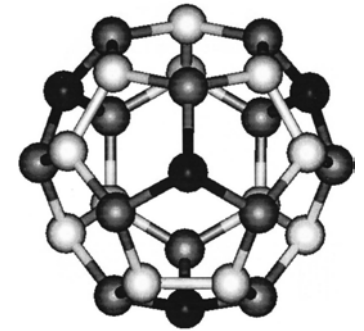
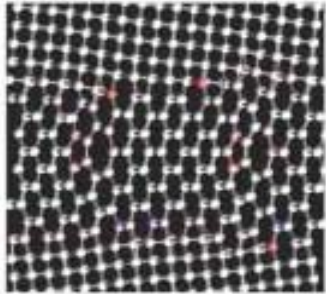


NANOTRON 2004, LIMA - PERU

Simulación Computacional de Materiales



Justo Rojas

*Laboratorio de Simulación Computacional,
Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM*

Instituto Peruano de Energía Nuclear

E-mail: jrojast@unmsm.edu.pe

UNMSM

IPEN

<http://www.revista-nanociencia.ece.buap.mx>

Plan

- Importancia del modelamiento
- Introducción a Dinámica Molecular.
 - Estructura general del método
 - Condiciones iniciales
 - Potenciales de interacción
 - Implementación del calculo de fuerzas
 - Algoritmo de integración numérica de EDO
 - Medición de magnitudes macroscópicas
- Ejemplo: Estructura del Aluminio líquido

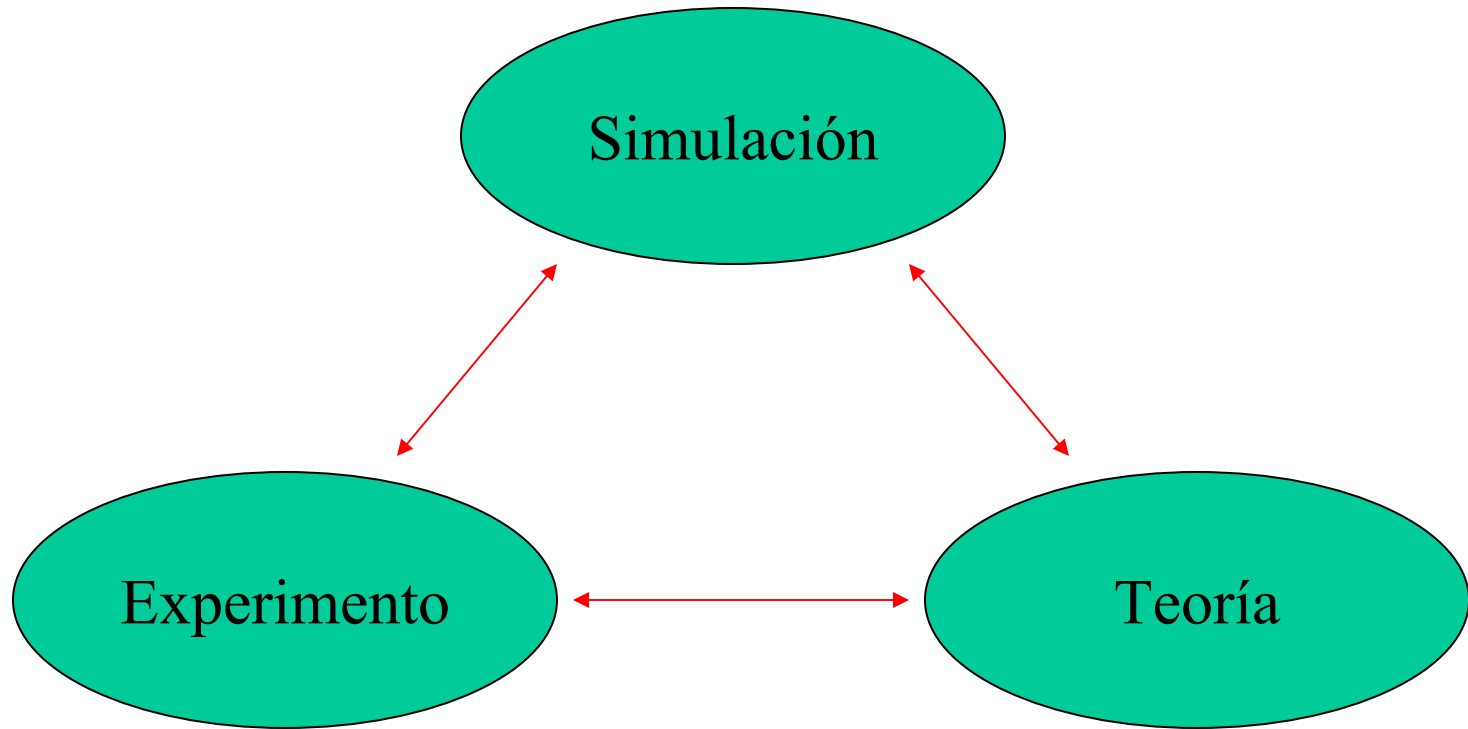
¿Por qué la Simulación y Modelamiento?

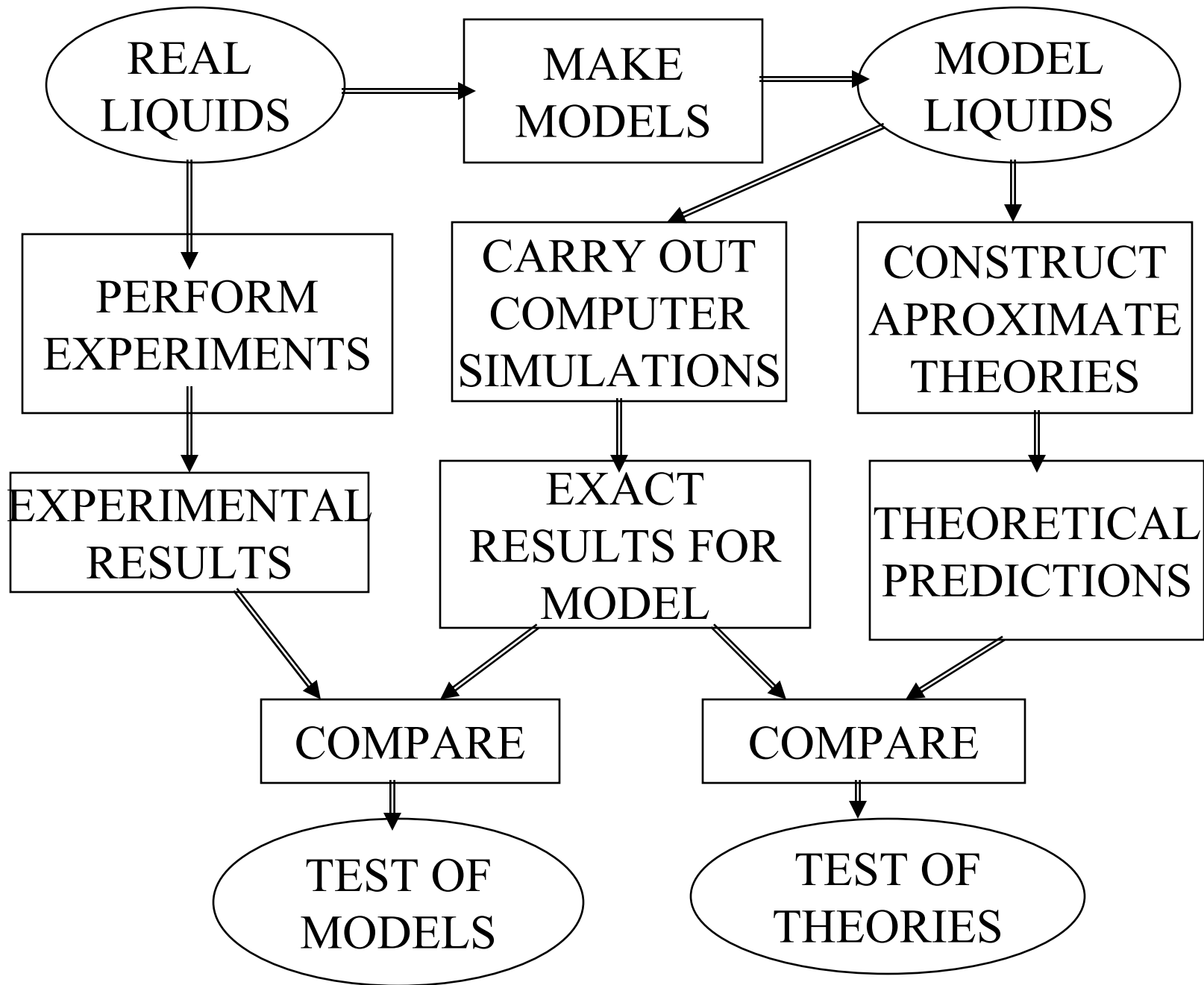
- Es una vía fundamental y cuantitativa de comprender sistemas o fenómenos complejos
- Se constituye en una tercera forma de hacer física complementaria a los métodos tradicionales teórico y experimental.
- Su campo de aplicación es cada vez más amplio tanto en investigación básica como en aplicaciones tecnológicas avanzadas, abarcando los campos de la física, química, biología e ingenierías.

¿Por qué la Simulación?

- “Experimento numérico”
- El experimento computacional se ha vuelto una práctica normal que proporciona la primera (a veces la única) prueba de un resultado teórico nuevo
- Accesible a regiones del espacio de parámetros que son inaccesibles experimentalmente.
- No hay ningun problema en simular un sistema a millones de atmosferas de presión y a miles de grados de temperatura, radiación intensa, etc.
- Se puede predecir la propiedad de materiales que todavía no han sido fabricados.

