

# Capítulo 4

## Métodos de simulación

El continuo desarrollo de los ordenadores que ha tenido lugar desde la década de los 50, así como su creciente aplicación a la resolución de problemas científicos, ha dado lugar a lo que algunos han llamado *una tercera metodología* en la investigación científica: *la simulación por ordenador* [2,20]. En general, cualquier fenómeno de la naturaleza puede abordarse utilizando tres metodologías: experimentación, formulación de modelos teóricos y uso de simulaciones por ordenador. Conocer las características de cada una de ellas hacen que podamos aplicarlas para diferentes áreas y etapas del desarrollo del conocimiento científico. No obstante, el uso combinado de varias de ellas es muy útil, ya que podemos mejorarlas y complementar los resultados obtenidos mediante cada una de ellas.

En el área de la Física Estadística de fluidos, la simulación por ordenador fue introducida como una herramienta para tratar sistemas de muchos cuerpos a comienzos de la década de los 50, con el trabajo pionero de Metropolis *et al.* [47] que realizaron en el ordenador MANIAC de Los Álamos. Esta primera simulación numérica de un líquido se realizó mediante un novedoso método basado en la generación de números aleatorios, bautizado como simulación Monte Carlo, haciendo referencia a los casinos existentes en esa ciudad. En 1957, Alder y Wainwright investigaron el diagrama de fases de un sistema de esferas duras mediante una simulación de Dinámica Molecular [1], que es un método completamente determinista basado en la resolución de las ecuaciones de Newton. Para ello utilizaron un ordenador UNIVAC y un IBM 704. La primera simulación de Dinámica Molecular destinada a obtener propiedades de un material real fue realizada en 1960 por Vineyard *et al.* [24] para un sistema de 500 átomos de Cu dispuestos en una estructura cristalina. A partir de entonces, las técnicas de Monte Carlo y Dinámica Molecular se ha ido aplicando a una infinidad de problemas, extendiéndose mediante el desarrollo de nuevos algoritmos e implementaciones. Sin embargo, las ideas

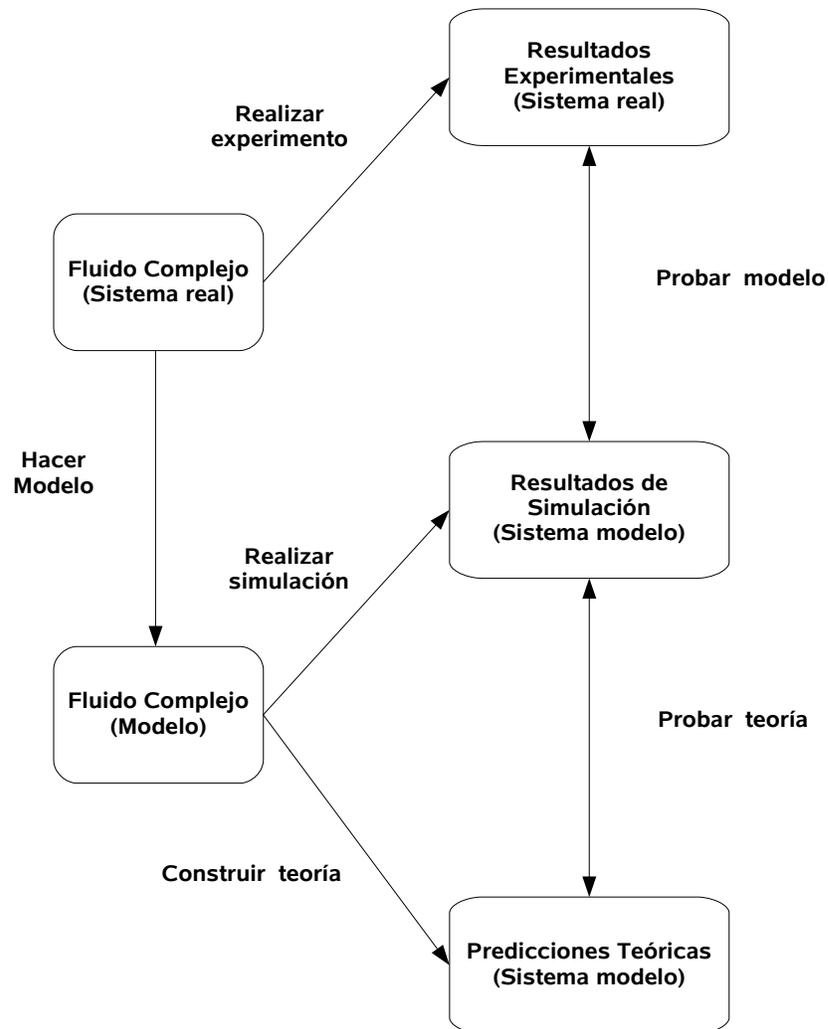


Figura 4.1: Diagrama de conexión entre teoría, simulación y experimentación (adaptado de la Ref. [2]).

fundamentales que sostienen ambas técnicas han permanecido inalteradas. En este capítulo haremos una breve introducción a las técnicas de simulación más habituales en el ámbito de la Física Estadística de fluidos y revisaremos sus fundamentos teóricos.

## 4.1. Fundamentos de la Mecánica Estadística

En este apartado se hará un resumen de los aspectos de la Mecánica Estadística que resultan de especial interés en el ámbito de la Simulación Molecular. El formalismo proporcionado por la Mecánica Estadística nos permite conectar la descripción microscópica de un sistema, dada por sus coordenadas  $(q_i, p_i)$  en el espacio de fases, con sus propiedades macroscópicas, las cuales siguen las reglas de la Termodinámica y son medibles experimentalmente [54]. El modelo microscópico o atomístico de un sistema físico se construye teniendo en cuenta la estructura de las partículas que lo componen, las fuerzas de interacción entre ellas y, por último, el ordenamiento espacial de las mismas en el caso de sólidos cristalinos. Estos datos se deducen parcialmente a partir de los resultados experimentales y se completan mediante las hipótesis adecuadas. Es conveniente señalar que, en la mayor parte de los casos, resulta imposible trabajar de manera teórica con modelos muy cercanos a los sistemas reales que permitan predecir con gran exactitud las propiedades de estos sistemas, debido a su gran complejidad matemática. Resulta entonces útil obtener información a partir de modelos simplificados que presenten al menos cualitativamente alguna de las propiedades de un sistema real. Entre la descripción macroscópica del estado de un sistema físico y la descripción del estado de un modelo asociado existen diferencias muy importantes. La descripción macroscópica de un sistema se hace mediante un número muy reducido de parámetros; concretamente la Termodinámica admite que un estado de equilibrio queda totalmente especificado, por ejemplo, mediante los valores de los parámetros externos del sistema y de la temperatura. Por el contrario, admitiendo que las partículas que componen el sistema obedecen las leyes de la Mecánica Clásica, sabemos que para especificar el estado microscópico del sistema serán necesarias  $f$  coordenadas generalizadas y  $f$  momentos generalizados, siendo  $f$  el número de grados de libertad del sistema. Si tenemos en cuenta que, para sistemas poco densos como son los gases, el número de partículas que componen un sistema macroscópico es del orden de  $10^{23}$  (número de Avogadro), podemos estimar la gran cantidad de parámetros que son necesarios para especificar el estado de un sistema en una descripción microscópica del mismo. Resulta claro que la especificación del estado macroscópico de un sistema no puede ser suficiente para la de-

terminación de un estado microscópico, o dicho de otra manera, existe un gran número de estados microscópicos compatibles con el macrocópico dado. Denominaremos a los estados definidos macroscópicamente *macroestados*, y a los definidos sobre una escala microscópica *microestados*. Si nos planteamos ahora la siguiente cuestión: dado el macroestado de un sistema, ¿en cuál de todos los posibles microestados compatibles con él se encuentra el sistema? Evidentemente ni la Mecánica ni la Termodinámica pueden contestar a esta pregunta. El punto de vista adoptado por la Mecánica Estadística consiste en atribuir unas ciertas probabilidades a *a priori* a cada uno de los microestados accesibles al sistema, es decir, compatibles con el macroestado dado. Como siempre, la justificación última de la distribución de probabilidades *postuladas* radicará en la comparación de los resultados obtenidos a partir de ella con los resultados de las experiencias macroscópicas. Dado que estamos utilizando una descripción clásica del sistema y que en Mecánica Clásica las coordenadas generalizadas  $q_i$  y los momentos generalizados  $p_i$  son variables continuas, lo que la Mecánica Estadística va a postular para cada sistema macroscópico es la función densidad de probabilidad para las variables coordenadas y momentos generalizados, es decir, de una *densidad de probabilidad* en el espacio de las fases. Así, pues, en el caso más general va a postular una función de la forma

$$\rho(\{q_i\}, \{p_i\}; t) \equiv \rho(q, p; t) \quad (4.1)$$

Recordemos que  $\rho(\{q_i\}, \{p_i\}; t) dq_1 \dots dp_f dp_1 \dots dp_f \equiv \rho(q, p; t) dq dp$  representa la probabilidad de que, en un instante de tiempo  $t$  dado, las coordenadas generalizadas del sistema tengan valores comprendidos en los intervalos  $(q_1, q_1 + dq_1), (q_2, q_2 + dq_2), \dots, (q_f, q_f + dq_f)$ , y los momentos generalizados en los intervalos  $(p_1, p_1 + dp_1), (p_2, p_2 + dp_2), \dots$ . De acuerdo con esta definición,  $\rho(q, p; t)$  deberá en todo instante cumplir la condición de normalización,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dq dp \rho(q, p; t) = 1 \quad (4.2)$$

donde  $dq = dq_1 dq_2 \dots dq_f$  y  $dp = dp_1 dp_2 \dots dp_f$ . Desde luego la función (4.1) que se postule debe ser nula para aquellos valores de  $p$ ,  $q$  y  $t$  que llevan a un microestado no compatible con el macroestado en que se encuentra el sistema en el instante  $t$ . Esta idea de asociar a cada macroestado de un sistema un conjunto de microestados con una distribución de probabilidades es debida a Gibbs [23], y el conjunto de réplicas macroscópicamente iguales con su distribución de probabilidades recibe el nombre de *conjunto o colectividad de Gibbs*.

En nuestros razonamientos hasta ahora hemos hablado de que los microestados a considerar han de ser compatibles con el macroestado del sistema.

