

## ECUACIONES DIFERENCIALES EN LA FÍSICA DE MATERIALES: SOLUCIONES NUMÉRICAS

Álvaro Posada Amarillas

Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora

### Resumen

*Muchos problemas en la Ciencia pueden formularse en términos de ecuaciones diferenciales parciales u ordinarias. Si bien no existe un método general para resolverlas y para la mayoría de los problemas prácticos no es posible obtener una solución analítica, las soluciones numéricas son la alternativa de solución mediante el uso de computadoras. Existen en la Física de Materiales dos modelos diferenciales para entender las propiedades de los materiales desde un punto de vista microscópico, la ecuación de Schrödinger y la segunda ley de Newton. En este trabajo se expondrá el caso del método de dinámica molecular basado en la solución numérica de la segunda ley de Newton para un sistema de muchas partículas. Esta solución nos permite construir el espacio fase del sistema a partir del cual es posible definir observables físicas que pueden contrastarse con el experimento.*

### Introducción

El propósito principal de la física teórica es proponer y elaborar ideas y explicaciones para las observaciones experimentales para de aquí derivar el correspondiente esquema matemático y las ecuaciones necesarias para describirlos. El paso siguiente consiste en resolver las ecuaciones formuladas para lograr una comprensión completa del fenómeno. Esquemáticamente, este proceso consta de tres pasos: observación del fenómeno, elaboración del modelo matemático y solución de las ecuaciones. De esta manera el proceso de racionalización inicia con la observación y termina con la solución de las ecuaciones.

Existen dos formas de resolver las ecuaciones que modelan a un fenómeno. Una de ellas consiste en buscar soluciones analíticas que, en la mayoría de los casos, sólo es posible obtener mediante la simplificación del modelo. La otra forma es mediante la obtención de soluciones numéricas, lo que nos conduce al campo de la simulación computacional. Así, podemos definir a la simulación computacional como la obtención de soluciones numéricas de las ecuaciones que modelan a fenómenos físicos, químicos, biológicos, de la ingeniería o de la ciencia de materiales.

Los pasos a seguir en una simulación computacional [1] son los siguientes: Reformulación de las teorías para hacerlas tratables computacionalmente, desarrollo de algoritmos numéricos, programación de los algoritmos numéricos en la computadora y aplicación de los códigos al estudio de problemas físicos, químicos, biológicos, ingenieriles, de la ciencia de materiales, etc. Se desprende de aquí que no siempre que se posea un modelo será posible o sencillo encontrar soluciones con computadora.

En la física de materiales se estudia a los sistemas desde un punto de vista microscópico utilizando ya sea a la ecuación de Schrödinger, que es una ecuación diferencial parcial homogénea de segundo orden, o bien a la segunda ley de Newton, que es una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden. El ámbito de aplicación de cada uno de estos modelos constituyen los mundos cuántico y clásico, respectivamente. Sin embargo, dadas las condiciones de estudio de los materiales, en ocasiones es posible utilizar una u otra metodología para

describir propiedades de los materiales tales como estructura, de transporte, vibracionales, térmicas y otras [2].

Al usar el método de dinámica molecular para el cálculo de propiedades estructurales y dinámicas de materiales se asume que los núcleos atómicos se mueven lentamente en el campo promedio de los electrones, que los núcleos se desenvuelven sobre una superficie potencial, que esta superficie potencial puede ser descrita mediante una función analítica que incorpora los efectos del enlace de cada elemento y finalmente, que el movimiento atómico puede describirse clásicamente. Con este escenario, hemos definido la formulación matemática y la aplicación de los códigos a una rama de la Ciencia y sólo resta seleccionar el método de solución numérica y su implementación en computadora a través de un código en algún lenguaje de alto nivel.

Algunos de los sistemas que en la actualidad son estudiados usando MD son líquidos, defectos, fracturas, superficies y cúmulos, debido principalmente a su utilidad tecnológica y al mejoramiento de los modelos de interacciones atómicas. También se ha incursionado en el estudio de biomoléculas tales como el doblamiento de proteínas o los ácidos nucleicos. Particularmente, el diseño de drogas se ha beneficiado con el estudio de propiedades de nuevos medicamentos en computadora. En el presente trabajo se aplica el método de Dinámica Molecular para calcular propiedades de estructura de níquel líquido usando un potencial de interacción de  $n$  cuerpos.

