

Entendiendo la Dinámica Acelerada

Castillo, M. Ezequiel

5 de marzo de 2013

1. Intro

En una simulación de Dinámica Molecular (DM) uno elige un potencial interatómico apropiado para describir las fuerzas entre los átomos y luego integra las ecuaciones clásicas de movimiento con condiciones de contorno apropiadas. Una característica particular de la DM es que sigue la verdadera evolución del sistema. Sin embargo, la limitación del tiempo de simulación accesible representa un obstáculo sustancial en cuanto a la predicción de ciertas propiedades. Para tener en cuenta las vibraciones atómicas es necesario utilizar un paso de tiempo cercano al femtosegundo, de modo que simular un microsegundo es bastante difícil hoy en día. Incluso utilizando cálculos paralelizados se alcanzan normalmente tiempos del orden de nanosegundos.

Una posible alternativa para sobreponerse a este inconveniente lo constituye la “dinámica aceleradaLa” en donde la trayectoria del sistema, atrapada en su estado actual, es simulada para encontrar una ruta apropiada para escapar más rápidamente que si lo hiciera con una DM directa. No se necesita información a priori acerca de cómo es la ruta de escape en el procedimiento; la trayectoria simplemente sigue su propio camino fuera de su estado.

2. Background

2.1. Sistemas de eventos infrecuentes

La evolución dinámica de un sistema consiste en excursiones vibracionales dentro de un valle (o pozo) de potencial, interrumpidas por transiciones ocasionales entre los valles; estos eventos son infrecuentes en el sentido de que se necesita en promedio un tiempo muy largo de períodos vibracionales. En algún punto del tiempo, cuando se localiza la suficiente energía, la trayectoria pasa a través de una superficie divisoria. La dimensión de un sistema es $3N$ -dimensional. Una trayectoria en este espacio de coordenadas $3N$ -dimensional necesita pasar indefectiblemente por una cordillera de dimensiones $(3N - 1)$ -dimensional para llegar a otro valle. Sin embargo a veces pueden ocurrir sucesivos cruzamientos en tan sólo un período vibracional o dos. Estos son denominados eventos dinámicos correlacionados. En la mayoría de los métodos de Dinámica Acelerada (DA) asumimos que estos eventos correlacionados no ocurren (esta es una de las suposiciones más importantes de la Teoría del Estado de Transición, TST). Por lo tanto se define un tiempo de correlación (τ_{corr}) del sistema como la duración de memoria del sistema. Una trayectoria que haya residido un tiempo mayor a τ_{corr} quiere decir que el sistema se ha olvidado de cómo llegó ahí (es decir, que la probabilidad de salir de un valle es independiente de cómo llegó allí).

La búsqueda que ocurre dentro de un pozo de potencial puede implicar un número grande de excursiones vibracionales. La llave de la DA es reconocer que para encontrar la secuencia correcta de transiciones de estado a estado, no es necesario recrear la dinámica vibracional perfectamente, siempre y cuando la probabilidad de encontrar cada una de las rutas de escape se mantenga.

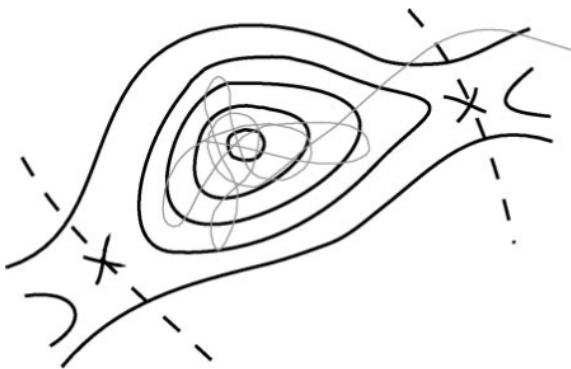


Figura 1: En esencia, el sistema “accidentalmente” escapa del estado y una nueva sesión de búsqueda vibracional empieza, sin memoria de cómo llegó a ese estado.