

CAPÍTULO 9

EXPERIMENTOS DE SIMULACIÓN MOLECULAR CON MONTE CARLO

Laura L. Yeomans Reyna

1. INTRODUCCIÓN

Este libro se ha dedicado a dar una idea concreta sobre diferentes herramientas, técnicas y métodos utilizados en el estudio de la materia condensada blanda. Como podrá observarse, la gran mayoría de las herramientas expuestas en esta obra pertenecen al ámbito del trabajo experimental, sin embargo y como esperamos poder dejar claro en este capítulo, a partir de la segunda mitad del siglo XX y con el advenimiento de las computadoras ha sido posible diseñar y explorar a los materiales mediante otro tipo de herramientas, adicionales a las que nos proporciona la teoría y los experimentos, conocida como *simulación molecular* [1-3].

Para dar un contexto sobre el papel que ha jugado la simulación molecular en la investigación científica del campo de los materiales, es recomendable dedicar un espacio a su contexto histórico. La simulación con computadoras tiene sus orígenes en las postrimerías de la Segunda Guerra Mundial, como una herramienta para explotar las grandes computadoras electrónicas que se habían construido para realizar cálculos pesados en el desarrollo de armas nucleares y también para descifrar códigos, de forma tal que hasta los primeros años de 1950 el uso de estos equipos de cómputo estaban básicamente restringidos a un uso estrictamente militar.

Según se documenta en la literatura sobre la historia de la simulación computacional, a partir de 1952 la computadora electrónica MANIAC de Los

Álamos Nuevo México, fue valorada sobre sus capacidades para utilizarse en investigación científica. Uno de los primeros problemas abordados con esta máquina fue precisamente la simulación de fluidos densos, específicamente, en 1953 Nicholas Metropolis y colaboradores publican el artículo *Equation of state calculations by fast computing machines* en el que se presenta por primera vez el algoritmo (conocido como algoritmo de Metropolis) base del método de simulación de Monte Carlo [4]. En 1956 Alder y Wainwright estudian la dinámica de un arreglo de esferas duras haciendo uso por vez primera de lo que hoy conocemos como el método de simulación de Dinámica Molecular [5], mismo que en 1964 fue utilizado por Rahman para describir el comportamiento dinámico del argón (fluido real) [6].

Como es natural en la investigación científica, la simulación molecular como método alternativo para estudiar el comportamiento de las sustancias fue tomado con escepticismo. Hasta antes de la década de los años 50s, predecir las propiedades de materiales implicaba hacer uso de esquemas teóricos para obtener una descripción de sus características cuyos resultados eran contrastados directamente con el experimento. Esta forma de enfrentar el estudio de los sistemas de muchas partículas puede ser un tanto desafortunada, toda vez que salvo casos excepcionales y bien conocidos, las soluciones teóricas no son exactas y requieren de consideraciones y aproximaciones plausibles. Por otra parte los resultados obtenidos experimentalmente requieren del concurso de técnicas y herramientas que puedan estar limitadas para apropiarnos del comportamiento real de las sustancias en las condiciones de interés. Por lo anterior, si los resultados teóricos y experimentales no coinciden, nos coloca en el

predicamento de poder saber a ciencia cierta si la teoría está mal planteada o si el experimento es inadecuado, o bien, la duda puede persistir sobre si ambos resultados son incorrectos.

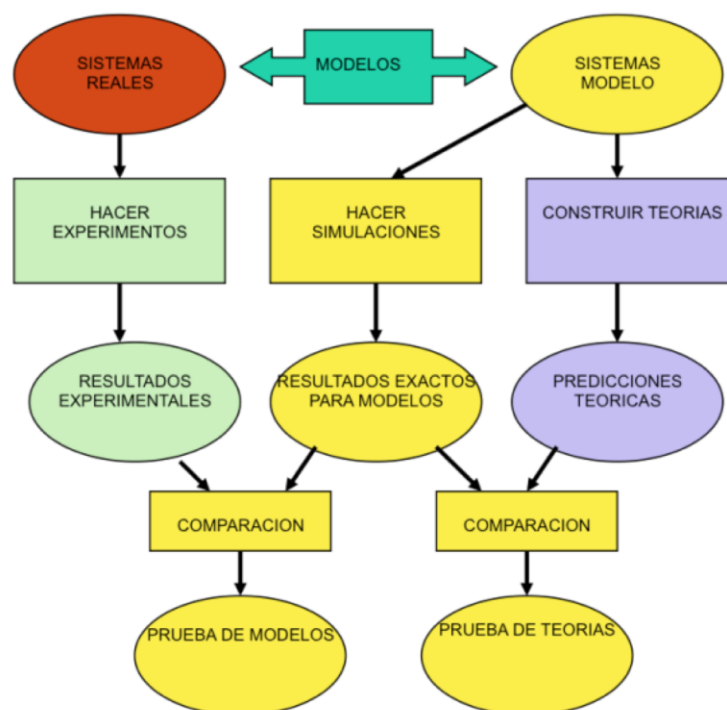


Figura 1. Esquema sobre el papel de las simulaciones moleculares.

Pues bien, una de las aportaciones importantes de las simulaciones moleculares reside en la posibilidad de aportar a los esquemas teóricos de resultados prácticamente exactos con los cuales establecer un escenario comparativo que permita dar sustento o limitar el alcance de las aproximaciones involucradas en la misma. Por otra parte las simulaciones moleculares permiten dar veracidad a los modelos utilizados para describir resultados experimentales toda vez que el cálculo de propiedades de los materiales mediante simulaciones es ajeno a las metodologías experimentales específicas utilizadas durante la realización de los experimentos. Aportaciones como esta ha llevado a considerar a la simulación

molecular como una herramienta de investigación científica, adicional a la teoría y experimento, que por sí misma también es capaz de predecir y explicar fenómenos físicos de relevancia en el campo de los materiales. Como muestra les refiero a la introducción de Frenkel [1], quien plantea el contexto e impacto que tuvieron los cálculos de simulación realizados por Alder y Wainwright y Wood y Jacobson en los 50s para asegurar que era posible formar un cristal de partículas con interacciones exclusivamente repulsivas (canicas moleculares), tomando en consideración que en aquellos tiempos era difícil entender un orden de largo alcance sin el concierto de fuerzas atractivas. En la figura 1 se presenta un esquema que ilustra de forma clara el papel que desempeña la simulación molecular junto a teoría y experimento.

En cuanto a la metodología seguida para implementar simulaciones moleculares, podemos señalar que se asemeja a la metodología seguida en los desarrollos experimentales. Esto ha llevado a establecer una analogía metodológica entre ambas herramientas, de forma tal que en las simulaciones moleculares son referidas por algunos autores como *experimentos de simulación*. Con el objetivo de plantear este contexto de comparaciones simulación vs experimento, precisemos primero algunos aspectos generales e importantes que distinguen a las simulaciones moleculares y que puede darnos una idea burda pero sencilla del quehacer de una persona que se dedica a la simulación molecular: i) en el nombre lleva el enfoque, es decir, simulaciones moleculares lleva implícito que la descripción de las sustancias (sistema) será microscópica; ii) para el caso de la gran mayoría de los sistemas relevantes en el estudio de materia condensada

blanda, una descripción microscópica clásica será suficiente; iii) como los sistemas están conformados por muchas partículas (del orden del número de Avogadro pudiera ser) las bases formales que sustentan los algoritmos de simulación se encuentran en la Mecánica Estadística; iv) las partículas de los sistemas reales (moléculas, átomos) se encuentran en constante movimiento, por lo que será sustancialmente importante los criterios utilizados en la simulación para cambiarlas de posición; v) las simulaciones moleculares son simulaciones computacionales, es decir, mediante la elaboración de códigos en algún lenguaje de programación apropiado, se implementan los movimientos de partículas y cálculos necesarios para “remedar” el comportamiento de los sistemas reales; vi) finalmente y no menos importante es reiterar que simulamos molecularmente a los sistemas para conocer sobre su comportamiento, de forma tal que las simulaciones concluirán con el cálculo de las propiedades estructurales, dinámicas o termodinámicas deseadas.

En la figura 2 se presenta un esquema que nos refiere a la analogía entre experimentos y simulaciones moleculares que nos puede ayudar a entender el protocolo al que se enfrenta una persona que desea simular en relación a la persona que desarrolla un experimento. El primer aspecto de la analogía refiere a la similitud entre la preparación de una muestra experimental y la construcción del modelo del sistema en la simulación. Así como en el trabajo experimental se dedica tiempo y esfuerzo para preparar muestras con las características adecuadas para conocer de ellas sus propiedades, en las simulaciones moleculares habremos de dedicarnos a diseñar con cuidado las características del

modelo del sistema que deseamos retome las condiciones del sistema que deseamos simular. Este aspecto puede tener diferentes aristas, por ejemplo, si las simulaciones están enfocadas a establecer un escenario comparativo con alguna propuesta teórica, quién simula deberá respetar el modelo de interacción entre las partículas que sustentan los resultados teóricos, así como también seleccionar las propiedades del sistema con las cuales se establecerá la comparación teoría-simulación.

