiente en el que se encuentra es de volumen variable, por lo que Q , cuyo valor sería el del volumen V , representaría la coordenada del pistón, αV es pV el potencial derivado de una presión externa α actuando en el pistón, y M es la masa de este último.

A partir del Hamiltoniano del sistema escalado podemos obtener las respectivas ecuaciones de movimiento las cuales podemos resolver numéricamente para obtener las posiciones y momentos en función del tiempo y así obtener una trayectoria para el sistema escalado. Si tenemos en cuenta las correspondencias entre el sistema original

y el sistema escalado, podremos derivar las ecuaciones de movimiento para el sistema original a partir de las ecuaciones de movimiento del sistema escalado, las cuales están dadas por:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{1}{3}\mathbf{r}_i \frac{d \ln V}{dt} \quad (2.46a)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = - \sum \hat{\mathbf{r}}_{ij} U'(\mathbf{r}_{ij}) - \frac{1}{3}\mathbf{p}_i \frac{d \ln V}{dt} \quad (2.46b)$$

$$\frac{M d^2 V_i}{dt^2} = p_o + \left(\frac{2}{3} \sum \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} - \frac{1}{3} \sum \mathbf{r}_{ij} U'(r_{ij}) \right) / V \quad (2.46c)$$

donde la ecuación (2.46c) representa las fluctuaciones de volumen. La ventaja de emplear este método recae en el hecho de que los promedios de una función \mathbf{A} a lo largo de la trayectoria descrita por (2.46) son consistentes a los promedios en el ensamble de \mathbf{A} en un ensamble donde la presión se mantiene constante.

El método de Andersen no solo se aplica para simulaciones a presión constante, sino que se ha ampliado a otros sistemas en los que es necesario controlar alguna propiedad. De forma general podemos concluir que este método consiste en complementar las posiciones y momentos de las partículas mediante nuevas variables que permitan controlar ciertas propiedades de modo que estas sean compatibles con el ensamble deseado. Este tipo de métodos se conoce como *métodos del espacio fase extendido* o *Lagrangiano extendido*.

Capítulo 3

Propiedades Termodinámicas

Por medio de simulaciones computacionales es posible obtener una amplia variedad de propiedades termodinámicas, las cuales nos permitirán determinar las principales características de algún sistema bajo estudio. Por ejemplo, se podría determinar los puntos de fusión o ebullición de algún material.

Para poder cuantificar la calidad de una simulación, y por lo tanto, poder comprobar la precisión con la que el potencial de interacción reproduce las interacciones entre partículas, se hace una comparación entre los valores obtenidos para las distintas propiedades termodinámicas calculadas en la simulación y los respectivos valores experimentales con los que se cuentan.

En este capítulo analizaremos de forma breve algunas de las propiedades que se pueden calcular en una simulación, partiremos de su base teórica, pasando por sus principales características y su implementación en un código de DM.

3.1. Energía Interna

La energía interna, E , es la energía total del sistema, la cual está determinada por las contribuciones de la energía cinética, \mathcal{K} , debida a los momentos individuales de las partículas, y además por las contribuciones de la energía potencial, \mathcal{U} , debida a las interacciones entre partículas.

Si consideramos un sistema formado por N partículas, cuyo hamiltoniano está dado por la siguiente expresión

$$\mathcal{H}(r^N, p^N) = \mathcal{K}(p^N) + \mathcal{U}(q^N) \quad (3.1)$$

donde p^N y q^N son las posiciones y momentos de las N partículas. Es posible obtener la energía total del sistema si realizamos un promedio sobre \mathcal{H} , obteniendo

$$E = \langle \mathcal{H} \rangle = \langle \mathcal{K} \rangle + \langle \mathcal{U} \rangle \quad (3.2)$$

De este modo la energía total del sistema estaría determinada por la energía cinética y potencial promedio obtenidas durante una simulación.

3.2. Propiedades de Estructura

Este tipo de propiedades nos brinda información de cómo se encuentra estructurado el sistema de estudio a nivel atómico. Es decir nos permite determinar la estructura interna del sistema así como también la organización y distribución de las partículas en el sistema.

3.2.1. Función de distribución por pares

La función de distribución por pares ó $g(r)$ proporciona la probabilidad de localizar una partícula que se encuentra separada una distancia r de otra partícula, con respecto a la probabilidad esperada para una distribución completamente aleatoria (gas ideal) de las partículas a la misma densidad [15]. La función de distribución por pares se define como:

$$g(r) = \frac{\langle N(r, r + \Delta r) \rangle}{V(r, r + \Delta r)\rho} \quad (3.3)$$

donde ρ es la densidad del sistema, $V(r, r + \Delta r) = \frac{4}{3}\pi((r + \Delta r)^3 - r^3)$ es el volumen del cascarón formado entre r y $r + \Delta r$ y $\langle N(r, r + \Delta r) \rangle$ es el número de partículas que se encuentran a una distancia entre r y $r + \Delta r$ de otra partícula, los corchetes indican que estamos promediando sobre todas las partículas y posibles configuraciones.

Una visión más clara del significado de la $g(r)$ puede obtenerse si consideramos una partícula a partir de la cual dibujamos dos esferas concéntricas, una de radio r y otra de radio $r + \Delta r$, véase la figura 3.1. De este modo el cálculo de la $g(r)$ involucraría que la partícula central cuente el número de partículas $N(r, r + \Delta r)$ que la rodean en un intervalo entre r y $r + \Delta r$. Así, de está forma, podemos entender a la $g(r)$ como una medida del número de partículas que se encuentran a una distancia r de otra partícula, comparado con el número de partículas que se encuentran separadas a la misma distancia en un gas ideal a la misma densidad [15]. Obsérvese que al determinar el número de partículas o vecinos que rodean a una partícula a cierta distancia, lo que se está obteniendo es una descripción de la forma en que están distribuidas las partículas alrededor de una de estas, lo cual nos permite establecer y describir la estructura del sistema. En la figura 3.2 se observa la forma típica de la función de distribución por pares para un gas, un líquido y un sólidos cristalino amorfo.

Como puede observarse en la figura 3.2, la función $g(r)$ decae a cero para ciertas distancias donde no es posible encontrar otras partículas, ya que ésto significaría que las partículas se traslaparon, de igual forma puede observarse que está función está normalizada para asegurarse que $g(r \rightarrow \infty) = 1$. En una simulación debemos de tener en cuenta que el cálculo de la $g(r)$ está limitado por el tamaño de la caja de simulación. Es decir, solo es posible determinarla a partir de distancias no mayores que $L/2$, ya que ésta distancia representa el radio de la esfera más grande que se puede contener dentro de la caja cúbica de simulación de longitud L . Ésta limitación estaría presente aun si se contara con las condiciones de contorno periódicas, debido

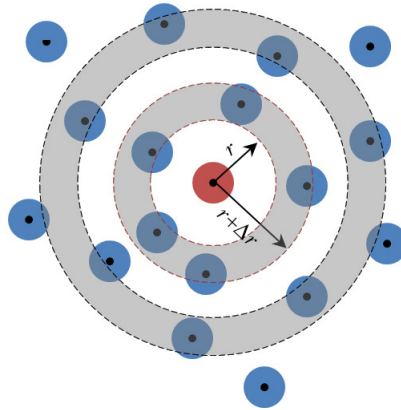


Figura 3.1: La partícula central (roja) cuenta el número de partículas que se encuentran una distancia de entre r y $r + \Delta r$ de ella.

a la periodicidad de la caja de simulación a lo largo de todas las direcciones.

Es posible obtener la $g(r)$ experimental de un sistema de forma indirecta a través de la transformada de Fourier del factor de estructura, el cual se obtiene de forma experimental.

