



UNIVERSITAT DE BARCELONA

Dinámica molecular: estudio del sodio líquido A 373 K

Jesús Manuel González-Miranda

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

DINAMICA MOLECULAR: ESTUDIO DEL SODIO LIQUIDO A 373 K

Tesis para aspirar al grado de doctor en Ciencias (Física)

Doctorando: D. Jesús Manuel González Miranda

Director: Dr. D. Vicente Torra Ferré

Departamento de Termología

Facultad de Física

Universidad de Barcelona

Septiembre 1981



R. 41. 478

A mis padres.

" In the final analysis, randomness, like
beauty, is in the eye of the beholder."

R. W. Hamming.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. D. José María Vidal, Director del Departamento de Termología, y por medio de él al personal del mismo por el interés y estímulo recibidos durante el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. D. Vicente Torra Ferré, director de esta tesis, por el apoyo y ayuda recibidas para la realización de la misma.

Al personal del Centro de Cálculo de la Universidad Politécnica de Barcelona, donde se hicieron parte de los cálculos que incluye este trabajo.

Al Dr. Serra por facilitarnos el acceso al Centro de Cálculo de la Universidad Autónoma de Barcelona.

Al Director y personal del Centro de Cálculo de la Universidad Autónoma de Barcelona, donde se hicieron la mayor parte de los cálculos que constituyen este trabajo, por la hospitalidad y atenciones recibidas durante el período de tiempo que estuve calculando allí.

A Montserrat Badell Ros por la realización de las gráficas que contiene la tesis.

A María Dolores Oliveras por el mecanografiado y presentación del texto.

DINAMICA MOLECULAR: ESTUDIO DEL SODIO LIQUIDO A 373 K

INTRODUCCION	1
1. Elementos de física de líquidos.....	4
1.1. Tratamiento microscópico del estado líquido	5
La termodinámica de líquidos.....	6
Coeficientes de transporte.....	15
1.2. El método de la Dinámica Molecular.....	23
2. El potencial binario efectivo en metales líquidos.....	31
2.1. Fuerzas intermoleculares.....	32
2.2. La energía de interacción ión-electrón.....	38
Tratamiento perturbativo.....	43
Modelos de pseudopotencial.....	45
2.3. La interacción electrón-electrón.....	51
Correlación e intercambio.....	55
Modelos de $G(q)$	59
2.4. El potencial binario efectivo.....	63
Resultados previos para $\phi(r)$	66
2.5. Cálculo del potencial.....	72
Comportamiento de $F(q)$	78
Evaluación de la integral.....	83
Tabulación de la fuerza.....	86
2.6. Dependencia de $\phi(r)$ respecto al pseudopotencial...	94
Resultados de $\phi(r)$ para el Na.....	98
2.7. Dependencia de $\phi(r)$ respecto a la función dieléctrica	106

3. Aplicación de la Dinámica Molecular al análisis de potenciales.....	127
3.1. El problema del cálculo de la Dinámica Molecular....	128
3.2. La estructura celular.....	131
3.3. Análisis de la estructura celular.....	136
3.4. Programación de la estructura celular.....	144
3.5. Cálculo de la evolución dinámica.....	154
3.6. Cálculo de propiedades a partir de la Dinámica Molecular.....	162
3.7. Aplicación de la Dinámica Molecular al estudio del Sodio líquido.....	169
1 ^a Serie.....	172
2 ^a Serie.....	182
3 ^a Serie.....	187
4 ^a Serie.....	194
5 ^a Serie.....	199
3.8. Estudio comparativo de los resultados obtenidos.....	204
CONCLUSIONES	216
Anexo: Método de Verlet y consumo de memoria.....	219
Anexo: Resultados previos.....	222
Anexo: Disponibilidad de ordenadores.....	224
Anexo: Programas de cálculo	227
Bibliografía	278

Introducción

La Dinámica Molecular se ha desarrollado paralelamente al crecimiento de los recursos de computación. La evolución se inicia a partir de los trabajos de Alder y Wainwright (12) en que se opera con esferas rígidas atractivas en las que se insinúa una transición. Con estructuras de este tipo se han producido recientemente trabajos sobre diagramas de fases (90).

Los potenciales realistas para los gases nobles se introducen en 1964 por Rahman (13) que obtiene propiedades termodinámicas y magnitudes de transporte. La técnica se refina hacia 1967 por Verlet (15) que optimiza los recursos de computación. Reducirlos constituye una de las condiciones esenciales para estimar las propiedades macroscópicas y esta vía se ha mejorado sustancialmente con el método celular (91, 81, 82).

La Dinámica Molecular se encuentra en una fase de consolidación y expansión. Se han tratado transiciones de fase como una extrapolación de las propiedades del sólido y del líquido (30). Se han conseguido solidificar la fase líquida (34) mediante una manipulación compleja de la serie temporal. Asimismo se han introducido modelos de potenciales heurísticos (29) para tratar metales o moléculas poliatómicas como el agua (21) o mezclas de líquidos (25). Con todo uno de los dominios en que la Dinámica Molecular parece

más adecuada es para controlar la adecuación de los potenciales interatómicos o intermoleculares.

En este trabajo hemos estudiado las características de los potenciales interiónicos del sodio líquido a base de los pseudo potenciales y de diversas funciones dieléctricas. Un análisis de los potenciales nos ha permitido seleccionar provisionalmente los más idóneos y, a continuación se han generado las series correspondientes por Dinámica Molecular. Hemos obtenido las propiedades macroscópicas y al compararlas con las magnitudes experimentales podemos estimar que aproximaciones son más adecuadas para construir el potencial.

Factores de conversión del sistema de unidades atómicas al S.I.

1. Unidades fundamentales

$$1 \text{ u.a.l.} = 5,292 \times 10^{-11} \text{ m}$$

$$1 \text{ u.a.e.} = 4,397 \times 10^{-18} \text{ J}$$

$$1 \text{ u.a.m.} = 1,660 \times 10^{-27} \text{ Kg}$$

2. Unidades derivadas

$$1 \text{ u.a.t.} = 1,033 \times 10^{-15} \text{ s}$$

$$1 \text{ u.a.v.} = 5,213 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

1. Elementos de la Física de Líquidos.

1.1. Tratamiento microscopico del estado líquido

La comprensión de las propiedades de la materia desde el punto de vista microscópico por medio de la Mecánica Estadística es uno de los problemas mas complejos con que se enfrenta la Física Moderna. En la base del mismo se situa el problema de los N-cuerpos, al que no se conoce solución general. Por ello para abordar la física de los medios materiales es necesario hacer aproximaciones e hipótesis que permitan simplificar o soslayar este problema.

El estudio de los gases se simplifica por la debilidad de las interacciones intermoleculares a grandes distancias. Esto permite abordar el problema de N cuerpos tratandolo mediante un desarrollo en serie donde el primer término se refiere a las interacciones binarias, el segundo a las ternarias y así sucesivamente. De esta manera se aproxima la ecuación de estado mediante el desarrollo del virial en serie de racimos (clusters) (1).

El estudio de los sólidos se ve simplificado por el hecho de que la estructura de los mismos implica una disposición ordenada de las moléculas según una red cristalina regular. Esto introduce una simetría de traslación que permite reducir el problema a proporciones manejables.

El estado líquido cuyas características son las den-

sidades elevadas y la ausencia de orden de largo alcance es un problema especialmente difícil de la Física Estadística. En la discusión que sigue nos restringiremos a líquidos simples; esto es, aquellos cuyas partículas tienen simetría esférica.

La termodinámica de los líquidos

En el caso de los líquidos simples, la función de distribución radial, u otras asociadas a ella, juega un papel fundamental en la mayoría de las teorías de líquidos (3). Es posible dar una definición operacional sencilla de la función de distribución radial en la forma siguiente. Consideremos un sistema constituido por N partículas que ocupan un volumen V a una temperatura T . Sean \vec{r}_i , $i=1,2,\dots,N$, las posiciones de las partículas en un instante cualquiera. Podemos elegir una molécula j , y para cada valor de la posible distancia entre las moléculas r , contar cuantas moléculas hay tales que $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ este comprendido entre r y $r+dr$. Se obtiene así, el número $dN(r)$ de moléculas que distan entre r y $r+dr$ de la j -ésima. Se realiza la misma operación para el resto de las moléculas y se promedia sobre todas ellas obteniendo así, para cada r el número medio de moléculas que se encuentran a una distancia entre r y $r+dr$ de una dada, $\bar{N}(r)$. En estas condiciones definimos la función de distribución radial como

$$g(r) = \frac{1}{n} \left\langle \frac{d\bar{N}(r)}{4\pi r^2 dr} \right\rangle \quad [1.1]$$

donde n es la densidad media del líquido, $n=N/V$ y $4\pi r^2 dr$ es el elemento de volúmen en coordenadas esféricas promediado sobre los ángulos, de forma que $d\bar{N}(r)/(4\pi r^2 dr)$ es la densidad media local a una distancia r de cualquier molécula. Los paréntesis angulares indican un promedio temporal. Así, $g(r)$, se puede interpretar como la densidad relativa promedio a la distancia r de una molécula.

La función de distribución radial puede utilizarse inmediatamente para obtener las propiedades termodinámicas. Supuesto que las interacciones entre las moléculas son binarias y que llamamos $\phi(r)$ al potencial que describe esta interacción; para cualquier molécula tomada como origen, la energía potencial asociada a esta molécula y a las demás del fluido que distan entre r y $r+dr$ de ella es

$$\phi(r) \cdot n \cdot g(r) \cdot 4\pi r^2 dr$$

La energía potencial de esta molécula genérica debido al resto del fluido se obtiene integrando sobre todos los valores posibles de r . Y la energía potencial total del sistema de N moléculas será

$$\bar{V} = \frac{N}{2} \int_0^{\infty} n \phi(r) g(r) 4\pi r^2 dr$$

donde el factor 1/2 se introduce porque cada par de moléculas se ha contado dos veces. Poniendo la energía cinética como

$$\bar{K} = \frac{3}{2} N k T$$

tenemos que la energía interna específica será

$$u = \frac{\bar{K} + \bar{V}}{N} = \frac{3}{2} k T + \int_0^{\infty} \phi(r) g(r) 4\pi r^2 dr \quad [1.2]$$

Como la función de distribución radial es distinta a distintas temperaturas y densidades tenemos que estrictamente es

$$u = u(n, T)$$

y la ecuación [1.2] nos proporciona la energía interna del sistema.

Se puede obtener, en forma análoga, una expresión para la ecuación de estado basandose en las nociones de esfuerzo y presión en un fluido. Es un resultado clásico que para un sistema hidrostático en que las moléculas se ejercen fuerzas a pares $F(r_{ij})$ la presión en la superficie del mismo se puede obtener del teorema del virial en la forma (4)

$$p = n k T + \frac{1}{3} \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i,j < i}^N r_{ij} F(r_{ij}) \right\rangle$$

donde el término dentro de los parentesis angulares se llama virial

del sistema. Se puede calcular el valor medio del mismo siguiendo un procedimiento análogo al usado para obtener el valor medio de la energía potencial y tener así

$$p = nkT + \frac{1}{6} n^2 \int_0^\infty \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} g(r) 4\pi r^2 dr \quad [1.3]$$

que por ser $g(r)=g(r;n,T)$ sera $p=p(n,T)$ de forma que esta es la ecuación de estado. La función de distribución radial determina toda la termodinámica del sistema mediante las ecuaciones [1.2] y [1.3], debido a esto la función de distribución radial juega un papel central en la física de líquidos. La función de distribución radial puede obtenerse directamente de la experiencia a partir del análisis de los resultados de los resultados de la difracción de rayos X o de neutrones por los líquidos.

En los experimentos de este tipo se obtiene una función de intensidad difractada un angulo ϑ , $I(\vartheta)$ que se puede demostrar que esta relacionada con las posiciones de las moléculas mediante

$$I(q) = I(q_0) \left\langle \sum_{i,j} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle$$

siendo $q = \frac{1}{\lambda} 4\pi \sin \frac{\vartheta}{2}$, con λ la longitud de onda de la radiación usada, e $I_0(q)$ igual a la intensidad difundida por una sola molécula, que se puede calcular a partir de los parametros de la sustancia que se estudia. Es común definir el factor de estructura

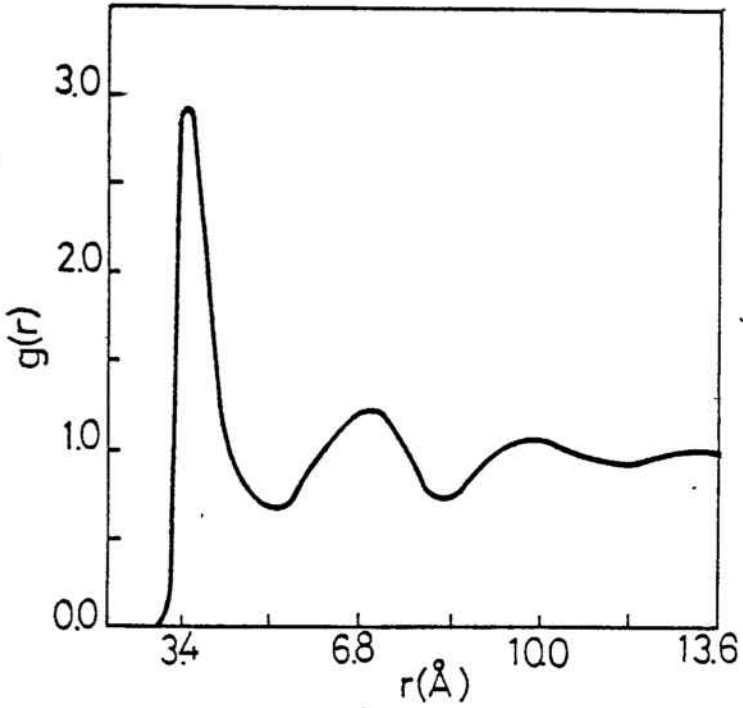
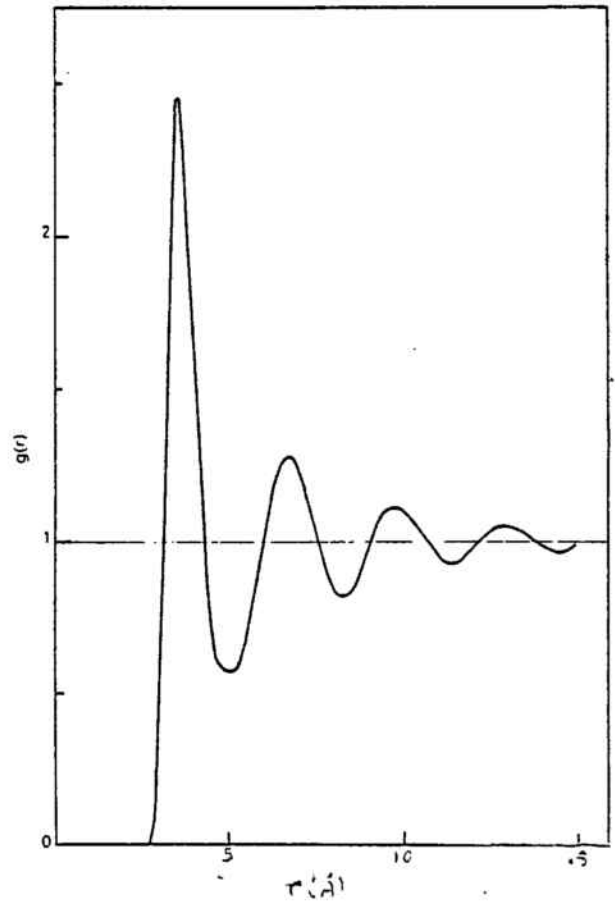


Figura 1.1.- Función de distribución radial experimental del Argon líquido obtenida por Yarnell et al. (5).

Figura 1.2.- Función de distribución radial experimental del Sodio líquido obtenida de los resultados de Greenfield et al. (6).



como

$$S(q) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i_1} e^{i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_i)} \right\rangle$$

que está directamente relacionada con la magnitud experimental $I(\theta)$. Se puede entonces calcular el promedio termodinámico de la magnitud entre $\langle \dots \rangle$ por un procedimiento análogo al seguido para obtener las propiedades termodinámicas y llegar así a la siguiente relación entre $S(q)$ y $g(r)$

$$S(q) = 1 + n \int [g(r) - 1] e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad [1.4]$$

donde la integral es una transformada de Fourier que invertida da

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 n} \int [S(q) - 1] e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{q} \quad [1.5]$$

función esta que nos permite obtener la función de distribución radial a partir de la función de intensidad experimental $I(\theta)$.

Se han realizado experiencias de este tipo con diversos líquidos. Podemos citar como ejemplos las funciones de distribución radial que aparecen en las figuras 1.1 y 1.2. La primera corresponde a los resultados de Yarnell et al. (5) para el argón líquido en la proximidad del punto triple y la segunda a la

función de distribución radial del sodio líquido cerca del punto de fusión debida a Greenfield et al. (6). En ambos casos se observan claramente las características típicas de la función de distribución radial. Es prácticamente nula hasta un valor de la distancia asimilable al radio de la molécula y a partir de ahí oscila en una forma amortiguada alrededor de $g(r)=1$. Los picos y valles que se observan se interpretan como que las moléculas alrededor de una dada se disponen en capas sucesivas que envuelven a esta molécula.

Debido a las cualidades de la función de distribución radial que hemos comentado, esta se ha convertido en el elemento central de la física del estado líquido. Así, el objetivo principal de los formalismos teóricos es obtener un procedimiento que permita calcular la función de distribución radial de un sistema dado a partir de las propiedades de sus partículas. Esto es, a partir de la forma del potencial binario $\phi(r)$ que describe las interacciones entre las mismas.

Se han desarrollado varios formalismos para relacionar la función de distribución radial y el potencial intermolecular $\phi(r)$. El mas antiguo de estos formalismos es la ecuación de Born-Gree-Yvon cuya deducción se basa en calcular la fuerza media que actúa sobre una partícula del fluido y relacionarla con la función de distribución radial y la función de correlación

ternaria $n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$ que nos da la probabilidad de encontrar una partícula en r_1 en el supuesto de que haya otras en \vec{r}_2 y \vec{r}_3 (3). Se hace entonces la aproximación de superposición que se expresa como

$$n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) = n^3 g(r_{12}) g(r_{23}) g(r_{13})$$

y la expresión que se obtiene entre $\phi(r)$ y $g(r)$ es

$$-kT \nabla_1 \ln g(r_{12}) = \nabla \phi(r_{12}) + n \int \nabla_1 \phi(r_{13}) g(r_{23}) g(r_{13}) d\vec{r}_3$$

que es una ecuación integro-diferencial que se tiene que resolver en forma numérica.

Se han desarrollado otras ecuaciones de este tipo basadas en definir la función de correlación directa por medio de la ecuación de Ornstein-Zernike (3) en la forma

$$h(r) = c(r) + n \int c(r_{13}) h(r_{23}) d\vec{r}_3$$

donde $h(r) = g(r) - 1$. Esta es una ecuación integral que una vez conocida la $g(r)$ nos permite obtener la $c(r)$. Se procede en esta situación a desarrollar un formalismo análogo al desarrollo en serie de racimos para las funciones $g(r)$ y $c(r)$ de forma que después agrupando y simplificando términos de estos desarrollos es posible

obtener relaciones aproximadas entre $c(r)$, $g(r)$ y el potencial $\phi(r)$. Las más conocidas de ellas son

$$c_{PY}(r) = g(r) \left(1 - e^{-\frac{\phi(r)}{kT}} \right)$$

$$c_{HNC}(r) = g(r) - \ln g(r) - \frac{\phi(r)}{kT} - 1$$

la primera es la aproximación de Perkus-Yewick, PY, y la segunda la llamada aproximación "hippernetted-chain", HNC. Cada una de estas relaciones analíticas, junto con la ecuación de Ornstein-Zernike constituye una ecuación integral entre $\phi(r)$ y $g(r)$.

Las teorías para la relación entre $\phi(r)$ y $g(r)$ que hemos presentado aquí no son las únicas que existen, pero si las que han alcanzado una mayor difusión y han sido mas ampliamente usadas. Todas ellas dan resultados cualitativamente aceptables aunque difieren entre sí en forma cuantitativa. Además excepto en casos excepcionales su solución es difícil y sólo se puede hacer en forma numérica.

Como ejemplos de aplicación de las ecuaciones integrales para obtener propiedades del estado líquido podemos citar el trabajo de Ashcroft y Leckner (7). Establecieron que el factor de estructura experimental de varios metales líquidos se puede obtener en muy Buena aproximación resolviendo la ecuación de Perkus-

Yewick para el potencial de esfera rígida.

$$\phi(r) = \begin{cases} +\infty & r < \sigma \\ 0 & r \geq \sigma \end{cases}$$

donde σ es el radio de la esfera. La aplicación al caso de Na se ve en la figura 3. Otro ejemplo sería la solución de las ecuaciones PY y HNC para el potencial Lennard-Jones 12-6.

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

con parámetros adecuados para describir el argón líquido que dada por Watts y McGee (8) puede verse en la figura 1.4.

Coefficientes de transporte

Hemos visto que la "Termostática" de los líquidos nos queda determinada por la función de distribución radial que es una función únicamente de las posiciones de las moléculas del sistema y que no depende del tiempo. Para estudiar las propiedades de transporte es necesario introducir un nuevo tipo de funciones del estado del sistema de N partículas que son las llamadas funciones de correlación dependientes del tiempo (9). Existe una función distinta para cada coeficiente de transporte. Vamos a centrarnos en el caso más simple que es del coeficiente de autodifusión

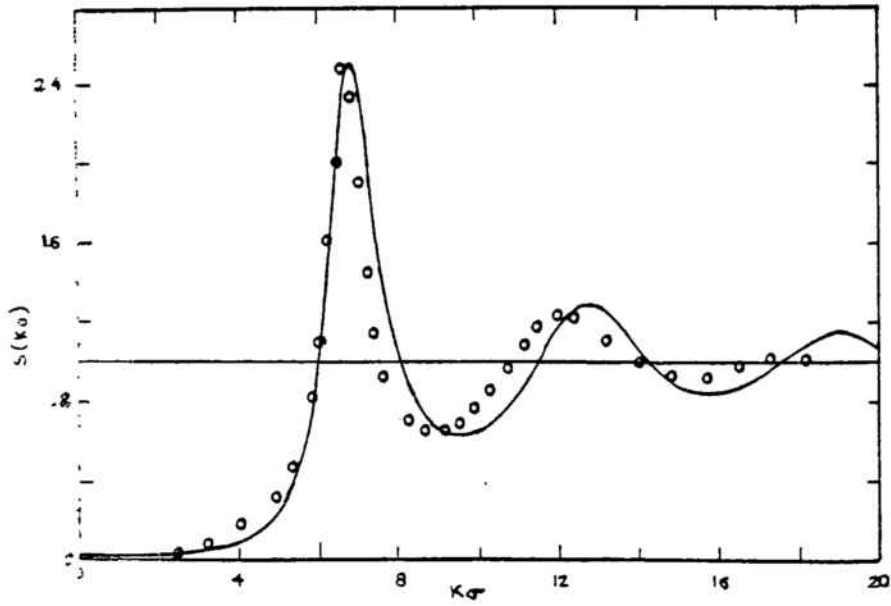


Figura 1.3.- Comparación del factor de estructura de esfera rígida obtenido por Ashcroft y Leckner de la ecuación PY con el experimental.

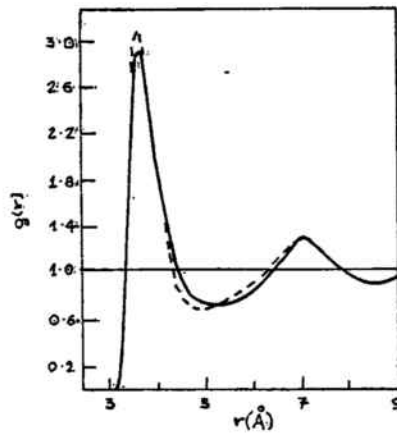


Figura 1.4.- Soluciones de la ecuación PY (---) y de la HNC (—) para el potencial Lennard-Jones 12-6.

sión, pues los demás son formalmente análogos.

Si designamos por $G(\vec{r}, t)d\vec{r}$ la probabilidad de que una partícula que estaba en $\vec{r}=0$ cuando $t=0$, este en el elemento de volumen $d\vec{r}$ en \vec{r} en el instante t , la ecuación hidrodinámica de la difusión nos dice que se verifica

$$\frac{\partial G(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 G(\vec{r}, t)$$

siendo D el coeficiente de autodifusión, con la condición inicial

$$G(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r})$$

Esta ecuación se puede resolver en el espacio de Fourier obteniendo

$$F(\vec{q}, t) = e^{-k^2 D t}$$

con

$$F(\vec{q}, t) = \int G(\vec{r}, t) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$

derivando dos veces estas últimas expresiones, particularizando en $k=0$ e identificando las derivadas se obtiene

$$-2Dt = -\frac{1}{3} \int_0^\infty 4\pi r^2 G(\vec{r}, t) d\vec{r}$$

que se puede escribir

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt \quad [1.6]$$

que nos dice que el desplazamiento cuadrático medio de las moléculas en un líquido crece linealmente con el tiempo; así, si conocemos la función $\langle r^2(t) \rangle$ podemos obtener D.

Como estos resultados se basan en una ecuación hidrostática, solo podemos esperar observar este comportamiento lineal para valores de t suficientemente grandes. En la práctica es necesario introducir una corrección y escribir la ecuación 1.6 en la forma

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt + a \quad [1.7]$$

Además del desplazamiento cuadrático medio existe otra función que se usa ordinariamente para realizar el estado microscópico del sistema y el coeficiente de autodifusión D. Se trata de la función de autocorrelación de velocidades normalizada definida como

$$\psi_v(t) = \frac{\langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle}{\langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(0) \rangle} \quad [1.8]$$

donde $\vec{v}(t)$ representa la velocidad de una molécula como función del tiempo y los paréntesis angulares un promedio termodinámico. Puesto que obviamente para cualquier molécula es

$$\vec{r}(t) = \int_0^t \vec{v}(t') dt'$$

es fácil obtener que la $\langle r^2(t) \rangle$ y la $\psi(t)$ están relacionadas en la forma

$$\langle r^2(t) \rangle = 2\langle r^2 \rangle \int_0^t (t-s) \psi_N(s) ds$$

y así será

$$D = \frac{kT}{m} \int_0^\infty \psi_N(s) ds \quad [1.9]$$

Resulta, pues, que el coeficiente de autodifusión que da determinado conociendo una cualquiera de las funciones dependientes del tiempo $\langle r^2(t) \rangle$ o $\psi_N(t)$.

Es posible relacionar estas funciones con experimentos de difracción inelástica de neutrones mediante la función

$$z(\omega) = \int_0^\infty \psi_N(t) \cos(\omega t) dt \quad [1.10]$$

que se llama la densidad espectral de la función de autocorrelación de velocidades.

En las experiencias de difracción inelástica de neutrones se mide la radiación que experimenta un cambio de momento

lineal $\hbar\vec{q}$ y un cambio de energía $\hbar\omega$ de forma que la intensidad obtenida es una función $I(\vec{q}, \omega)$.

Esta intensidad tiene dos contribuciones. Una debida a los centros difusores idénticos que constituyen la muestra y otra a centros difusores distintos tales como isótopos que se encuentran en ella. La primera se llama intensidad coherente y la segunda incoherente. Por analogía al caso de la función de distribución radial se define los factores de estructura $S(q, \omega)$ y $S_i(q, \omega)$ que son proporcionales respectivamente a la contribución coherente de la radiación difundida y a la contribución incoherente. Haciendo experiencias con distintas concentraciones de isótopos se pueden distinguir estas dos contribuciones.

Se puede demostrar que la función $Z(\omega)$ definida por la fórmula [1.10] está relacionada con $S_i(q, \omega)$ en la forma

$$Z(\omega) = \omega^2 \left[\frac{S_i(q, \omega)}{q^2} \right]_{q \rightarrow 0}$$

de forma que los experimentos de difracción inelástica de neutrones nos dan esta densidad espectral de la función de autocorrelación de velocidades.

La realización práctica de estas experiencias es, sin embargo muy difícil de forma que se han realizado pocas determinaciones de $Z(\omega)$ de este tipo y la precisión de las mismas es du dosa (10). Podemos citar los resultados de Cooking, Randolph y Egelestaff para el Na (11) representados en la figura 1.5.

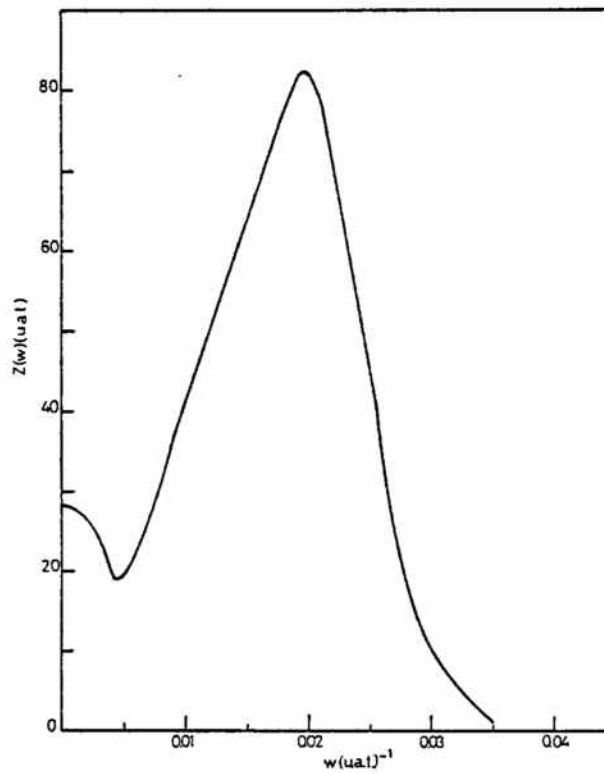


Figura 1.5.- Densidad espectral de la función de autocorrelación de velocidades obtenida experimentalmente por Cooking et al. (11).

Hasta aquí hemos visto los elementos del formalismo teórico del coeficiente de autodifusión. El tratamiento de los demás coeficientes de transporte es más complejo aunque conceptualmente sigue las mismas líneas. Se obtiene así expresiones para los coeficientes de transporte bien en términos de desplazamientos cuadráticos como las fórmulas de Helfand o de funciones de autocorrelación como las fórmulas de Kubo (1). Hemos visto estos resultados para la autodifusión. Para la viscosidad serían

$$\eta = \frac{1}{2V k T t} \left\langle \sum_{j=1}^N [x_j(t) p_{x_j}(t) - x_j(0) p_{x_j}(0)]^2 \right\rangle$$

en términos de desplazamientos cuadráticos, o

$$\eta = \frac{1}{V k T} \int_0^{\infty} \langle J(0) \cdot J(t) \rangle dt$$

con

$$J = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_{x_i} p_{z_i}}{m} + \varepsilon_i F_{ix} \right)$$

en términos de una función de autocorrelación.

1.2. El método de la Dinámica Molecular

En su estado actual no disponemos de formalismos teóricos para el estado líquido que nos permitan obtener las propiedades de las substancias a partir de las de sus partículas constituyentes. Las teorías de la estructura fallan a la hora de darnos una descripción suficientemente precisa de la función de distribución radial. Determinar las funciones de correlación dinámicas $\langle r^2(t) \rangle$ ó $\psi_N(t)$ es un problema todavía más difícil.

El desarrollo que se ha producido a partir de 1960 en el campo de los ordenadores ha permitido saltar barreras en el campo del cálculo numérico que en otros tiempos eran infranqueables. En materia de física de líquidos esto ha significado la introducción de nuevos procedimientos para abordar el problema del cálculo de funciones del tipo de $g(r)$, $\langle r^2(t) \rangle$ ó $\psi(t)$.

Idealmente, para un sistema de N partículas de las que se conocen las posiciones y las velocidades como función del tiempo, $\vec{r}(t)$, $\vec{v}(t)$, se puede obtener cualquier función de correlación microscópica en una forma directa, a partir de las definiciones de estas funciones de correlación como lo son las fórmulas [1.1], [1.6] y [1.8].

Una técnica desarrollada para ello, llamada Dinámica Molecular consiste en esencia en calcular las posiciones $\vec{r}_i(t)$ y

$\vec{v}_i(t)$ de un sistema de un número N de partículas con $100 \lesssim N \lesssim 1000$ en instantes de tiempo sucesivos. Los intervalos de tiempo Δt han de ser suficientemente pequeños como para que la aceleración que sufre una partícula por efecto de las fuerzas que le ejercen todas las demás no varíe apreciablemente con la distancia recorrida en Δt . Así $\Delta \vec{r}$ y $\Delta \vec{v}$ se puedan aproximar por

$$\Delta \vec{r} = \vec{r}(t+\Delta t) - \vec{r}(t) = \vec{v}(t) \Delta t + \frac{1}{2} \vec{a} \Delta t^2 \quad [1.11]$$

$$\Delta \vec{v} = \vec{v}(t+\Delta t) - \vec{v}(t) = \vec{a} \Delta t \quad [1.12]$$

introduciendo un error insignificante. Esto significa simplemente escoger un Δt suficientemente pequeño para que el desarrollo en serie de Taylor de la posición de una molécula como función del tiempo en un entorno del instante t

$$\vec{r}(t+\Delta t) = \vec{r}(t) + \left(\frac{d\vec{r}}{dt}\right)_t \Delta t + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\vec{r}}{dt^2}\right)_t \Delta t^2 + \dots$$

se pueda truncar en el cuarto término.

El cálculo de la evolución dinámica del sistema requiere el conocimiento de la fuerza $\vec{F}(r)$ que una partícula del sistema sufre por el hecho de estar a una distancia r de otra. En estas condiciones, si se tiene que las moléculas en el instante t ocupan posiciones $\vec{r}(t)$ y tienen velocidades $\vec{v}(t)$, se puede calcular para cada par de moléculas i y j la distancia que las separa

$$r_{ij} = | \vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t) |$$

de aquí obtener la aceleración que sufrirá cada molécula por efecto de las demás mediante

$$\vec{a}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{1}{m} \vec{F}(r_{ij}) \quad [4.13]$$

y entonces, aplicando las ecuaciones (1) y (2) se podrán calcular las nuevas posiciones y velocidades en $t+\Delta t$: $\vec{r}(t+\Delta t)$, $\vec{v}(t+\Delta t)$. El mismo procedimiento puede aplicarse para ir del instante $t+\Delta t$ al $t+2\Delta t$ y así sucesivamente. De esta forma, partiendo de unos valores arbitrarios de posiciones y velocidades en el instante inicial, $\vec{r}(0)$ y $\vec{v}(0)$, se puede calcular una sucesión indefinidamente larga de valores $\vec{r}(t)$ y $\vec{v}(t)$ que constituyen una descripción de la evolución dinámica del sistema.

El objetivo que se persigue al calcular la serie de posiciones y velocidades $\vec{r}(t)$, $\vec{v}(t)$ para un sistema de N partículas es poder utilizar estos datos para substituirlos en funciones microscópicas que impliquen posiciones y velocidades y promediar sobre partículas y sobre el tiempo para obtener los promedios correspondientes a las diversas funciones de correlación mencionadas anteriormente. Para que esto sea significativo debe suceder que la evolución dinámica de los varios centenares de partículas que la tecnología actual de ordenadores permite tratar por este método sea una descripción suficientemente aproximada de lo que sucede

en un elemento de volumen en el interior de un líquido.

Si simplemente considerasemos las N partículas evolucionando bajo sus fuerzas mútuas sin más, obtendríamos un comportamiento muy afectado por las condiciones anisótropas de superficie libre más parecido al de una gota microscópica en el vacío que al de un elemento de volumen rodeado por todas partes de elementos similares en densidad y estructura. Para ello deben imponerse unas condiciones límites que simulen la influencia del resto del líquido. Esto se hace generalmente mediante las condiciones periódicas de contorno; esto es, se aplica la anterior técnica de cálculo de evoluciones temporales a N partículas contenidas en una caja cúbica que se supone rodeada de 26 réplicas idénticas a ella en dimensiones y distribución relativa de las moléculas (6 que comparten una cara, 12 que comparten una arista y 8 que comparten un vértice). A las moléculas contenidas en el cubo que estudiamos las llamamos moléculas reales y a las contenidas en los 26 cubos que aproximan el entorno moléculas virtuales. Las posiciones de las moléculas virtuales se obtienen a partir de las reales por una traslación en el espacio cuyas componentes pueden ser $LADO$, 0 , $-LADO$, siendo $LADO$ la longitud de la arista del cubo. Se estudia entonces la evolución de las posiciones y velocidades de las moléculas en el cubo bajo las fuerzas que sufren tanto por efecto de las demás moléculas reales como por efecto de las virtuales. En general, las fuerzas intermoleculares decrecen rápidamente con la distancia, de forma que el comportamiento de una molécula en el

líquido viene determinado principalmente por la acción que le ejercen los 15 o 20 vecinos más próximos. Por ello, el papel de las condiciones de contorno se limita a constituir una aproximación del entorno que nuestro elemento de volumen tendría en el interior del líquido eliminando así los efectos de frontera que se tendrían respecto a un límite vacío.

En la práctica, el hecho de que las fuerzas intermoleculares decrezcan rápidamente con la distancia se aplica al hacer los cálculos de Dinámica Molecular usando potenciales truncados a una distancia r_f del origen de forma que la fuerza entre las moléculas es

$$\vec{F}(r) = \begin{cases} -\frac{d\phi}{dr} & , \quad r < r_f \\ 0 & \quad r > r_f \end{cases}$$

De esta manera sucede que solo las moléculas a distancias menores o iguales que r_f de una dada influirán en su movimiento. Esto constituye una aproximación excelente si se elige r_f suficientemente grande.

Los dos elementos esenciales de la Dinámica Molecular son pues la solución numérica de las ecuaciones del movimiento de Newton y las condiciones periódicas de contorno. Ambos implican de hecho aproximaciones de la situación real de un elemento de volumen de un líquido como función del tiempo. La primera de ellas

es una aproximación que puede valorarse en términos de la forma con creta de la función $F(r)$, la velocidad media de las moléculas del sistema y la elección de Δt .

La aproximación del entorno del elemento de volumen del fluido por las condiciones periódicas de contorno no es fácilmente cuantificable y su justificación tiene un carácter inductivo. De hecho son las condiciones de contorno más convenientes y sencillas de las que se pueden utilizar. Su justificación se basa en los bue nos resultados obtenidos. Aunque pueden generar efectos perniciosos. En especial sobre las correlaciones de alto orden.

La Dinámica Molecular se introdujo en 1959 en una serie de trabajos publicados en 1959 por B.J. Alder y T.E. Wainwright en el Journal of Chemical Physics (12,13). En ellos se estudiaba un sistema muy simple como es el líquido cuyas moléculas son esferas rígidas. Estos primeros estudios estuvieron dirigidos hacia funda mentar el método en una forma empírica realizando cálculos con dis tintos números de moléculas para ver la influencia de este en las propiedades obtenidas o haciendo cálculos con distintas condiciones de contorno (especulares y periódicas) para ver la influencia de estas en el comportamiento del sistema. Contienen también estos pri meros trabajos algunas aplicaciones interesantes a la física de lí- quidos; podemos citar la determinación de la ecuación de estado $p=p(n)$ para el sistema de esferas rígidas que era un tema polémico

pués mientras el cálculo de la misma mediante las teorías PY y HNC mostraba una variación continua, la teoría BG predecía una transición de fase. Los cálculos de Alder y Wainwright sugirieron una transición de fase en el sistema de esferas rígidas pero que sin embargo las curvas $p=p(n)$ PY y HNC estaban más próximas en valor numérico a las obtenidas por Dinámica Molecular.

Las primeras aplicaciones a sistemas reales contrastables con experiencias de laboratorio son debidas primeramente al trabajo de A. Rahman publicado entre 1964 y 1966 (13,14) y continuación de L.Verlet y sus colaboradores publicados entre 1967 y 1973 (15,16,17,18). Estos autores realizaron un estudio exhaustivo del argón en el estado líquido tomando como fuerza intermolecular entre átomos de argón la definida por el potencial de Lennard-Jones 6-12

$$\phi(r) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

que desde su introducción a principios de este siglo ha sido ampliamente utilizado en el cálculo de propiedades de la materia en cualquiera de los tres estados. Este vasto conjunto de trabajos contienen cálculos de $g(r)$, $\psi(t)$, $\langle r^2(t) \rangle$ coeficientes de transporte y otras propiedades en un amplio margen de densidades y temperaturas obteniendo una buena concordancia con la experiencia y utilizando esos resultados para hacer la crítica de los modelos teóricos.

Posteriormente la Dinámica Molecular como método de investigación de líquidos ha tenido un amplio desarrollo en campos tan diversos como el estudio del potencial intermolecular en el caso del agua por Rahman y Shillinger (19-21), de las sales fundidas de Sangster y Dixon (22-24), de mezclas binarias de líquidos de Jaccucci et al. (25), de metales líquidos por Lewis y Callaway (26), Lee et al.(27), Mountain y Hawn (28), Giró et al.(29), de cambios de fase sólido líquido por Jensen et al, (30,31), o líquido-sólido por Mandel et al. (32,33), Hsu y Rahman (34) y otros. Es un hecho que el Método de la Dinámica Molecular constituye hoy en día una técnica ampliamente utilizada para el análisis de los problemas de la física del estado líquido.

2. El potencial binario efectivo en metales líquidos.

2.1. Fuerzas intermoleculares

Evaluar las propiedades de la materia en el estado líquido, sea mediante los formalismos teóricos basados en Ecuaciones Integrales o mediante la Dinámica Molecular, requiere conocer las fuerzas intermoleculares entre las partículas de la sustancia que se estudia.

Determinar la fuerza o el potencial intermolecular $\phi(r)$ es difícil. Por ello muchos cálculos en Física del Estado Líquido se han hecho a base de potenciales ficticios simples, tales como esferas rígidas y pozos cuadrados que describen solo cualitativamente las interacciones reales entre moléculas.

El estudio de las sustancias reales se ha visto particularmente restringido a los gases nobles que se pueden describir en una buena aproximación mediante un potencial Lennard-Jones 12-6 (1).

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

Durante las dos últimas décadas, técnicas de la Física del Estado Sólido aplicadas a la descripción de líquidos han permitido desarrollar un formalismo teórico que permite la evaluación de potenciales intermoleculares entre pares de iones de un metal líquido (35).

El modelo teórico generalmente aceptado para el tratamiento de las fuerzas intermoleculares en los metales líquidos consiste en describir el metal como una distribución de iones positivos sumergida en un medio de electrones. En estas condiciones se acepta que la fuerza entre los iones proviene de dos fuentes:

- 1) La interacción directa entre los iones
- 2) La interacción indirecta entre los iones por medio de los electrones.

La primera contribución esta determinada por la repulsión electrostática de Coulomb entre las cargas de los iones y la repulsión debida al principio de exclusión de Pauli entre las capas de electrones asociadas a los iones. La segunda contribución viene dada por el hecho de que los electrones de conducción se encuentran distribuidos entre los iones ejerciendo el equivalente a una fuerza atractiva entre ellos. Su cálculo no es elemental, y lo que en realidad se calcula es el potencial asociado a esta fuerza. El cálculo requiere separar el movimiento de los electrones del de los iones por medio de la aproximación de Born-Oppenheimer. En esta situación, los electrones "ven" a los iones como puntos de potencial fijos que interaccionan con ellos. Los iones por su parte "ven" a los electrones como una distribución continua de carga que es la que va a determinar la contribución 2). Esta distribución está condicionada por la interacción de los iones con los electrones, y por la interacción de los mismos electrones entre sí.

El procedimiento de cálculo del potencial se basa en determinar la energía total de un ión en un metal debida a la presencia de los demás iones y del gas electrónico. Una vez calculada esta energía se la separa en dos partes, una dependiente de la estructura $E_{de}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, y otra independiente de la misma E_{ie} de forma que la energía total es:

$$E = E_{de}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) + E_{ie}$$

La contribución dependiente de la estructura se descompone en suma de interacciones binarias en la forma:

$$E_{de}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i>j} e(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

y $e(\vec{r}_{ij})$ se identifica con el potencial binario buscado $\phi(\vec{r}_{ij})$, es decir:

$$\phi(\vec{r}) \equiv e(\vec{r})$$

En la energía total contribuyen la interacción directa y la indirecta. La contribución directa está dada por la ley de Coulomb para la repulsión electrostática entre los iones:

$$\sum_{i>j} \frac{ze^2}{r_{ij}}$$

que nos va a dar la correspondiente contribución aditiva al poten-

cial binario total:

$$\phi_c = \frac{ze^2}{r} \quad [2.1]$$

Sin embargo, investigaciones sobre fuerzas repulsivas entre iones en sólidos han demostrado que no hay suficiente con la fuerza coulombiana. Esta es relativamente débil a distancias medias y grandes y la interacción directa cuando los iones están en contacto crece mas rápidamente que la fuerza electrostática (36).

Esta fuerza adicional se interpreta como una repulsión entre las capas electrónicas externas del ión debida a la repulsión de Pauli que se produce al solaparse las funciones de onda electrónicas. Su tratamiento sobre las bases de la Mecánica Cuántica implica la solución aproximada de la ecuación de Schrodinger para las funciones de onda electrónicas en átomos de muchos electrones. Por si mismo el tratamiento es complicado y su aplicación a átomos sencillos, como el de Helio por ejemplo, ya conduce a formas funcionales bastante complejas pero que pueden ser aproximadas satisfactoriamente por una forma exponencial del tipo (37):

$$V(r) = A e^{-\alpha r}$$

donde para el ejemplo mencionado del helio es $A = 481 \text{ eV}$ y $\alpha = 0,412 \text{ A}$

En 1934 Born y Mayer (38) demostraron que se puede obtener una buena correlación entre las propiedades calculadas y observadas

para los sólidos iónicos si se supone que esta repulsión es de la forma

$$\phi_{\text{rep}} = A e^{-\alpha r} \quad [2.2]$$

siendo A y α constantes. Donde se puede tomar $\alpha = 2,899 \times 10^{-10} \text{ m}^{-1}$ para todos los iones y A se obtiene de la ecuación:

$$A = \alpha \left(1 + \frac{Z_i}{n_i} + \frac{Z_j}{n_j} \right) e^{\alpha (R_i + R_j)} \quad [2.3]$$

donde a es una constante fija e igual a $a = 5,438 \times 10^{-20} \text{ J}$, Z_i y Z_j son las valencias de los dos iones interactuantes, n_i y n_j son los números máximos de electrones en el último nivel de energía del átomo y R_i y R_j son los radios iónicos de los iones. Estos últimos se pueden obtener de datos cristalográficos; Born y Mayor utilizaron los datos dados por Goldschmidt (39).

Tenemos así que la primera contribución al potencial iónico es:

$$\phi_{\text{ie}}(r) = \frac{Z e^2}{r} + A e^{-\alpha r} \quad [2.4]$$

El cálculo de la interacción indirecta por medio de los electrones $\phi_{\text{ie}}(r)$ se realiza en base a un tratamiento más moderno, con base en la Mecánica Cuántica, y que no admite de momento ajustes y simplificaciones. Las siguientes secciones se dedican a este tratamiento para poder explicitar la expresión para el potencial total:

$$\phi(r) = \phi_{ii}(r) + \phi_{iei}(r) \quad [2.5]$$

En la bibliografía sobre el tema suelen utilizarse las unidades atómicas en las que la unidad de longitud vale 1 u.a.l. = $0,529 \times 10^{-10}$ m y la unidad de energía es 1 u.a.e. = $4,357 \times 10^{-18}$ J. En el tratamiento de los potenciales metálicos que sigue a continuación usaremos sistemáticamente estas unidades.

2.2. La energía de interacción ión-electrón

Un electrón libre en las proximidades de un ión aislado se ve sometido a un potencial electrostático procedente del núcleo:

$$w_j(r) = \frac{Ae^2}{r} \quad [2.6]$$

siendo e la carga del electrón, A el número atómico del metal y r la distancia entre el electrón y el núcleo del ión. A este potencial se superpone el potencial repulsivo debido a las cargas de electrones ligados al núcleo. La repulsión es de dos tipos: una puramente electrostática que hace que a distancias largas el potencial que sufre el electrón libre sea de la forma:

$$V(r) = \frac{Ze^2}{r}$$

siendo Z la valencia del ión, y otra de tipo cuántico debida al principio de exclusión de Pauli que impide a los electrones ocupar el mismo estado cuántico. Esta repulsión constituye el término predominante en las proximidades del núcleo iónico e implica la exclusión de la presencia de un electrón libre en esta región. Esta imagen es la base de tratamiento de la interacción ión-electrón en el formalismo de los pseudopotenciales (40). El hecho de que los electrones libres esten excluidos de la región del núcleo, aunque puedan moverse libremente por el resto de la red iónica, se puede formular en lenguaje de la Mecánica Cuántica postulando que las funciones de onda de los electrones libres son ondas planas fuera del núcleo ióni-

co y unas funciones ortogonales a las funciones de onda de los electrones ligados dentro.

Sobre la base de estas ideas, la formulación general del tratamiento de interacción ión-electrón se desarrolla en la forma siguiente. Se supone que la energía potencial total de un electrón de valencia se puede expresar como suma de contribuciones debidas, a los iones individuales, $w(r)$. Si tenemos N iones localizados en los puntos $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$ en una configuración específica del sistema, la energía potencial total del electrón situado en \vec{r} será:

$$W_j(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N w_j(|\vec{r} - \vec{R}_j|) \quad [2.7]$$

Se supone además que es aplicable la aproximación de Born-Oppenheimer; esto es, que siendo los iones mucho mas pesados que los electrones se puede tratar por separado el movimiento de unos y otros de forma que se puede hablar de un potencial iónico total sin hacer referencia a la configuración específica instantánea de los iones.