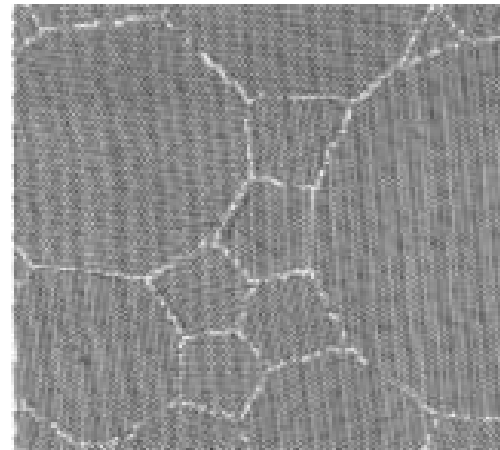
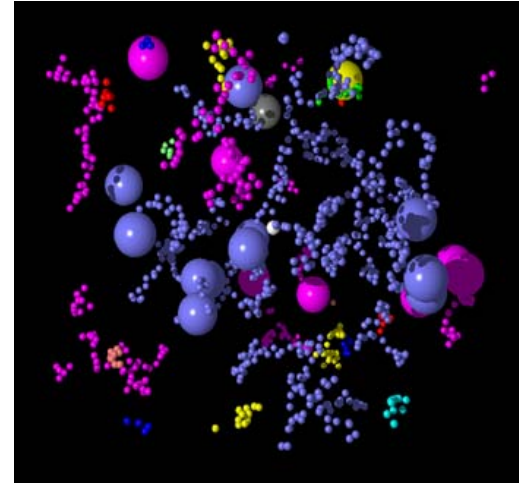
Relación Con La Teoría y el Experimento





¿Qué obtenemos?

- Nuestro enfoque son: propiedades termodinámicas
- Creamos secuencia de configuraciones (eq. Muestras experimentales)
- “Medimos” las propiedades en cada muestra
- Realizamos el análisis estadístico de datos



El Modelo y su Importancia

- “El modelo = descripción *simplificada* del sistema real o fenómeno , que sirve para un propósito particular. ”
- El sistema realista es *mucho* mas complicado: la simplificación es inevitable si nosotros queremos realizar un análisis teórico o simulación computacional.
- La división hacia del sistema hasta sus elementos esenciales nos permite comprender el *mecanismo* asociado con el fenómeno.

Tipos de Modelos

- Un sistema físico puede ser descrito a diferentes niveles:
 - Colección de electrones y núcleos (nivel **estructura electrónica**)
 - Colección de átomos y moléculas (nivel **atómico**)
 - Conjunto de elementos estructurales acoplados (**elementos finitos**)
 - Un medio descrito por campos (**continuo**)
- La clave para un buen modelo consiste en que simplificaciones y como se han introducido. Es muy importante comprender que aspectos del sistema intenta describir el modelo y cuales son las limitaciones del modelo debido a la simplificación.

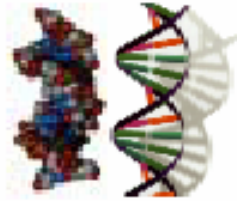
Aproximaciones

1. Formular el problema. Que es lo que se quiere saber?
2. Diseñar/escoger un modelo apropiado, e.d., asumir lo esencial.
3. Escribir o comprar un programa capaz de realizar los cálculos en base al modelo elegido.
4. Investigar las propiedades del modelo o su comportamiento como función de condiciones externas.
5. Validar el modelo: comparar con el experimento.

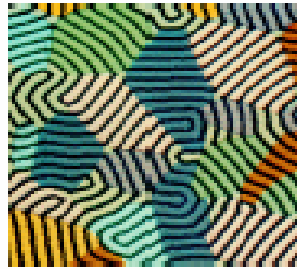
ESCALA DE LAS COSAS



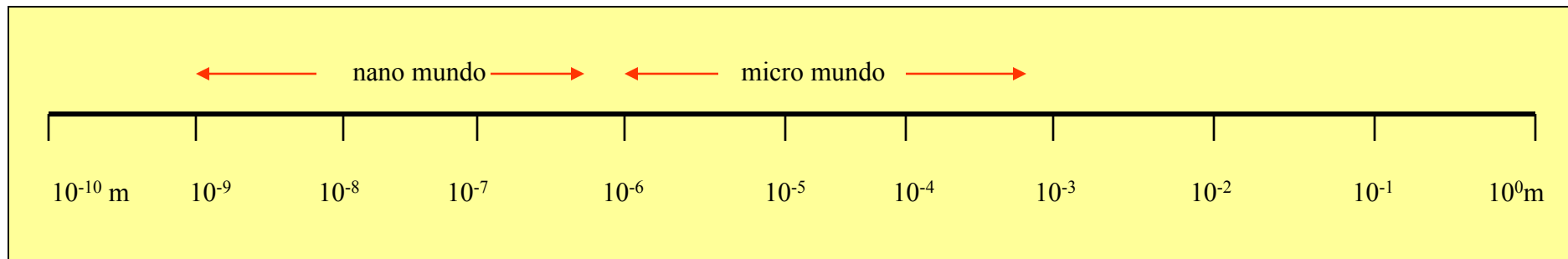
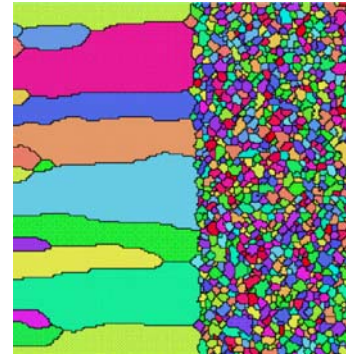
Atoms of silicon
spacing ~tenths of nm



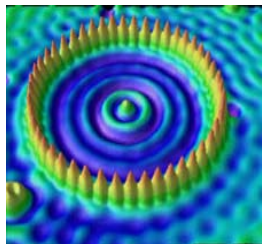
DNA
~2 nm wide



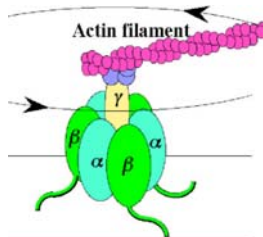
Magnetic domains
garnet film
11 μm wide stripes



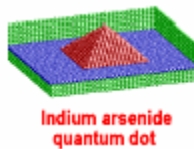
Progreso en miniaturización



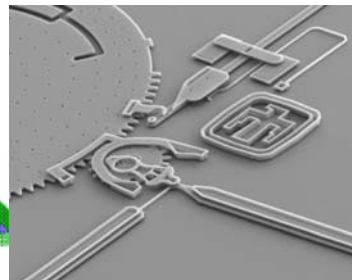
Corral cuántico



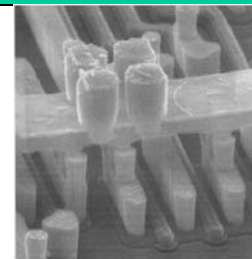
Biomonitor



Indium arsenide
quantum dot



MEMS



Relación entre Simulación y Experimento

- La simulación Computacional permite estudiar las propiedades de sistemas de muchas partículas. Sin embargo no todas las propiedades pueden ser medidas directamente de la simulación.
- Medición experimental de cierta magnitud es generalmente el promedio en el tiempo o por muchas partículas.
- Si se quiere comparar los resultados de simulación con el experimento es necesario determinar la naturaleza o tipo de promediación a realizar.

Introducción a Dinámica Molecular

- La Dinámica Molecular *clásica** es una técnica de simulación computacional para estudiar las propiedades de sistemas de muchas partículas tanto en equilibrio como fuera de equilibrio. La evolución temporal del sistema de partículas, que interactúan mediante cierto potencial, se calcula por integración numérica de las ecuaciones de movimiento.

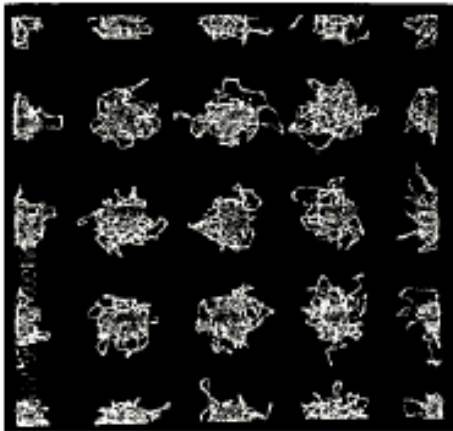
* *clásica – las partículas se rigen por las ecuaciones de Newton*

- Es una excelente aproximación para muchos materiales. A excepción de elementos ligeros donde es necesario tomar en cuenta los efectos cuánticos.

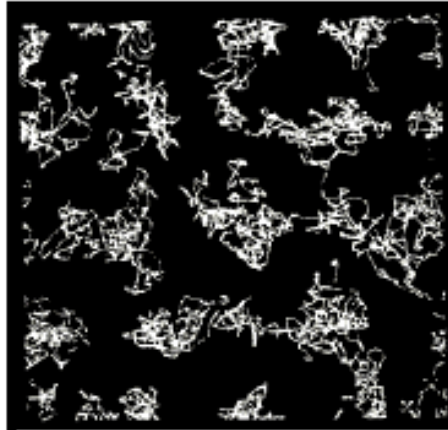
Aspectos históricos de MD

- El primer reporte del uso de DM fue presentado por *Alder y Wainwright* en 1957. Investigación del diagrama de fases de un sistema de esferas rígidas.

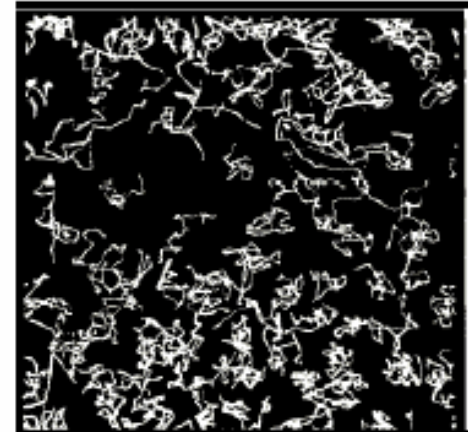
J. Chem. Phys. **27**, 1208 (1957)



solid phase



liquid phase



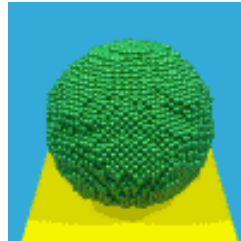
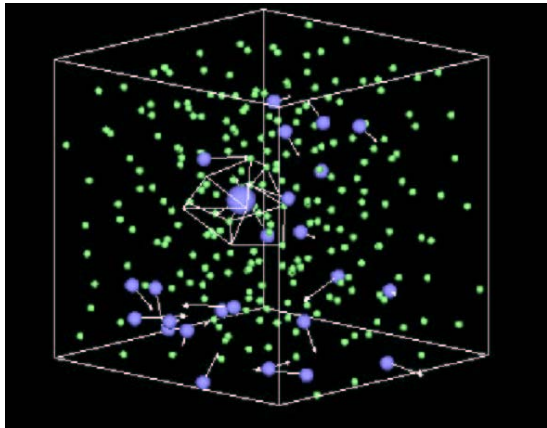
liquid-vapour-phase

Aspectos históricos de MD

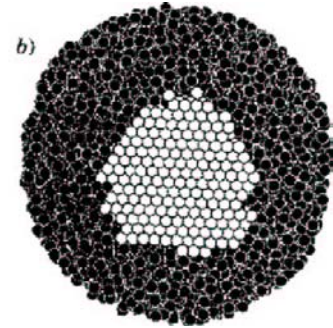
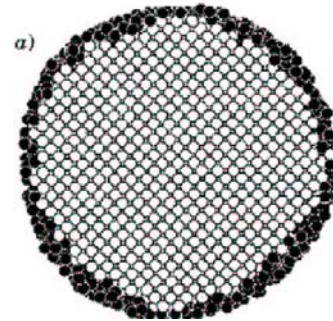
- Desde entonces , DM se usa para estudiar las propiedades de diferentes fluidos con estructura rígida
- A partir 1964 DM se usa en el estudio de sistemas moleculares mas realístas, en las cuales los átomos interactuan mediante potenciales de tipo Lennard-Jones y mas complejos.
- Despues de este punto , la técnica de DM se desarrolla rápidamente abarcando especies diatómicas ,como el agua (el cual sigue como sujeto de las investigaciones hasta la actualidad!), pequeñas moléculas rígidas, hidrocarburos flexibles y ahora incluso macromoléculas como las proteínas y el ADN.

