

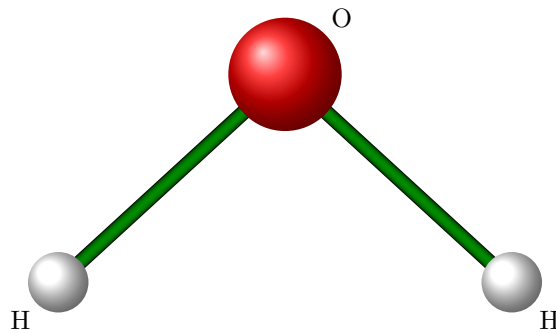
Simulación en Física: Vibración de Moléculas.

Pedro Jesús López Abenza

1. Introducción al problema

En este trabajo se ha realizado el estudio numérico del movimiento de los átomos que componen una molécula como resultado de las fuerzas de enlace existentes entre ellos, de modo que se obtendrán los modos de vibración de la molécula. Para ello, se plantearán las ecuaciones de movimiento de cada átomo, resultado de considerar la existencia de unas fuerzas longitudinal y angular, resultantes de la existencia de variaciones tanto en la elongación como en el ángulo de nuestro enlace, conocidas como deformaciones longitudinal (stretching) y angular (bending).

Así pues, calcularemos dichas fuerzas para los átomos de nuestra molécula y pasaremos a resolver numéricamente las ecuaciones. Para ello, hemos de partir de unas condiciones iniciales de perturbación respecto a la posición de equilibrio y velocidad para cada átomo, lo cual dará lugar al movimiento de los átomos, que evolucionarán hasta alcanzar sus modos de vibración.



De tal modo, en este trabajo podemos servirnos de los métodos utilizados en el proyecto anterior, de modo que utilizaremos el método de Verlet, pues tal y como vimos es el que mejor resultados ofrece a la hora de reproducir la física del sistema, permitiendo una mejor conservación de la energía. Así, para seguir comprobando la validez del método y no dejarlo todo como supuesto, comprobaremos que nuestra simulación sigue siendo consistente comprobando que la posición del centro de masas no presenta movimiento alguno y no se desplazará. Ello se debe a que en nuestro sistema existe una conservación del momento lineal como resultado de la existencia de fuerzas puramente conservativas y la ausencia de fuerzas externas.

Tras ello, nuevamente trataremos de obtener las frecuencias de los modos de vibración, para lo cual haremos uso de la transformada de Fourier para buscar cualquier tipo de periodicidad en la evolución temporal del movimiento o de la velocidades de una de las partículas de nuestra molécula. De tal modo, trataremos de ser capaces de obtener las frecuencias correspondientes a los tres modos normales de vibración del agua: flexión, tensión simétrica y tensión antisimétrica.

2. Cálculo numérico y simulación

2.1. Estudio de la molécula de agua (H_2O)

Comenzaremos estudiando el caso de la molécula de agua, compuesta por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. De tal modo, procedemos a analizar el movimiento de los átomos que componen dicha molécula. Para ello, hemos hecho uso del programa `molecvibracion-pjla.f`, el cual hace uso de la subrutina `iterarvibramol-pjla.f`, encargada de simular el movimiento de los átomos de nuestro sistema molecular en base a la acción de las fuerzas angulares y longitudinales, tal y como se establece en nuestro algoritmo.

Así pues, cabe destacar que hemos definido como condiciones iniciales unas velocidades nulas para las tres partículas y unas perturbaciones respecto de la posición inicial totalmente aleatorias y del orden de 10^{-2} para las coordenadas horizontales de los 2 átomos de Hidrógeno y la coordenada vertical de uno de los dos (de forma que las otras 3 coordenadas serán parámetros libres que se elegirán a partir de las posiciones de equilibrio y las perturbaciones aleatorias seleccionadas).

Así pues, se ha realizado el cálculo con un total de pasos $N_{time} = 2^{20}$ y con un espaciado de paso temporal igual a $h = 0,05$. Cabe señalar que el hecho de definir un total de pasos como potencia de 2 nos permitirá utilizar todos los datos generados para estudiar las periodicidades del sistema mediante el método de la transformada de Fourier.