En el metal líquido, los electrones de conducción se mueven en la red desordenada de los iones positivos de forma que la función de onda $\psi(\vec{r})$ para un electrón situado en \vec{r} deberá satisfacer la ecuación de Schrodinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + W_j(\vec{r}) \psi = E \psi \quad [2.8]$$

las funciones de onda de los electrones ligados, ψ_{c_j} , satisfacen también la misma ecuación, de forma que estas funciones son las mismas que en el ión aislado, $\psi_{c_j} = \psi_c$. Las energías E_{c_j} serán diferentes debido al efecto constante de los átomos vecinos.

Puesto que formalmente conocemos las funciones de onda de los electrones ligados podemos obtener ahora una expresión para las de los electrones de conducción. Para ello se desarrollan las funciones de onda de los electrones de conducción en ondas planas modificadas de forma que sean ortogonales a los estados de los electrones ligados. Usando la notación vectorial de Dirac podemos escribir esta función de onda como (40);

$$\phi_{\text{opv}}^{\vec{k}} = |\vec{k}\rangle - \sum_{c,j} |c,j\rangle \langle c,j|\vec{k}\rangle \quad [2.9]$$

donde

$$|\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

representa la onda plana. El ket

$$|c,j\rangle \equiv \psi_{c,j}(\vec{r})$$

representa la función de onda del electrón ligado j -ésimo en el estado cuántico c , y el producto escalar es;

$$\langle c,j|\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} \int \psi_{c,j}^* e^{i\vec{k}\vec{r}} d\vec{r}$$

La función de onda ϕ_{0p0}^k es ortogonal a cualquier estado ligado, pues al constituir una base los estados $|c,j\rangle$ deben verificar la condición de ortogonalidad

$$\langle c,j | c',j' \rangle = \delta_{c,j,c',j'}$$

En estas condiciones, la función de onda de un electrón de conducción se podrá escribir como una combinación lineal de ondas planas ortogonalizadas en la forma

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{q}} a_{\vec{q}}(\vec{k}) \left(1 - \sum_{c,j} |c,j\rangle \langle c,j| \right) |\vec{k} + \vec{q}\rangle \quad [2.10]$$

donde caracterizamos la función de onda por el vector de ondas $|\vec{k}\rangle$ y representamos las ondas planas mediante $|\vec{k} + \vec{q}\rangle$ donde \vec{q} varía para ir considerando distintas ondas planas.

Podemos ahora definir la pseudofunción de onda para los electrones de conducción como (8,9)

$$\phi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{q}} a_{\vec{q}}(\vec{k}) |\vec{k} + \vec{q}\rangle \quad [2.11]$$

Observemos que la pseudofunción de onda así definida es similar a la función de onda real $\psi_{\vec{k}}$ fuera del núcleo debido a que el efecto de $|c,j\rangle \langle c,j|$ es prácticamente nulo fuera de éste, pues las funciones de onda de los estados ligados decrecen rápidamente con la distancia. Si sustituimos la función de onda de los electrones de conducción en la ecuación de Schrodinger que deben verificar, y

definimos el pseudopotencial $W_b(r)$ mediante

$$W_b(r) = W_g(r) + \sum_{c,j} (\bar{E}_k - E_{c,j}) |c,j\rangle \langle c,j| \quad [2.12]$$

siendo E_k la energía del electrón de conducción, tenemos que la pseudofunción de onda verifica también una ecuación de Schrodinger de la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_k + W \phi_k = E_k \phi_k \quad [2.13]$$

donde los valores propios de la energía para la pseudofunción de onda ϕ_k son los mismos que los de la función de onda ψ_k . Tenemos así que el problema de calcular la energía del sistema formado por los electrones de conducción interaccionando con la red de iones es equivalente al de buscar la energía de las partículas descritas mediante las pseudofunciones de onda ϕ_k sometidas al pseudopotencial W_b . Este segundo problema tiene la ventaja sobre el primero de que el pseudopotencial se puede tratar mediante la teoría de perturbaciones de la Mecánica Cuántica; pues si observamos el segundo término de la ecuación de definición del pseudopotencial veremos que su valor esperado está dado por

$$\int \sum_{c,j} (\bar{E}_k - E_{c,j}) |\langle \vec{k} | c,j \rangle|^2 d\vec{k}$$

lo que significa que esta contribución se comporta como un potencial positivo debido al signo positivo de $E_k - E_{c,j}$, y que en la región del núcleo tiende a cancelar el potencial fuertemente atractivo de éste

debido a la contribución del operador $|c,j\rangle\langle c,j|$. Esto es, el pseudopotencial $W_b(r)$ representa una función débil en todo el intervalo de definición.

Tratamiento perturbativo

El tratamiento que sigue consiste en calcular la energía de interacción entre los electrones de valencia y los iones. Consideraremos que el pseudopotencial $W_b(\vec{r})$ se puede tratar como una perturbación sobre los estados de los electrones libres. Un electrón libre viene descrito mediante una función de onda de la forma:

$$\psi_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$$

que representa una onda plana y tiene asociada una energía

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Según la teoría de perturbaciones de segundo orden, la energía de un electrón sometido a un potencial débil W_b estará dada por (43).

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle \vec{k} | W_b | \vec{k} \rangle + \sum' \frac{|\langle \vec{k} + \vec{q} | W_b | \vec{k} \rangle|^2}{\frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - |\vec{k} + \vec{q}|^2)} \quad [2.14]$$

siendo

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | w_b | \vec{k} \rangle = \frac{1}{V} \int e^{-i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r}} w_b(r) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

En nuestro caso la hipótesis de aditividad de los potenciales individuales permite escribir la ecuación de definición del pseudopotencial

$$w_b(r) = w_a(r) + \sum_c (E_{\vec{k}} - E_c) |c\rangle \langle c|$$

donde $|c\rangle$ indica el estado ligado de un electrón, j , particular.

Entonces escribiremos el elemento de matriz como

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | w_b | \vec{k} \rangle = \frac{1}{N} \sum_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \langle \vec{k} + \vec{q} | w_b | \vec{q} \rangle$$

siendo

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | w_b | \vec{q} \rangle = \frac{1}{v} \int e^{-i(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r}} w_b(r) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

que se llama el factor de forma y depende únicamente de la forma de los potenciales iónicos individuales. La dependencia con las posiciones de los iones está dada por

$$S(q) = \frac{1}{N} \left| \sum_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \right|^2 \quad [2.15]$$

que se llama el factor de estructura. Entonces el elemento de matriz queda de una forma definitiva como:

$$|\langle \vec{k} + \vec{q} | w_b | \vec{k} \rangle|^2 = \frac{1}{N} S(q) |\langle \vec{k} + \vec{q} | w_b | \vec{k} \rangle|^2 \quad [2.46]$$

Con esto el problema de obtener la energía de interacción ión-electrón consiste en obtener una forma utilizable para el pseudopotencial monoparticular w_b . El procedimiento que se sigue es esencialmente postulatorio, y se basa en el uso de la ecuación [2.12] obtenida dentro del formalismo de pseudopotenciales. Con esta base se postula una forma para el pseudopotencial que es la suma de los potenciales coulombianos del núcleo y de los electrones ligados fuera del ión y que dentro tiene una forma analítica sencilla.

Modelos de pseudopotencial

El más ajustado es el de Heine y Abarenkov (44) introducido en 1964. Este modelo toma la forma de un pozo cuadrado de potencial dentro del ión con distinta profundidad para cada estado ligado:

$$w_b(r) = \begin{cases} -\sum_l A_l(E) P_l & , \quad r < R_M \\ -\frac{Ze^2}{r} & , \quad r > R_M \end{cases} \quad [2.47]$$

donde $P_l = |1\rangle\langle 1|$ es el operador de proyección del estado ligado de momento angular l y R_M es el radio del ión.

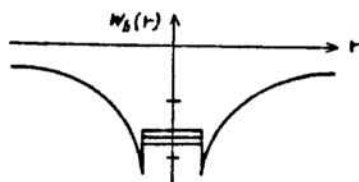


Figura 2.1.- Modelo de pseudopotencial de Heine y Abarenkov.

Los parámetros A_1 dependen del estado ligado y representan la profundidad del pozo. Se suelen ajustar de forma que los cálculos con el pseudopotencial de correctamente los niveles de energía observados por espectroscopía para un electrón en presencia de un ión (45).

Los operadores de proyección actúan sobre las funciones de onda de los elementos de matriz y dan lugar a integrales que se deben calcular. El cálculo no es trivial (ver (46) y (47)). El resultado que se obtiene es de la forma:

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | w_b | \vec{k} \rangle = \frac{4\pi Z e^2}{\Omega q^2} [\bar{w}_{bl}(\vec{q}) + \bar{w}_{bNL}(\vec{k} + \vec{q}, \vec{k})] \quad [2.13]$$

donde

$$\bar{w}_{bl}(\vec{q}) = \frac{R_M A_2}{Z e^2} \frac{\text{sen}(q R_M)}{q R_M} - \left(\frac{R_M A_2}{Z e^2} + 1 \right) \cos(q R_M) \quad [2.14]$$

se llama la contribución local al pseudopotencial y es una función analítica sencilla que depende solo de q .

Por otra parte, la contribución no local al pseudopotencial es \bar{w}_{bNL} :

$$\bar{w}_{\text{bNL}}(\vec{k}+\vec{q}, \vec{k}) = q^2 \left(\frac{A_0 - A_2}{Z e^2} K_0(\vec{k}+\vec{q}, \vec{k}, R_n) \right) + \\ + 3 \sin \theta \frac{(A_1 - A_2)}{Z e^2} K_1(\vec{k}+\vec{q}, \vec{k}, R_n) \quad [2.20]$$

siendo θ el ángulo entre $\vec{k}+\vec{q}$ y \vec{k}

$$K_l(\vec{k}+\vec{q}, \vec{k}, R_n) = \int_0^{R_n} r^2 j_l((\vec{k}+\vec{q}) \cdot \vec{r}) j_l(\vec{k} \cdot \vec{r}) dr$$

y las $j_1(\rho)$ son las funciones de Bessel de orden 1. Al depender de forma complicada de los vectores \vec{q} y \vec{k} ello significa introducir una complicación numérica considerable en los cálculos en que se usa este modelo.

El modelo de pseudopotencial de Heine y Abarenkov (52) se ha usado ampliamente en cálculos de estructuras de bandas y otras propiedades electrónicas de los sólidos dando resultados satisfactorios. Sin embargo, presenta considerables inconvenientes de tipo numérico debido a la contribución no local. Se traducen en la necesidad de evaluar numericamente las integrales triples sobre \vec{k} .

Para soslayar este problema numérico se han introducido las llamadas aproximaciones locales, desarrolladas bajo distintos puntos de vista por Ashcroft (48) en 1966, Harrison (49) en 1966 y Ho (50) en 1968.

Una aproximación local afirma en esencia que el pseudopotencial no es un operador integral dependiente de $|c\rangle\langle c|$, sino una función real de la posición. En este caso, el factor de forma es simplemente la transformada de Fourier del pseudopotencial

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | w | \vec{k} \rangle = \frac{1}{V} \int w(r) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$

y depende únicamente de q .

Desde el punto de vista formal la aproximación de Ho es la más simple. Se basa en el hecho de que si se considera la parte local del factor de forma obtenido por Heine y Abarenkov y se calcula con ella propiedades del estado sólido y de líquidos los resultados que se obtienen no son mucho peores que los que se obtienen usando el modelo no local. Además se pueden mejorar con una elección adecuada de los parámetros de que depende la función. Bajo estas condiciones, el modelo de Ho consiste en postular un factor de forma del tipo

$$w_b(q) = - \frac{4\pi}{q^2} \left[\frac{V_0 \sin(qR_M)}{q} + (Ze^2 - V_0 R_M) \cos(qR_M) \right] \quad [2.21]$$

donde V_0 y R_M son parámetros del modelo que se deben ajustar mediante alguna propiedad conocida (50).

Si transformamos por Fourier esta expresión obtenemos:

$$w_b(r) = \begin{cases} -V_0 & r < R_M \\ -\frac{\pi e^2}{r} & r > R_M \end{cases} \quad [2.22]$$

lo que significa considerar un potencial pequeño y negativo dentro del ión de radio R_M y la interacción de Coulomb fuera de él.

El modelo de Ashcroft presupone una cancelación total del potencial en el interior del ión y una atracción coulombiana fuera

$$w_b(r) = \begin{cases} 0 & r < R_M \\ -\frac{Ze^2}{r} & r > R_M \end{cases} \quad [2.23]$$

que es idéntico al de Ho con $V_0 = 0$.

El factor de forma toma entonces una forma muy sencilla

$$w_b(q) = -\frac{4\pi Ze^2}{q^2 \Omega} \cos(q R_M) \quad [2.24]$$

donde el único parámetro del modelo R_M se suele ajustar para obtener un buen acuerdo entre resistividades eléctricas calculadas con este pseudopotencial y la formula de Zimman y los correspondientes valores experimentales (51).

La aproximación de Harrison no implica un análisis conceptual y consiste de hecho en postular una formula matemáticamente conveniente para el factor de forma. Esta es

$$\omega_b(q) = \left[-\frac{4\pi ze^2}{q^2} + \frac{\beta}{1+q^2 R_c^2} \right] \frac{1}{\Omega} \quad [2.25]$$

donde β y R_c son parámetros ajustables. Es corriente calcular el valor medio del pseudopotencial de Heine y Abarenkov sobre las \vec{k} para algunos valores de q y ajustar los valores así obtenidos mediante la función postulada por Harrison.

2.3. La interacción electrón-electrón

El pseudopotencial, tal como lo hemos tratado hasta aquí, tiene en cuenta la interacción de los electrones de valencia con los iones. Cuando consideramos los electrones e iones globalmente; es decir, formando un metal, tenemos que incluir la interacción de los electrones entre sí. Esta contribuye a determinar la forma de la distribución electrónica entre los iones y con ello la forma de la interacción indirecta electrónica.

La forma más sencilla de tratar esta interacción es utilizar el tratamiento autoconsistente de Hartree (35) en el que cada electrón se ve sometido a un potencial de la forma

$$W = W_b + W_h \quad [2.26]$$

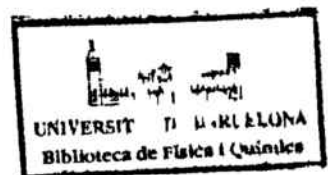
donde W_b es la suma de los pseudopotenciales individuales de ión desnudo y W_h es la energía potencial electrostática debida al conjunto de los electrones de conducción. Se procede entonces a resolver en forma autoconsistente tal potencial electrónico usando la teoría de perturbaciones y la ecuación de Poisson.

La función de onda de un electrón sometido al potencial W mediante la teoría de perturbaciones (en primer orden) es (43)

$$\phi_{\vec{k}} = \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\sqrt{V}} + \sum_{\vec{q}} a_{\vec{q}}(\vec{k}) \frac{e^{i(\vec{k}+\vec{q})\vec{r}}}{\sqrt{V}} \quad [2.27]$$

con

$$a_{\vec{q}}(\vec{k}) = \frac{\langle \vec{k}+\vec{q} | w | \vec{k} \rangle}{\frac{\hbar^2}{2m} [k^2 - (\vec{k}+\vec{q})^2]} \quad q \neq 0$$



La densidad electrónica está dada generalmente por la suma de los productos de funciones de onda $\phi_{\vec{k}}$ y de su compleja conjugada $\phi_{\vec{k}}^*$. De esta forma resulta que en primer orden la densidad electrónica viene dada por

$$\sum_{\vec{k} \leq k_F} \frac{1}{V} + \frac{2}{V} \sum_{\vec{k} \leq k_F} \sum_{\vec{q}}' \alpha_{\vec{q}}(\vec{k}) e^{i\vec{q}\vec{r}} \quad [2.28]$$

donde el término constante consiste en una distribución de carga uniforme que compensa exactamente las cargas positivas de los iones. El término oscilante de primer orden representa la densidad electrónica apantallante $n_{sc}(\vec{r})$ para el que la suma sobre \vec{k} se puede aproximar por una integral de forma que tendremos

$$n_{sc}(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}}' n_{sc}(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}} \quad [2.29]$$

donde

$$n_{sc}(\vec{q}) = \frac{q}{2\pi^3} \int \frac{\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle}{\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k}^2 + (\vec{k} + \vec{q})^2)} d^3\vec{k}$$

El cálculo de esta integral depende de la forma concreta de W .

En caso de ser válida la aproximación local es:

$$\langle \vec{k} + \vec{q} | W | \vec{k} \rangle = W(q)$$

y la integración se puede realizar (53) obteniéndose:

$$n_{sc}(q) = W(q) X(q)$$

siendo

$$X(q) = - \frac{m k_F}{\pi^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{4 k_F^2 - q^2}{8 k_F q} \ln \left| \frac{2 k_F + q}{2 k_F - q} \right| \right) \quad [2.30]$$

Podemos ahora calcular el potencial W_h asociado a la densidad de carga n_{sc} resolviendo la ecuación de Poisson (54,55)

$$\nabla^2 W_h(\vec{r}) = -4\pi e^2 n_{sc}(r)$$

con lo que se obtiene

$$W_h(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2} n_{sc}(q)$$

y substituyendo estas expresiones en la ecuación [2.26] tenemos

$$W(q) = \frac{W_b(q)}{\epsilon(q)}$$

con

$$\epsilon(q) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} X(q) \quad [2.31]$$

La función $\epsilon(q)$ se denomina función dieléctrica estática del gas electrónico, es el elemento clave para tratar la interacción electrón-electrón dentro del formalismo de los pseudopotenciales.

El uso de la función dieléctrica permite conservar el formalismo expuesto en la sección anterior considerando al mismo tiempo la interacción entre los electrones. En particular podemos escribir:

$$w(q) = \frac{w_b(q)}{\epsilon(q)} \quad [2.32]$$

para el factor de forma atómico. Observemos que para valores de q grandes la función dieléctrica tiende a 1, y para valores de q pequeños se puede aproximar mediante

$$\epsilon(q) \approx 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{mk_F}{\pi \hbar^2}$$

lo que significa que cuando q tiende a cero la función dieléctrica tiende a $-\infty$. En consecuencia, para valores grandes de q el factor de forma apantallado $w(q)$ definido por la ecuación [2.32] coincide con el factor de forma de ión desnudo. Para valores pequeños de q el factor de forma de ión desnudo tiende a $-\infty$ como $-q^{-2}$. Por ello el límite del cociente será finito.

Introducir la función dieléctrica permite conservar las

expresiones de la teoría de perturbaciones para el cálculo de la energía total del metal teniendo en cuenta todas las interacciones. Solo debe sustituirse la expresión para el pseudopotencial de ión desnudo por la del pseudopotencial apantallado.

Correlación e intercambio

Sin embargo, las ecuaciones [2.30], [2.31] y [2.32] no constituyen la forma definitiva del pseudopotencial apantallado. El tratamiento completo requiere tener en cuenta las interacciones de tipo cuántico entre los electrones que imponen que dos electrones de espines paralelos no pueden coincidir en posición debido al principio de exclusión de Pauli. Esto da lugar a una contribución adicional a la energía conocida como energía de intercambio. Además, la energía del estado fundamental del gas electrónico se puede obtener solo en una forma aproximada por la teoría de perturbaciones. Para ello se define la energía de correlación como la diferencia entre la energía real y la del estado fundamental para el gas de electrones libres que se obtiene por la teoría de perturbaciones de primer orden.

Tanto la energía de intercambio como la de correlación son muy difíciles de calcular con exactitud. Implican un problema de muchos cuerpos sometidos a un potencial de largo alcance.

El tratamiento del problema tal como aparece en la bibliografía (56) es más general de lo que nos interesa para calcular el

potencial efectivo en metales líquidos, pues proviene principalmente de la física de plasmas donde los iones de los gases ionizados se mueven muy rápidamente en un medio de electrones. Sin embargo la reducción a nuestro caso es inmediata.

En este tratamiento general se supone que el gas electrónico está sometido a un potencial perturbativo pequeño que depende de la posición y del tiempo, $w(\vec{r}, t)$. En el espacio de Fourier dependerá del vector de ondas \vec{q} y de la frecuencia ω , siendo $w(\vec{q}, \omega)$. Se generaliza la noción de función dieléctrica definiéndola como la razón entre el potencial externo y el potencial que se ejercería sobre una carga de prueba, $v(\vec{q}, \omega)$, esto es:

$$v(\vec{q}, \omega) = \frac{w(\vec{q}, \omega)}{\epsilon(\vec{q}, \omega)}$$

Se define entonces la susceptibilidad eléctrica $\chi(\vec{q}, \omega)$ como la razón entre la densidad de carga inducida $\varphi(\vec{q}, \omega)$ y el potencial total

$$\varphi(\vec{q}, \omega) = \chi(\vec{q}, \omega) v(\vec{q}, \omega)$$

Puesto que el potencial total es la suma del potencial externo y el potencial electrónico debido a la densidad de carga inducida, tenemos:

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi^2}{q^2} \chi(\vec{q}, \omega)$$

La aproximación más elemental es hacer

$$\chi(\vec{q}, \omega) = \chi_0(\vec{q}, \omega)$$

donde por $\chi_0(\vec{q}, \omega)$ denotamos la susceptibilidad eléctrica correspondiente a una interacción puramente coulombiana entre los electrones.

Para incluir las energías de correlación e intercambio entre los electrones se procede poniendo

$$\rho(\vec{q}, \omega) = \chi_0(\vec{q}, \omega) [\nu(\vec{q}, \omega) + \nu_{xc}(\vec{q}, \omega)]$$

De esta manera se introducen la correlación e intercambio entre electrones añadiendo un potencial $\nu_{xc}(\vec{q}, \omega)$. Este potencial se relaciona formalmente con la densidad de carga inducida de forma que

$$\nu_{xc}(\vec{q}, \omega) = -\frac{4\pi}{q^2} G(\vec{q}, \omega) \rho(\vec{q}, \omega)$$

donde

$$- \frac{4\pi}{q^2} G(\vec{q}, \omega)$$

es una interacción promedio debida a las energías de correlación e intercambio. El problema principal de la interacción electrón-electrón será determinar la función que caracteriza globalmente la co-

relación e intercambio entre electrones $G(q)$. El problema queda así resuelto formalmente pues $\chi(\vec{q}, \omega)$ será:

$$\chi(\vec{q}, \omega) = \frac{\chi_0(\vec{q}, \omega)}{1 - \frac{4\pi}{q^2} G(\vec{q}, \omega) \chi_0(\vec{q}, \omega)}$$

con lo que tenemos la función dieléctrica

$$\epsilon(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{\frac{4\pi}{q^2} \chi_0(\vec{q}, \omega)}{1 - \frac{4\pi}{q^2} G(\vec{q}, \omega) \chi_0(\vec{q}, \omega)}$$

La dependencia con ω implica que los electrones están sometidos a un potencial externo dependiente del tiempo. En el caso que nos interesa, el potencial externo se debe a los iones del metal líquido. Podemos tomar

$$w_0(\vec{q}) = \lim_{\omega \rightarrow 0} w(\vec{q}, \omega)$$

como el pseudopotencial de ión desnudo. En estas condiciones la función dieléctrica es:

$$\epsilon(q) = 1 - \frac{\frac{4\pi}{q^2} \chi_0(q)}{1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi_0(q) G(q)} \quad [2.33]$$

donde $\chi_0(q)$ es la susceptibilidad eléctrica dada por la aproximación de Hartree en el caso estático mediante la ecuación [2.30].

El problema consiste en determinar una expresión conve-

niente para la función característica de la correlación e intercambio $G(q)$. El tratamiento de esta interacción tanto en el caso dinámico, $G(\vec{q}, \omega)$, como en el estático, $G(\vec{q})$, es sumamente complejo e implica diversas aproximaciones tanto de tipo conceptual como matemático. Por ello han aparecido una considerable variedad para estas funciones sin que, por el momento exista un criterio definitivo que nos permita elegir una sobre las demás.

Modelos de $G(q)$

En la figura 2.2. se presentan seis formas de $G(q)$.

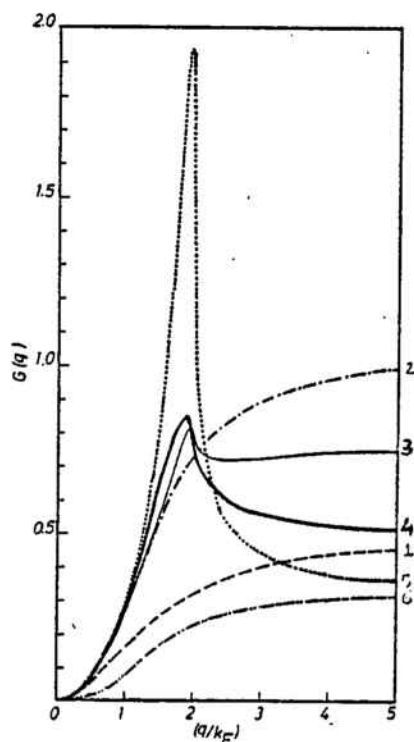


Figura 2.2.- Distintos modelos de la función característica de la correlación e intercambio entre electrones: (---) Hubbard, (- - -) Singwi et al., (—) Yasuhara y Watabe, (—) Toigo y Woodruff, (.....) Tripathy y Mandal, y (- - -) Holas et al.

La curva 1 corresponde al primer tratamiento introducido al respecto. Se trata de la aproximación de Hubbard (57) introducida en 1957. Se basa en un tratamiento perturbativo del problema de N cuerpos que representa el gas electrónico. Obtuvo una expresión del tipo:

$$G(q) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{(q^2 + k_F^2 + K_S^2)} \quad [2.34]$$

donde K_S^2 es un parámetro del que existen varias determinaciones (45, 57-60). La función siempre crece monótonicamente desde cero hacia 1/2.

La curva 2 corresponde a la aproximación conocida como STLS introducida por Singwi et al. (61) en 1970. El procedimiento STLS se basa en asociar a la densidad electrónica un hueco de carga en el entorno de cada electrón y desarrollar un conjunto de ecuaciones que relacionan a $G(q)$ con la función de distribución radial electrónica $g(r)$ que se pueden resolver en una forma autoconsistente. La función $G(q)$ solo se puede obtener numericamente, pero Shaw (62) en 1970 introdujo una forma funcional sencilla

$$G(q) = A \left[1 - e^{-B(q/k_F)^2} \right] \quad [2.35]$$

que ajusta los puntos calculados a partir de la teoría, y que ha sido ampliamente utilizada (63). La función crece monótonicamente

desde cero hasta uno.

Las curvas 3, 4 y 5 se basan en plantear las ecuaciones del movimiento para el gas electrónico, desacoplarlas y resolverlas mediante técnicas matemáticas complicadas relacionadas con el uso de funciones de Green. El resultado para $G(q)$ es muy sensible a las técnicas matemáticas y a las aproximaciones empleadas lo que da lugar a los tres resultados representados. La curva 3 corresponde a los cálculos de Toigo y Woodruff (64) publicados en 1970, la curva 4 representa los resultados de Yasuhara y Watabe (65) aparecidos en 1973, y la curva 5 corresponde al trabajo de Tripathy y Mandal de 1977 (66). Todos ellos tienen en común un rasgo que los distingue de los modelos anteriores: la función $G(q)$ no crece monotonicamente, sino que presenta un pico en $q = 2k_F$; los distintos resultados difieren entre sí en la altura del pico y en su tendencia asintótica.

En la curva 6 hemos representado un nuevo resultado introducido en 1979 por Holas et al. (67) basado en utilizar técnicas perturbativas análogas a las de Hubbard. El resultado para $G(q)$ es una función considerablemente complicada desde el punto de vista algebraico, pero cuyo comportamiento es de simple crecimiento monotonico desde 0 hacia $1/3$.

Existen pues seis modelos distintos para la función dieléctrica; que con diversa intensidad se han utilizado en cálculos con metales líquidos y sólidos y en la teoría de plasmas, En rea-

lidad no hay un estudio sistemático y extenso que nos permita elegir una técnica frente a las demás. Por lo que se refiere al cálculo del potencial efectivo interiónico esto significa que nos vamos a encontrar con una considerable variedad de modelos cuando realicemos cálculos prácticos.

2.4. El potencial binario efectivo

Con los elementos que tenemos ya podemos obtener una expresión utilizable para el potencial binario efectivo de un metal simple. El procedimiento consiste en calcular la energía total por ión de un metal, considerar por separado la interacción directa entre iones y la indirecta por medio de los electrones, separar esta última en una parte dependiente de las posiciones de los iones y una parte independiente de ellas, y asimilar la contribución dependiente de la estructura a la suma de potenciales indirectos.

La energía total por ión es la suma de las energías de los electrones calculadas por teoría de perturbaciones hasta orden 2, más la interacción directa ión-ión, menos la energía de interacción electrón-electrón (68).

$$\begin{aligned}
 E(\vec{k}) = & \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}_f} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + \sum_{\vec{k}} \langle \vec{k} | W | \vec{k} \rangle + \\
 & + N \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{q}}' |S(q)|^2 \frac{|\langle \vec{k}, \vec{q} | w | \vec{k} \rangle|}{\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k}^2 - |\vec{k}, \vec{q}|^2)} + \\
 & + \frac{1}{2N} \sum_{ij}' \phi_{ii}(\vec{r}_{ij}) - \frac{1}{2N} \int d^3\vec{r} n(r) \phi_{ee}(\vec{r}_{ij}) \quad [2.36]
 \end{aligned}$$

donde w es el pseudopotencial apantallado, $S(q)$ el factor de estructura y N el número de iones. Hay que restar la interacción directa electrón-electrón porque esta ya se cuenta al apantallar el

pseudopotencial. El cálculo concreto de toda la energía implica el conocimiento del pseudopotencial apantallado y, por ello, del pseudopotencial de ión desnudo y de las funciones particulares que describen la interacción electrón-electrón.

El desarrollo matemático es considerablemente complejo. Al final del mismo se obtiene por separado la contribución electrónica a la energía total o por ión o sea la energía de estructura de bandas (44)

$$E_{bs} = \sum_q |S(\vec{q})|^2 F(q)$$

donde $S(q)$ es el factor de estructura definido en la segunda sección de este capítulo y la función $F(q)$ se denomina número de ondas característico de la energía. Para pseudopotenciales no locales este tiene la forma (44)

$$F(q) = \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int_{k \leq k_F} \frac{2 w(\vec{k}, \vec{q})}{k^2 - |\vec{k} + \vec{q}|^2} d^3k -$$

$$- \frac{\Omega q^2}{8\pi} \left[\frac{4}{\pi^2 q^2} \int_{k \leq k_F} \frac{w(\vec{k}, \vec{q})}{k^2 - |\vec{k} + \vec{q}|^2} d^3k \right] \quad [2.37]$$

siendo $w(\vec{k}, \vec{q})$ el factor de forma no local apantallado. Para pseudopotenciales locales la expresión correspondiente es (45)

$$F(q) = \frac{\Omega q^2}{8\pi e^2} \left[\frac{1}{\epsilon(q)} - 1 \right] |w_b(q)|^2 \quad [2.38]$$

siendo $w_b(q)$ el factor de forma de ión desnudo y $\epsilon(q)$ la función dieléctrica.

En la expresión para la energía de estructura de bandas aproximamos los sumatorios por integrales y explicitando la forma del factor de estructura nos queda

$$E_{bs} = \frac{\Omega}{4\pi^2} \int F(q) dq + \frac{\Omega}{8\pi^2 N} \sum_{i \neq j} \int e^{-i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} F(q) dq$$

El primer término de esta expresión es independiente de la posición de los iones, mientras que el segundo tiene la forma de una suma sobre interacciones binarias dependientes de la distancia $\vec{r} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$. En consecuencia, podemos redefinir el potencial indirecto entre iones como

$$\phi_{iei}(\vec{r}) = \frac{\Omega}{4\pi^3} \int F(q) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{q}$$

Realizando las integrales sobre los ángulos queda

$$\phi_{iei}(r) = \frac{\Omega}{\pi^2 r} \int_0^\infty q F(q) \sin(qr) dq \quad [2.39]$$

En general, el potencial binario efectivo en metales líquidos depende de la forma del número de ondas característico de la energía $F(q)$, y por ello del pseudopotencial de ión desnudo $w_b(q)$

junto con el tratamiento del apantallamiento por medio de la función dieléctrica. Puesto que tenemos varios modelos tanto para el pseudopotencial como para la función dieléctrica, obtenemos una considerable variedad de formas para el potencial binario efectivo entre dos iones.

Resultados previos para $\Phi(r)$

El formalismo general introducido nos permite calcular los potenciales efectivos cuando se utilizan en él las funciones concretas para $w_b(q)$ y $\epsilon(q)$ que se han presentado en las secciones 2 y 3. Cada pseudopotencial nos fija un modelo para el potencial binario; pero las seis formas de funciones dieléctricas, nos introducen seis variantes en este modelo.

Las figuras [2.3], [2.4], [2.5], [2.6] y [2.7] presentan diversos resultados recientes para caracterizar el potencial de los metales líquidos y la importancia relativa de las distintas contribuciones. Las curvas presentadas se refieren principalmente al sodio en las proximidades del punto de fusión.

En última instancia, el cálculo numérico del potencial se reduce al cálculo de la integral:

$$\int_0^{\infty} q F(q) w_b(qr) dr$$

La función $F(q)$ se conoce como el número de ondas característico

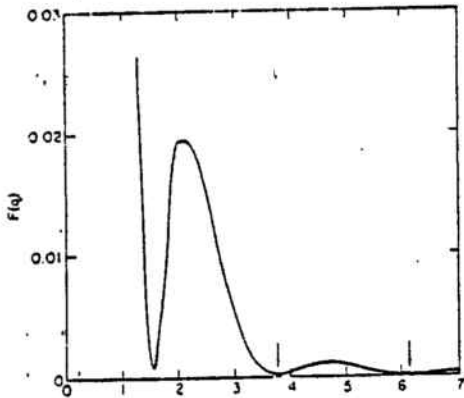


Figura 2.3.- Comportamiento típico de $F(q)$ según Rasolt y Taylor (47).

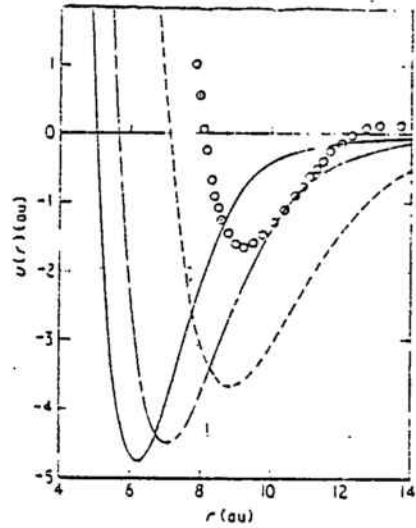


Figura 2.4.- Potenciales calculados por Edwards y Jarzinsky (64). (—) litio, (---) sodio y (- · -) potasio. (ooo) sodio calculado con el modelo de Byu et al (70).

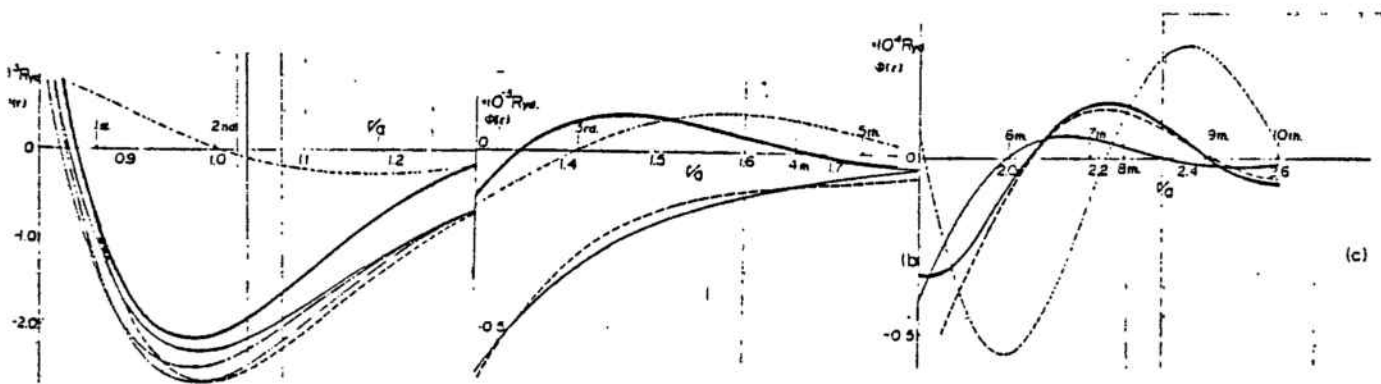


Figura 2.5.- Diversos potenciales del sodio líquido calculados por T. Soma (71) mostrando el típico carácter oscilatorio de los potenciales metálicos.

de la energía y queda determinado por el pseudopotencial de ión desnudo y la función dieléctrica. En la figura 2.3 se presenta un comportamiento típico de $F(q)$; esta es una función definida positiva, que presenta una singularidad infinita en $q=0$ y que tiende hacia 0 cuando q tiende hacia infinito. La tendencia $q \rightarrow \infty$ presenta un caracter oscilatorio. Al calcular la integral numericamente, lo que en general resulta necesario, es aconsejable truncar en uno de los nodos indicados por las flechas en el dibujo. La figura está tomada de un trabajo de Rasolt y Taylor (14) publicado en 1975.

La figura 2.4 es debida a Edwards y Jarzinsky (69) que en 1972 calcularon un conjunto de potenciales para diversas sustancias usando un pseudopotencial no local debido a Shaw (35) que es una variante del pseudopotencial no local de Heine y Abarenkov presentado en la sección 2. La contribución de correlación e intercambio utilizada fue la presentada en la fórmula [2.35]. Las tres gráficas en líneas continuas y a trazos corresponden a sustancias distintas. Los circulos a un cálculo debido a otros autores (70) que implica el pseudopotencial de Ashcroft, dado por la ecuación 44, y la función $G(q)$ de Hubbard dada por la ecuación [2.34].

Dentro del mismo modelo de potencial se observan comportamientos cualitativamente parecidos para distintas sustancias con un natural aumento del radio iónico con el número atómico. La comparación de la misma sustancia para dos modelos claramente distintos arroja, sin embargo, diferencias tan relevantes como las de

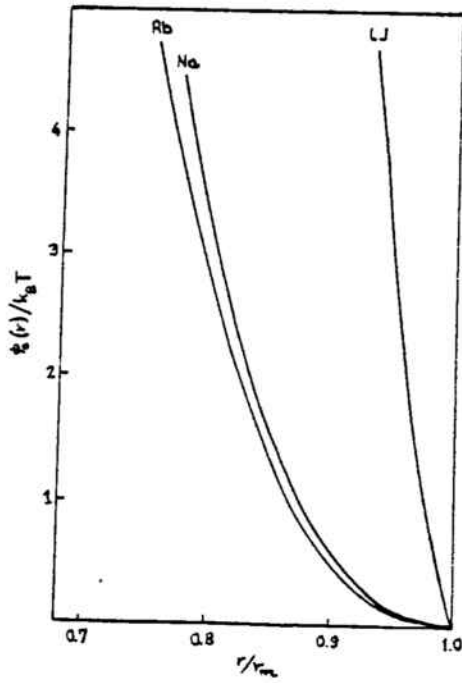


Figura 2.6.- Comparación de las paredes del potencial Lennard-Jones 12-6 con el de varios metales según

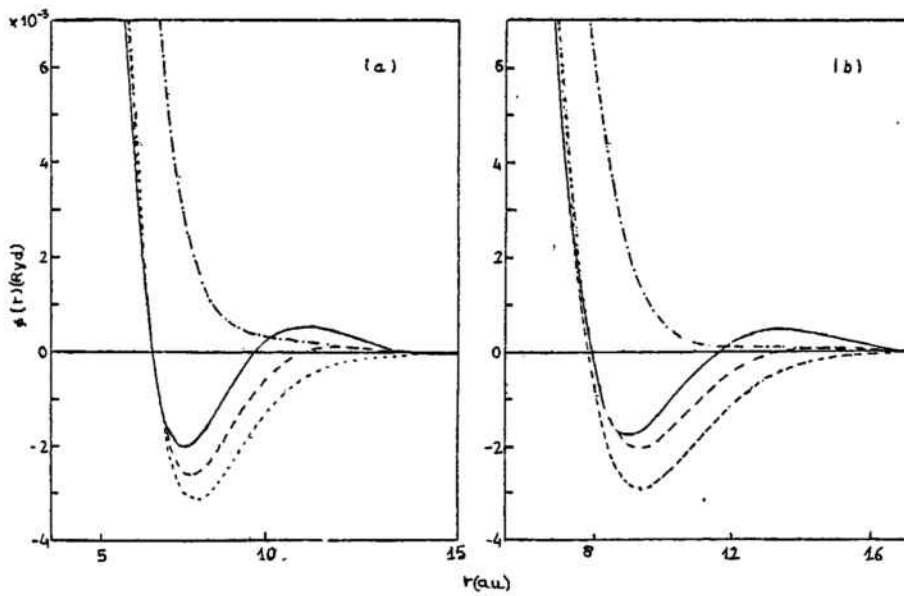


Figura 2.7.- Cálculos del potenciales para el sodio y el potasio con distintas funciones dieléctricas según H. Hasegawa (72).

substancias distintas con el mismo modelo. Dicho en otras palabras, la diferencia entre distintos modelos teóricos tiene trascendencia práctica.

La figura 2.5 corresponde a un conjunto de cálculos con diferentes pseudopotenciales y funciones dieléctricas debido a T. Soma (71) y publicado en 1977. En ella se ve uno de los rasgos cualitativos característicos del potencial interiónico en los metales líquidos. Para cualquiera de las curvas representadas se observa que a grandes distancias el potencial presenta siempre un caracter oscilatorio más o menos acusado según el modelo teórico.

La figura 2.6 esta tomada de N.K. Ailawadi (77). es una comparación del comportamiento de $\phi(r)$, para valores de r pequeños, entre los potenciales de varios metales líquidos y el Lennard-Jones 12-6 para el Argón. Se evidencia aqui el segundo rasgo característico de los potenciales de metales líquidos: presentan una pared del potencial blanda en comparación con la utilizada para los gases nobles.

La figura 2.7 pertenece a un trabajo de 1976 debido a M. Hasegawa (72), el primer dibujo corresponde a cálculos para el sodio y el segundo para el potasio. En todos ellos el pseudopotencial utilizado es el modelo no local de Shaw (35) calculado según unas técnicas aproximadas descritas por el mismo autor. Las distintas curvas corresponden a diversos modelos para la función de co-

relación e intercambio. La línea a trazos y puntos corresponde a la aproximación RPA (random phase approximation). Esto es, presupone que no hay correlación e intercambio entre los electrones. En este caso se obtienen potenciales puramente repulsivos y por ello inaceptables físicamente: la interacción de correlación e intercambio juega un papel relevante a la hora de determinar las propiedades de estructura y dinámicas asociadas al comportamiento del potencial en las regiones cercanas a la pared repulsiva.

La línea continua corresponde al modelo de correlación e intercambio de Yasuhara y Watabe (65), la de trazos largos al modelo STLS (61), y la de trazos cortos al de Hubbard (57). Se observa que, el cambio de función dieléctrica implica cambios importantes en el potencial, tanto en la profundidad del pozo como en la relevancia de las oscilaciones. No implica sin embargo diferencias importantes en el radio del ión.

2.5. Cálculo del potencial

La realización práctica de cálculos de potenciales efectivos de metales líquidos como función de la distancia se debe realizar en forma numérica y punto a punto, pues las expresiones para $F(q)$ que hay que introducir en la integral de la expresión general para el potencial son muy complicadas y frecuentemente no son analíticas.

En lo que sigue del trabajo nos vamos a restringir a la consideración de pseudopotenciales locales por simplicidad matemática. De manera que nuestro primer problema será determinar el número de ondas característico de la energía $F(q)$ que a su vez queda definida por el factor de forma y la función dieléctrica por medio de la fórmula [2.38]. Con la restricción que nos hemos impuesto, el factor de forma está dado en todos los casos considerados por una fórmula analítica sencilla. Por su parte la función dieléctrica $\epsilon(q)$ viene determinada mediante la fórmula [2.33] por dos contribuciones: la electrostática y la de correlación e intercambio, $\chi(q)$ y $G(q)$ respectivamente. Para $\chi(q)$ hay también una expresión analítica, la función de Hartree dada por la ecuación [2.30].

La contribución de correlación e intercambio $G(q)$, viene dada en unos casos por funciones analíticas más o menos complicadas. En otros el cálculo de las mismas es muy laborioso, y los autores dan el método seguido junto con tablas detalladas de la función $G(q)$

En el primer caso, está el modelo de Hubbard, el de Yasuhara y Watabe y el de Holas et al.. En el segundo los modelos de Singwi et al., Toigo y Woodrooff, y Tripathy y Mandal. En el caso del modelo de Singwi et al. los autores dan una función sencilla que permite ajustar los puntos muy exactamente para valores de q menores que $2k_F$.

En estas condiciones, el cálculo de $F(q)$ lo hemos realizado, bien calculando algebraicamente cuando todas las funciones dadas eran analíticas, o bien interpolando en forma numérica los valores para $G(q)$ cuando sin disponer de la forma analítica, existían valores tabulados.

El organigrama de la figura 2.8 corresponde al programa de cálculo de la función $F(q)$. El programa está estructurado como una función que para un valor dado el argumento $Q = q$ calcula $F(q)$ según el modelo propuesto. En el COMMON se introducen los parametros característicos del potencial. Empieza comparando el valor de la variable Q con $2k_F$ para evitar las singularidades infinitas que las funciones [2.4] y [2.6] presentan en $q=2k_F$. A partir de ahí el cálculo es secuencial, en el primer bloque se calcula $\chi(q)$ según la formula [2.34]. En el segundo bloque se calcula $G(q)$ según la fórmula correspondiente o interpolando en una tabla. A continuación se construye la función dieléctrica $\epsilon(q)$ a partir de estos dos resultados. Seguidamente se calcula la fórmula correspondiente [2.21], [2.24] ó [2.25] para obtener el pseudopotencial, y finalmente se llega al número de

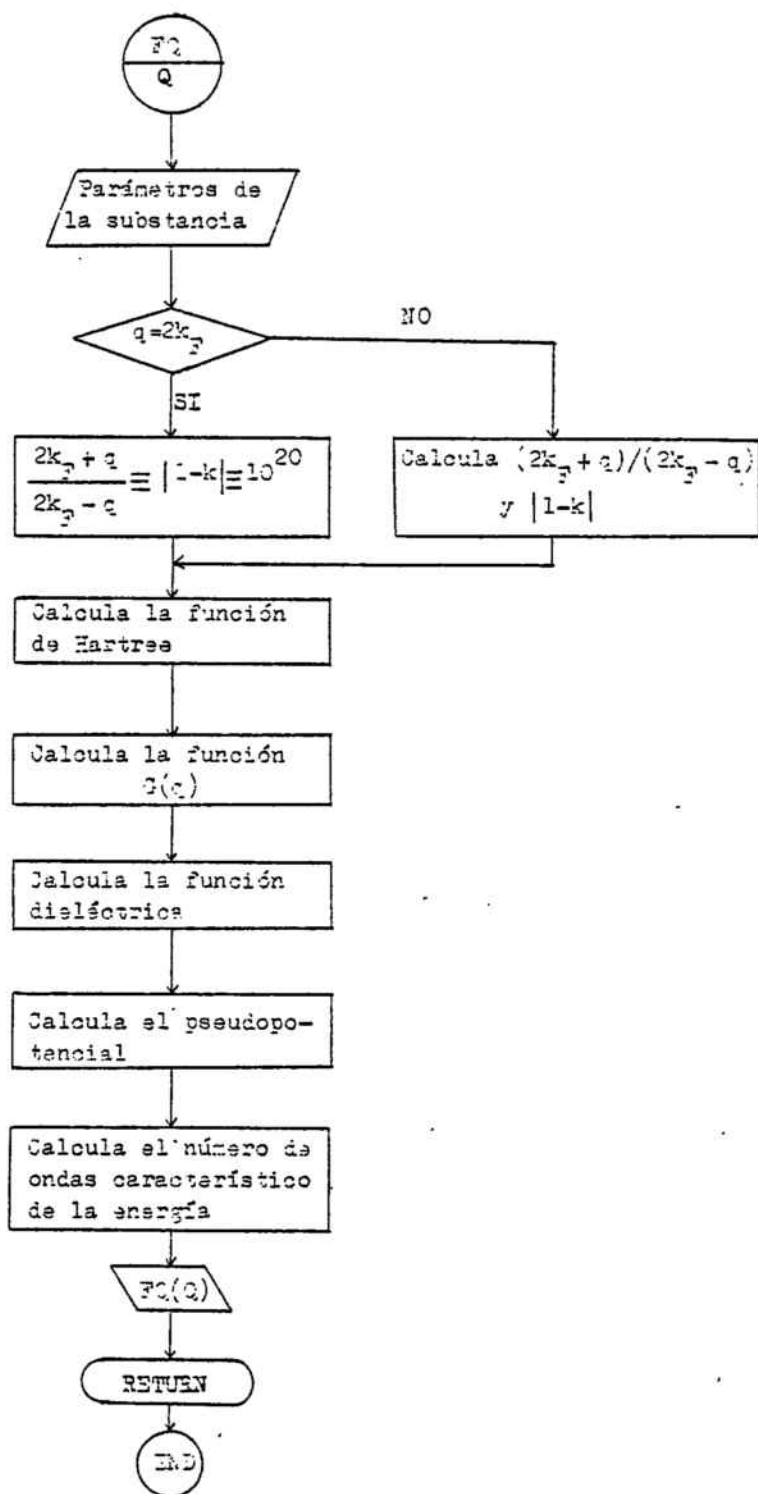


Figura 2.8.- Función $F(Q)$. Para cada valor del argumento Q calcula el número de ondas característico de la energía.

ondas característico de la energía calculando la fórmula [2.38] .