Rol Actual de DM

Clusters:



Fusión



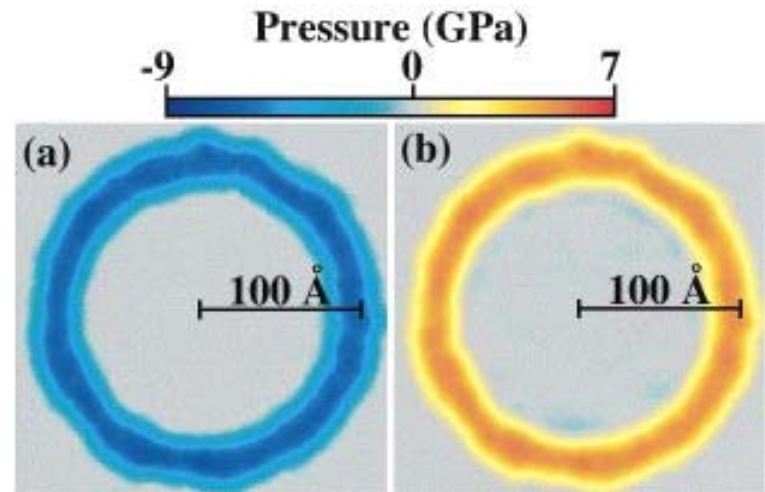
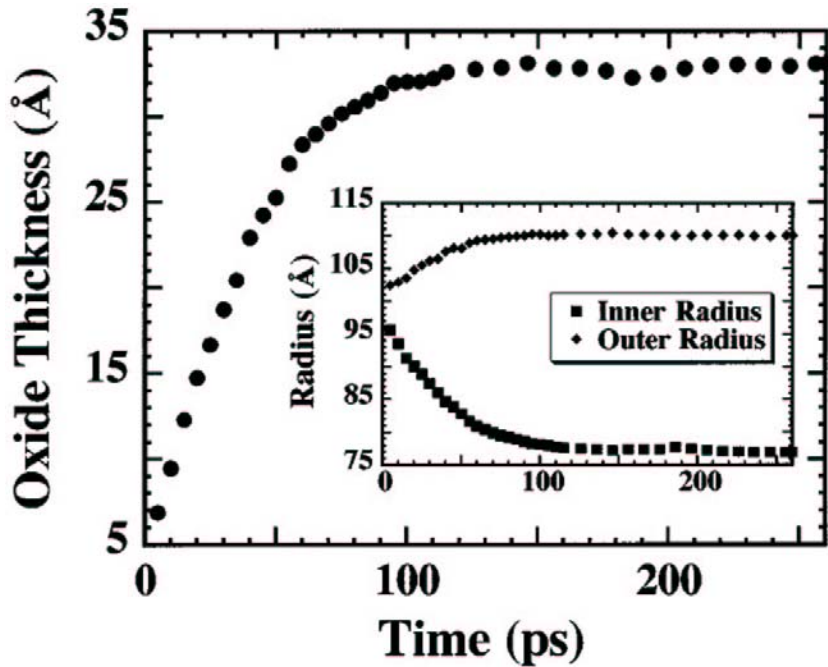
Colisión de clusters



Nucleación

Clusters: Oxidación

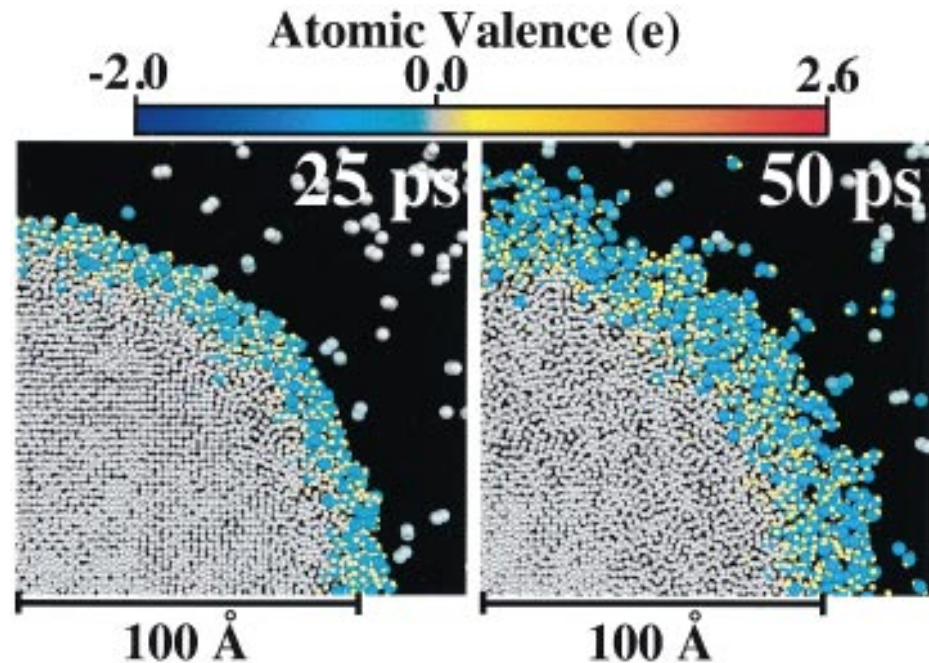
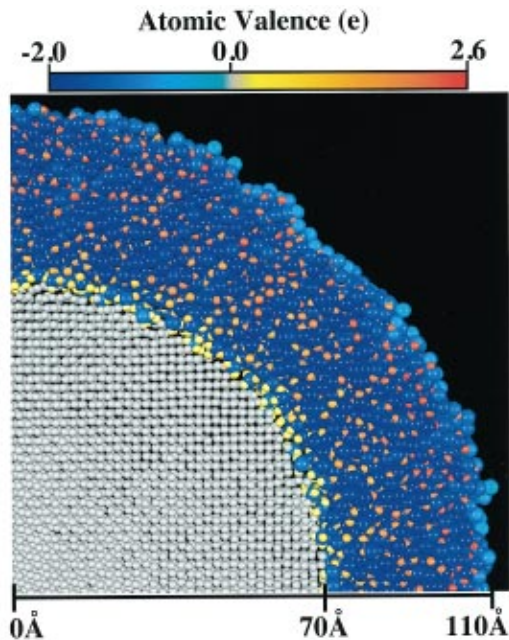
Al nanocluster, MD $d=200\text{Å}$ $N_{\text{Al}}=252158 + 530720\text{ O}$ en caja 800 Å ,
 $dt=1\text{ fms}$



Timothy Campbell et al, PRL, V82, N24, 4866 (1999)

Clusters

Gradiente de presión trae difusión de los elementos



Luego de 420 ps. Círculos grandes O, pequeños Al, coloración la carga

Explosión del nanocluster

Interacción con la superficie

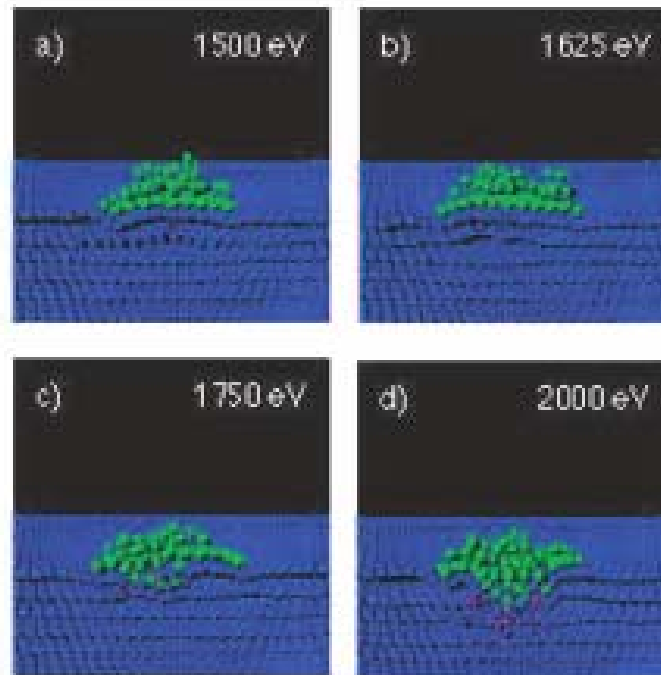
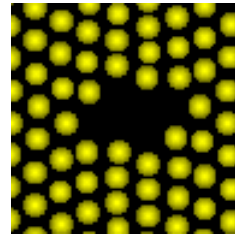
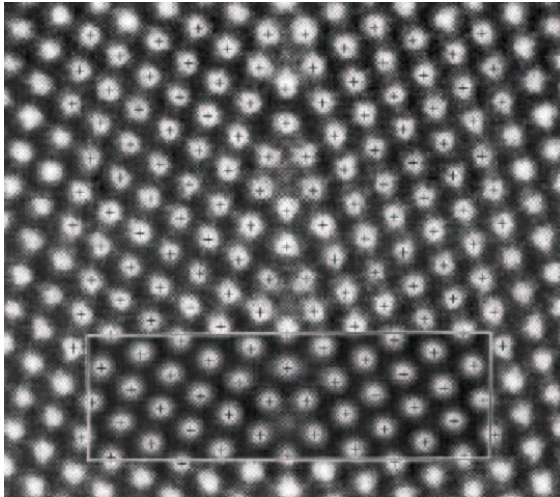


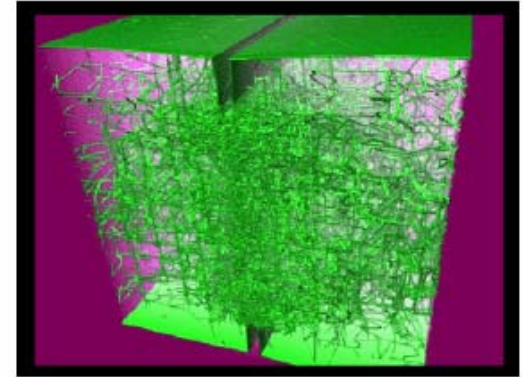
Figure 4. Molecular dynamics simulations, viewed in cross section, of the impact of Ag_{147} at 1500 eV (a), 1625 eV (b), 1750 eV (c) and 2000 eV (d). The cluster impact first creates an atomic defect between 1625 and 1750 eV.