## El método de dinámica molecular

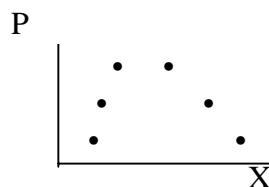
### A. Las ecuaciones diferenciales.

Para sistemas en equilibrio, dinámica molecular (MD) se aplica típicamente a sistemas aislados que contienen un número fijo  $N$  de partículas, contenidas en un volumen fijo  $V$  [3]. Como el sistema es aislado, la energía  $E$  es constante. Así, MD estudia sistemas bajo el esquema del ensamble microcanónico resolviendo las ecuaciones de Newton del movimiento:

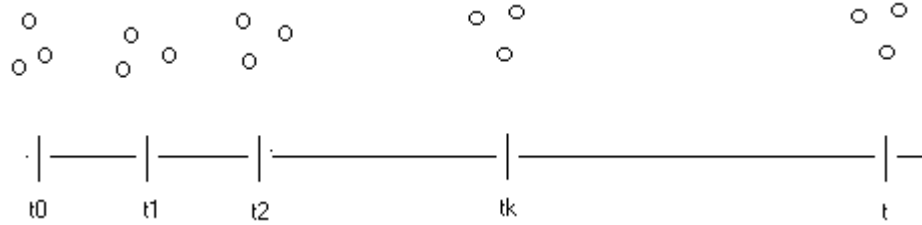
$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i = -\frac{\partial u(r^N)}{\partial r_i}, \quad i=1, 2, \dots, N$$

donde  $F_i$  es la fuerza sobre la  $i$ -ésima partícula causada por las  $N-1$  partículas restantes, y  $m_i$  es la masa del  $i$ -ésimo átomo.

Integrando una vez obtendremos las velocidades (momento lineal) y la segunda integración nos proporcionará las posiciones. La integración repetida varios miles de veces nos proporcionará las trayectorias en el espacio fase. Una representación gráfica de esto es la siguiente:



Para visualizar lo que sucede con el sistema físico, consideremos la siguiente representación en la recta temporal de un sistema de tres partículas:



Puede verse de aquí que durante la simulación se colecciona una serie de configuraciones (posiciones atómicas), momentos (velocidades) y energías  $\{r_i^N, P_i^N, E_i\}$  y que en realidad un punto en el espacio fase nos representa uno de los estados del sistema.

### B. El potencial de interacción.

La parte más importante de MD es indudablemente el potencial de interacción interatómica [4]. Las funciones analíticas de energía potencial son expresiones matemáticas simplificadas que intentan modelar las fuerzas interatómicas que surgen de la interacción mecanocuántica de electrones y núcleos. Su uso se hace necesario tanto para modelar sistemas con tamaños y/o escalas de tiempo que exceden el poder de cómputo disponible, como para profundizar en el conocimiento cualitativo de las propiedades de los sistemas. El método de MD requiere que estas funciones sean escritas en términos de las coordenadas, es decir, que tengan una dependencia funcional de las posiciones atómicas.

En todos los casos, los potenciales se diseñan con un rango de aplicación en mente. Es obvio que debido a la enorme diferencia en la estructura electrónica, sería muy ambicioso tratar de modelar un metal en volumen y una molécula del mismo elemento con el mismo potencial: el ambiente es dramáticamente distinto. La capacidad de un potencial para utilizarse apropiadamente en ambientes diferentes es llamada transferencia, y es obligación del simulador conocer las posibilidades de transferencia del potencial que esté utilizando. En la actualidad, no existe una forma funcional definitiva que describa adecuadamente todos los tipos de enlace, sino que mas bien los potenciales se desarrollan para aplicaciones específicas con funciones y parámetros *ad hoc*.