Sin embargo, no hemos resuelto una cuestión previa, ya que de hecho no hemos indicado qué relación existe entre las propiedades macroscópicas de un sistema y la descripción microscópica del mismo. Es decir, supongamos que conocemos la temperatura de un sistema macroscópico, ¿qué condición implica esto sobre los microestados correspondientes? Veremos que la respuesta a esta cuestión se obtiene al desarrollar la Mecánica Estadística y exigirle concordancia con la Física macroscópica, o más exactamente, al identificar leyes de la Mecánica con leyes experimentales macroscópicas.

El único punto de conexión inicial entre la descripción macroscópica y la microscópica que vamos a necesitar consiste en identificar la energía interna del sistema, tal y como se define termodinámicamente, con el total de la energía que poseen las partículas que componen el modelo sobre la escala microscópica. De hecho, esto impone una condición que debe cumplir el modelo mecánico asociado a un sistema macroscópico si éste obedece las leyes de la Termodinámica. En efecto, con la identificación de energías efectuada el Primer Principio de la Termodinámica se traduce en un principio de conservación de la energía mecánica, lo cual quiere decir que el modelo mecánico asociado a un sistema macroscópico debe ser conservativo (no disipativo), y las fuerzas a considerar deben derivar de un potencial.

Consideremos una magnitud que, como sucede con la energía, sea función de las coordenadas y momentos generalizados

$$\mathcal{A}(q, p) \tag{4.3}$$

A cada macroestado le corresponde un número muy grande de microestados en los que, en general, los valores de  $p$  y  $q$  son distintos, y por tanto también los de  $\mathcal{A}(q, p)$ . ¿Cómo establecer la relación entre el valor de  $\mathcal{A}(q, p)$  en cada uno de los microestados y el valor de  $\mathcal{A}$  en el sistema macroscópico o macroestado? La Mecánica Estadística establece el siguiente postulado:

*Primer postulado:* Los valores de los parámetros macroscópicos que definen el estado de un sistema son iguales a los valores medios, sobre el conjunto de microestados asociados, de la correspondiente magnitud microscópica. Es decir, que el valor de  $\mathcal{A}$  en el sistema macroscópico en un instante  $t$  es

$$\bar{\mathcal{A}} \equiv \langle \mathcal{A} \rangle = \int dq dp \rho(q, p; t) \mathcal{A}(q, p) \tag{4.4}$$

Desde luego esta regla sólo es válida cuando el parámetro macroscópico en consideración tiene significado sobre la escala microscópica, es decir, a nivel de la partícula. Por ejemplo, es claro que el concepto de entropía no tiene sentido aplicado a una partícula, y por tanto nuestra hipótesis no tiene sentido aplicada a la entropía.

Observemos que esta hipótesis asigna a las propiedades termodinámicas de un sistema un carácter aleatorio o estocástico. Centrémonos en el caso de la energía interna. Desde el punto de vista termodinámico, un sistema en equilibrio posee una energía interna bien determinada y constante en el tiempo, en tanto el sistema permanezca en equilibrio. Y esto es así independientemente de cuáles sean las condiciones exteriores constantes a que se encuentra sometido el sistema. Al construir el conjunto de microestados compatibles con un macroestado de este tipo, de acuerdo con nuestro primer postulado, hemos de asegurarnos que el valor medio de la energía sobre el conjunto coincida con la energía interna del sistema macroscópico. Desde luego, esto puede lograrse si escogemos los microestados correspondientes todos ellos con ese valor especificado, exacto, de la energía, o equivalentemente, asignando una probabilidad nula a los microestados que corresponden a una energía distinta de la del sistema macroscópico. Pero también podemos alcanzar el mismo valor medio considerando estados que correspondan a distintos valores de la energía con tal de que la distribución de probabilidades sea adecuada. Ambos conjuntos son compatibles con un estado termodinámico de equilibrio dado. Sin embargo, ambos conjuntos o colectividades representan situaciones físicas en parte coincidentes y en parte discrepantes como veremos a continuación:

- a) Si lo que nos interesa es el estudio de las leyes que relacionan magnitudes macroscópicas en equilibrio, la forma de estas leyes será independiente de la manera en que se haya alcanzado el equilibrio, e incluso de cómo se mantenga. También es de esperar que sean independientes de la forma de la función de distribución escogida, entre las posibilidades arriba señaladas. La situación es análoga a la que se presenta en el estudio del equilibrio (o estabilidad) en Termodinámica, donde las condiciones que se obtienen son independientes del potencial termodinámico utilizado para calcularlas.
- b) Nuestro interés puede estar por el contrario en apreciar más detalladamente el concepto de equilibrio. Es decir, podemos plantearnos la cuestión de si la energía del sistema es rigurosamente constante, o si por el contrario realiza pequeñas oscilaciones alrededor del valor medio, de manera que no existe certeza absoluta en el resultado de la medida.

La contestación dependerá evidentemente de las condiciones en que se encuentre el sistema. Así, por ejemplo, si el sistema está rigurosamente aislado, de manera que no pueda intercambiar energía con el exterior, parece lógico admitir que la energía es rigurosamente constante, y en consecuencia deberemos escoger un conjunto de microestados que correspondan todos ellos a la energía dada. Si, por el contrario, el sistema puede intercambiar energía

con el exterior, aún cuando macroscópicamente permanezca constante, no parece que se pueda excluir a priori la posibilidad de que en realidad oscile alrededor de dicho valor. Veremos que la Mecánica Estadística tiene en cuenta estos razonamientos y, por consiguiente, asigna a los sistemas no aislados conjuntos o colectividades en los que todos los microestados no corresponden a la misma energía. Las oscilaciones del valor de una magnitud macroscópica alrededor de un valor dado reciben el nombre de *fluctuaciones*.

## 4.2. Conexión entre Mecánica Estadística y la Termodinámica

Consideremos dos sistemas  $A$  y  $A'$  inicialmente en equilibrio. Vamos a poner estos dos sistemas en contacto, de forma que puedan interactuar entre ellos, intercambiando energía, pero de tal modo que ambos sistemas considerados conjuntamente constituyan un sistema aislado. Empleando un lenguaje termodinámico, cada sistema constituye el entorno de otro. Macroscópicamente sabemos que este intercambio de energía puede efectuarse de dos maneras distintas: en forma de *calor* y en forma de *trabajo*. Diremos que la interacción entre  $A$  y  $A'$  es *puramente térmica* si los parámetros externos de ambos sistemas permanecen fijos durante la interacción. Si conocemos  $\rho(p, q)$  para cada sistema  $A$  y  $A'$  antes de la interacción y después de ella, podemos calcular la variación de la energía media de cada sistema  $\Delta\bar{E}$  y  $\Delta\bar{E}'$ . Como el sistema  $A + A'$  es aislado se deduce que la energía  $E + E'$  ha de ser constante, y por lo tanto

$$\Delta\bar{E} + \Delta\bar{E}' = 0 \quad (4.5)$$

A la magnitud  $\Delta\bar{E}$ , que es una interacción puramente térmica, macroscópicamente se le denomina *calor absorbido* por el sistema y se le representa por  $Q$  y a  $-\Delta\bar{E}$  *calor cedido* por el sistema, representándose por  $-Q'$ . Con estas denominaciones podemos escribir la ecuación (4.5)

$$Q = -Q' \quad (4.6)$$

que expresa que el calor absorbido por un sistema es igual al calor cedido por el otro. Obsérvese que el calor aparece como una energía en tránsito. Tal y como se plantea en Termodinámica, no tiene sentido hablar del calor que posee un cuerpo, sino únicamente de la energía que éste posee. El calor puede por lo tanto definirse como la energía que se transfiere entre dos sistemas en una interacción puramente térmica.

Sean ahora  $A$  y  $A'$  dos sistemas, cada uno de ellos en equilibrio. Si manteniendo sus parámetros externos constantes, cualquier estado de equilibrio de

$A$  es compatible con cualquier estado de equilibrio de  $A'$ , es decir, si no interactúan térmicamente, se dice que están térmicamente aislados uno de otro. Dos sistemas térmicamente aislados pueden todavía interactuar entre sí mediante variación de sus parámetros externos: es la denominada *interacción mecánica*. Análogamente al caso de la interacción térmica, el conocimiento de  $\rho(q, p)$  correspondiente a los estados inicial y final de  $A$  y  $A'$  nos permite calcular  $\Delta\bar{E}$  y  $\Delta\bar{E}'$ . Si el sistema compuesto por  $A + A'$  está aislado se cumplirá de nuevo que  $\Delta\bar{E} + \Delta\bar{E}' = 0$ . En el caso de interacción mecánica la variación de energía  $\Delta\bar{E}$  macroscópicamente se denomina *trabajo ejercido sobre el sistema*  $-\mathcal{W}$ , y a  $-\Delta\bar{E}$ , *trabajo realizado por el sistema*  $\mathcal{W}$ . En general se suele hablar simplemente de trabajo refiriéndose a la cantidad  $-\Delta\bar{E}$ . La relación anterior expresa en este caso que el trabajo realizado por un sistema es igual al ejercido sobre el otro, o sea

$$\mathcal{W} = -\mathcal{W}' \quad (4.7)$$

siendo

$$\mathcal{W} = -\Delta\bar{E} \quad \text{y} \quad \mathcal{W}' = -\Delta\bar{E}' \quad (4.8)$$

En una interacción de tipo general varían los parámetros externos y además ambos sistemas intercambian energía en forma de calor. En este caso escribiremos para la variación de energía de un sistema:

$$\Delta\bar{E} = (\Delta\bar{E})_{\text{mecánica}} + (\Delta\bar{E})_{\text{térmica}} \quad (4.9)$$

o utilizando las definiciones de calor y trabajo introducidas anteriormente

$$\Delta\bar{E} = \mathcal{Q} - \mathcal{W} \quad (4.10)$$

que constituye la expresión del *Primer Principio de la Termodinámica*. Un punto importante a resaltar es que, mientras en Mecánica Estadística, aparece como una consecuencia de la conservación de la energía del sistema, tal justificación no es en rigor válida en Termodinámica, donde no se consideran modelos microscópicos, y no cabe identificar la energía interna con ningún tipo de energía mecánica. Para un proceso o interacción infinitesimal obtenemos la forma diferencial del Primer Principio

$$d\bar{E} = d\mathcal{Q} - d\mathcal{W} \quad (4.11)$$

donde hemos indicado con el símbolo  $d$  el carácter *inexacto* de los diferenciales de calor y trabajo, lo que como es bien sabido refleja el hecho de que el calor y el trabajo en una transformación dependen del proceso de que se trate, y no únicamente de los estados inicial y final del mismo.