Defectos

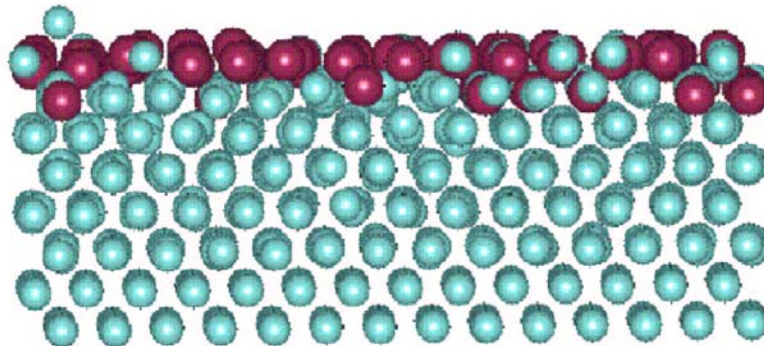
Límite de granos



Vacancias

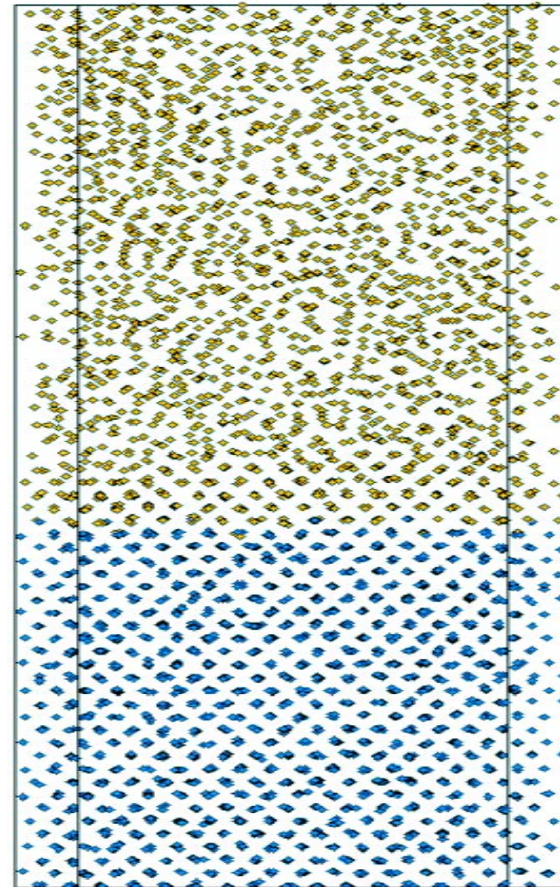
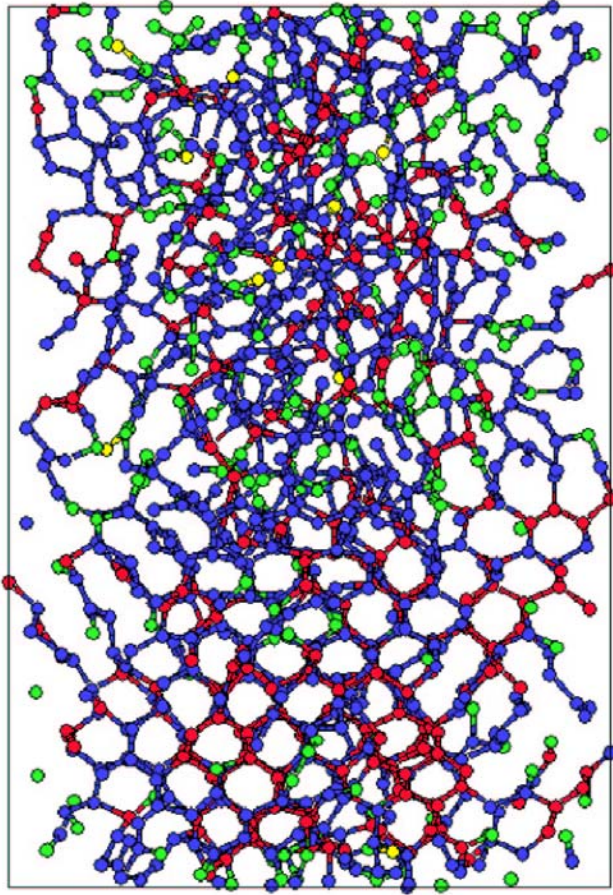


Fractura

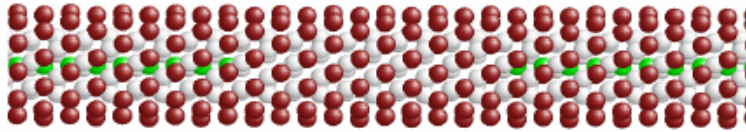


Segregación
superficial

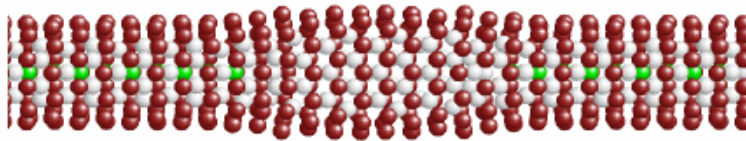
Coexistencia de fases solidas y liquidas



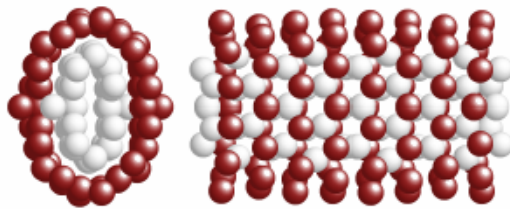
Nanotubos



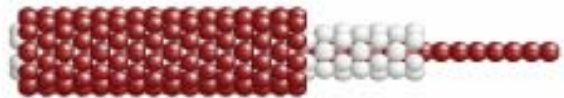
(a)



(b)



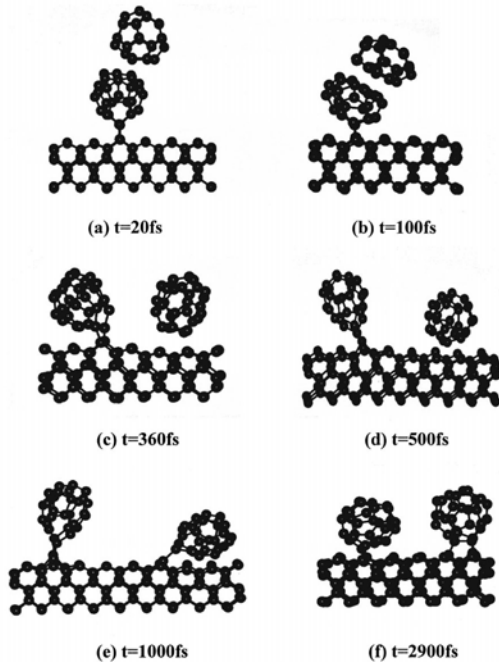
(c)



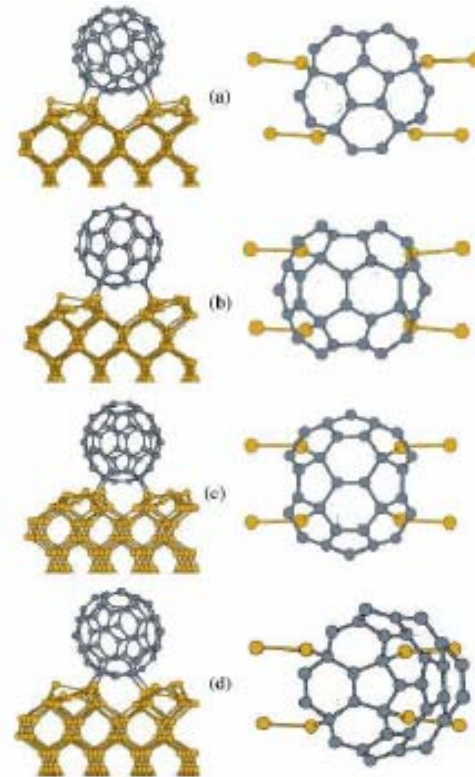
Rol Actual de DM

- Superficies

- Fusión
- Difusión
- Rugosidad

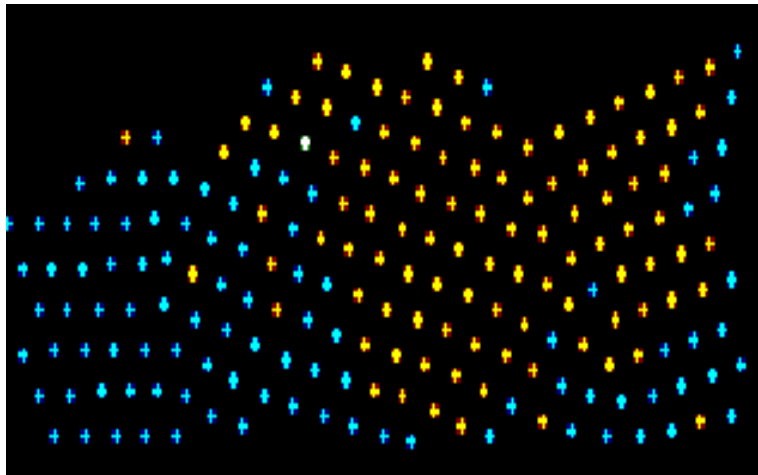
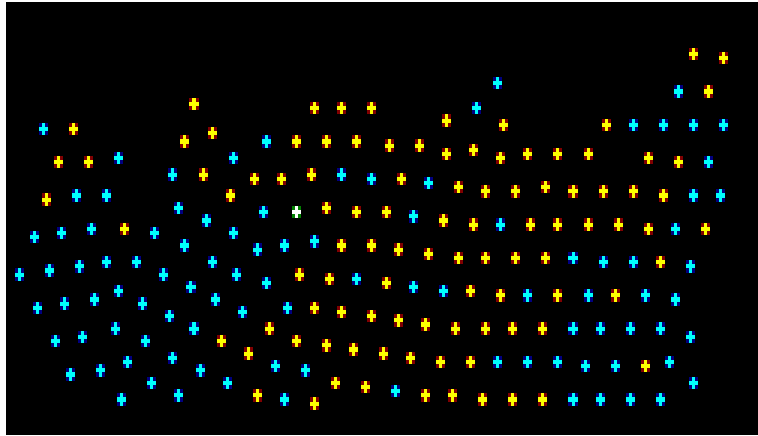