De tal modo, a continuación se muestra la representación gráfica de la evolución temporal de las posiciones en ambos ejes del plano de cada uno de los átomos que componen nuestra molécula de agua (i.e. dos Hidrógenos y un Oxígeno):

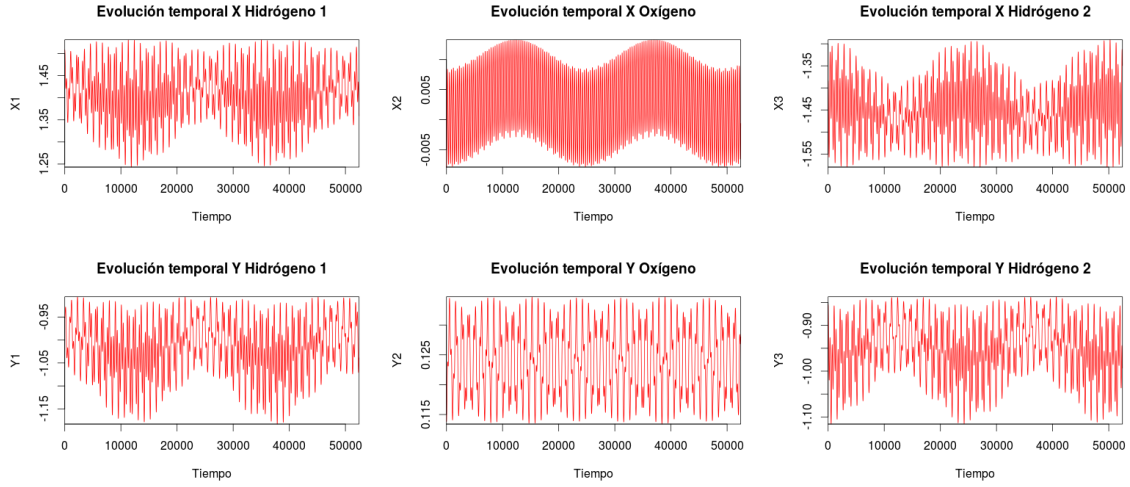


Figura 1: Representación gráfica de la evolución temporal de las posiciones en ambos ejes de cada partícula de la molécula de agua.

Observamos en ellas numerosas periodicidades, resultantes de la composición de complejos movimientos armónicos, los cuales más tarde se estudiarán para tratar de encontrar las frecuencias asociadas a los modos normales de vibración del agua.

Sin embargo, un estudio fundamental para garantizar el correcto funcionamiento de la simulación es que esta siga una evolución tal que permita que se cumplan las leyes físicas, como es el caso de la conservación de la energía y de la posición del centro de masas. Así pues, hemos comprobado si tanto la energía como el centro de masas del sistema formado por la molécula (el cual habíamos fijado en el origen de coordenadas inicialmente y tras la perturbación aleatoria) se mantienen constantes (o aproximadamente constantes) en todo instante de tiempo.

A continuación, se muestra la representación gráfica de la evolución temporal de la posición del sistema centro de masas y de sus dos componentes para nuestra molécula de agua:

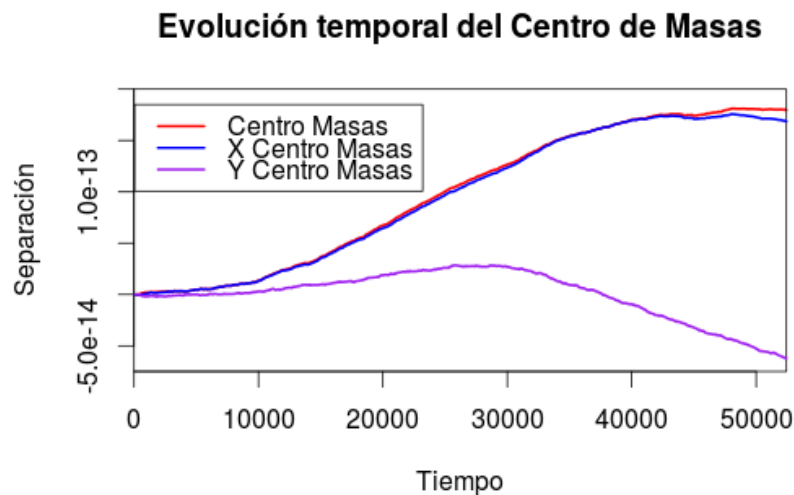


Figura 2: Representación gráfica de la evolución temporal de la posición del sistema centro de masas y de sus dos componentes para nuestra molécula de agua.