Es inmediata la modificación necesaria para considerar cualquier modelo. Es suficiente cambiar el bloque de instrucciones adecuado en cada caso para considerar otra $G(q)$ u otro pseudopotencial. El cambio es inmediato para funciones dadas por una fórmula analítica sencilla.

Cuando $G(q)$ proviene de una tabla suficientemente detallada, hemos recurrido a calcular la variable G del programa anterior como una función $GD(Q)$ donde el argumento es la variable q para la que queremos conocer G , y cuya variable de salida se obtiene interpolando a partir de la tabla correspondiente. Para realizar esto hemos utilizado el programa dado en la figura 2.9 que es una adaptación de la subrutina que aparece en la página 267 de la referencia (73). Se trata de un programa de interpolación de puntos por ajuste de los datos a una polinomial, el programa es válido para datos desigualmente espaciados y el ajuste en cada punto se hace considerando datos tales que el punto en cuestión quede centrado de forma que hay $NPTS$ puntos y el número de términos que se toma en la polinomial es $NTERMS$.

Se empieza analizando la tabla $X(I)$ para determinar los extremos q_1 y q_2 del intervalo de los datos que se van a utilizar en la interpolación de forma que engloben lo mejor posible al punto

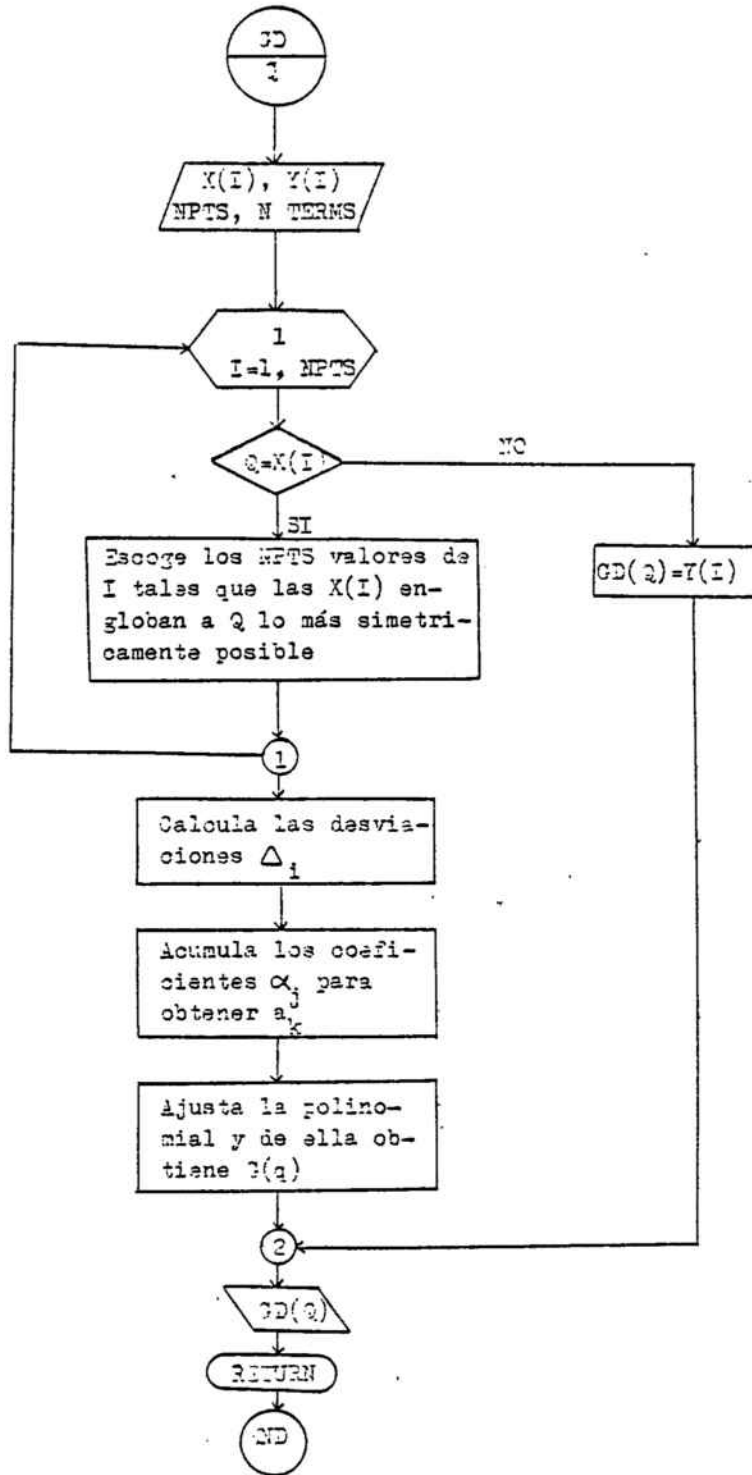


Figura 2.9.- Función G(Q). Calcula el valor de una función para la variable Q por interpolación en una tabla de puntos..

en que se quiere interpolar siempre que esto se pueda hacer. Los datos se dan de modo que exista, por lo menos, un punto a la derecha o a la izquierda del punto considerado.

A continuación se calculan las desviaciones de cada dato q_i que se va a usar en el ajuste respecto a los extremos del intervalo $[q_1, q_2]$.

$$\Delta_i = \frac{q_i - q_1}{q_2 - q_1}$$

En el bloque siguiente se calculan los coeficientes del ajuste dados por la relación recurrente

$$a_k = \frac{G(q_k)}{\prod_{i=1}^k (\Delta_k - \Delta_i)} - \sum_{j=1}^{k-1} \frac{a_j}{\prod_{i=j}^{k-1} (\Delta_k - \Delta_i)} \quad [2.40]$$

Y finalmente se interpola ajustando a la polinomial

$$G(q) = a_1 + \sum_{j=2}^{N \text{ TERMS}} a_j \prod_{i=1}^{j-1} (\Delta - \Delta_i) \quad [2.41]$$

con $\Delta = \frac{q - q_1}{q_2 - q_1}$ siendo q el punto en que se desea interpolar.

Para una discusión de las relaciones [2.40] y [2.41] vease la sección 13-2 de la referencia (73).

Con el uso de las funciones descritas en estos dos subprogramas es posible calcular en número de ondas característico de

la energía para todos los modelos que se pueden construir con los pseudopotenciales y funciones dieléctricas discutidas en las secciones 2 y 3 de este capítulo.

Comportamiento de $F(q)$

Una vez podamos calcular la función $F(q)$ estamos en condiciones de obtener el potencial binario efectivo a partir de las fórmulas [2.4], [2.5] y [2.39]. Se trata, en definitiva, de evaluar una integral. La función $F(q)$ es, en general, demasiado complicada como para que sea posible realizar la integral en forma analítica. En todos los casos considerados hemos recurrido a calcularla numericamente. Una forma típica de la función $F(q)$ está representada en la figura 2.10. En las ordenadas se utilizan unidades arbitrarias. Cada una de las cuatro curvas que aparecen corresponden al mismo caso, pero con diferentes valores para la escala de ordenadas. La línea gruesa corresponde a multiplicar por 10^{-2} los valores indicados por el eje, la línea fina por 10^{-3} , la de trazos por 10^{-4} y la de puntos por 10^{-5} . Es decir, representamos la función con resolución creciente.

El caso representado corresponde al sodio con el pseudopotencial de Ashcroft y la función dieléctrica de Yasuhara y Watabe. Con todo, el comportamiento cualitativo es característico de la función. Cuando q tiende a cero la función tiende a $-\infty$ y cuando q tiende a ∞ la función tiende a cero. El decrecimiento de la función es muy rápido (en $q=1$ ya se ha reducido en un orden de magnitud res

pecto a su valoren $q = 0,5$). La convergencia a cero no es monótona.

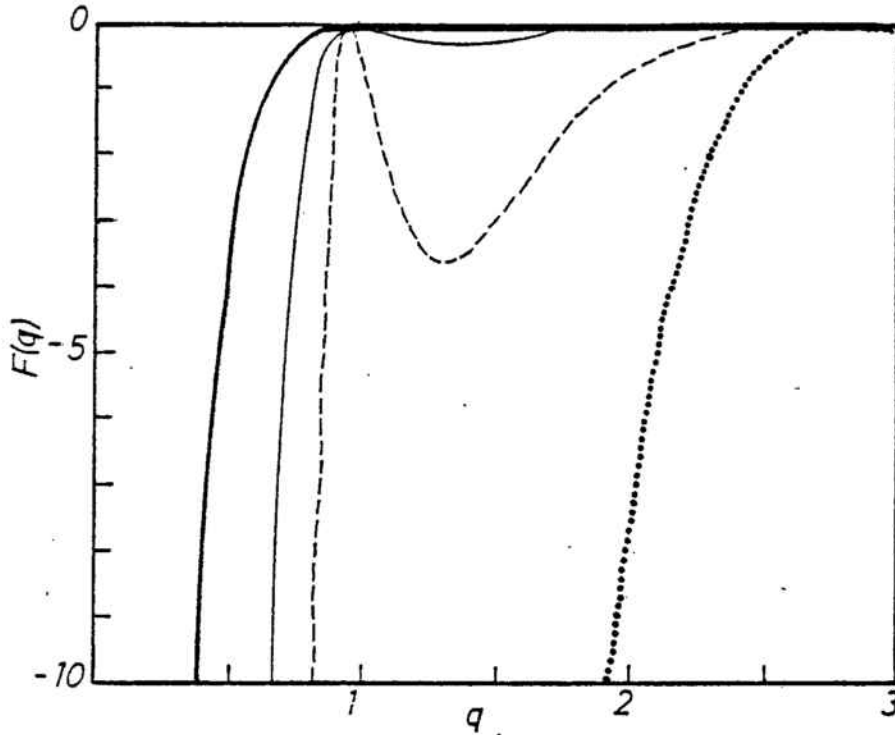


Figura 2.10.- Número de ondas característico de la energía (—) $\times 10^{-1}$, (—) $\times 10^{-2}$, (---) $\times 10^{-3}$, y (···) $\times 10^{-4}$.

La función, manteniéndose siempre negativa, presenta una sucesión de ceros entre los valores $q=0$ y $q \rightarrow \infty$. En el gráfico pueden distinguirse los dos primeros. Es conveniente al integrar numericamente elegir uno de estos ceros para truncar la función,

La singularidad infinita en $q=0$ corresponde a una variación de la función proporcional a $-q^{-2}$ de forma tal que la función

$$F_N(q) = - \frac{\Omega q^2}{2Z^2 e^2} F(q) \quad [2.42]$$

está normalizada a la unidad. Esta función se conoce como el número de ondas normalizado característico de la energía. Es comunmente usada en la Bibliografía para comparación de distintos modelos de $F(q)$. En la figura 2.11 está representada para la función $F(q)$ de la figura 2.10. Se sigue manteniendo la convergencia a cero para q grandes y se observan los dos primeros ceros en $q=0,9$ y $q=2,8$ u.a., el siguiente cero aparecería en $q=4,7$ u.a.

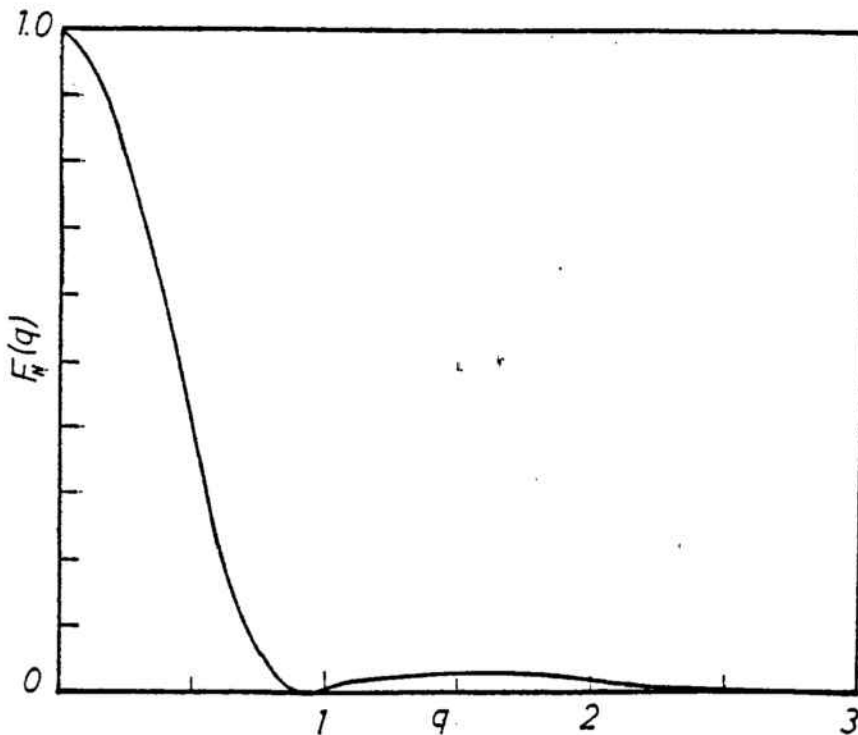


Figura 2.11.- Numero de ondas característico de la energía normalizado.

La singularidad en $q=0$ no presenta problemas por lo que se refiere a la integración. Nuestro integrando es:

$$I_r(q) = q F(q) \text{sen}(qr) \quad [2.43]$$

que cuando q tiende a cero converge a un valor constante, de forma que el integrando está acotado en el intervalo de integración.

El principal problema en la evaluación numérica de la integral proviene de la contribución de $\text{sen}(qr)$ a $I_r(q)$. La introducción de esta contribución oscilante da lugar a una función que varía rápidamente, lo que impone el uso de pasos de integración muy pequeños.

En las figuras 2.12 y 2.13 se han representado $I_r(q)$ para valores de $r = 5,0$ u.a. y $r=14,0$ u.a.. Estos valores se han elegido a partir de la función de distribución radial experimental de Greenfield et al. (6) obtenida de resultados de difracción de neutrones sobre sodio líquido. El primero de ellos corresponde al primer cero de la $g(r)$ y el otro al cuarto nodo. Así el primero corresponde a la distancia más pequeña entre primeros vecinos y el segundo es una distancia que incluye las dos primeras capas de vecinos, lo que significa, aproximadamente el límite de la región hasta donde el potencial es importante.

En ambas figuras, la escala del eje de ordenadas es arbi

Figura 2.12.- Integrando para el cálculo de la interacción indirecta para $r=5,0$ u.a.l.
(—) $\times 10^{-1}$, (—) $\times 10^{-2}$,
(---) $\times 10^{-3}$, (....) $\times 10^{-4}$.

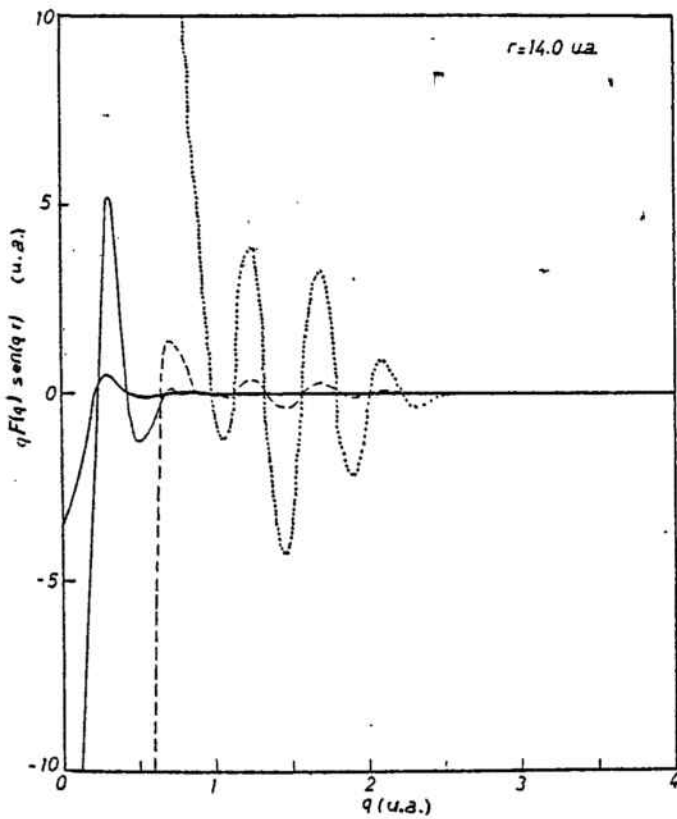
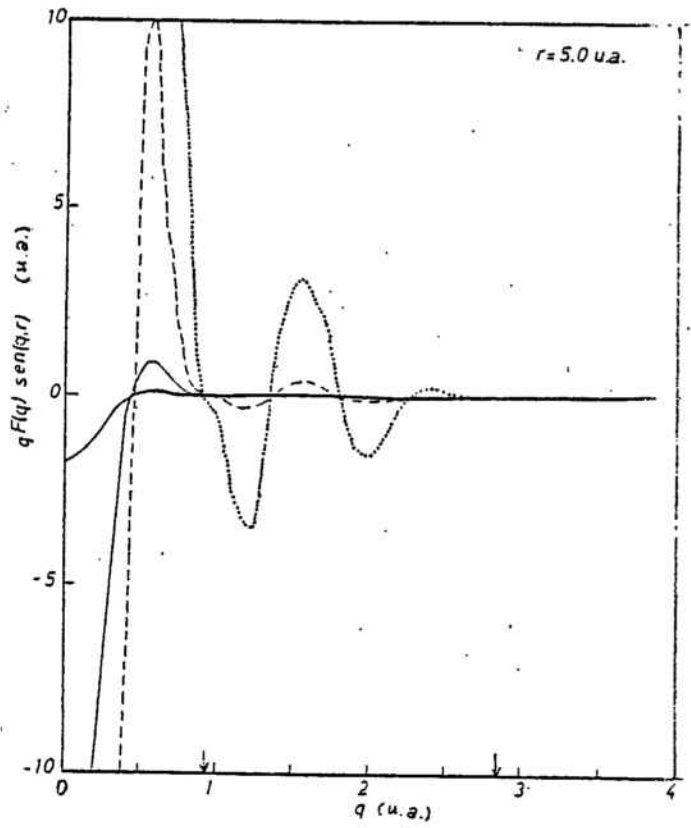


Figura 2.13.- Integrando para el cálculo de la interacción indirecta para $r=14,0$ u.a.l.
(—) $\times 10^{-1}$, (---) $\times 10^{-2}$,
(---) $\times 10^{-3}$, (....) $\times 10^{-4}$.

traria, y se ha representado la función $I_r(q)$ en resolución creciente. La línea gruesa corresponde a multiplicar la ordenada indicada en el gráfico por 10^{-1} , la fina por 10^{-2} , la de trazos por 10^{-3} y la de puntos por 10^{-4} . En la figura 2.14, además, se han indicado los dos primeros ceros del número de ondas característico de la energía mediante flechas sobre el eje de abscisas.

A partir de las gráficas parece claro que, truncando la integral en el segundo cero, se puede considerar que el resultado es válido hasta la cuarta cifra significativa.

Desde luego esto implica una elección adecuada del paso de integración, que debe ser suficientemente pequeño como para resolver las rápidas oscilaciones de $I_r(q)$. En el caso más desfavorable, que es el de $r=14,0$ u.a., se tienen 7 oscilaciones en el intervalo considerado. Es suficiente para nuestro cálculo un paso de integración que produzca 2000 ordenadas por oscilación y con auxilio de un algoritmo de integración relativamente simple.

Evaluación de la integral

En nuestro caso hemos utilizado las fórmulas de integración de Newton-Cotes (41). Concretamente nuestra fórmula implica conocer once valores de la función equiespaciados de forma que la integral en el intervalo correspondiente es (41)

$$\int_{x_0}^{x_{10}} f(x) dx = \frac{5h}{299376} \left[16067 (f_0 + f_{10}) + \right. \\ \left. + 106300 (f_1 - f_4) - 48235 (f_2 + f_3) + \right. \\ \left. + 272400 (f_5 - f_7) - 260550 (f_4 + f_6) + 427368 f_9 \right] \quad [2.44]$$

En la aplicación al cálculo de nuestra integral hemos procedido a dividir el intervalo de integración en el número necesario de subintervalos de 11 puntos para conseguir la resolución deseada de la función. Hemos integrado en cada intervalo según la fórmula (44) y sumado los resultados para todos los intervalos.

Hemos usado la subrutina de integración descrita en el orga nograma de la figura 2.14 El número de ondas característico de la e-nergía se supone calculado previamente y el producto $q.F(q)$ contenido en el vector $F(I)$. Para evitar que $F(I)$ tuviera una dimensión muy grande hemos recurrido a considerar el intervalo total de integración como compuesto de varios intervalos menores. Hemos aplicado el pro-ceso descrito en el párrafo anterior a cada uno de los intervalos y se han sumado los resultados de todos ellos. Así, tendremos NQ inter-valos con $IQ(I)$ puntos cada uno espaciados una distancia $h=DQ$.

Las entradas de la subrutina son I , el número de interva-lo que se considera; QQI , el último punto del intervalo anterior y R , el valor de r para el que estamos calculando $I_r(q)$. La salida es la integral del intervalo SS .

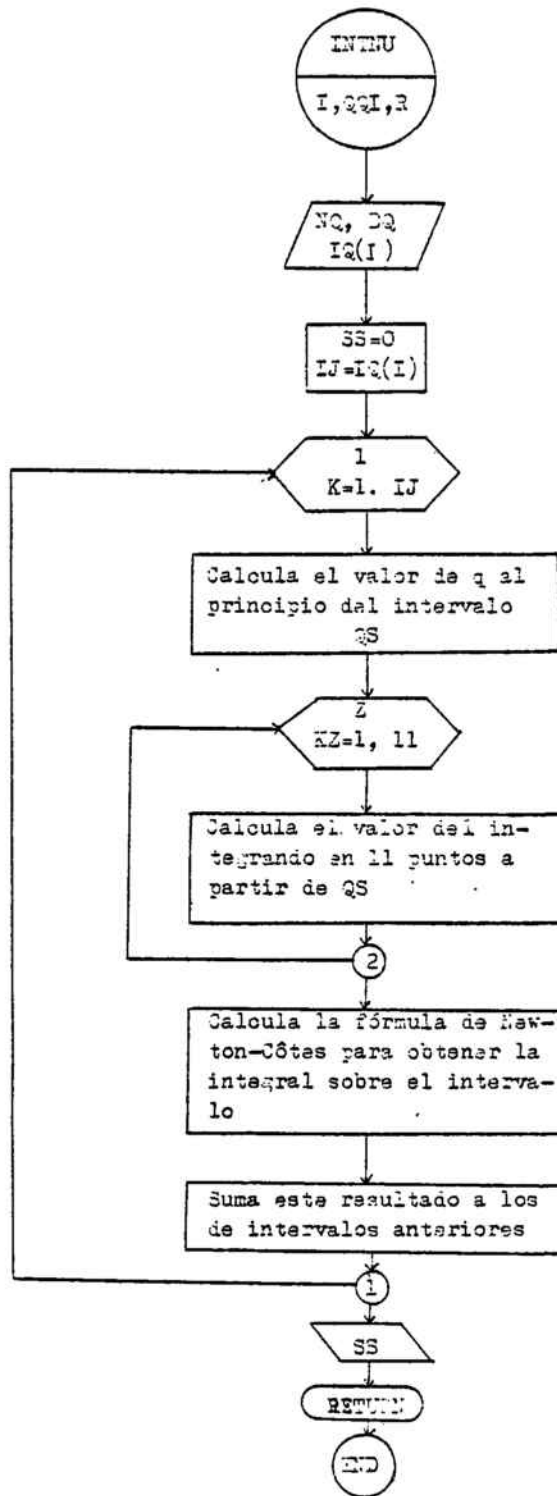


Figura 2.14.- Subprograma de integración numérica.

El bucle 6 hace variar k sobre subintervalos, de forma que Q_S es el valor de q al principio del subintervalo. En el bucle 7 se calcula el valor de $I_k(q)$ para los 11 puntos que constituyen el subintervalo. Seguidamente, en el bucle 6, se calcula la integral en el subintervalo según la expresión [2.9]. Finalmente se suman las integrales de todos los subintervalos y se obtiene, en definitiva, la integral sobre el intervalo, SS .

Esta subrutina, junto con la función $F(q)$ se utilizan en un programa de cálculo principal que consiste, esencialmente en un bucle sobre intervalos en el que para cada intervalo se calcula $F(I) = q.F(q)$ usando la función $FQ(Q)$, y a continuación se realiza la integral sobre el intervalo con la subrutina $INTNU(I, QQI, R, SS)$ para todos los valores de r que se desee. Para cada valor de r los valores de SS de cada intervalo se van acumulando en el vector $F(I)$. El potencial binario efectivo se obtiene, una vez calculada la integral en todo el conjunto de intervalos mediante

$$\phi(r) = \frac{ze^2}{r} + Ae^{-\alpha r} + \frac{\Omega}{\pi^2 r} \int_0^{\infty} q F(q) \sin(qr) dq \quad [2.45]$$

que, una vez evaluada la integral se reduce a una sencilla expresión algebraica.

Tabulación de la fuerza

Para utilizar el potencial binario efectivo en cálculos de Dinámica Molecular, y calcular lo mas rápido posible [2.6], es nece

sario realizar una tabulación de la fuerza como función de la separación entre los iones, $F(r)$. Esta la obtenemos a partir del potencial calculando:

$$F(r) = - \frac{d\phi(r)}{dr} \quad [246]$$

donde la derivada se debe hacer en forma numérica a partir de una tabulación de $\phi(r)$ que sea adecuadamente fina.

Una tabulación de este tipo requiere el cálculo de la fuerza en miles de puntos, lo que implica una ocupación de memoria muy importante en el ordenador. Para reducir en lo posible la misma se recurre a realizar una tabulación de $F(r)$ para valores de r no equiespaciados, de forma que el número de puntos es mayor en las regiones en que la fuerza varía muy rápidamente y menor donde varía más lentamente.

En una forma práctica esto se realiza considerando el intervalo de definición del potencial (r_i, r_f) dividido en n zonas de igual anchura Δr . En cada una de estas zonas se considera un espaciado $\delta r_i (i=1, \dots, n)$ propio de la misma forma que habrá $N_i = \Delta r / \delta r_i$ puntos en la zona i -ésima. El valor de r_i se escoge de forma que la variación de la fuerza

$$\delta F = F(r + \delta r_i) - F(r)$$

sea menor o igual a la resolución deseada ε . Esto es $dF \leq \varepsilon$; o bien, expresado en términos de la derivada de la fuerza $(dF/dr) \delta r_i \leq \varepsilon$. De esta forma la elección mas adecuada de δr_i es:

$$\delta r_i \leq \varepsilon \left[\left(\frac{dF}{dr} \right)_i \right]^{-1} \quad [2.47]$$

donde $(dF/dr)_i$ significa el valor más grande de la derivada en la zona i -ésima.

El procedimiento que hemos seguido implica calcular, en forma numérica, derivadas tanto del potencial como de la fuerza. En nuestros cálculos hemos utilizado las fórmulas de Markoff (74) que nos dan las derivadas sucesivas de una función $f(x)$ en un punto mediante:

$$f'(x) = \frac{1}{h} \left[\Delta f(x) - \frac{1}{2} \Delta^2 f(x) + \frac{1}{3} \Delta^3 f(x) - \frac{1}{4} \Delta^4 f(x) + \dots \right] \quad [2.48]$$

$$f''(x) = \frac{1}{h^2} \left[\Delta^2 f(x) - \Delta^3 f(x) + \frac{11}{12} \Delta^4 f(x) - \frac{5}{6} \Delta^5 f(x) + \dots \right] \quad [2.49]$$

donde las $\Delta f(x)$, $\Delta^2 f(x)$, ... vienen definidas por:

$$\Delta f(x) = f(x+h) - f(x)$$

$$\Delta^2 f(x) = f(x+2h) - 2f(x+h) + f(x)$$

.....

y h es un valor constante igual al espaciado de los valores de la va

riable independiente.

El programa de derivación numérica que hemos desarrollado aparece en la figura 2.15. Se presupone que se tienen tabulados NR puntos de una cierta función $FI(I)$, para valores de la variable independiente desigualmente distribuidos entre 10 zonas iguales que contienen cada una de ellas $ILL(J)$ puntos espaciados uniformemente una distancia $DRI(J)$. Se va a calcular la derivada en cada uno de estos puntos y se la va a almacenar en el vector $FU(I)$.

Puesto que el espaciado de cada una de las zonas es desigual, y el cálculo de la derivada implica conocer la función en el punto que interesa y en varios que le siguen equiespaciados entre sí, para evitar errores en los extremos de las zonas al derivar se incluye la matriz auxiliar $FD(J,K)$ que para cada zona I contiene K valores de $FI(I)$ equiespaciados una distancia $DRI(J)$ y contados a partir del último valor tabulado de la zona.

El bucle 18 varía un índice sobre el número de puntos en que se va a calcular la derivada, el contador K nos dice en que zona estamos derivando, y el contador IJM el número de puntos que hay desde el principio del intervalo de derivación hasta el final de la zona en que estamos calculando.

El programa empieza eligiendo los seis valores de la función que se van a utilizar en el cálculo de la derivada y los alma-

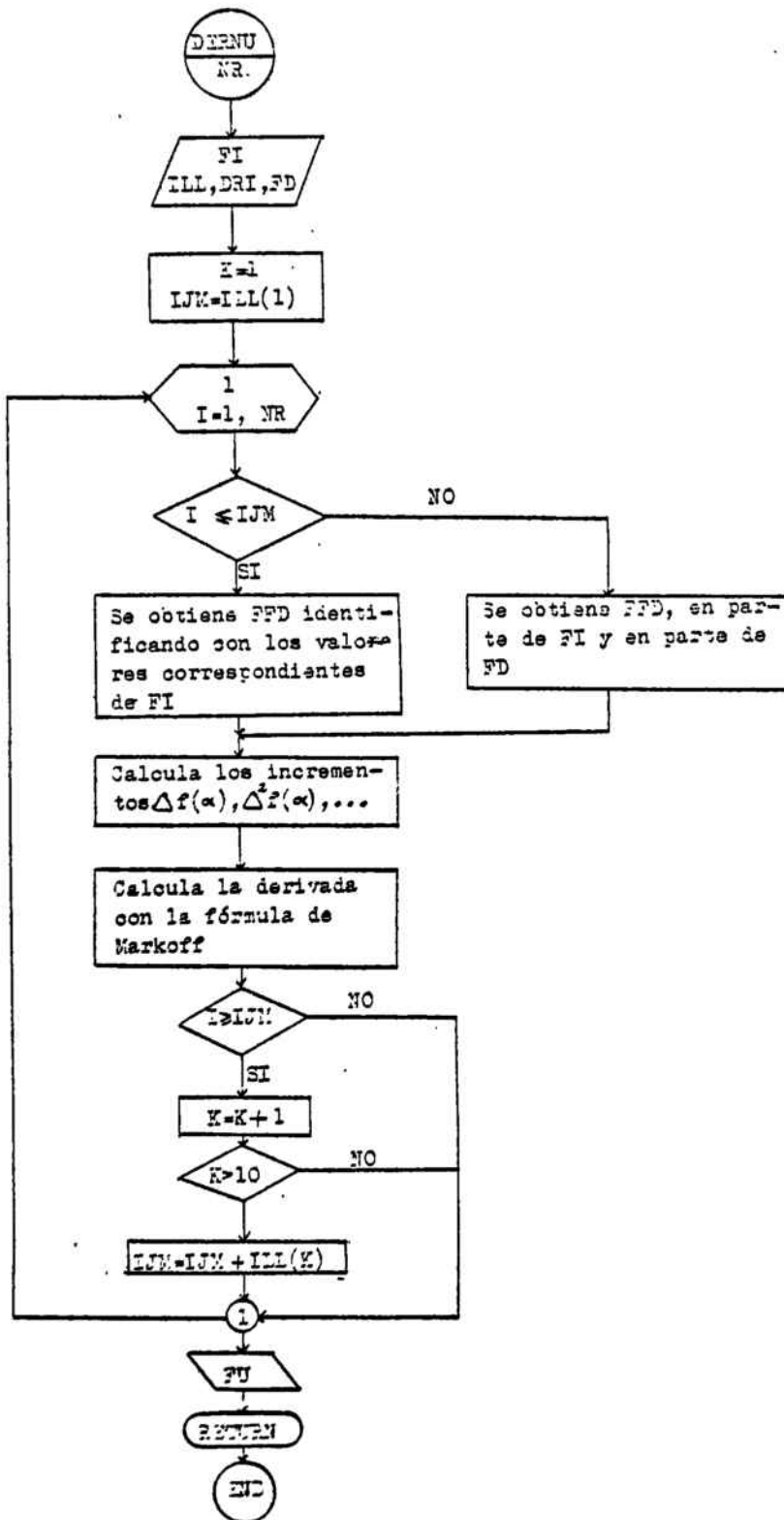


Figura 2.15.- Subprograma de derivación numérica.

cena en el vector FFD(6). Si vamos a derivar en un punto que está a 5 o más puntos del extremo de la zona escogemos para FFD los cinco valores siguientes en FI. Si el punto está a menos de cinco puntos del extremo de la zona los primeros puntos se escogen de FI y los últimos de FD.

A continuación se calculan los incrementos $\Delta f(x)$, $\Delta^2 f(x)$, En el Bloque siguiente se realiza la derivada numérica según la fórmula [2.48]. Si es necesario se puede añadir una instrucción a adicional a continuación de esta para calcular la segunda derivada con la fórmula [2.49]. En las instrucciones 47 a 50 se cambian los valores de los contadores K, IJM cuando ya se ha derivado en todos los puntos de una zona.

El uso que se hace de esta subrutina es el siguiente: en una primera etapa se calcula el potencial, en un intervalo amplio y para un número pequeño de puntos (del orden de 100) equiespaciados, mediante un programa sencillo como el descrito al final de la sección anterior. En ese mismo programa se incluiría la subrutina DERNU (NR) en forma tal que una vez obtenido el potencial se calculan sus derivadas primera y segunda. Se tiene así la fuerza y su derivada, con lo que se determina exactamente el intervalo de $\phi(r)$ en el que se va a trabajar y el espaciado más conveniente para cada una de las zonas. Conociendo estos datos se procede a calcular la tabla de la fuerza en el intervalo más conveniente y con la resolución deseada obtenida de la expresión [2.47].

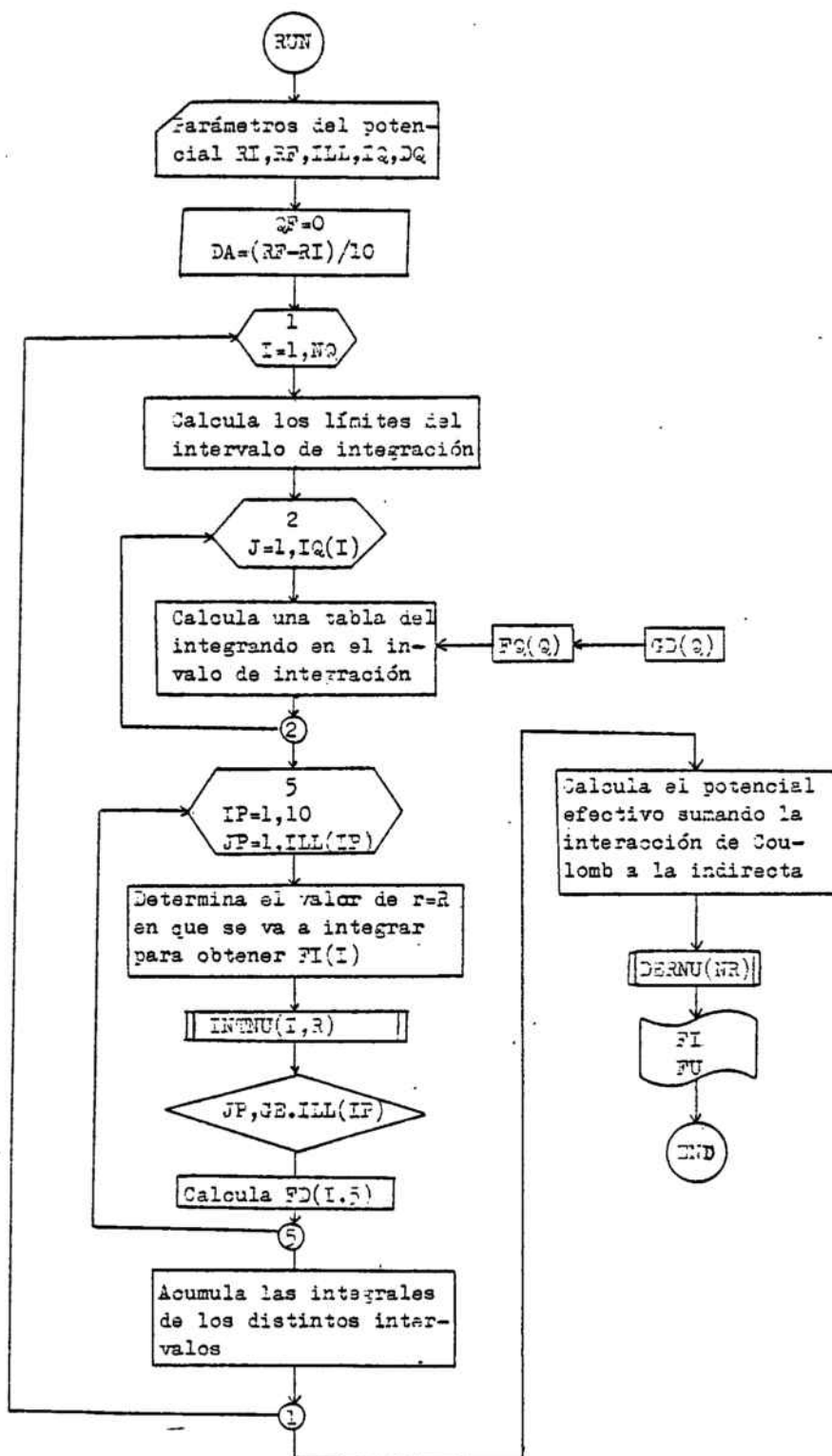


Figura 2.16.- Programa principal de cálculo del potencial binario efectivo en metales líquidos.

El programa de cálculo de fuerzas aparece en la figura 2.17. El programa toma como entrada los parámetros característicos del potencial que se va a estudiar, los extremos del intervalo de definición, R_I y R_F , y el número de puntos en cada una de las diez zonas en que se divide este intervalo mediante $ILL(10)$. Como es necesario realizar la integral $qF(q)\text{sen}(qr)$ en la forma indicada en la sección anterior se necesita también, el número de intervalos en que se divide el dominio de integración total NQ , y el número de puntos de cada uno de ellos $IQ(I)$, así como su espaciado DQ .

El Bucle 1 varía sobre intervalos de integración, en el Bucle 2 para cada punto de un intervalo dado se calcula $qF(q)$ usando la función $FQ(Q)$, en el bucle 5 se calcula la integral correspondiente a cada intervalo para cada uno de los valores de r seleccionados a partir de $ILL(I)$ usando la subrutina $INTNU$. En este bucle se calcula también los valores del potencial adicionales necesarios para la derivación numérica. Cuando se tiene totalmente calculada la contribución de la ecuación [2.1] se pasa a calcular el potencial total $\phi(r)$ sumándole las interacciones de Coulomb y de Born-Mayer, esto se hace en el bucle 7. Finalmente se deriva el potencial para obtener la fuerza en la subrutina $DERNU(NR)$.

2.6. Dependencia de $\phi(r)$ respecto al pseudopotencial

Aunque rigurosamente el pseudopotencial no es local, se podría obtener una buena descripción de la interacción ión-electrón mediante un modelo local de pseudopotencial dado por una función analítica sencilla.

La forma práctica de introducir este concepto en el cálculo de los potenciales efectivos interiónicos es mediante el factor de forma. Hemos visto que en la aproximación local hay tres modelos para el factor de forma: el primero de ellos se debe a Harrison (1966) (49), el segundo a Ashcroft (1966) (48) y el tercero a Ho (1968) (50).

El modelo de Harrison es una forma funcional que depende de los parámetros, β y r_c . La forma de la función está escogida de manera que responda a las características cualitativas de los pseudopotenciales locales, como los estudiados aquí, y los no locales como los descritos en la sección 2 de este capítulo. En la figura 2.17 hemos representado como gráfica 1 el resultado que se obtiene dando a los parámetros los valores $\beta = 0,53$ u.a. y $r_c = 0.66$ u.a. dados por Harrison (49) para el ajuste al pseudopotencial no local de Heine y Abarenkov (44) para el sodio.

Los modelos de Ashcroft y Ho corresponden a un mismo plan

teamiento físico. Consiste en suponer un potencial con un valor constante y pequeño V_0 en la región del núcleo iónico y una atracción coulombiana fuera de este. Dependen esencialmente de tres parámetros: el volumen por electrón Ω , el radio efectivo del ión R_M dentro del cual el potencial es virtualmente constante y de valor V_0 .

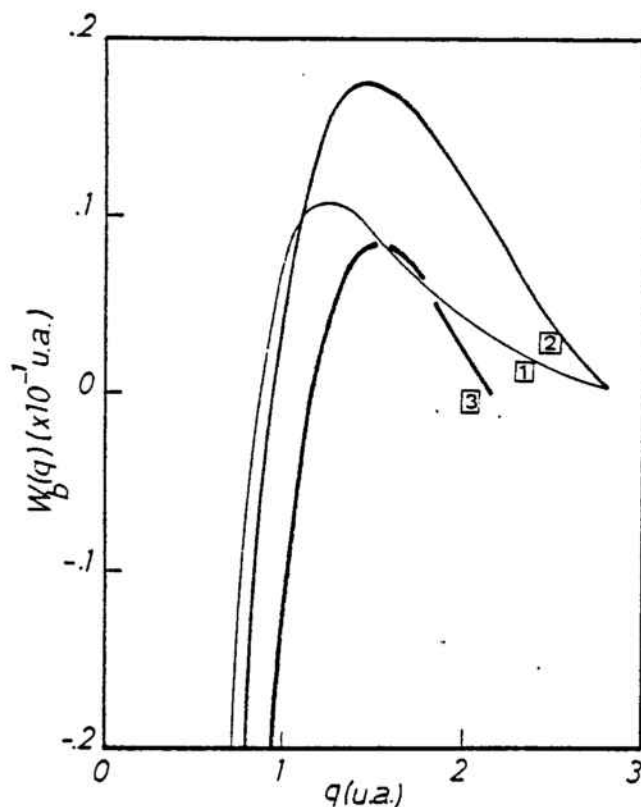


Figura 2.17.- Factores de forma locales según distintos autores:
1 Harrison, 2 Ashcroft, 3 Ho.

El modelo de Ashcroft, en particular, postula $V_0=0$. Entonces, R_M se determina a partir de la medida de datos sobre la superficie de Fermi del gas electrónico en el sólido (46) que pueden realizarse con considerable precisión (75). Los resultados que se encuentran son plenamente coherentes con el radio iónico usual. Pues

to que se considera que el valor constante $V_0=0$ se debe a la compensación de las funciones de onda plana en la región del núcleo por las de los electrones de este, podemos esperar que R_M sea una propiedad que dependa principalmente de las propiedades del núcleo iónico; y que sea, por ello debilmente dependiente de la densidad electrónica (48). En estas condiciones los resultados obtenidos pueden aplicarse en un margen amplio de densidades.

En la figura 2.17 hemos representado como gráfica 2 el factor de forma de Ashcroft para el parámetro $R_M=1,67$ u.a.

Por lo que se refiere al modelo de Ho, los parámetros V_0 y R_M han sido determinados por este mismo autor ajustándolos a los resultados experimentales para las constantes elásticas de la red cristalina. La relación entre estas constantes y los coeficientes del pseudopotencial es bastante complicada y se obtiene resolviendo el problema de la dinámica de la red (2) para este caso de pseudopotencial (76). En la figura 2.17 se ha representado como curva 3 el pseudopotencial del sodio correspondiente con los parámetros $R_M=3,4$ u.a. y $V_M = 0,402$ u.a.

En general, la forma del pseudopotencial nos viene caracterizada por que $w_b(q)$ tiende a $-\infty$, cuando $q \rightarrow 0$, y tiende a 0 en forma oscilante amortiguada, cuando $q \rightarrow \infty$. La parte del pseudopotencial que nos interesa para el cálculo de potenciales interiónicos es la que está representada en la figura 2.18 truncando en el segundo nodo. En este caso el número de ondas característico de la

energía tiene los mismos ceros que $w_D(q)$. Ya vimos en la sección 2.4 que el potencial queda principalmente determinado por los valores de $F(q)$ entre $q=0$ y el segundo cero de $F(q)$.

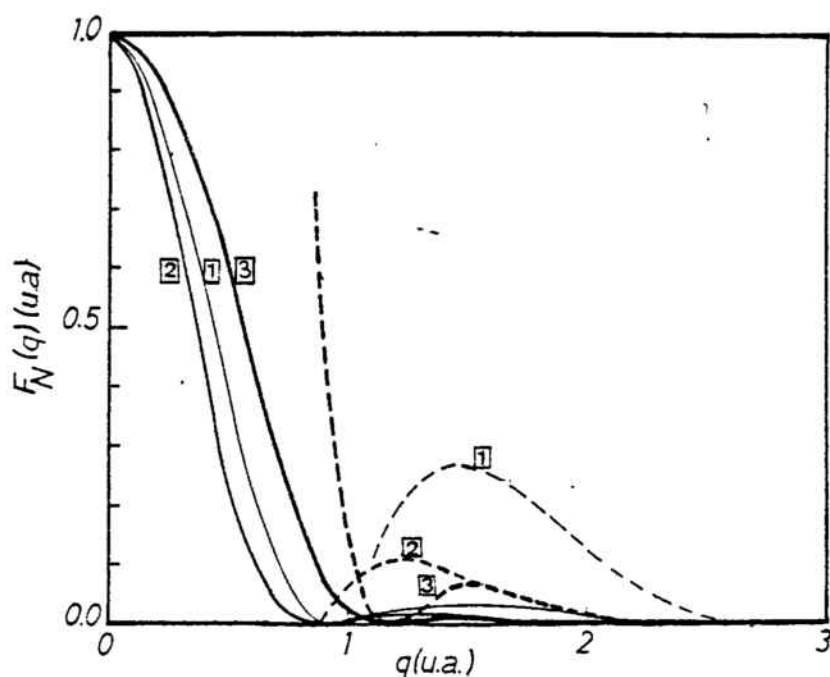


Figura 2.18.- Número de ondas característico de la energía normalizado calculado con los tres pseudopotenciales locales: 1 Harrison, 2 Ashcroft, 3 Ho.

Las líneas de trazos implican multiplicar los valores de las ordenadas por 0,1.

Una comparación cuantitativa de los mismos se puede ver en la tabla I, donde para cada pseudopotencial se han consignado las posiciones de los dos primeros nodos y el primer máximo, así como el valor del mismo en el primer máximo.

Tabla I. Comparación de factores de forma para el sodio. En u.a.

Pseudopotencial	Posición 1er nodo	Posición 1er max.	Posición 2° nodo	Pseudopotencial 1 ^{er} máximo
Harrison	0,86	1,54	2,94	1,08
Askcroft	0,96	1,53	2,81	1,75
Ho	1,18	1,26	2,16	0,79

En los casos de Ho y Ashcroft las posiciones de los nodos están obviamente asociados al valor de R_M . Los valores numéricos máximos y mínimos del potencial al valor de V_0 . En el caso de Harrison es más difícil de hacer una interpretación de este tipo, pues los parámetros de β y r_c no tienen una interpretación física tan clara como V_0 y R_M . Podemos decir que, al menos cualitativamente, se comporta como si estuviese asociado a un R_M algo menor que el de Harrison y un V_0 próximo y algo menor que el de Ho. En esta interpretación conviene tener presente que nos referimos a formas funcionales distintas.