Molécula C₆₀ en la superficie de Si

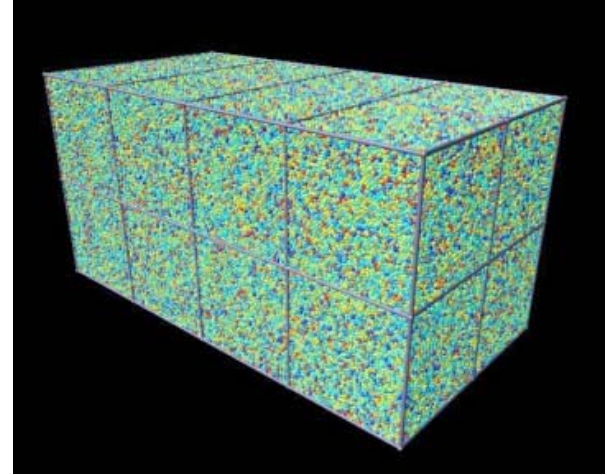


J. Phys: Condensed Matter, 15 (2003)

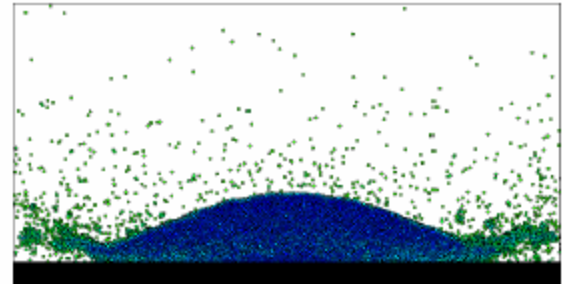
Cristal real simulado



Fusión, cristalización,
amorfización

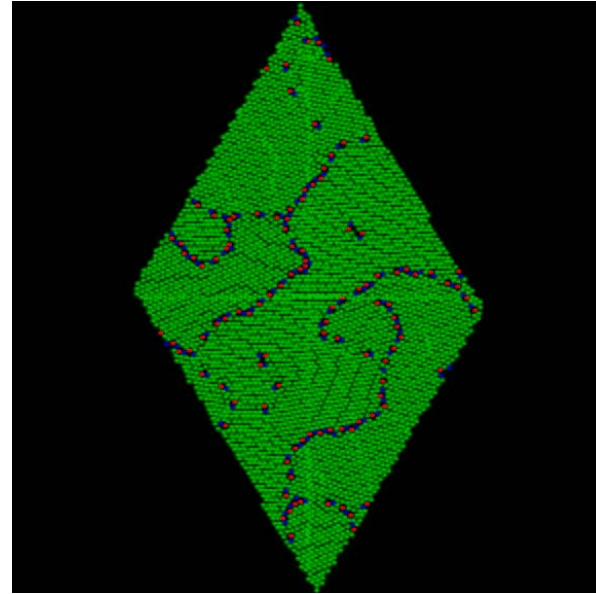
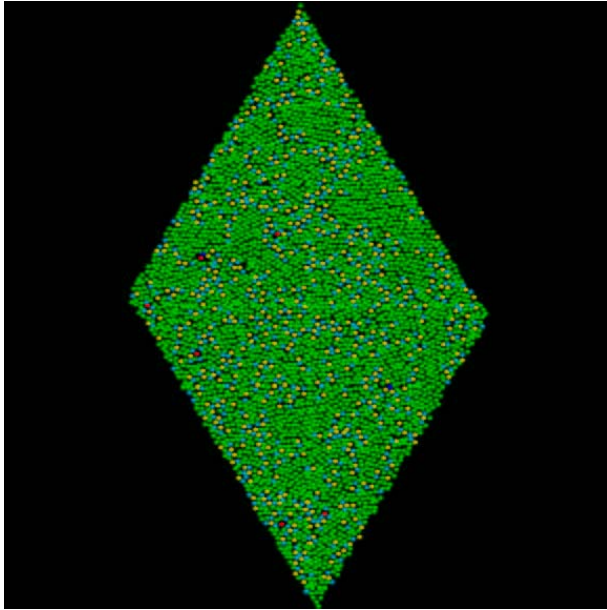


Ablación



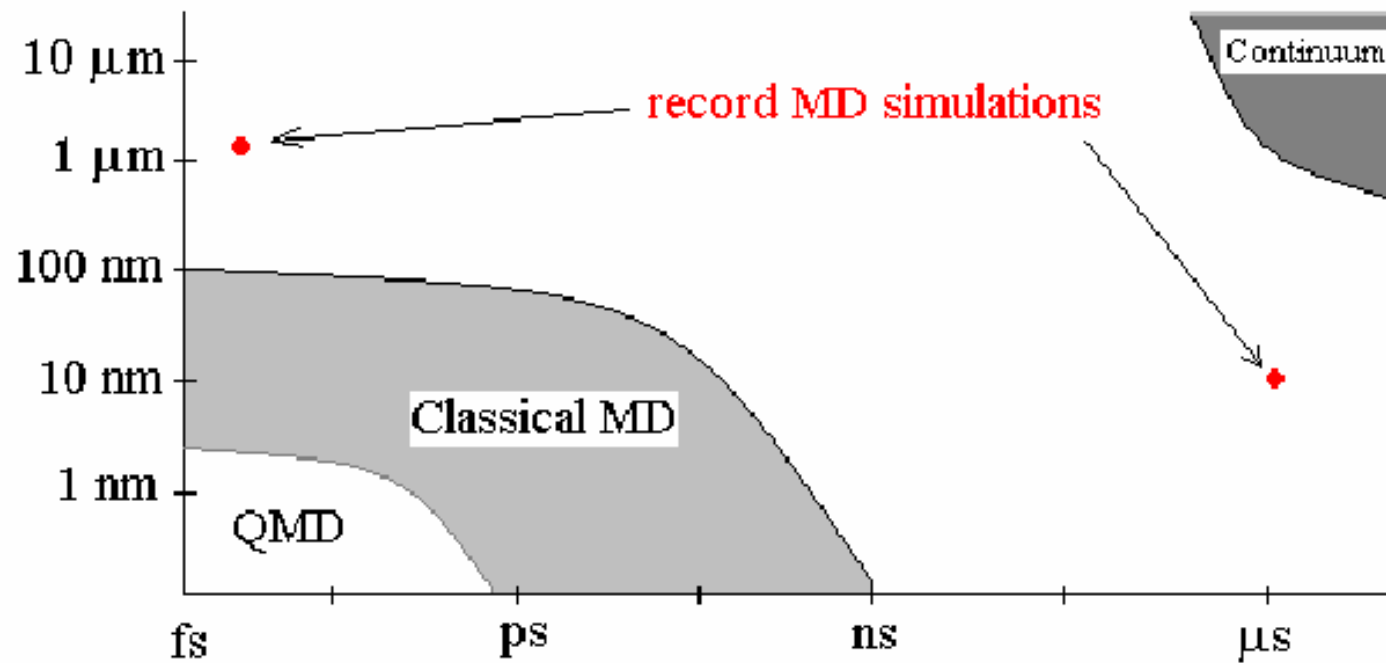
Demo

Procesos Dinámicos

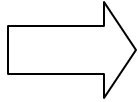
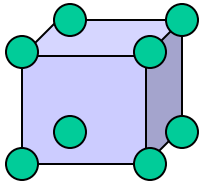


Procesos dinamicos

Alcances de Simulación con DM



Estructura General de la DM



Definir Posiciones y velocidades iniciales $\vec{r}_i(t_0), \vec{v}_i(t_0)$

Calcular las fuerzas en el tiempo t_n

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_{at}})$$

Resolver las ecuaciones de movimiento para todas las partículas

$$\vec{r}_i(t_n) \rightarrow \vec{r}_i(t_{n+1}) \quad \vec{v}_i(t_n) \rightarrow \vec{v}_i(t_{n+1})$$
$$t_{n+1} = t_n + \Delta t$$

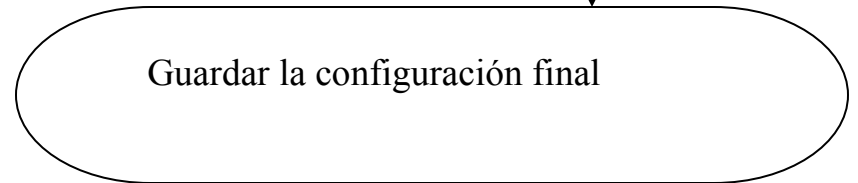
T, p, E, fdr,,



Calcular las magnitudes de interés, almacenar datos..

$t < t_{\max}$?