## 4.3. Colectivos en Mecánica Estadística

### 4.3.1. Colectivo microcanónico

A partir de ahora y mientras no se indique explícitamente lo contrario, nos vamos a limitar a sistemas que se encuentren en equilibrio. Por *equilibrio* en Mecánica Estadística se entiende que la función de distribución de probabilidades  $\rho(q, p, t)$  es independiente del tiempo. Esta definición implica directamente que, al pasar a una descripción macroscópica, todos los parámetros que definen el estado del sistema serán independiente del tiempo, de acuerdo con el concepto de equilibrio termodinámico. La razón por la cual nos limitamos a sistemas en equilibrio es que para ellos existe una formulación sistemática de la Mecánica Estadística, mientras que tal formulación aún no se ha alcanzado para sistemas que no están en equilibrio.

Consideremos un *sistema aislado*, es decir un sistema que no puede intercambiar ni materia ni energía con sus alrededores, y por lo tanto poseerá una energía rigurosamente constante. Parece que estas condiciones son las más sencillas, por lo que a relación con sus alrededores o su entorno se refiere, y por ello tomaremos el sistema aislado como punto de partida para el desarrollo de la Mecánica Estadística. Estableceremos entonces el siguiente postulado sobre la forma de la función de probabilidades:

*Segundo postulado:* A un estado de equilibrio macroscópico de un sistema aislado corresponde una descripción microscópica en la que todos los microestados accesibles al sistema son igualmente probables. Esta es una de las formas posibles de enunciar el famoso *postulado de igualdad de probabilidades a priori* en Mecánica Estadística Clásica. Puede parecer un tanto arbitrario al asignar probabilidades iguales a todos los microestados accesibles a un sistema aislado en equilibrio, y de hecho así es parcialmente. Sin embargo diversas razones fundamentan esta elección:

- i) No existe nada dentro de las leyes de la Mecánica que nos indique que el sistema deba encontrarse en uno de los microestados accesibles con preferencia a los demás.
- ii) Veremos enseguida que, como consecuencia de los resultados del apartado anterior, si esta igualdad de probabilidades se admite en un instante dado, se mantiene en el transcurso del tiempo de acuerdo con nuestra definición de equilibrio.
- iii) Los resultados que se obtienen a partir de este postulado están de acuerdo con la Termodinámica y la experiencia. Esta es, sin duda, la razón

más importante desde el punto de vista físico y justifica plenamente el postulado.

A pesar de todo lo dicho sería deseable poder evitar esta hipótesis deduciendo enteramente la Mecánica Estadística a partir de las leyes de la Mecánica. Este es precisamente el fin último perseguido por una de las ramas de la Mecánica Estadística denominada *Teoría Ergódica*. Sin embargo, y a pesar de los muchos esfuerzos realizados hasta ahora, no se ha conseguido esta fundamentación puramente mecánica de la Mecánica Estadística.

Veamos ahora cómo se traduce matemáticamente nuestro postulado de igualdad de probabilidades a priori, es decir, veamos la forma que tiene  $\rho(q, p)$  en el caso de un sistema aislado en equilibrio. Supongamos que sabemos que la energía del sistema está comprendida entre  $E$  y  $E + \Delta E$ . Clásicamente  $\Delta E$  se puede hacer tan pequeño como queramos, es decir, se puede tomar límite  $\Delta E \rightarrow 0$ . Resulta entonces que  $\rho(q, p)$  ha de ser una distribución de probabilidades de valor constante para todos los microestados en los que el Hamiltoniano del sistema  $\mathcal{H}(q, p)$  toma valores comprendidos entre  $E$  y  $E + \Delta E$  con  $\Delta E \rightarrow 0$ , y de valor nulo fuera de ese intervalo. Recordando las propiedades de la función de Dirac, vemos que ese comportamiento lo obtenemos si tomamos

$$\rho(q, p) = \frac{1}{\Omega(E)} \delta [E - \mathcal{H}(q, p)] \quad (4.12)$$

donde  $\Omega(E)$  es un factor de normalización determinado por la condición

$$\int dqdp \rho(q, p) = 1 \quad (4.13)$$

o sea

$$\Omega(E) = \int dqdp \delta [E - \mathcal{H}(q, p)] \quad (4.14)$$

En este momento hay que hacer una importante salvedad. La integral (4.13), y por lo tanto también (4.14), las entenderemos siempre extendidas a todo el espacio fásico, lo cual quiere decir que las restricciones que impongan los parámetros externos se encuentran incluidas en el Hamiltoniano  $\mathcal{H}(q, p)$ , que dependerá de ellos aún cuando de momento no hayamos indicado explícitamente esta dependencia en (4.13). Un ejemplo servirá para aclarar lo que acabamos de indicar. Imaginemos un sistema de partículas encerradas en un volumen  $V$ . La imposibilidad de que las partículas se encuentren en las paredes o en el exterior del sistema puede representarse mediante un término de energía potencial en el Hamiltoniano que sea constante (nulo con origen adecuado) en todo el volumen considerado, e infinito fuera de él. La

dependencia respecto a los parámetros externos del Hamiltoniano implica que también dependerán de ellos  $\rho$  y  $\Omega$ . Con esta observación el significado de  $\Omega$  es claro: dado que asignamos una probabilidad constante a los estados accesibles y nula a los no accesibles,  $\Omega(E)$  viene a ser una medida del número de microestados accesibles al sistema, es decir compatibles con las condiciones que lo delimitan (energía y parámetros externos). Esta cantidad es fundamental para establecer la conexión con la Termodinámica, ya que la entropía del sistema aislado puede relacionarse con  $\Omega(E)$  a través de la relación:

$$S = k_B \ln \Omega(E) \quad (4.15)$$

siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Notemos también que la única variable dinámica de la que depende la densidad de probabilidad es la energía, y por tanto será de acuerdo con una solución de la ecuación de Liouville, lo que confirma el punto ii) señalado anteriormente.

Un conjunto de microestados con densidad de probabilidades dada (4.13) se denomina *colectividad microcanónica*, y a la distribución de probabilidades *distribución microcanónica*. Físicamente corresponde, como hemos dicho, a la descripción estadística de un sistema macroscópico aislado en equilibrio.

### 4.3.2. Colectivo canónico

Consideremos dos sistemas  $A_1$  y  $A_2$  en contacto térmico, estando el conjunto aislado. Supongamos que uno de los sistemas es mucho más pequeño que el otro, es decir que posee muchos menos grados de libertad. Consideremos el sistema  $A_1$  como el más pequeño. La probabilidad de encontrar el sistema  $A_1$  en un microestado definido por unas posiciones comprendidas entre  $q$  y  $q + dq$  y unos momentos comprendidos en el intervalo ente  $p$  y  $p + dp$  viene dada por:

$$\rho(q, p) dq dp = \frac{1}{\Omega} \Omega_2 [E - H_1(q, p)] dq dp \quad (4.16)$$

Esta probabilidad es prácticamente nula excepto cuando el microestado corresponda a una energía  $\tilde{E}_1$ , definida por:

$$\left[ \frac{\partial \ln \Omega_1(E_1)}{\partial E_1} \right]_{E_1=\tilde{E}_1} = \left[ \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{E_2=\tilde{E}_2, E_1=\tilde{E}_1} \quad (4.17)$$

A fin de realizar un análisis cualitativo de esta igualdad, recordemos que  $\Omega(E) \sim E^{\nu f}$ , con lo que obtenemos la relación entre órdenes de magnitud

$$\frac{\nu_1 f_1}{\tilde{E}_1} \sim \frac{\nu_2 f_2}{\tilde{E}_2} \quad \frac{\tilde{E}_1}{\tilde{E}_2} \sim \frac{f_1}{f_2} \quad (4.18)$$

Nosotros estamos considerando  $f_1 \ll f_2$ . Por tanto, en la región en que (4.16) es distinta de cero se cumplirá que

$$H_1(q, p) \ll H_2(Q, P) \simeq H_2(Q, P) + H_1(q, p) = E \quad (4.19)$$

Este hecho nos permite desarrollar el logaritmo neperiano de  $\Omega_2[E - H_1(q, p)]$  en potencias de  $H_1$ , reteniendo sólo el menor orden

$$\ln \Omega_2[E - H_1(q, p)] \simeq \ln \Omega_2(E) - \left[ \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{E_2=E} H_1 \quad (4.20)$$

La derivada

$$\left[ \frac{\partial \ln \Omega_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{E_2=E} = \beta \equiv \frac{1}{k_B T} \quad (4.21)$$

define la temperatura  $T$  del sistema mayor. Obsérvese que la derivada está calculada para  $E_2 = E$  y no para  $E_2 = \tilde{E}_2$ . Sin embargo, si el sistema  $A_2$  es suficientemente grande, ambos resultados coincidirán. Cuando un sistema  $A_2$  es tan grande respecto a otro  $A_1$ , de manera que su parámetro de temperatura permanece esencialmente invariante al ponerlos en contacto térmico, cualquiera que sea la cantidad de energía que intercambian, se dice que el sistema  $A_2$  actúa como *foco térmico* o *termostato* respecto del sistema  $A_1$ . El concepto de foco térmico es un concepto relativo, que compara dos sistemas. Así, el agua contenida en una bañera puede considerarse como foco térmico respecto de la contenida en una pequeña taza, pero no respecto de la de otra bañera de dimensiones análogas (cuando hablamos de grande o pequeño no nos referimos al tamaño geométrico, sino al número de grados de libertad). Tomando antilogaritmos en (4.20) y utilizando (4.21) resulta

$$\Omega_2[E - H_1(q, p)] = \Omega_2(E) e^{-\beta H_1(q, p)} \quad (4.22)$$

y sustituyendo en (4.16):

$$\rho(q, p) dq dp = \frac{e^{-\beta H_1(q, p)}}{Z} dq dp \quad (4.23)$$

donde  $Z$  es una constante independiente de  $q$  y  $p$ , denominada *función de partición*, que puede determinarse por la condición de normalización

$$\int dq dp \rho(q, p) = 1 \quad (4.24)$$

de donde

$$Z = \int dqdp e^{-\beta H_1(q,p)} \quad (4.25)$$

De este modo que podemos escribir

$$\rho(q, p) = \frac{e^{-\beta H_1(q,p)}}{\int dqdp e^{-\beta H_1(q,p)}} \quad (4.26)$$