Resultados de $\phi(r)$ para el Na

En las figuras 2.19, 2.20 y 2.21 hemos representado, respectivamente, los potenciales efectivos que hemos calculado a partir de los pseudopotenciales de Harrison, Ashcroft y Ho. En cada caso se han calculado representando los potenciales para tres funciones die-

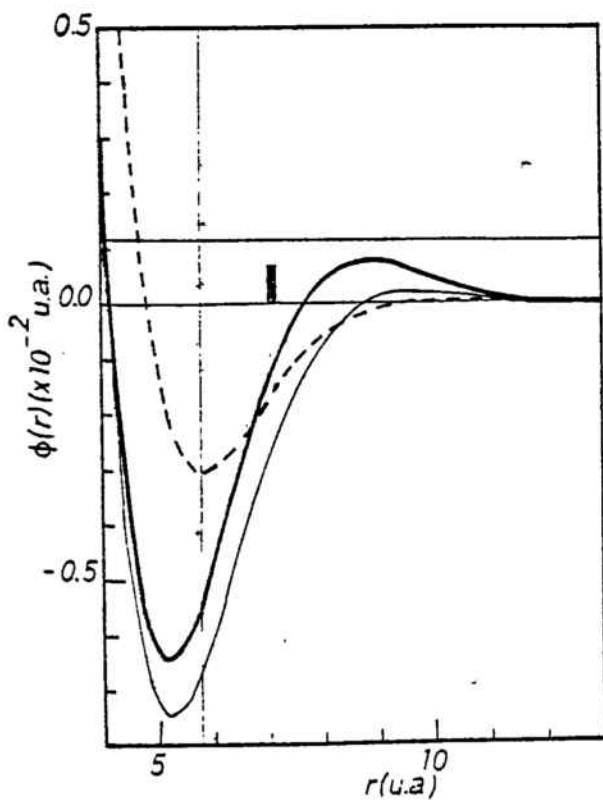
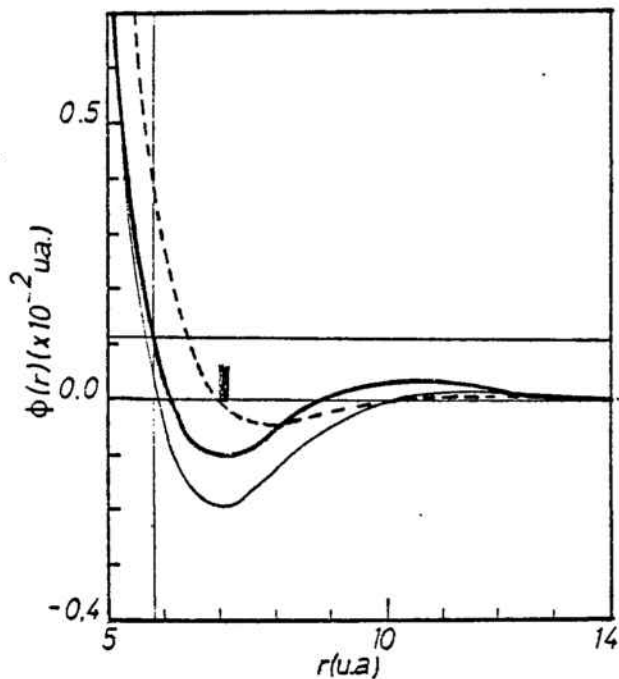
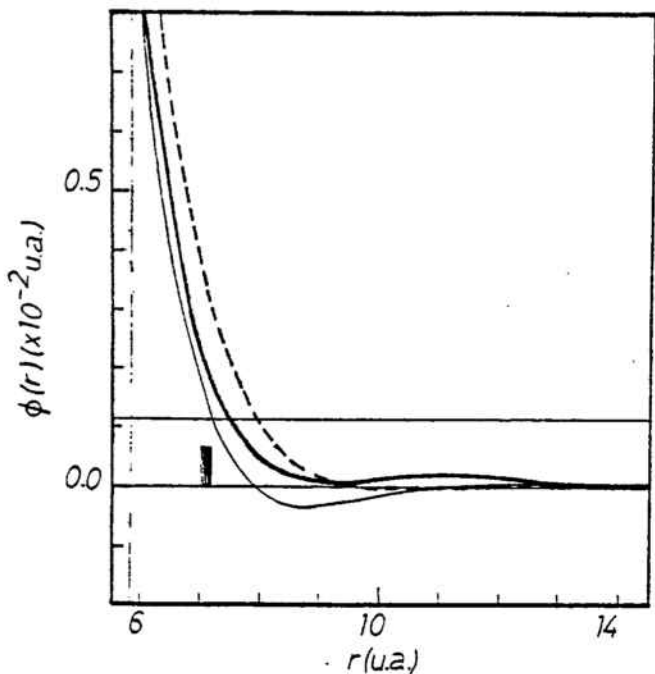


Figura 2.19.- Potenciales calculados con el pseudopotencial de Harrison.
Figura 2.20.- Potenciales calculados con el pseudopotencial de Ashcroft.
Figura 2.21.- Potenciales calculados con el pseudopotencial de Ho.

En las tres figuras aparecen los elementos siguientes: pared de esfera rígida (línea vertical fina), energía de kT (línea horizontal fina sobre el cero) y posición del primer máximo de la $g(r)$ experimental (rectángulo negro)

léctricas distintas: la de Yasuhara y Watabe (65), representada en línea gruesa; la de Singwi y Vashista (63), en línea fina y la de Hubbard y Animalu (57,45), en línea de trazos finos. Estas tres funciones se han escogido de forma que los resultados son suficientemente diferentes con cada una de ellas como para poderlas considerar una muestra significativa del conjunto de todas las funciones dieléctricas.

En estas figuras hemos introducido también algunos elementos para facilitar el análisis y la comparación de las mismas. Así, se han representado dos líneas horizontales que corresponden a los valores de la energía cero y kT , para T correspondiente al punto de fusión del sodio. Se han representado, también, una línea vertical en el valor de la distancia que corresponde al radio de esfera dura, $\sigma = 5,8$ u.a., para el sodio dado por Ashcroft y Lekner para que el sistema de esferas duras reproduzca el factor de estructura experimental (7'). Finalmente sobre la línea de energía cero se ha incluido una marca que indica la localización del primer máximo de la función de distribución radial según la determinación experimental de Geenfield et al. (6). a partir de experiencias de difracción de neutrones.

Los rasgos cualitativos de los potenciales así obtenidos son análogos en todos los casos: se obtiene una pared repulsiva para distancias pequeñas y un comportamiento oscilatorio a largo alcance. Estos rasgos coinciden cualitativamente con los de los potenciales obtenidos en forma semi-experimental a partir del análisis

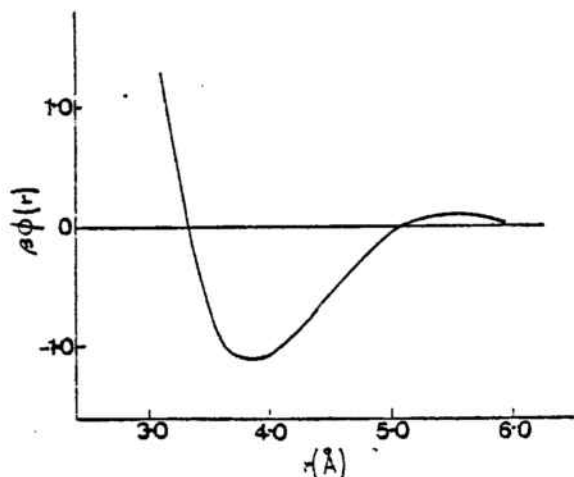


Figura 2.22.- Potencial interiónico empírico obtenido por S.K. Mitra (14) mediante la teoría WCA.

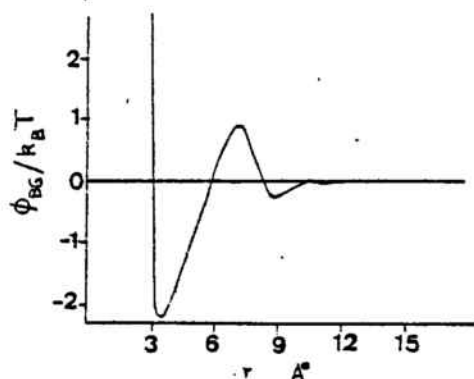


Figura 2.23.- Potencial efectivo obtenido por N.K. Ailawadi mediante la teoría BG.

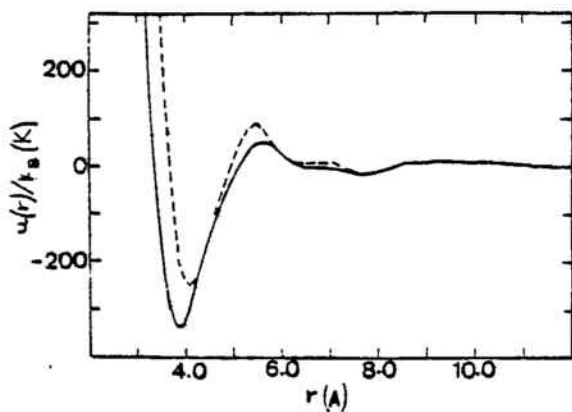


Figura 2.24.- Potenciales efectivos obtenidos por Madden y Rice (90) mediante la ecuación HNC, (—) y mediante la ecuación MSA (---).

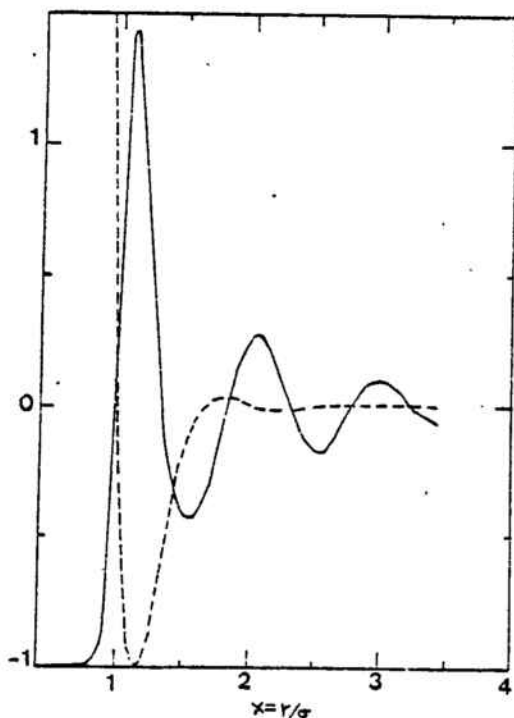


Figura 2.25.- Función de distribución radial calculada por Bloom y Marteen (12) por el método de Montecarlo para el potencial indicado por la línea de trazos.

de la difracción de neutrones o rayos X mediante las teorías sobre la estructura de líquidos (77). Algunas determinaciones de este tipo se han representado gráficamente en las figuras 2.22, 2.23 y 2.24. Corresponden respectivamente a los trabajos de N.K.Ailawadi et al. (1973) (78), S.K.Mitra (1978)(79) y Madden y Rice (1979) (80).

De las formas de los potenciales encontrados se pone en evidencia que sus características esenciales son diferentes. La localización de la pared del potencial (caracterizada por el primer cero del mismo), o el carácter oscilatorio (dado por la amplitud relativa de las oscilaciones respecto al pozo de potencial) cambian considerablemente según la función dieléctrica considerada. Sin embargo, el comportamiento relativo no depende del pseudopotencial. En efecto, la función dieléctrica de Singwi y Vashista da sistemáticamente los pozos más profundos, la de Yasuhara y Watabe presenta el carácter oscilatorio más acusado, o el modelo de Hubbard da el primer cero del potencial más lejos del origen. Así pues, parece que la forma del potencial nos viene determinada por la función dieléctrica.

Es importante remarcar que el efecto de los diversos pseudopotenciales altera los resultados absolutos del potencial pero mantiene las formas impuestas por la función dieléctrica. Así, por ejemplo, el modelo de Harrison da sistemáticamente valores de la energía pequeños en comparación con los demás modelos o el de Ho los da muy grandes.

La función dieléctrica nos determina la forma del potencial, mientras que el pseudopotencial fija los valores de la energía. En cuanto a la plausibilidad física de estos potenciales hemos visto que todos reúnen características aceptables físicamente y cualitativamente acordes con los resultados experimentales. Podemos, sin embargo, realizar un análisis semicuantitativo basado en los criterios siguientes:

1- Para los líquidos simples, la función de distribución radial, $g(r)$, nos da el valor de la densidad del fluido relativa a la densidad media como función de la distancia a una molécula. Cuando se obtiene esta función a partir del análisis de experiencias de difracción de neutrones o de rayos X, se obtiene una función oscilante alrededor de $g(r) = 1$, donde los máximos y mínimos indican que las moléculas se asocian en capas sucesivas unas alrededor de otras. La primera de estas capas queda junto a la pared del potencial y en las proximidades del primer mínimo (ver fig. 2.25). Así, consideraremos que un potencial plausible y aceptable debe localizar el pozo en las proximidades del primer máximo experimental de la $g(r)$.

2- N.W. Ashcroft y J.Lekner (47) encontraron que es posible reproducir los factores de estructura experimentales para los líquidos metálicos a partir del modelo de esferas rígidas asignando un radio conveniente a la esfera. Para ello se considera que la distancia para la que el potencial vale kT corresponde a la colisión de esferas rígidas.

3- Finalmente, en cuanto a los valores numéricos de la energía de $\phi(r)$ esperamos que concuerden con los experimentales (77, 78,79). Es decir que los pozos de potencial tengan energías entre $-kT/2$ y $-2kT$.

Un análisis de nuestros resultados (figuras 2.19, 2.20 y 2.21) basado sobre estos criterios nos conduce a las conclusiones siguientes:

- 1) La posición del mínimo del potencial coincide con la del primer máximo de la función de distribución radial experimental de Greenfield et al. (6), bastante bien en los potenciales de Ashcroft, excesivamente a la derecha en los de Harrison y demasiado hacia la izquierda en los de Ho.
- 2) La pared de esfera dura para Ashcroft y Lekner coincide con la línea de intersección de los potenciales y la energía kT con bastante buena aproximación en el caso de Ashcroft. Esta notablemente alejada en los casos de Harrison y Ho.
- 3) La condición de que el mínimo de la energía quede entre $-kT/2$ y $-2kT$, es satisfecha en una forma bastante satisfactoria por los potenciales del modelo de Ashcroft. Los modelos de Harrison dan valores de la energía del pozo muy pequeños en valor absoluto. Los de Ho los dan muy grandes.

Tenemos, en síntesis, que los potenciales construidos so-

bre la base del pseudopotencial de Ashcroft satisfacen un conjunto de criterios semicuantitativos sobre el potencial mejor que los de Harrison y Ho. Naturalmente, hay que tener presente el carácter heurístico de esta argumentación que constituye una hipótesis de trabajo para simplificar el problema de análisis de los potenciales. La elección definitiva de un potencial se tendrá que fundamentar en la concordancia de las propiedades de la substancia teórica descrita por ese potencial y las observadas en los metales reales.

2.7. Dependencia de $\phi(r)$ respecto a la función dieléctrica

En la sección 3 vimos que para obtener la interacción ión-electrón en un líquido es necesario incluir la interacción electrón-electrón apantallando el pseudopotencial $w_b(q)$, mediante una función dieléctrica, $w(q)$.

$$w(q) = \frac{w_b(q)}{\epsilon(q)}$$

Esta función contiene dos contribuciones: una de tipo electrostático, $\chi(q)$, y otra que describe las contribuciones cuánticas de correlación e intercambio entre los electrones, $G(q)$ según la expresión [2.53]. La contribución electrostática viene dada por la función de Hartree

$$\chi(q) = - \frac{2k_F m}{\pi^2 \hbar^2} \left[\frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8k_F q} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right]$$

que depende de las propiedades del líquido considerado mediante el radio de la esfera de Fermi dado por

$$k_F = (3\pi^2 Z n)^{1/3}$$

siendo Z la valencia de los iones y n la densidad de electrones en el líquido.

Esta función tiende a $-k_F$ cuando q tiende a cero y a cero cuando q tiende a infinito. La forma típica de la misma esta represen

tada en la figura 2.22 que corresponde al caso del sodio en el punto de fusión. Para otras sustancias y estados se conserva la misma forma general, pues se ha de escribir

$$\chi(q) = - \frac{2m}{\pi^2 \hbar^2} k_F \left[\frac{1}{2} + \frac{4-k^2}{8k} \ln \left| \frac{2+k}{2-k} \right| \right]$$

siendo $k = q/k_F$

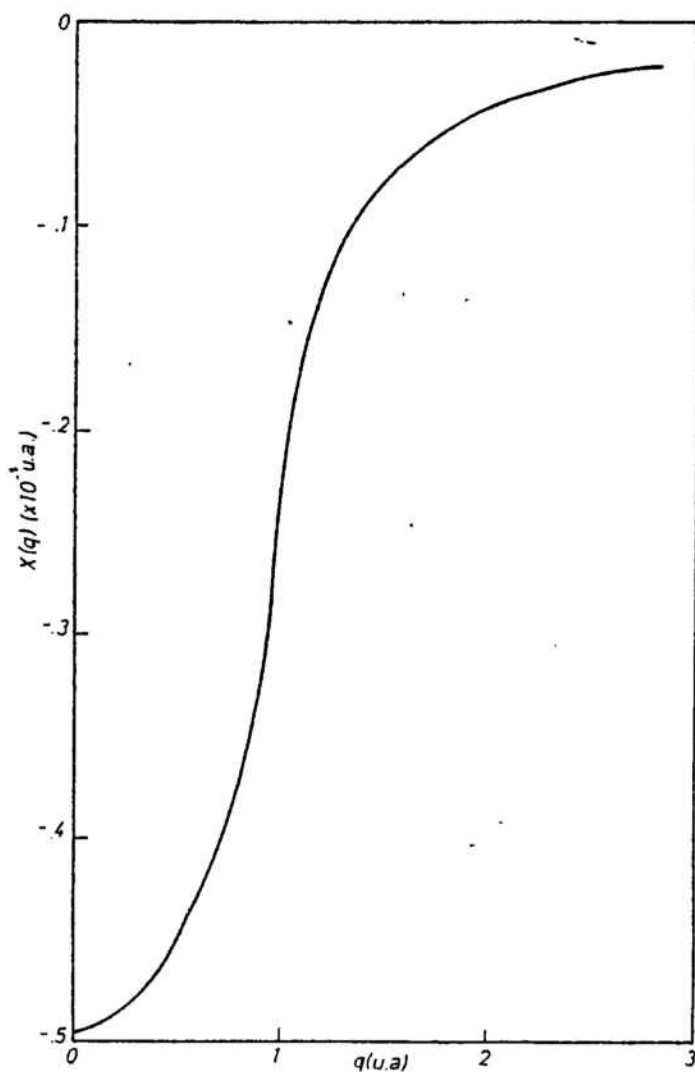


Figura 2.26.- Contribución de Hartree a la función dieléctrica.

La función dieléctrica $\epsilon(q)$ contiene, además de esta contribución, la de correlación e intercambio, $G(q)$. Se ha venido desarrollando en las últimas décadas varios modelos para la misma cuya influencia en el potencial binario efectivo comentaremos a continuación. Con cualquiera de ellas se puede apantallar el pseudopotencial introduciéndola en la función dieléctrica. Una ilustración del comportamiento típico de $\epsilon(q)$ aparece en la figura 2.27. Corresponde al sodio usando la $G(q)$ dada por Yasuhara y Watabe

$$G(q) = \frac{1}{3} k^2 \left\{ 1 - k^2 \ln k^2 + \frac{1}{k} (k^2 + 1) \ln |1+k| + \frac{1}{k} (k^2 - 1) \ln |1-k| \right\}, \quad k = q/2k_F$$

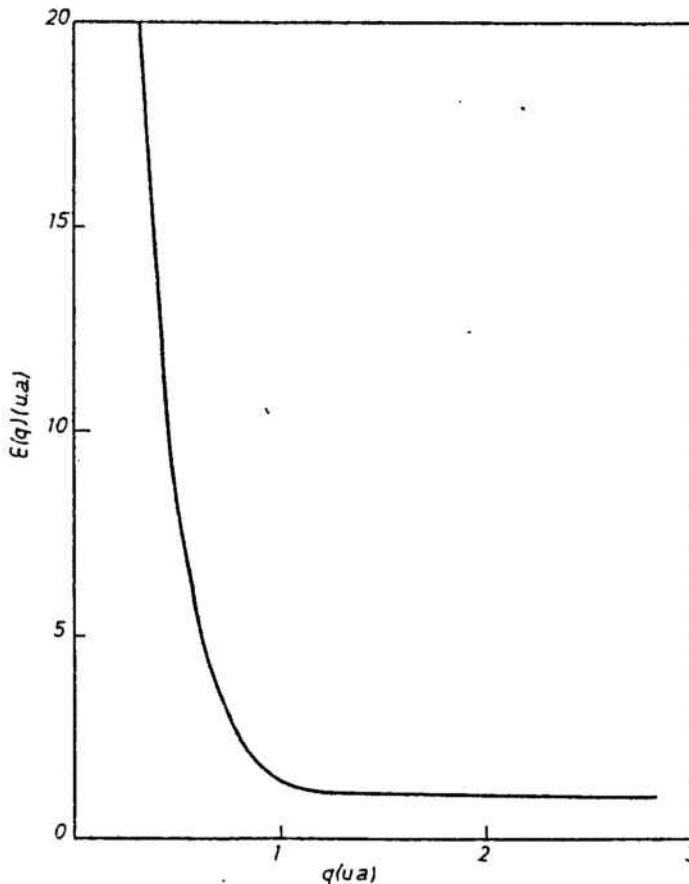


Figura 2.27.- Función dieléctrica electrónica.

En cuanto a la contribución de correlación e intercambio existen varios modelos de la misma. El más antiguo de ellos es el de Hubbard (1959) (37) dado por la expresión

$$G(q) = \frac{1}{2} \frac{q^2}{q^2 + k_F^2 + K_S^2}$$

que depende de k_F y del parámetro K_S . En la tabla III se han incluido varias determinaciones de K_S .

Tabla III. Valores del parámetro K_S^2 de modelo de Hubbard según los distintos autores. En u.a.1.

Autor	Año	K_S^2
Hubbard (57)	1959	.000
L.J. Sham (58)	1965	.622
A.O.E. Animalu (45)	1965	.311
P.J.W. Geldant y S.M. Vosko (59)	1966	.204
L. Kleinmann (60)	1967	.553

La función $G(q)$ para estas cuatro determinaciones está representada en la figura 2.28. En todos los casos se obtiene una función monótona creciente desde $G(0) = 0$ hasta $G(q) = 0.5$. Cuanto mayor es el valor de K_S^2 más lento es el crecimiento.

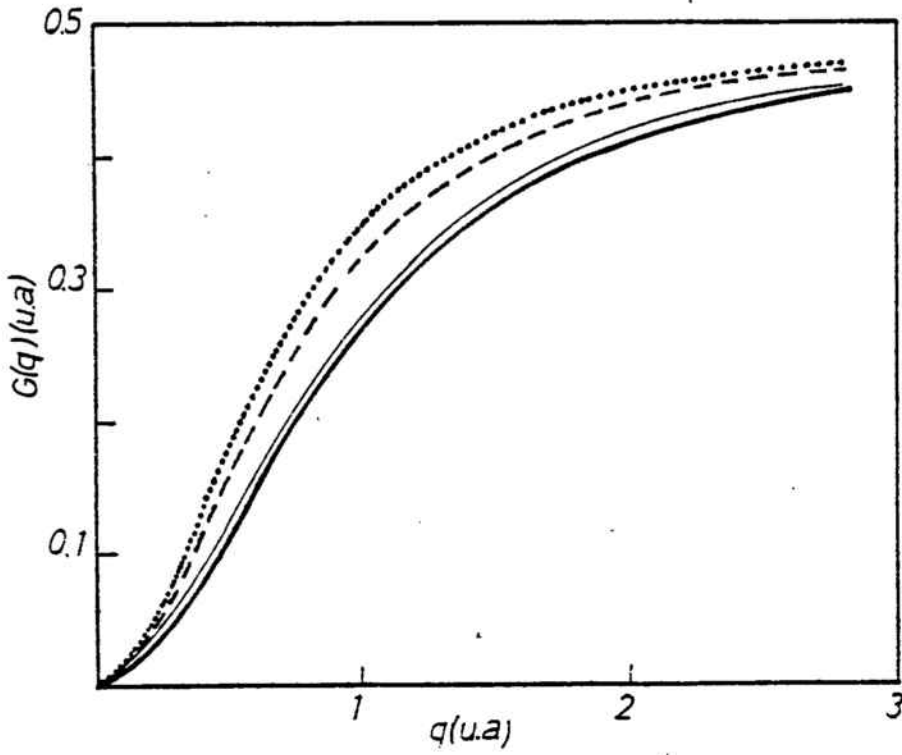


Figura 2.28.- Contribución de correlación e intercambio a la función dieléctrica según el modelo de Hubbard para distintos valores del parámetro κ_s^2 (—) 0,622, (---) 0,553, (- - -) 0,311, (.....) 0,204. Las unidades son (u.a.1)⁻².

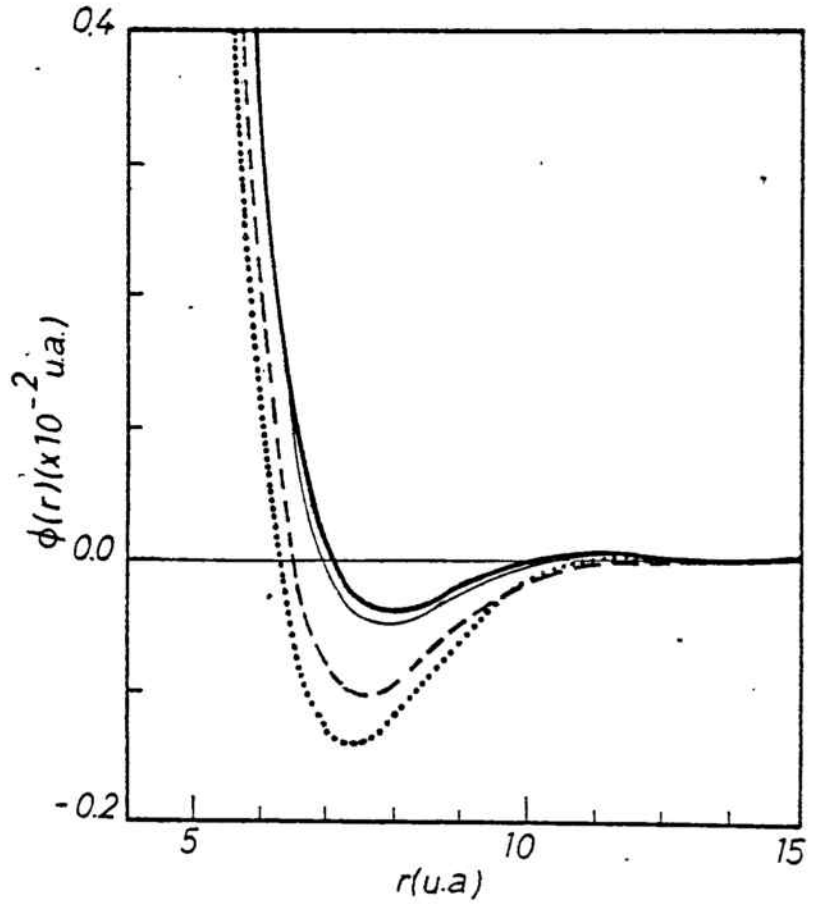


Figura 2.29.- Potenciales calculados con el pseudopotencial de Ashcroft y la función dieléctrica de Hubbard con los valores de κ_s^2 de la figura anterior.

En la figura 2.29 están representados los potenciales binarios efectivos para estos cuatro casos. Se observó que a un crecimiento más rápido de la $G(q)$ le corresponde un pozo de potencial más profundo y un "radio iónico" más pequeño. Como conjunto todos los potenciales presentan un caracter oscilatorio muy suave.

Posteriormente, entre 1970 y 1972, se desarrolló un segundo modelo, principalmente por K.S. Singwi y otros autores (61,62,63) basada en un tratamiento autoconsistente del problema de N cuerpos que significa la interacción electrón-electrón. El cálculo de la función $G(q)$ en este caso es muy complejo y solo se puede realizar numericamente, punto a punto. En (61) y (63) se dan tablas detalladas de $G(q)$, y en las tres referencias se dan valores para los dos parámetros A y B de la función.

$$G(q) = A \left(1 - e^{-B(q/k_F)^2} \right)$$

que se ajusta a los datos obtenidos en cálculos exactos.

En (62) R.W. Shaw presenta un modelo de parámetros A y B fijos para toda substancia y estado. En (61) y (63) se dan valores para los parámetros diferentes según la densidad del gas electrónico, esta dependencia es sin embargo muy suave, y a las densidades metálicas se pueden tomar A y B como constantes. De forma que fijados A y B la función $G(q)$ solo depende del número de ondas k_F . En la tabla IV se han consignado los valores de A y B según las tres referencias.

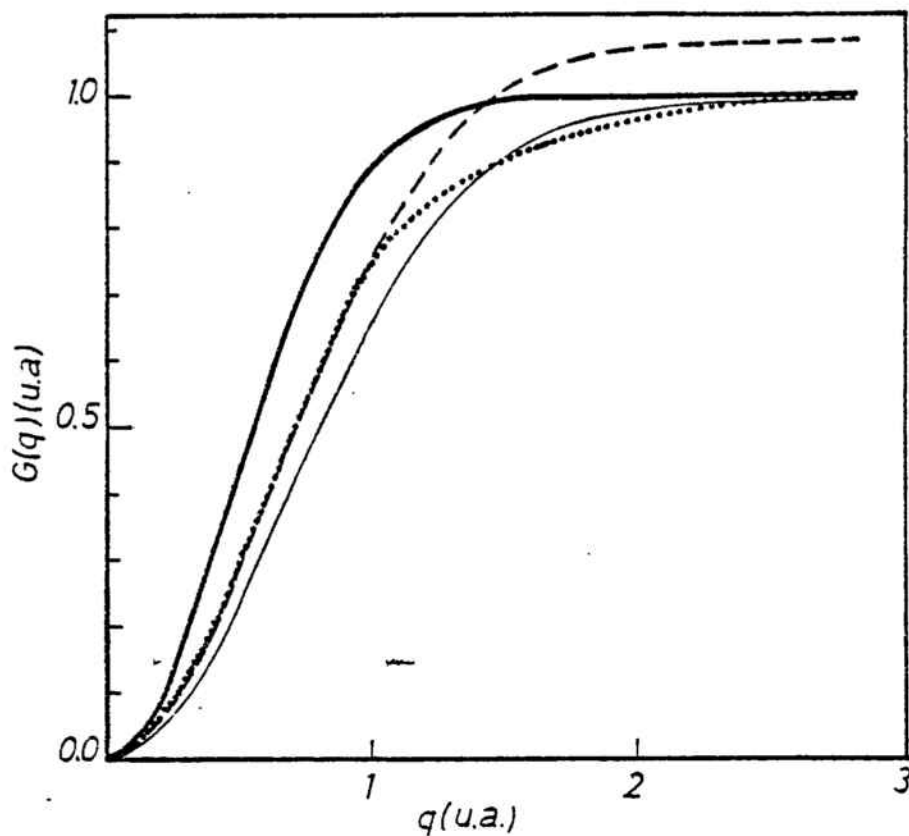


Figura 2.30.- Contribución de correlación e intercambio a la función dieléctrica según el modelo de Vashista y Singwi. (—) $A=1,000$, $B=0,536$; (---) $A=0,996$, $B=0,261$; (- - -) $A=1,08$, $B=0,284$; (· · ·) interpolando.

Figura 2.31.- Potenciales calculados con el pseudopotencial de Ashcroft y la función dieléctrica de Vashista y Singwi en los casos definidos en la figura anterior.

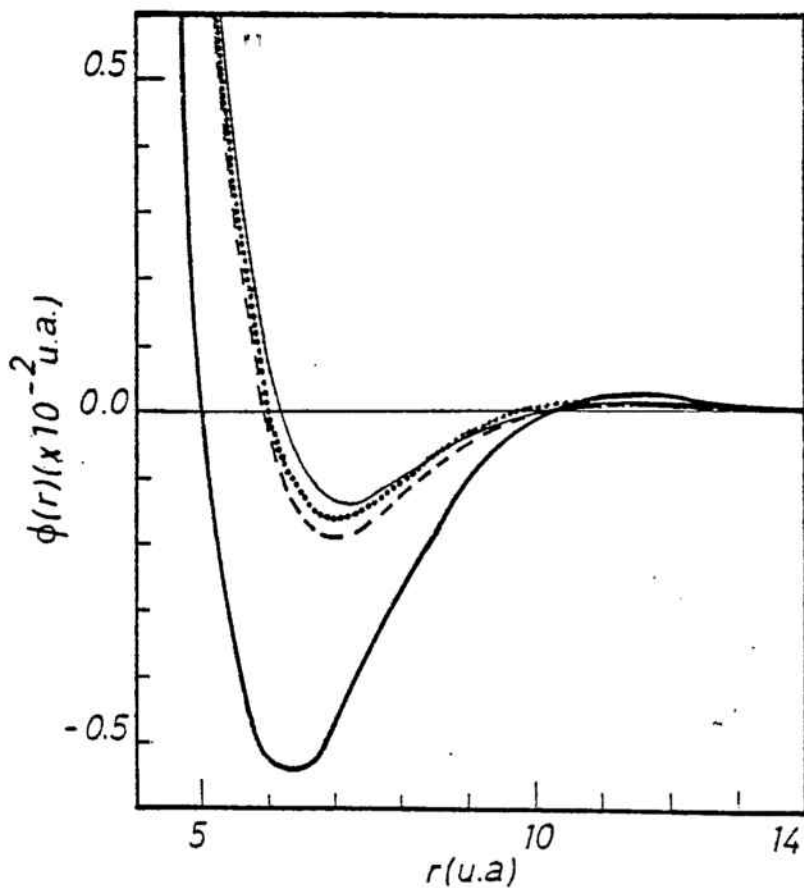


Tabla IV. Valores de los parámetros A y B del modelo autoconsistente de $G(q)$ según los distintos autores. En u.a.

Autor	Año	A	B
R.W. Shaw	1970	1.0000	.53519
K.S. Singwi et al.	1970	0.9959	.2612
P. Vashista y K.S. Singwi	1972	1.08482	.28430

Los ajustes funcionales al cálculo de $G(q)$ dados por estos parámetros son aceptables para valores de q menores que $2k_F$, pero por encima de este valor la diferencia entre el $G(q)$ ajustado y el calculado llegan a superar el 10%. Sin embargo en gran parte de los cálculos prácticos es suficiente para obtener resultados aceptables.

En la figura 2.30 están representadas las funciones $G(q)$ para cada uno de estos tres pares de parámetros en el caso del sodio. Para el modelo más reciente (63) se ha representado también el resultado del cálculo exacto de $G(q)$ que difiere notablemente del ajuste para $q > 2k_F$.

En la figura 2.31 se han representado los potenciales calculados para estos tres modelos según el ajuste funcional citado, con los parámetros de la tabla III y la k_F del sodio en el punto de fusión. Se incluye además, para el caso de la referencia (43) el cálculo

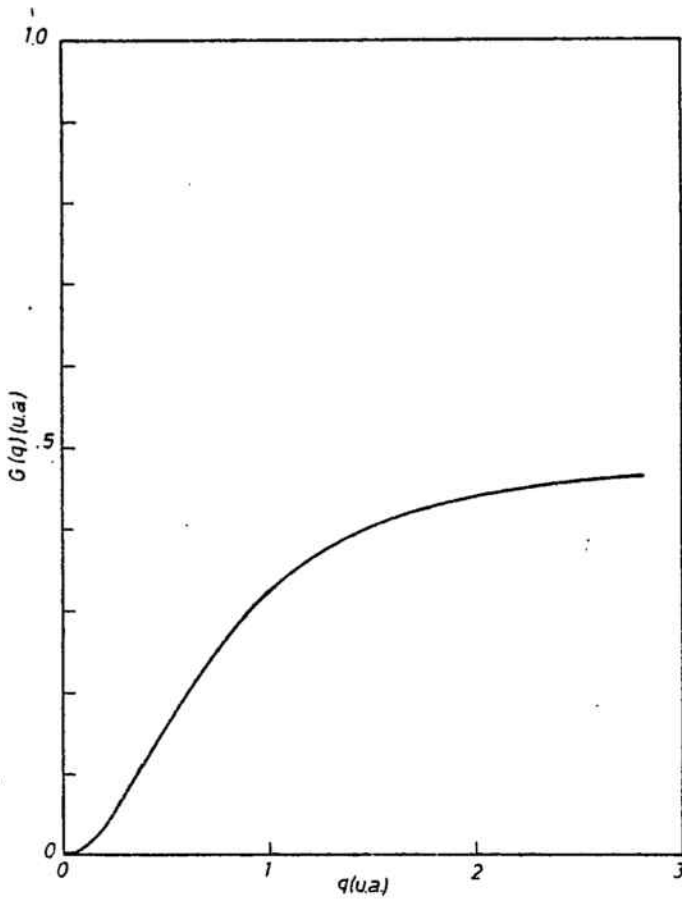
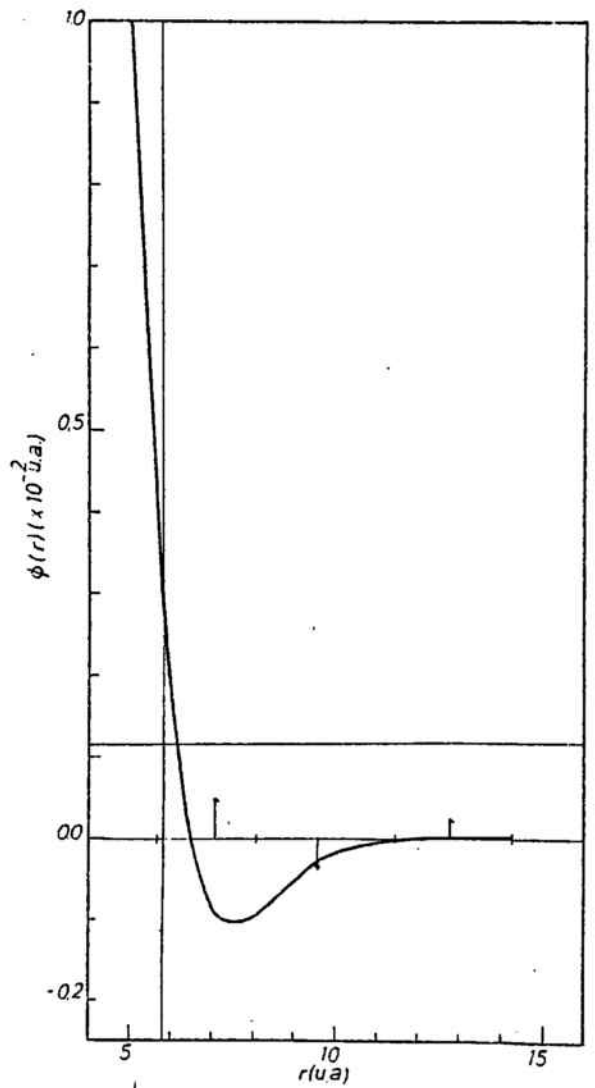


Figura 2.32.- Contribución de correlación e intercambio a la función dieléctrica del Sodio según el modelo de Hubbard.

Figura 2.33.- Potencial binario efectivo para el sodio calculado a partir del pseudopotencial de Ashcroft y la función dieléctrica de Hubbard.



lo usando la función $G(q)$ "exacta". En este último caso, para el cálculo numérico de $\phi(r)$ hemos utilizado las tablas dadas por los autores y calculado los valores de $G(q)$ para cualquier q que necesitemos interpolando según la técnica descrita en 2.4.

Si intentamos correlacionar los rasgos de $G(q)$ con los de $\phi(r)$, concluimos, como en el caso anterior, que las funciones de crecimiento más rápido dan pozos más profundos y "radios iónicos" más pequeños. El carácter oscilatorio es poco acentuado y existen indicios de que está relacionado con la importancia de la inflexión de $G(q)$ en las proximidades de $2k_F$. Las oscilaciones son más acentuadas cuando la inflexión es más importante.

Tenemos, también, de la figura 2.31 que los potenciales calculados según la función $G(q)$ "exacta" difieren en una forma apreciable de los calculados con la interpolada.

En las figuras 2.33 y 2.35, respectivamente, hemos hecho representaciones de los modelos de potencial correspondientes al caso de Hubbard ($k_s^2 = 0,310$ u.a.) que representa un comportamiento intermedio respecto a los potenciales de este tipo y el de Singwi y Vasista de 1972 (63), que parece el más elaborado de esta especie. Se han dibujado las líneas de energía 0 y kT para el punto de fusión. La línea vertical corresponde al radio de esfera dura de Ashcroft (47) para el sodio. La función de distribución radial empírica de Greenfield et al. (6) se ha descrito indicando los máximos con flechas hacia arriba, los mínimos con flechas hacia abajo y los nodos

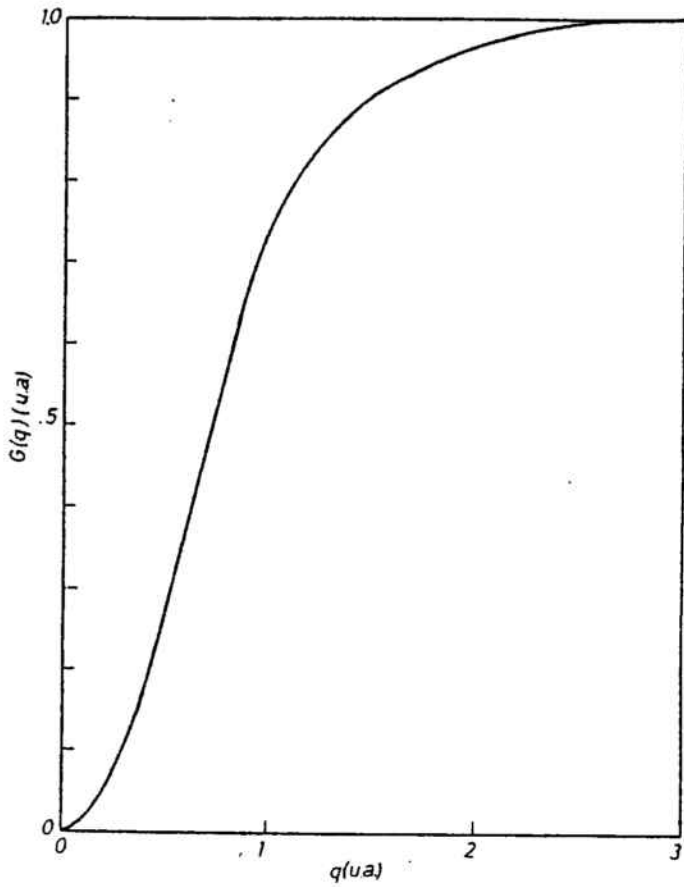
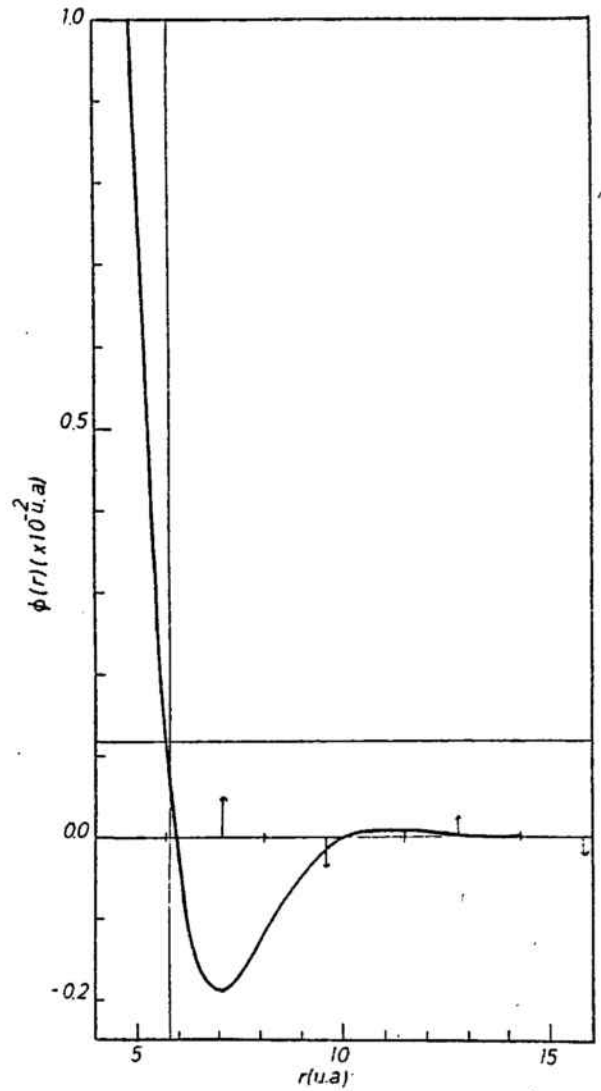


Figura 2.34.- Contribución de correlación e intercambio a la función dieléctrica del Sodio según Vashista y Singwi.

Figura 2.35.- Potencial binario efectivo del Sodio calculado a partir del pseudopotencial de Ashcroft y la función dieléctrica de Vashista y Singwi.



mediante trazos sobre la línea de energía cero. Estos mismos elementos aparecen en las sucesivas gráficas de potenciales.

Paralelamente al desarrollo de Singwi y Vashista, apareció otro tratamiento del problema debido a Toigo y Woodrooff (64). El procedimiento de cálculo es también considerablemente complicado, y la función $G(q)$ se tiene que calcular numericamente punto a punto. Los autores dan, en (64), una tabla detallada de la misma. La función $G(q)$ depende exclusivamente de k_F . En la figura 2.36 la hemos representado para el sodio en el punto de fusión. Difiere cualitativamente de las anteriores en que presenta un pico en $q = 2k_F$ de altura 0,8 y tiende a 0,8 para q .

En la figura 2.37 está representado el potencial efectivo para este modelo. Presenta un caracter oscilatorio más acusado que los anteriores, y tiene un pozo menos profundo que el de Singwi y Vashista y solo algo más profundo que el de Hubbard. Parece, pues que el caracter oscilatorio esta efectivamente asociado al comportamiento de $G(q)$ en las proximidades de $2k_F$.

En (1973), Yasuhara y Watabe (65) obtuvieron una forma funcional exacta relativamente sencilla que depende solo del parámetro k_F . Hemos representado esta función en la figura 2.38. Tiende asintóticamente a 0,5 con un pico muy acusado en $q=2k_F$ ($G(2k_F)=6,9$).

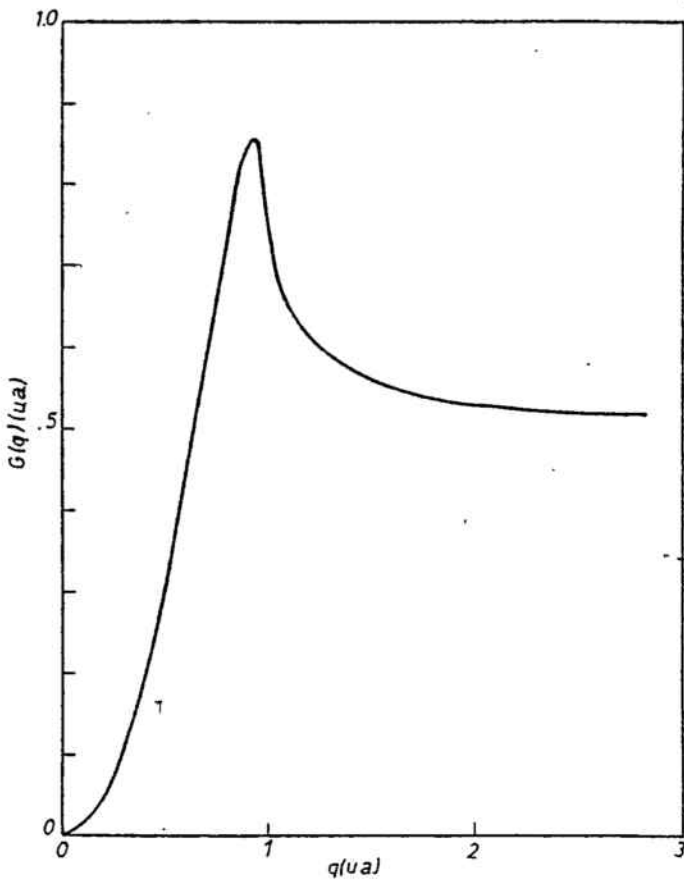
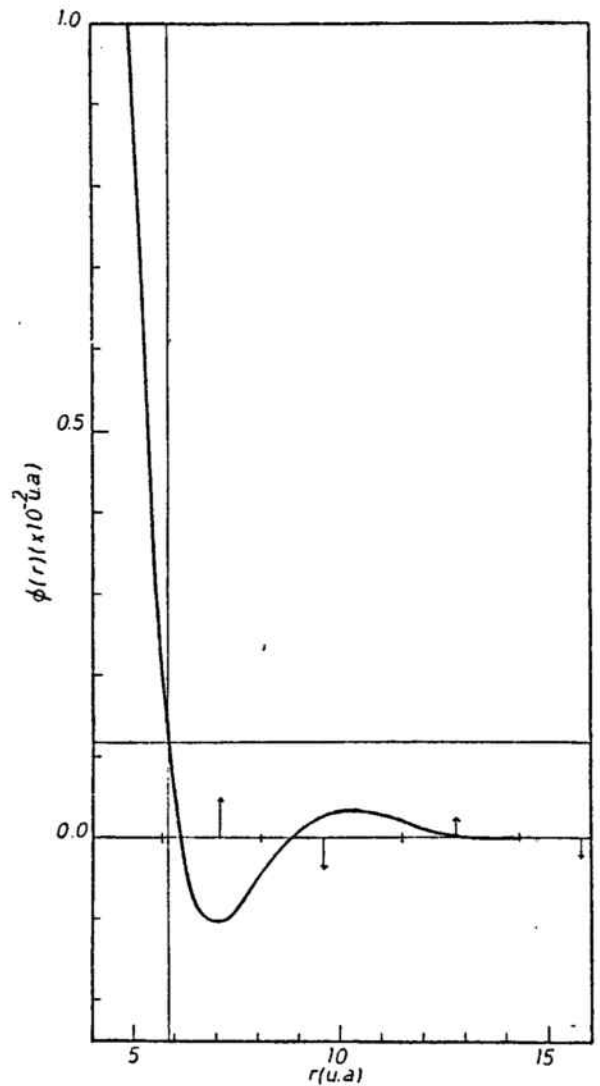


Figura 2.36.- Contribución de correlación e intercambio a la función dieléctrica del Sodio según Yasuhara y Watabe.

Figura 2.37.- Potencial binario efectivo del Sodio calculado a partir del pseudopotencial de Ashcroft y la función dieléctrica de Yasuhara y Watabe.



El potencial correspondiente aparece en la figura 2.39. Presenta un pozo de la profundidad aproximada de los de Hubbard y Toigo y Woodrooff pero un caracter oscilatorio mucho más acentuado. Esto confirma nuestra asociación entre el caracter oscilatorio del potencial y el comportamiento de $G(q)$ en $q=2k_F$.