Así, hoy en día existe una serie de potenciales que han sido diseñados para distintos sistemas, por ejemplo sólidos moleculares, iónicos, covalentes o metálicos. Para cada una de estas clases de sólidos, los potenciales de interacción se han diseñado de acuerdo a una cierta parametrización característica de tal manera que el paso de un tipo de átomo a otro, sólo requiere de la sustitución de valores. Estos pueden obtenerse por ajuste a datos experimentales o por cálculo por métodos *ab initio*. Todas estas funciones constan de una parte que modela la repulsión atómica, y otra que modela la atracción. Las formas de atracción entre átomos, iones o moléculas son distintas, pero la repulsión es similar en todos los casos.

### C. Cálculo de propiedades.

De las trayectorias en el espacio fase se pueden obtener promedios temporales de propiedades macroscópicas [5]. Estas trayectorias son obtenidas una vez que se ha elegido un algoritmo de integración de las ecuaciones de movimiento y se han elegido tiempos apropiados de equilibrio y producción para la simulación computacional. Estos tiempos son característicos del sistema bajo estudio y no existe una regla general de asignación de tales parámetros.

De acuerdo a la física estadística las cantidades físicas son representadas por promedios sobre configuraciones distribuidas según un cierto ensamble estadístico y, como hemos visto, una trayectoria en el espacio fase obtenida por el método MD proporciona tal conjunto de configuraciones. Por tanto, medir cantidades físicas en MD significa obtener promedios temporales de propiedades físicas sobre la trayectoria del sistema (en el espacio de fase). Estas propiedades son representadas como funciones de las coordenadas y velocidades de modo que, el valor instantáneo de una propiedad  $A$  al tiempo  $t$  es

$$A(t) = f(r^N, v^N)$$

y su valor promedio será:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_t} \sum_{t=1}^{N_t} A(t)$$

donde  $N_t$  es el número total de pasos de la simulación.

Un fuerte limitante del método de MD es el uso de tiempos finitos de simulación y su aplicación a sistemas con pocas partículas que simulan sistemas extendidos mediante artificios matemáticos como las condiciones periódicas de frontera (CPF). Las estrategias para hacer funcional al método han superado la prueba de la comparación ya que la introducción de las CPF ha mostrado ser suficiente para simular a los sistemas extendidos, en tanto que la asignación de tiempo total de la simulación ha sido adaptada a las características de las propiedades en estudio, buscando que éste sea representativo de los tiempos en que se da el fenómeno.

### Resultados

Una aplicación interesante de MD en materiales es la simulación del níquel líquido [6]. Esta se realizó usando una caja de simulación con 256 partículas con condiciones de frontera periódicas bajo el esquema de MD. Las ecuaciones de movimiento de Newton se resolvieron mediante el algoritmo de Verlet con un paso de integración de  $7.8 \times 10^{-16}$  s. Los valores iniciales de las coordenadas atómicas correspondieron a una red cristalina cúbica centrada en las caras, en tanto que las velocidades iniciales fueron asignadas cero arbitrariamente. A partir de las condiciones iniciales, el sistema se calentó escalando las velocidades hasta llegar a una temperatura por arriba del punto de fusión.

Usando las coordenadas atómicas de configuraciones recolectadas durante la simulación, se obtuvo la función de distribución de pares  $g(r)$ . Esta es una función de distribución que se usa para caracterizar la estructura en sólidos, líquidos y amorfos. En la Figura 1 se muestra la  $g(r)$  simulada comparada con la experimental. Se observa que la simulación reproduce las principales características de ésta para el caso del líquido, esto es, un primer pico muy simétrico y la tendencia a uno en el infinito.