La función de partición  $Z$  nos establece la conexión con la Termodinámica, ya que la energía libre de Helmholtz  $F$  del sistema se obtiene a partir de ella como:

$$F = -k_B T \ln Z \quad (4.27)$$

La distribución de probabilidades (4.21) se denomina *canónica*, y un conjunto de microestados con esta distribución de probabilidades se llama *conjunto o colectividad canónica*. A partir de (4.23) puede escribirse la distribución de probabilidades para la energía del sistema, sin más que integrar  $\rho(q, p)$  para toda la región del espacio fásico definida por  $E_1 \leq H(q, p) \leq E_1 + dE_1$  resultando

$$\omega(E_1)dE_1 = \frac{\Omega(E_1)}{Z} e^{-\beta E_1} dE_1 \quad (4.28)$$

o escribiendo explícitamente el valor de la función de partición  $Z$ ,

$$\omega(E_1) = \frac{\Omega(E_1)e^{-\beta E_1}}{\int dE_1 \Omega(E_1)e^{-\beta E_1}} \quad (4.29)$$

Las expresiones (4.26),(4.29) son fundamentales en la Mecánica Estadística, pues la distribución canónica es con mucho la más utilizada por sus indudables ventajas matemáticas. Dada una variable dinámica arbitraria  $\mathcal{A}(q, p)$ , su valor medio sobre la distribución canónica vendrá dado por

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{\int dqdp \mathcal{A}(q, p) e^{-\beta H_1(q,p)}}{\int dqdp e^{-\beta H_1(q,p)}} \quad (4.30)$$

### 4.3.3. Colectivo gran-canónico

Consideremos un sistema en contacto con un foco térmico, pero ahora vamos a suponer además que el foco térmico actúa también como un *foco de partículas* con el que el sistema puede intercambiar partículas. En seguida precisaremos el concepto de foco de partículas, que es totalmente análogo al de foco térmico. Al sistema total lo suponemos aislado y en equilibrio, de manera que le es aplicable la distribución microcanónica. La notación es la misma del apartado anterior, caracterizando en el subíndice 1 el sistema en

consideración  $A_1$ , con el subíndice 2 el foco  $A_2$  y dejando sin subíndices las magnitudes que se refieran al sistema total  $A$ .

La densidad de probabilidad de encontrar al sistema  $A_1$  en un microestado tal que contenga  $N_1$  partículas dadas con posiciones comprendidas en el intervalo  $(q, q + dq)$  viene dada por:

$$\rho^0(N_1; q, p) = \frac{1}{\Omega(E, N)} \Omega_2[E - H_{N_1}(q, p), N - N_1] \quad (4.31)$$

De acuerdo con lo que hemos visto, el segundo miembro de la igualdad no depende de cuáles sean las  $N_1$  partículas seleccionadas, si admitimos que todas ellas son iguales. Consecuentemente pasamos a considerar la densidad de probabilidad de encontrar  $N_1$  partículas cualesquiera:

$$\begin{aligned} \rho(N_1; q, p) &= \frac{N!}{N_1!(N - N_1)} \rho^0(N_1; q, p) \\ &= \frac{N!}{N_1!(N - N_1)} \frac{1}{\Omega(E, N)} \Omega_2[E - H_{N_1}(q, p), N - N_1] \end{aligned} \quad (4.32)$$

Esta expresión puede escribirse en la forma compacta:

$$\rho(N_1; q, p) = C \frac{\Omega_2[E - H_{N_1}(q, p), N - N_1]}{N_1!(N - N_1)!} \quad (4.33)$$

siendo  $C$  independiente de  $N_1$ ,  $q$  y  $p$ .

Ahora bien, esta densidad de probabilidad es prácticamente nula excepto cuando corresponda a valores muy próximos a  $\tilde{N}_1$  y  $\tilde{E}_1$  determinados mediante la condición:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial E_1} \ln \frac{\Omega_1(E_1, N_1)}{N_1!} \right]_{E_1=\tilde{E}_1, N_1=\tilde{N}_1} = \left[ \frac{\partial}{\partial E_2} \ln \frac{\Omega_2(E_2, N_2)}{N_2!} \right]_{E_2=\tilde{E}_2=E-\tilde{E}_1, N_2=\tilde{N}_2=N-\tilde{N}_1} \quad (4.34)$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial N_1} \ln \frac{\Omega_1(E_1, N_1)}{N_1!} \right]_{E_1=\tilde{E}_1, N_1=\tilde{N}_1} = \left[ \frac{\partial}{\partial N_2} \ln \frac{\Omega_2(E_2, N_2)}{N_2!} \right]_{E_2=\tilde{E}_2=E-\tilde{E}_1, N_2=\tilde{N}_2=N-\tilde{N}_1} \quad (4.35)$$

Dado el carácter de foco del sistema  $A_2$ , los razonamientos sobre órdenes de magnitud de las diferentes cantidades nos muestran que en la región en que (4.33) es distinta de cero se cumple que  $E_1 \ll E$  y  $N_1 \ll N$ . Podemos entonces desarrollar el último factor del segundo miembro de (4.33) reteniendo únicamente el primer orden (recordar que  $N_2 = N - N_1$ ):

$$\begin{aligned} \ln \frac{\Omega_2[E - H_{N_1}(q, p), N - N_1]}{(N - N_1)!} &= \ln \frac{\Omega_2(E, N)}{N!} - \left( \frac{\partial}{\partial E_2} \ln \frac{\Omega_2}{N_2!} \right)_{E_2=E, N_2=N} H_{N_1} \\ &\quad - \left( \frac{\partial}{\partial E_2} \ln \frac{\Omega_2}{N_2!} \right)_{E_2=E, N_2=N} N_1 \end{aligned} \quad (4.36)$$

La derivada

$$\beta \equiv \frac{1}{k_B T} = \left( \frac{\partial}{\partial E_2} \ln \frac{\Omega_2}{N_2!} \right)_{E_2=E, N_2=N} \quad (4.37)$$

define la temperatura  $T$  del foco, mientras que

$$\beta\mu = \left( \frac{\partial}{\partial N_2} \ln \frac{\Omega_2}{N_2!} \right)_{E_2=E, N_2=N} \quad (4.38)$$

define su potencial químico  $\mu$ . Obsérvese que la derivada está calculada en  $E$  y  $N$ , no en  $N_2$  y  $E_2$ . Este hecho es el que nos va a permitir precisar el concepto de foco de partículas. Cuando al poner en contacto dos sistemas, el potencial químico de uno de ellos permanezca esencialmente invariante, cualesquiera que sean los intercambios de energía y partículas entre ellos, se dice que este sistema actúa como foco de partículas respecto del otro.

Si sustituimos (4.37) y (4.38) en (4.36), y después de tomar antilogaritmos, llegamos a

$$\frac{\Omega_2[E - H_{N_1}(q, p), N - N_1]}{(N - N_1)!} = \frac{\Omega_2(E, N)}{N!} e^{-\beta H_{N_1}(q, p) + \beta\mu N_1} \quad (4.39)$$

que sustituida en (4.33) da

$$\rho(N_1; q, p) = \frac{1}{\Xi} \frac{1}{N_1!} e^{-\beta H_{N_1} + \beta\mu N_1} \quad (4.40)$$

donde  $\Xi$  es una constante independiente del estado del sistema  $A_1$ , denominada función de partición gran-canónica. A partir de la condición de normalización:

$$\sum_{N_1=0}^{\infty} \int dpdq \rho(N_1; q, p) = 1 \quad (4.41)$$

obtenemos una expresión para  $\Xi$ :

$$\Xi = \sum_{N_1=0}^{\infty} \int dpdq \frac{1}{N_1!} e^{-\beta H_{N_1} + \beta\mu N_1} \quad (4.42)$$

Como en el caso canónico, la función de partición gran-canónica está relacionada con el potencial termodinámico  $B = F - \mu N$ , donde  $F$  es la energía libre de Helmholtz, mediante la relación:

$$B = -k_B T \ln \Xi \quad (4.43)$$

Finalmente, dada una variable dinámica arbitraria  $\mathcal{A}(N_1; q, p)$ , su valor medio en el colectivo gran-canónico vendrá dado por

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{\sum_{N_1=0}^{\infty} \int dqdp \mathcal{A}(q, p) e^{-\beta H_1(q, p) + \beta\mu N_1}}{\sum_{N_1=0}^{\infty} \int dqdp e^{-\beta H_1(q, p) + \beta\mu N_1}} \quad (4.44)$$

### 4.3.4. Colectivo isoterma-isobaro

Finalmente consideraremos un sistema en contacto con un foco térmico, pero que además actúa como un foco de presión. Podemos proceder de manera análoga al caso del colectivo gran-canónico, permitiendo ahora que el volumen del sistema 1 (y, por tanto, del foco) pueda variar, en vez del número de partículas  $N_1$  que se mantendrá fijo. La probabilidad de que el sistema 1 se encuentre en un microestado dado para un volumen  $V_1$  es la siguiente:

$$\rho(V; q, p) = \frac{1}{Q} \frac{1}{N_1!} e^{-\beta H_{V_1} - \beta p V_1} \quad (4.45)$$

siendo  $p$  la presión del foco de presión. La función de partición isoterma-isobara,  $Q$ , se obtiene a partir de la condición de normalización:

$$\int_0^\infty dV_1 \int dp dq \rho(N_1; q, p) = 1 \quad (4.46)$$

como

$$Q = \int_0^\infty dV_1 \int dp dq \frac{1}{N_1!} e^{-\beta H_{V_1} - \beta p V_1} \quad (4.47)$$

La función de partición isoterma-isobara está relacionada con la energía libre de Gibbs,  $G$ , como:

$$G = -k_B T \ln Q \quad (4.48)$$

Como en los colectivos anteriormente descritos, y dada una variable dinámica arbitraria  $\mathcal{A}(V_1; q, p)$ , su valor medio en el colectivo isoterma-isobaro vendrá dado por

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{\int_0^\infty dV_1 \int dq dp \mathcal{A}(V_1; q, p) e^{-\beta H_1(q,p) - \beta p V_1}}{\int_0^\infty dV_1 \int dq dp e^{-\beta H_1(q,p) - \beta p V_1}} \quad (4.49)$$

## 4.4. La Simulación Molecular

El formalismo introducido en la anterior sección en principio nos permitiría predecir teóricamente las propiedades termodinámicas para un modelo de sistema físico dado. En la práctica, sin embargo, esto no es posible realizarlo en general debido a las dificultades matemáticas que entraña, excepto para algunos modelos simplificados. Esto hace que haya que recurrir a aproximaciones (no siempre bien controladas), o tratar de resolver el problema numéricamente. Esta segunda vía es la denominada *Simulación Molecular*, que describiremos en esta sección.