Experimento	Vs	Simulación
Preparación de la Muestra		Construcción del Modelo
Laboratorio		Computadora
Equipo experimental		Programa de cómputo
Calibrar equipo		Probar programa
Medir propiedades		Calcular propiedades

Figura 2. Esquema comparativo simulación vs experimento.

En el caso de simulaciones enfocadas a establecer comparaciones con experimentos, se deberá obtener del experimental la mayor información posible sobre las condiciones y características de las muestras, de forma tal que pueda aproximarse lo más posible con las condiciones de observación y medición experimental. Por supuesto que quién simula puede tener sus propias preguntas legítimas sobre el comportamiento de las sustancias que desea responder y para

ello él será quien defina el modelo de interacción entre las partículas, la presencia o no de potenciales externos, la pertinencia o no de estudiar el comportamiento del sistema en condiciones de equilibrio, entre muchas otras. Esta etapa es de las partes más creativas y suele ser exitosa si se ancla la creatividad a preguntas muy claras en relación a lo que se desea estudiar del sistema. En ocasiones puede ser una etapa corta, al igual que la preparación de muestras sencillas en el trabajo experimental. En otras ocasiones llegar a un modelo específico adecuado que retome de un sistema real lo más relevante puede llevar meses de investigación y discusión con colegas del campo de interés [7].

En relación a la analogía entre el laboratorio como espacio de trabajo experimental y la computadora como recinto del trabajo de simulación considero que es prácticamente directo. Así como hay laboratorios con diferentes recursos e infraestructura, también existen diferentes tipos de equipo de cómputo donde se puede trabajar con las simulaciones. En tiempo pasado como los señalados previamente en relación a la computadora MANIAC, poder implementar simulaciones implicaba tener acceso directo a dicho equipo. Hoy en día las capacidades disponibles en equipo de cómputo son muy diversas y el acceso a equipo que permita implementar simulaciones es más sencillo. Baste señalar que con computadoras personales (de escritorio o portátiles) es posible desarrollar trabajo de simulación relativamente modesto pero no por ello menos importante, ello dependerá de las preguntas científicas a responder y de complejidad del modelo del sistema. Por otra parte y con los recursos que nos proporcionan las redes de cómputo y los protocolos de transferencia y conexión remota (ssh, ftp) es

posible tener acceso a equipos de cómputo robustos que nos permiten remontar las miras de nuestras preguntas e incrementar la complejidad de los sistemas de estudio. En particular, en la Universidad de Sonora está disponible el Área de Cómputo de Alto Rendimiento (ACARUS) que tiene disponible equipo de cómputo con cientos de procesadores que permiten implementar gran cantidad de simulaciones de forma simultánea o bien, con la debida adecuación de los códigos, la ejecución de programas de simulación en paralelo en varios procesadores que optimizan el tiempo de cómputo y por tanto la obtención de resultados.

El equipo experimental es el recurso tecnológico concreto con el cual se interacciona con la muestra para extraer de ella las propiedades de interés (temperatura, presión, conductividad, resistividad, factor de estructura, forma, etc.). El instrumento con el cual se determinan las propiedades de un sistema mediante simulaciones es el código o programa de cómputo que habremos de ejecutar en el equipo de cómputo disponible. Con dicho objeto moveremos a las partículas del sistema acorde con las condiciones y modelos de potenciales de interacción diseñados durante la construcción del modelo. En el código residirá el núcleo de la simulación, el algoritmo, que llevará a que las configuraciones posibles de las partículas no se construyan sin sentido sino respetando las reglas físicas y matemáticas que lo sustentan y que harán que los resultados reflejen la esencia misma del escenario molecular del sistema. Es por ello que quien desee embarcarse en el terreno de la simulación molecular deberá ser proclive a la construcción de códigos de programación y deberá tener bases en lenguajes de

programación adecuados para el cálculo numérico. Actualmente existen gran cantidad de materiales disponibles de software libre y sitios de organizaciones dedicadas a la simulación molecular, que comparten códigos, subrutinas y diferentes recursos para simulación de diversos sistemas, modelos, algoritmos en su gran mayoría en lenguaje FORTRAN y/o C. Una de los proyectos más destacados en simulación computacional de materia condensada es el *Collaborative Computational Project* (CCP5) lanzado en 1980 por el *Consejo de Investigación de Ingeniería y Ciencias Física del Reino Unido* (EPSRC por sus siglas en inglés) [8].

La calibración de equipo experimental es una rutina que se practica en los laboratorios previo a la medición de propiedades de las muestras. Generalmente esta calibración se implementa haciendo uso de sistemas de referencia o estándares y en muchas ocasiones el mismo proveedor del equipo incluye la metodología para llevarla a cabo. Calibrado adecuadamente un equipo tendremos la certeza de que la medición de propiedades en la muestra sujeta a investigación serán correctas, en tanto a que dicho procedimiento nos da certidumbre sobre la buena marcha del equipo. Similarmente, en las simulaciones moleculares se procede a probar el código del programa para el caso de algún sistema modelo de referencia para el cual se cuente con resultados conocidos y reportados en la literatura o bien que se hayan obtenido previamente mediante algún otro código, o si es posible, con algún otro método de simulación complementario. Con este protocolo se liman detalles no previstos en la elaboración del programa, se extraen tiempos aproximados de ejecución de la simulación, de ser necesario se optimizan

partes del código, entre otras, de forma tal que nos permita estar seguros que la simulación molecular procederá correctamente para el modelo del sistema de interés. En esta etapa es común que entre simuladores se realicen corridas de prueba independientes para validar los programas de cómputo con los que se explorarán las propiedades del sistema. Es común también que en esta etapa lo que se haga es adaptar algún código de dominio público. Esta etapa, casi final, puede ser relativamente corta dependiendo de la complejidad del programa, de la experiencia que posea quien simula, o bien y altamente recomendable, de la asesoría y/o colaboración de colegas con experiencia en el campo.

La etapa final es de las etapas más esperadas, la etapa productiva. En el caso de los experimentos se procede a medir las propiedades de la muestra en cuestión y en el caso de la simulación molecular se procede, equivalentemente, a calcular las propiedades del sistema modelo que generamos para dar respuesta a nuestras inquietudes sobre el comportamiento de algún sistema real y que por diferentes razones, pudiera o no estar en nuestra agenda la posibilidad de explorarlas teórica o experimentalmente.

El escenario comparativo anterior es parte de lo que motiva que las simulaciones moleculares sean referidas como experimentos de simulación y además refleja un procedimiento metodológico que se aproxima bastante bien a lo que se hace al aproximarse a un problema de investigación, al menos en el campo de la materia condensada blanda, desde la perspectiva novedosa de la simulación molecular.

Si bien es cierto que las simulaciones de Monte Carlo y Dinámica Molecular son icónicas por el papel desempeñado en las primeras etapas de desarrollo de la

simulación computacional, no son las únicas y tampoco representan al mismo tipo de sistema. Dependiendo de las condiciones mecánico estadísticas bajo las cuales se sustentaran las simulaciones (tipo de ensemble) [9-10], encontramos que las simulaciones se decoran con motes adicionales que las precisan. Las simulaciones de Monte Carlo y Dinámica Molecular originales se hicieron pensando en que las condiciones de los sistemas eran tales que su temperatura (T), número de partículas (N) y volumen (V) permanecen constantes durante la simulación y por ello encontraremos que la literatura especializada se refiere a ellas como simulaciones MC- NVT y DM- NVT . Con el paso de los años y el desarrollo de esta herramienta, se han desarrollado gran cantidad de otros algoritmos de simulación y también para diferentes ensembles (NPT , $NV\mu$, entre otros) [1-2].

En este capítulo, plantearemos el escenario básico en la implementación de simulaciones moleculares de Monte Carlo (NVT) de equilibrio. La razón de ello reside en que este método es ampliamente utilizado para estudiar propiedades estáticas, estructurales y termodinámicas, de materiales blandos.

2. CONSTRUCCIÓN DEL MODELO DEL SISTEMA

Como se señaló previamente, la etapa de construcción del modelo del sistema para los experimentos de simulación es determinante. Diremos que tenemos definido el modelo del sistema si podemos expresar con claridad matemática la forma en que las partículas del sistema interaccionan entre sí y con cualquier otro objeto o sustancia que forme parte de su medio ambiente. Ello implica entonces conocer con precisión las condiciones del sistema de partículas, las fuerzas o

potenciales de interacción, las condiciones de confinamiento y las condiciones termodinámicas de interés.

