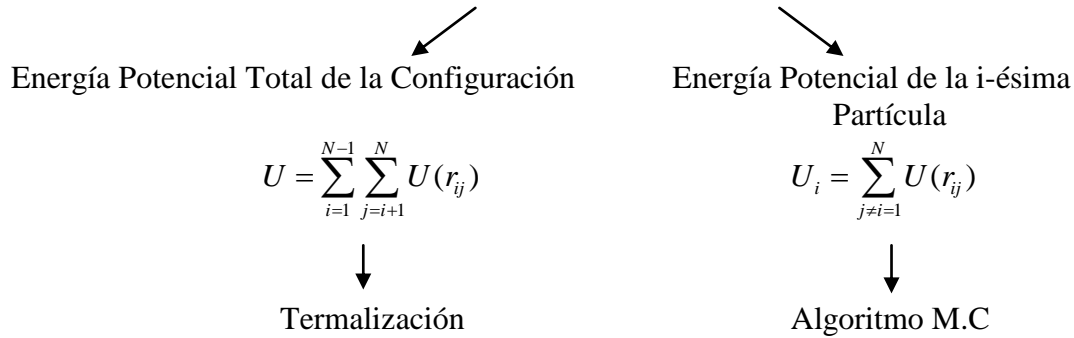


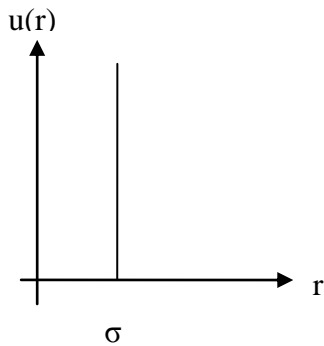
## Cálculo de Energías (2017-1)

### Cálculo de la Energía Potencial en Simulación Molecular



- Conceptos Importantes para el cálculo de energías:
  - Definición del Potencial de Interacción (Parámetros del potencial).
  - Condición de Imagen mínima.
  - Radio de Corte.

**Parámetros del Potencial:** Ejemplos de modelos de interacción entre las partículas.

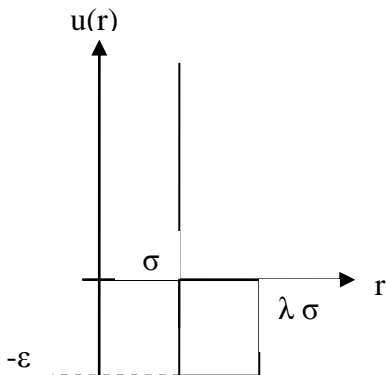


- Esferas o Discos duros:

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & r_{ij} \leq \sigma \\ 0 & r_{ij} > \sigma \end{cases} \quad \text{1 parámetro “}\sigma\text{”}$$

Adimensional:

$$\beta U(r_{ij}') = \begin{cases} \infty & r_{ij}' \leq 1 \\ 0 & r_{ij}' > 1 \end{cases}$$



- Pozo Cuadrado:

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & r_{ij} \leq \sigma \\ -\epsilon & \sigma < r_{ij} < \lambda \sigma \\ 0 & r_{ij} \geq \lambda \sigma \end{cases}$$

2 parámetros “ $\sigma$  y  $\lambda$ ”

$$\beta U(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & r_{ij} \leq 1 \\ -\beta^* & 1 < r_{ij} < \lambda \\ 0 & r_{ij} \geq \lambda \end{cases}$$

donde:  $\beta^* \equiv \beta \varepsilon = \frac{1}{T^*}$ .

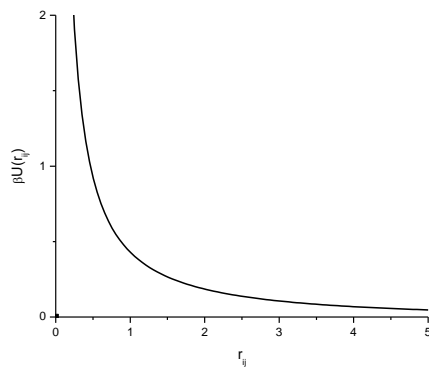
A  $T^*$  se le denomina temperatura reducida.

- Yukawa:

$$U(r_{ij}) = K \frac{e^{-\kappa r_{ij} / \sigma}}{r_{ij} / \sigma} \quad r_{ij} > \sigma$$

Adimensional:

$$\beta U(r_{ij}) = K^* \frac{e^{-\kappa r'_{ij}}}{r'_{ij}} \quad r'_{ij} > 1$$

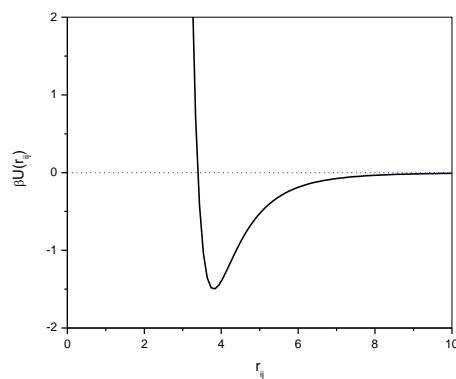


- Lennard-Jones:

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad r_{ij} > \sigma$$

Adimensional:

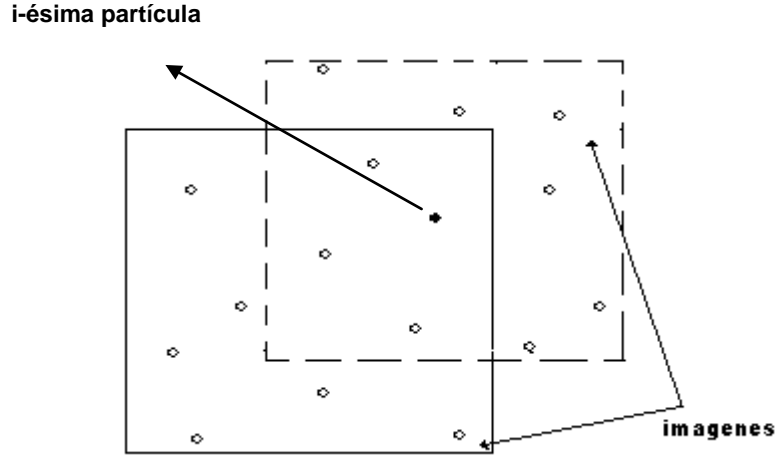
$$\beta U(r_{ij}) = \frac{4}{T^*} \left[ \left( \frac{1}{r'_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{1}{r'_{ij}} \right)^6 \right] \quad r'_{ij} > 1$$



### ***Condición de imagen mínima:***

Esta condición es enteramente similar a la condición periódica pero en relación a una celda imagen centrada en la *i-ésima* partícula en cuestión, es decir, nos permite considerar que alrededor de cada una de las partículas que se encuentran en la celda central siempre se encuentra rodeada de las  $N-1$  restantes dentro de una celda del mismo tamaño que la celda central.

Para ilustrarlo veamos la siguiente figura:



Es posible escribir la ***condición de imagen mínima***, exactamente igual que la condición periódica, pero para las componentes del vector de posición  $\vec{\Delta r}_{ij}$  de la *j-ésima* partícula respecto a la *i-ésima*:

$$\Delta x'_n = \Delta x_n - L \left\{ \frac{\Delta x_n}{L} \right\}^*$$

$$\Delta y'_n = \Delta y_n - L \left\{ \frac{\Delta y_n}{L} \right\}^*$$

$$\Delta z'_n = \Delta z_n - L \left\{ \frac{\Delta z_n}{L} \right\}^*$$

donde  $\{ \}^*$  indica que ***se tomará el entero mas cercano*** al cociente correspondiente.

### **Radio de corte:**

Es el valor de la distancia radial entre las partículas para el cual se procederá al cálculo directo de la energía de interacción entre ellas. Para distancias radiales mayores al radio de corte ( $R_{cut}$ ) y dependiendo del modelo de potencial de interacción, es posible considerar que la interacción entre las partículas es despreciable, es decir:

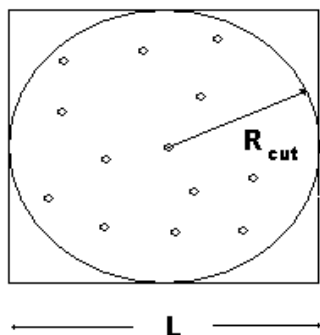
$$U(r) = \begin{cases} U(r) & r < R_{cut} \\ 0 & r \geq R_{cut} \end{cases}$$

Dependiendo del alcance del potencial de interacción, es posible también incluir correcciones de largo alcance (*LRC*) en el cálculo de la energía potencial total de la configuración para  $r > R_{cut}$ . Este aspecto se abordará particularmente en cada caso.

Introducir el concepto de radio de corte, nos permitirá considerar, en las subrutinas de las energías, exclusivamente la interacción entre las partículas cuya distancia de separación sea menor al radio de corte, lo cual optimizará el cálculo de las energías dentro del programa de simulación.

Un criterio conservador y muy utilizado para el radio de corte es considerarlo igual a la mitad de la longitud de la celda de simulación  $L$ , es decir  $R_{cut} = L/2$ , y será crucial para el caso de potenciales de mediano y largo alcance. Para potenciales de muy corto alcance este valor para el radio de corte puede ser menor, permitiendo dar rapidez a la ejecución del programa de simulación.

En la siguiente figura se ilustra el sentido de la propuesta para el cálculo del radio de corte:



Como se concluye de lo anterior, tener una celda suficientemente grande ( $L$  grande), nos permitirá satisfacer la condición de que el potencial de interacción entre las partículas  $U(r)$  sea despreciable para  $r > R_{cut}$ .

Si recordamos que la longitud  $L$  de la celda depende del número de partículas utilizadas en la simulación y en razón inversa de la concentración del sistema, entenderemos porque deberemos de verificar, previo a la ejecución del programa de simulación, que el número de partículas seleccionadas para simular, sea suficientemente grande para asegurar que la condición del radio de corte se satisfaga para el potencial de interacción modelo del sistema.

Finalmente es pertinente señalar que para el caso de potenciales de muy largo alcance y especialmente en el caso de sistemas muy concentrados, existen en la literatura de simulación molecular, métodos especiales para considerar adecuadamente la interacción de las partículas. Estos rebasan el objetivo principal de nuestro curso.