Para simular un sistema físico, en primer lugar hay que definir con claridad el problema en cuestión, es decir, identificar el tipo de propiedades nos

van a interesar estudiar, el rango de parámetros que se considerarán y con que precisión. En función de ello se podrá seleccionar los detalles del modelo y el método de simulación más adecuado para nuestro estudio. Por ejemplo, una simulación de Dinámica Molecular nos proporciona información de la posición y la velocidad de cada partícula del sistema en cada instante de tiempo. Sin embargo, en el caso de una simulación de Monte Carlo lo que obtenemos son configuraciones (posiciones) de las partículas con una frecuencia proporcional a la distribución de probabilidad de equilibrio que corresponda según la Mecánica Estadística. Por tanto, si queremos estudiar fenómenos de transporte o dinámicos, no podemos usar el método de Monte Carlo.

Restringiendo el estudio a situaciones de equilibrio, es importante seleccionar las condiciones bajo las cuales se realizará la simulación, lo que nos seleccionará el colectivo de Gibbs que se deberá usar. Por ejemplo, si fijamos el número de partículas  $N$ , el volumen  $V$  y la energía  $E$ , el colectivo adecuado será el microcanónico ( $NVE$ ), que es el colectivo convencional en Dinámica Molecular. En otras situaciones, interesará fijar la temperatura  $T$  en vez de la energía, por lo que habrá que considerar el colectivo canónico ( $NVT$ ), que es el caso más habitual para el método de Monte Carlo. Si estamos interesados en transiciones de fase, es más conveniente usar colectivos canónicos generalizados, como el isotermino-isobaro ( $NpT$ ) o gran-canónico ( $\mu VT$ ), mientras que este último es el indicado para los estudios de adsorción. Los promedios estadísticos para las diversas magnitudes obtenidos en diferentes colectivos pueden tener pequeñas diferencias que desaparecen en el límite termodinámico. Sin embargo, la elección del colectivo sí influye en la caracterización de las fluctuaciones de las magnitudes termodinámicas. Estas son importantes desde un punto de vista práctico ya que permiten calcular funciones respuesta como, por ejemplo, la capacidad calorífica o el módulo de elasticidad.

Una Simulación Molecular, sea por el método de Dinámica Molecular o de Monte Carlo, tiene una serie de etapas comunes. En primer lugar, se elige una configuración inicial de nuestro modelo, que aunque puede ser arbitraria, no se elige demasiado alejada de las típicas a las condiciones de la simulación (por ejemplo, partiendo de una red regular a la densidad prescrita, o en el caso de Dinámica Molecular, con velocidades obtenidas a partir de una distribución de Maxwell). El núcleo de la simulación corresponde a la generación de una serie de configuraciones mediante unas reglas que dependen del tipo de simulación, y que podemos en general dividir en dos conjuntos: las configuraciones iniciales, en las que las configuraciones no son todavía las típicas en las condiciones de la simulación, y que se denomina periodo de equilibración, y un conjunto mayor de configuraciones sobre las que se evaluarán las propiedades físicas de interés. A continuación pasaremos a describir algunos

aspectos generales de la Simulación Molecular.

#### 4.4.1. La elección del potencial intermolecular

Un punto muy importante a la hora de simular nuestro sistema es la elección del potencial de interacción, tanto en Dinámica Molecular como en Monte Carlo. De la fidelidad con que éste represente las interacciones reales entre las partículas dependerá la calidad de los resultados. Una conclusión que se obtiene de inmediato es que, mientras más detalles de la interacción posea el potencial, mejor será la simulación. La contrapartida de esto es que mientras mayor sea la complejidad funcional del potencial, mayor también será el tiempo de computación requerido. Por ejemplo, desde un punto de vista fundamental, las interacciones entre los constituyentes de la materia tiene su origen en las interacciones electromagnéticas entre núcleos y electrones que constituyen las moléculas de nuestro sistema, y que deben tratarse de manera cuántica. Este es el enfoque de los cálculos *ab initio*. Sin embargo, en sistemas fluidos alrededor de la temperatura ambiente no es preciso llegar a este nivel de descripción, ya que se pueden describir de manera muy precisa usando una descripción clásica de moléculas que interaccionan mediante una energía potencial  $\mathcal{V}$  que dependa de la configuración del sistema. Evidentemente, si lo que se busca es sólo probar ciertos aspectos de un modelo teórico, lo mejor será emplear un potencial lo más simple posible que reproduzca la esencia de ese modelo. Diferente es la situación si lo que se desea es simular materiales reales, como es nuestro caso. Entonces el potencial deberá contener el máximo de información posible, de modo que reproduzca los resultados no sólo cualitativamente, sino también en cuantitativamente.

En general, la energía potencial  $\mathcal{V}$  de un sistema de  $N$  átomos puede expresarse en función de las coordenadas de los átomos individuales, de la distancia entre dos de ellos, de la posición relativa entre tres átomos, etc:

$$\mathcal{V} = \sum_{i=1}^N v_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j>i}^N v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (4.50)$$

donde el primer término  $v_1$  representa las interacciones de un cuerpo (fuerza externa),  $v_2$  las interacciones de dos cuerpos, o de pares,  $v_3$  interacciones de tres cuerpos y así sucesivamente. Además, cada uno de estos términos puede descomponerse en diversas contribuciones debido a interacciones dispersivas, electrostáticas, etc. [25]. En fluidos simples, el término de dos cuerpos,  $v_2$ , sólo depende del módulo de la distancia interatómica  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ , como es el caso del potencial de Lennard-Jones para los gases nobles. En general,

la aproximación de interacciones aditivas por pares (esto es, truncando el desarrollo (4.50) a nivel de las interacciones de pares), puede describir muy bien el comportamiento de fluidos moleculares. El resto de los términos  $v_3$ ,  $v_4$ , etc., son las llamadas interacciones de muchos cuerpos. Estos términos toman en cuenta los efectos de agregación sobre un átomo o molécula causado por su entorno atómico o molecular. Por ejemplo, el término de tres cuerpos  $v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$  es de mucha importancia en el caso de sólidos covalentes, por los enlaces direccionales que éstos poseen. En el caso de metales, el potencial se puede separar en un término de dos cuerpos y uno de muchos cuerpos, en la forma de un funcional que depende de la densidad electrónica local alrededor del átomo en cuestión.

#### 4.4.2. Condiciones de contorno

Una Simulación Molecular siempre involucra un número relativamente pequeño de átomos o moléculas (del orden de  $10^3$ ), comparado con el número de Avogadro  $N_A = 6.023 \cdot 10^{23}$ , que es el orden de magnitud de constituyentes de una muestra macroscópica. El volumen de la celda de simulación ha de elegirse adecuadamente para que las densidades se correspondan con las experimentales. Por tanto, si se quiere reproducir lo que ocurre en el seno de un fluido, es necesario escoger condiciones de contorno que reproduzcan un entorno infinito de partículas rodeando nuestro sistema de  $N$  partículas, minimizando así los efectos de borde de la caja de simulación. Para lograr este propósito, se utilizan condiciones de contorno periódicas, donde la caja de simulación de tamaño  $L$  (generalmente se selecciona una caja cúbica) es considerada la celda primitiva de una red infinita y periódica de celdas idénticas, tal como puede apreciarse en la figura 4.2.

De esta forma, una partícula no sólo interactúa con el resto de las  $N - 1$  partículas en la caja de simulación, sino también con todas sus imágenes periódicas en las réplicas de la caja de simulación. Por lo tanto, en ausencia de fuerzas externas y si se asume que el potencial es aditivo por pares, se obtiene que la energía potencial del sistema de  $N$  partículas en cualquier celda se puede expresar como:

$$\mathcal{V}_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,\mathbf{n}} 'v_2(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|) \quad (4.51)$$

donde  $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$  siendo  $n_x$ ,  $n_y$  y  $n_z$  números enteros arbitrarios, y el símbolo prima indica que para el caso  $i = j$  no se considera  $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ . En la práctica, si se trata de potenciales de corto a moderado alcance ( $\lim_{r \rightarrow \infty} r^3 v_2 = 0$ ) se suelen truncar las interacciones intermoleculares, haciéndolas nulas más