La forma en la cual se introducen las interacciones en el sistema es mediante la energía potencial $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ del mismo, donde \vec{r}_i denota las posiciones de las partículas (con $i = 1, 2 \dots N$). Una primera consideración que haremos en relación a la energía potencial U del sistema, es escribirla en términos de potenciales de interacción entre parejas de partículas [9-10]:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N u(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (1)$$

a esta expresión se le conoce como *hipótesis de potencial aditivo por pares*, misma que si bien no es exacta (porque faltaría incluir interacciones entre tripletes, cuatripletas, etc.) es una hipótesis intensamente utilizada en el desarrollo de teorías mecánico estadísticas y en procedimientos de tratamiento de datos experimentales, lo cual es aceptable si consideramos a las energías potenciales entre pares como *interacciones efectivas*. Observemos que la doble sumatoria que aparece en la ec. (1) consta de $N(N - 1)/2$ términos de interacción por $u(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$, es decir, incluye a todas las interacciones por parejas que pueden construirse con N partículas.

Para simplificar el procedimiento, pensemos en un sistema de N partículas iguales cuya interacción depende solo de la distancia de separación entre ellas. Si las partículas son iguales, entonces la forma en que interaccionan cualquier par de ellas será similar, es decir, bastará conocer una forma analítica para $u(r_{ij})$. Esta

forma analítica se puede tomar de diferentes modelos que se han construido para retomar los rasgos característicos de interacción entre partículas en la teoría, o bien de propuestas obtenidas a partir de resultados experimentales. Algunos modelos de potenciales de interacción par son por ejemplo el potencial de esferas duras (gases nobles, suspensiones coloidales de PMMA, etc.), potencial coulombiano (soluciones iónicas), potencial de Lennard-Jones (fluidos densos), potencial gaussiano (polímeros), entre muchos otros.

Además de ser importante conocer la energía potencial del sistema (U) en las simulaciones será necesario calcular la energía potencial de interacción *de cada partícula* U_i con las $N - 1$ restantes:

$$U_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{j \neq i}^N u(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{j \neq i}^N u(r_{ij}) \quad (2)$$

la última igualdad incluye el caso de potenciales centrales que dependen solamente de la distancia de separación entre las partículas.

Dependiendo de las condiciones del sistema, será posible que las partículas además de interaccionar entre sí mediante el potencial $u(r_{ij})$, interaccionen con algún agente externo a ellas mediante un potencial externo $\phi(\vec{r}_i)$. Por ejemplo, en el caso de sistemas confinados las partículas interaccionarán también con las paredes confinantes, en este caso el potencial externo será debido a la pared y su forma funcional dependerá de la naturaleza de las partículas y de la pared misma. Otro ejemplo por demás común es el caso de la fuerza de gravedad (peso) que en algunos sistemas es responsable del fenómeno de sedimentación. También

podemos mencionar que en el caso de partículas cargadas, la presencia de un potencial eléctrico provocado por una superficie cargada (electrodo, condensador, entre otras) alterará de forma importante al sistema (doble capa eléctrica, entre otros). Al igual que los potenciales de interacción entre las partículas, los potenciales externos dependerán de sus propios parámetros [9].

En resumen, para poder implementar cualquier tipo de simulación molecular, deberemos conocer e incorporar en el cuerpo del programa el modelo de potencial de interacción y, en su caso, el modelo del potencial externo. No es posible hablar de simular molecularmente a un sistema sin incorporar esta información imprescindible. Es por ello que se reitera que en esta etapa de construcción del modelo del sistema, será fundamental discutir las condiciones apropiadas con los colegas teóricos y/o experimentales, así como también nutrirse de revisiones bibliográficas sobre sistemas similares, que permitan establecer un escenario comparativo adecuado con resultados existentes o bien sobre las condiciones relevantes a explorar con dichos modelos.

Los experimentos de simulación no son metodologías en abstracto, cuando se implementan simulaciones de sistemas reales se debe tener un idea de las condiciones termodinámicas en las cuales se encuentra, es por ello que el conocimiento de las condiciones de temperatura, presión, concentración, estado de agregación, entre otras, serán muy importantes y las incluimos como parte del modelo del sistema. Sin embargo, la importancia de conocer todos o algunos de estos parámetros macroscópicos dependerá directamente del tipo de método de simulación a implementar. Como lo señalamos en la Introducción, existen

simulaciones tipo *NVT* (número de partículas, volumen y temperatura constantes) en las que el conocimiento de la presión no se requiere para implementar la simulación, mientras que simulaciones del tipo *NPT* (número de partículas, presión y temperatura constante) no requieren como insumo la concentración ($n = N/V$). Por lo anterior, el estatus de estos parámetros en la construcción del modelo de simulación no es comparable a la definición de los parámetros de los potenciales de interacción.

Como consecuencia de los aspectos anteriores y dependiendo del tipo de propiedades que nos interesa explorar del sistema, será en esta etapa donde deberemos decidir qué tipo de método de simulación será el adecuado. Como veremos en lo que sigue, el método de Monte Carlo nos permitirá calcular propiedades que dependen de la estructura del sistema, entendiendo por ello a aquellas propiedades que no dependen del tiempo, como consecuencia será posible calcular también propiedades termodinámicas. Si además de ello nos interesa calcular propiedades que cambian en el tiempo, será necesario implementar algún método dinámico de simulación, ya sea una Dinámica Molecular o Browniana dependiendo del tipo de sistema de interés [11]. Es oportuno señalar aquí que si lo que nos interesa es construir diagramas de fase para el sistema, existen otros métodos de simulación que serán más adecuados, por mencionar alguno, el método de simulación de Gibbs Monte Carlo permite construir las curvas de coexistencia gas-líquido de forma prácticamente directa.

3. ALGORITMO

Antes de plantear el algoritmo de simulación de Monte Carlo y con el objetivo de evitar lo más posible que la metodología se torne un tanto abstracta, hagamos uso de una analogía experimental: imagine Usted que tiene una muestra (alguna suspensión coloidal, por ejemplo) entre dos portaobjetos y la observa con un microscopio. Lo que Usted verá será el movimiento incesante de las partículas coloidales y podrá seguir a alguna de ellas moverse en el campo visual que le permite el microscopio. Si queremos proceder a obtener información colectiva de las partículas de la muestra, necesitaremos algo más que solamente ver, necesitaremos buscar la forma de calcular sus propiedades estadísticas, tales como posiciones promedio, correlaciones entre grupos de partículas que se encuentran en una región diferente de otra en el campo visual, etc. Para ello procedemos a tomar diversas fotografías de lo que estamos observando o un video donde cada cuadro corresponde a una fotografía del sistema. Si posteriormente, con la ayuda de algún programa de manejo de imágenes, podemos extraer las posiciones representativas de cada una de las partículas de cada fotografía, estaremos en condiciones de iniciar el estudio estadístico que nos permita calcular propiedades de la muestra. Esperamos no tener que tomar millones de fotografías para extraer de ellas la información estadística relevante, es decir, esperamos que la colección de fotografías sea representativa de la muestra.

En una simulación molecular haremos algo “similar”, en el sentido de que sustentados en principios físicos de sistemas de muchas partículas, construiremos un conjunto de microestados (“fotografías”) del sistema, a partir de los cuales

calcularemos sus propiedades estadísticas. Existen métodos de simulación dinámicos que lo que hacen es mover a cada una de las partículas según lo establecen sus ecuaciones de movimiento (Newton para el caso de las Dinámicas Moleculares o Langevin para el caso de las Dinámicas Brownianas) [12], en cuyo caso se obtienen diferentes configuraciones de las partículas (“fotografías”) del sistema. Más aún, si estas configuraciones de equilibrio las observamos respetando su orden en el tiempo, reproduciremos el video del comportamiento del sistema modelo para el intervalo de tiempo en el cual se calcularon las posiciones de las partículas. Otros métodos de simulación como el de Monte Carlo se sustentan en la construcción de configuraciones consistentes con distribuciones de probabilidad específicas que describen a los sistemas en equilibrio. En este caso no existe correlación temporal entre las configuraciones, es decir, tendremos “fotografías” del sistema pero no podemos a partir de ellas elaborar un “video”. Es por ello que si nos interesan propiedades estáticas (independientes del tiempo) y/o termodinámicas, es recomendable utilizar simulación de Monte Carlo. Por el contrario, si nos interesan propiedades dependientes del tiempo necesitaremos implementar alguna simulación dinámica.