A los resultados anteriores hay que añadir el de Tripathy y Mandal (66), introducido en 1977. El cálculo del mismo se debe hacer también numericamente a partir de tablas e interpolar. La función $G(q)$ aparece representada para el Na en la figura 2.40 Presenta un pico muy importante en $2k_F$ y una tendencia asintótica a 0,3. El potencial representado en la figura 2.41 presenta un pozo poco profundo y un caracter oscilatorio muy notable.

Muy recientemente, Holas et al. (67) en 1979 hay introducido la función $G(q)$ representada en la figura 2.42 con un crecimiento monótono hacia 0,3. El potencial correspondiente, representado en la figura 2.43 presenta un pozo profundo y carece de caracter oscilatorio.

A partir del análisis precedente y en líneas generales, disponemos de las siguientes reglas para la relación entre $G(q)$ y $\Phi(r)$.

- 1) el crecimiento rápido y hacia un límite asintótico grande de la $G(q)$ da lugar a pozos mas profundos en el potencial.

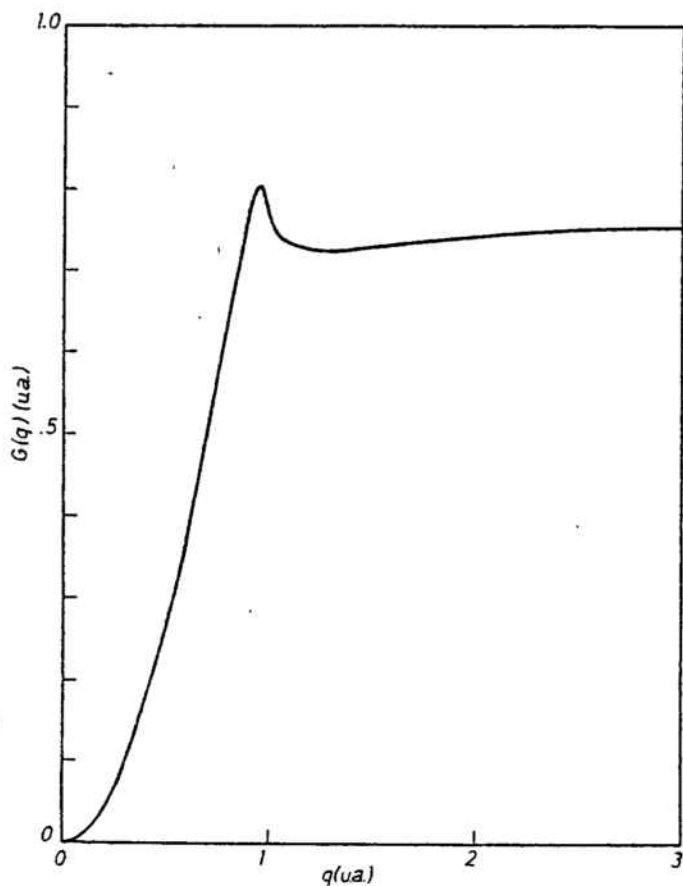
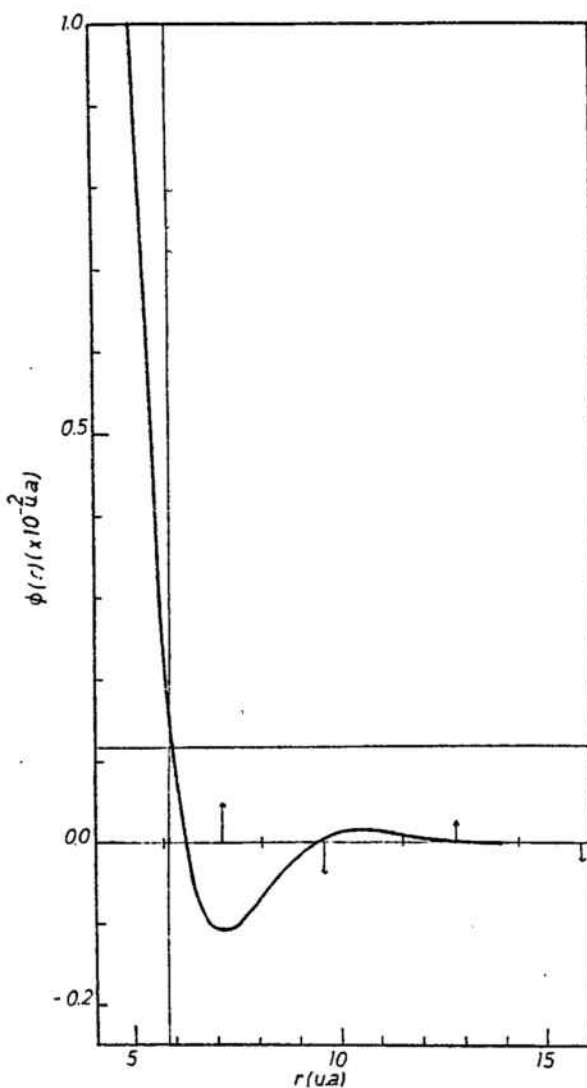


Figura 2.38.- Contribución de correlación e intercambio a la función dieléctrica del Sodio según Toigo y Woodruff.

Figura 2.39.- Potencial binario efectivo del Sodio calculado a partir del pseudopotencial de Ashcroft y la función dieléctrica de Toigo y Woodruff.



2) el comportamiento de $G(q)$ en $q=2k_F$ es determinante del carácter oscilatorio del potencial. Picos importantes en $G(q)$ dan lugar a oscilaciones importantes en $\phi(r)$.

Tabla IV. Comparación de los distintos potenciales respecto a la función dieléctrica. Se ha utilizado el pseudopotencial de Ashcroft

Función dieléctrica	Diferencia con el radio de esfera dura (%) [*]	Diferencia con el pico de $g(r)$ (%) ^{**}	Profundidad del pozo en unidades (kT)
Hubbard	5,3	7,0	0,89
Singni y Vashista	1,7	1,4	1,7
Yasuhara y Watabe	1,5	2,0	0,92
Toigo y Woodroof	0,0	0,0	0,87
Tripathy y Mandal	2,6	1,5	0,55
Holas et al.	8,6	11,2	0,42

* Diferencia tanto por ciento entre el valor de q en que $\phi(r) = kT$ y el radio de esfera dura dado por Ashcroft.

** Diferencia en tanto por ciento entre la posición del mínimo del potencial y el primer máximo de $G(r)$ dado por Greenfield et al (6)

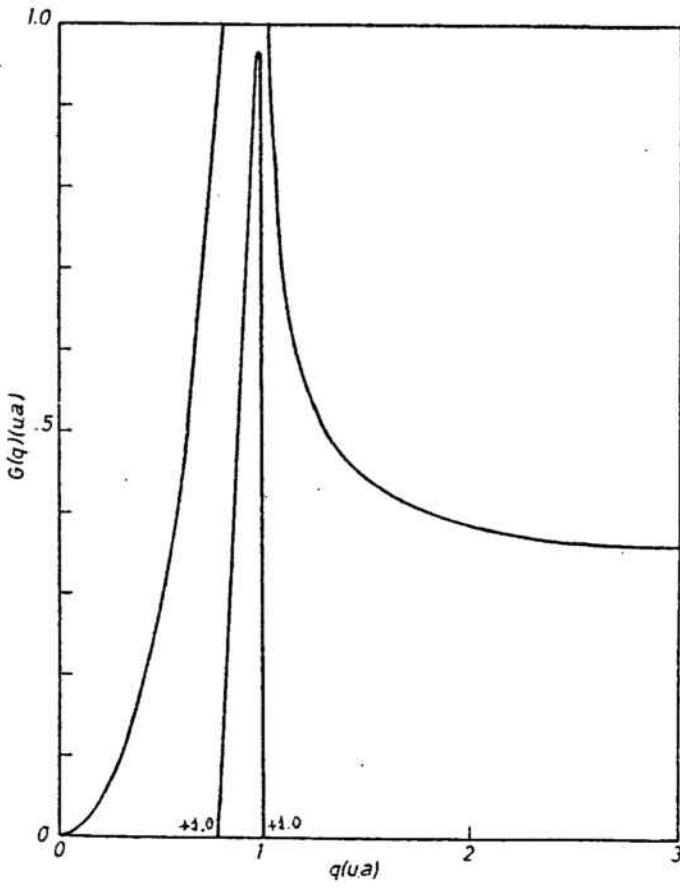
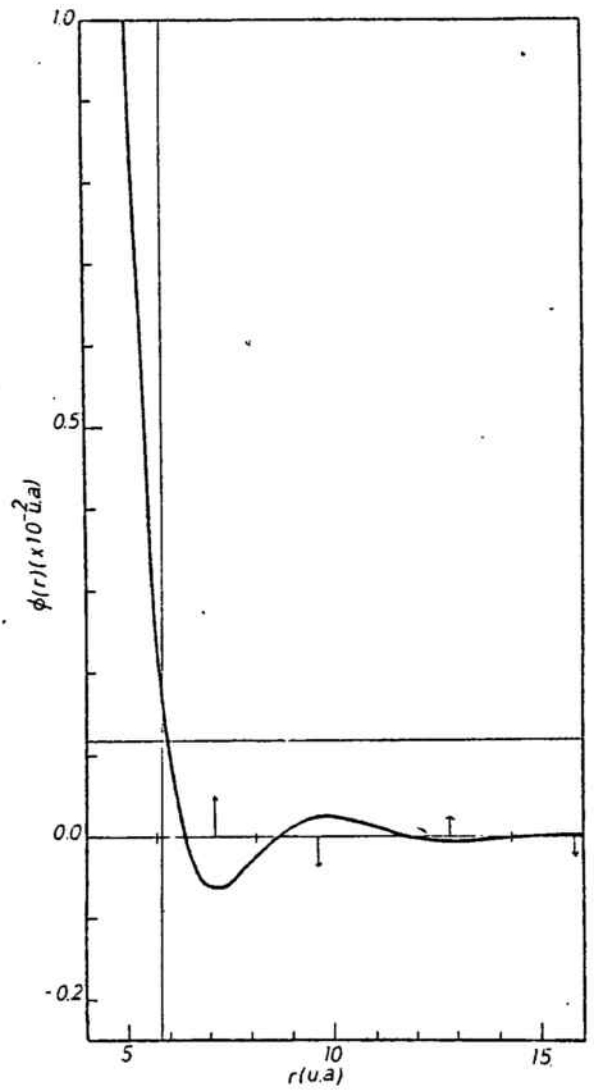


Figura 2.40.- Contribución de correlación e intercambio a la función dieléctrica del Sodio según Tripathy y Mandal.

Figura 2.41.- Potencial binario efectivo del Sodio calculado a partir del pseudopotencial de Ashcroft y la función dieléctrica de Tripathy y Mandal.



En la tabla IV se comparan cuantitativamente algunos de los potenciales calculados. En general extraemos las siguientes conclusiones.

- 1) Cinco de los seis modelos considerados localizan la pared de esfera dura con una aproximación de un 5% o superior. El sexto modelo requiere un 10%.
- 2) Cuatro de los seis modelos presentan una diferencia entre la posición del primer máximo de la $g(r)$ experimental y el primer mínimo del potencial inferior al 5% y cinco de ellos tienen una diferencia inferior al 10%.
- 3) El valor absoluto de la energía en el mínimo del potencial es, en los seis casos, del orden de kT siendo los casos extremos el que utilizan la función de Singwi y Vashista (1,7 kT) y el que utiliza la función de Holas et al. (0,4 kT).

En conjunto, los cinco primeros potenciales de la tabla se adaptan bastante bien a los criterios cualitativos que hemos establecido para valorar el potencial. El modelo que utiliza la función dieléctrica de Holas et al. es el que presenta en los tres casos desviaciones más importantes respecto a estos criterios.

Una representación gráfica comparativa de los cinco pri-

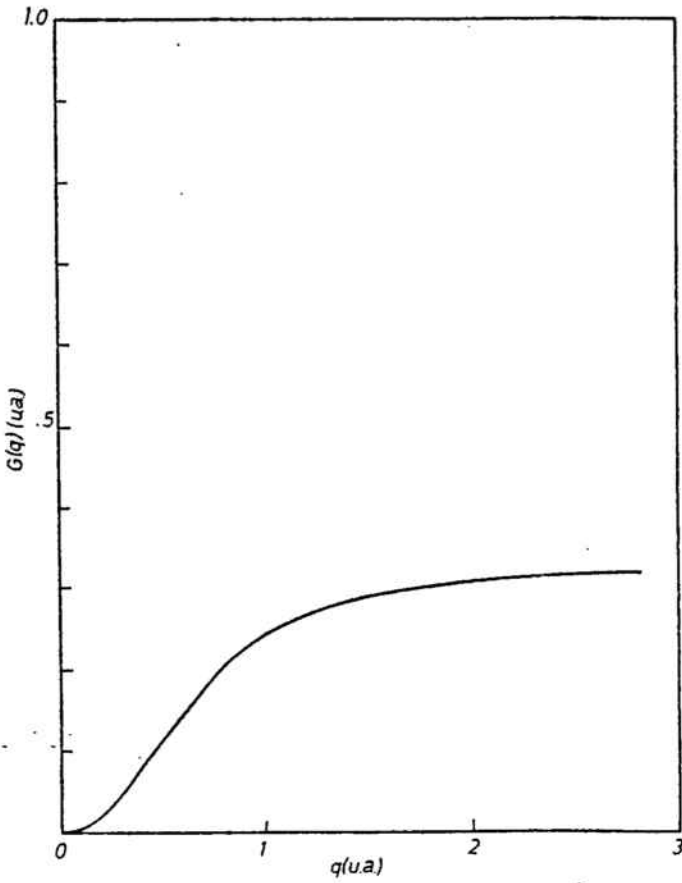
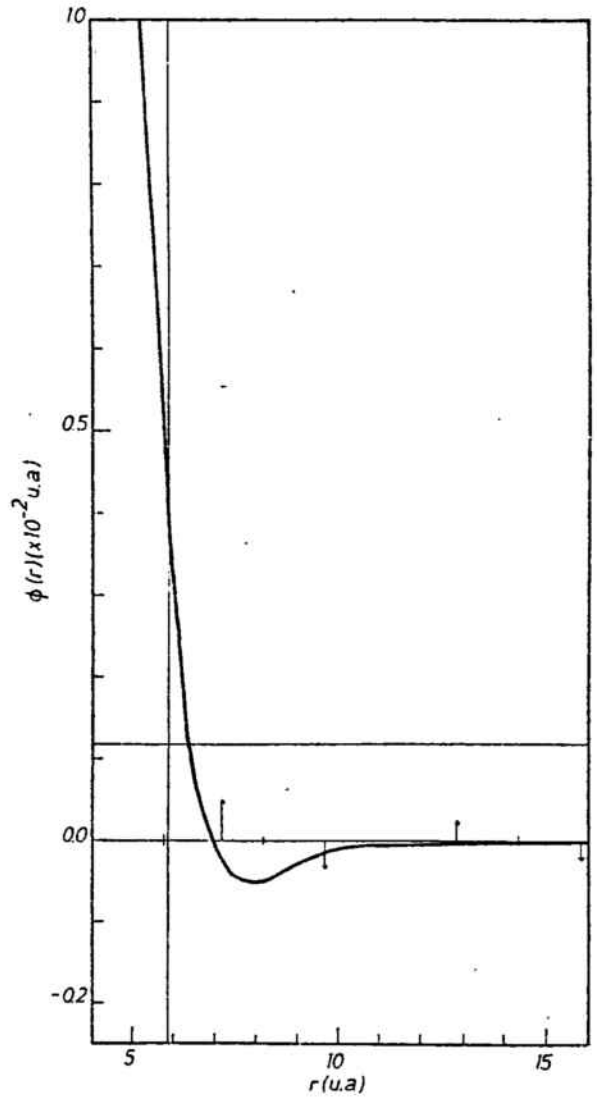


Figura 2.42.- Contribución de correlación e intercambio a la función dieléctrica del Sodio según Holas et al.

Figura 2.43.- Potencial binario efectivo del Sodio calculado a partir del pseudo-potencial de Ascroft y la función dieléctrica de Holas et al.



meros modelos de la tabla IV aparece en la figura 2.47 Todos encajan bien dentro de las normas cualitativas que debe cumplir todo "buen potencial". La verificación y elección de un modelo concreto entre todos ellos requiere su aplicación en cálculos precisos de propiedades observables y su comparación con los resultados experimentales, cuando existen. En este trabajo recurriremos al método de la Dinámica Molecular para realizar esta comparación.

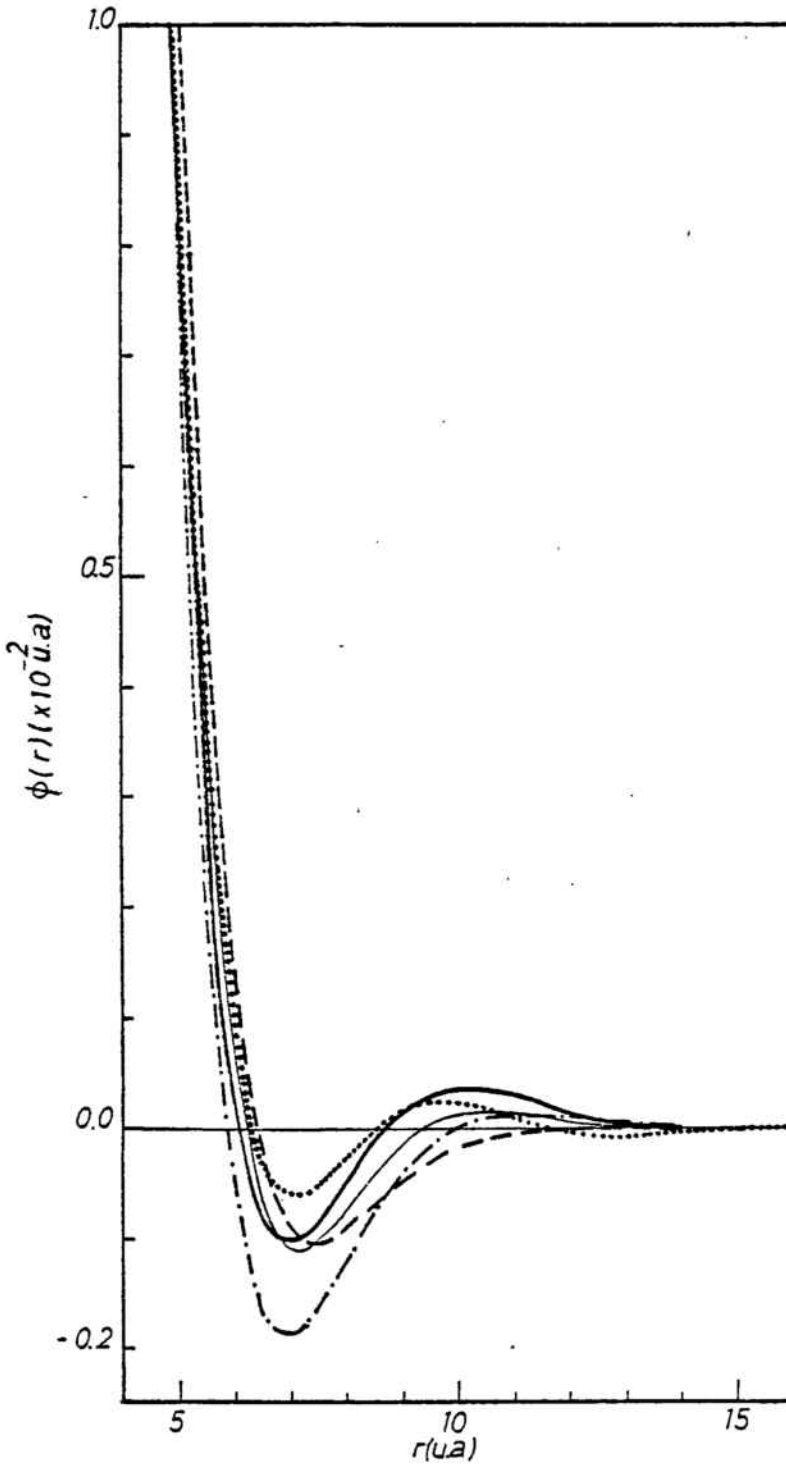


Figura 2.44.- Comparación de los potenciales binarios del Sodio calculados a partir del pseudopotencial de Ashcroft y de distintas funciones dieléctricas: (---, Hubbard, (-.-) Vashista y Singwi, (—) Toigo y Woodruff, (—) Yasuhara y Watabe, (-.-.-) Tripathy y Mandal.

3. Aplicación de la Dinámica Molecular al análisis de potenciales

3.1. El problema del cálculo de la Dinámica Molecular

Construir un programa de cálculo de Dinámica Molecular para puntos materiales con condiciones periódicas de contorno tal como el descrito en la sección 1.2 implica los siguientes pasos.

- 1) Elección de los N valores iniciales para las posiciones y las velocidades de las partículas y tabulación de la aceleración que sufren las moléculas como función de la distancia.
- 2) Para cada partícula cálculo de su distancia a las demás partículas reales o virtuales y asignación de la aceleración que se ejercen a partir de esa distancia.
- 3) Evaluar la aceleración que cada partícula sufre por efecto del resto del fluido (1.4.)
- 4) Cálculo de las posiciones y velocidades un instante Δt después mediante las expresiones [1.11] y [1.12]
- 5) Reiterar el proceso desde el punto 2) con estas nuevas posiciones y velocidades.

La ejecución de un programa de cálculo como el descrito requiere una cantidad enorme de cálculos. Primero hay que tener

3N valores para las posiciones y 3N valores para las velocidades. Se guidamente para cada una de las N moléculas bajo estudio hay que calcular su distancia a las N-1 moléculas restantes y a las 26N moléculas virtuales dadas por las condiciones de contorno. Esto implica el cálculo de $\frac{1}{2}(N \times (N-1)) \sim N \times 26N$ distancias; que para un sistema de solo 100 partículas significa calcular unas $2,6 \cdot 10^5$ distancias y para cada uno de 1000 ya son $2,6 \cdot 10^7$ distancias. Se asignan entonces las aceleraciones, después se suman y a continuación se aplican las expresiones [1.11] y [1.12] a cada una de las N partículas para tener las nuevas posiciones y velocidades. Además el proceso se tiene que repetir un número muy grande de veces para tener información de la evolución dinámica durante un número de intervalos de tiempo suficientemente grande. Solo en estas condiciones se dispone de una estadística suficiente para asimilar los promedios con el comportamiento macroscópico.

Los cálculos no tienen complicaciones intrínsecas. El problema proviene del gran número de datos con que se tienen que manipular y la cantidad tan grande cálculos que se tienen que realizar. Es, en realidad, un problema de tratamiento ordenado de la información y de tiempo para realizar las $\sim 10^9$ operaciones algebraicas que se requieren para el cálculo completo de una serie de Dinámica Molecular.

Manipulación sistemática de la información y rapidez en la realización de cálculos son las características de los ordenadores que han permitido la puesta en práctica de programas de cálculo de la Dinámica Molecular. Sin embargo, los ordenadores tienen un lí

mite en la cantidad de datos que pueden procesar y la rapidez con que pueden realizar estos procesos. Esto no solo pone cotas a lo que se puede hacer en la Dinámica Molecular sino que además condiciona la forma concreta de los programas de cálculo. Hay que buscar procedimientos para ejecutar el algoritmo general descrito al principio de esta sección. Hay que limitarse a que el tiempo necesario para el cálculo sea suficientemente bajo como para obtener una suficiente cantidad de información en un tiempo razonable de las máquinas disponibles.

La realidad es que un programa de cálculo realizado siguiendo solamente los pasos anteriormente descritos sin incluir técnicas para acotar el tiempo de cálculo resultaría exageradamente lento como para ir obteniendo resultados con la rapidez necesaria para hacer aplicaciones a problemas concretos. Es indispensable recurrir a técnicas que permitan optimizar el cálculo.

3.2. La estructura celular

El esquema general del cálculo establecido en la sección anterior hace evidente que el tiempo de un cálculo se consumiría primordialmente en los pasos segundo y tercero. Es decir, evaluando las distancias entre pares de partículas i, j de coordenadas (x_i, y_i, z_i) , (x_j, y_j, z_j) en la forma

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

un número de veces del orden de $27N^2$ para luego obtener la N aceleraciones dadas por [1.13]. El punto 4 implica realizar cálculos del tipo

$$x = x_0 + v_{x,0} \Delta t + \frac{1}{2} a_x \Delta t^2$$

$$v_x = v_{x,0} + a_x \Delta t$$

Un número de veces solamente igual a $3N$. Resulta pues que los pasos 2 y 3 constituirán de hecho más de 99,9 % del tiempo de cálculo pues consisten en un número de cálculos aproximadamente $9N$ veces del requerido para (a) lo que para 100 partículas ya es un tiempo 900 veces mayor.

Un procedimiento para acortar el tiempo de cálculo, debe centrarse pues en realizar los puntos 2 y 3 en la forma más rápida posible. Tal método se podrá basar en el hecho de que al calcular

con potenciales truncados no nos interesan las distancias superiores al alcance del potencial. Si dos moléculas están a distancias mayores que r_f no se ejercen fuerza, de forma que el cálculo de la distancia entre ellas es supérfluo. No contribuyen a la aceleración total dada por [1.13]. Por otra parte el estado líquido esta caracterizado por la libertad de que disponen las moléculas para moverse por todo el volumen que ocupan. Es necesario saber en todo instante tanto los pares de moléculas que interactúan entre sí como los que no lo hacen. En la versión sencilla del programa de cálculo que hemos dado inicialmente, hemos recurrido a calcular en cada instante la distancia para decidir esto. Sin embargo existen procedimientos que nos permiten seleccionar previamente los pares de moléculas para los que vamos a calcular la distancia eliminando gran cantidad de cálculos inútiles. Hace falta incluir solo unas operaciones nuevas con una contribución irrelevante al tiempo total de cálculo.

El procedimiento que nosotros hemos utilizado (52,53,54) y que denominamos "estructura celular" consiste en dividir el volumen del cubo en una red de celdas cúbicas iguales de arista A. Automáticamente los cubos virtuales que determinan las condiciones de contorno quedan también divididos cada uno de ellos en un sistema de celdas virtuales idéntico al del cubo que estudiamos y donde cada celda virtual se obtiene por traslación de una real.

Tenemos así, que una celda cualquiera del cubo real estará rodeada por capas sucesivas de celdas vecinas (sean estas reales

o virtuales). Su primera capa está constituida por las 26 celdas que tienen una cara, una arista o un vértice en común con ella. La siguiente por las 98 celdas que tienen algún elemento en común con la primera capa y así sucesivamente. Para una celda arbitraria podemos así hablar de la primer capa de celdas vecinas, de la segunda capa de celdas vecinas, de la i -ésima capa de celdas vecinas. Entendiéndose que las capas de vecinos pueden estar constituidos totalmente por celdas reales, o bien, tener una composición mixta de celdas reales y virtuales.

Sea x_R la relación que hay entre el alcance del potencial (r_f) y la arista de una celda (A)

$$x_R = \frac{r_f}{A}$$

llamemos f a la parte entera de (x_R+1) . Se verifica entonces que para toda celda que consideremos, sus capas de celdas vecinas más lejanas que la f -ésima están constituidas por celdas tales que las moléculas que contiene están a distancias demasiado grandes para poder ejercer una fuerza sobre las contenidas en ella. La capa f -ésima y las más cercanas que ella contienen las celdas en las que se encuentran las moléculas suficientemente cercanas como para ejercer fuerzas sobre las contenidas en la celda considerada. Sin embargo ni todas las celdas de la capa contienen moléculas interactivas ni todas las moléculas contenidas en estas celdas están más proximas que el alcance del potencial.

En realidad tenemos tres clases de celdas: 1) las celdas reales contenidas en el cubo bajo estudio. 2) las celdas virtuales que pertenecen a la capa f-ésima u otra más cercana de una real. 3) el resto de las celdas virtuales cuyas moléculas no pueden actuar sobre ninguna molécula real. Podemos ahora definir dos sistemas de celdas. Llamaremos sistema 1 al formado por todas las celdas reales y sólo ellas. El sistema 2 está formado por los dos primeros tipos de celdas. Esto es, las reales más las virtuales con posibilidad de contener moléculas que actúen sobre moléculas reales. Este último sistema forma un cubo cuya arista tiene una longitud igual a la del cubo real más dos veces f.A.

Con estos elementos podemos reprogramar el cálculo de los puntos 1 y 2 del programa de cálculo inicial de forma que el tiempo de cálculo se reduzca considerablemente. Para ello identificaremos las celdas de cada uno de los sistemas, numerándolas y estableceremos después una correspondencia que a cada celda del sistema 1 haga corresponder todas las del sistema 2 que están incluidas en su capa f-ésima u otra más cercana. En cada paso de tiempo procederemos a determinar cuales son las moléculas que están contenidas en cada celda y seguidamente el paso 2) del programa inicial lo realizaremos usando las tablas previamente establecidas. Esto es, consideraremos sucesivamente cada una de las celdas del sistema 1 y calcularemos las distancias de sus moléculas a las de las celdas vecinas que se han asociado en la tabla. A partir de aquí el programa procede tal como está descrito en la sección anterior.

La construcción de tablas de asociación de celdas vecinas a una dada es un proceso rápido de cálculo y en cualquier caso su tiempo no tiene mucha influencia pues es una operación que se realiza una sola vez, pues la estructura celular es una construcción geométrica fija e independiente de las posiciones y velocidades de las partículas.

La operación de determinar en que celda está cada molécula es también muy rápida, pues implica únicamente asignar la celda mediante una conversión de las coordenadas de las moléculas en índices de celdas mediante una división.

3.3. Análisis de la estructura celular

En general la longitud del lado del cubo (LADO) y el alcance del potencial RF son magnitudes que fijamos en función de los parámetros del sistema físico bajo estudio y la forma concreta del potencial de interacción entre las moléculas. Fijados los parámetros LADO y RF podemos escoger distintas estructuras celulares para hacer un cálculo de Dinámica Molecular. Cada una de estas estructuras nos vendrá caracterizada por la longitud de la arista, de sus celdas, ARISTA. Podemos, con estas magnitudes definir los parámetros

$$x_R = \frac{RF}{ARISTA}$$

$$x_P = \frac{LADO}{RF}$$

el primero de ellos nos da el número de aristas de celdas que caben en la longitud de un alcance del potencial. El segundo nos da el número de alcances del potencial que hay en un lado del cubo.

Obviamente se verifica

$$x_R \cdot x_P = \frac{LADO}{ARISTA}$$

de forma que $x_R \cdot x_P$ debe ser un número entero e igual al número de aristas de celda que caben en un lado del cubo.

Con estos elementos podemos analizar la eficacia del método celular en una forma cuantitativa. Para ello consideraremos que el número de distancias a una molécula cualquiera que es necesario calcular para consumir el tiempo de cálculo mínimo necesario N_I es proporcional al volumen de una esfera de radio RF

$$N_I \propto \frac{4}{3} \pi (RF)^3$$

con este mismo criterio, el número de distancias que se calculan N_M en la versión simple del programa es proporcional al volumen de cubo formado por el cubo real más los 26 cubos virtuales que dan las condiciones de contorno

$$N_M \propto (3 \cdot \text{LADO})^3$$

El número de distancias N_R que se calculan a una molécula en el método celular es proporcional al volumen formado por la celda que contiene a la molécula más las de las capas de celdas vecinas que incluyen a la f -ésima y las más cercanas que ella siendo

$$f = E(x_R - 1) + 1$$

donde E indica parte entera. Así:

$$N_R \propto [2 \cdot (E(x_R - 1) + 1) + 1]^3 (\text{ARISTA})^3$$

podemos definir los siguientes parámetros de eficiencia

$$e_1 = \frac{N_M}{N_R} = \frac{(3x_R x_P)^5}{(2(\pi(x_R - 1) + 1) + 1)^5}$$
$$e_2 = \frac{N_I}{N_R} = \frac{\frac{4}{3}\pi x_R^3}{(2(\pi(x_R - 1) + 1) + 1)^3}$$

El primero de ellos o eficiencia relativa nos da el co ci en te entre el número de distancias calculadas en la versión sim ple del programa y el número de distancias calculadas usando la téc ni ca de la estructura celular. Nos da una indicación de la rapidez relativa del cálculo que introduce esta técnica. Cuánto más grande es este número mas rápidamente calculamos.

Observemos que e_1 es función de x_R y x_P pero no de los valores concretos que toman los parámetros LADO y RF. Es una propiedad de la estructura celular elegida.

El segundo, e_2 , es una indicación de la eficacia de la técnica en términos absolutos: nos da el cociente entre mínimo número de distancias que tendríamos en condiciones ideales y el número de las que calculamos al aplicar la técnica de la estructura celular. Cuanto más cercano es el número a 1 más eficiente es la forma que trabaja la estructura concreta considerada, caracteriza da por el parámetro x_R .

La eficiencia e_1 aparece representada en la figura 3.2. como función de x_R y x_P . Se observa que esta eficiencia es mayor cuanto más grandes son los valores de x_R y x_P . Esto es, cuanto mayor es el número de celdas que caben en un alcance del potencial y cuantos más alcances de potencial haya por lado. La dependencia con x_R nos dice que la estructura celular es más eficiente cuanto más pequeñas son las celdas que se consideran y, en consecuencia, cuanto más fina es la estructura introducida. La dependencia con x_P nos dice que la eficiencia mejora cuanto mayor el LADO respecto a RF; esto es, cuantos menos distancias se calculan a moléculas virtuales. La finura de la estructura está limitada a que las celdas contengan alguna partícula. Si el número de celdas es muy grande habrán muchas celdas vacías y el tiempo de cálculo vuelve a crecer.

Al programar el cálculo de la Dinámica Molecular se requiere utilizar una estructura celular con una celda de arista "a decuadamente" pequeña. Esto implica, también, que el número de celdas será "lo más grande" posible.

La segunda limitación que impone la tecnología de los ordenadores electrónicos a la programación, junto con el tiempo de cálculo, es la cantidad de información que se puede almacenar en una memoria. Esto en el caso de la estructura celular significa que al utilizar un ordenador concreto se introducen cotas a las características de la estructura celular que podemos usar.

La estructura celular en un cálculo de dinámica molecu-

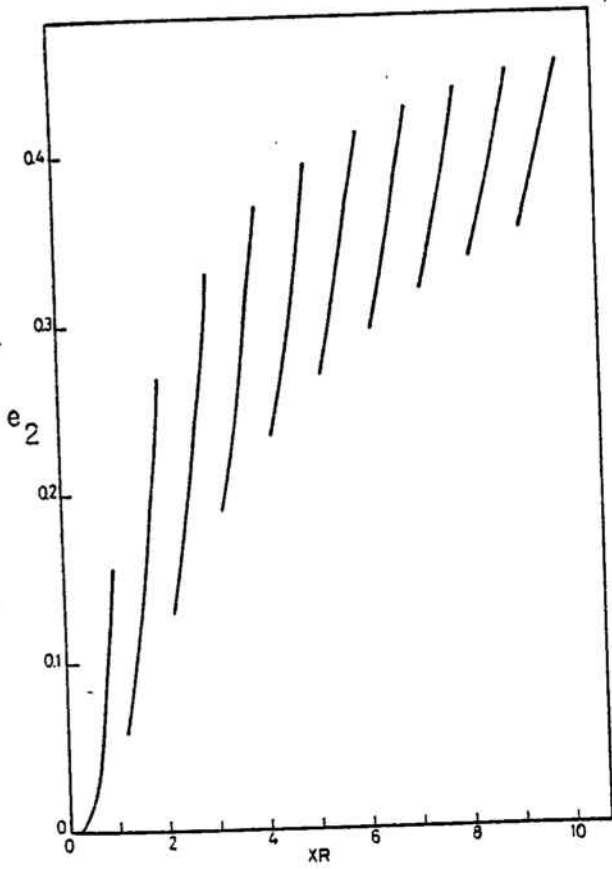


Figura 3.1.- Eficiencia relativa de la estructura celular.

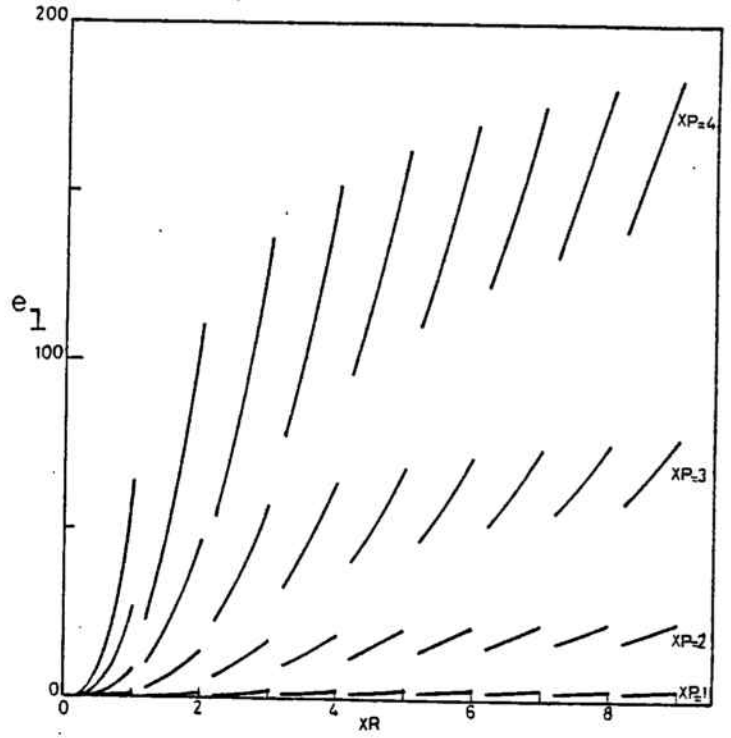


Figura 3.2.- Eficiencia absoluta de la estructura celular.

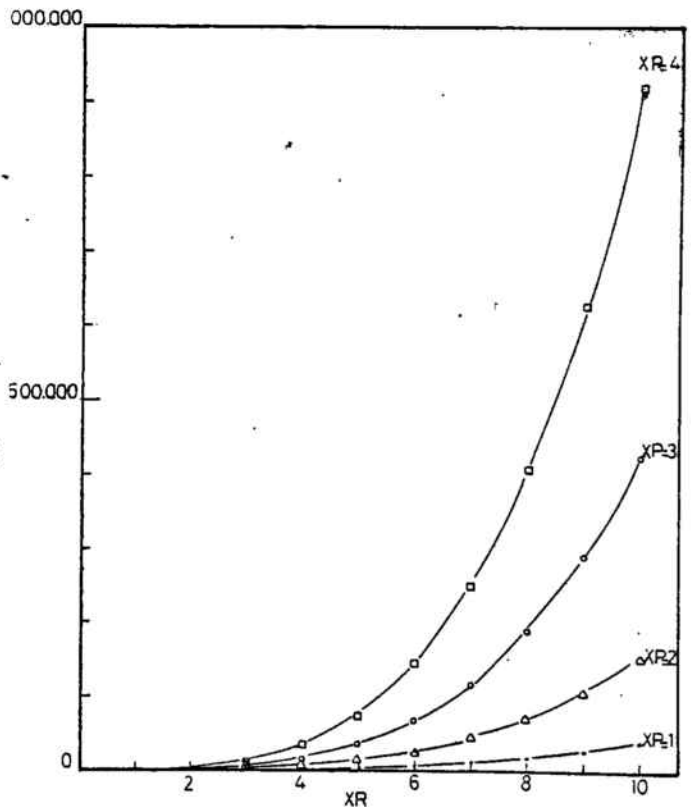


Figura 3.3.- Consumo de memoria de la estructura celular.

lar implica incrementar la ocupación de memoria con respecto a un programa simple. Es necesario incluir un conjunto de tablas que nos describan la estructura celular: tabla de identificación de las celdas del sistema 1, tabla de identificación de las celdas del sistema 2, tablas de traducción de la numeración de celdas del sistema 2 al 1, tabla de asociación de celdas vecinas e interactuantes a cada una de las del sistema 1.

Podemos asociar en forma natural al cubo de arista LADO reticulado en celdas con aristas de longitud A un sistema de coordenadas cartesianas con origen en un vértice del cubo, direcciones paralelas a las aristas de este que convergen en el origen y unidad de longitud en cada eje igual a A. Cada celda del sistema queda entonces identificada en una forma natural por la terna de números enteros que determina la posición del vértice más lejano del origen en este sistema de coordenadas. Podemos identificar así cada una de las celdas del sistema 1. Se puede definir un sistema coordinado en forma análoga para el sistema 2 e identificar cada una de sus celdas por sus coordenadas en este sistema.

Sin embargo, en la programación de la Dinámica Molecular, es más conveniente tener identificada cada celda mediante un solo número. Por ello se establece una correspondencia que, para cada uno de los sistemas celulares, asocia a cada terna de números enteros de las componentes de la celda un solo número que la identifica. La forma de realizar esto en un programa y con el mínimo consu

mo de tiempo consiste en crear unas tablas en forma de matriz de tres índices que en cada componente contiene el número que asociamos a la terna correspondiente según el sistema celular a que se refiere.

Para el sistema de celdas 1 esto significa que como hay $x_R \cdot x_P$ celdas en un lado se tendrá que construir una tabla que contendrá $M_{IS1} = (x_R \cdot x_P)^3$ números enteros.

Para el sistema 2 la cantidad de números enteros que habrá en la tabla, como la longitud de una arista del cubo que lo contiene es de $x_R \cdot x_P + Z(E(x_R - 1) + 1)$, será

$$M_{IS2} = [x_R \cdot x_P + Z(E(x_R - 1) + 1)]^3$$

Las tablas que a cada número celda del sistema 2 asocian el correspondiente del sistema 1 tendrán también M_{IS2} números enteros, y las que asocian las componentes a la traslación por la que se obtiene esta celda de la correspondiente real rendrán $3M_{IS2}$.

La contribución más importante a la ocupación de memoria, viene dada por las tablas que a cada número de celda del sistema 1 asocian los números de las celdas del sistema 2 que intervendrán en el cálculo de distancias. Puesto que el sistema 1 tiene $(x_R, x_P)^3$ celdas y cada celda tiene asociado un cubo de vecinos pró

ximos de lado $2(E(x_R-1)+1)+1$ aristas de celda tendremos que la cantidad de números en estas tablas es

$$M_{ISI} = 0,5 [2(E(x_R-1)+1)] (x_R \cdot x_P)^5$$

donde el factor 0,5 se introduce porque al calcular las distancias (y las fuerzas) de una molécula i a otra j ya no es necesario calcular la distancia de la j a la i .

En la figura 3.3. hemos representado la dependencia con los parámetros x_R x_P del incremento de ocupación de memoria asociado a la estructura celular como suma de las anteriores contribuciones. El crecimiento es muy rápido, y es la ocupación de memoria lo que en definitiva determina el tipo de estructura que se use. Dadas nuestras escasas posibilidades de cálculo el límite se encuentra por debajo de la zona de $x_R=3$ y $x_P=4$.

En tiempos de cálculo esto significa una eficiencia absoluta máxima de $e_2 = 0,330\%$ y una eficiencia relativa máxima con respecto al programa simple de 136. En nuestro caso trabajamos ordinariamente en el entorno de $x_R=2$ y $x_P=3,5$ lo que significa $e_2=0,268$ y $e_1 = 74,1$.

3.4. La programación de la estructura celular

Hemos puesto en práctica la técnica de la estructura celular para calcular distancias de una molécula a sus vecinas, sean reales o virtuales, preparando cuatro subprogramas que describimos a continuación.

El primero de ellos que llamamos subrutina TRADUC utiliza como datos el número de aristas de celdas que contiene el lado del cubo ISI, el número mínimo de celdas tal que la suma de longitudes de sus aristas es mayor o igual que el alcance del potencial, IAP y la longitud de la arista del cubo LADO. Procede entonces a construir la matriz NS1 (I,J,K) que asocia a cada terna de índices I,J,K el número de la celda que se obtiene asociando el 1 a (1,1,1), el 2 a (2,1,1), el 3 a (3,1,1) y así sucesivamente variando primero el índice I, luego el J y luego el K desde 1 hasta ISI. Se procede a continuación del mismo modo a identificar las celdas del sistema 2 por el mismo procedimiento pero variando los índices desde 1 hasta ISI + 2.IAP para tener la matriz NS2(I,J,K). A continuación examina las componentes de las celdas del sistema 2 para determinar la posición relativa de cada una de las mismas respecto al cubo y asociar, a partir de esta información, la celda del sistema 1 de la que se obtiene por traslación y qué traslación hay que aplicar. El número de la celda a la i-ésima del sistema 2 se guarda en una tabla como IS2S1(I) y las tres componentes de la traslación como TMS(L,I) con L=1,2,3. Las matrices NS1, NS2, IS2S1 y TMS consti

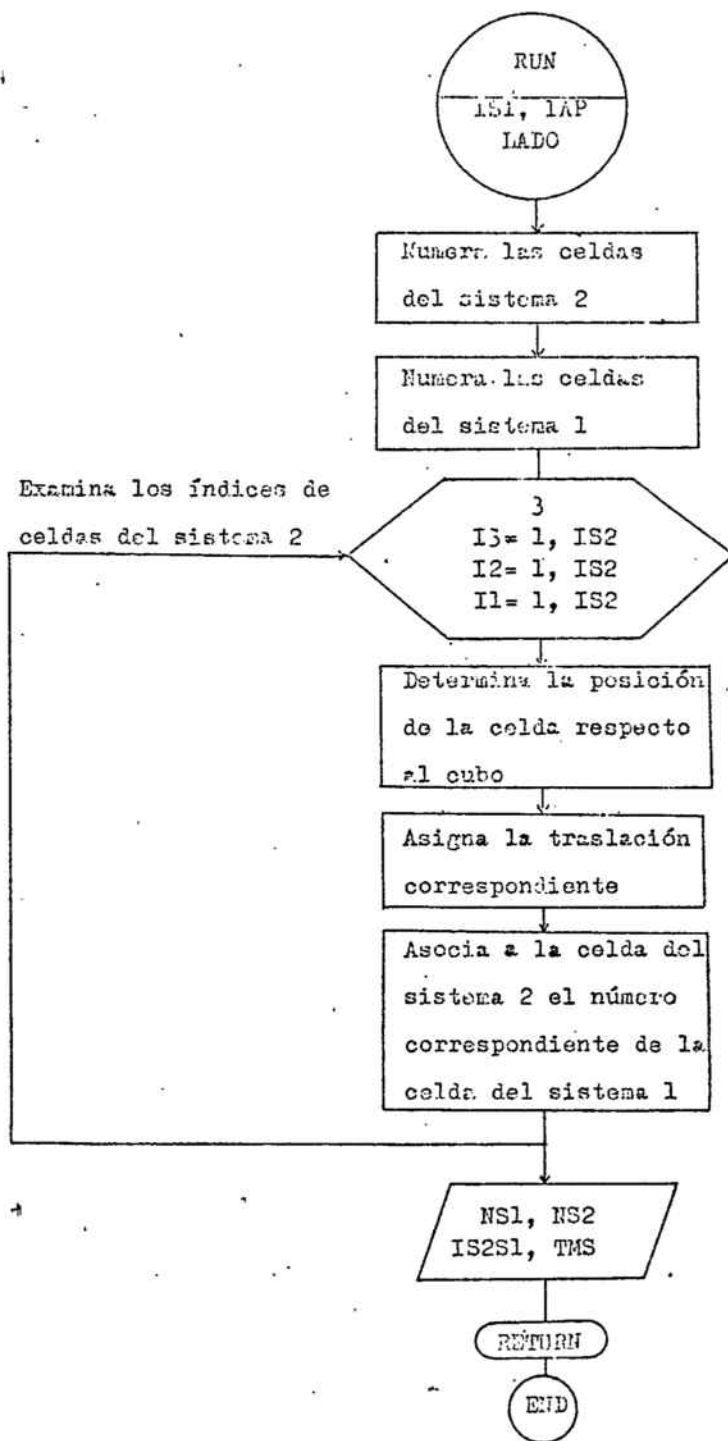


Figura 3.4.- Subrutina TRADUC. Define los elementos de la estructura celular.

tuyen la salida de la subrutina y nos definen los elementos de la estructura celular. En la figura 3.4 aparece un diagrama de flujo de esta subrutina.

La subrutina ITESUB necesita como datos el número total de celdas del sistema 1, NS, y los parámetros IS1 e IAP ya definidos; además de, las matrices NS1, NS2, IS2S1 construidas en la subrutina TRADUC. Procede examinando una a una las componentes de las celdas del Sistema 2 que son a la vez celdas del sistema 1, para cada componente obtiene las correspondientes componentes de las celdas contenidas en capas vecinas sumandile todos los valores enteros comprendidos entre $-(IAP + 1)$ e IAP con ambos extremos inclusive. A continuación examina estos nuevos índices para determinar si la celda correspondiente es real o virtual y con esta información construye las tablas ID(K,I), ISI1(J) e ISI2(J) donde para ID el índice I varía desde 1 hasta NS y el índice K toma los valores 1 y 2, en esta matriz se tiene el número de celdas reales y virtuales que hay asociadas como vecinas de la I-ésima y para K=1 y K=2 respectivamente. En ISI1(J) se guardan sucesivamente los números de las celdas reales asociadas a la 1 a la 2 etc. Estas tres matrices constituyen la salida de la subrutina y contiene toda la información necesaria para asociar a cada celda las celdas que contienen moléculas a las que hay que calcular distancias. Un organigrama de este programa aparece en la figura 3.5.