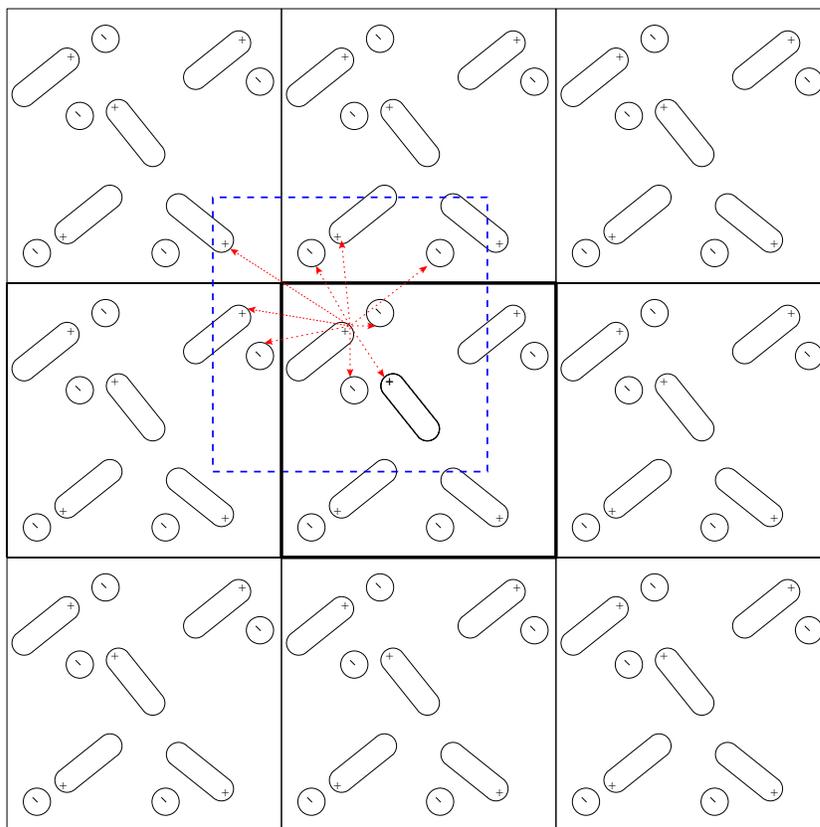


Figura 4.2: Ejemplo de condiciones de contorno periódicas (se ha considerado por simplicidad un caso bidimensional). La caja central se ha representado en trazo grueso, mientras que las partículas que se encuentran dentro de la caja de líneas discontinuas son las que interactúan con la partícula que se encuentra en su centro según la convención de mínima imagen. Las interacciones se representan por las flechas de trazo rojo.

allá de un cierto radio de corte  $r_c$ . La suma en (4.51) se realiza empleando la convención de mínima imagen, que consiste en considerar que cada partícula interactúa sólo con las imágenes de las otras  $N - 1$  partículas cercanas a ella, tal y como se puede ver en la figura 4.2 donde una partícula dada interacciona con las ubicadas en una caja dibujada en línea discontinua centrada en dicha partícula. En potenciales de moderado alcance se pueden incluir correcciones de largo alcance para eliminar el efecto del truncamiento del potencial [20], las cuales vienen dadas para potenciales con simetría esférica por

$$\frac{N\rho}{2}4\pi \int_{r_c}^{\infty} dr r^2 v_2(r) \quad (4.52)$$

La introducción de un radio de corte en las interacciones permite reducir el coste computacional en la evaluación de la energía potencial del sistema. Si en principio esa operación exige un tiempo computacional que escala como  $N^2$ , siendo  $N$  el número de partículas, para potenciales truncados o de corto alcance se puede hacer que escale linealmente con  $N$ . Los métodos más usados para conseguir este ahorro en tiempo computacional son el método de la lista de Verlet [61] y el método de las celdas conectadas [29]. En el primer caso, Verlet ideó un ingenioso sistema de lista de vecinos para cada partícula, que se renueva cada cierto número de pasos. El método supone que los vecinos con los cuales interactúa la partícula  $i$ , o sea aquellos que están dentro de la esfera de radio  $r_c$ , no varían mucho entre dos pasos de simulación. Por tanto, si se hace para cada partícula una lista donde se enumeren aquéllas que se encuentre en un paso dado a una distancia inferior a  $r_s > r_c$ , estamos seguros que esas partículas que interaccionan con  $i$  estarán dentro de esa lista durante un número de pasos. Obviamente habrá que actualizar esta lista cada cierto número de pasos (que dependerá de la relación entre  $r_s$  y  $r_c$ , así como los detalles de la simulación). El ahorro con este método es significativo para sistemas de entre 500 a 5000 partículas, para los cuales el tiempo por paso de simulación baja prácticamente a la mitad. Para sistema de entre 100 a 200 partículas los cambios no son sustanciales, mientras que para sistemas de más de 5000 partículas existen métodos más eficientes, como el de las celdas conectadas. En este se divide la celda de simulación en celdas cúbicas, y para cada una de ellas generamos una lista de partículas que se encuentran en ella, y que se va actualizando en cada paso de simulación. El lado de cada celda tiene un tamaño mayor que  $r_c$ , de manera que una partícula sólo pueda interaccionar con las que se encuentran en la celda donde se encuentra y sus adyacentes. Por tanto, para calcular la energía potencial de una partícula dada sólo se tienen que considerar las partículas que se encuentran en la misma celda o adyacentes.

Si las moléculas que constituyen el fluido objeto de estudio presentan cargas o dipolos eléctricos permanentes, las interacciones electrostáticas resultantes no pueden ser truncadas. En este caso, existen métodos especializados, como la suma de Ewald [18, 40–42] para manejar el carácter de largo alcance de estas interacciones. La energía potencial de un sistema de  $N$  partículas debida a la interacción coulombiana viene dada por:

$$\mathcal{V}_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi(\mathbf{r}_i) \quad (4.53)$$

donde  $q_i$  representa la carga del ión  $i$ ,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del vacío y  $\phi(\mathbf{r}_i)$  es el potencial electrostático en la posición del ión  $i$ :

$$\phi(\mathbf{r}_i) = \sum_{j, \mathbf{n}}' \frac{q_j}{4\pi\epsilon|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|} \quad (4.54)$$

obteniéndose finalmente:

$$\mathcal{V}_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{n}}' \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|} \quad (4.55)$$

La ecuación (4.55) se trata de una serie divergente si la carga total del sistema no es nula, y sólo condicionalmente convergente si el sistema es neutro, lo cual quiere decir que la suma no converge a un único valor, sino que depende de la forma cómo se realice la misma. En nuestro caso el valor de convergencia dependerá de cómo se vayan añadiendo las réplicas periódicas de la celda central de simulación, así como también de las condiciones de borde del sistema, que por lo general se asume que se encuentra rodeado por un medio continuo de constante dieléctrica  $\epsilon_{RF}$ . Como consecuencia, la contribución coulombiana del potencial de interacción (4.55) se puede reescribir como [40]:

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_{coul} = & \frac{1}{2\epsilon V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} |\mathcal{F}(\mathbf{k})|^2 \frac{\exp\left(-\frac{k^2}{4(\alpha/L)^2}\right)}{k^2} - \frac{\alpha}{4\pi^{\frac{3}{2}}\epsilon L} \sum_{i=1}^N q_i^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}\left(\frac{\alpha|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|}{L}\right)}{4\pi\epsilon|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|} + \mathcal{U}_{macro} \end{aligned} \quad (4.56)$$

siendo  $\alpha$  una constante positiva arbitraria,  $\operatorname{erfc}(x)$  la función error complementaria y  $\mathcal{F}(\mathbf{k}) \equiv \sum_{i=1}^N q_i \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)$  con  $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/L$ . Finalmente,  $\mathcal{U}_{macro}$  es el término que contabiliza las interacciones electrostáticas a una escala espacial muy grande, por lo que puede obtenerse usando la electrostática

macroscópica, considerando el conjunto de réplicas como un electrete continuo rodeado de un medio con constante dieléctrica  $\epsilon_{RF}$ , y que engloba la condicionalidad de la serie (4.55). Sin embargo, se puede demostrar que no tiene efectos en la termodinámica del problema [41], y se puede tomar nulo (equivalente a la condición de conductor perfecto  $\epsilon_{RF} = \infty$ ).

La ventaja de la expresión (4.56) es que las dos series pueden truncarse. En particular, para el tercer sumando puede aplicarse la convención de mínima imagen si  $\alpha > 2$ . Por otro lado, la primera serie puede truncarse para valores de  $|\mathbf{k}| > \alpha/L$ . Hay un valor óptimo de  $\alpha$  para el que el efecto del truncamiento en ambas series se minimiza, demostrándose que el coste computacional por evaluar las interacciones electrostáticas con el método de Ewald escala como  $N^{3/2}$  [20].

Todo lo descrito anteriormente es válido para fluidos en volumen. Si el fluido se encuentra en condiciones de confinamiento, sólo hay que aplicar las condiciones de contorno periódicas a lo largo de las direcciones en las que el fluido no se encuentra confinado. En particular, en un fluido confinado en un nanotubo de carbono (de geometría cilíndrica), sólo se aplicarán en la dirección del eje axial del nanotubo.

## 4.5. La Dinámica Molecular

En el método de la Dinámica Molecular, lo que se analiza es la evolución temporal del modelo considerado. Por tanto, la parte central de este método constituye el algoritmo de integración de las ecuaciones de movimiento de Newton, que son ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas, no-lineales y de segundo orden, que deben ser resueltas numéricamente. Dadas las posiciones y velocidades iniciales a un tiempo inicial  $t_0$ , la tarea del algoritmo es obtener las posiciones y velocidades en un tiempo  $t_0 + \Delta t$ . En lo que sigue revisaremos el formalismo básico de la Dinámica Molecular en el colectivo microcanónico, aunque el método puede extenderse al colectivo canónico o isoterma-isobara [2, 20]. En el colectivo microcanónico, las variables termodinámicas que se mantienen constantes son el número de partículas  $N$ , el volumen  $V$  y la energía interna  $E$ . La Lagrangiana viene dada por  $\mathcal{L} = \mathcal{K} - \mathcal{V}$ , donde la energía cinética  $\mathcal{K}$  se define como:

$$\mathcal{K} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} \dot{q}_i^2 \quad (4.57)$$

y  $\mathcal{V}$  es la energía potencial. La dinámica de este sistema está gobernada por las ecuaciones de *Euler-Lagrange*:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad , \quad i = 1, \dots, N \quad (4.58)$$

donde  $q_i$  y  $\dot{q}_i$  son las coordenadas y las velocidades, respectivamente. Esto da origen a las ecuaciones de Newton:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} \mathcal{V} \quad ; \quad i = 1, \dots, N \quad (4.59)$$

Cuando las fuerzas entre las partículas son conservativas, la Hamiltoniana  $\mathcal{H} = \mathcal{K} + \mathcal{V}$  es una constante de movimiento y la energía total  $\mathcal{E} = \mathcal{H}$  se conserva.

Generalmente en Dinámica Molecular el momento total también es una cantidad conservada cuando se consideran condiciones de contorno periódicas. Esto significa que existe una ligadura adicional, que se reflejará en las propiedades termodinámicas calculadas en la simulación. Sin embargo, se ha demostrado que tales efectos son despreciables para sistemas de más de cien partículas.