3.1 Algoritmo de Metrópolis

Una de las descripciones mecánico estadísticas más utilizadas es la del ensemble canónico [10], mismo que se basa en considerar a un sistema cerrado en equilibrio con un foco térmico, es decir, el número de partículas N , volumen V y temperatura T permanecen fijos, de forma tal que el sistema intercambia energía con el foco térmico. Es posible mostrar que en estas condiciones, la probabilidad de que el

sistema se encuentre en un microestado Γ (posiciones \vec{r}_i y momentos \vec{p}_i , con $i = 1, \dots, N$) está determinado por la densidad de probabilidad del ensemble canónico $\rho_{NVT}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N) = \rho_{NVT}(\Gamma)$ que se puede expresar como:

$$\rho_{NVT}(\Gamma) = \frac{e^{-\beta H(\Gamma)}}{Q_{NVT}} \quad (3)$$

Donde $\beta = 1/k_B T$ con k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, H el Hamiltoniano (que coincidirá con la energía mecánica total del sistema en nuestros modelos) y Q_{NVT} es la función de partición canónica clásica definida como:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\Gamma e^{-\beta H(\Gamma)} \quad (4)$$

A partir de la densidad de probabilidad $\rho_{NVT}(\Gamma)$ es posible calcular la densidad de probabilidad de encontrar al sistema en algún microestado del espacio de configuración Γ_C (posiciones \vec{r}_i con $i = 1, \dots, N$):

$$\rho_{NVT}(\Gamma_C) = \frac{e^{-\beta U(\Gamma_C)}}{Z_{NVT}} \quad (5)$$

donde $U(\Gamma_C) = U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ es la energía potencial del sistema y Z_{NVT} la integral de configuración definida como:

$$Z_{NVT} = \int d\Gamma_C e^{-\beta U(\Gamma_C)} \quad (6)$$

El método planteado por Metrópolis se basa en la construcción de una secuencia de configuraciones aleatorias (cadenas de Markov) con el objetivo de construir

configuraciones (microestados) al azar consistentes con la distribución de probabilidad $\rho_{NVT}(\Gamma_C)$.

A continuación describimos de forma esquemática la implementación de este algoritmo [1]:

- Consideremos que el sistema se encuentra en un estado m y deseamos que pase a algún otro estado vecino n . Para lograrlo, se selecciona al azar a una de las partículas del sistema y se calcula su energía potencial (U_N).
- Se desplaza aleatoriamente a la partícula seleccionada, de forma tal que la magnitud de dicho desplazamiento sea suficientemente pequeña para que la partícula adquiriera una *posición tentativa* en la vecindad de su posición original. Se calcula de nuevo la energía potencial de la partícula en la nueva posición (U_m).
- Se calcula la diferencia en la energía potencial de la partícula $\Delta U = U_m - U_n$ misma que coincide con el cambio en la energía potencial asociada al cambio de configuración $n - m$. En términos de la ec. (5), es posible calcular el cociente de las probabilidades de transición del estado n al estado m como:

$$\frac{\rho_m}{\rho_n} = e^{-\beta \Delta U} \quad (7)$$

de forma tal que a partir de su valor se plantean los *criterios de aceptación* del movimiento tentativo de la partícula.

- Sí $\Delta U \leq 0$, es decir, si la energía potencial de la configuración tentativa (m) es menor que la energía potencial de la configuración previa (n), entonces

$-\beta\Delta U \geq 0$ y en consecuencia de la ec. (7) indicará que la probabilidad del estado tentativo es mayor que la probabilidad del estado previo ($\rho_m \geq \rho_n$). En este caso, la configuración tentativa se *acepta* y se admite la posición tentativa de la partícula en su nueva posición, consiguiendo con ello una nueva configuración.

- Sí $\Delta U > 0$, es decir, si la energía potencial de la configuración tentativa (m) es mayor que la energía potencial de la configuración previa (n), entonces $-\beta\Delta U < 0$ y en consecuencia de la ec. (7) indicará que la probabilidad del estado tentativo es menor que la probabilidad del estado previo ($\rho_m < \rho_n$). El hecho de que la probabilidad de la configuración tentativa sea menor que la probabilidad de la configuración previa, no implica que no sea posible que ocurra la transición de la configuración n a la configuración m . Para decidir si la configuración se acepta o no, el algoritmo de Metrópolis propone hacer uso de un número aleatorio ζ entre 0 y 1 (mismo que calculamos con el generador de números aleatorios). Sí $e^{-\beta\Delta U} \geq \zeta$, la configuración tentativa se *acepta* y como consecuencia la posición tentativa de la partícula que movimos se convierte en su nueva posición. Por el contrario, si $e^{-\beta\Delta U} < \zeta$, la configuración tentativa se *rechaza* y no se acepta la posición tentativa de la partícula, dejándole en su posición original.

Para construir las configuraciones subsiguientes se aplica iterativamente el protocolo anterior tantas veces como sea necesario para construir un conjunto suficientemente grande de configuraciones de equilibrio con las cuales se calcularán las propiedades estáticas y/o termodinámicas del sistema.

Para concluir, dos observaciones: es posible adaptar el algoritmo de Metrópolis de forma tal que para construir configuraciones nuevas no solamente se mueva a una partícula al azar sino a un grupo o a la totalidad de las partículas. Segundo, si el desplazamiento tentativo es sumamente pequeño es posible que la gran mayoría de los movimientos de las partículas sean aceptados, pero por la pequeñez del desplazamiento, en realidad se está muestreando muy lentamente el espacio fase. Por otra parte, si el desplazamiento tentativo es muy grande la gran cantidad de movimientos tentativos serán rechazados y en consecuencia también será muy lento el movimiento de la partícula y el muestreo del espacio fase. Allen y Tildesley, sugieren optimizar el valor del desplazamiento tentativo tomando en consideración la proporción de movimientos aceptados y rechazados: si el número de movimientos aceptados es mayor que la de rechazados, entonces se incrementa el valor del desplazamiento tentativo de las configuraciones subsiguientes; si el número de movimientos rechazados es mayor que el de aceptados, entonces se disminuye el valor del desplazamiento tentativo de las configuraciones siguientes. Este procedimiento puede permitir optimizar la ejecución de la simulación de Monte Carlo.

4. PARTES ESENCIALES EN UN PROGRAMA DE SIMULACIÓN DE MONTE CARLO

Como se indicó previamente, para realizar una simulación molecular se requiere de la elaboración de un programa de cómputo en algún lenguaje de programación adecuado. No es el objetivo aquí abordar la taxonomía específica según algún lenguaje en particular, sino por el contrario, se desea dar una idea del tipo de

información imprescindible que deberá contener el código independientemente del lenguaje seleccionado.

4.1 Parámetros del sistema

Para implementar una simulación molecular, es necesario incorporar parámetros que definen tanto las condiciones físicas como numéricas propias de la simulación. Estos parámetros se pueden incluir de diferente forma, ya sea mediante la lectura de algún archivo de datos de entrada o bien incorporarlos en el cuerpo y partes del programa. Para precisar la naturaleza de dichos parámetros podríamos clasificarlos en dos tipos: en parámetros del sistema y parámetros de la simulación.

Los *parámetros del sistema* serán todas las cantidades necesarias producto de la etapa de construcción del modelo del sistema, dentro de las cuales incluiríamos a los parámetros que definen la energía potencial de interacción entre las partículas $u(r)$ (ejemplo, la intensidad del potencial A y la constante de apantallamiento κ en el caso del modelo de Yukawa), los parámetros de los que depende el potencial externo $\phi(r)$ (ejemplo, la aceleración de la gravedad en el caso de un potencial gravitacional), la concentración, temperatura, presión, potencial químico, según se requiera dependiendo del tipo de simulación a implementar. Por ejemplo en los casos de las simulaciones que ilustramos en este capítulo se refieren a simulaciones tipo *NVT*, luego entonces, no se necesitará como insumo ni la presión, ni el potencial químico, pero si la temperatura y concentración del sistema.

Consideramos como *parámetros de la simulación* a todos aquellos valores numéricos que en gran medida serán seleccionados por quien simula, ya sea porque ello dependerá de factores como la capacidad del tipo de equipo de cómputo de que dispone o bien porque en la etapa de prueba del propio programa le aporta elementos para modificar algunos valores para lograr el objetivo de obtener la información y las propiedades deseadas. Concretamente, a este tipo de insumos pertenecen parámetros como los siguientes: el número de partículas con las que se hará la simulación del sistema (N), el número total de configuraciones que construiremos al mover a las partículas (NC) y el valor tentativo de la longitud del desplazamiento que daremos a las partículas en el caso de simulaciones de Monte Carlo (DR). Adicionalmente y para todas aquellas simulaciones dedicadas al cálculo de propiedades de equilibrio, se deberán incluir dos parámetros importantes: el número de configuración para la cual se espera que el sistema ya se encuentre en equilibrio (NE) y el valor de la frecuencia con la cual almacenaremos configuraciones de equilibrio para el cálculo de las propiedades de interés. Cabe señalar que cuando uno implementa por primera vez una simulación de algún sistema del cual tenemos poca experiencia, es muy difícil saber a ciencia cierta desde el inicio cual será el valor de NE , es decir, saber cuántas configuraciones deberemos de generar antes de que el sistema alcance el equilibrio (etapa llamada también como *termalización*). Entonces, lo que se hace generalmente es asumir un valor arbitrario de NE y luego analizar, por ejemplo, la energía promedio del sistema $\langle U \rangle$ en función de las configuraciones generadas. Si esta energía promedio fluctúa alrededor de un valor constante para el valor NE

seleccionado arbitrariamente, entonces dicho valor es aceptable, si no es así, es decir si el sistema aún no está termalizado, entonces deberemos incrementar el valor de NE y verificar de nuevo. Sólo entonces, podremos estar seguros que las configuraciones que almacenemos corresponderán a un sistema en equilibrio. Reiteramos, éstos son parámetros muy básicos que deberán incluirse, sin embargo, dependiendo del tipo de simulación podrá ser necesario incluir parámetros adicionales.