Entre los subprogramas TRADUC e ITESUB quedan totalmente calculadas todas las tablas de estructura celular que son fijas

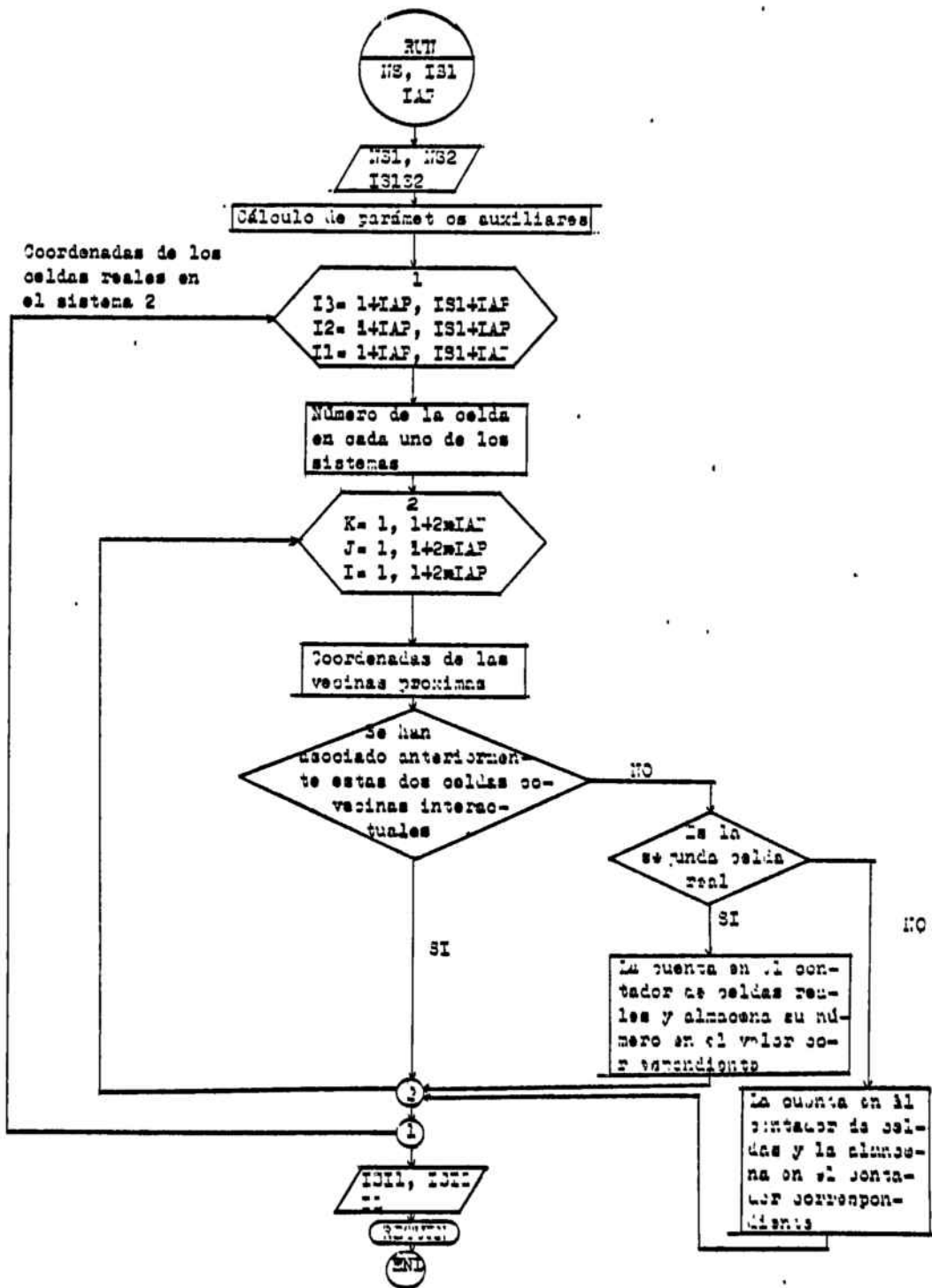


Figura 3.5.- Subrutina ITEXUB. Establece las asociaciones entre celdas vecinas.

durante todo el cálculo de la Dinámica Molecular. Se calculan una sola vez al principio del programa.

La subrutina LOMOL tiene como objetivo determinar para cada configuración de posiciones r_i la distribución de las moléculas entre las celdas del sistema 1. Toma como datos: el número de moléculas N , además $ISI1$, $LADO$, $NS1$, las componentes de las posiciones de las moléculas según un sistema de coordenadas cartesianas que tiene el mismo origen y ejes que el utilizado para identificar a las celdas, $R(J,I)$ con $J= 1,2,3$ e $I=1, \dots, N$, siendo N el número de moléculas. Se procede entonces, para cada molécula, a determinar las coordenadas de la celda que la contiene dividiendo el valor de cada coordenada por la longitud de la arista de las celdas, tomando la parte entera de este número y sumándole 1. Se tiene así los tres índices $I; J, K$ que identifican la celda en el sistema 1, $M=NS1(I,J,K)$ será el número de esta celda. Teniendo esta información es inmediato construir las matrices $NMS(M)$, $LMS(MM, M)$ donde M varía sobre los números de celdas del sistema 1 y MM desde 1 hasta 10 veces la población media de una celda. En $NMS(M)$ se contiene el número de moléculas que hay en la celda M y en $LMS(MM,M)$ están ordenadas para cada M y variando MM los números de las moléculas que hay contenidas en la celda MM .

En las matrices NMS y LMS está contenida toda la información necesaria para formar, mediante la estructura celular, los pares de moléculas cuyas distancias se van a calcular. Estas tablas

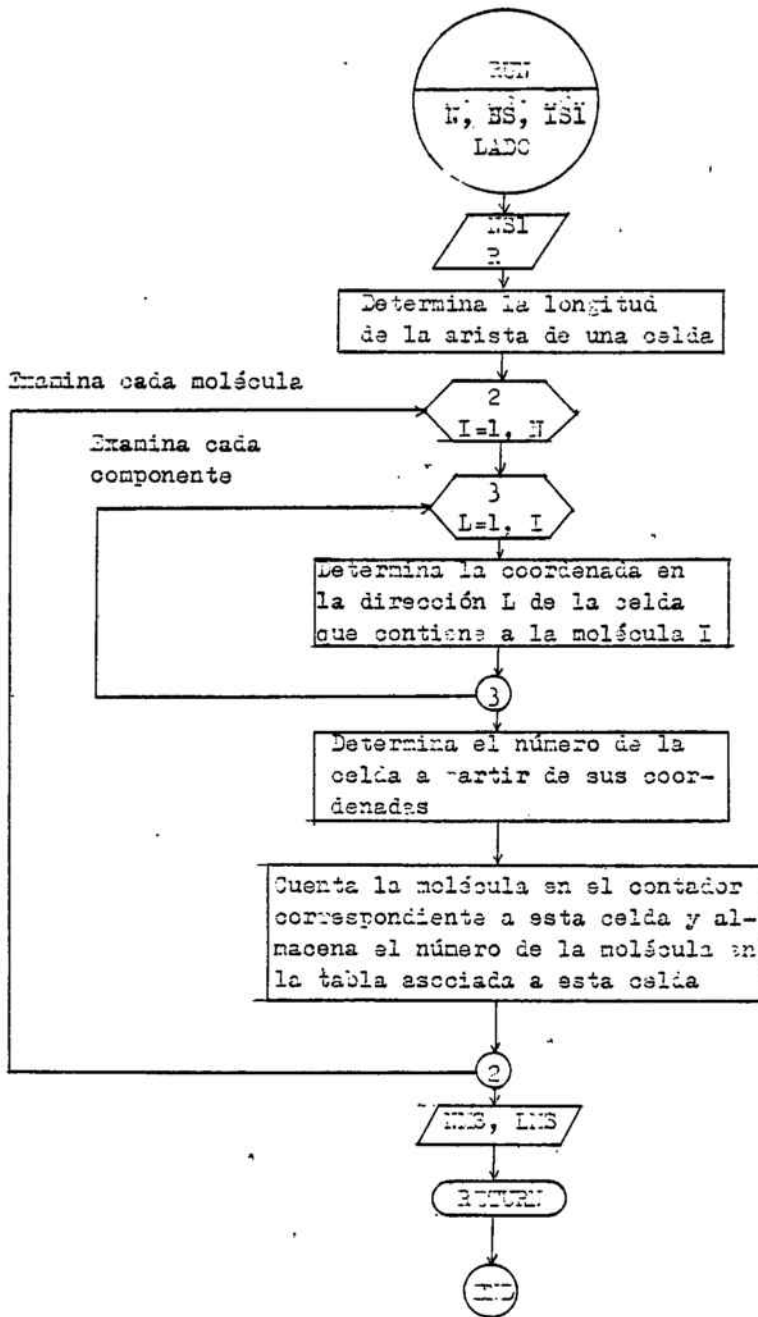


Figura 3.6.- Subrutina LOMOL. Asocia a cada celda las moléculas que contiene.

se recalculan a cada paso del cálculo. Un organigrama de esta subrutina aparece en la figura 3.6.

Finalmente, el cálculo de distancias entre moléculas aplicando la estructura celular se realiza mediante un subprograma que tal como lo hemos construido es la base del programa principal de cálculo. Este programa toma como datos toda la información referente a la estructura celular obtenida en los subprogramas anteriores y la utiliza para formar pares de celdas que contengan moléculas y tales que estén suficientemente cerca como para que sean interesante calcular las distancias.

En este subprograma se examinan una a una las celdas del sistema 1.

Si para una celda cualquiera, K , $NMS(K)=0$, no hay moléculas en la celda, pasa a examinar la siguiente. Si las hay, calcula primero las distancias que hay entre las distintas moléculas de la celda y una vez determinada cada distancia se asignan aceleraciones mediante una subrutina adecuada que traduzca distancias en aceleraciones. Seguidamente, se repite el proceso asociando, mediante los valores contenidos en las matrices $ID(1,K)$, $ISI1(M)$, las celdas vecinas reales a la K -ésima y calculando las distancias entre las moléculas que según LMS y NMS hay en cada par de celdas.

* Cuando la distancia media recorrida es inferior a medio lado de la celda se podrían reconstruir cada dos pasos de tiempo y así sucesivamente.

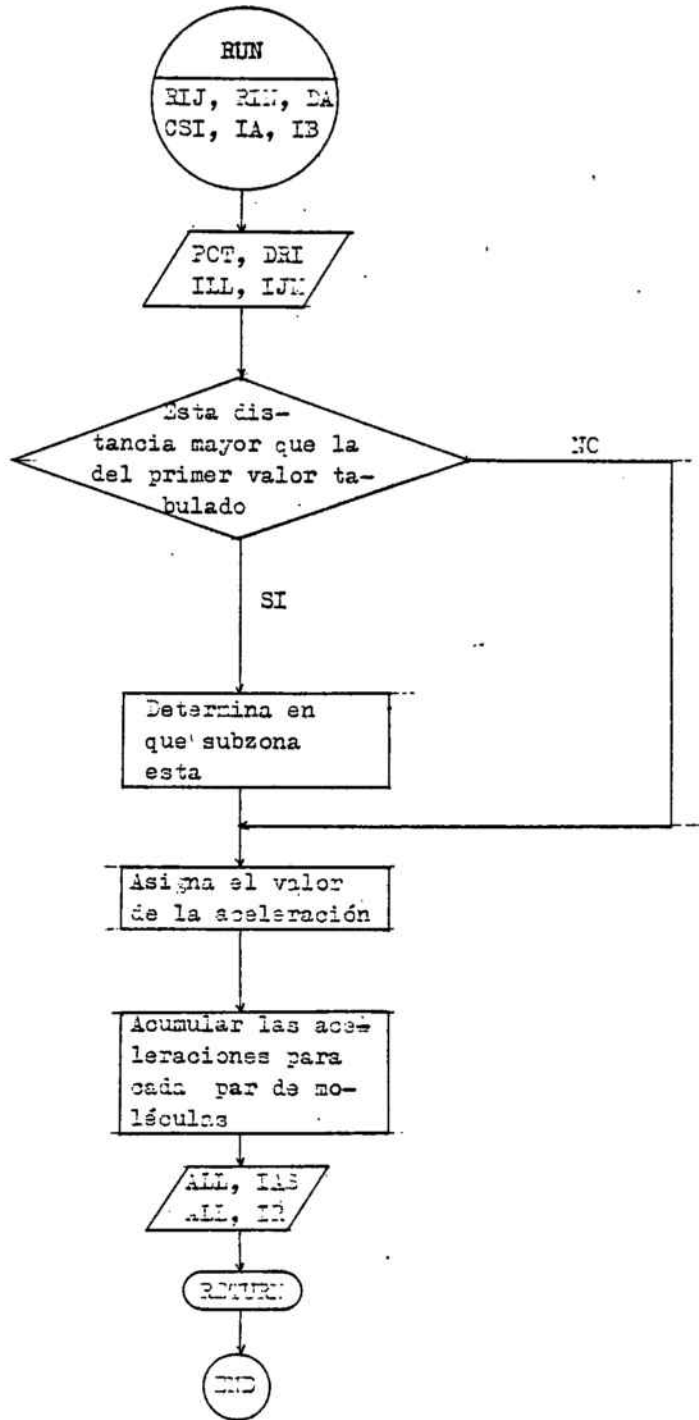


Figura 3.7.- Subrutina ACCELER. Asigna aceleraciones a una pareja de moléculas a partir de la distancia que las separa.

Finalmente se calculan las distancias a las celdas vecinas virtuales dadas por $ID(2,K)$ e $ISI2(M)$ por el mismo procedimiento y usando la matriz de traslaciones TMS y la tabla de correspondencias entre los dos sistemas de celdas para obtener las posiciones de las celdas virtuales.

Una vez se ha ejecutado este subprograma, junto con la subrutina asicional que asigna y acumula aceleraciones para cada molécula, se tiene la aceleración que esta sufre por efecto del entorno y se puede proceder al cálculo de la evolución dinámica. Un organigrama de este subprograma aparece en la figura 3.8.

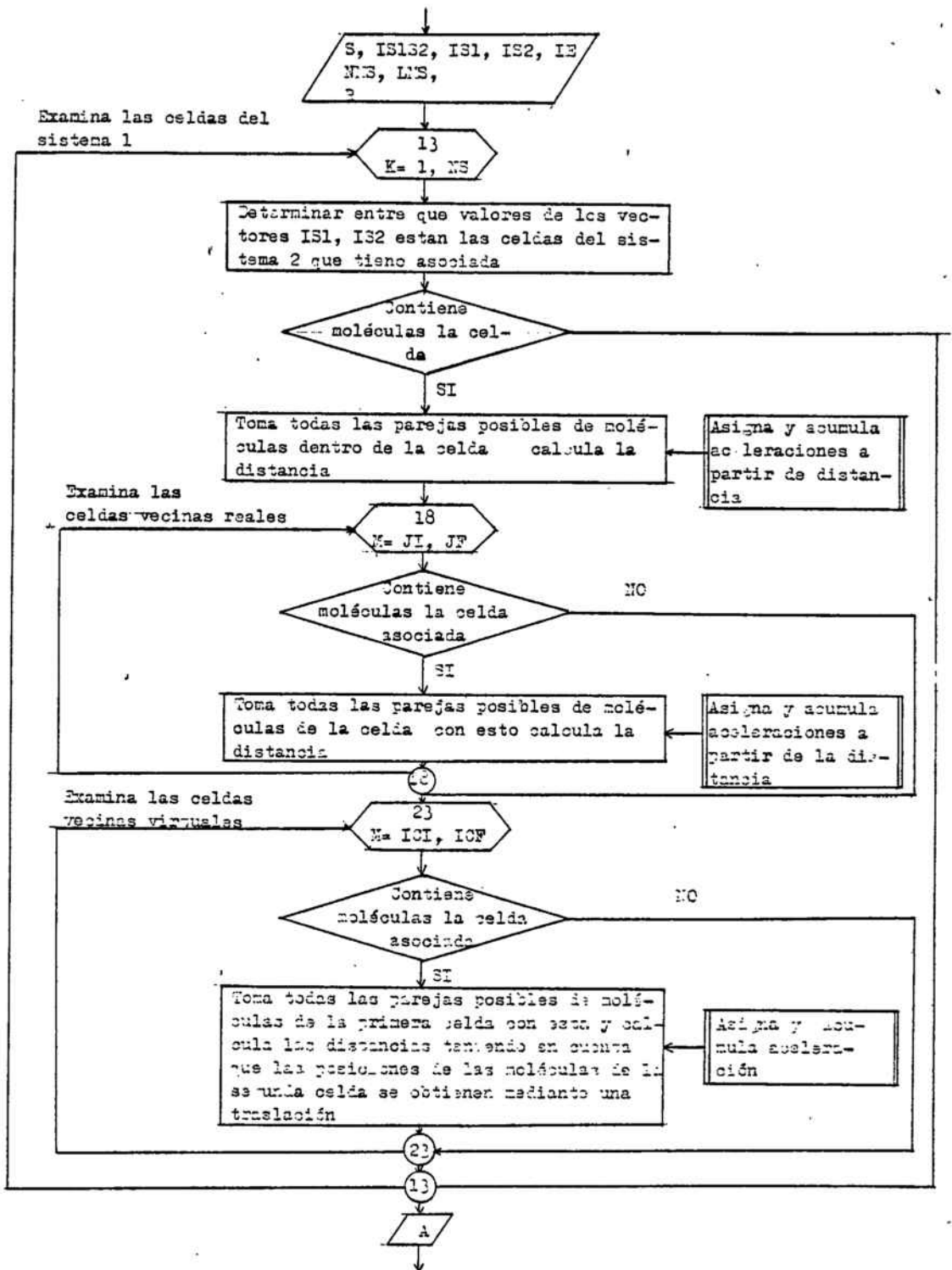


Figura 3.8.- Cálculo de aceleraciones mediante el predictor-corrector.

3.5. Cálculo de la evolución dinámica

Para tener completa la descripción de nuestro programa de cálculo de la Dinámica Molecular conviene comentar los programas que se refieren al cálculo efectivo de la evolución dinámica.

Uno de ellos es la subrutina ACELER que, además de la distancia entre dos moléculas necesita como dato una tabulación de aceleraciones como función de la distancia. Esta está contenida en un vector que llamamos POT(I) donde para cada valor de I hay contenido un valor de la aceleración. Como ésta no varía en forma uniforme con la distancia (ver 2.5) esta tabulación se hace de forma que el incremento de distancia asociado a dos puntos consecutivos POT(I) y POT(I+1) no es el mismo para todos los valores I. Es más pequeño donde varía de manera relevante y más grande donde su evolución es más suave. Esto se realiza dividiendo el intervalo de definición de la variable r de extremo RI, RF del potencial $\phi(r)$ en 10 zonas de anchura DA, cada una de ellas conteniendo ILL(J); J=1 ..., 10 subzonas de anchura DRI(J). Así se tiene el intervalo de definición de r dividido en $\sum_{J=1}^{10} ILL(J)$ subzonas de distinta anchura. La tabla de aceleraciones POT(I) contiene ordenados sucesivamente los valores de la aceleración que corresponden a $r_1 = RI + DRI(1)$ $r_2 = RI + 2 DRI(1) \dots$, $r_I = RI + \sum_{J=1}^{I-1} ILL(J).DRI(J) + I^{th} DRI(I)$ siendo $I = \sum_{J=1}^{I-1} ILL(J) + I^{th}$. Los detalles de esta forma de tabular están dados en la sección del capítulo anterior donde se describen las técnicas de cálculo de potenciales y fuerzas intermoleculares.

El subprograma procede determinando para cada valor RIJ qué valor de I contiene la aceleración más próxima a la que corresponde por la distancia. Esta es la aceleración que corresponde a un par de moléculas debido a la distancia que las separa y se acumula teniendo en cuenta la dirección para cada una de ellas, a las acciones ejercidas por las moléculas precedentes. Un organigrama de este subprograma aparece en la figura 3.8.

Nos queda además el subprograma que determina la nueva configuración de posiciones y velocidades a partir de las antiguas, una vez conocida la aceleración. El subprograma que realiza esto se denomina CONFI, toma como datos unos valores de coordenadas cartesianas de posiciones y velocidades $R(J,I)$, $V(J,I)$, $J=1,2,3$; $I=1,\dots,N$, así como la aceleración correspondiente $A(J,I)$. La configuración nueva se obtiene de la antigua mediante

$$R(J,I) = R(J,I) + V(J,I) * TAU + 0.5 * A(J,I) * TAU * TAU$$

$$V(J,I) = V(J,I) + A(J,I) * TAU$$

Esta nueva configuración se examina a continuación. Se determina si alguna molécula se ha salido del cubo a partir del mismo de sus componentes y comparando su valor numérico con la longitud del lado del cubo. En caso afirmativo se redefine esta coordenada como $R(J,I) \pm LADO$ con el signo que corresponda. Ello significa aplicar las condiciones de contorno periódicas y sustituir la molécula real que sale del cubo por la correspondiente virtual que entra por

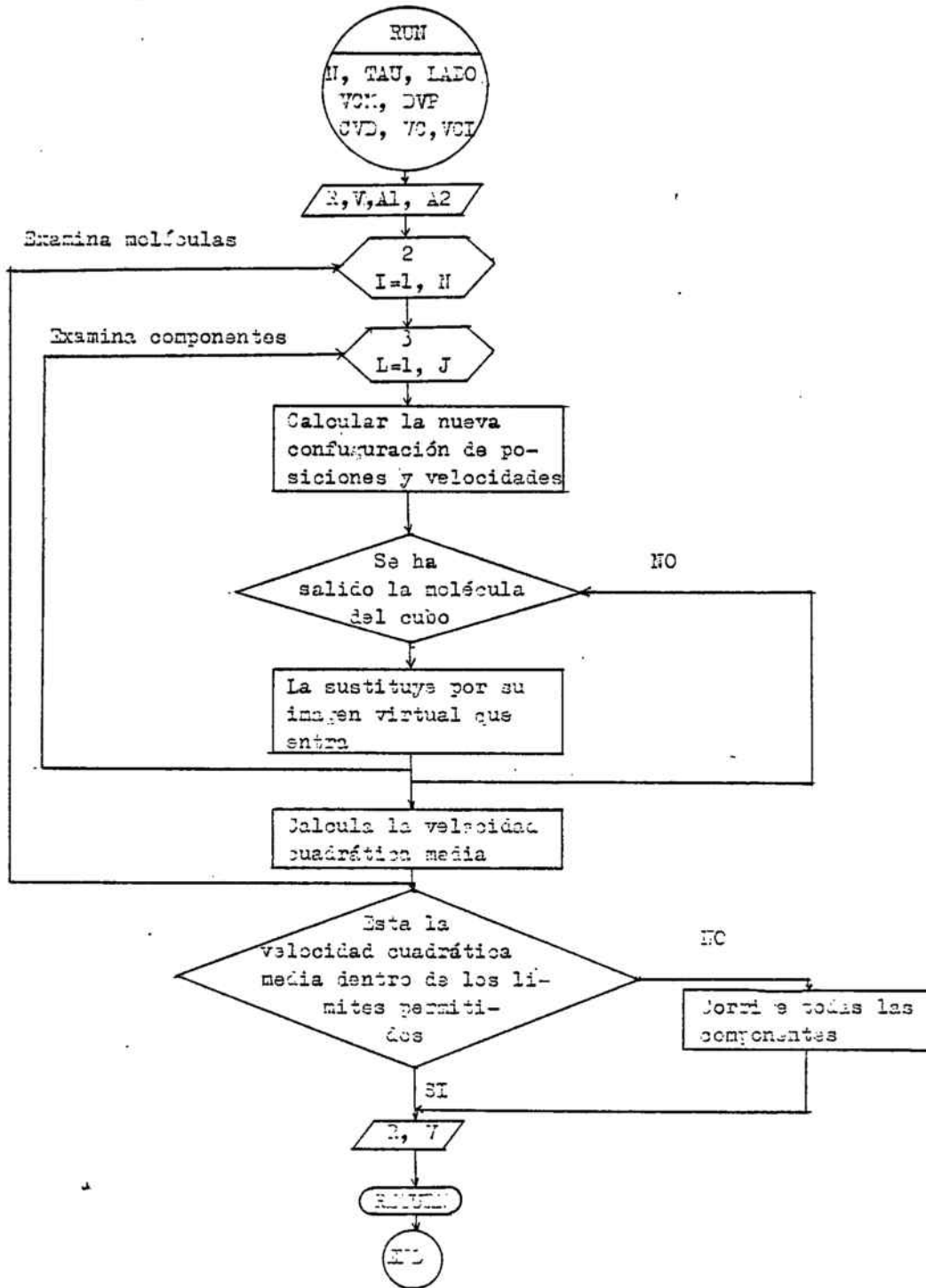


Figura 3.9.- Subrutina CONF1. Calcula una configuración de una serie de Dinámica Molecular a partir de otra anterior y de las aceleraciones de las moléculas.

la cara opuesta y pasa por ello a ser real.

Se examinan también las velocidades calculando la velocidad cuadrática media de la configuración V2. Se compara esta velocidad con la que se debería tener, VCM. Y si la diferencia entre ambas excede un cierto valor permitido por las fluctuaciones microscópicas se multiplican todas las componentes de velocidad por un factor, de forma que el valor de la velocidad cuadrática media resultante tenga una diferencia pequeña con el nominal. Cuando el sistema de partículas que se estudia está en el equilibrio no se realizan estas correcciones en los valores de las velocidades. Si se incluyen estas operaciones es porque las condiciones iniciales que se toman no corresponden a un estado de equilibrio, ordinariamente estas son una distribución aleatoria o cristalina más o menos modificada de posiciones y una distribución gaussiana de velocidades centrada en VCM. En consecuencia la energía inicial del sistema de partículas no es la que corresponde al estado de equilibrio que se quiere estudiar. Por eso en los primeros pasos de evolución del sistema hay que realizar estas correcciones. La salida de esta subrutina son las posiciones y velocidades de las moléculas que pueden ya ser utilizadas en el paso siguiente. Un organigrama de esta subrutina aparece en la figura 3.9.

El punto (4) del programa de cálculo simple descrito en la primera ecuación de este capítulo que no es sino un paso en la integración numérica de las ecuaciones diferenciales del movimien

to, se puede realizar en una forma sencilla como la explicada al principio del capítulo 1 simplemente haciendo

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t) \Delta t + \frac{1}{2} \vec{a} \Delta t^2$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \vec{a} \Delta t$$

Existen sin embargo técnicas para integrar las ecuaciones del movimiento que son más precisas que esta en el sentido que con el mismo paso de tiempo Δt la solución aproximada de la ecuación integrada se aparta menos de la exacta en el mismo intervalo de tiempo (56,55).

Estas técnicas, sin embargo, son más costosas en tiempo de cálculo y más complicadas de realizar. En general necesitan del conocimiento de las posiciones en más de un instante de tiempo. Puesto que lo que se busca es la evolución del sistema durante un intervalo finito de tiempo siempre se puede usar un algoritmo no demasiado complejo y que de la exactitud deseada.

A partir de los primeros trabajos de Rahmann se usa frecuentemente el algoritmo llamado del predictor-corrector que permite asegurar la convergencia del cálculo. Con esta técnica el paso de tiempo de t a $t + \Delta t$ se realiza en dos etapas. En una primera fase se predicen las posiciones que tendrían las moléculas en $t + \Delta t$ si se movieran con la aceleración A_1 que determinan las

posiciones de las moléculas en el instante t . Es decir, se calcula las $r(t+\Delta t)$ a partir de las $r(t)$ mediante la fórmula [1.11] Para las nuevas posiciones $r'(t + \Delta t)$ se evalúa la aceleración correspondiente de cada molécula A_2 . Se dispone así de una aceleración al principio del intervalo Δt (A_1) y una aceleración al final (A_2). El uso de las ecuaciones 1.11 y 1.12 será más correcta si utilizamos $a=(A_1+A_2)/2$. Esta es la aceleración que se elige para el cálculo definitivo de posiciones y velocidades en el instante $t + \Delta t$. En este caso hemos descrito un solo paso de predictor-corrector. El proceso se puede iterar eligiendo A como nueva aceleración en el instante t y "predecir" una nueva aceleración en el instante $t + \Delta t$. Utilizar el predictor-corrector una sola vez implica duplicar el número de veces que se evalúan las distancias en cada paso de tiempo y, en consecuencia, duplicar el tiempo de cálculo de cada iteración.

La forma definitiva de la forma de cálculo de Dinámica Molecular es:

1) Elección de los $6N$ valores iniciales para las posiciones y velocidades de las partículas. Cálculo de la tabla de a celeraciones como función de la distancia.

2) Cálculo de las tablas que describen la estructura celular (subrutinas TRADUC e ITESUB).

3) Localización de las moléculas en las celdas (sub-

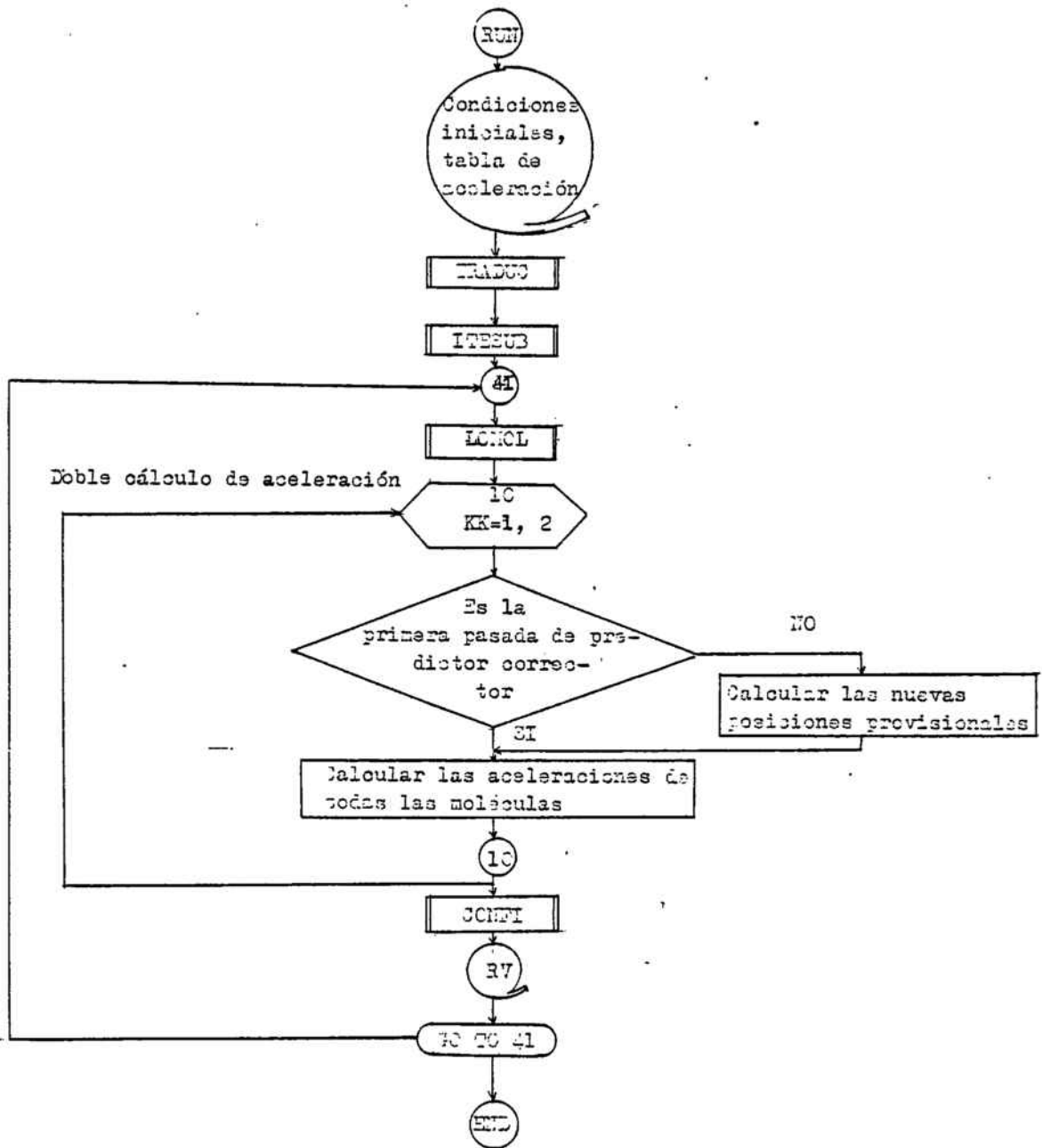


Figura 3.10.- Programa general de cálculo de la Dinámica Molecular.

programa LOMOL).

4) Cálculo de las distancias entre las moléculas próximas mediante la estructura celular con asignación y acumulación de aceleraciones para cada distancia calculada (mediante CALCUL).

5) Cálculo de las nuevas posiciones que resultan con estas aceleraciones (predicción de posiciones)

6) Repetición de las operaciones en 4) para obtener las aceleraciones en la nueva configuración de posiciones provisionales.

7) Cálculo de la nueva configuración usando el valor medio de las aceleraciones obtenidas en 3) y 6). (CONFI).

8) Reiteración del proceso desde el punto 3).

El programa de cálculo descrito utiliza todas rutinas detalladas en esta sección y en la precedente. El organigrama se encuentra en la figura 3.10 . En los Anexos se encuentran los programas fuente con comentarios.

3.6. Cálculo de propiedades a partir de la Dinámica Molecular

Mediante la Dinámica Molecular se pueden calcular las magnitudes macroscópicas de interés con tal de que se pueda expresar como un promedio de funciones que dependan de las posiciones y/o de las velocidades de las partículas

$$A = A(\vec{r}(t), \vec{v}(t))$$

Para ello se requiere que el número de partículas y de configuraciones disponibles de la serie calculada constituya una estadística "suficiente" para obtener la magnitud A con un número conveniente de cifras significativas.

En nuestro caso el análisis se ha referido a las magnitudes que describen la microestructura y la difusión en el estado líquido que se definieron en el capítulo 1.

El análisis de la estructura microscópica del líquido lo hemos realizado sobre la función de distribución radial definida en el capítulo 1 como

$$g(r) = \frac{1}{n} \left\langle \frac{d\bar{N}(r)}{4\pi r^2 dr} \right\rangle$$

siendo n la densidad molecular del líquido y $d\bar{N}(r)$ el número medio de partículas que en un instante dado distan entre r y r+dr de una partícula dada.

Esta definición es la base de la técnica que hemos usado para calcular la función de distribución radial a partir de las diversas series obtenidas mediante Dinámica Molecular. El procedimiento consiste en elegir un intervalo r_1, r_2 para el dominio de definición que se quiere estudiar, dividir este intervalo en un número NR de zonas de anchura $\Delta r = DRAD$. Entonces, para cada molécula de una configuración dada se calcula la distancia r_{ij} , a cada una de las demás moléculas; se divide, a continuación esta distancia por DRAD y se obtiene así el número I de la zona en que está esta segunda molécula respecto a la primera. Conocido este número se procede a sumar una unidad en el valor I del contador IJK(I) donde I puede tomar valores desde 1 hasta NR. Acumulando estos resultados para una configuración y promediando después sobre el número de moléculas resulta que para cada valor de IJK(I) se tiene el número de moléculas que distan entre r y r+ Δr de una dada. Repitiendo el procedimiento para una serie de configuraciones y promediando sobre ellas se obtiene una tabulación de la g(r) dada por

$$G(I) = \frac{1}{N} \frac{\langle IJK(I) \rangle}{4\pi [(I \cdot DRAD) \cdot Z] \cdot DRAD}$$

que es la forma análoga a la definición analítica expresada mediante nuestra notación numérica.

El programa de cálculo que hemos preparado en este caso utiliza la estructura celular al calcular distancias para acortar

así el tiempo de cálculo. En el mismo programa se procede además a calcular el factor de estructura a partir de la función de distribución radial según la relación vista en el capítulo 1

$$S(q) = 1 + n \int [\rho(r)-1] e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$

que integrando sobre los ángulos se convierte en:

$$S(q) = 1 + \frac{4\pi n}{q} \int_0^{\infty} r [\rho(r)-1] \sin(qr) dr$$

La integral tiene una forma análoga a las que aparecen en el cálculo de la interacción indirecta entre iones en el capítulo 2 sobre el cálculo de potenciales. Se han usado los mismos subprogramas de integración numérica para calcular esta integral. También podría obtenerse a partir de una $g(r)$ equiespaciada mediante la parte imaginaria de una FFT (Fast Fourier Transform).

El aspecto dinámico de los líquidos respecto al proceso de autodifusión nos viene descrito mediante las funciones microscópicas dependientes del tiempo $\langle r^2(t) \rangle$ o $\psi(t)$.

El procedimiento para el cálculo del desplazamiento cuadrático medio se basa también en su definición

$$\langle r^2(t) \rangle = |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2$$

En la programación del cálculo se procede eligiendo una configuración como origen, de forma que las coordenadas cartesianas $RP(L, I)$ se identifican con las componentes de $\vec{r}(0)$. Para configuraciones sucesivas $R(L, I)$ se calculan las diferencias $R(L, I) - RP(L, I)$. De forma que es inmediato obtener $\langle r^2(t) \rangle$ mediante la formula anterior.

Hay que tener presente que cada vez que una molécula se sale por una cara del cubo las condiciones de contorno hacen que "entre" por la cara opuesta su imagen virtual. Esto podría introducir desplazamientos discontinuos y arbitrariamente grandes al calcular el desplazamiento desde una configuración a la siguiente. Para evitarlo antes de calcular las diferencias $R(L, I) - RP(L, I)$ se verifica si alguna molécula se ha salido del cubo y si es así se redefinen los valores de RP correspondientes a esa molécula mediante una traslación de $\pm LADO$ para evitar la discontinuidad.

El proceso de elegir un origen y calcular $\langle r^2(t) \rangle$ en la forma descrita se repite para varios orígenes de tiempo y se obtienen así varias funciones $\langle r^2(t) \rangle$ que luego se promedian.

El coeficiente de autodifusión está relacionado con la $\langle r^2(t) \rangle$ a través de la expresión aproximada:

$$\langle r^2(t) \rangle = a + 6D \cdot t$$

Por ello se puede obtener el coeficiente de autodifusión para t grande ajustando una recta a $\langle r^2(t) \rangle$ y haciendo la pendiente igual a $6D$. Por ello en el programa de cálculo del desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo se ha incluido un subprograma que ajusta una recta a la función por mínimos cuadrados.

Hemos preparado el cálculo de la función de autocorrelación de velocidades $\psi(t)$. El programa de cálculo es formalmente análogo al de la $\langle r^2(t) \rangle$. Consiste en elegir una configuración como origen y definir las velocidades $V_{\theta}(L, I)$ de la misma como

$$V_{\theta}(L, I) = \vec{v}^{\theta}(0)$$

Para configuraciones sucesivas $V(L, I)$ se calcula el producto escalar

$$\vec{v}^{\theta}(0) \cdot \vec{v}^{\theta}(t) = \sum_{L=1}^3 V_{\theta}(L, I) * V(L, I)$$

Promediando sobre las moléculas y sobre distintos orígenes se obtiene la función

$$\psi(t) = \langle \vec{v}^{\theta}(0) \cdot \vec{v}^{\theta}(t) \rangle$$

Las condiciones de contorno no plantean ningún problema en este caso pues si una molécula sale con una velocidad \vec{v} , la molécula que entra tiene la misma velocidad.

El coeficiente de autodifusión se puede deducir de $\psi(t)$ mediante

$$D = \int_0^{\infty} \psi(t) dt$$

El espectro de frecuencias de la función de autocorrelación de ve locidades es

$$\xi(\omega) = \frac{M}{3kT} \int_0^{\infty} \psi(t) \cos(\omega t) dt$$

Por ello se ha incluido un subprograma de integración numérica análogo al usado en el cálculo de la contribución electrónica al potencial efectivo para calcular la transformada de Fourier en co seno dada por la fórmula anterior y para obtener además

$$D = \frac{3kT}{M} \xi(0)$$

En el cálculo de las funciones $g(r)$, $\langle r^2(t) \rangle$ y $\psi(t)$ se ha incluido también, como estimación del error estadístico, el cálculo de las desviaciones típicas respecto a las fluctuaciones termodinámicas. Se ha hecho calculando en cada programa, además de la magnitud $A(x)$ ($= g(r)$, $r^2(t)$, ó $\psi(t)$), la magnitud cuadrática co rrespondiente $A^2(x)$ y poniendo

$$\sigma_A = \left| \langle A(x) \rangle^2 - \langle A^2(x) \rangle \right|$$

Para las magnitudes obtenidas por integración se ha calculado las integrales de forma que el error debido al proceso numérico fuera inferior a $0.1\sigma_A$.

Además de las funciones de correlación microscópicas referentes a la estructura y la difusión hemos calculado el calor específico a volumen constante c_v a partir de las fluctuaciones de la temperatura. Para ello hemos utilizado los valores de la evolución de la raíz cuadrada de la velocidad cuadrática media (a la temperatura cinética) durante una serie. Esta magnitud la hacíamos imprimir mientras se realizaba el cálculo para seguir la evolución dinámica. El calor específico lo obteníamos a partir de la expresión de Lebowitz et al. (97)

$$c_v = \frac{3/2}{1 - \frac{2}{3N} \frac{\langle T^2 \rangle - \langle T \rangle^2}{\langle T \rangle^2}}$$

que representa un cálculo sencillo a partir de los valores medios de la temperatura y del cuadrado de la misma.

3.7. Aplicación de la Dinámica Molecular al estudio del Sodio líquido

Hemos estudiado las propiedades del sodio líquido en las proximidades del punto de fusión mediante Dinámica Molecular y con los cinco modelos de potencial binario efectivo elegidos en el capítulo 2. Para ello tabulamos las fuerzas asociadas a los cinco potenciales citados que aparecen representados en la figura 2.44. Concretamente hemos tabulado la función

$$-\frac{\tau}{M} \frac{d\phi}{dr} - \frac{1}{r}$$

De esta manera se ahorran operaciones durante la evolución dinámica.

Las tabulaciones constan de 12.000 puntos distribuidos en forma no uniforme en un intervalo $[R_I, R_F]$ del dominio de definición de la fuerza. El valor de R_I se escogió de forma que si dos moléculas estuvieran en esa distancia su energía potencial sería 2000 veces mayor de la que corresponde a la posición de equilibrio. Para el modelo considerado corresponde a unas 2000 veces kT .

El valor de R_F se escogió para truncar el potencial a partir del tercer nodo del potencial. Este punto corresponde con el tercer máximo de la fuerza. Los valores de la fuerza que se despreciaban eran menores que 10^{-5} u.a.f. Este fué el valor que, se escogió para la resolución de la fuerza en la tabla de finura variable. En el cálculo numérico del potencial y la fuerza se impusieron

unas cotas de error inferiores a 10^{-6} u.a. en las magnitudes utilizadas.

El sodio tiene una densidad de $0,927 \text{ g.cm}^{-3}$ a 373 K . La temperatura del punto de fusión es de 371 K y su peso molecular $22,9898 \text{ g.mol}^{-1}$. Nuestros cálculos de dinámica molecular se han realizado con 686 partículas contenidas en una caja cúbica de arista $57,54 \text{ u.a.I.}$

Se ha impuesto una velocidad cuadrática media nominal de $v_{\text{cm}}^2 = 0,0124 \text{ u.a.v.}$ que corresponde a la temperatura de 373 K . El número de partículas elegido corresponde a considerar 343 celdas unitarias de una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo, que es el sistema en el que cristaliza el sodio. Esto abre la posibilidad de generar condiciones iniciales tipo cristalino si se desea. En nuestro caso las 686 partículas se han situado aleatoriamente dentro del cubo. Las condiciones iniciales de la velocidad consistieron en asociar aleatoriamente a las moléculas unas componentes de la velocidad que se distribuyen según una gaussiana centrada en el origen.

Para ahorrar tiempo de cálculo hemos utilizado una estructura celular igual para todos los potenciales. La longitud de la arista de las celdas se escogió de forma que había 7 aristas de celda en un lado del cubo, y el alcance del potencial era en todos los casos inferior a dos aristas de celda. En estas condiciones, y usando un procedimiento de predictor-corrector para inte-

grar las ecuaciones del movimiento, el tiempo necesario para calcular una configuración en un ordenador VAX 11/780 de DIGITAL se sitúa entre 16,3 s y 18,6 s según fuera el alcance del potencial 14,0 u.a.l. como en el modelo que usa la función dieléctrica de Yasuhara y Watabe o 16,4 u.a.l. como en el que usa la de Tripathy y Mandal.

El procedimiento seguido en estas condiciones ha consistido en hacer evolucionar el sistema durante 150 pasos de tiempo con la restricción de que las fluctuaciones de la raíz cuadrada de la velocidad cuadrática media no fueran superiores al 9%. Así, las temperaturas cinéticas están comprendidas entre 443 y 309 K. Una vez consumidos los 150 pasos de tiempo iniciales se observó, en todas las series, que ya no se realizaban correcciones en las velocidades. Durante los 100 pasos de tiempo siguientes dejamos evolucionar libremente el sistema, calculamos la velocidad cuadrática media en que se mantenía y volvíamos a realizar una corrección global de las velocidades para acercar el sistema a la temperatura en que se quiere estudiar. Seguidamente se deja evolucionar libremente el sistema durante 1550 pasos de tiempo; es esta parte de los cálculos lo que constituye cada una de las series analizadas.

1ª. serie

Se ha calculado con el potencial obtenido a partir del pseudopotencial de Ashcroft y de la función dieléctrica de Hubbard. La gráfica del potencial está representada en la figura 2.35. Para las condiciones de trabajo hemos utilizado los parámetros $Z=1$, $R_M=1,67$ u.a.l., $\Omega = 277,9$ (u.a.l.)³/electrón, $k_F=0,4741$ (u.a.l.)⁻¹ para el pseudopotencial y el parámetro $K_S^2 = 0,209$ (u.a.l.)⁻² dados por Geldart y Vosko para la función dieléctrica. La fuerza correspondiente aparece representada en la figura 3.11.

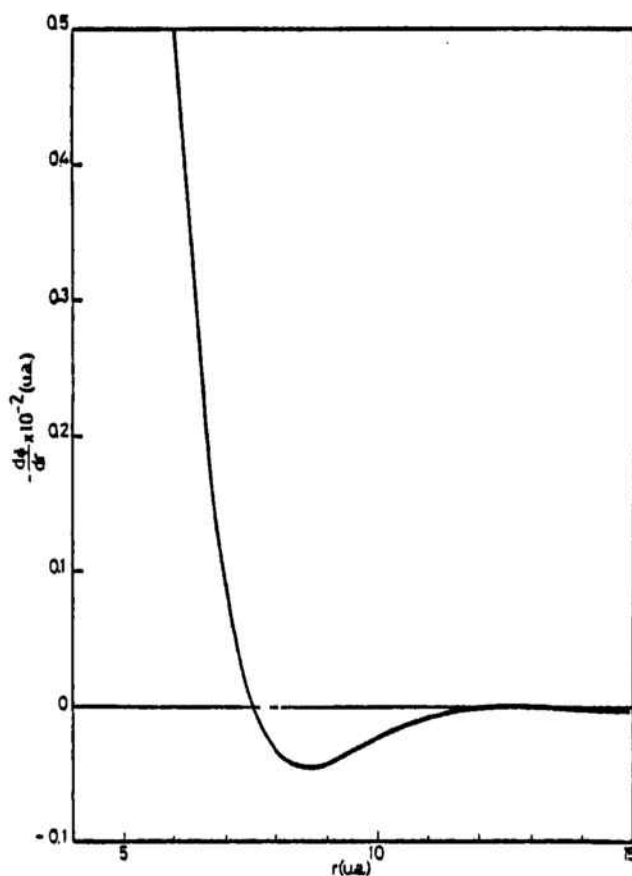


Figura 3.11.- Fuerza entre dos moléculas según el modelo de Ashcroft/ Hubbard.

La evolución de la raíz cuadrada de la velocidad cuadrática media durante la serie aparece representada en la figura 3.12. La temperatura cinética de toda la evolución es de 373 K con una dispersión típica de 8,5 K con lo que se obtiene un calor específico por molécula a volumen dado por la fórmula de Lebowitz et al. de $c_v = 3,5 k_B$

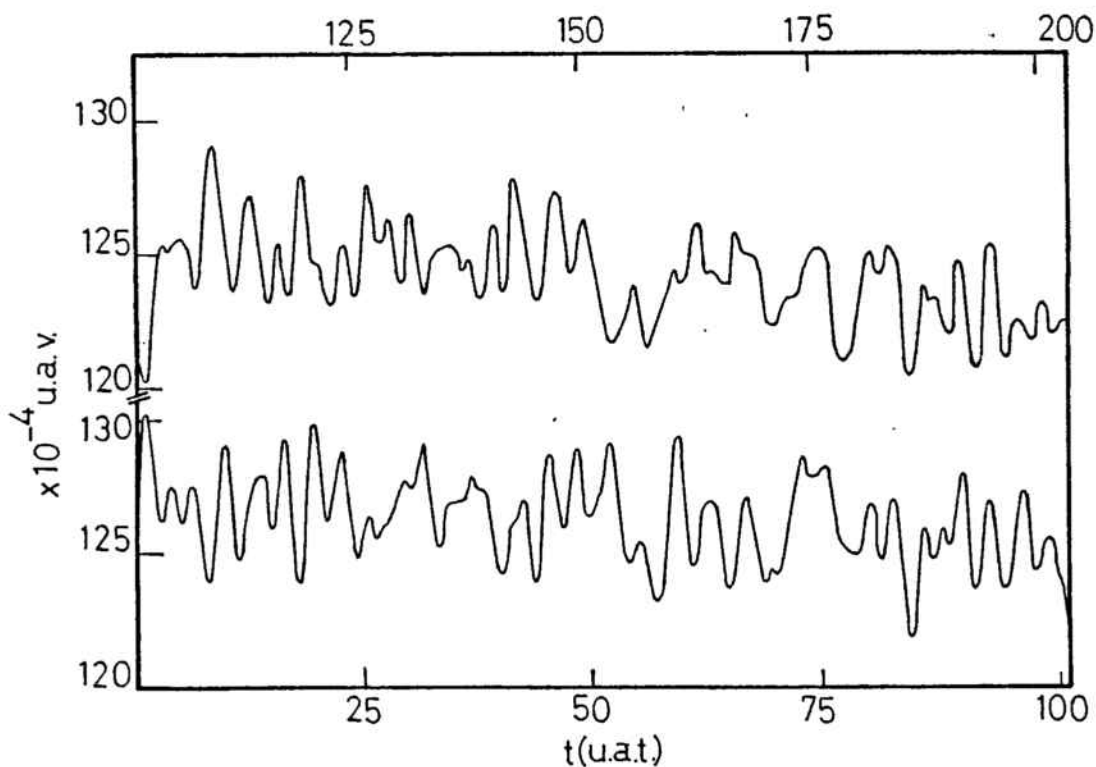


Figura 3.12.- Evolución de la temperatura durante una serie de Dinámica Molecular.