Existen numerosos algoritmos para integrar las ecuaciones de Newton. Todos ellos convierten las ecuaciones diferenciales en ecuaciones en diferencias finitas. La elección del algoritmo es fruto de un compromiso entre el grado de precisión requerido y el costo computacional. Los algoritmos más usados son el de *Verlet* y el *velocity Verlet* [20]. Revisemos por ejemplo el algoritmo de Verlet. Para deducirlo, partimos del desarrollo en serie de Taylor de  $\mathbf{r}(t)$ ,

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{a}(t)}{2}(\Delta t)^2 \quad (4.60)$$

donde la aceleración es  $\mathbf{a}(t) = \frac{\mathbf{F}(t)}{m}$ . Del mismo modo,

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{a}(t)}{2}(\Delta t)^2 \quad (4.61)$$

Sumando ambos desarrollos, obtenemos

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) + \mathbf{r}(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) + \mathbf{a}(t)(\Delta t)^2 + \mathcal{O}((\Delta t)^4) \quad (4.62)$$

Así, la nueva posición  $\mathbf{r}$  buscada, en el tiempo  $t + \Delta t$ , viene dada por

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}(t)}{m}(\Delta t)^2 + \mathcal{O}((\Delta t)^4) \quad (4.63)$$

El error estimado para la nueva posición  $\mathbf{r}$  es del orden de  $\Delta t^4$ , donde  $\Delta t$  es el paso de tiempo (*time step*) en la simulación de Dinámica Molecular.

Nótese que para evaluar la nueva posición  $\mathbf{r}(t + \Delta t)$  sólo necesitamos conocer la posición anterior en  $(t - \Delta t)$  y la aceleración en el tiempo  $t$ ; no se necesita la velocidad. Sin embargo, ésta la podemos calcular a partir de

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) = 2\mathbf{v}(t)\Delta t + \mathcal{O}((\Delta t)^3) \quad (4.64)$$

de donde

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (4.65)$$

Como se ve, el error en la velocidad es del orden  $\Delta t^2$ , y además no se trata en el mismo nivel que la posición.

Notemos que la forma mostrada de conducir la Dinámica, esto es, integrando las ecuaciones de movimiento y avanzado con un tiempo subdividido en pasos de tiempo  $\Delta t$ , es eficiente para el caso de potenciales continuos. Sin embargo, si tenemos potencial discontinuo, como es el caso del potencial de esferas duras, es mejor usar lo que se denomina Dinámica dirigida por eventos.

En resumen, un programa de Dinámica Molecular trabaja de la siguiente forma:

1. Se leen los parámetros que especifican las condiciones de la simulación.
2. Se inicializa el sistema, esto es, se asignan las posiciones y las velocidades iniciales.
3. Se calculan las fuerzas sobre todas las partículas.
4. Se integran las ecuaciones de movimiento de Newton. Este paso, junto con el anterior, conforman el núcleo de la simulación. Se repiten  $n$  veces hasta haber calculado la evolución temporal del sistema durante el tiempo total de simulación deseado. Se van guardando las posiciones, velocidades, fuerzas, etc, durante cada paso en un archivo para luego ser procesadas.
5. Se calculan e imprimen los diferentes promedios relevantes. Para ello, se descartan  $n_0$  pasos iniciales, correspondientes al periodo de equilibración, y se estima el promedio termodinámico de una magnitud dinámica arbitraria  $\mathcal{A}$  como:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{n_0 \Delta t}^t \mathcal{A}(t) dt \approx \frac{1}{n - n_0} \sum_{i=n_0+1}^n \mathcal{A}(t = i\Delta t) \quad (4.66)$$

## 4.6. El método de Monte Carlo

El otro método de Simulación Molecular es el llamado método de Monte Carlo. Este es un método de carácter probabilístico o estocástico cuyo objetivo es evaluar los promedios de las magnitudes dinámicas  $\mathcal{A}$  en un cierto colectivo. Como ya se discutió en secciones precedentes, según la Mecánica Estadística el valor termodinámico de  $\mathcal{A}$  se puede identificar con su promedio en el colectivo  $\langle \mathcal{A} \rangle$ , definido como:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{\int dq^N dp^N \mathcal{A}(q, p) \rho(q, p)}{\int dq^N dp^N \rho(q, p)} \quad (4.67)$$

donde  $\rho(q, p)$  es la distribución de probabilidad en el colectivo. Por tanto, este método sólo proporciona información para estados de equilibrio termodinámico. En general, si  $\mathcal{A}$  depende únicamente de las coordenadas, y como la parte de energía cinética  $\mathcal{K}$  del Hamiltoniano depende cuadráticamente de los momentos  $p$ , estos grados de libertad se pueden integrar analíticamente, quedando sólo una integral que depende de las coordenadas  $q$ :

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{\int dq^N \mathcal{A}(q) \mathcal{Z}(q)}{\int dq^N \mathcal{Z}(q, p)} \quad (4.68)$$

donde  $\mathcal{Z}(q) = \int dp^N \rho(q, p)$ , y depende únicamente del potencial de interacción  $\mathcal{V}(q)$ .

Nuestro problema entonces se reduce a realizar integrales del tipo (4.67). Para ello podríamos utilizar el método tradicional de cuadraturas. Sin embargo, uno se da cuenta que se trata de una integral multidimensional (en  $6N$  dimensiones, donde  $N$  es el número de partículas), donde los métodos de cuadraturas son computacionalmente prohibitivos. Además, la función  $\rho(q, p)$  toma valores significativos en un subconjunto muy reducido del espacio de las fases [20]. El método de Monte Carlo consiste en generar de manera aleatoria configuraciones del sistema, de manera que la integral (4.67) se reduce a un promedio (integración de Monte Carlo). Para tener en cuenta el hecho de que  $\rho(q, p)$  es prácticamente nula en todo el espacio de las fases, hacemos un muestreo por importancia o *importance sampling* [47]: mediante un procedimiento que describiremos después, generaremos aleatoriamente puntos del espacio de configuraciones de acuerdo a la distribución de probabilidades  $\mathcal{Z}(q)$ . De esta manera, el promedio (4.68) puede obtenerse como:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n - n_0} \sum_{i=n_0+1}^n \mathcal{A}(q_i^N) \approx \frac{1}{n - n_0} \sum_{i=n_0+1}^n \mathcal{A}(q_i^N) \quad (4.69)$$

donde  $n_0$  es el número de pasos de Monte Carlo correspondientes al periodo de equilibración, y la segunda expresión es válida si el número de pasos totales de Monte Carlo  $n$  es suficientemente elevado.

Un método para generar estocásticamente configuraciones de acuerdo con una distribución de probabilidades predeterminada es la construcción de una cadena de Markov, que es un proceso estocástico discreto en el que la probabilidad de que ocurra un evento depende del evento inmediatamente anterior [36]. Una simulación de Monte Carlo será, entonces, una realización de dicha cadena de Markov, donde cada evento será la generación de una nueva configuración del sistema. Para definir una cadena de Markov, se define una matriz de probabilidad de transición  $P = \{p(i \rightarrow j)\} = \{p_{ij}\}$ , donde cada elemento  $p_{ij}$  representa la probabilidad de transición del estado  $i$  al  $j$ . Bajo condiciones muy generales, se puede demostrar que existe una única distribución de probabilidad  $\mathcal{Z}$  que satisface que

$$\mathcal{Z}_j = \sum_{\{i\}} \mathcal{Z}_i p_{ij} \quad (4.70)$$

y que además es la distribución a la que converge asintóticamente la cadena de Markov cuando  $n \rightarrow \infty$ . Por tanto, después de un número suficientemente grande de pasos, las configuraciones se generan de acuerdo a la distribución de probabilidad  $\mathcal{Z}$ . Una forma de satisfacer la expresión (4.70) es imponiendo la condición de balance detallado:

$$p_{ji} \mathcal{Z}_j = \mathcal{Z}_i p_{ij} \quad (4.71)$$

En las simulaciones de Monte Carlo, la distribución estacionaria  $\mathcal{Z}$  es conocida, correspondiente a la distribución de equilibrio en el colectivo. Por tanto, hay que encontrar la matriz de transición que sea compatible con esta especificación. Una posibilidad para obtenerla es el algoritmo de Metrópolis [47], en el que los elementos de la matriz de transición no diagonales se descomponen en dos factores  $p_{ij} = \alpha_{ij} W_{ij}$ , donde  $\alpha_{ij}$  es la probabilidad de generación aleatoria de la configuración  $j$  desde la  $i$ , y  $W_{ij}$  es la probabilidad de aceptación de dicho cambio. El valor de  $W_{ij}$  se toma como:

$$W_{ij} = \min \left( 1, \frac{\alpha_{ji} \mathcal{Z}_j}{\alpha_{ij} \mathcal{Z}_i} \right) \quad (4.72)$$

con lo que se satisface (4.71). Finalmente, los elementos diagonales de  $P$ , que corresponden a la probabilidad de que la configuración del sistema se quede como estaba, se toman como  $p_{ii} = 1 - \sum_{\{j \neq i\}} p_{ij}$ . A continuación pasaremos a particularizar esta técnica para los diversos colectivos [20]:

1. **Colectivo canónico:** en este caso, la generación de una nueva configuración se realiza mediante la traslación y reorientación de la molécula elegida al azar (siguiendo una distribución uniforme independiente del estado). En este caso,  $\alpha_{ij} = 1/(Nv_0\Omega_0)$  constante, siendo  $v_0$  el volumen de posiciones al que se puede trasladar y  $\Omega_0$  el ángulo sólido correspondiente a las orientaciones accesibles en la generación de la nueva configuración. Como en el colectivo canónico  $\mathcal{Z} \propto e^{-\beta\mathcal{V}}$ , entonces:

$$W_{ij} = \text{mín}(1, \exp(-\beta\Delta\mathcal{V})) \quad (4.73)$$

donde  $\Delta\mathcal{V} = \mathcal{V}_{nuevo} - \mathcal{V}_{original}$  es la variación de energía potencial por el intento de movimiento. Entonces, la nueva configuración se acepta con una probabilidad  $W_{ij}$ , y la original con una probabilidad  $1 - W_{ij}$ .

Los valores de  $v_0$  y  $\Omega_0$  se eligen lo suficientemente grandes para que las nuevas configuraciones difieran significativamente de la original, pero lo suficientemente pequeñas para que se acepten un número apreciable de nuevas configuraciones. De manera empírica, se suele elegir estos valores para que la tasa de aceptación de nuevas configuraciones sea del orden de 0.3 – 0.5.