4.2 Configuración inicial

Las simulaciones de sistemas moleculares se elaboran con un número de partículas (N) mucho más pequeño que el que corresponde a un sistema real (que pudiera ser del orden de o una fracción del número de Avogadro). El valor de N está limitado por la capacidad de memoria del equipo de cómputo que se tenga disponible, así como también por la velocidad de ejecución de los programas que se elaboran para tal fin. Simular un sistema molecular en el que las partículas se encuentran en constante interacción, requiere de aproximaciones y técnicas especiales que nos ayuden con el problema que representan los cálculos de dichas interacciones.

Cuando tratamos con un sistema de dimensiones y número de partículas infinito, como en el caso de sistemas en *bulk* (por ejemplo, lejos de fronteras confinantes), esta dificultad se resuelve colocando a las partículas en un espacio de tamaño finito que se reproduce una y otra vez mediante imágenes, formando una red infinita y por lo tanto en las condiciones deseadas. A dicho espacio finito se le llama *celda principal* y en ella se encuentran las N partículas con las que se

realizará la simulación, de forma tal que durante ella, al mover a las partículas en la celda principal, las partículas de sus imágenes periódicas lo hacen en la misma forma. Así también, si en alguno de los movimientos de la simulación sale una de la celda principal, una de las partículas imágenes se hará entrar por la cara opuesta de la misma. Es decir, las demás celdas vecinas son réplicas exactas de la celda principal, donde sus partículas también son imágenes y se mueven igual que sus contrapartes reales. En el caso de sistemas confinados, se tienen que diseñar y construir celdas principales y réplicas de forma tal que reproduzcan adecuadamente la situación de confinamiento.

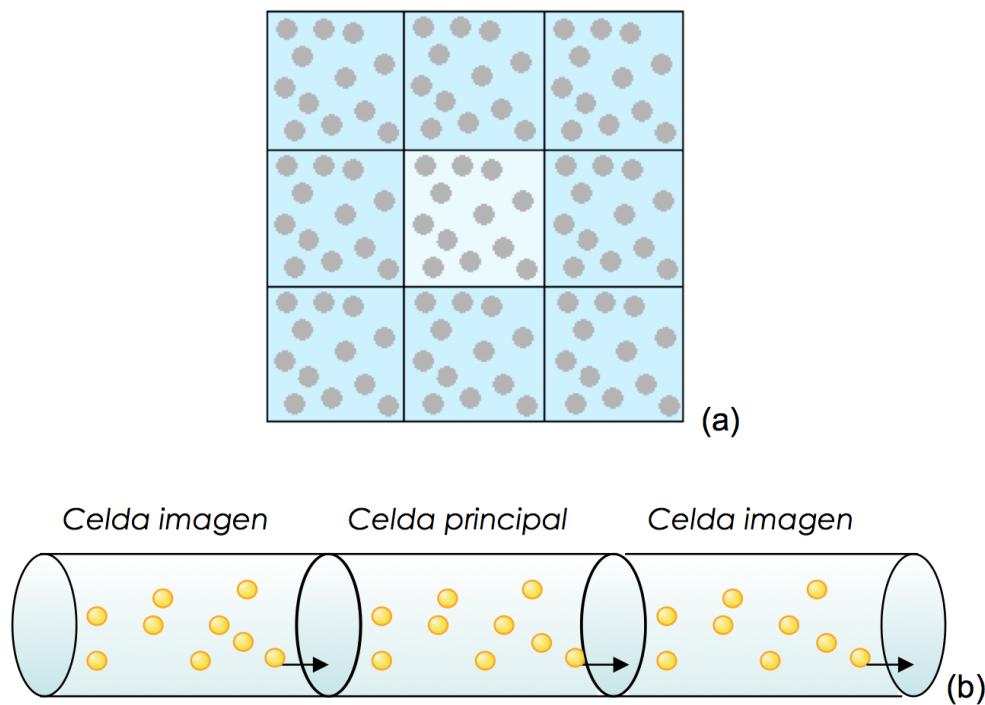


Figura 3. Ejemplos de celdas principales y réplicas para (a) un sistema en bulto (celda central); (b) un sistema confinado en el interior de un poro cilíndrico.

Un tipo de celda sumamente utilizada en el caso de sistemas en bulto, es la celda de forma cúbica o rectangular. Con estas celdas es relativamente sencillo implementar los movimientos de las partículas y también ajustar su tamaño dependiendo de la concentración del sistema. En la figura 3a se ilustra una celda principal y sus réplicas, también se incluye un ejemplo de celda principal para el caso de un sistema de partículas en el interior de un poro cilíndrico. En este caso confinado, las paredes del poro deberán incluirse en la simulación como paredes reales (las partículas no pueden moverse a través de las paredes del poro) por lo tanto la forma de la celda, consistente con la simetría del sistema, será cilíndrica. Las réplicas de la celda principal serán también celdas cilíndricas a lo largo del poro. En la celda principal se ancla un sistema de coordenadas respecto al cual ubicarán las posiciones de las N partículas. Generalmente el origen de este sistema de coordenadas se localiza en el centro de la celda.

Definida la celda principal y ubicado el sistema de coordenadas, estamos en condiciones de colocar a las partículas en la celda por primera vez, es decir, estamos en condiciones de construir la *configuración inicial* del sistema a simular. La configuración inicial no es otra cosa que un arreglo que contiene las coordenadas (x , y y z , en sistemas tridimensionales; x y y en bidimensionales) de las N partículas en el interior de la celda principal. Existen muchas formas de construir la configuración inicial y hay pequeños códigos o subrutinas ya elaboradas con ese propósito.

El punto importante es que si lo que interesa es simular sistemas en equilibrio termodinámico, no importará cual sea dicha configuración inicial, úsese cualquiera

que pueda según las condiciones del mismo. Por ejemplo, si nos interesa simular un sistema de diluido, quizás lo más sencillo es generar una configuración inicial aleatoria, es decir, asignamos coordenadas sin ningún orden (para ello es muy útil hacer uso de generadores de números aleatorios, algunos compiladores ya traen funciones aleatorias definidas que asignan un número aleatorio entre 0 y 1, o bien incluir alguna subrutina que lo contenga al generador). Si nos interesan sistemas más concentrados, quizás lo recomendable será que se utilice alguna configuración regular (como las cristalinas de forma cúbica, fcc, bcc,...), también se encontrará en la literatura sitios que aportan subrutinas para colocar a las partículas en algunas de estos arreglos cristalinos o bien uno puede elaborar su propio código para tal fin. Es importante reiterar que si el objetivo es simular a un sistema para conocer sus propiedades de equilibrio, no será estimulante invertir tiempo diseñando una configuración inicial particular que será irrelevante por completo en el momento en que el sistema alcanza su estado de equilibrio. De hecho esto es uno de los primeros ejercicios que se sugieren para quienes iniciamos en la implementación de simulaciones moleculares, verificar que la configuración inicial es totalmente arbitraria.

4.3 Movimiento de las partículas

Colocar a las partículas en la configuración inicial no tiene nada que ver con sus interacciones, son posiciones arbitrarias. Lo primero que se hace es calcular las energías potenciales de cada una de las partículas producto de su interacción con las demás, así como también la energía potencial de la configuración inicial.

La etapa siguiente es mover a las partículas, misma que sin duda alguna es la parte medular que distingue a cada método de simulación, es decir, es en esta parte del programa de simulación que debemos encontrar adecuadamente escrito el algoritmo de Metrópolis en simulaciones de Monte Carlo. Como se señaló previamente, lo que se hace es implementar desplazamientos tentativos y aleatorios de las partículas. Si las nuevas posiciones de las partículas son tales que satisfacen los criterios de aceptación del algoritmo, entonces las nuevas posiciones de las partículas se aceptan, de lo contrario se rechazan. En este último caso mantenemos las posiciones que tenían las partículas antes de experimentar con el desplazamiento arbitrario. De esta forma se construye una configuración nueva a partir de la configuración inicial. En este procedimiento es posible que las nuevas posiciones de las partículas residan en el interior de la celda principal o bien que queden por fuera, lo cual es inadmisibles porque de inmediato tendríamos menos partículas en la celda principal y por consecuencia estaríamos violentando el valor asignado a la concentración del sistema que deseamos simular. En nuestras simulaciones, por elección y construcción, es del tipo *NVT* y deberemos mantener fijos los valores del número de partículas y volumen (que equivale a mantener constante la concentración), además de la temperatura. Cuando esto sucede se implementa un procedimiento que se conoce como aplicación de *condiciones periódicas* y que consiste en hacer uso de partículas de las celdas imágenes para restituir, con reglas claras, a la partícula que ha salido en la celda principal, como se ilustra en la figura 4.