El análisis de la estructura microscópica ha implicado el cálculo de la función de distribución radial a partir de las diversas configuraciones que nos proporciona la serie y del factor de estructura a partir de la $g(r)$. Hemos calculado 115 puntos de la función de distribución radial con un espaciado $\Delta r = 0.25$ u.a.l. entre ellos. Esto significa que tenemos determinada esta función entre $r_1=0$ y $r_2=28.75$ u.a.l. . Este último valor es la mitad de la longitud de la arista del cubo y el doble del alcance del potencial. No se puede determinar la función en un intervalo mayor, pues a longitudes mayores del orden del lado del cubo empiezan a generarse correlaciones ficticias debidas a las condiciones periódicas de contorno.

La función así obtenida está representada en la figura 3.13 y corresponde a promediar 90 configuraciones espaciadas 15 pasos de tiempo. Hasta distancias de $r=5$ u.a.l. su valor es cero y a partir de ahí presenta un comportamiento oscilatorio amortiguado hacia 1. Los valores de $g(r)$ en los tres primeros máximos, situados respectivamente en $r_1 = 6,8$ u.a.l., $r_2=12,8$ u.a.l. y $r_3=18,5$ u.a.l. son $g(r_1) = 2,55$, $g(r_2) = 1,29$ y $g(r_3) = 1,12$. Usando un potencial Lennard-Jones 12-6 se obtienen los valores de $g(r_1) = 2,85$, $g(r_2) = 1,23$ y $g(r_3) = 1,06$ para los tres primeros máximos de la función de distribución radial del argón líquido en el punto de fusión. Podemos decir, comparativamente, que el potencial Lennard-Jones 12-6 da lugar a una estructura mas acusada a distancias cortas pero que despues se amortigua mas rápidamente. Mientras que .

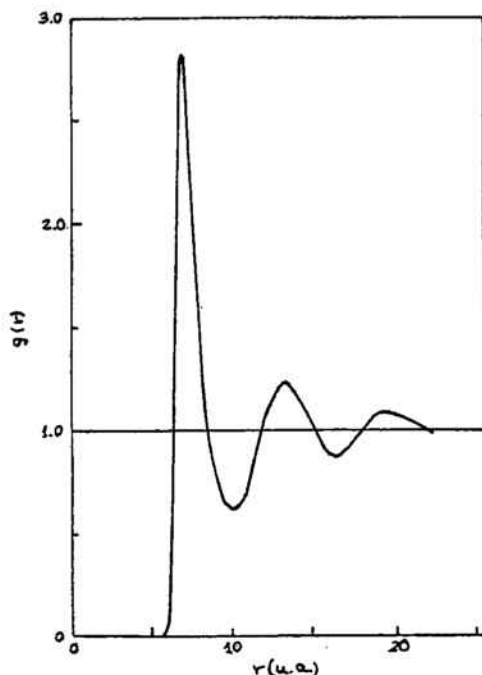


Figura 3.13.- Función de distribución radial del Argón líquido en el punto de fusión calculada por Dinámica Molecular (13).

el potencial binario efectivo mantiene fluctuaciones importantes respecto a la densidad media hasta distancias relativamente mayores. Es decir existen correlaciones relevantes a distancias mas grandes. De hecho, el cuarto máximo situado en $r_4 = 24,4$ u.a.l. da un valor de $g(r_4) = 1,05$ que apenas es 1% más bajo que el tercero del potencial Lennard-Jones.

Hemos utilizado la función de distribución radial calculada por dinámica molecular para obtener el factor de estructura mediante la fórmula [1.4.] . El resultado obtenido aparece en la

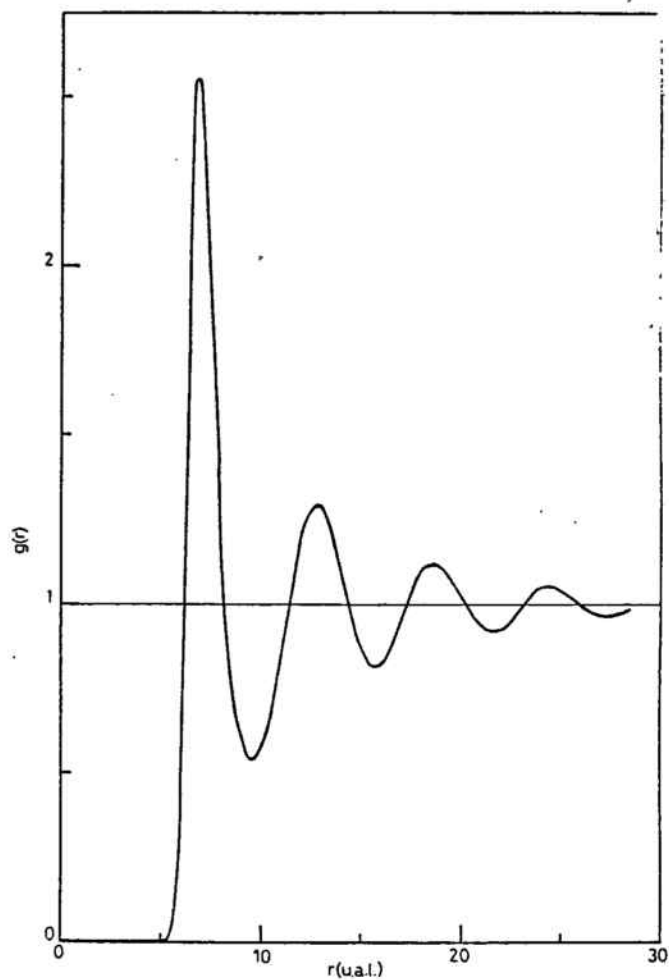


Figura 3.14.- Función de distribución radial del Sodio líquido a 373 K calculada usando el modelo de Ashcroft/Hubbard.

Figura 3.15.- Factor de estructura del Sodio líquido a 373 K calculado a partir de la función de distribución radial de la figura 3.14.

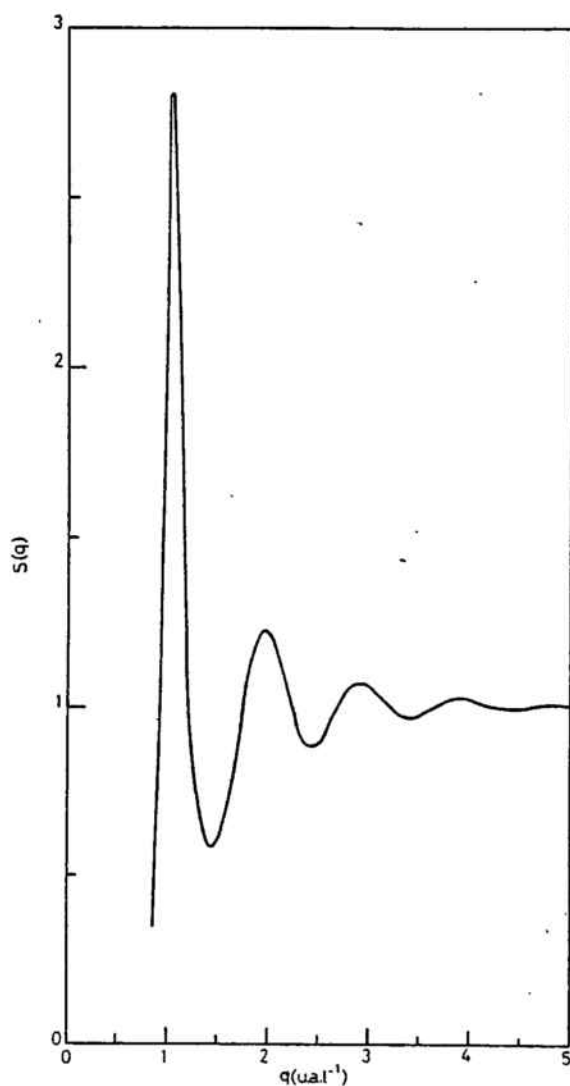


figura 3.14. La determinación de esta magnitud hecha por este método es solo válida para valores del número de ondas superiores a $9(\text{u.a.l.})^{-1}$, pues al calcular la transformada de Fourier sobre una función como nuestra $g(r)$ truncada en un cierto valor de r_M se introduce un error en la transformada más importante cuanto más cercano está q a cero. El comportamiento de $S(q)$ que se observa en la figura es típico de esta magnitud; se observa una sucesión amortiguada de máximos y mínimos que se corresponden con los máximos y mínimos de intensidad que se obtendrían en una experiencia de difracción de radiación por el líquido.

Hemos calculado también el desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo. La función se ha calculado en 51 instantes de tiempo separados por un periodo de 29 u.a.t.; esto significa que hemos estudiado la función durante un intervalo de tiempo total de $1,5 \cdot 10^{-12}$ s. El resultado obtenido aparece representado en la figura 3.15 y corresponde a promediar 100 de estas funciones calculadas con orígenes separados 58,1 u.a.t., que corresponden a $6 \cdot 10^{-14}$ s.

Se observa en la gráfica que en límite en que t tiende a cero el comportamiento de la función es cuadrático del tipo

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{3kT}{M} t^2$$

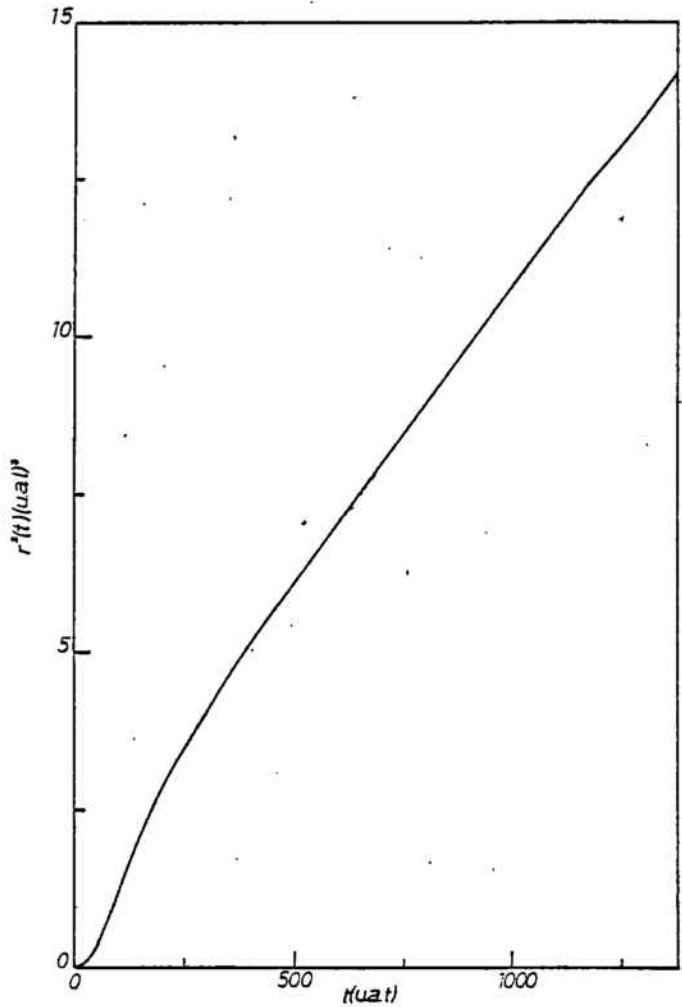


Figura 3.16.- Desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo calculado con el modelo de Ashcroft/Hubbard.

Para tiempos superiores a $3,0 \times 10^{-13}$ s se observa un comportamiento lineal del tipo

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt + a$$

lo que, en límite para tiempos grandes concuerda con el tratamiento hidrostático descrito en la sección 1.

Los valores de $r^2(t)$ correspondientes a valores de t $3,0 \cdot 10^{-13}$ s los hemos ajustado a una recta por el procedimiento

convencional del ajuste por mínimos cuadrados obteniendo un coeficiente de correlación de $r=0,9999$. De la pendiente de la recta hemos obtenido el coeficiente de autodifusión $D = (4,22 \pm 0,07) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y el valor de la ordenada en el origen $a = (1,41 \pm 0,02) (\text{u.a.l.})^2$. Comparativamente tenemos que las moléculas del sodio sometidas al potencial binario efectivo se difunden más rápidamente que las del argón (15) que con el potencial Lennard-Jones 12.6 da un coeficiente de autodifusión $D = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Los dos coeficientes de difusión son del mismo orden de magnitud y aunque evaluadas a temperaturas diferentes ambas son muy próximas a sus puntos de fusión.

Hemos analizado también el comportamiento dinámico del sodio líquido calculando la función de autocorrelación de velocidades normalizadas. Las características particulares del cálculo que hemos hecho son análogos a las referidas al desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo. Esto es, se ha calculado la función en 51 instantes separados por iguales periodos de forma que cubren un tiempo total de $1,5 \cdot 10^{-12} \text{ s}$. Se han promediado 100 funciones con orígenes separados $58,1 \text{ u.a.t.} (=6 \cdot 10^{-14} \text{ s})$. El resultado obtenido está representado en la figura 3.16. En el instante $t=0$ vale $\psi_v(t)=1$ y a continuación decrece rápidamente para hacerse nula en $t=1,1 \cdot 10^{-13} \text{ s}$. Sigue decreciendo hasta alcanzar un mínimo en $t=1,6 \cdot 10^{-13} \text{ s}$ de valor $\psi_v(t)=0,27$ (backscattering). A partir de aquí la función $\psi_v(t)$ converge en una forma oscilante hacia $\psi_v(t)=0$. En este aspecto el comportamiento de nuestro sistema es notablemente distinto del resultado observado por Rahmann (15) para el

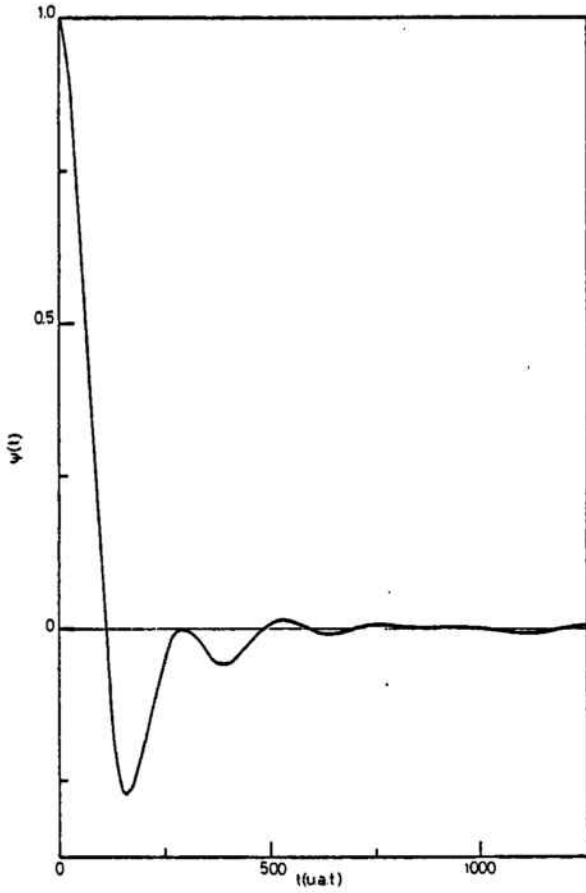
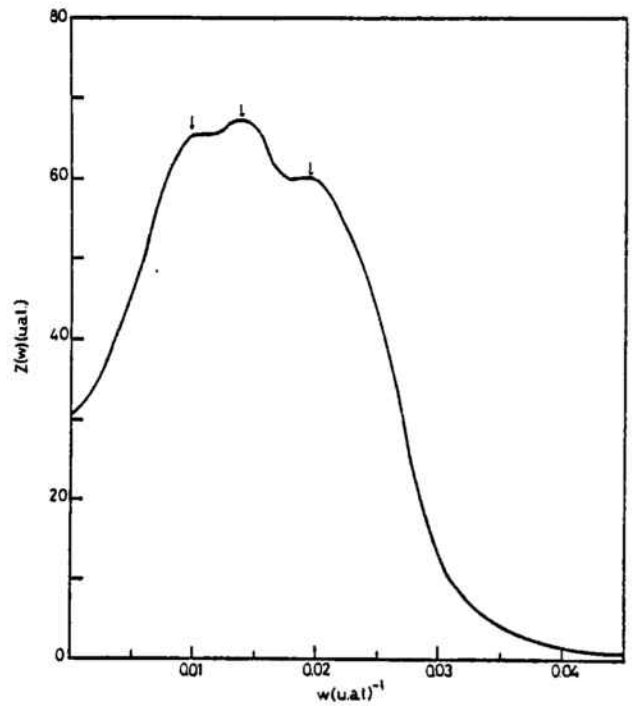


Figura 3.17.- Función de autocorrelación de velocidades del Sodio líquido a 373 K calculada usando el modelo de Ashcroft/Hubbard.

Figura 3.18.- Densidad espectral de la función de autocorrelación de velocidades de la figura 3.17.



argón descrito por el potencial Lennard-Jones 12-6. Este sistema pre

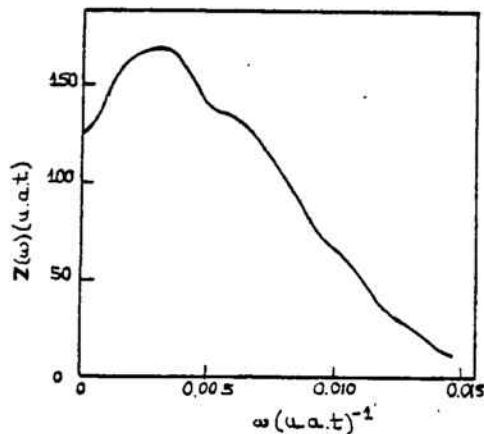


Figura 3.19.- Densidad espectral de la función de autocorrelación de velocidades del argón líquido en el punto de fusión (13).

senta un comportamiento cualitativamente análogo a tiempos cortos rápido decrecimiento hasta presentar un mínimo negativo; pero a continuación la convergencia hacia cero de la función se hace de forma que $\psi_N(t)$ permanece negativo todo el tiempo. El comportamiento a corto alcance presenta algunas diferencias cuantitativas; así en el sistema dado por el potencial Lennard-Jones 12-6 la función $\psi_N(t)$ tarda $3,3 \cdot 10^{-13}$ s en anularse lo que significa un decrecimiento más lento que en el caso del potencial efectivo. Además el

mínimo sólo llega a -0,08 frente al -0,27 del sodio.

Hemos calculado también la densidad espectral de la función de autocorrelación de velocidades $z(\omega)$ mediante la fórmula [1.10] (apartado 1.1). Debido a la rápida convergencia hacia 0 de $\Psi_r(t)$, su densidad espectral queda perfectamente determinada en todo el rango de valores de ω . Hemos representado esta función en la figura 3.18. La función tiende a mD/KT cuando la frecuencia ω tiende a cero y a cero cuando ω tiende a ∞ .

El coeficiente de autodifusión obtenido como $D=kT Z(0)/m$ da $D= 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ de acuerdo con el resultado dado por $r^2(t)$. La función $Z(\omega)$ presenta tres máximos relativos en $\omega_1=0,010 \text{ (u.a.t.)}^{-1}$, $\omega_2=0,014 \text{ (u.a.t.)}^{-1}$ y $\omega_3= 0,019 \text{ (u.a.t.)}^{-1}$ de valores $Z(\omega_1) = 25,0 \text{ u.a.t.}$, $Z(\omega_2) = 25,7 \text{ u.a.t.}$ y $Z(\omega_3) = 23,1 \text{ u.a.t.}$ El resultado para esta magnitud para el argón líquido con el potencial Lennard Jones 12-6 dado por Rahmann (15) presenta comportamientos análogos en las frecuencias límites 0 e ∞ , pero solo presenta un máximo bien definido en $\omega_2 = 0,003 \text{ (u.a.t.)}^{-1}$. Luego cae hacia cero, presentando en la caída dos influencias una en $\omega_1= 0,005 \text{ (u.a.t.)}^{-1}$ y otra en $\omega_3= 0,010 \text{ (u.a.t.)}^{-1}$. Cuantitativamente las diferencias son considerables.

2ª serie

En este caso hemos utilizado el potencial dado por el pseudopotencial de Ashcroft y la función dieléctrica de Vashista y

Singwi. La gráfica de este potencial está representada en la figura 2.37. Los parámetros del pseudopotencial son los mismos que los de la serie 1. La función dieléctrica depende únicamente del número de ondas de Fermi que para este caso es $k_F=0,4791$. La fuerza correspondiente está representada en la figura 3.20.

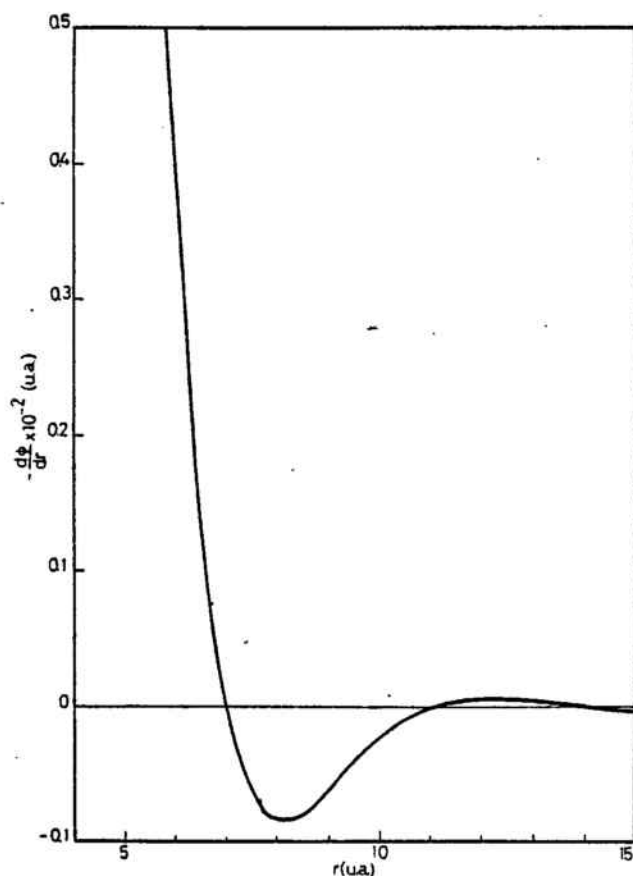


Figura 3.20.- Fuerza entre dos moléculas según el modelo de Ashcroft/ Vashista y Singwi.

La velocidad cuadrática media evoluciona con el tiempo en una forma similar a la de la figura 3.12. El análisis de esta evolución da una temperatura media para la serie de 373 K. Por su

parte, el análisis de las fluctuaciones microscópicas de la temperatura mediante la fórmula de Lebowitz et al. da un valor para el calor específico a volumen constante de $c_v = 2,9 K_B$

En las figuras 3.21 y 3.22 hemos representado, respectivamente, la función de distribución radial y el factor de estructura calculados para este potencial siguiendo el mismo procedimiento que en la serie 1. Se observa que la $g(r)$ presenta un comportamiento oscilante más amortiguado, pero la diferencia en cualquier caso es inferior al 3% en cada pico que es del mismo orden de magnitud que el 1% de error estadístico (desviación típica) debido a la dispersión estadística al promediar las funciones de distribución radiales para cada configuración. Para el caso del factor de estructura se tienen oscilaciones algo más acusadas, pero las diferencias numéricas son también del orden del 3%

Los potenciales construidos en base a las funciones dieléctricas de Hubbard (serie 1) y de Vashista y Singwi (serie 2) presentan ambos un carácter oscilatorio débil y difieren principalmente en la profundidad del pozo que es 1,7 veces más profundo en el caso del modelo de Vashista y Singwi que en el de Hubbard. Esta diferencia no parece ser relevante por lo que a la determinación de la microestructura del líquido se refiere.

El cálculo del desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo se realizó igual que en la serie 1. El resultado

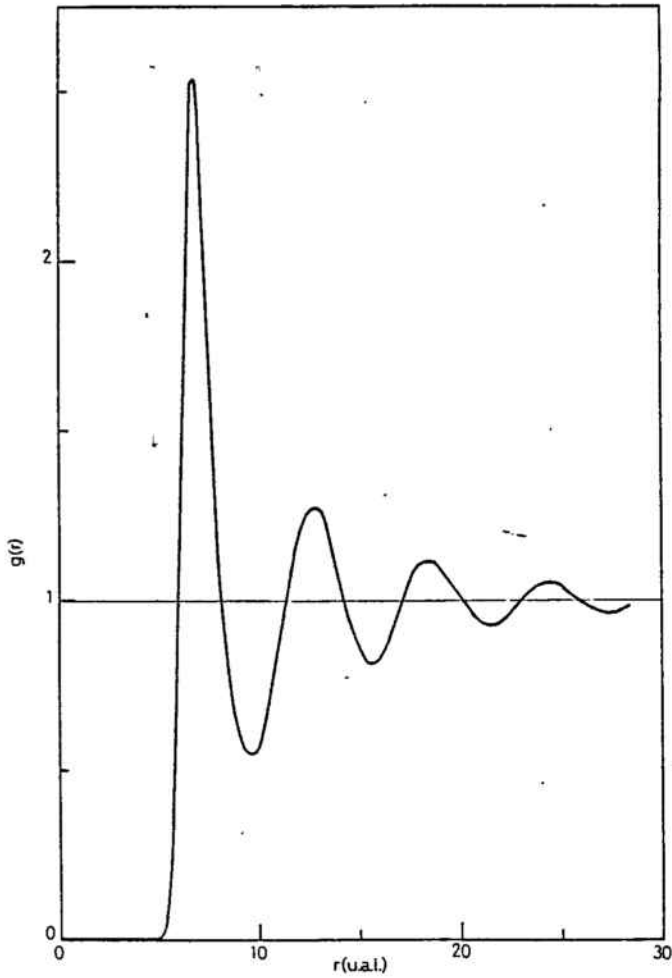
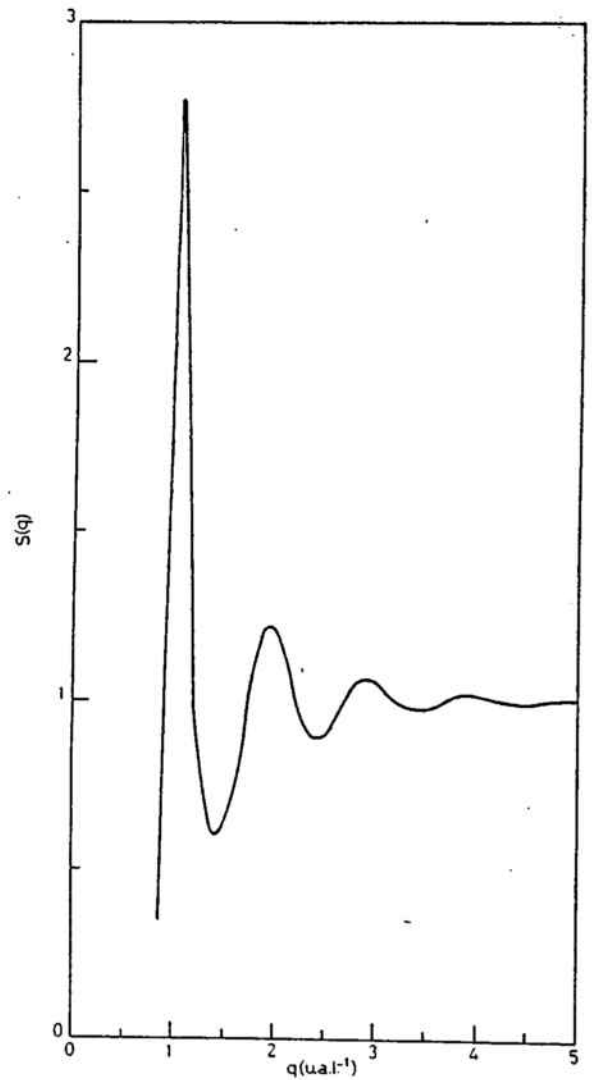


Figura 3.21.- Función de distribución radial del Sodio líquido a 373 K calculada usando el modelo de Ashcroft/Vashista y Singwi.

Figura 3.22.- Factor de estructura del Sodio líquido a 373 K calculado a partir de la función de distribución radial de la figura 3.21..



obtenido aparece en la figura 3.25. Las características cualitativas son las mismas que las de la serie 1. comportamiento cuadrático en el límite en que t tiende a cero y lineal para valores a $3,0 \cdot 10^{-13}$ s. El ajuste por mínimos cuadrados de la función en la región de tiempos grandes da un coeficiente de correlación de $r=1,000$ un coeficiente de autodifusión $D = (4,58 \pm 0,01) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y una ordenada en el origen $a = (1,34 \pm 0,01) \text{ u.a.l.}$ Vemos, pues, que el potencial con un pozo más profundo da lugar a un coeficiente de autodifusión mayor.

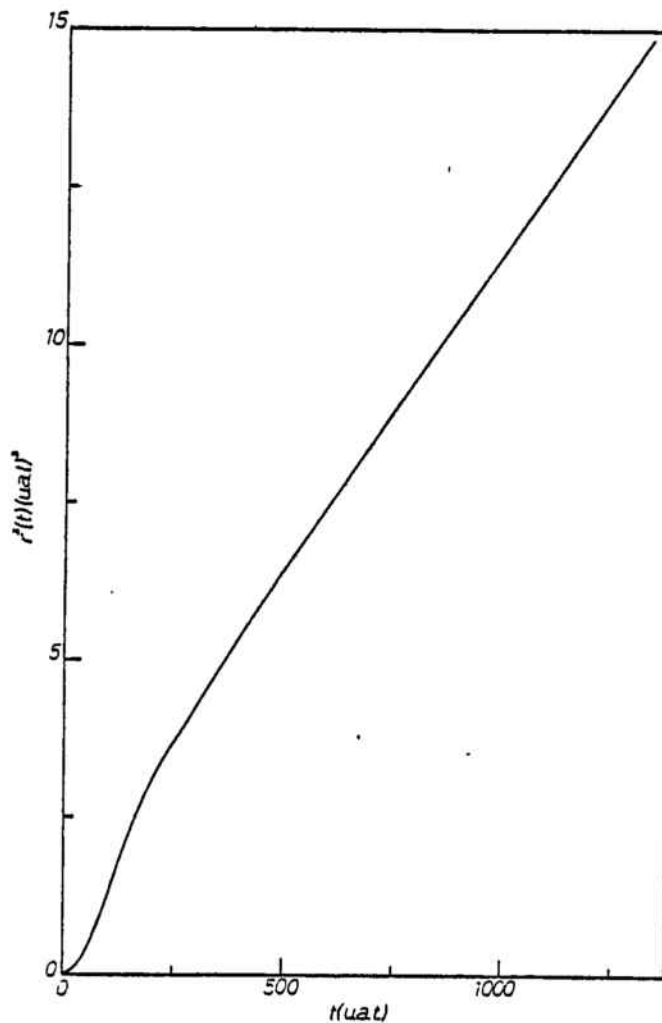


Figura 3.23.- Desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo calculado con el modelo de Ashcroft/Vashista y Singwi.

El análisis de la microdinámica en términos de la función de autocorrelación de velocidades aparece en la figura 3.24. El comportamiento cualitativo general es el mismo que en el caso de la serie 1. Las discrepancias entre los resultados de las series 1 y 2 son inferiores al 8% para valores anteriores al primer mínimo de la función. Después del mínimo, aunque la función de autocorrelación de velocidades de la serie 2, tiende a cero oscilando alrededor de este valor, estas oscilaciones son un 40% más amortiguadas que en el caso de la serie 1 y el período de oscilación es mayor; es decir, las posiciones de máximos y mínimos correspondientes aparecen desplazados hacia valores de t mayores.

Esta discrepancia entre las dos funciones de autocorrelación de velocidades tiene su reflejo en los resultados para la densidad espectral de la misma. Esta función aparece representada en la figura 3.25 para el caso de la serie 2. El comportamiento en el límite $\omega=0$ nos da un coeficiente de autodifusión $D=4,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ de acuerdo con el resultado obtenido mediante la $\langle r^2(t) \rangle$. El comportamiento en el límite infinito de la función es la tendencia a cero típica de la misma. Por otra parte, la función presenta únicamente un máximo bien definido en $\omega_2=0,012 \text{ u.a.t}^{-1}$ de valor $Z(\omega_2)=69,4 \text{ u.a.t}$. Sin embargo, se observan también dos inflexiones en $\omega_1=0,007 \text{ u.a.t}^{-1}$ y $\omega_3=0,019 \text{ u.a.t}^{-1}$.

3ª. Serie

Hemos utilizado el potencial definido por el pseudopotencial de Ashcroft y la función dieléctrica de Yasuhara y Wa-

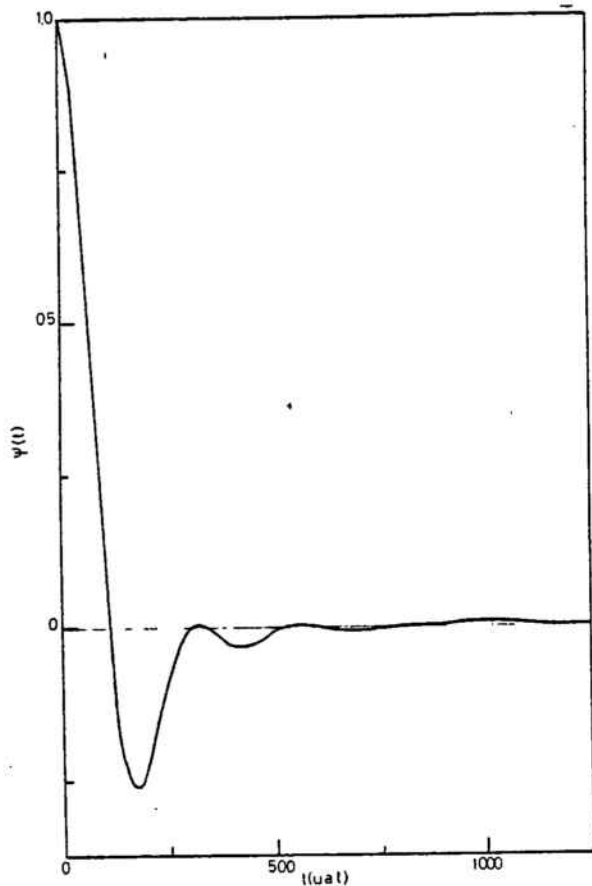
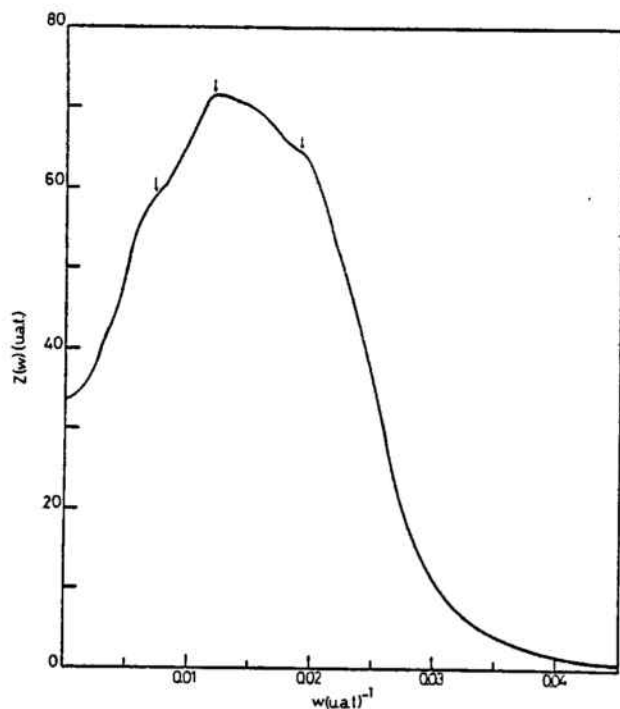


Figura 3.24.- Función de autocorrelación de velocidades del sodio líquido a 373 K calculada usando el modelo de Ashcroft/Vashista y Singwi.

Figura 3.25.- Densidad espectral de la función de autocorrelación de velocidades de la figura 3.24.



tabe. Los parametros necesarios para calcular el potencial de esta serie son los mismos que los de la serie 2, y hemos utilizado los mismos valores. La gráfica del potencial esta representada en la figura 2.37 y la de la fuerza en la 3.26.

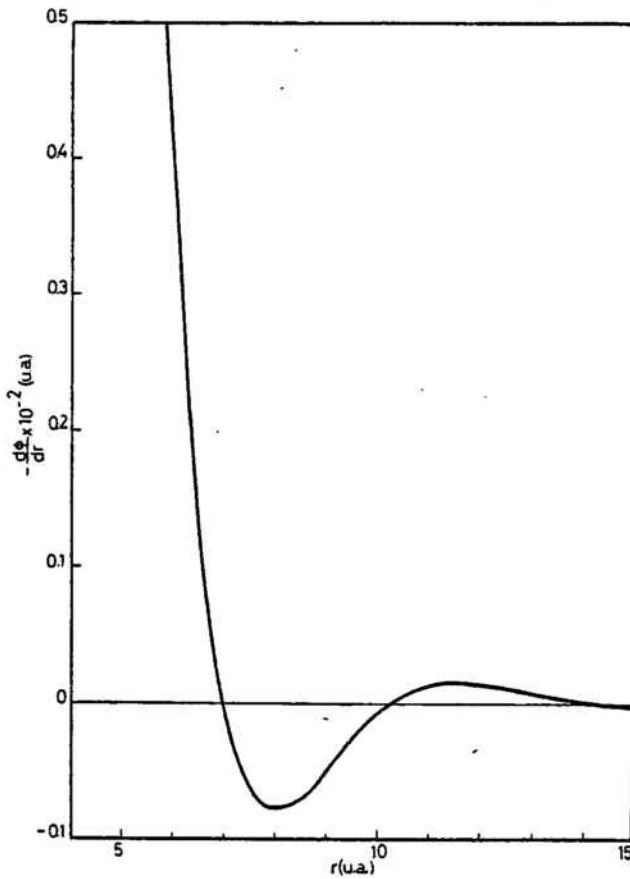


Figura 3.26.- Fuerza entre dos moléculas según el modelo de Ashcroft/ Yasuhara y Watabe.

La temperatura cinética media del sistema vale 373 K y el análisis de las fluctuaciones de la temperatura dió un valor de $c_v = 3.5 k_B$.

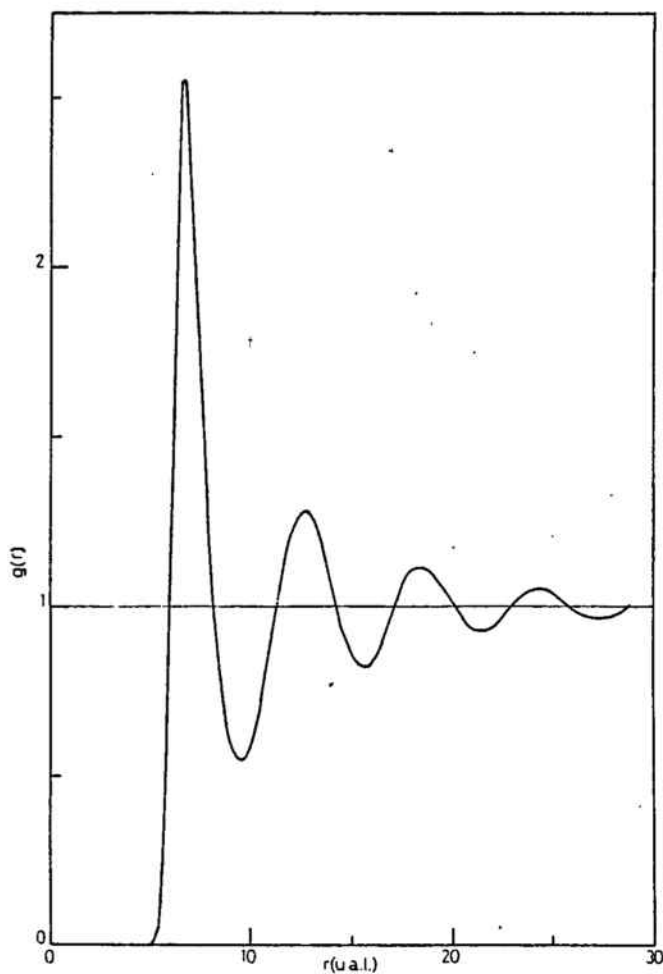
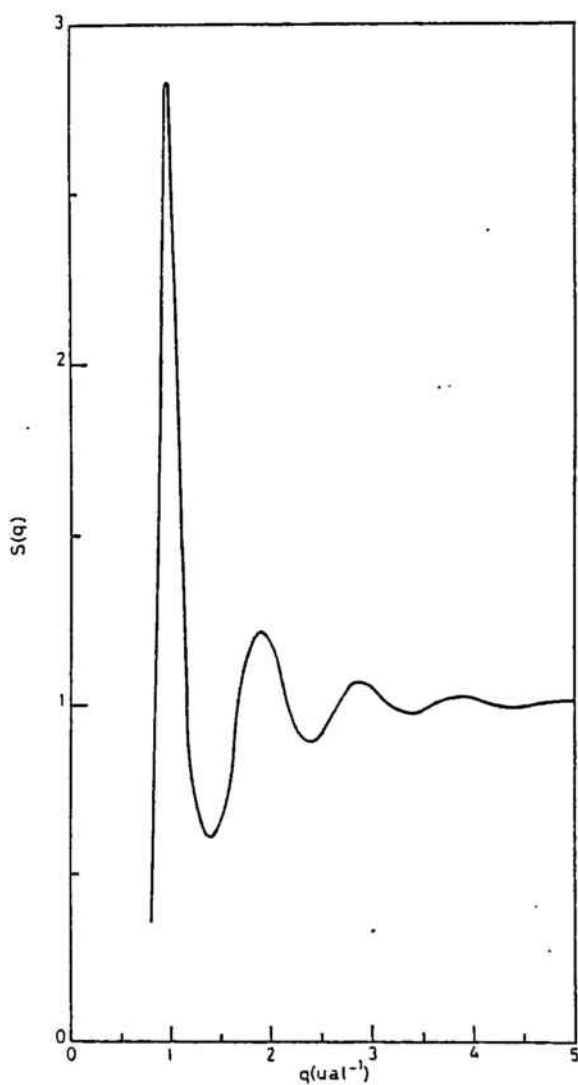


Figura 3.27.- Función de distribución radial del Sodio líquido a 373 K calculada usando el modelo de Ashcroft/ Yasuhara y Watabe.

Figura 3.28.- Factor de estructura del Sodio líquido a 373 K calculado a partir de la función de distribución radial de la figura 3.27.



Calculamos la función de distribución radial y el factor de estructura en forma análoga a la de las dos series anteriores obteniendo los resultados que aparecen representados en las gráficas 3.27 y 3.28. Ambas funciones presentan el comportamiento cualitativo típico que ya conocemos de las series primera y segunda. Las diferencias con cualquiera de ellas son también del mismo orden de magnitud que la dispersión estadística de los cálculos. Parece que se confirma así el hecho de que al microestructura del sistema es poco sensible a la forma del potencial a distancias medias y grandes, y queda determinada principalmente por la posición y la forma de la pared repulsiva que es el único rasgo en que coinciden los potenciales estudiados hasta ahora.

El desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo calculado en forma análoga a los casos de las dos series anteriores aparece representado en la figura 2.39. Presenta el comportamiento típico de la función: cuadrático con t en valores de t pequeños y lineal en los grandes. La zona límite de estos dos comportamientos está como en los dos casos anteriores en el entorno de $t=3 \cdot 10^{-3}$ s. El ajuste de esta función por mínimos cuadrados da los valores de $r=1,000$, $D=(4,88 \pm 0,01) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y una ordenada en el origen de $a=(1,35 \pm 0,03) \text{ u.a.l.}^2$. Se ve pues que a diferencia de la microestructura los procesos difusivos en el líquido si son sensibles a la forma del potencial, pues las diferencias entre los coeficientes de autodifusión obtenidos son relevantes.

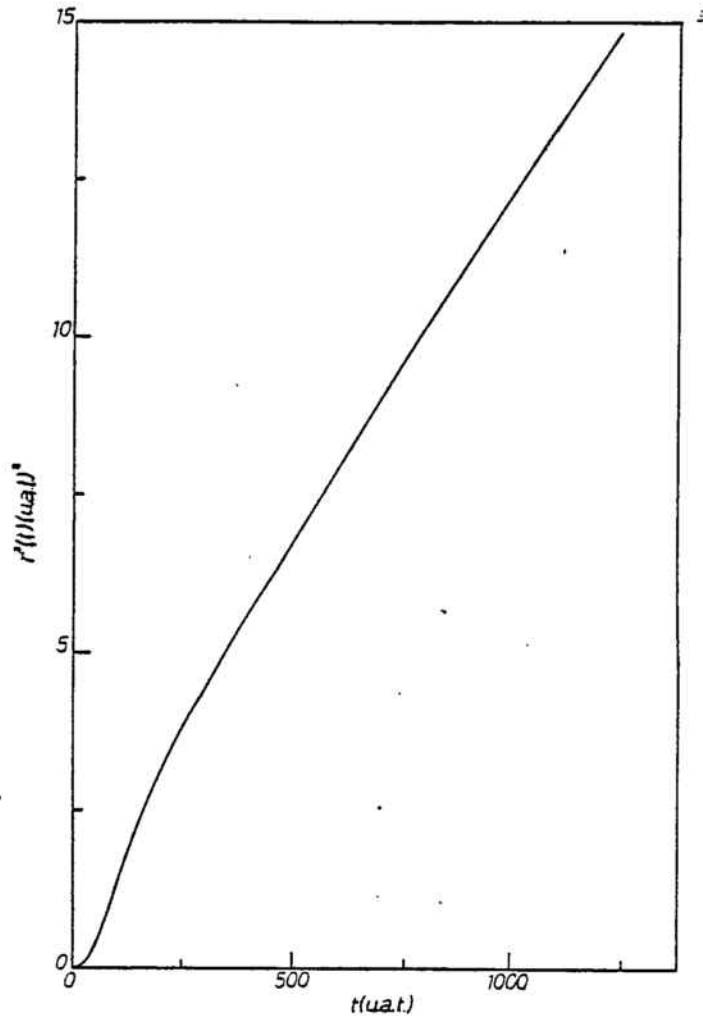


Figura 3.29.- Desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo calculado con el modelo de Ashcroft/Yasuhara y Watabe.

El análisis de la autodifusión mediante la función de autocorrelación de velocidades y su densidad espectral aparece en las figuras 3.30 y 3.31. Los cálculos de estas funciones están hechos de la misma forma que los de las series 1 y 2. La función de autocorrelación de velocidades presenta las mismas características cualitativas que las series 1 y 2, y las diferencias cuantitativas con ellas son pequeñas. Dē hecho presenta un comportamiento intermedio entre las dos series: tiene una caída hacia el mínimo casi idéntica a las de ellas y una evolución oscilante hacia cero inter-

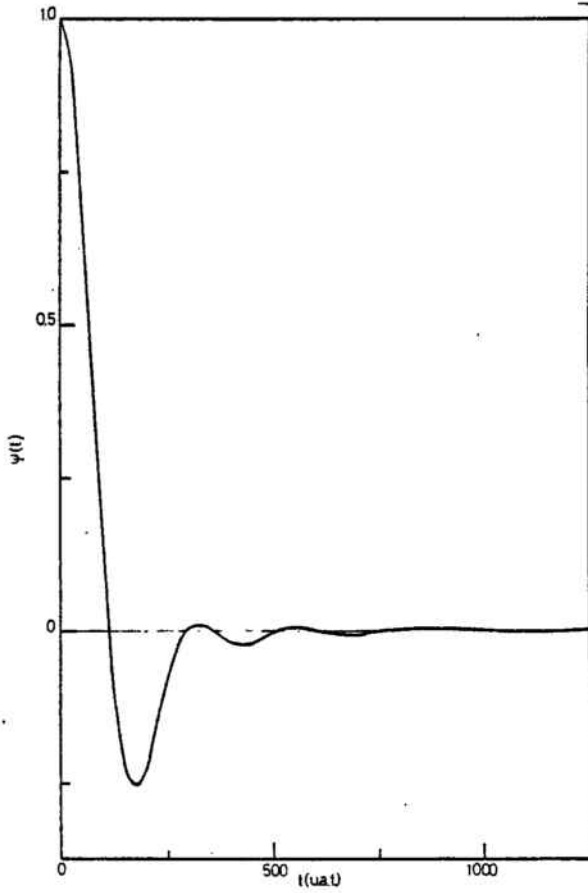
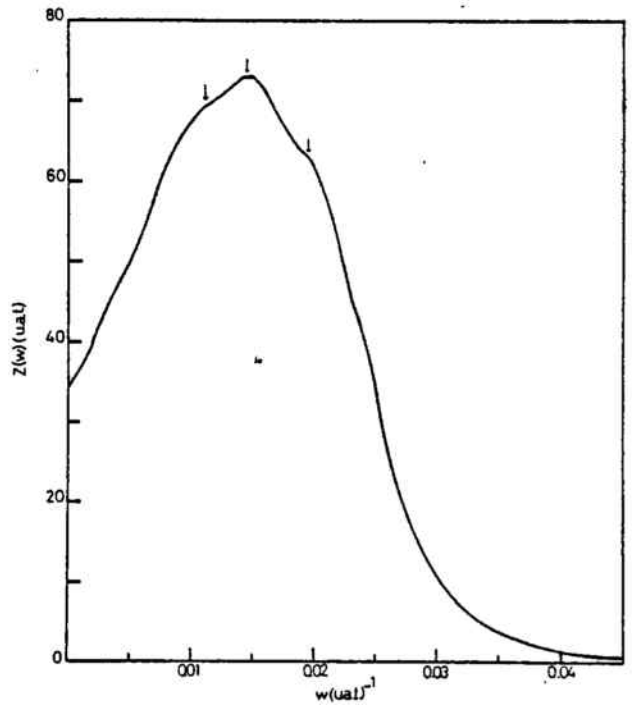


Figura 3.30.- Función de autocorrelación de velocidades del sodio líquido a 373 K calculada usando el modelo de Ashcroft/ Yasuhara y Watabe.