2. **Colectivo isoterma-isobaro:** se generan nuevas configuraciones de dos maneras: bien trasladando y reorientando una molécula al azar (tal y como se hacía en el colectivo canónico), bien cambiando el volumen del sistema aleatoriamente en un entorno del volumen inicial. En el primer caso, el criterio de aceptación es idéntico al del colectivo canónico. Por otro lado, como  $\mathcal{Z} \propto e^{-\beta\mathcal{V} - \beta pV}$ , en un cambio de volumen:

$$W_{ij} = \text{mín}(1, \exp(-\beta[\Delta\mathcal{V} + p\Delta V - (N + 1)k_B T \ln(V_{nuevo}/V_{original})])) \quad (4.74)$$

siendo  $p$  la presión del sistema y  $\Delta V = V_{nuevo} - V_{original}$  el cambio de volumen en el sistema.

3. **Colectivo gran-canónico:** En este caso, hay dos tipos de generación de configuraciones, correspondientes al intento de insertar o destruir una molécula, y que se eligen normalmente con la misma probabilidad. Adicionalmente, se puede incluir movimientos de traslación y reorientación de moléculas, análogos a los descritos para el colectivo canónico o isoterma-isobaro, aunque no son estrictamente necesarios. En el caso de insertar una partícula, se coloca al azar en una posición arbitraria de la caja de simulación con una orientación arbitraria con distribuciones uniformes, mientras que en el caso de destruir una partícula, ésta se elige al azar entre las  $N$  existentes en la configuración original.

## 4.7. EVALUACIÓN DE PROPIEDADES EN SIMULACIONES MONTE CARLO 55

Dado que  $\mathcal{Z} \propto e^{-\beta\mathcal{V}+\beta\mu N}/N!$ , las probabilidades de aceptación de cada movimiento son:

$$W_{ij}^{\text{creación}} = \text{mín} \left[ 1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp(\beta(\mu - \Delta\mathcal{V})) \right] \quad (4.75)$$

y

$$W_{ij}^{\text{destrucción}} = \text{mín} \left[ 1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp(-\beta(\mu + \Delta\mathcal{V})) \right] \quad (4.76)$$

donde  $\Lambda = h/\sqrt{2\pi mk_B T}$  es la longitud térmica de de Broglie ( $h$  es la constante de Planck).

Para finalizar esta sección, hay que tener en cuenta que, para poder implementar el método de Monte Carlo en un programa de ordenador, es necesario introducir un generador de números aleatorios. Estrictamente esto no es posible, pero existen rutinas que generan secuencias de números que, en la práctica, se comportan como si fueran aleatorios. A estas rutinas les denominaremos rutinas de números (pseudo)aleatorios. Una buena introducción a estas rutinas puede encontrarse en la referencia [51].

## 4.7. Evaluación de propiedades en simulaciones Monte Carlo

### 4.7.1. Estimación del error

La estimación de las propiedades termodinámicas usando el método de Monte Carlo está sujeta a incertidumbres estadísticas debido a su carácter probabilístico. Sin embargo, no podemos usar como estimación del error la desviación estándar de dicha magnitud evaluada durante la simulación, ya que configuraciones próximas están correlacionadas. En general, una forma de estimar dicho error es evaluando la magnitud en intervalos de pasos de Monte Carlo en los que las configuraciones estén prácticamente descorrelacionados. Este número de pasos es del orden del número de pasos de equilibración  $n_0$ . Sin embargo, una estimación de este número de pasos es muy costosa computacionalmente hablando.

Una alternativa al anterior procedimiento consiste en agrupar el número de pasos de una simulación en bloques, y realizar promedios parciales de las magnitudes de interés sobre dichos bloques. Si el número de pasos en cada bloque es suficientemente grande, puede demostrarse que los promedios parciales (cuyo valor esperado es el del promedio termodinámico) son en la práctica estadísticamente independientes, de manera que podemos estimar

el valor termodinámico como la media de las medias de bloque, con un error estimado como la desviación estándar de los promedios sobre los bloques [19]. En nuestras simulaciones dividimos típicamente el periodo de recolección de datos en 10 bloques, descartando inicialmente el número de pasos de Monte Carlo correspondiente a uno de esos bloques.

Respecto a las magnitudes derivadas de aquéllas obtenidas durante la simulación, se aplican las reglas habituales de propagación de errores.

### 4.7.2. Evaluación de la presión

Excepto en el caso del colectivo isoterma-isobara, donde la presión es un dato de entrada, es necesario evaluar la presión como el promedio de una variable microscópica. Afortunadamente, la presión posee un análogo microscópico relacionado con las fuerzas intermoleculares que se denomina virial  $\mathcal{P}$  [25]:

$$\mathcal{P} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_{j>i} \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \quad (4.77)$$

donde  $\mathbf{F}_{ij}$  la fuerza intermolecular entre las moléculas  $i$  y  $j$ . La presión se obtiene entonces como:

$$p = \frac{\langle N \rangle k_B T}{\langle V \rangle} + \frac{\langle \mathcal{P} \rangle}{\langle V \rangle} \quad (4.78)$$

donde el primer término corresponde a la contribución cinética de gas ideal, y el segundo a las interacciones intermoleculares. Como en el caso de la energía potencial, si usamos potenciales de moderado alcance, su truncamiento tiene un efecto sobre la presión. Para corregirlo, hay que añadir la siguiente contribución (en el caso de potenciales de simetría esférica):

$$\Delta p = \frac{4\pi \langle N \rangle^2}{2 \langle V \rangle^2} \int_{r_c}^{\infty} dr r^2 \mathbf{r} \cdot \mathbf{F}(r) \quad (4.79)$$

Esta expresión puede generalizarse fácilmente para sistemas moleculares multicomponentes.

### 4.7.3. Evaluación del potencial químico

Excepto en el colectivo gran-canónico, donde es un dato de entrada, el potencial químico tiene que calcularse a lo largo de la simulación. A diferencia de la presión, no existe para el potencial químico un análogo microscópico. De hecho, el cálculo del potencial químico es un ejemplo de evaluación de energías libres, lo que siempre es una tarea difícil en simulación. Un método de evaluación del potencial químico, especialmente útil en fluidos poco densos,

## 4.7. EVALUACIÓN DE PROPIEDADES EN SIMULACIONES MONTE CARLO 57

es el método de Widom [63]. Vamos a aplicarlo al colectivo isoterma-isobaro. Por definición, el potencial químico es la derivada de la energía libre de Gibbs respecto al número de partículas:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} \quad (4.80)$$

Vamos a aproximar esta derivada por su expresión en diferencias finitas:

$$\mu \approx G(N+1, p, T) - G(N, p, T) = -k_B T \ln \frac{Q(N+1, p, T)}{Q(N, p, T)} \quad (4.81)$$

Si suponemos interacciones aditivas por pares, la expresión (4.81) puede reescribirse como [20]:

$$\begin{aligned} \mu &= -k_B T \ln \frac{k_B T}{p \Lambda^3} - k_B T \ln \frac{p}{(N+1)k_B T} \frac{\int_0^\infty dV \int dq^{N+1} \exp(-\beta \mathcal{V}_{N+1} - \beta pV)}{\int_0^\infty dV \int dq^N \exp(-\beta \mathcal{V}_N - \beta pV)} \\ &= -k_B T \ln \frac{k_B T}{p \Lambda^3} - k_B T \ln \left\langle \frac{p}{(N+1)k_B T} \int d\mathbf{r}_{N+1} \exp(-\beta \Delta \mathcal{V}) \right\rangle \end{aligned} \quad (4.82)$$

donde  $\Lambda$  es la longitud de onda térmica de de Broglie, y  $\Delta \mathcal{V}$  es la interacción de la partícula  $N+1$  con las  $N$  restantes. Por tanto, en esta aproximación podemos calcular el potencial químico a partir del promedio de una cantidad que se puede evaluar a lo largo de la simulación correspondiente de  $N$  partículas: el factor de Boltzmann asociado a la interacción de una partícula fantasma que se coloca en una posición al azar de la caja de simulación. Este resultado puede generalizarse fácilmente para fluidos multicomponentes.

### 4.7.4. Evaluación de propiedades estructurales

Una segunda clase de propiedades observables son las funciones que caracterizan la estructura local del fluido. En fluidos volumétricos, la función más notable entre éstas es la función de distribución radial  $g(r)$ . Es una propiedad accesible experimentalmente mediante técnicas de *scattering* de neutrones o rayos X, y juega un papel central en la teorías sobre el estado líquido. En simulación, esta magnitud se puede evaluar como la razón entre la densidad promedio de partículas alrededor de una dada a una cierta distancia  $r$ , y el valor que le correspondería a un gas ideal en dicha posición:

$$g(r) = \frac{\langle V \rangle}{4\pi r^2 \langle N \rangle^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(|\mathbf{r}_{ij}| - r) \right\rangle \quad (4.83)$$

donde  $\delta(x)$  es la función delta de Dirac. Como las correlaciones decaen al aumentar  $r$ ,  $g(r) \rightarrow 1$  cuando  $r \rightarrow \infty$ , y las desviaciones respecto a la unidad son una medida de las correlaciones inducidas por las interacciones intermoleculares.

En fluidos confinados, como el caso se estudia en este Trabajo, la densidad no es homogénea, sino que depende de la distancia a la pared confinante. En el caso de confinamiento en poros de simetría cilíndrica y radio  $R$ , es interesante utilizar coordenadas cilíndricas  $(r, \phi, z)$ . En este caso la densidad radial  $n(r)$  se puede obtener como:

$$n(r) = \frac{1}{2\pi r} \left\langle \sum_i \delta(r_i - r) \right\rangle \quad (4.84)$$

siendo  $r_i$  la coordenada radial de la partícula  $i$ . Para caracterizar las correlaciones a lo largo de la dirección axial, y por analogía con (4.83), podemos definir una función de distribución axial:

$$g(z) = \frac{\langle V \rangle}{\pi R^2 \langle N \rangle^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(|z_{ij}| - z) \right\rangle \quad (4.85)$$

donde  $z_{ij} = z_j - z_i$ , siendo  $z_i$  la coordenada axial de la partícula  $i$ . Estas expresiones se pueden generalizar de manera trivial para sistemas multicomponentes.