Guardar la configuración final



DINAMICA MOLECULAR

- **Modelo del Sistema**
- **Elección de un Potencial de interacción adecuado**
- **Condiciones de frontera**
- **Condiciones iniciales**
- **Algoritmo para el modelo**
- **Programa fuente**
- **Atestación del programa**
- **Medición de magnitudes que interesan**
- **Procesamiento y análisis de los datos obtenidos**

Potencial de Interacción

Formas de obtener las funciones potenciales:

- **Empírica** – Se asume cierta funcional para la función potencial, y se escogen los parámetros de tal manera que reproduzcan datos experimentales (Lennard-Jones, Morse, etc).
- **Semiempírica** – usando diferentes aproximaciones se deriva potenciales semiempíricos con argumentos mecánico-cuánticos (p.e. Embeded Atom Methos)
- **Ab-initio** - realiza cálculo directo de las fuerzas resolviendo directamente el problema de la estructura electrónica. (Carr- Parrinello)

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + \sum_a \frac{p_a^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{e^2}{|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_\beta|} - \sum_{i\alpha} \frac{Z_i e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_\alpha|}$$

Potencial de Interacción

Al escoger el potencial tener en cuenta las características:

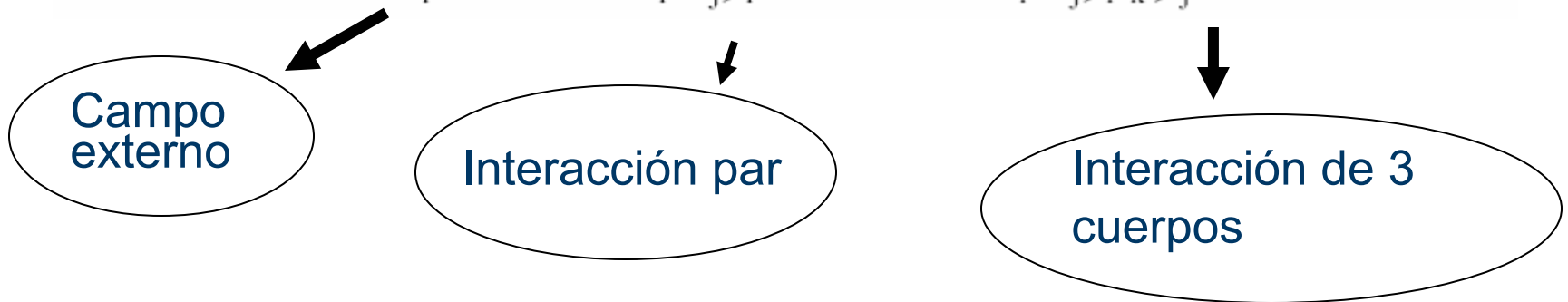
Exactitud (reproduce las propiedades de interes lo mas exacto posible).

Exportabilidad (puede ser usada para estudiar otras propiedades)

Rapidez computacional (potenciales mas simples mayor velocidad)

La energía total de N partículas que actuan con potenciales empíricas puede ser representada como

$$J(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_i U_1(r_i) + \sum_i \sum_{j>i} U_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} U_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots$$



Potencial de Lennard Jones

Uno de los potenciales mas simples y comunes:

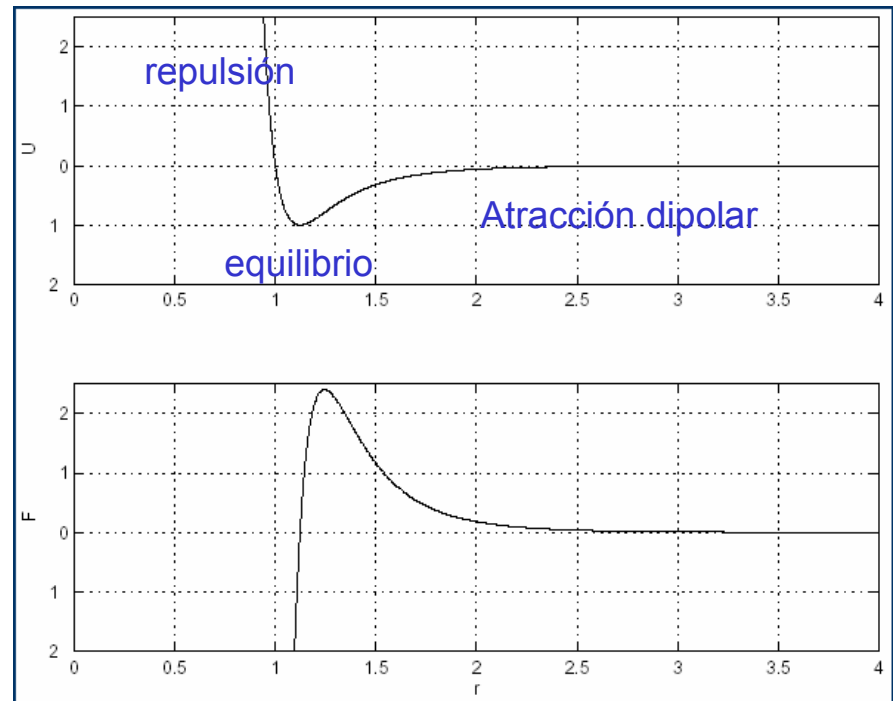
- Típicamente se usa para simular gases nobles ,
líquidos y sólidos simples

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

ε - es la profundidad del pozo de potencial (energía)

σ - parámetro de interacción

Elemento	ε , eV	σ , Å
Ar	0.0104	3.40
Ne	0.0031	2.74



J.Chem.Phys. 104, 8627 (1996)

Potencial de Corte

Los potenciales son generalmente de largo alcance. En la practica se hace un corte del mismo a cierta distancia

Razones:

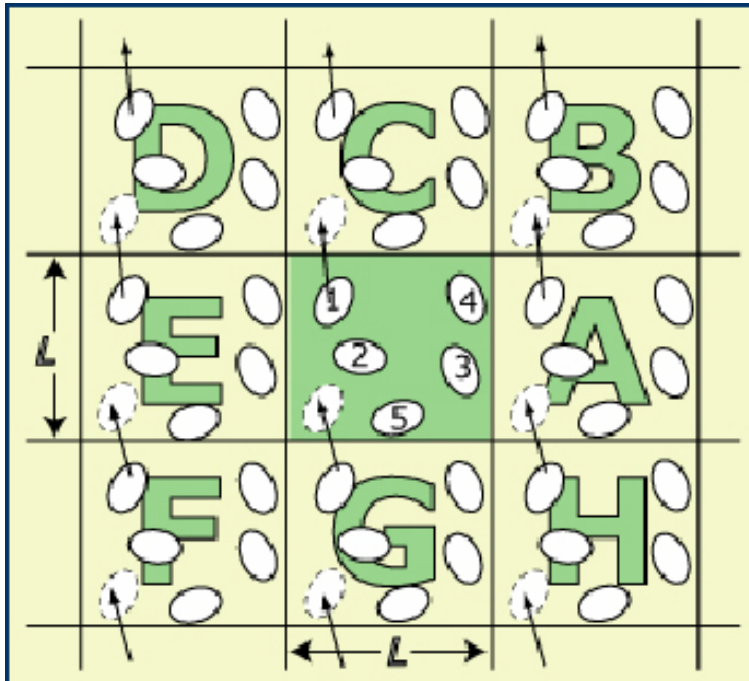
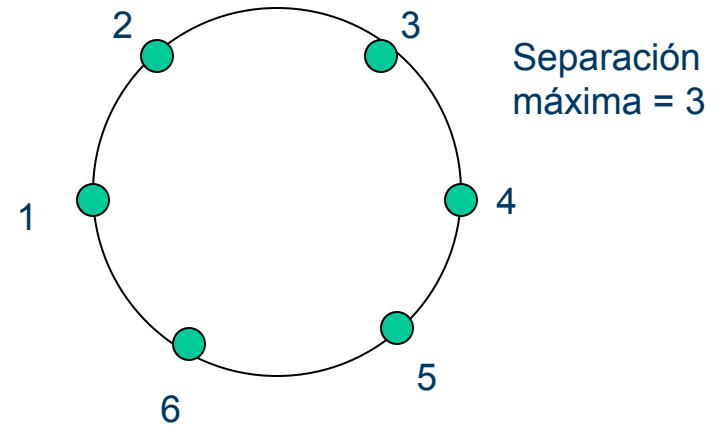
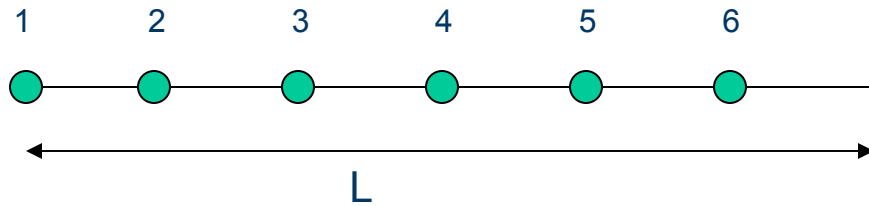
1. El número de interacciones por crece como r^2 . Ejemplo, para $N=3000$ átomos hay $0.5N^2 = 4.5$ millones de pares. Realizando el corte luego de $8 - 10 \text{ \AA}$ se logra reducir el número de pares interactuantes para cada átomo ≈ 50 , en consecuencia solo se evaluará la fuerza $50N = 15 \cdot 10^4$ veces.
2. El tamaño del sistema que se puede simular es finito. Es necesario usar condiciones de frontera periódica y no es recomendable que el átomo interactue consigo mismo.

Corte simple no es aceptable, es necesario un reajuste de potencial

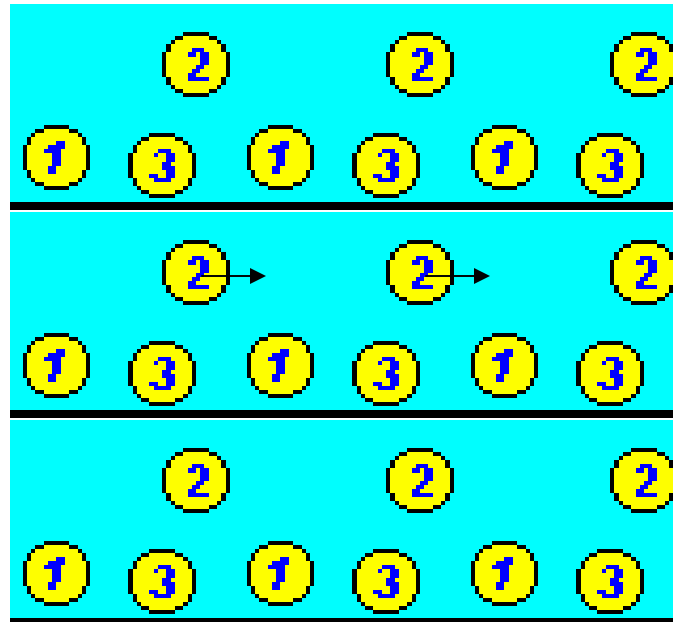
$$U(r_{ij}) = \begin{cases} U(r_{ij}) - U(R_c) & r_{ij} \leq R_c \\ 0 & r_{ij} > R_c \end{cases}$$