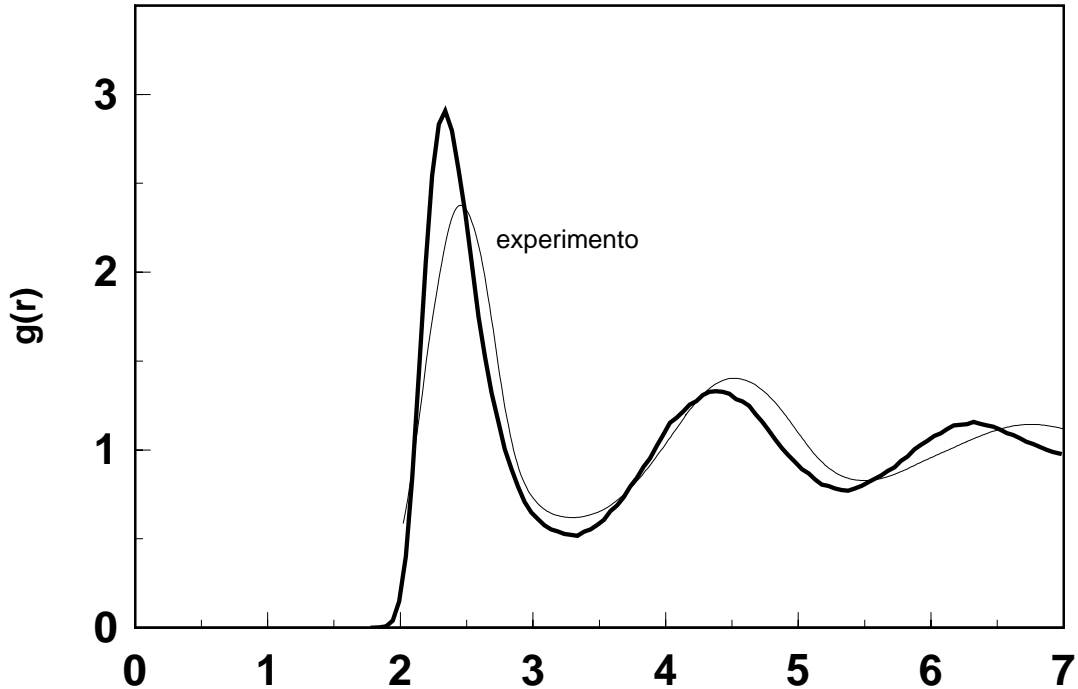


Figura 1. Comparación de la función de distribución de pares experimental y la calculada en este trabajo mediante simulación computacional.

Las discrepancias en altura y posición de los picos se atribuyen a que los parámetros usados en el potencial de interacción no fueron optimizados para obtener un acuerdo perfecto, es decir, aunque la simulación se hizo para el líquido, se utilizaron parámetros ajustados al sólido [7].

### Conclusiones

Se realizó una simulación a energía constante con el método de dinámica molecular para el caso de níquel líquido, usando un potencial de interacción de  $n$  cuerpos para modelar sistemas metálicos. La estructura líquida es comparada con valores experimentales mediante el cálculo de la función de distribución de pares. Aunque existen diferencias entre los resultados de la simulación y los experimentales, existe buen acuerdo cualitativo entre ambos resultados. Esto indica que aunque el método de cálculo es clásico, bajo las condiciones aquí mostradas es aplicable al cálculo de propiedades en sistemas líquidos; y además, que el potencial de interacción de  $n$  cuerpos es apropiado para modelar a dichos sistemas.

### Bibliografía

- [1] Notas de curso “Simulación Computacional de Materiales” (en preparación), Alvaro Posada Amarillas.
- [2] Computer Simulation of Liquids, M.P. Allen, D.J. Tildesley, Oxford Science Publications, 1999, pp. 1-6.
- [3] Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods, J.M. Haile, John Wiley & Sons 1992.
- [4] The art and Science of an Analytic Potential, D.W. Brenner, Phys. Stat. Sol. (b) **217**, 23(2000).
- [5] The Art of Molecular Dynamics Simulation, D.C. Rapaport, Cambridge University Press, 1995, pp. 4-8.
- [6] Microstructural Analysis of Simulated Liquid and Amorphous Ni, Alvaro Posada Amarillas, I.L. Garzón, phys. Rev. B **53**(13), 8363 (1996).
- [7] Thermodynamical and Structural Properties of F.C.C. Transition Metals Using a Simple Tight-Binding Model, V. Rosato, M. Guillope, and B. Legrand, Phil. Mag. A **59**(2), 321 (1989).