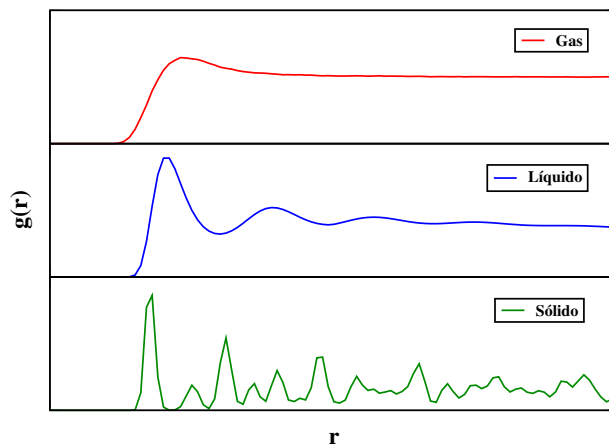


Figura 3.2: Función de distribución por pares característica de un gas, un líquido y un sólido cristalino amorfo.

3.2.2. Factor de estructura estático

Para entender mejor el factor de estructura $S(q)$ consideremos el siguiente experimento de dispersión. En donde una onda de algún tipo de radiación (por ejemplo rayos x) incide sobre las partículas de un cristal y estas a su vez dispersarán esa radiación, la cual, dependiendo de su fase se interferirán de forma constructiva o destructiva.

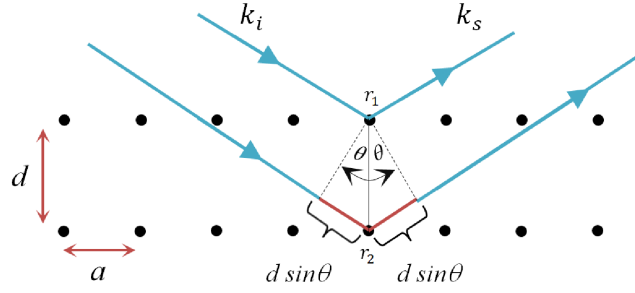


Figura 3.3: Dispersión de Bragg desde dos planos adyacentes.

Pongamos como ejemplo dos partículas que se encuentran situadas en las posiciones \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 , y hagamos un análisis de la diferencia de fase de la radiación incidente y dispersada entre estos dos puntos, véase la figura 3.3. La forma de una onda libre es $exp(\pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$, donde $\varphi = \pm i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ es la fase de la onda. La fase de la onda incidente con vector de onda \mathbf{k}_i en el punto \mathbf{r}_1 es $\varphi_{i1} = -\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_1$, mientras que en el punto \mathbf{r}_2 es $\varphi_{i2} = -\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_2$, por lo que la diferencia de fase de la onda incidente entre los dos puntos será

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_i &= \varphi_{i2} - \varphi_{i1} \\ &= -\mathbf{k}_i \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \end{aligned}$$

la cual a partir de la geometría del sistema se observa que es igual a

$$-\mathbf{k}_i \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = d \sin(\theta) \quad (3.4)$$

De igual forma se demuestra que la diferencia de fase de la radiación dispersada por las dos partículas en las posiciones \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 es

$$\mathbf{k}_s \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = d \sin(\theta) \quad (3.5)$$

donde \mathbf{k}_s representan el vector de onda de la radiación dispersada.

Antes de poder establecer el tipo de interferencia que produce la radiación dispersada debemos tener en cuenta la ley de Bragg, la cual establece que *existirá una interferencia constructiva a partir de dos planos adyacentes cuando la diferencia de trayecto o fase total de la radiación dispersada sea un número entero de longitudes de onda λ* . En nuestro caso la diferencia de fase total es la suma de las diferencias de fase de la radiación incidente y dispersada, es decir,

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_T &= (\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i) \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \\ &= \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) \end{aligned}$$

$$\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) = 2d \sin(\theta) \quad (3.6)$$

donde \mathbf{q} se conoce como vector de dispersión. De acuerdo con la ley de Bragg para que exista una interferencia constructiva la diferencia de fase debe ser un número entero de longitudes de onda, es decir

$$2d \sin(\theta) = m\lambda \quad m = \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.7)$$

La razón por la que hemos introducido este tipo de experimento se debe a que con la información obtenida a partir de los diferentes tipos de interferencia que se puedan llegar a obtener, es posible explorar la estructura interna de un cristal, como lo puede ser la disposición de las partículas dentro de este. Este hecho nos sugiere al mismo tiempo que en un experimento similar, llevado a cabo sobre un líquido, nos permitiría revelar la estructura interna del mismo.

Hasta el momento en nuestro análisis solo hemos considerado la interferencia producida por un par de partículas, donde la función $\exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)]$ representa la radiación incidente y dispersada por estos. Sin embargo, en el líquido debemos de considerar todos los pares de partículas y debido a que están en constante movimiento es necesario promediar sobre cada una de las configuraciones obtenidas. De este modo, podemos introducir una función de dispersión [26] definida como

$$S(q) = \frac{1}{N} \sum_j^N \sum_k^N \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] \rangle \quad (3.8)$$

donde N es el número de partículas. Al separar los términos $j = k$ en la doble suma, cuya fase es igual a cero, podemos reescribir la ecuación (3.8) como

$$S(q) = 1 + \frac{1}{N} \sum_j^N \sum_{k \neq j}^N \langle \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] \rangle \quad (3.9)$$

Ésta función que hemos introducido es el factor de estructura [26, 27], el cual nos describe la forma en que un sistema dispersa la radiación que incide sobre este, es decir, nos describe la forma en que las ondas dispersadas por cada una de las partículas del sistema interfieren entre sí.

Podemos relacionar el factor de estructura con la función de distribución por pares si consideramos un sistema isotrópico, en el cual no existen direcciones preferenciales en el espacio. De este modo el factor de estructura solo dependerá de la magnitud del vector de dispersión \mathbf{q} , $|\mathbf{q}|$, y podremos definirlo en términos de la función de distribución por pares [27]

$$S(q) = 1 + \rho \int_0^\infty g(r) \frac{\sin(qr)}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (3.10)$$

A través de una transformada de Fourier a la ecuación (3.10) se obtiene una expresión que nos permite obtener a la función de distribución por pares a partir del factor de estructura

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho} \int_0^\infty [S(q) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} q^2 dq \quad (3.11)$$

3.3. Propiedades de Transporte

Este tipo de propiedades se caracteriza por la presencia de procesos de transporte, en los cuales alguna cantidad física como la masa, energía, el momento lineal o la carga eléctrica son transportadas de una región a otra del sistema [18]. Este tipo de propiedades proporcionan información del movimiento que presenta el sistema a nivel atómico y la forma en qué evoluciona con el tiempo. En esta sección se presentan algunas propiedades de transporte como lo son la difusión y viscosidad. Su importancia recae en el hecho de que nos brinda una amplia información de como es el

3.3.1. Difusión

Si consideramos un sistema el cual está compuesto por dos sustancias A y B cuyas concentraciones son c_A y c_B respectivamente, con $c_A < c_B$, las cuales inicialmente se encuentran separadas por una pared impermeable, la cual al remover se observará que las partículas se moverán de la región de mayor concentración hacia la de menor concentración. Es decir, tratarán de eliminar la diferencias de concentración, ocasionando que se produzca una composición uniforme y homogénea. Así, podemos definir la *difusión* como el movimiento de las partículas de una región a otra del sistema como consecuencia de las diferencias de concentración existentes en el sistema.

De forma general pueden establecerse dos tipos de difusión, la interdifusión y la autodifusión. Al caso donde las partículas de una especie se difunden sobre otra sustancia diferente se le conoce como interdifusión. La autodifusión ocurre cuando las partículas de la especie que se difunde son idénticas a todas las del sistema. La difusión por vacantes e intersticial son los mecanismos más comunes de difusión. El primero de éstos se presenta cuando una partícula tiene en sus proximidades una posición vacante, y si tiene suficiente energía para moverse, se desplazará hasta esta. Esta partícula dejara a su vez una nueva vacante que podrá ser ocupada por otra partícula. La difusión intersticial tendrá lugar cuando las partículas se muevan desde una posición intersticial a otra vecina que se encuentre desocupada, esto sin desplazar a ninguna de las partículas que ocupaban las posiciones reticulares.