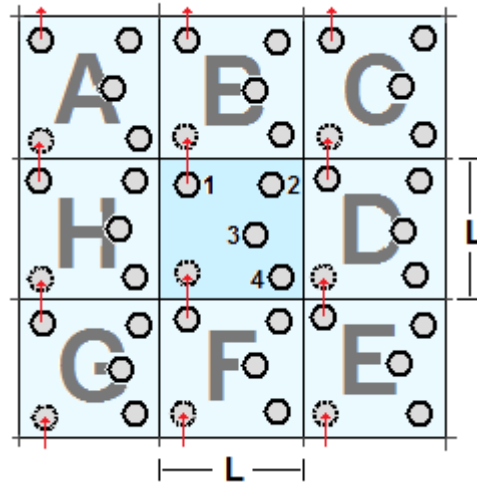


Figura 4. Condiciones periódicas.

Hasta aquí e independientemente del tipo de simulación tenemos dos configuraciones: la inicial arbitraria y la primera configuración construida a partir de los algoritmos respectivos y bajo las condiciones de los parámetros del sistema. Lo que procede ahora es de nuevo calcular las interacciones entre las partículas en sus nuevas posiciones (nuevas energías potenciales en el caso de MC, nuevas fuerzas de interacción en DB).

El procedimiento descrito anteriormente de forma muy esquemática, se repetirá un número de veces igual al total de configuraciones que hemos incluido como NT en los parámetros del programa. Por dar una idea cuantitativa, es posible que este proceso iterativo se repita decenas, centenas, millares, millones, etc., de veces, ello dependerá del tipo de sistema que se esté simulando. En algunos casos, es suficiente un par de millares de configuraciones, en otras se requiere generar millones de ellas. Si lo que estamos haciendo es estudiar a un sistema en

equilibrio, lo que determinará en gran medida el valor de NT será el número de configuraciones necesarias para termalizar al sistema, es decir NE .

Hay dos elementos muy importantes en el cálculo de las energías potenciales entre las partículas. Uno de ellos tiene que ver con la cantidad enorme de términos de interacción que habrán de calcularse, para cada partícula y para cada una de las configuraciones que se construyen. Para dar una idea de ello, supongamos que hemos decidido implementar una simulación con $N = 100$ partículas (que es un número realmente muy pequeño), el número de términos de interacción necesarios para conocer la energía potencial de una de las partículas es $N(N - 1)/2 = 4950$ términos. Si consideramos que en una configuración tenemos a N partículas, para cada configuración podríamos tener que calcular este número de términos $N = 100$ veces, es decir 495000 términos. Y si pensamos en generar $NT = 1000$ configuraciones, tendríamos que calcular 495 millones de términos de potencial de interacción. Todos esos cálculos consumen tiempo de cómputo, y lo más desesperanzador es que muchos de esos millones de términos serán realmente despreciables.

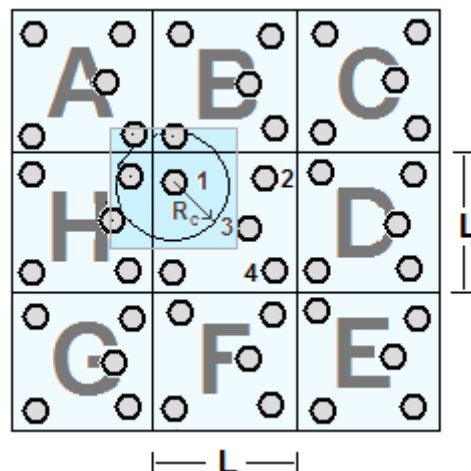


Figura 5. Convención de imagen mínima.

La interacción entre las partículas depende, entre otras cosas, de la distancia de separación entre ellas, es decir, si las partículas están cercanas entre sí su interacción será mayor que si están lejanas. Entonces será importante tener una estimación de la distancia de separación entre las partículas, a partir de la cual no tiene sentido proceder a calcular los términos de interacción porque se sumarán como ceros tanto en la energía potencial del sistema como en la energía (o fuerza) de cada partícula. A la distancia de separación entre las partículas a partir de la cual no es relevante la interacción entre ellas se le denomina *radio de corte* (R_C) y dicho en forma esquemática: sólo calcularemos los términos de interacción entre aquellas partículas cuya distancia de separación r sea menor al radio de corte ($r < R_C$). La inclusión del radio de corte permite optimizar el tiempo de ejecución de las simulaciones moleculares. Es por ello que es importante durante la etapa de construcción del modelo, también estimar cual sería un radio de corte deseable para el sistema en cuestión. Si no es sencillo realizar la estimación del radio de corte, o bien, si se quiere de forma conservadora usar el mayor radio posible, se sugiere tomarlo igual a la mitad de la longitud característica de la celda principal (para celdas cúbicas de arista L , $R_C = L/2$ sería este valor conservador).

El segundo aspecto tiene que ver con el procedimiento que habrá de implementarse para calcular los términos de interacción de partículas próximas a los límites de la celda principal. Si estamos simulando a un sistema en bulto, las fronteras de la celda principal no son fronteras físicas reales, entonces habremos de considerar a las partículas que se encuentran en las celdas imágenes vecinas.

A la condición que se implementa en el programa para que realice este procedimiento se le llama *convención de imagen mínima*. La forma matemática de la convención de imagen mínima y las condiciones periódicas son muy similares. En la figura 5 se ilustra el sentido de esta convención y de la implementación del radio de corte.

4.4 Configuraciones de equilibrio

Como se mencionó previamente, con el algoritmo habremos de generar múltiples configuraciones consistentes con las condiciones físicas del modelo del sistema. Para cada una de las configuraciones se puede calcular alguna propiedad promedio del sistema, como la energía potencial. En la figura 6 se muestra una curva típica de la energía potencial promedio en un experimento de simulación con partículas cargadas en un solvente iónico, que interaccionan mediante un potencial efectivo tipo Yukawa. Como se observa, en las primeras configuraciones la energía potencial promedio cambia de forma continua, sin embargo para las configuraciones generadas posteriores a la 1000 (aproximadamente), la energía potencial promedio fluctúa alrededor de un valor fijo. Diremos entonces que para este caso, un valor de $NE = 1000$ es aceptable, es decir, consideramos que las configuraciones mayores a este valor corresponden a configuraciones de equilibrio. A partir de este valor de NE deberemos guardar con una cierta frecuencia NF a un conjunto NC de configuraciones. Si deseamos guardar todas las configuraciones de equilibrio, seleccionamos $NF = 1$, en cuyo caso guardaríamos mil para el cálculo de propiedades ($NT = 2000$ en la figura).

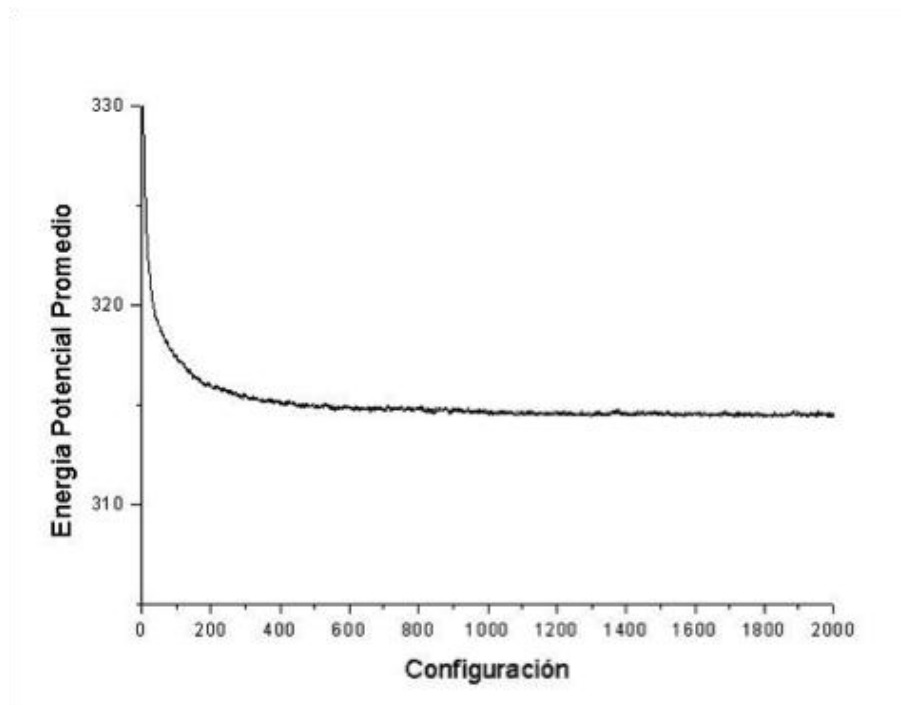


Figura 6. Configuraciones de equilibrio.

Una forma usual de guardar estas configuraciones es almacenar en arreglos matriciales cada uno de los valores de las coordenadas de las partículas de las configuraciones de equilibrio seleccionadas. Dichos arreglos constan de tantos renglones como partículas se hayan usado en la simulación y tantas columnas como configuraciones de equilibrio, es decir, serán arreglos de tamaño $N \times NC$.