Condiciones de Frontera Periódicas

Permite minimizar efectos de superficie



Condiciones de Frontera Periódica



Integradores

- Derivando las funciones de energía potencial, podemos encontrar las fuerzas que actúan sobre cada partícula como función de su posición.
- Es necesario cierto método de evolución de las posiciones de las partículas en el espacio y tiempo para producir la trayectoria dinámica “verdadera”.
- La técnica estándar es resolver las ecuaciones de movimiento de Newton numéricamente usando cierto esquema de diferencias finitas, la cual se refiere como la **integración**.
- Esto significa que avanzamos al sistema por un paso de tiempo pequeño Δt , recalculamos las fuerzas y velocidades, y después repetir el proceso iterativamente.
- Si el paso Δt es suficientemente pequeña, entonces se produce una aproximación aceptable de la solución de la ecuación de movimiento

Algoritmo de Verlet

Uno de los mas simples y tambien uno de los mejores

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4)$$

$$a(t) = -\frac{1}{m} \nabla V(r(t))$$

Derivación: Expansión en serie de Taylor de $r(t)$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2} a(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6} b(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{1}{2} a(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6} b(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$

Estimación de la nueva posición contiene error de orden Δt^4

Ventajas:

- Simple de realizar
- Excelente propiedad de conservación de energía

Algoritmo de Verlet

Desventajas:

- a) inadecuada expresión para la velocidad
- b) Necesita evaluar $r(t+\Delta t)$ antes de calcular $v(t)$
- a) Error para la velocidad $O(\Delta t^2)$
- b) Puede ser sensible al error de truncación.

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

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2$$

Pequeño número es adicionado a una diferencia de números grandes

Magnitudes termodinámicas

- La medición de magnitudes macroscópicas en *Dinámica Molecular* se realiza usualmente mediante la promediación en el tiempo de la propiedad física por toda la trayectoria del sistema.
- Las propiedades físicas del sistema generalmente son funciones de las coordenadas \mathbf{r} y velocidades \mathbf{v} .
- El valor instantáneo de cualquier propiedad general del sistema en el instante t

$$A(t) = f(r_1(t), \dots, r_N(t), v_1(t), \dots, v_N(t))$$

$$\langle A \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} A(t) dt \quad \longrightarrow \quad \langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^{N_t} A(t)$$

Magnitudes termodinámicas

Energía Potencial y cinética

Instantánea

$$V(t) = \sum_i \sum_{j>i} \phi(|r_i(t) - r_j(t)|)$$

$$K(t) = \frac{1}{2} \sum_i m_i [v_i(t)]^2$$

Media

$$\langle V \rangle = \frac{1}{N_t} \sum_t V(t)$$

$$K = \frac{1}{N_t} \sum_t K(t)$$

Energía total : $E = V(t) + K(t)$

- Magnitud conservativa.
- En la práctica la energía total E fluctúa con el tiempo, debido fundamentalmente a los errores causados durante la integración numérica.

Magnitudes termodinámicas

Temperatura

$$\frac{d}{2} N k_B T = \sum_i \frac{1}{2} \langle m v_i^2 \rangle = K$$

d – dimensión del espacio

La promediación se realiza en el tiempo y la suma por todas las partículas. Esta relación tiene lugar solo cuando el centro de masas del sistema es inmóvil.

Presión

$$P(t) = \frac{N}{V} kT(t) + \frac{1}{Vd} \sum_{i < j} r_{ij}(t) \cdot F_{ij}(t)$$

$$P = \frac{NkT}{V} + \frac{1}{Vd} \left\langle \sum_i^N r_{ij} \cdot F_{ij} \right\rangle$$

$$P = \frac{NkT}{V} - \frac{1}{Vd} \left\langle \sum_i \sum_{j > i} r_{ij} \frac{d\phi}{dr} \Big|_{r_{ij}} \right\rangle$$

Magnitudes termodinámicas

Hallando la energía total E y temperatura T correspondientes a diferentes estados termodinámicos \Rightarrow se puede construir la *curva calorífica* $\frac{\partial E}{\partial T}(T)$, y el *calor específico*, herramientas muy útiles para el monitoreo de ocurrencia de transiciones de fase, por ej. Tr. Sólido \Leftrightarrow líquido.

Otra forma de hallar C_V

$$\langle T^2 \rangle - \langle T \rangle^2 = \frac{d}{2} N \langle kT \rangle^2 \left[1 - \frac{dNk}{2C_V} \right]$$

Desplazamiento Cuadrático Medio

$$MSD = \left\langle |r(t) - r(0)|^2 \right\rangle$$

Contiene información sobre difusividad atómica.
Para sólidos MSD tiende a saturación a cierto valor,
para líquidos – crece linealmente con el tiempo

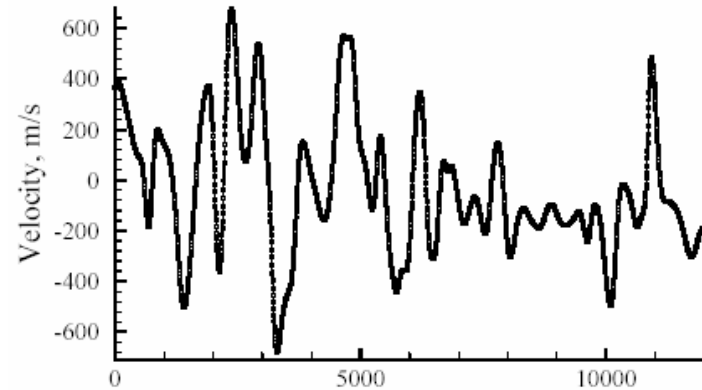
Coeficiente de difusión

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle |r(t) - r(0)|^2 \right\rangle$$

Funciones de Correlacion

Función de autocorrelación de velocidades.

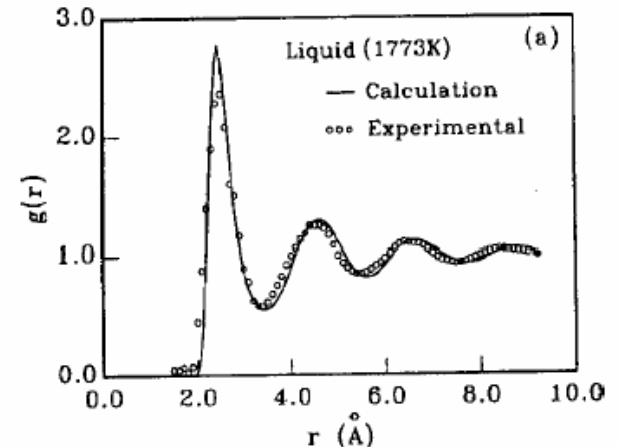
Líquido orgánico



Función de correlación par

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle$$

→



Relación con el Factor de estructura

$$S(Q) = 1 + n_0 \int_0^{\infty} (g(r) - 1) \frac{\sin Qr}{Qr} 4\pi r^2 dr$$

Simulación de la Estructura del Al líquido mediante DM

Modelo: N partículas dentro de una caja de simulación

N = 256, L=1.68 nm

El sistema se describe con el Hamiltoniano

$$H = \sum_j \frac{P_j^2}{2m} + V(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

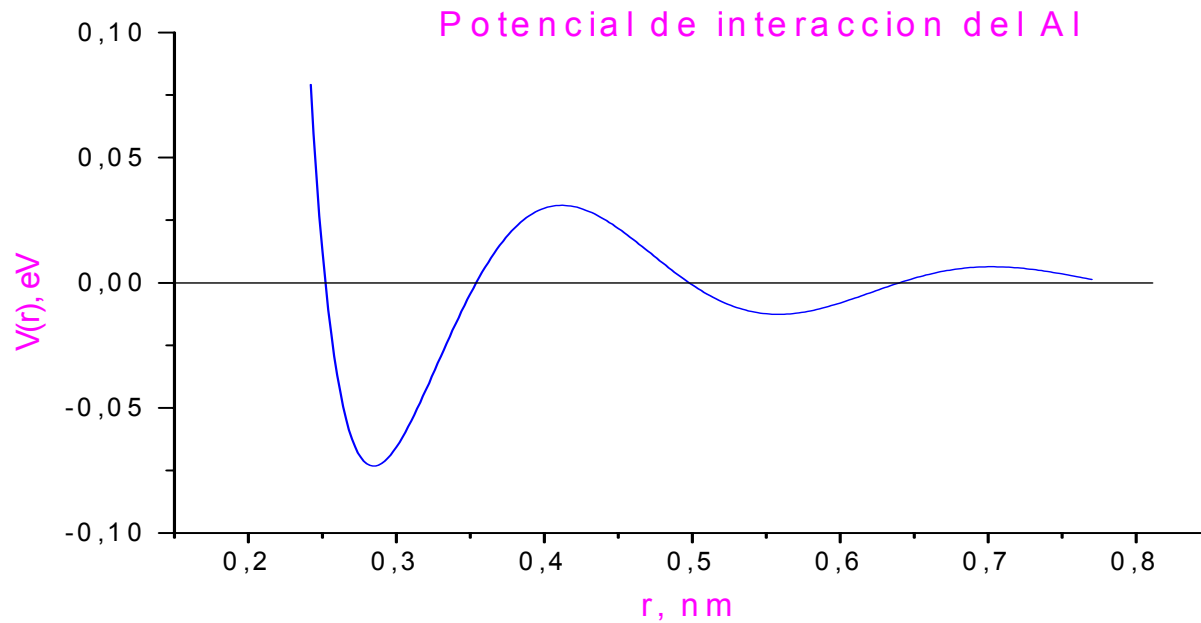
- Energía potencial en forma de suma de interacciones par