Una descripción macroscópica de la difusión puede ser obtenida a través de la primera ley de Fick [14, 18], la cual establece que la densidad de corriente o flujo de partículas ¹ J es proporcional al gradiente de concentración ∇c , es decir,

¹Se define a J como el número de partículas que pasan a través de un plano de superficie unitaria por unidad de tiempo.

$$J = -D\nabla c \quad (3.12)$$

donde D es la constante de proporcionalidad, la cual se conoce como coeficiente de difusión, el signo negativo se debe a que la dirección de difusión es contraria al gradiente de concentración, es decir, va de la región de mayor a menor concentración.

Una forma de calcular el coeficiente de transporte de difusión D , es haciendo uso de la ecuaciones de Green-Kubo [15], la cual está dada por

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle v_i(0)v_i(t) \rangle dt \quad (3.13)$$

donde el término $\langle v_i(0)v_i(t) \rangle$ es la función de autocorrelación de velocidades, siendo v_i la velocidad de la partícula i . El coeficiente de difusión dependerá en mayor o menor grado de la presión, temperatura y composición del sistema.

3.3.2. Viscosidad

Para tener un mejor entendimiento del significado de la viscosidad consideremos un fluido con flujo laminar², el cual se encuentra entre dos placas planas paralelas de las cuales una se encuentra estacionaria sobre el plano xy , mientras que la segunda se encuentra en movimiento en la dirección $+x$ con una velocidad \mathbf{v} a una distancia z de la placa inferior. El movimiento de la placa superior, ocasionará que las capas del fluido se muevan de forma paralela a dicha placa, cuyas velocidades varían desde cero en la superficie inferior hasta \mathbf{v} en la superficie superior. Esto se debe a la existencia de fricción entre las capas del fluido, los cuales producen una transferencia de momento entre las capas adyacentes, que a su vez se ve reflejado en la disminución de la velocidad en las otras capas, creando así un gradiente de velocidades a lo largo del eje z , $\delta\mathbf{v}/\delta z$.

La fricción entre las capas da lugar a una fuerza que se opone al movimiento de la placa superior, \mathbf{F}_{-x} , por lo que es necesario aplicar una fuerza que contrarreste está resistencia, y así poder mantener el movimiento uniforme de la placa superior, de otra forma ésta fuerza tendería a poner a la placa inferior en movimiento. Experimentalmente se sabe que la fuerza necesario para mantener a la placa inferior estacionaria es proporcional al área de la superficie de contacto A entre dos capas y al gradiente de velocidades, el cual también se conoce como rapidez de corte, es decir

$$F_x = -\eta A \frac{\delta\mathbf{v}}{\delta z} \quad (3.14)$$

$$\tau = -\eta \frac{\delta\mathbf{v}}{\delta z} \quad (3.15)$$

²El flujo laminar se produce cuando un fluido se puede representar como una serie de capas delgadas que se deslizan suavemente una sobre otra.

donde η es la constante de proporcionalidad, comúnmente conocida como coeficiente de viscosidad del fluido. De esta forma, podemos definir a la viscosidad como la propiedad de un fluido que ofrece resistencia al movimiento relativo de sus moléculas. Es decir, la resistencia de un fluido a fluir, esta propiedad es altamente dependiente de la temperatura del fluido, así como también, de las fuerzas intermoleculares de atracción. Por ejemplo, un líquido ofrecerá una mayor resistencia a fluir, si su temperatura es pequeña, es decir, presentará un mayor grado de viscosidad, contrariamente al aumentar la temperatura el líquido presentará una menor resistencia a fluir, lo cual indicará una menor viscosidad.

La ecuación (3.15) es otra forma de representar a la fuerza necesario para mantener a la placa inferior estacionaria, solo que en términos de la tensión de corte τ , la cual se define como la fuerza requerida para deslizar una capa de área unitaria de un fluido sobre otra capa del mismo $\tau = F/A$. En estos términos a la viscosidad se le suele llamar viscosidad de corte.

Es posible calcular el coeficiente de viscosidad de corte η a través de la ecuación de Green-Kubo [15] para la viscosidad, la cual es definida como

$$\eta = \left(\frac{V}{K_B T} \right) \int_0^\infty \langle P_{ij}(0) P_{ij}(t) \rangle dt \quad (3.16)$$

donde K_B es la constante de Boltzmann, V el volumen y T la temperatura. P_{ij} son los componentes fuera de la diagonal del tensor de presiones, el cual se define como

$$P_{\alpha\beta} V = \sum_{i=1}^N m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N (\mathbf{r}_{ij})_\alpha (\mathbf{f}_{ij})_\beta \quad \alpha, \beta = x, y, z \quad (3.17)$$

donde m_i y v_i son la masa y velocidad de la partícula i respectivamente.

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo se presenta un análisis y discusión de los resultados obtenidos mediante DM para las propiedades de estructura y transporte de los metales alcalinos considerados en este trabajo. Dentro de estos resultados se efectúa un análisis cualitativo del comportamiento de estas propiedades bajo distintas condiciones termodinámicas, específicamente de temperatura y densidad. Se determina la calidad de los resultados de la función de distribución por pares y el factor de estructura al realizar una comparación con datos obtenidos de manera experimental y teóricamente.

4.1. Condiciones de Simulación

En este apartado se describe las características de las simulaciones de DM llevadas a cabo en este trabajo. La configuración inicial consta de 5324 partículas colocadas de acuerdo a un arreglo FCC en una celda cúbica. Se implementaron las condiciones periódicas de frontera y la convención de mínima imagen. Se empleó el potencial de Morse Modificado para describir las interacciones entre partículas. Para mover las partículas se utilizó el algoritmo de integración de *leap-frog*, utilizando un tiempo de integración de $\Delta t^* = 0,0025$. Se consideró un radio de corte de $r_c = 2,5$, empleando además las listas de vecinos de verlet para reducir el tiempo de cómputo, las cuales en promedio se actualizaban cada 10 pasos de integración. Todas las simulaciones se llevaron a cabo en un ensamble *NVT*. Se utilizó el reescalamiento de velocidades como método para mantener constante la temperatura. Las propiedades de transporte se obtuvieron a través de las fórmulas de Green-Kubo para la difusión y viscosidad de corte.

Los distintos valores de densidad y temperatura utilizados para estudiar a los metales alcalinos Na, K y Rb, pueden observarse en las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 respectivamente. Así mismo, en la tabla 4.4 pueden encontrarse los parámetros característicos de cada uno de los metales alcalinos considerados en este trabajo. Estos parámetros han sido utilizados anteriormente por Lemus *et.al* (2007) para reproducir evidencia experimental tanto de la función de distribución por pares como de los coeficientes de difusión y viscosidad de los metales alcalinos.

ρ	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5
0.9236					
0.8203	380k	820k	1400k	1675k	2000k
0.6819					
0.5097					

Tabla 4.1: Temperaturas (K)y densidades (gr/cm^3) usadas para el Na.

ρ	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5
0.8285					
0.7395	340k	720k	1400k	1675k	1800k
0.5724					
0.4583					

Tabla 4.2: Temperaturas (K)y densidades (gr/cm^3) usadas para el K.

ρ	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5
1.459					
1.214	350k	900k	1400k	1570k	1700k
0.970					
0.798					

Tabla 4.3: Temperaturas (K)y densidades (gr/cm^3) usadas para el Rb.

Elemento	$\sigma (\text{Å})$	$\epsilon/k_B (k)$	α	β
Na	3.328	445.60	0.31	1.85
K	4.115	420.99	0.315	1.83
Rb	4.408	402.20	0.32	1.81

Tabla 4.4: Parámetros del potencial de Morse Modificado característicos del Na, K y Rb [19].

4.2. Análisis de Resultados

En esta sección se realiza un análisis del comportamiento del factor de estructura y la función de distribución por pares bajo distintas condiciones de temperatura y densidad para los fluidos de metales alcalinos Na, K y Rb. Así mismo, se dan a conocer los distintos valores de los coeficientes de difusión y viscosidad, y se examina la forma en que éstos influyen sobre las propiedades de estructura antes mencionadas.