Una diferencia sustancial entre las configuraciones generadas con simulaciones de Monte Carlo y simulaciones dinámicas, es que en el primer caso, no existe un orden temporal entre configuraciones y en el segundo tipo de simulaciones si existe. La razón de ello es consecuencia de los algoritmos. Con el algoritmo de Metrópolis lo que se obtiene, luego de termalizado el sistema, son un conjunto de configuraciones de equilibrio posibles. Sin temor a equivocarnos se podría señalar que el producto fundamental de un experimento de simulación reside

precisamente en la colección de configuraciones de equilibrio, mismas que en un contexto mecánico-estadístico representan elementos del ensemble.

5. CÁLCULO DE PROPIEDADES DEL SISTEMA

En esta sección ilustraremos la aplicación de simulaciones de Monte Carlo en el cálculo de dos propiedades de un sistema modelo: la función de distribución radial y la ecuación de estado.

5.1 Función de distribución radial

Como se indicó previamente [10], la densidad de probabilidad $\rho_{NVT}(\Gamma_C)$ de encontrar al sistema en algún microestado del espacio de configuración Γ_C (posiciones \vec{r}_i con $i = 1, \dots, N$) está dada por la ec. (5). A partir de dicha densidad, es posible obtener densidades de probabilidad $\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ de encontrar a un subconjunto n de partículas ($n < N$) en las posiciones $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$, independientemente de las posiciones de las $N - n$ partículas restantes:

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{N!}{(N - n)!} \frac{\int \dots \int e^{-\beta U(\Gamma_C)} d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{Z_{NVT}} \quad (8)$$

Para el caso de fluidos homogéneos es posible reescribir esta densidad de probabilidad, en términos de una función de correlación de n partículas $g^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ como:

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \rho^n g^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (9)$$

donde ρ es la concentración del sistema. De todas los posibles subconjuntos de partículas el caso más importante sin duda alguna es el de $n = 2$ partículas. Para

el caso de potenciales de interacción centrales es posible escribir a $g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g^{(2)}(r_{12}) = g(r)$, es por ello que a la función $g(r)$ se le identifica como *función de distribución radial*, de forma tal que:

$$\int_0^{\infty} \rho g(r) 4\pi r^2 dr = N \quad (10)$$

Esta expresión nos indica que el término $\rho g(r)$ corresponde a una concentración local de partículas alrededor de cualquier partícula del sistema. Luego entonces, conocer a la función de distribución radial de un sistema, nos permite saber sobre la forma en que se estructuran las partículas entre sí, acorde a las condiciones macroscópicas del sistema y al potencial de interacción que media entre ellas.

La función de distribución radial es una función oscilante y cada uno de sus máximos nos da información de los primeros vecinos, segundos vecinos, etc., que hay alrededor de cada partícula. Independientemente del modelo de potencial de interacción entre las partículas y la concentración del sistema, todas las funciones $g(r)$ satisfacen los siguientes dos límites: $g(r) \rightarrow 1$ cuando $r \rightarrow \infty$, ello corresponde al hecho de que cuando las partículas están muy separadas realmente se encuentran descorrelacionadas. Por otra parte, si consideramos que las partículas poseen un tamaño (diámetro en el caso de esferas) y son impenetrables, implicará que no podrá encontrarse ninguna partícula a distancias menores a dicha longitud característica, lo que permite escribir que para $r \rightarrow 0$ necesariamente $g(r) \rightarrow 0$.

La forma en que se calcula la función de distribución radial con simulaciones, parte precisamente de la ec. (10). Si nos interesa calcular el número $N(r)$ de partículas que rodean a una partícula a una distancia r de su centro, escribimos:

$$\rho g(r) 4\pi r^2 \Delta r = N(r) \quad (11)$$

luego entonces:

$$g(r) = \frac{N(r)}{4\pi\rho r^2 \Delta r} \quad (12)$$

Observemos que el denominador corresponde al número de partículas uniformemente distribuidas (sin interacción) que se encontrarían a una distancia Δr del centro de la partícula y que denotaremos como $N_{id}(r)$, de esta forma, podemos expresar la ecuación anterior como:

$$g(r) = \frac{N(r)}{N_{id}(r)} \quad (13)$$

Para calcular la función de distribución radial en una simulación, se procede a contabilizar el número de partículas que rodean a cada partícula como función de la distancia radial. Este procedimiento se repite para cada una de las N partículas de las NE configuraciones de equilibrio. Para ello se construyen histogramas adecuados y finalmente se procede a obtener un valor promedio representativo para $N(r)$.

En la figura 7 se muestran resultados obtenidos con simulación de Monte Carlo para la función de distribución radial de un sistema cuyas partículas interactúan a través de un potencial de Lennard-Jones [13]. En ella se ilustra el

comportamiento de la función de distribución radial conforme se incrementa la concentración reducida n^* de 0.2 a 0.8 manteniendo constante la temperatura reducida en $T^* = 2.0$, donde se observa la forma en que aumenta el valor del máximo principal de la función de distribución radial y la disminución de la posición radial de dicho máximo conforme aumenta la concentración, es decir, aumenta la densidad local y se compactan las capas de los primeros vecinos (similarmente ocurre para los segundos vecinos pero de forma menos evidente). También se ilustra el comportamiento de la función de distribución radial conforme se disminuye la temperatura reducida T^* de 2.0 a 1.25 para un sistema cuya concentración reducida se mantiene fija en el valor $n^* = 0.4$. Como la temperatura reducida es inversamente proporcional a la profundidad ε del pozo de potencial, disminuirla es equivalente a mantener la temperatura T constante pero aumentar la profundidad del pozo atractivo. En la figura se manifiesta este efecto incrementándose el valor del máximo principal de la función de distribución radial sin modificación apreciable de su posición radial, es decir, al disminuir la temperatura reducida se incrementa la concentración local de los primeros vecinos.

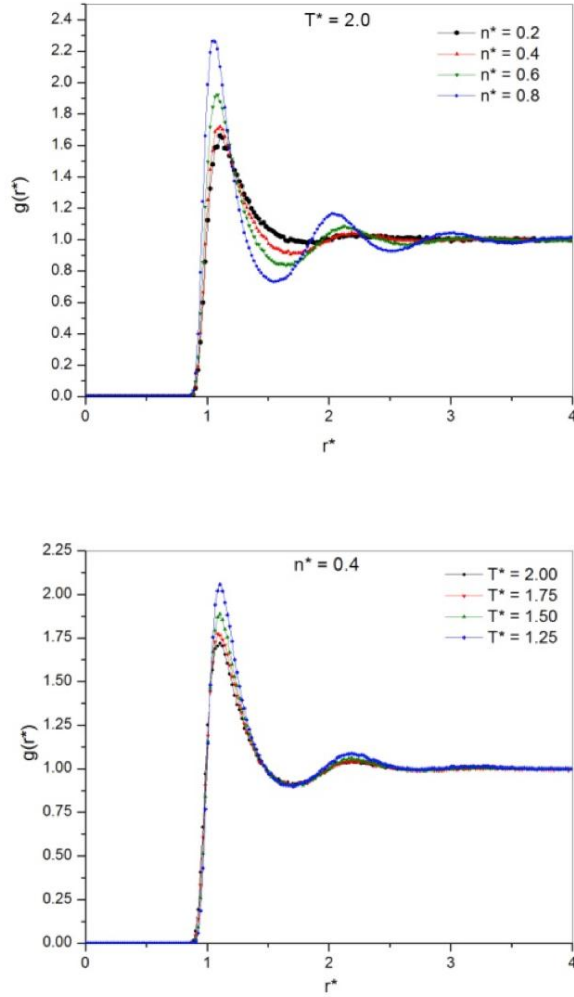


Figura 7. Función de distribución radial para un sistema modelo de Lennard-Jones.

La importancia de conocer a la función de distribución radial $g(r)$ estriba en que conocida dicha función, es posible calcular las propiedades termodinámicas de un sistema en equilibrio. Como ejemplo, la energía interna U y la presión p de un sistema se expresan como [9-10]:

$$U = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{N n}{2} \int_0^\infty u(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad (14)$$

$$p = nk_B T - \frac{n^2}{6} \int_0^\infty u'(r) g(r) 4\pi r^3 dr \quad (15)$$

Por otra parte es posible obtener experimentalmente las propiedades estructurales de un sistema como la $g(r)$, ya sea de forma directa o bien obtenerla a partir del factor de estructura $S(k)$ mediante un proceso de transformación inversa de Fourier. Lo anterior permite establecer un escenario comparativo robusto entre teoría, simulación y experimento.