$$V(r_1, r_2, \dots, r_n) = \sum_i \sum_{j>i} \Phi(|r_i - r_j|)$$

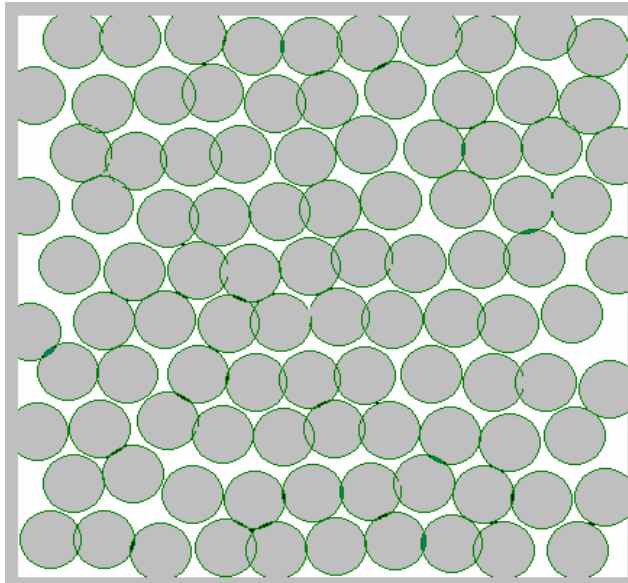
Potencial de interacción par

Potencial
oscilante

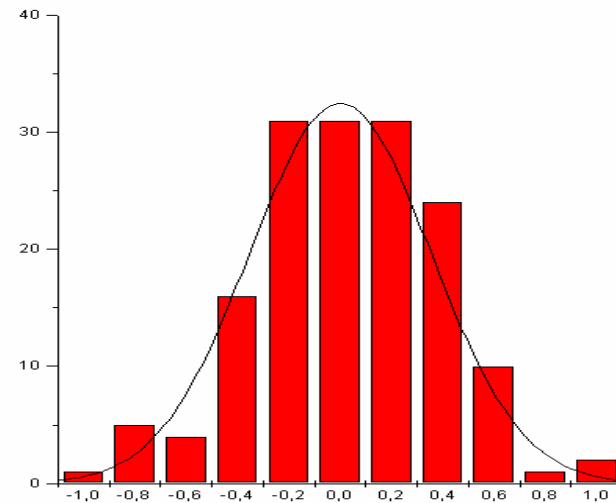
$$\Phi (r_{ij}) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^3} \cos(2 k_f r)$$



Aluminio Líquido



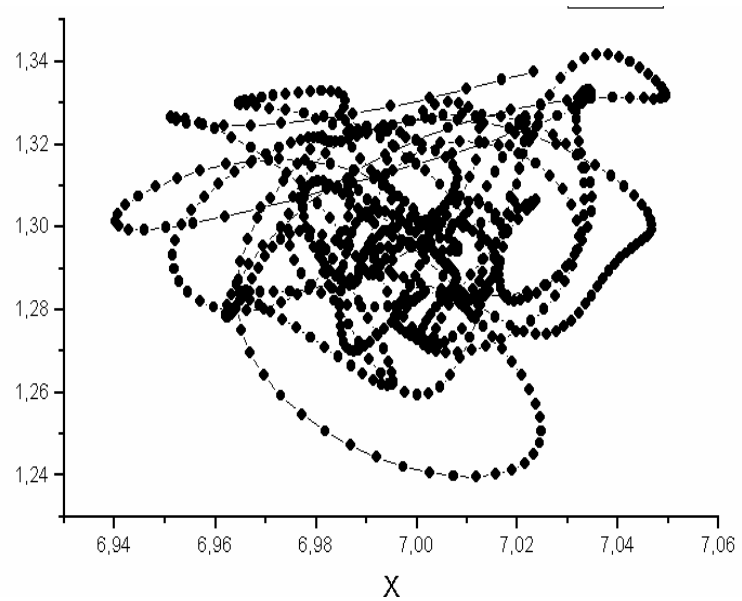
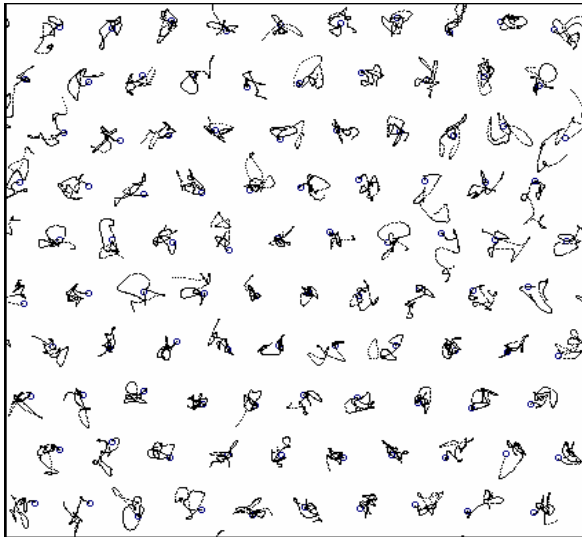
Estructura instantanea en
2 dimensiones



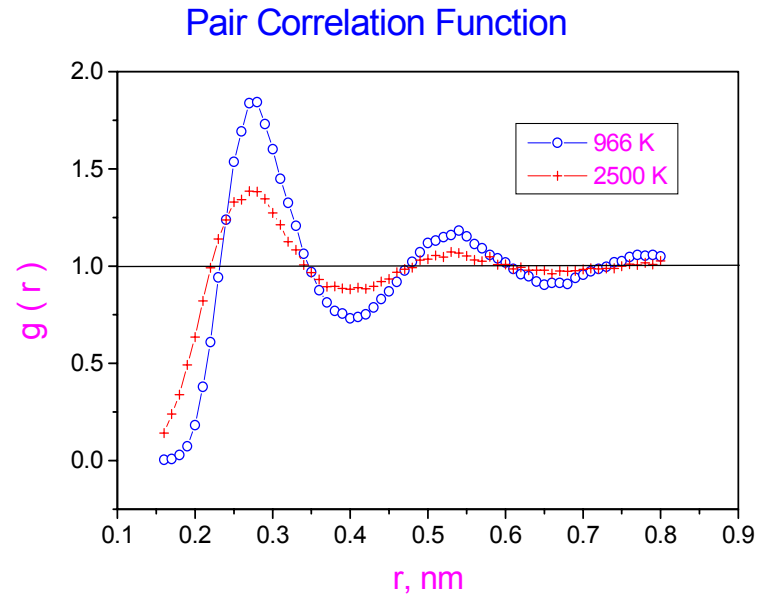
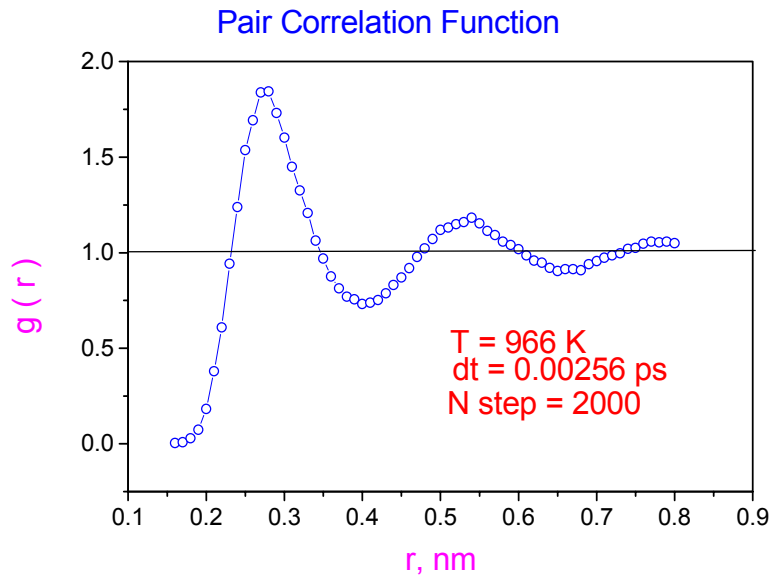
Distribución de velocidades

Trayectorias

$T = 1000\text{K}$, $dt = 2.56 \times 10^{-15}\text{s}$,

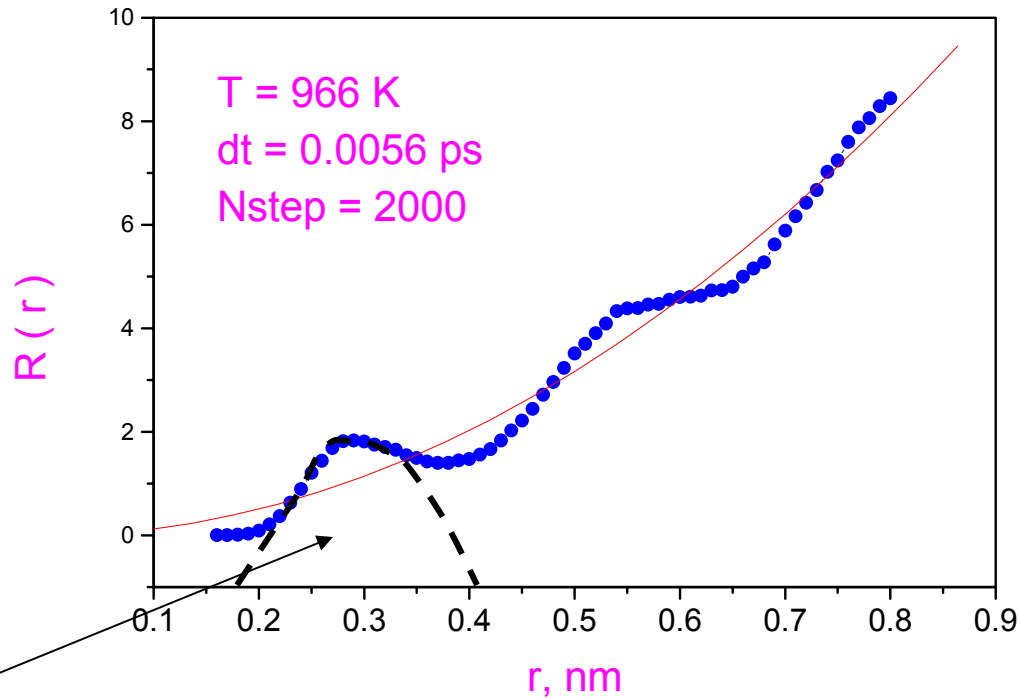


Función de Correlación Par



$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle$$

Funciones de distribución Radial



Número de
coordinación z

$$R(r) = \rho \int_{r_1}^{r_2} g(r) 4\pi r^2 dr$$

Sumario

- La simulación y modelamiento de procesos y fenómenos es cada vez necesaria y útil.
- Dos métodos importantes:
 - Dinámica Molecular (determinístico)
 - Monte Carlo (probabilístico por naturaleza)
- En DM la elección del potencial es decisivo.
- A partir de datos microscópicos es posible estimar propiedades termodinámicas.
- Información contenida en las funciones de distribución.
- En el Al líquido la correlación se mantiene hasta altas temperaturas.