4.2.1. Factor de Estructura Estático

El comportamiento que presenta el factor de estructura del potasio bajo distintas condiciones de temperatura, pero manteniendo una densidad constante, puede observarse en la figura 4.1. Sólo se considera este elemento, debido a que el comportamiento que se observa es el mismo para el sodio y rubidio. Como puede observarse al variar la temperatura, la posición de los puntos máximos y mínimos se ve afectada. Cada vez que se incrementa la temperatura, la amplitud de los puntos máximos decrece, mientras que ésta aumenta para los puntos mínimos. Antes de explicar la razón de este comportamiento se debe tener en cuenta que un aumento en la temperatura del sistema está seguido por un incremento en la energía cinética de las partículas, lo cual implicaría que éstas tengan una mayor movilidad. Es decir, al aumentar la temperatura, la distancia de separación entre partículas aumentará provocando que el camino libre medio de éstas sea mayor. Así, ahora es posible precisar la causa de los cambios observados anteriormente en el factor de estructura. Si retomamos el experimento de Bragg mencionado anteriormente, donde ahora los puntos dispersores (partículas) de la radiación incidente se encontraran en mayor movimiento conforme la temperatura aumente. Esta mayor movilidad ocasionará que la radiación dispersada por los puntos dispersores no interfiera entre sí de forma constructiva, reflejándose en la altura de las crestas del factor de estructura. Sin embargo, este mismo movimiento ocasionará que en otras regiones se incremente la intensidad de la radiación dispersada.

Una comparación de los resultados obtenidos para el factor de estructura del Na, K y Rb, y aquellos derivados de datos teóricos y experimentales puede observarse en las figuras 4.2, 4.3 y 4.4 respectivamente. Los datos experimentales del factor de estructura son derivados de experimentos de difracción de neutrones, para el caso del Rb, y de difracción de rayos-X para el Na y K, mientras que, los resultados teóricos, son derivados a partir de teoría de ecuaciones integrales, usando la aproximación *Modified hypernetted-chain (MHNC)*. A partir de estas figuras puede observarse que los resultados obtenidos para cada una de los fluidos de metales alcalinos se ajustan bastante bien con los datos experimentales y teóricos. Esto demuestra la capacidad del potencial de Morse Modificado para reproducir este tipo de propiedades en un amplio rango de temperaturas.

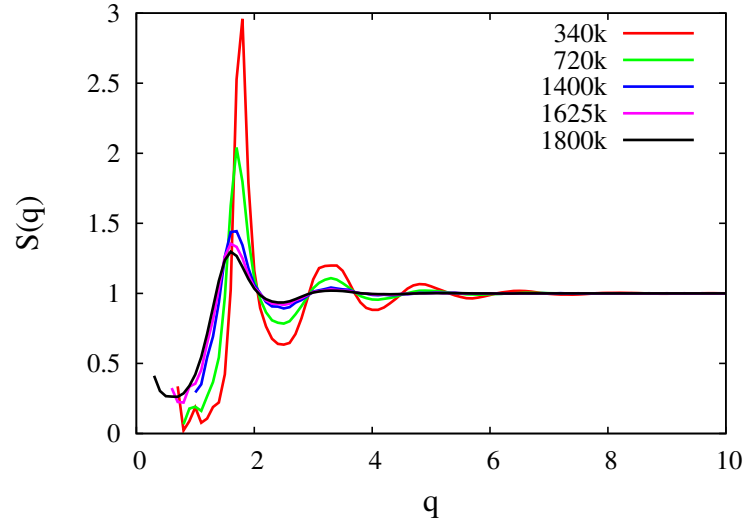


Figura 4.1: Efecto de la temperatura sobre el factor de estructura a densidad constante, $\rho = 0,5724 \text{ (gr/cm}^3\text{)}$.

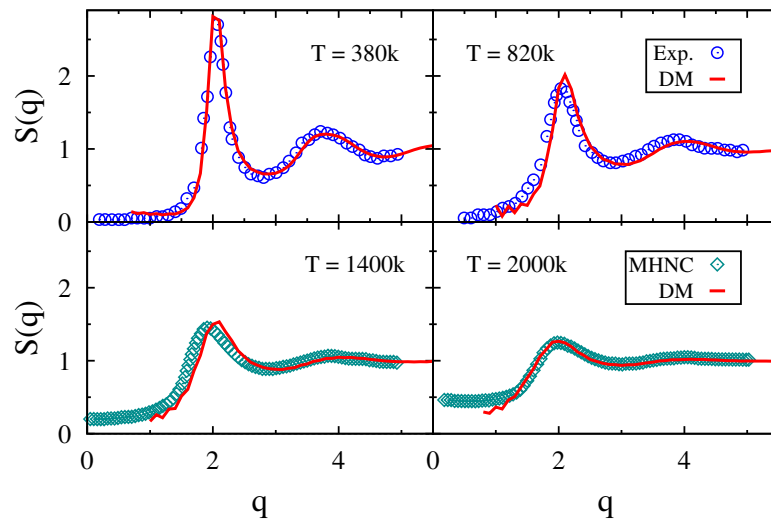


Figura 4.2: Factor de estructura estático del Na. Se compara con datos teóricos y experimentales [6]. Las densidades (gr/cm^3) correspondientes a las temperaturas de 380K, 820K, 1400K y 2000K son 0.9236, 0.8203, 0.6819 y 0.5097 respectivamente.

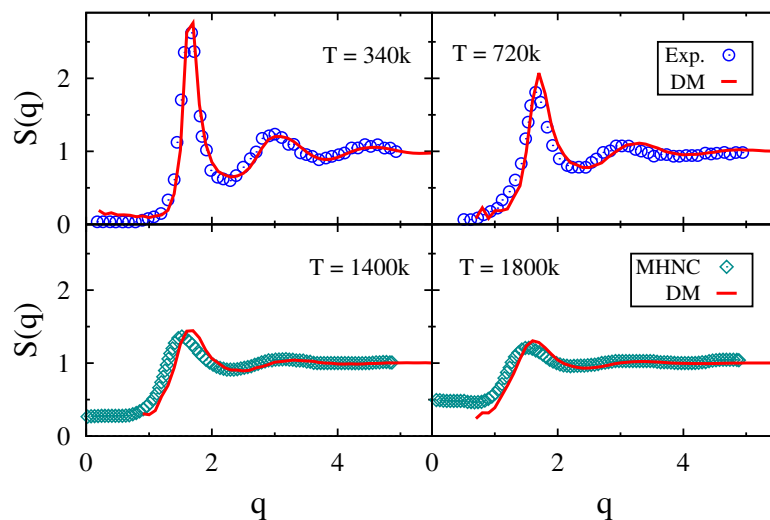


Figura 4.3: Factor de estructura estático del K. Se compara con datos teóricos y experimentales [6]. Las densidades (gr/cm^3) correspondientes a las temperaturas de 340K, 720K, 1400K, 1675K y 1800K son 0.8285, 0.7395, 0.5724 y 0.4583 respectivamente.

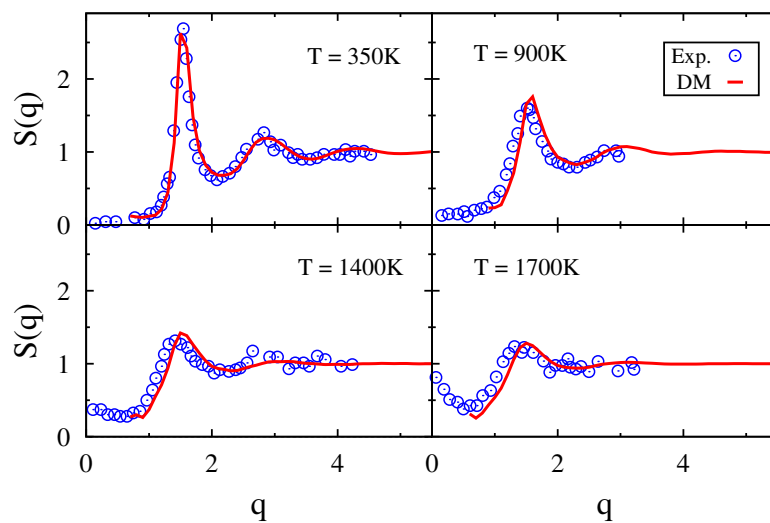


Figura 4.4: Factor de estructura estático del Rb. Se compara con datos teóricos [6]. Las densidades (gr/cm^3) correspondientes a la temperaturas de 350K, 900K, 1400K y 1700K son 1.459, 1.214, 0.97 y 0.798 respectivamente.