Vemos como, efectivamente, la posición del centro de masas permanece prácticamente constante, desplazándose respecto del origen en una cantidad ínfima y del orden de 10^{-13} , lo cual es completamente achacable al error asociado a la simulación numérica.

De igual modo, se muestra lo propio para la evolución temporal de la energía total del sistema y de sus componentes cinética y potencial para nuestra molécula de agua:

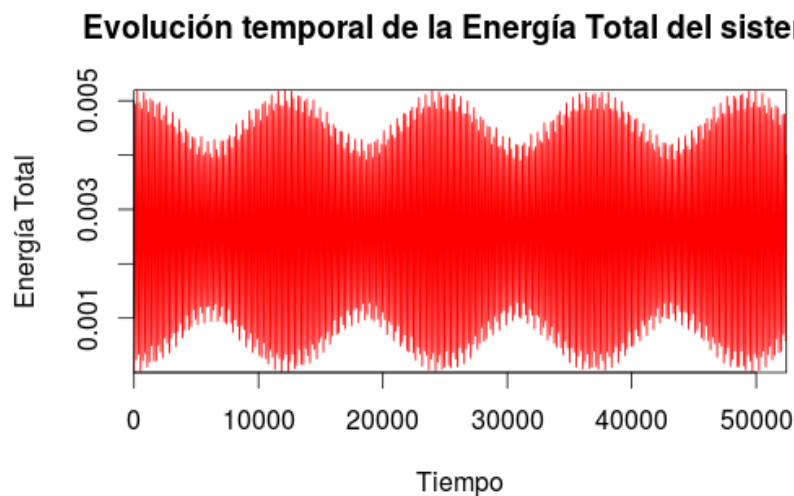


Figura 3: Representación gráfica de la evolución temporal de la energía total para nuestra molécula de agua.

Vemos como en este caso la variación de la energía se aprecia en la tercera cifra decimal, lo cual es bastante reducido teniendo en cuenta la alta energía cinética de los átomos que componen nuestra molécula.

A continuación, es posible hacer uso del programa `fourervibramol-pjla.f` para estudiar las periodicidades del sistema, de modo que realizando la transformada de Fourier mediante la subrutina `dfour1.f` de los datos de las posiciones en una dirección y otra de cada átomo del sistema deberíamos de ser capaces de obtener las frecuencias asociadas a los tres modos normales de vibración del sistema.

De tal modo, como ejemplo, hemos hecho uso del programa para estudiar las periodicidades de la molécula de agua mediante el análisis de la posición horizontal del primer átomo de Hidrógeno y la posición vertical del segundo de Hidrógeno. A continuación, se muestran las transformadas de Fourier obtenidas para cada caso:

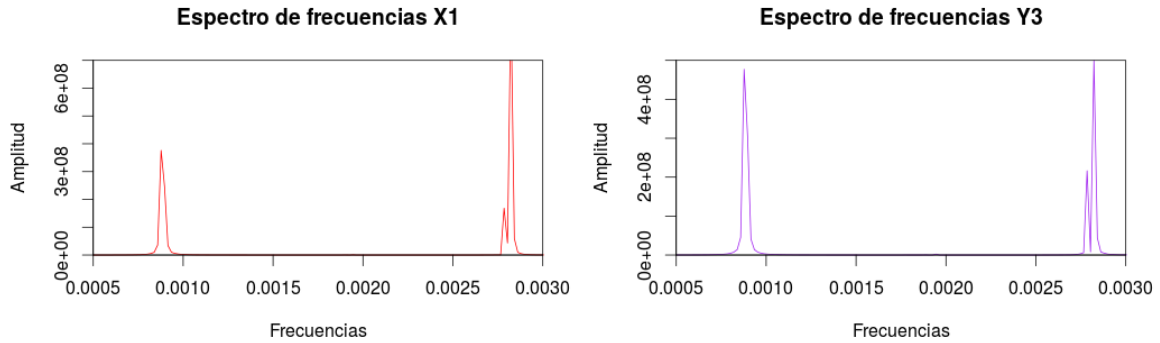


Figura 4: Representación gráfica de la transformada de Fourier para la posición horizontal de un átomo de Hidrógeno y la posición vertical del otro Hidrógeno.