5.2 Ecuación de estado

Si bien es cierto que es posible obtener la ecuación de estado de un sistema conocida la función de distribución radial, haciendo uso de la ec. (15) y mediante la implementación de una integración numérica, también es posible obtener la ecuación de estado mediante la aplicación del teorema del virial de la mecánica clásica [14]. Este teorema nos permite expresar la energía cinética promedio de un sistema de N partículas de la siguiente forma:

$$\bar{K} = -\frac{1}{2} \overline{\sum_{i=1}^N \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i} \quad (16)$$

donde K corresponde a la energía cinética del sistema, \vec{F}_i y \vec{r}_i la fuerza neta y la posición sobre la i -ésima partícula respectivamente y la barra superior se utiliza para denotar el valor promedio. Haciendo uso del teorema de equipartición de la energía es posible escribir la energía cinética promedio de un sistema (monoatómico) como $3Nk_B T/2$, por otra parte separando adecuadamente la fuerza total \vec{F}_i en la contribución debida a las interacciones internas de la i -ésima

partícula con las $N - 1$ restantes y en la interacción con las paredes del recipiente que contiene al sistema, es posible obtener que:

$$p = nk_B T - \frac{1}{3V} \overline{\sum_{i=1}^N \nabla_i U_N \cdot \vec{r}_i} \quad (17)$$

A esta ecuación se le refiere en la literatura como la *forma del virial de la ecuación de estado* y es muy apreciada en el cálculo de la ecuación de estado mediante simulaciones moleculares ya que de forma directa se obtiene la presión sin el cálculo previo de la $g(r)$ ni mediar integración numérica alguna.

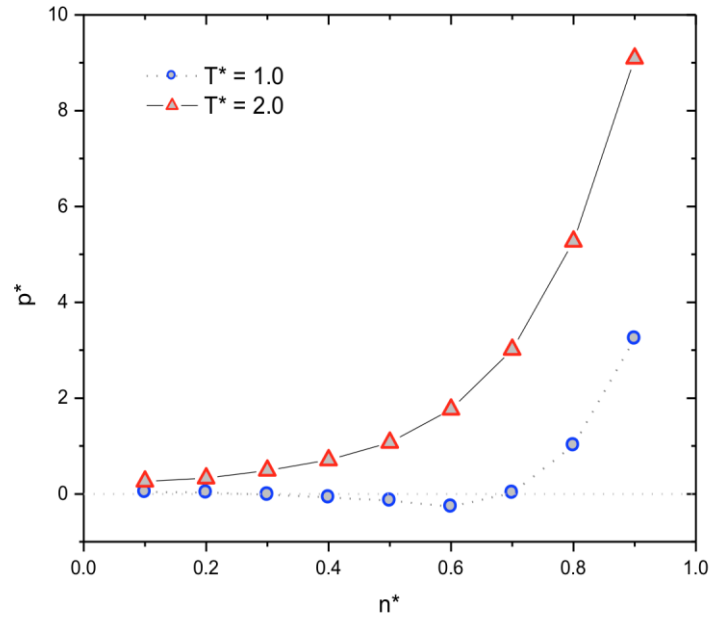


Figura 8. Ecuación de estado para un sistema modelo de Lennard-Jones.

En la figura 8 se muestran los resultados obtenidos para la presión reducida $p^* \equiv \frac{\sigma^3 p}{\epsilon}$ en función de la concentración n^* para dos isothermas correspondientes a $T^* = 2.0$ y 1.0 del mismo sistema modelo de Lennard-Jones [1]. La temperatura crítica del sistema es $T_c^* \sim 1.32$, de forma tal que se han escogido temperaturas

super- y sub- críticas para ilustrar el tipo de resultados obtenidos con una simulación de Monte Carlo *NVT*. Para temperaturas reducidas mayores a la temperatura crítica tenemos al sistema en una fase fluida, mientras que para temperaturas menores a ella el sistema puede encontrarse en coexistencia gas-líquido, dependiendo de la concentración reducida del mismo. Como referencia, en la figura 9 se muestra un diagrama de fase en la región de interés de un sistema de Lennard-Jones. Los resultados obtenidos para el caso de $T^* = 2.0$ nos indican la forma en que se incrementa la presión con la concentración de un sistema que se mantiene a temperatura constante. Más aun, es posible verificar que para el caso de bajas concentraciones la relación p^* vs n^* es lineal tal como corresponde para el caso límite de gas ideal.

Para el caso $T^* = 1.0$ observamos una región anómala con presiones negativas para valores de la concentración reducida comprendidos en el intervalo aproximado de 0.3 a 0.7. Estos valores negativos de la presión son una manifestación de la coexistencia de fases y, como lo describe Frenkel, son producto de efectos del tamaño finito del sistema simulado y por tanto un Monte Carlo *NVT* como la implementada aquí con 512 partículas no es lo recomendable.

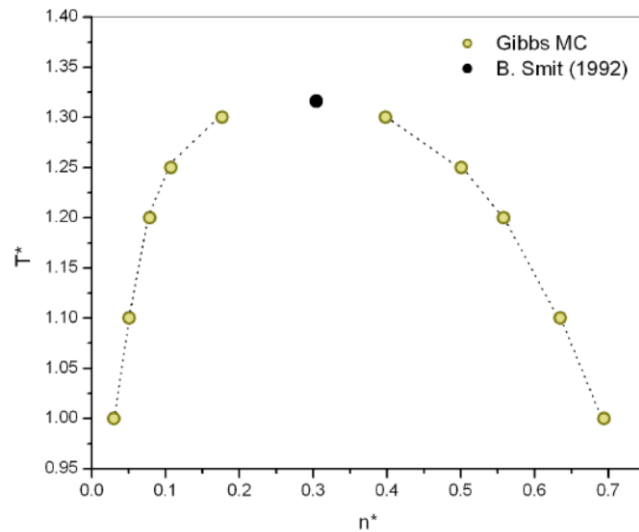


Figura 9. Diagrama de fases de un fluido de Lennard-Jones.

Como alternativas para simular fases líquidas en coexistencia con su vapor, pudieran implementarse simulaciones con un número mayor de partículas, sin embargo estas simulaciones requieren un tiempo mayor para lograr la termalización del sistema. Para estos casos se pueden implementar otros métodos de simulación como por ejemplo Gibbs Monte Carlo, diseñado por Panagiotopoulos en 1987 para calcular directamente las curvas de coexistencia de fases [15]. Precisamente, la curva mostrada en la figura 9, fue obtenida mediante la implementación de este método de forma relativamente sencilla. La descripción del método de Gibbs Monte Carlo rebasa el objetivo planteado en este capítulo.

6. CONCLUSIONES

En este capítulo se han presentado un conjunto de aspectos introductorios relativos a simulaciones moleculares con el método de Monte Carlo NVT , teniendo como objetivo incidir en la visión científica actual de concebir a las simulaciones como una herramienta valiosa en el estudio de sistemas desde una perspectiva

microscópica. El estudio de la materia condensada blanda hoy en día no es posible concebirla sin el concierto de aportaciones de las metodologías teóricas, experimentales y de simulación computacional. Específicamente, las simulaciones de Monte Carlo, cuya fundamentación descansa en la descripción mecánico estadística de sistemas de muchos cuerpos, nos proporcionan información sobre las propiedades estructurales de sistemas modelo y de sus propiedades termodinámicas. A manera de aplicación, se muestran resultados obtenidos mediante simulaciones de Monte Carlo NVT para la función de distribución radial y para la ecuación de estado de un sistema de partículas que interactúan mediante un potencial de Lennard-Jones.

REFERENCIAS

- [1] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Second edition, Academic Press; 2002.
- [2] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press; 1987.
- [3] H. Goud, J. Tobochnik and W. Christian. *An Introduction to Computer Simulation Methods: Applications to Physical Systems*. 3rd Edition, Addison-Wesley; 2006.
- [4] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller. *Equation of state calculations by fast computing machines*. J. of Chem. Phys. 1953; 21(6).
- [5] B. J. Alder and T. E. Wainwright. *Phase transition for a hard sphere system*. J. of Chem. Phys. 1957; 27.

- [6] A. Rahman. *Correlations in the motion of atoms in liquid argón*. Phys. Rev. 1964;136A.
- [7] H. Acuña-Campa, M. D. Carbajal-Tinoco, J. L. Arauz-Lara, and M. Medina-Noyola. *Collective Dynamics in Quasibidimensional Colloidal Suspensions*. Phys. Rev. Lett. 1998; 80(26).
- [8] *Collaborative Computational Project (CCP5)*. <http://www.ccp5.ac.uk>.
- [9] J. P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Third Edition, Academic Press; 2006.
- [10] D. A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*, 1st Edition, University Science Books; 2000.
- [11] L. López-Flores, P. Mendoza-Méndez, L. E. Sánchez-Díaz, L. Yeomans-Reyna, A. Vizcarra-Rendón, G. Pérez-Ángel, M. Chávez-Páez, and M. Medina-Noyola. *Dynamic equivalence between atomic and colloidal liquids*. EPL 2012; 99: 46001.
- [12] D. L. Ermak and J. A. McCammon. *Brownian dynamics with hydrodynamic interactions*. J. of Chem. Phys. 1978; 69.
- [13] B. Smiot. *Phase diagrams of Lennard-Jones fluids*. J. of Chem. Phys. 1992; 96.
- [14] H. Goldstein, C. P. Poole and J. Safko. *Classical Mechanics*. Third edition, Pearson Education; 2011.
- [15] A. Z. Panagiotopoulos. *Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble*. Mol. Phys. 1987; 61.