4.2.2. Función de distribución por pares

En la figura 4.5 se muestra el comportamiento de la función de distribución por pares del K al mantener constante la densidad y variar la temperatura. Como puede observarse, al igual que en el factor de estructura el efecto que tiene el aumento de la temperatura en la función de distribución por pares se refleja en la disminución de la altura de los puntos máximos y en el incremento de los puntos mínimos. La razón por la que se observa este comportamiento es la misma que en el factor de estructura, es decir, la movilidad de las partículas, la cual aumentando la temperatura se verá beneficiada provocando que exista un mayor intercambio entre las diferentes capas de vecinos. El mayor movimiento por parte de las partículas implicará que en ciertas distancias la probabilidad de encontrar una partícula con respecto de otra disminuya, reflejándose en la disminución de la amplitud de los picos de la función de distribución por pares, sin embargo, en las regiones donde existe el intercambio de partículas esta probabilidad aumentará. Sólo se muestra el comportamiento de la función de distribución por pares del potasio a distintas temperaturas con una densidad constante, ya que el comportamiento cualitativo es el mismo para los demás casos. Así mismo, obsérvese que las funciones de distribución por pares mostradas son las características que comprenden a un líquido.

En las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 se observa una comparación entre los resultados obtenidos en este trabajo para la función de distribución por pares del Na, K y Rb respectivamente, y aquellos que se derivan de datos teóricos y experimentales [6]. En el caso de los resultados teóricos, éstos son derivados a partir de teoría de ecuaciones integrales, usando la aproximación *Modified hypernetted-chain (MHNC)*, mientras que los experimentales se obtienen al aplicar una transformada de Fourier al factor de estructura experimental. Como puede observarse para las temperaturas más bajas, los resultados obtenidos tanto para el Na, K y Rb, se ajustan bastante bien con aquellos datos experimentales, mientras que si consideramos temperaturas relativamente más altas los datos obtenidos empiezan a desajustarse tanto de los datos experimentales como de los teóricos, siendo los resultados del Na los que mejor se ajustan a estos.

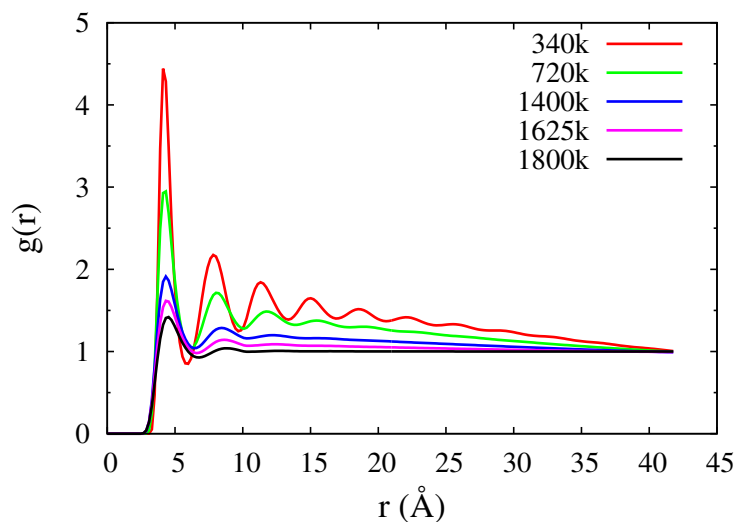


Figura 4.5: Función de distribución por pares del K para distintas temperaturas. La densidad se mantiene constante para cada caso, $\rho = 0,5724$ (gr/cm^3).

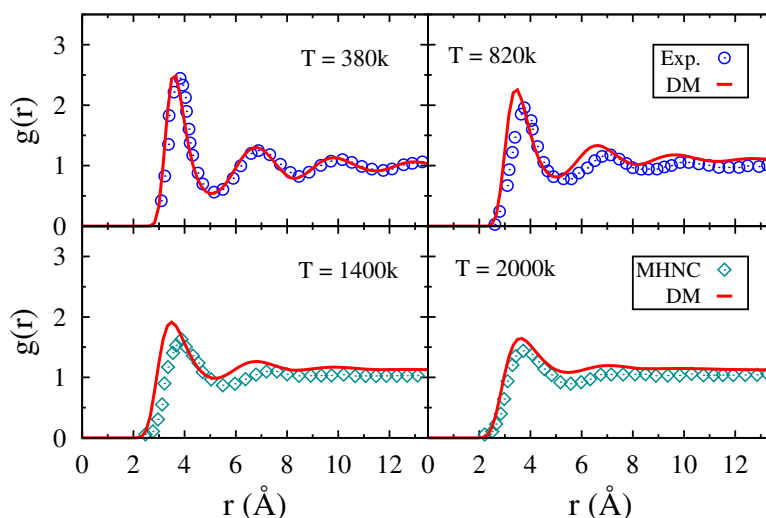


Figura 4.6: Función de distribución por pares del Na para distintas temperaturas y densidades. Se compara con aquellos datos derivados de forma teórica y experimental [6]. Las densidades (gr/cm^3) correspondientes a las temperaturas de 380K, 820K, 1400K y 2000K son 0.9236, 0.8203, 0.6819 y 0.5097 respectivamente.

4.2.3. Propiedades de Transporte: η y D

Se presentan los resultados para las propiedades de transporte obtenidas mediante DM para los metales alcalinos considerados en este trabajo. Se analiza la relación que tienen estas propiedades con las funciones de distribución por pares y factores de estructura mostrados anteriormente.

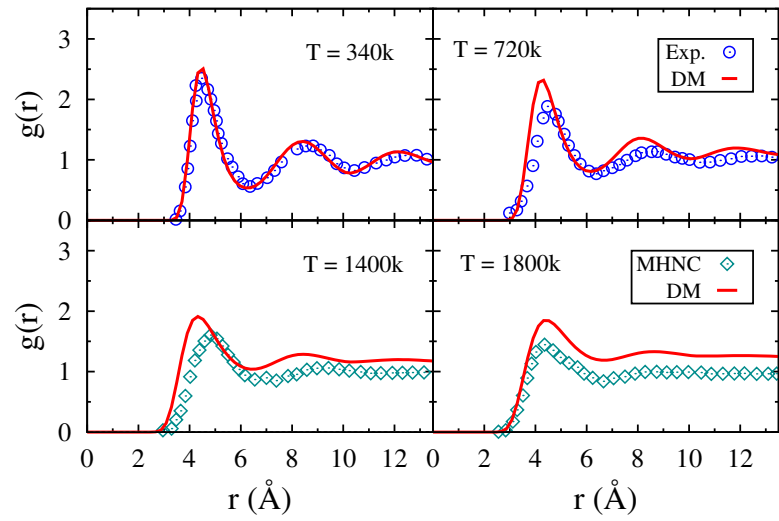


Figura 4.7: Función de distribución por pares del K para distintas temperaturas y densidades. Se compara con aquellos datos derivados de forma teórica y experimental [6]. Las densidades (gr/cm^3) correspondientes a las temperaturas de 340K, 720K, 1400K, 1675K y 1800K son 0.8285, 0.7395, 0.5724 y 0.4583 respectivamente.