De tal modo, vemos como todas nuestras representaciones de la transformada de Fourier en el espacio de frecuencias nos muestran unos valores comunes, los cuales se asocian a los tres modos normales de vibración del agua (flexión, tensión simétrica y tensión antisimétrica).

El resultado numérico nos arroja las siguientes frecuencias (en unidades atómicas) para los modos de vibración:

$$\begin{aligned} \text{Flexión} &\Rightarrow \nu_1 = 0,00088 \rightarrow \nu_1 = 3,6370 \times 10^{13} \\ \text{Tensión Simétrica} &\Rightarrow \nu_2 = 0,002786 \rightarrow \nu_3 = 1,1514 \times 10^{14} \\ \text{Tensión Antisimétrica} &\Rightarrow \nu_3 = 0,002823 \rightarrow \nu_3 = 1,1667 \times 10^{14} \end{aligned}$$

2.2. Estudio de la molécula de agua pesada (D_2O)

Para realizar otro ejemplo que nos sirva para analizar nuestro programa, hemos repetido el estudio anterior para el caso de la molécula de agua pesada, compuesta por dos átomos de deuterio y uno de oxígeno. De nuevo procedemos a analizar el movimiento de dichos átomos mediante el uso del programa `molecvibracion-pjla.f`, el cual hace uso de la subrutina `iterarvibramol-pjla.f`, encargada de simular el movimiento de los átomos de nuestro sistema molecular en base a la acción de las fuerzas angulares y longitudinales, tal y como se establece en nuestro algoritmo.

Al igual que antes, hemos definido como condiciones iniciales unas velocidades nulas para las tres partículas y unas perturbaciones respecto de la posición inicial totalmente aleatorias y del orden de 10^{-2} para las coordenadas horizontales de los 2 átomos de Deuterio y la coordenada vertical de uno de los dos (de forma que las otras 3 coordenadas serán parámetros libres que se elegirán a partir de las posiciones de equilibrio y las perturbaciones aleatorias seleccionadas). Asimismo, de nuevo hemos simulado el problema mediante un total de pasos $N_{time} = 2^{20}$ y con un espaciado de paso temporal igual a $h = 0,05$.

De tal modo, a continuación se muestra la representación gráfica de la evolución temporal de las posiciones en ambos ejes del plano de cada uno de los átomos que componen nuestra molécula de agua pesada (i.e. dos Deuterios y un Oxígeno):

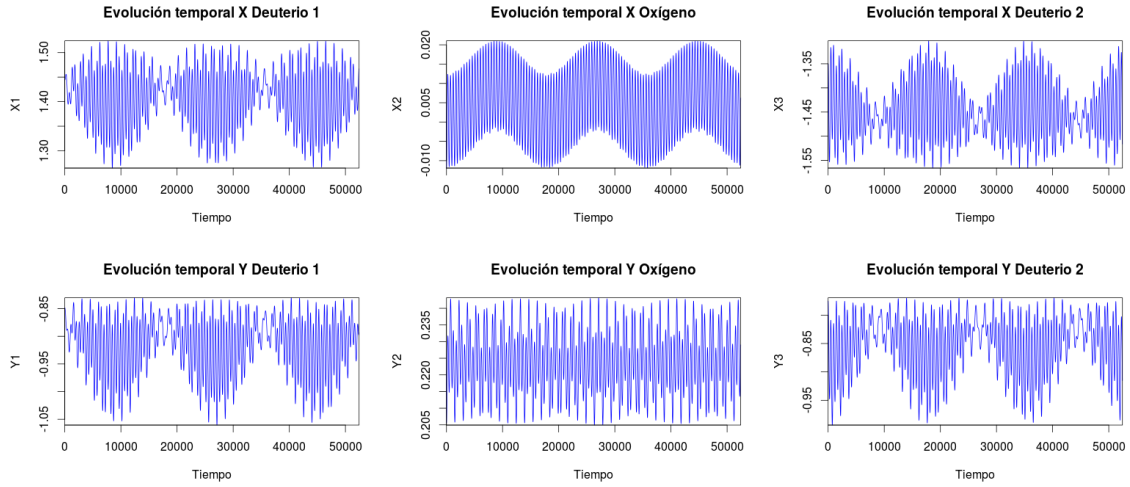


Figura 5: Representación gráfica de la evolución temporal de las posiciones en ambos ejes de cada partícula de la molécula de agua pesada.

Otra vez podemos apreciar numerosas periodicidades, resultantes de la composición de complejos movimientos armónicos, los cuales más tarde se estudiarán para tratar de encontrar las frecuencias asociadas a los modos normales de vibración del agua.

Además, nuevamente volvemos a comprobar que nuestra simulación funciona correctamente y sigue las leyes físicas, de modo que conserva cantidades como la energía y de la posición del centro de masas en todo instante de tiempo. Así pues, a continuación, se muestra la representación gráfica de la evolución temporal de la posición del sistema centro de masas y de sus dos componentes para nuestra molécula de agua pesada:

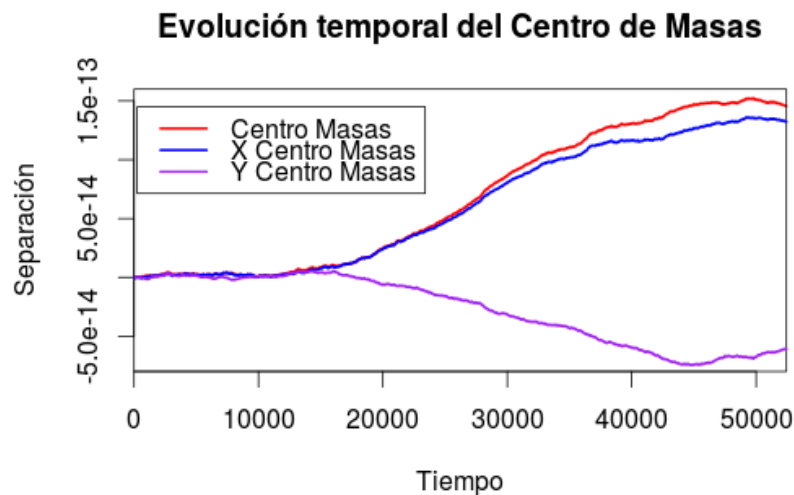


Figura 6: Representación gráfica de la evolución temporal de la posición del sistema centro de masas y de sus dos componentes para nuestra molécula de agua pesada.

Vemos como, efectivamente, la posición del centro de masas permanece prácticamente constante, desplazándose respecto del origen en una cantidad ínfima y del orden de 10^{-13} , lo cual es completamente achacable al error asociado a la simulación numérica.

De igual modo, en lo que a la evolución temporal de la energía total del sistema y de sus componentes cinética y potencial se refiere, podemos apreciar como nuevamente tenemos que la variación de la energía para nuestra molécula de agua pesada se sitúa en la tercera cifra decimal:

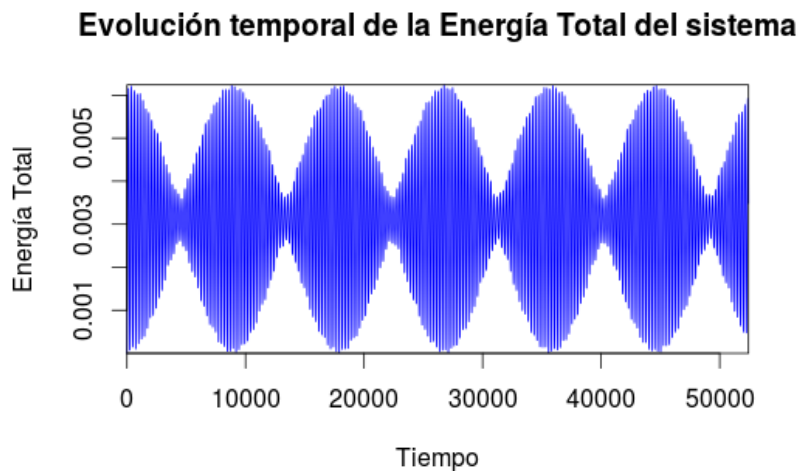


Figura 7: Representación gráfica de la evolución temporal de la energía total para nuestra molécula de agua pesada.