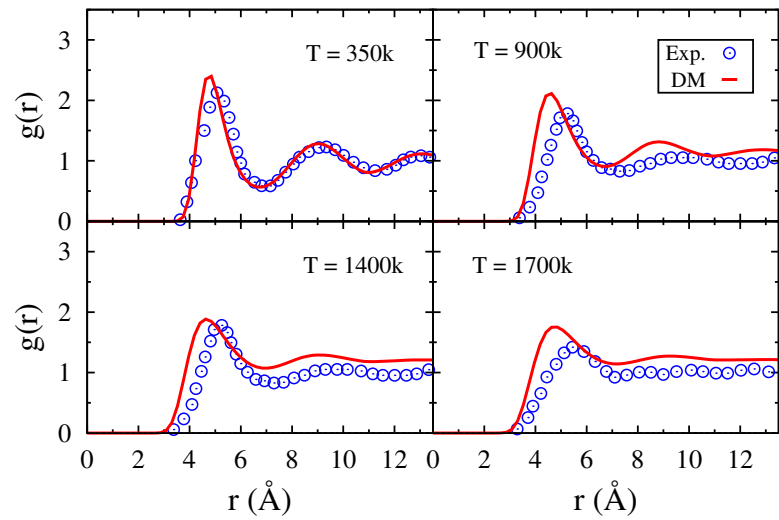
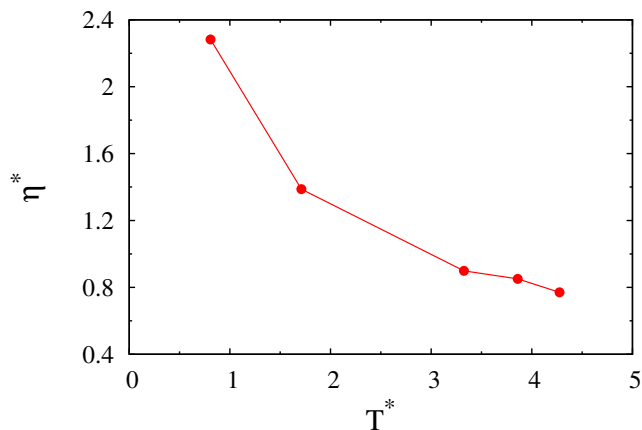


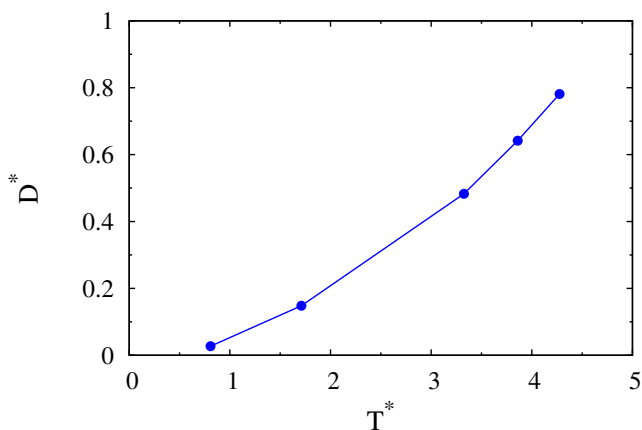
Figura 4.8: Función de distribución por pares del Rb para distintas temperaturas y densidades. Se compara con aquellos datos derivados de forma teórica y experimental [6]. Las densidades (gr/cm^3) correspondientes a las temperaturas de 350K, 900K, 1400K y 1700K son 1.459, 1.214, 0.97 y 0.798 respectivamente.

En las tablas 4.5, 4.6 y 4.7 pueden observarse los valores de los coeficientes de

difusión D y viscosidad de corte η al tiempo $t^* = 3,25$ para distintas temperaturas y densidades para el Na, K y Rb respectivamente.



(a)



(b)

Figura 4.9: Efectos de la temperatura sobre (a) la viscosidad de corte y (b) coeficiente de difusión del K con una densidad $\rho = 0,5724$ (gr/cm^3). Todas las unidades de las gráficas se encuentran reducidas.

En la figura 4.9 se observa el efecto que tiene la temperatura sobre el coeficiente de difusión y la viscosidad de corte a densidad constante. Como se observa en el caso de la difusión al aumentar la temperatura el valor de este coeficiente se ve incrementado. El efecto se debe a que al aumentar la temperatura se produce un aumento en la velocidad a la que se mueven las partículas, provocando que el proceso de difusión sea más rápido. Resulta obvio que al reducir la temperatura la movilidad de las partículas disminuirá, provocando que el proceso de difusión sea más lento. Sin embargo, tengase en cuenta que el proceso de difusión también se verá afectado al aumentar la densidad, ya que las partículas se encontraran más cerca provocando que la movilidad de éstas se vea afectada, disminuyendo el valor de la difusión. Para el caso de la viscosidad de corte puede observarse un efecto inverso con respecto

a la difusión, ya que ahora al aumentar la temperatura la viscosidad se reduce. Una explicación a este comportamiento se puede obtener partiendo de la definición de viscosidad, la cual se establece como la resistencia de un fluido a fluir, la cual como se mencionó con anterioridad, dependera de las fuerzas de atracción intermoleculares. Al aumentar la temperatura del sistema, aumentará la energía cinética de las partículas, provocando que las fuerzas de atracción se reduzcan, así como la resistencia al movimiento, es decir, la viscosidad se verá disminuida. De este mismo análisis resulta claro que al aumentar la densidad para una misma temperatura, la viscosidad aumentará ya que al estar más cerca las partículas entre si, las fuerzas de atracción se incrementarán, aumeantando la resistencia al movimiento, traducien-dose en una mayor viscosidad.

Al analizar las propiedades de transporte es posible establecer una descripción cua-litativa de las propiedades de estructura del sistema. Tomemos como ejemplo los valores del coeficiente de difusión y viscosidad de corte para el K mostrados en las figuras 4.9, así como su función de distribución por pares y factor de estructura mostrados en las figuras 4.5 y 4.1 respectivamente. Al considerar aquel sistema para el cual el coeficiente de difusión es el más alto, se está teniendo en cuenta un sis-tema cuyas partículas presentan una mayor movilidad, por lo que es de esperarse que los puntos máximos de las propiedades de estructura no sean tan grandes. Esto comparado con aquellos sistemas para los cuales la difusion es menor. En el caso de la viscosidad al incrementarse, la movilidad de las partículas se reducirá, por lo que se espera que la altura de máximos de las propiedades de estructura se incrementen con respeto a aquellos sistemas para los cuales la viscosidad tiene valores pequeños. Al comparar estas predicciones con las propiedades de estructura mostradas en las figuras ya mencionadas se logra verificar lo predicho.

ρ	η_{T_1}	D_{T_1}	η_{T_2}	D_{T_2}	η_{T_3}	D_{T_3}	η_{T_4}	D_{T_4}	η_{T_5}	D_{T_5}
0.9236	6.53	0.541	2.71	2.13	1.93	4.72	1.86	5.66	1.86	6.92
0.8203	7.31	0.434	2.77	2.10	1.66	5.28	1.66	5.28	1.58	8.15
0.6819	3.35	0.422	1.96	1.99	1.39	5.51	1.32	7.90	1.21	9.67
0.5097	1.94	0.415	1.14	2.13	0.80	5.81	0.89	8.83	0.34	12.6

Tabla 4.5: Coeficiente de difusión y viscosidad de corte del Na obtenidos mediante DM para las temperaturas y densidades mostradas en la tabla 4.1. Las unidades de D y η están escritas en $10^{-5}(cm^2/s)$ y (mp) respectivamente.

ρ	η_{T_1}	D_{T_1}	η_{T_2}	D_{T_2}	η_{T_3}	D_{T_3}	η_{T_4}	D_{T_4}	η_{T_5}	D_{T_5}
0.8285	5.34	0.46	2.27	1.84	1.52	4.53	1.49	5.55	1.43	6.41
0.7395	6.40	0.35	2.34	1.80	1.28	5.31	1.30	6.33	1.24	7.07
0.5724	2.62	0.33	1.59	1.82	1.03	5.95	0.97	7.90	0.88	9.62
0.4583	1.55	0.37	0.93	1.70	0.66	6.29	0.74	8.83	0.67	0.11

Tabla 4.6: Coeficiente de difusión y viscosidad de corte del K obtenidos mediante DM para las temperaturas y densidades mostradas en la tabla 4.2. Las unidades de D y η están escritas en $10^{-5}(cm^2/s)$ y (mp) respectivamente.