A continuación, es posible hacer uso del programa `fouriervibramol-pjla.f` y la subrutina `dfour1.f` para estudiar las periodicidades del sistema mediante la transformada de Fourier. De tal modo, hemos estudiado las periodicidades de la molécula de agua pesada mediante el análisis de la posición vertical del primer átomo de Deuterio y la posición horizontal del segundo de Deuterio. A continuación, se muestran las transformadas de Fourier obtenidas para cada caso:

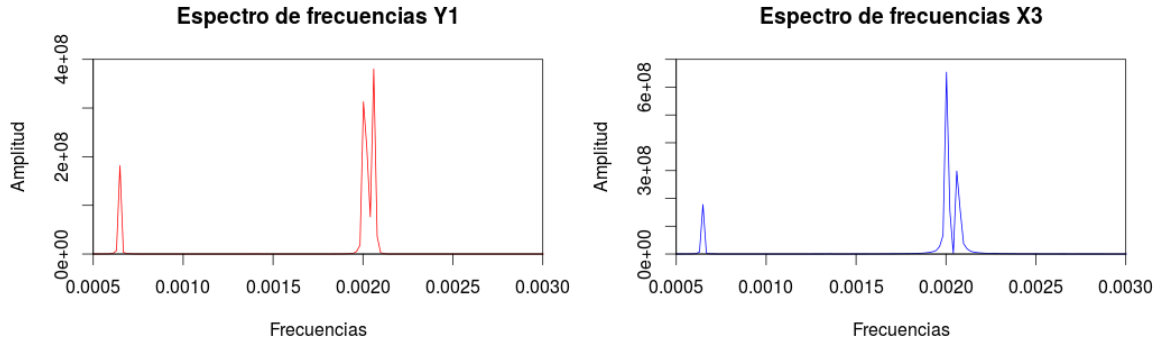


Figura 8: Representación gráfica de la transformada de Fourier para la posición horizontal de un átomo de Deuterio y la posición vertical del otro Deuterio.

De tal modo, vemos como todas nuestras representaciones de la transformada de Fourier en el espacio de frecuencias nos muestran unos valores comunes, los cuales se asocian a los tres modos normales de vibración del agua (flexión, tensión simétrica y tensión antisimétrica).

El resultado numérico nos permite obtener las siguientes frecuencias (en unidades atómicas) para los modos de vibración:

$$\text{Flexión} \Rightarrow \nu_1 = 0,000650 \rightarrow \nu_1 = 2,6864 \times 10^{13}$$

$$\text{Tensión Simétrica} \Rightarrow \nu_2 = 0,002002 \rightarrow \nu_2 = 8,2741 \times 10^{13}$$

$$\text{Tensión Antisimétrica} \Rightarrow \nu_3 = 0,002063 \rightarrow \nu_3 = 8,5263 \times 10^{13}$$

3. Conclusiones

En conclusión, en este proyecto hemos sido capaces de simular el movimiento de moléculas de 3 átomos con un enlace no lineal, como es el caso del agua o del agua pesada. Para ello, hemos tratado que la simulación reproduzca de forma fiel las leyes físicas, lo cual se ha podido comprobar analizando las magnitudes físicas adecuadas como la posición del centro de masas o la energía del sistema.

Tras esta comprobación, hemos estudiado los movimientos atómicos y su evolución en el tiempo, de modo que hemos comprobado como son resultado de una combinación de movimientos armónicos y hemos buscado las periodicidades del sistema. De tal modo, hemos hecho uso de la transformada de Fourier para encontrar las periodicidades del sistema, asociadas a los modos de vibración normales de las moléculas de estudio.

Hemos podido comprobar como los valores obtenidos para los modos de vibración de ambas moléculas son bastante cercanos al valor teórico y que sólo uno de ellos presenta un error relativo apreciable. Por tanto, podemos afirmar de forma bastante convincente que hemos realizado una simulación correcta del problema a tratar.