ρ	η_{T_1}	D_{T_1}	η_{T_2}	D_{T_2}	η_{T_3}	D_{T_3}	η_{T_4}	D_{T_4}	η_{T_5}	D_{T_5}
1.459	5.09	0.41	2.18	1.92	1.85	3.59	1.81	4.14	1.79	4.59
1.214	4.96	0.31	2.12	2.06	1.31	4.46	1.47	5.11	1.40	5.55
0.97	2.47	0.31	1.46	2.17	1.15	5.10	1.19	5.78	1.13	6.95
0.798	1.70	0.31	0.93	2.00	0.84	5.44	0.83	6.49	0.92	7.61

Tabla 4.7: Coeficiente de difusión y viscosidad de corte del Rb obtenidos mediante DM para las temperaturas y densidades mostradas en la tabla 4.3. Las unidades de D y η están escritas en $10^{-5}(cm^2/s)$ y (mp) respectivamente.

Conclusiones

Este trabajo consistió en realizar un estudio del comportamiento del factor de estructura de los fluidos de metales alcalinos bajo distintas condiciones termodinámicas. Se utilizó el potencial de Morse Modificado como ley de interacción entre partículas, cuyos parámetros nos permiten ajustar la parte atractiva y repulsiva de éste. Para determinar la calidad de los resultados obtenidos en este trabajo se realizó una comparación con datos teóricos y experimentales disponibles del factor de estructura y la función de distribución radial. Los resultados obtenidos mediante simulaciones de DM del factor de estructura para cada uno de los metales alcalinos considerados, muestran una muy buena correspondencia con aquellos datos que se derivan de forma teórica y experimental. Esta correspondencia mostrada no se limita a un estado termodinámico o elemento en particular, sino que se observa de manera generalizada para cada uno de los estados donde se contaban con datos experimentales o teóricos. En el caso de la función de distribución por pares se observó que para temperaturas relativamente grandes los resultados obtenidos no concordaban con los datos teóricos y experimentales. Así mismo, se mostró el comportamiento que presentan tanto el factor de estructura como la función de distribución radial al variar la temperatura.

Las propiedades de transporte, como lo son el coeficiente de difusión y viscosidad de corte mostraron un comportamiento cualitativamente esperado. Así mismo, se mostró que a partir de estas propiedades es posible realizar una predicción sobre el comportamiento cualitativo del factor de estructura y la función de distribución por pares.

A partir de los resultados obtenidos se ha observado la capacidad del potencial de Morse Modificado para modelar las interacciones entre las partículas de los fluidos de metales alcalinos, así como para reproducir el comportamiento estructural de estos bajo distintas condiciones de temperatura y densidad.

Perspectivas

El potencial de Morse Modificado ha demostrado ser capaz de reproducir el comportamiento estructural y dinámico de los metales alcalinos bajo distintas condiciones termodinámicas. Esto nos motiva para poder extender el uso de éste potencial a mezclas binarias y ternarias de metales alcalinos, con el fin de poder establecer un análisis del comportamiento dinámico y estructural de estos sistemas ante distintas condiciones termodinámicas.

Apéndice A

Dinámica Molecular en paralelo

Usando el lenguaje de programación C se desarrollo un código de dinámica molecular en serie¹. La efectividad de este programa quedo demostrado al ser capaz de poder reproducir la función de ditribución radial y coeficiente de difusión del K a temperatura $T = 340K$ y densidad $\rho = 0,5724$ (gr/cm^3). A continuación se listan las principales cualidades que se han incluido en el código de dinámica molecular desarrollado en este trabajo de tesis:

1. Potencial de Interacción
 - a) Potencial de Lennard-Jonnes
 - b) Morse Modificado
2. Métodos de Integración
 - a) Leap-Frog
 - b) Velocity-Verlet
3. Barostato
 - a) Berendsen
4. Termostato
 - a) Reescalado de Velocidades
 - b) Berendsen
5. Métodos de reducción del tiempo de cómputo
 - a) Radio de Corte
 - b) Lista de Vecinos
 - c) Linked-cell-list
6. Cálculo de Propiedades Termodinámicas

¹El cómputo en serie, es aquel donde las instrucciones de un programa informático se ejecutan una tras otra sobre una unidad central de procesamiento CPU.

- a) Temperatura
- b) Presión
- c) C_v
- d) $g(r)$
- e) Coeficiente de Difusión
- f) Coeficiente de Viscosidad
- g) Perfiles de Densidad
- h) Energía Cinética, Energía Potencial y Energía Total

Se han desarrollado dos versiones del código de dinámica molecular que utilizan el cómputo en paralelo. La primera de éstas utiliza la librería OpenMp², mientras que en la segunda librería se implementa CUDA³. Con el fin de determinar el buen funcionamiento de estos códigos, se realizaron pruebas para determinar si eran capaces de reproducir los resultados de distintas propiedades termodinámicas obtenidas a partir de un código de DM cuya eficacia ya ha quedado demostrada. Se observó que sólo la versión con OpenMp es capaz de reproducir de manera precisa el comportamiento de las propiedades termodinámicas. Sin embargo es necesario mencionar que después de un amplia revisión al código en CUDA, se ha concluido que el código presenta cierta deficiencia de precisión para poder reproducir de forma exacta el comportamiento de las propiedades termodinámicas, lo cual, posiblemente se debe a las limitaciones propias de CUDA, como es el manejo de la doble precisión.

Una de las formas de poder cuantificar el rendimiento o desempeño que tiene un programa paralelizado con respecto a su versión en serie es a través del SpeedUp, este se define como

$$S_p = \frac{t_s}{t_p} \quad (\text{A.1})$$

donde t_s y t_p son los tiempos de ejecución en serie y paralelo respectivamente. En la figura A.1 se observa el SpeedUp para diferentes números de partículas del código de dinámica molecular que utiliza OpenMp y CUDA; esta última versión se incluye, a pesar de las limitaciones con las que cuenta, con el solo fin de mostrar el rendimiento que se puede alcanzar al utilizar este tipo de programación en paralelo. En ambos casos se nota que el rendimiento es mayor cada vez que el número de partículas se incrementa, así mismo, puede observarse que el rendimiento de la versión con CUDA puede ser hasta doce veces mayor que el ofrecido por OpenMP.

²La librería OpenMp permite que las instrucciones contenidas en el programa se ejecuten de manera simultánea sobre distintos CPU's.

³CUDA permite acceder a las *Unidades de Procesamiento Gráfico (GPU)* para poder explotar la capacidad de cómputo en paralelo que estas ofrecen.

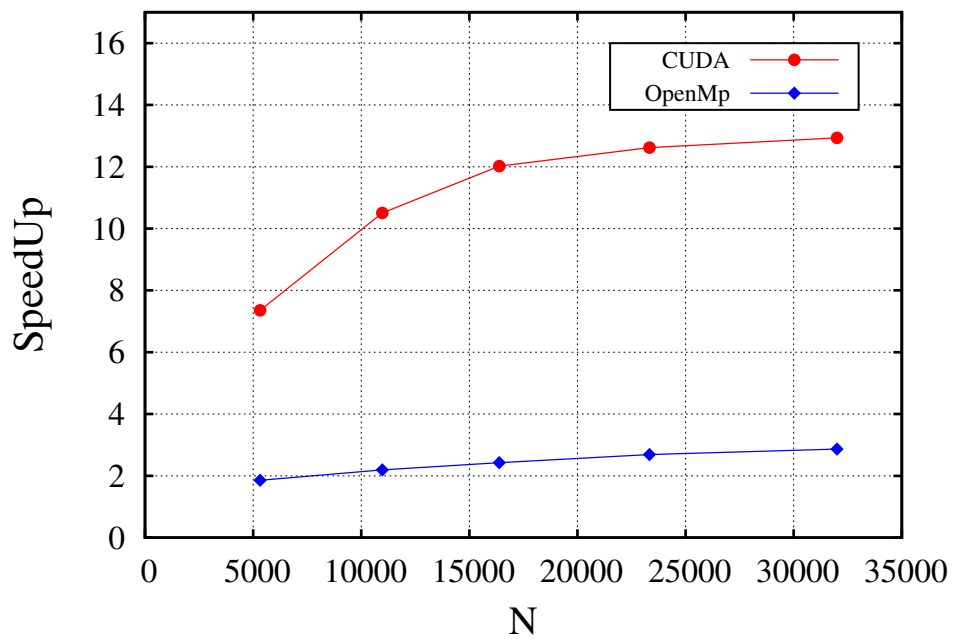


Figura A.1: SpeedUp de una dinámica molecular con OpenMp y CUDA, para distintos números de partículas N . Se utilizaron 8 CPU's para la versión con OpenMp. En cada simulación se consideró un sistema formado por partículas de Rb, a una temperatura de 1700K. Se utilizó el potencial de Morse Modificado para describir las interacciones entre partículas.

Apéndice B

Unidades Reducidas

En una simulación resulta poco conveniente utilizar las unidades reales (SI¹) de las distintas propiedades que sean de nuestro interés, en lugar de ello se utilizan unidades reducidas [15, 14]. Esto se debe a que al emplear unidades moleculares los valores numéricos de las distintas propiedades que se quieran calcular suelen estar lejos de la unidad [14], lo que provoca que al realizar operaciones algebraicas sobre estas cantidades a lo largo de una simulación, se corra el riesgo de llegar a un error numérico, lo que se traduciría en resultados erróneos para las propiedades calculadas. Para evitar poner en riesgo la calidad de los resultados obtenidos se hace uso de las unidades reducidas donde todos los valores numéricos de las distintas propiedades de interés son cercanas a la unidad.

Las unidades reducidas consisten básicamente en elegir de forma conveniente ciertos parámetros mediante los cuales (ya sea de forma individual o por combinación entre ellos) se obtengan unidades de reducción, tales que al ser multiplicadas por cantidades como la densidad, temperatura, energía, presión, etc., pueda obtenerse una versión adimensional de éstas [26]. Para lograr esta reducción adimensional comúnmente se suele definir tres unidades fundamentales de reducción que son *energía*, *longitud* y *masa* a partir de las cuales se derivan las unidades de reducción de las demás magnitudes.

Pongamos como ejemplo el potencial de Lennard-Jones, este tipo de potencial está en función de la separación entre partículas y consta de dos parámetros, ϵ y σ , que representan la energía mínima de interacción y la distancia a la cual la energía potencial es nula respectivamente. De tal forma, podemos definir como unidades fundamentales de reducción los valores de estos parámetros, donde ϵ representa la unidad de energía y σ la unidad de longitud, y a partir de ello, deducir las unidades o parámetros para reducir otras magnitudes, como puede ser la energía potencial donde la unidad de reducción estaría dada por $1/\epsilon$. En la tabla B.1 puede observarse una lista de las variables reducidas, denotadas por un asterisco, usando los parámetros del potencial de Lennard-Jones.

Otra de las razones por la que se usan las unidades reducidas se debe a la *ley de*

¹Sistema internacional de medidas compuesto por siete unidades fundamentales a partir de las cuales se pueden derivar otras unidades, expresando de igual forma una magnitud física.

Propiedad	Unidades Reducidas
Densidad	$\rho^* = \frac{N}{V} \sigma^3$
Temperatura	$T^* = T \frac{k_B}{\epsilon}$
Presión	$P^* = P \frac{\sigma^3}{\epsilon}$
Energía	$U^* = U \frac{1}{\epsilon}$
Tiempo	$t^* = t \frac{1}{\sigma \sqrt{\epsilon/m}}$
Difusión	$D^* = D \sqrt{(m/\epsilon)}$
Viscosidad	$\eta^* = \eta \frac{\sigma^2}{\sqrt{m\epsilon}}$

Tabla B.1: Propiedades termodinámicas expresadas en unidades reducidas mediante los parámetros del potencial de L-J.

estados correspondientes [14, 15], esta ley establece que una misma ecuación de estado escrita en unidades reducidas puede gobernar distintos sistemas², si las variables que determinan el estado de cada uno de estos sistemas tienen los mismos valores en unidades reducidas. En definitiva, la *ley de estados correspondientes* brinda la posibilidad de estudiar varios sistemas a la vez en una misma simulación, ya que varias combinaciones de las variables termodinámicas pueden corresponder al mismo estado en unidades reducidas [14].

²Siempre y cuando las partículas del sistema presenten una simetría esférica dicha ley se cumplirá de manera aceptable.

Referencias

- [1] J. Anta and P. Madden. Structure and dynamics of liquid lithium: comparison of *ab initio* molecular dynamics predictions with scattering experiments. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11:6099–6111, 1999.
- [2] F. Hensel A. Kietzmann, R. Redmer, M.P. Desjarlais, and T. R. Mattsson. Structure of expanded fluid Rb and Cs: a quantum molecular dynamics study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18:5597, 2006.
- [3] P. T. Cummings R. T. Arlinghaus. The role of the pair potential in determining the structure factor of liquid rubidium. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 17:797, 1987.
- [4] R. Vallauri U. Balucali, A. Torcini. Liquid-alkali metals at the melting point: structure and dynamics properties. *Physical Review B*, 47:3011–3020, 1993.
- [5] R. Vallauri U. Balucali, A. Torcini. Microscopic dynamics in liquid alkali metals. *Physical Review A*, 46:2159–2162, 1992.
- [6] K. Hoshino N. Matsuda, H Mori and M. Watabe. Universality in the structural change of expanded liquid alkali metals along the liquid-vapor coexistence curve. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3:827–836, 1991.
- [7] M. Watabe M. Hasegawa, K. Horishino and W.H. Young. A new simple pseudo-potential with applications to liquid metal structure factor calculations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 117-118:300–303, 1990.
- [8] Donald A. McQuierre. *Statistical Mechanics*. Univesity Science Books, 2000.
- [9] D. Osorio-González U.F. Galicia-Pimentel and J. López-Lemus. On the morse potential in liquid phase and at liquid-vapor interface. *Revista Mexicana de Física*, 52:422–428, 2006.
- [10] Thermodynamic, transport properties of simple fluids using lattice sums: bulk phases, and liquid-vapour interface. J. lópez lemus, j. alejandre. *Molecular Physics*, 100:2983–2992, 2002.
- [11] E. Urrutia Banuelos and A. Posada Amarillas. Efecto de la temperatura en las propiedades estructurales y dinamicas de Ag l´quida: un estudio con dinamica molecular. *Revista Mexicana de Física*, 50:53–59, 2004.
- [12] A.G. Sharpe. *Química inorgánica*. Reverte, 1996.

-
- [13] Morton A. Meyers. *Happy Accidents: Serendipity in Major Medical Breakthroughs in the Twentieth Century*. Arcade Publishing, 2011.
- [14] D. Frenkel y B. Smith. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, 2002.
- [15] M. P. Allen y D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, 1987.
- [16] J.M. Haile. *Molecular Dynamics Simulations. Elementary Methods*. John Wiley and Sons, Inc, 1997.
- [17] Akira Satoh. *Introduction to practice of molecular simulation*. Elsevier, 2011.
- [18] Gilbert W. Castellan. *Fisicoquímica*. Addison Wesley Longman, 1998.
- [19] D. Osorio González J.Lopéz Lemus, F.Juan Coloa and P. Rosendo Francisco. Structural and dynamic properties of liquid alkali metals: molecular dynamics. *Molecular Simulation*, 33:1167–1172, 2007.
- [20] <http://www.deus-consortium.org/>. Accesado: 20-11-2013.
- [21] L. Verlet. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159:98–103, 1967.
- [22] D. Brown y J.H.R Clarke. A comparison of constant energy, constant temperature and constant pressure ensembles in molecular dynamics simulation of atomic liquids. *Molecular Physics*, 51:1243–1252, 1984.
- [23] Y. Hu y S. Sinnott. Constant temperature molecular dynamics simulations of energetic particle-solid collisions: comparison of temperature control methods. *Physical Review*, 200:251–266, 2004.
- [24] H.J.C. Berendsen, J.P.M Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, and J.R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *Chemical Physics*, 81:3684–3690, 1984.
- [25] H.C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *Chemical Physics*, 72:2384–2393, 1980.
- [26] Mark E. Tuckerman. *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation*. Oxford University Press, 2010.
- [27] Kurt Binder y Walter Kob. *Glassy Materials and Disordered Solids*. World Scientific Publishing, 2005.