Figura 3.31.- Densidad espectral de la función de autocorrelación de velocidades de la figura 3.30.



media. Donde realmente se aprecian las diferencias entre las tres series es en el caso de la densidad espectral, que para esta serie nos da un coeficiente de autodifusión a partir del valor de la función a frecuencia cero $D=4,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ de acuerdo con el resultado obtenido de la $\langle r^2(t) \rangle$. Cualitativamente la función se asemeja mas a la de la serie 2 pues presenta un solo pico flanqueado por dos inflexiones; sin embargo, los valores de la frecuencia a los que estos se observan $\omega_1=0,011 \text{ u.a.t.}^{-1}$, $\omega_2=0,015 \text{ u.a.t.}^{-1}$ y $\omega_3=0,020 \text{ u.a.t.}^{-1}$, estan mas próximos a las posiciones de los tres máximos de la serie 1.

4^a. Serie

La cuarta serie esta calculada con el potencial dado por el pseudopotencial de Ashcroft y la función dieléctrica de Toigo y Woodruff. Hemos utilizado los mismos parametros que en las series precedentes para calcular el potencial. La gráfica del mismo es la de la figura 2.39 y la de la fuerza la de la figura 3.32.

La temperatura cinética media del sistema es 373 K y el análisis de las fluctuaciones de la temperatura da un calor específico de $c_v=3,3 k_B$.

Hemos calculado la función de distribución radial y el factor de estructura en forma analoga a la de las series anteriores. Los resultados obtenidos estan representados en las figuras 3.33 y

3.34. El comportamiento cualitativo general es el mismo que hemos visto en las otras series. Cuantitativamente las diferencias con los resultados anteriores son también pequeñas, confirmando la poca sensibilidad de la estructura con la forma del potencial en la región de las r grandes.

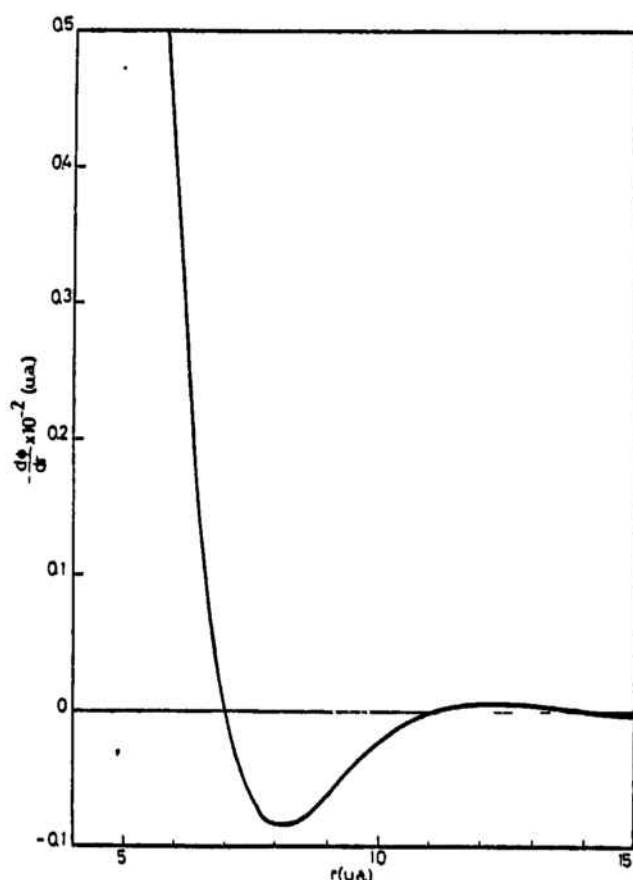


Figura 3.32.- Fuerza entre dos moléculas según el modelo de Ashcroft/ Toigo y Woodruff.

El resultado obtenido para el desplazamiento cuadrático medio en este caso está representado en la figura 3.35. Presenta el comportamiento cualitativo típico de la función. El ajuste por mínimos

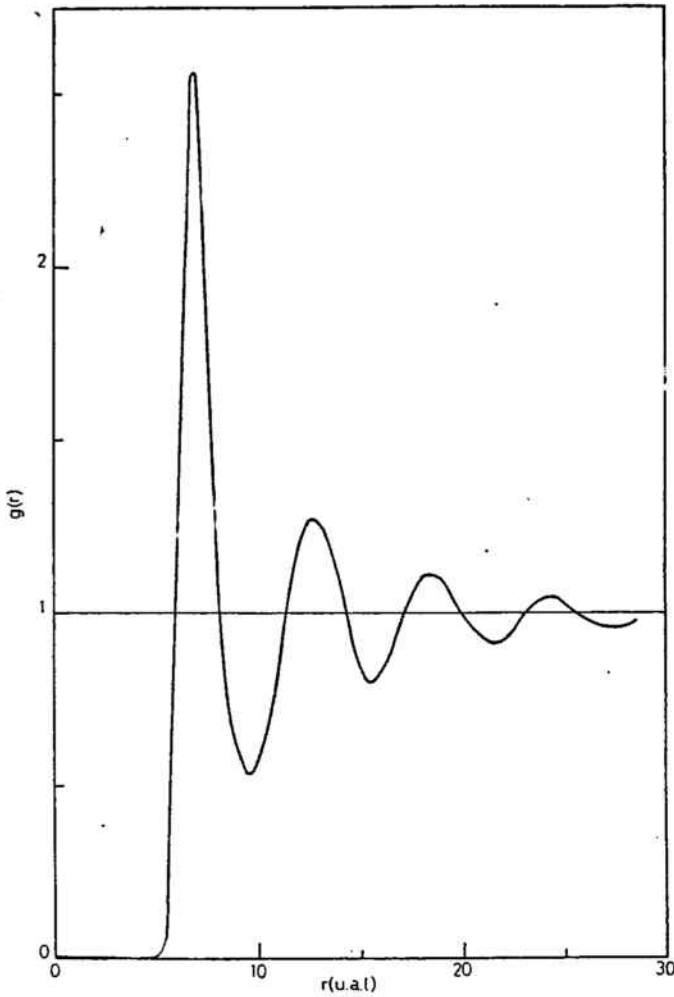
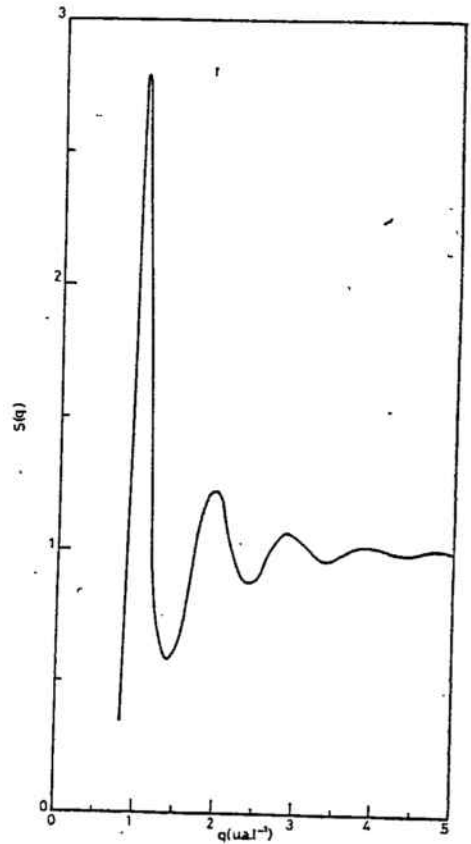


Figura 3.33.- Función de distribución radial del Sodio líquido a 373 K calculada usando el modelo de Ashcroft/Toigo y Woodruff.

Figura 3.34.- Factor de estructura del Sodio líquido a 373 K calculado a partir de la función de distribución radial de la figura 2.33.



cuadrados de la parte lineal nos da un coeficiente de correlación de $r=0,999$, un coeficiente de autodifusión de $D=(4,46\pm 0,01)\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ y una ordenada en el origen de $a=(1,42\pm 0,02)\text{u.a.l.}^2$

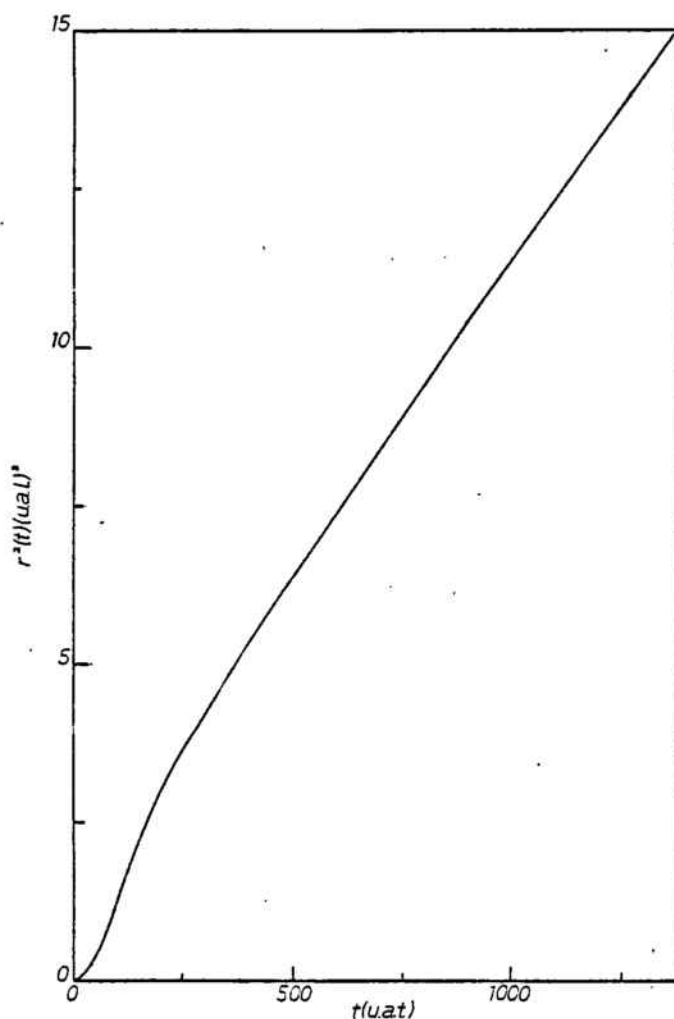


Figura 3.35.- Desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo calculado con el modelo de Ashcroft/ Toigo y Woodruff.

Los resultados para la función de autocorrelación de velocidades y su densidad espectral están representados en las figuras 3.36 y 3.37. Observamos un comportamiento análogo al de los casos anteriores para la función de autocorrelación de velocidades. De la densidad espectral a frecuencia cero obtenemos un coeficiente

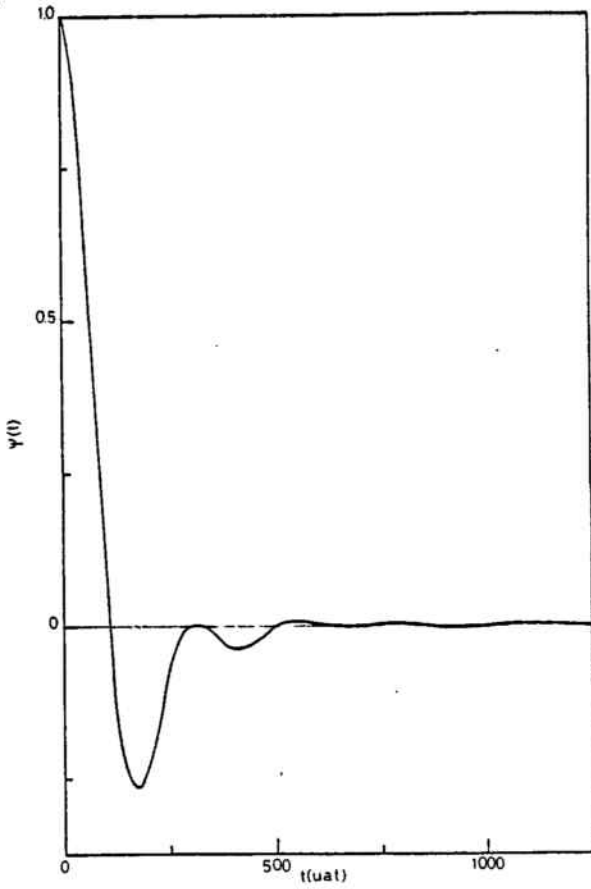
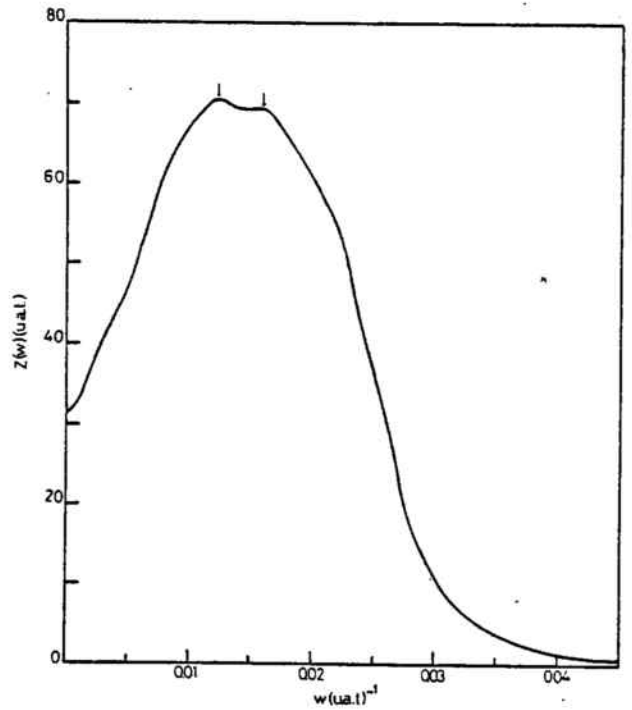


Figura 3.37.-.Densidad espectral de la función de autocorrelación de velocidades de la figura 2.36.

Figura 3.36.- Función de autocorrelación de velocidades del Sodio líquido a 373 K calculada usando el modelo de Ashcroft/ Toigo y Woodruff.



de autodifusión de $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. La densidad espectral de la función de autocorrelación de velocidades presenta en este caso solamente dos picos bien definidos en $\omega_1 = 0,012 \text{ (u.a.t.)}^{-1}$ y $\omega_2 = 0,016 \text{ (u.a.t.)}^{-1}$ respectivamente

5ª serie

El último potencial que hemos estudiado está calculado con el pseudopotencial de Ashcroft y la función dieléctrica de Tripathy y Mandal. Utiliza los mismos parámetros que los anteriores. Su gráfica aparece en la figura 2.41 y la de la fuerza en la 3.38.

La temperatura cinética media del sistema es 373 K y su calor específico $c_v = 3,3 k_B$.

En las figuras 3.39 y 3.40 vemos los cálculos del factor de estructura y la función de distribución radial para este caso. Presentan el comportamiento típico de estas funciones, con diferencias cuantitativas pequeñas con los resultados del conjunto de los demás potenciales.

La figura 3.41 corresponde al cálculo del desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo. El análisis de la región lineal nos da un coeficiente de autodifusión $D = (5,70 \pm 0,01) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ una ordenada en el origen de $a = 1,84 \pm 0,01$

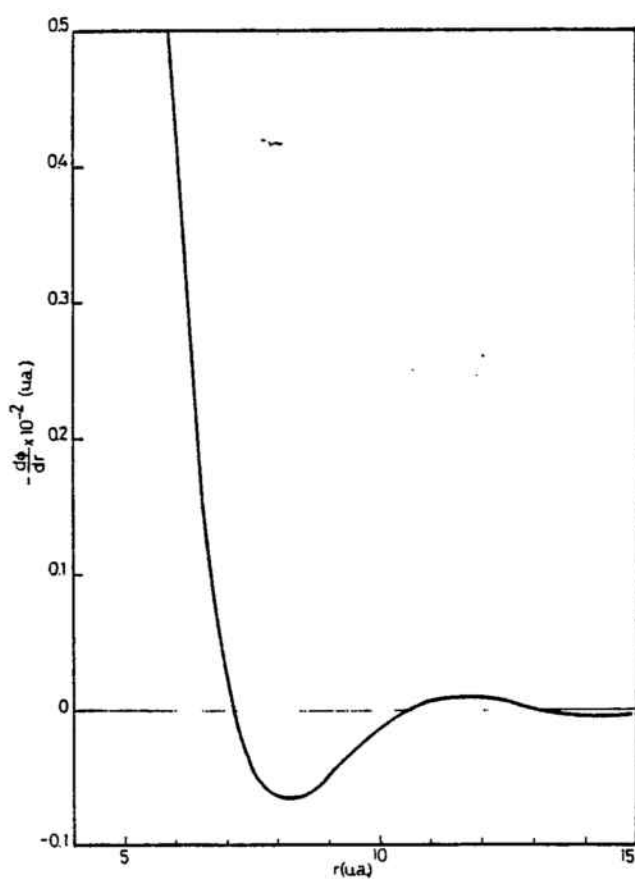


Figura 3.38.- Fuerza entre dos moléculas según el modelo de Ashcroft/ Tripathy y Mandal.

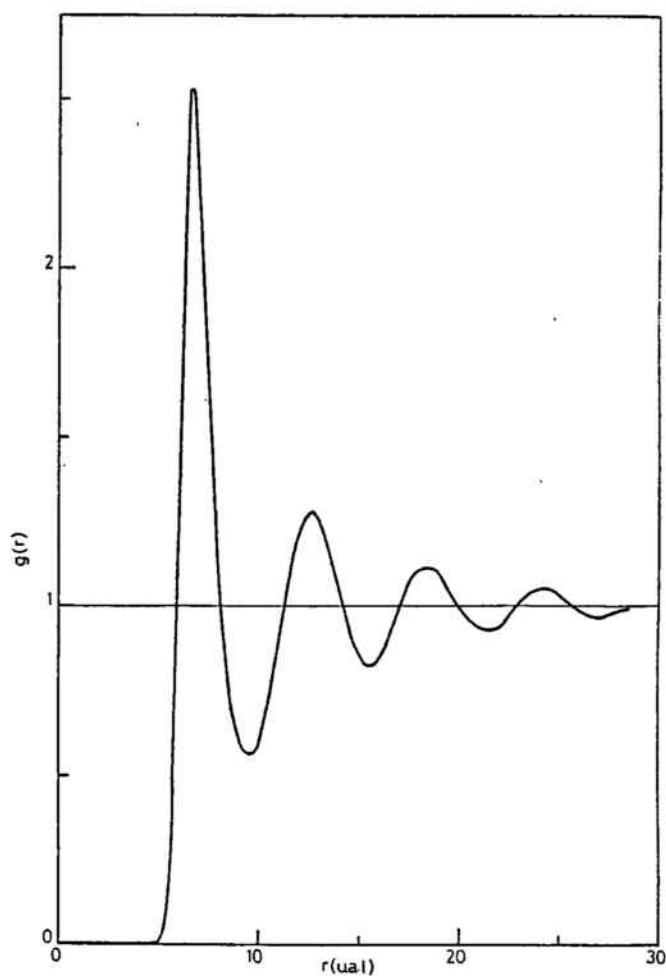
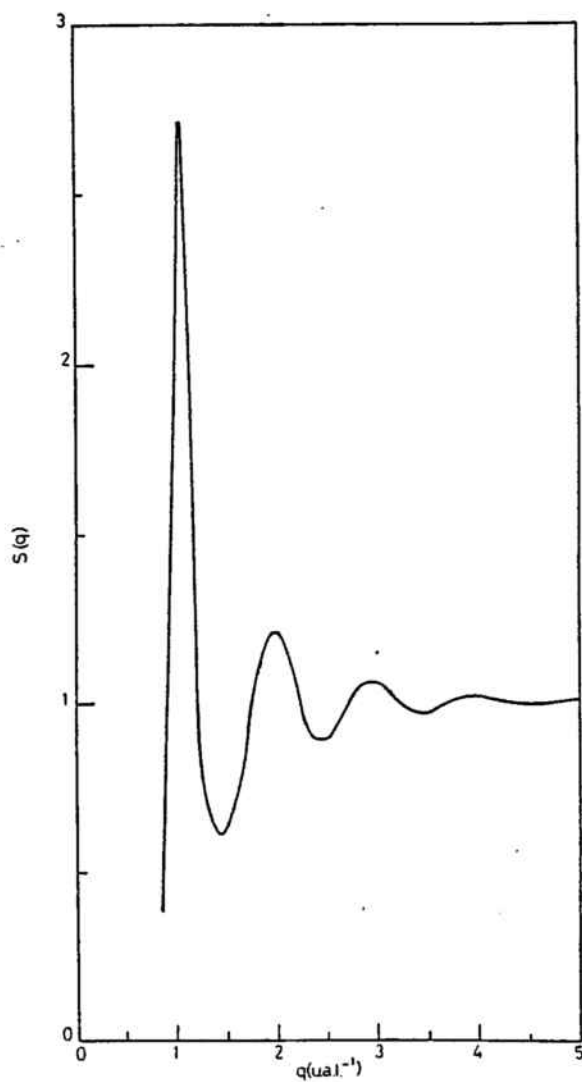


Figura 3.39.- Función de distribución radial del Sodio líquido a 373 K calculada usando el modelo de Ashcroft/Tripathy y Mandal.

Figura 3.40.- Factor de estructura del Sodio líquido a 373 K calculado a partir de la función de distribución radial de la figura 2.39.



(u.a.l.)² y un coeficiente de correlación de la recta $r=0,999$.

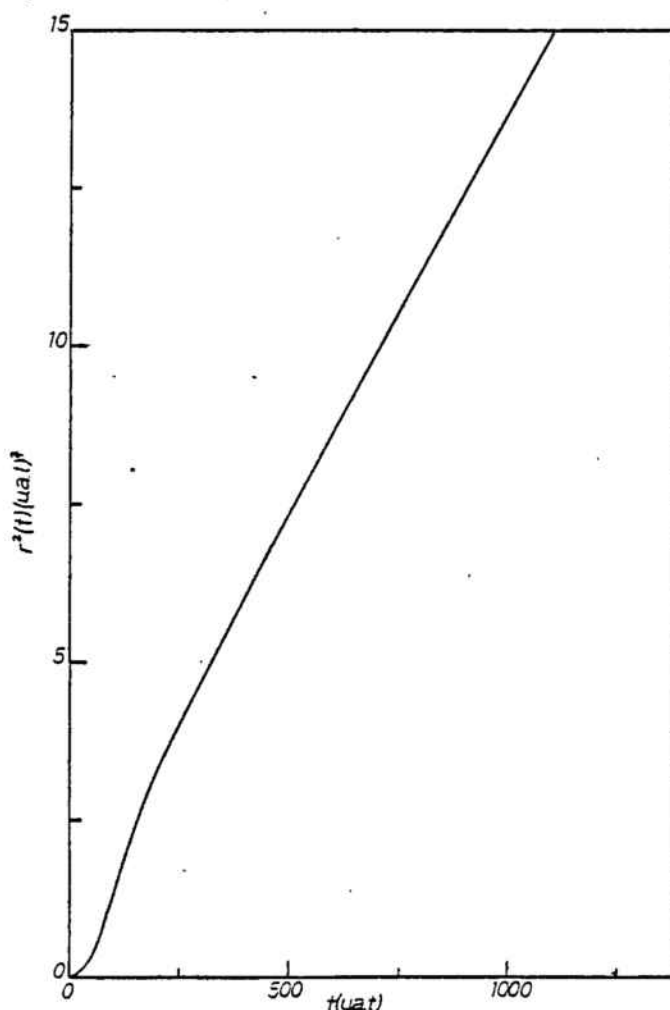


Figura 3.41.- Desplazamiento cuadrático medio en función del tiempo calculado del modelo de Ashcroft/ Tripaty y Mandal.

La función de autocorrelación de velocidades se ve en la figura 3.42 y la densidad espectral de la misma en la 3.43. El coeficiente de autodifusión que se obtiene a partir de estas funciones es $D = 5,7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. La densidad espectral presenta máximos bien definidos en $\omega_1 = 0,011 (\text{u.a.t.})^{-1}$ y una inflexión muy acusada en $\omega_2 = 0,015 (\text{u.a.t.})^{-1}$.

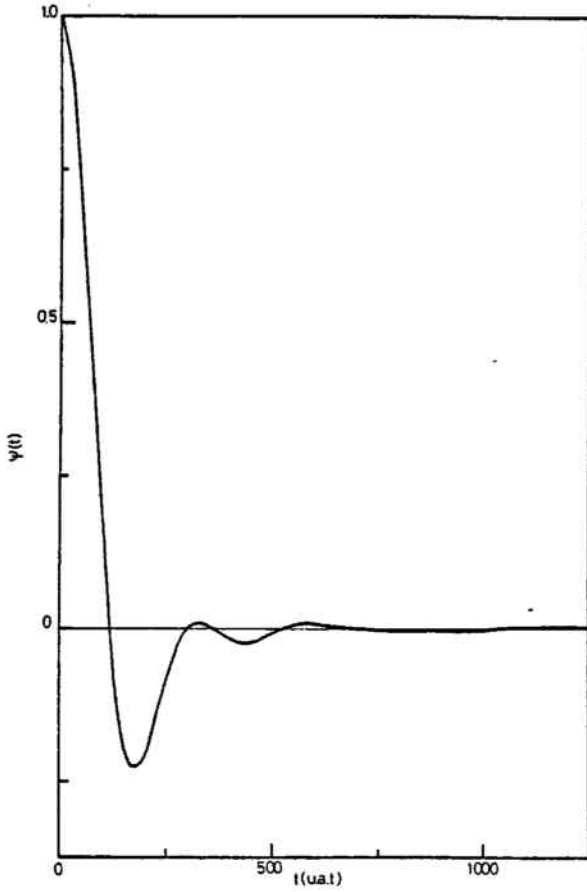
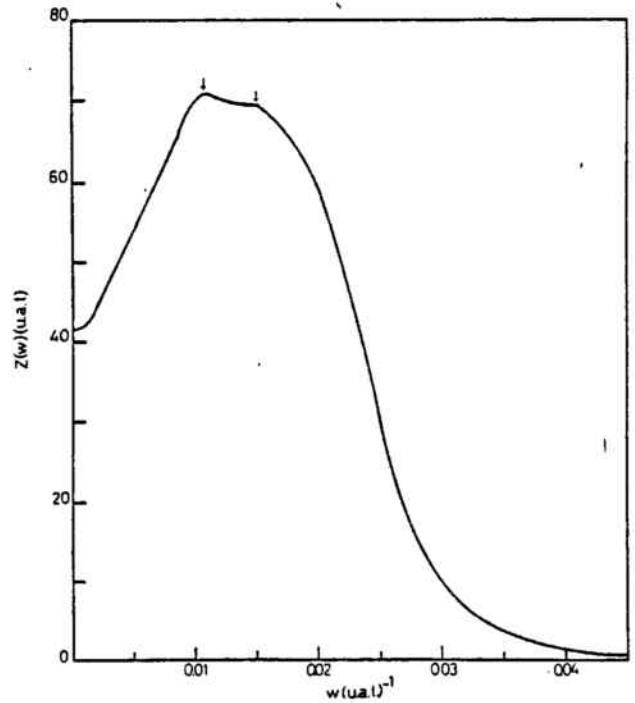


Figura 3.42.- Función de autocorrelación de velocidades del Sodio líquido a 373 K calculada usando el modelo de Ashcroft/Tripaty y Mandal.

Figura 2.43.- Densidad espectral de la función de autocorrelación de velocidades de la figura 2.42.



3.8. Estudio comparativo de los resultados obtenidos.

Una comparación de los resultados obtenidos para el calor específico a volumen constante se puede ver en la tabla 3.1. En ella se distinguen los potenciales a partir de la función dieléctrica utilizada para su cálculo. El calor específico se da por molécula y se lo puede comparar con el resultado experimental de O.J.Kleppa (86), $c_v = 3,4 k_B$. Exceptuando el modelo de Vashista y

Tabla 3.1. Calor específico por molécula a volumen constante calculado a partir de las fluctuaciones de la temperatura para los diferentes modelos

FUNCIÓN DIELECTRICA	c_v (k_B)
Hubbard	3,5
Vashista y Singwi	2,9
Yasuhara y Watabe	3,5
Toigo y Woodruft	3,3
Tripathy & Mandal	3,3
Experimental (*)	3,4

* O.J. Kleppa J.Chem. Phys. 39, 1331 (1950)

Singwi que difiere del experimental en un 15%, todos los demás modelos discrepan solamente un 5%. Podemos decir que los modelos de potencial efectivo para metales líquidos calculados con el pseudopotencial de Ashcroft dan resultados satisfactorios para el calor específico a volumen constante, pues el modelo de Vashista y Singwi da correctamente el orden de magnitud del valor experimental, mientras que en los demás la concordancia es muy buena.

Una comparación de los resultados para la microestructura del líquido dada por la función de distribución radial se puede ver en las tablas 3.2. y 3.3.. En la primera se presentan las posiciones de los tres primeros máximos de la $g(r)$ y en la segunda los valores de estos máximos. Además de los cinco modelos de potencial se incluyen los resultados que se obtienen a partir del factor de estructura para el sodio líquido a 373 K dado por Greenfield et al. (6) aplicando la fórmula 1.5.

Tabla 3.2. Posiciones de los tres primeros máximos de la función de distribución radial

	1 ^{er} máximo (u.a.l.)	2° máximo (u.a.l.)	3 ^{er} máximo (u.a.l.)
Hubbard	6,73	12,7	18,5
Vashista y Singwi	6,73	12,7	18,4
Yasuhara y Watabe	6,65	12,8	18,3
Toigo y Woodruff	6,77	12,5	18,4
Tripathy y Mandal	6,58	12,6	18,3
Experimental (*)	6,67	12,7	18,4

(*) A.J. Greenfield, J. Welléndorf y Wiser. Phys. Rev. A4,
1607 (1971).

De la tabla 3.2. se tiene que para cualquiera de los mo-
delos de potencial y cualquiera de los máximos las discrepancias.
entre los valores calculados y el experimental permanecen por deba-
jo del 2%.

Tabla 3.3. Alturas de los tres primeros máximos de la función de
distribución radial

	1 ^{er} máximo	2 ^o máximo	3 ^{er} máximo
Hubbard	2,55	1,29	1,12
Vashista y Singwi	2,54	1,28	1,11
Yasuhara y Watabe	2,56	1,28	1,12
Toigo y Woodruff	2,56	1,27	1,11
Tripathy y Mandal	2,53	1,28	1,12
Experimental (*)	2,45	1,27	1,11

(*) A.J. Greenfield, J. Wellendorf y N. Wiser. Phys. Rev. A4, 1607
(1971).

De la tabla 3.3. se ve que todos los modelos de potencial

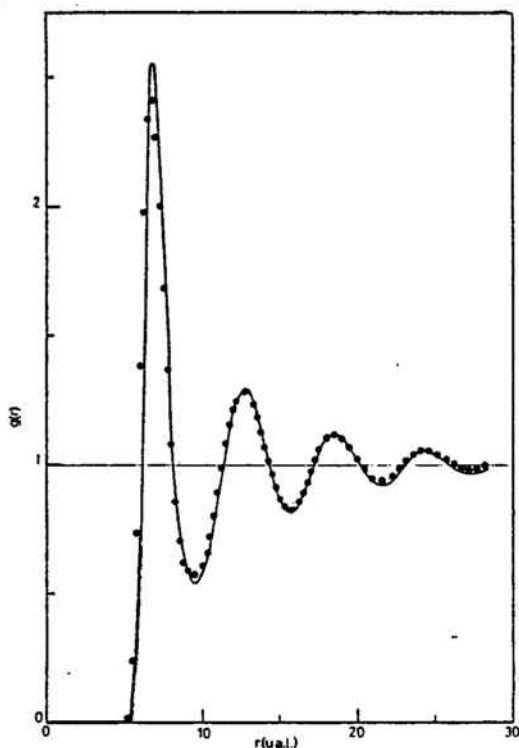
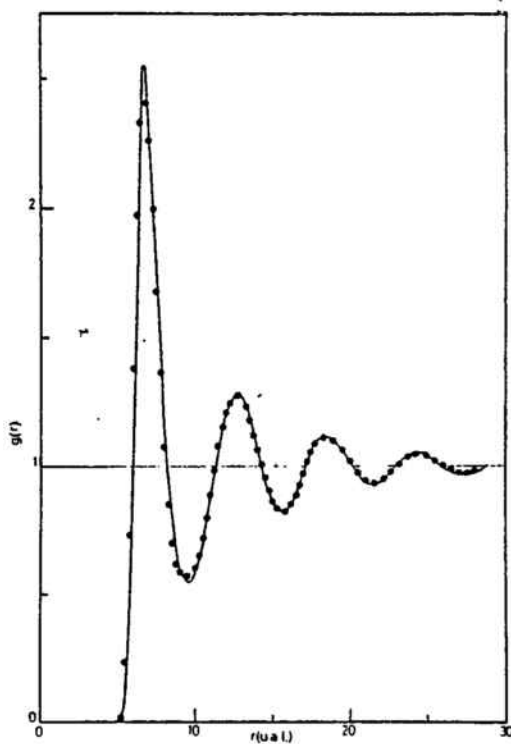


Figura 3.44.- Comparación de la función de distribución radial calculada con el modelo de Ashcroft/ Hubbard y la experimental de Greenfield et al. (6).

Figura 3.45.- Comparación de la función de distribución radial calculada con el modelo de Ashcroft/ Yasuhara y Watabe y la experimental (6)



considerados sobreestiman la altura del primer máximo de la función de distribución radial en valores tales que las discrepancias con éste están siempre comprendidas entre el 3,3% y el 4,5%. Para el segundo máximo las diferencias nunca son mayores que el 1,6% y para el tercero son inferiores al 1%.

Una comparación gráfica de las funciones de distribución radial calculadas teóricas y experimentales para los modelos de Hubbard y Yasuhara y Watabe se pueden ver en las figuras 3.44 y 3.45. En general se tiene que los cinco modelos de potencial dan una aproximación satisfactoria de la función de distribución radial empírica y que las diferencias entre ellas no son relevantes como para poder distinguir a un modelo respecto a los otros.

Los procesos difusivos resultan más sensibles que los estructurales al modelo de potencial. En la figura 3.46 hemos representado juntas las cinco funciones del desplazamiento cuadrático medio con respecto al tiempo y en ella resultan evidentes estas diferencias. Una comparación de tipo cuantitativo se puede ver en la tabla 3.4 donde aparecen los valores del coeficiente de autodifusión para los cinco modelos de potencial calculados a partir de la pendiente de la $\langle r^2(t) \rangle$ junto con el resultado experimental para el sodio líquido a 373 K debido a N.H. Nachtrieb (87).

Las diferencias entre los valores calculados y el experimental oscilan entre el 1,9% y el 13,5%. Exceptuando el modelo

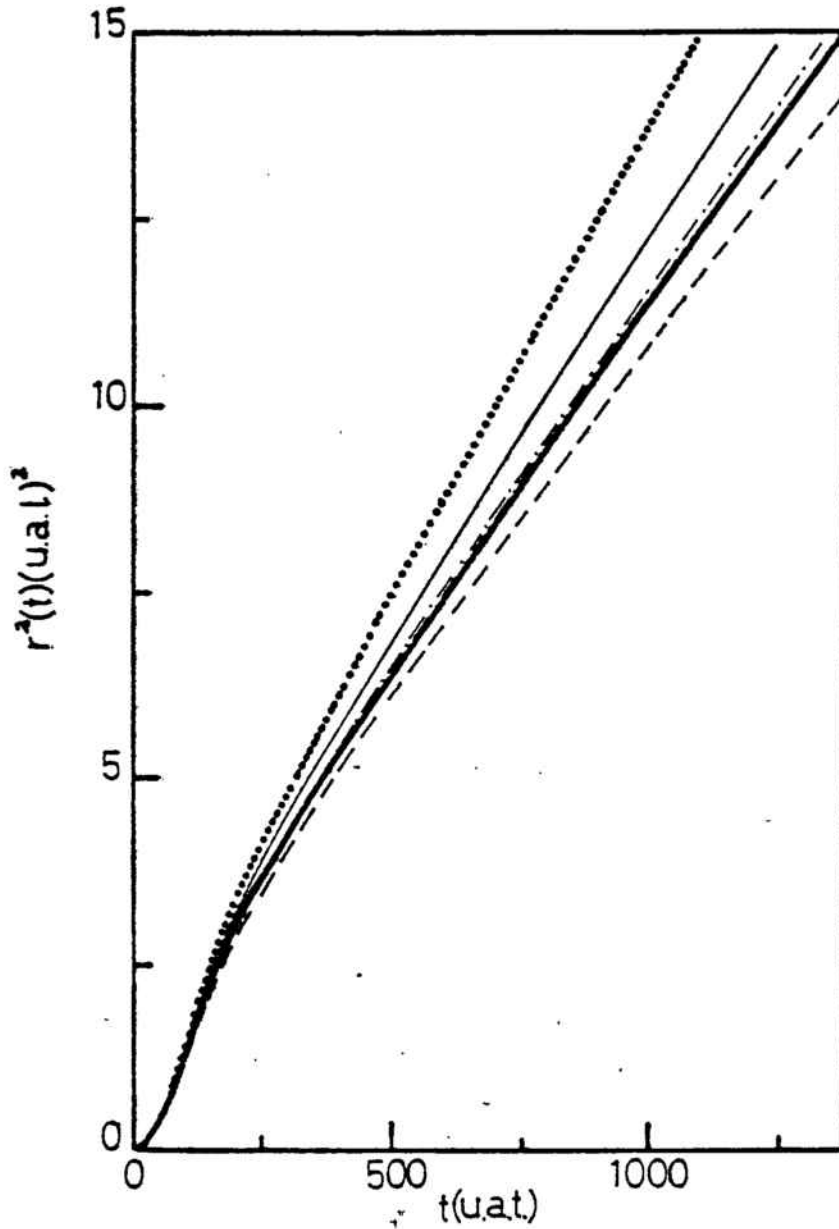


Figura 3.46.- Comparación de las funciones de desplazamiento cuadrático medio correspondientes a los potenciales calculados con el pseudopotencial de Ashcroft y las distintas funciones dieléctricas: (---) Hubbard, (-.-) Vashista y Singwi, (—) Yasuhara y Watabe, (—) Toigo y Woodruff, (· · ·) Tripathy y Mandal.

Tabla 3.4. Coeficiente de autodifusión calculado como pendiente de $r^2(t)$ para los distintos modelos

FUNCION DIELECTRICA	$D(r^2(t)) (x 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1})$
Hubbard	4,22 \pm 0,01
Vashista y Singwi	4,52 \pm 0,01
Yasuhara y Watabe	4,88 \pm 0,01
Toigo y Woodruff	4,46 \pm 0,01
Tripathy y Mandal	5,70 \pm 0,01
Experimental (*)	4,3

(*) N.H. Nachtrieb. Advan. Phys. 16, 309 (1967)

de Hubbard todos los valores calculados son mayores que el experimental. Es este modelo el que coincide mejor con la experiencia seguido por el de Toigo y Woodruff que solo difiere en un 3,7%. Para los demás modelos las diferencias son superiores al 5,0%.

Las diferencias entre los distintos resultados de la función de autocorrelación de velocidades son más claras si se compara su densidad espectral que si se comparan las funciones $\Psi_N(t)$ mismas. La comparación de los espectros de frecuencias

permite además la referencia al resultado experimental de la misma dado por Randolph, Cooking y Egelstaff (11). Las medidas de esta magnitud son excepcionalmente difíciles y este resultado experimental, aunque algunos (10) por muchos autores es el único que conocemos para un metal líquido.

Una comparación gráfica de estos resultados se ve en la figura 3.47. Se observa una discrepancia clara entre el conjunto de modelos calculados y el empírico. Este presenta un mínimo en la región de frecuencias bajas y un único máximo bien definido para una frecuencia de $\omega = 0,020 \text{ (u.a.t.)}^{-1}$ con un valor considerablemente mayor que el de nuestros cálculos $Z(\omega) = 82,5 \text{ (u.a.t.)}$. El decrecimiento hacia cero a partir del máximo es también más rápido en el resultado experimental.

Una comparación de tipo cuantitativo para estos resultados se ve en las tablas 3.5 y 3.6. En la primera se dan las posiciones de los picos de las distintas funciones, y en la segunda la posición del máximo y el valor del coeficiente de autodifusión que se obtiene al extrapolar a cero la función.

Se observa en general que el primer pico de $Z(\omega)$ aparece en el entorno de 0,11 para todos los modelos con un error menor que el 10% excepto el de Vashista y Singwi que presenta una diferencia del 36%. El segundo pico está en el entorno de 0,015 con una dispersión inferior al 7% para todos los modelos excepto

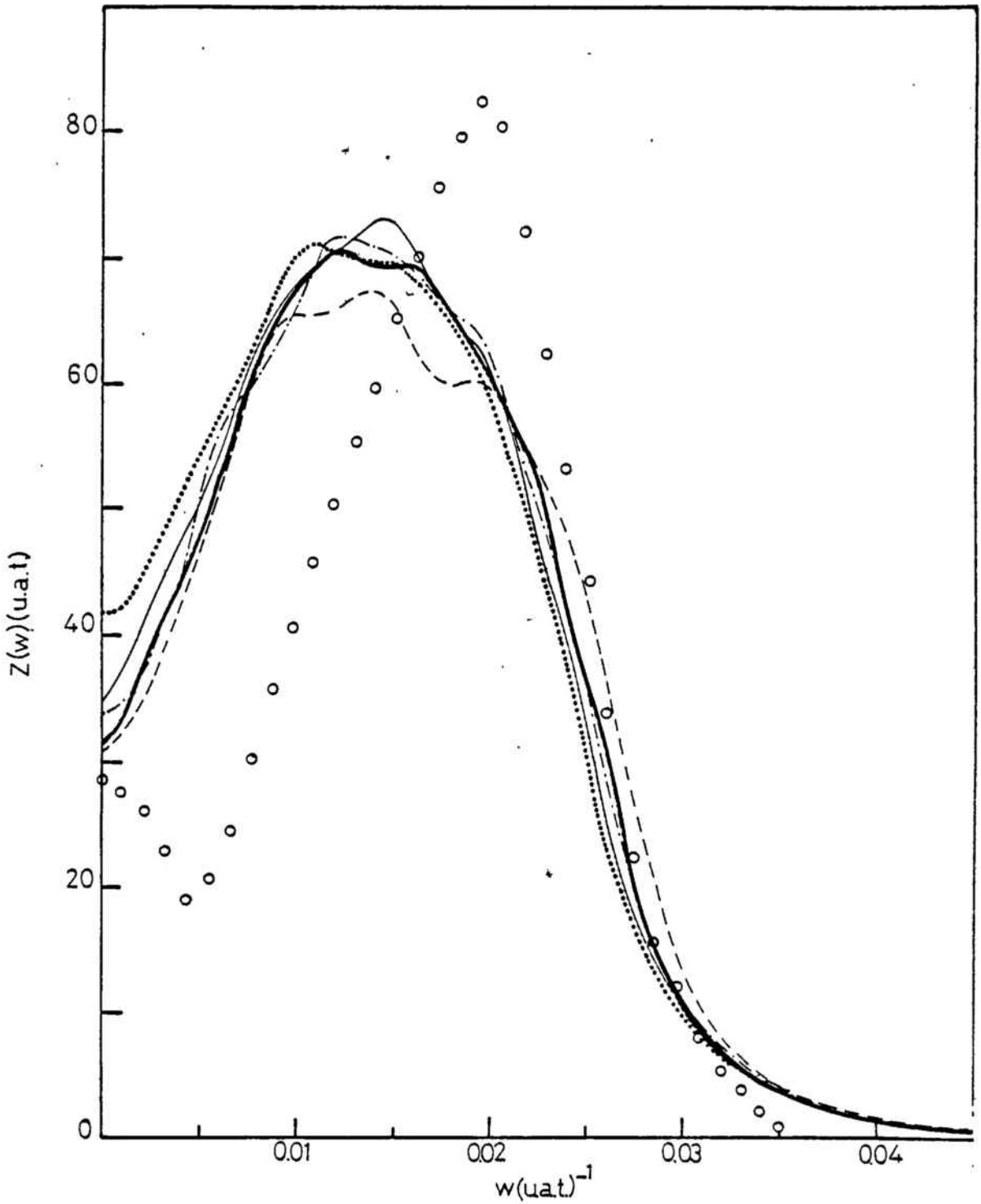


Figura 3.47.- Comparación de las densidades espectrales de los distintos modelos de potencial (identificados en la misma forma que en el figura 3.46) con el resultado experimental de Cooking et al. (11).

Tabla 3.5. Posiciones de los picos de la densidad espectral de la función de autocorrelación de velocidades

	1 ^{er} pico (u.a.t.) ⁻¹	2 ^o pico (u.a.t.) ⁻¹	3 ^{er} pico (u.a.t.) ⁻¹
Hubbard	0,010	0,014	0,019
Vashista y Singwi	0,007	0,012	0,019
Yasuhara y Watabe	0,011	0,015	0,020
Toigo y Woodruff	0,012	0,016	-----
Tripathy y Mandal	0,011	0,015	-----
Experimental (*)	0,020	-----	-----

el de Vashista y Singwi que difiere en un 20% . Solo hay evidencia de un tercer pico en los modelos de Hubbard, de Vashista y Singwi y de Yasuhara y Watabe todos ellos situados en 0,019 u.a.t. o 0,020 u.a.t.. El único máximo experimental aparece también en esta región, que sin embargo, no es la zona en la que los distintos cálculos presentan el máximo principal.

En la tabla 3.6. se ve que los picos máximos de $Z(\omega)$ calculada están entre un 11% y un 18% por debajo del empírico. Además, tampoco coinciden sus posiciones con las experimentales. El coeficiente de autodifusión obtenido de $Z(0)$ presenta las mismas características comparado con el experimental de Nachtrieb

Tabla 3.6. Valores de los máximos principales de la densidad espectral y coeficientes de autodifusión

	Z(ω) (u.a.t.)	D ($\times 10^{-5}$ cm ² s ⁻¹)
Hubbard	67.	4,3
Vashista y Singwi	72.	4,6
Yasuhara y Watabe	73.	4,8
Toigo y Woodruff	71.	4,5
Tripathy y Mandal	71.	5,7
Experimental	82.	4,0

(87) que el calculado de la $\langle r^2(t) \rangle$ en los resultados de la Dinámica Molecular, con tres modelos que dan una coincidencia del 5% o mejor. El resultado de la extrapolación de Z(ω) experimental esta un 7% por debajo del valor de Nachtrieb.

Dadas las dificultades que objetivamente tiene la técnica de medida de Z(ω) (10,11) no creemos que se deba utilizar ésta como una descalificación de conjunto de los modelos de potencial construidos sobre el pseudopotencial de Ashcroft. Máxime teniendo en cuenta que se han observado resultados cualitativamente análogos a los que presentamos en cálculos de Dinámica Molecular del rubidio realizados por Rahman (88) y en tratamientos teóricos de $\psi(t)$ realizados mediante un enfoque cinético de la

difusión realizados recientemente por L. Sjögren (89). Estos resultados aparecen en la figura 3.47.

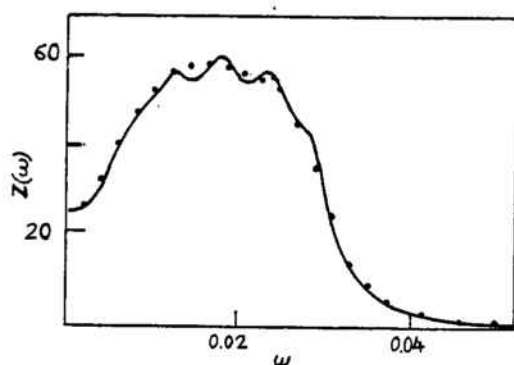


Figura 2.47.- Densidad espectral del rubidio líquido según el cálculo de L. Sjögren (—) y los resultados de A. Rahman (---).

Tenemos así que los potenciales calculados con el pseudopotencial de Ashcroft y las funciones dieléctrica de Hubbard o Toigo y Woodruff son los que se ajustan mejor a los resultados experimentales disponibles.

Conclusiones

- 1) Se han desarrollado un conjunto de programas de cálculo que permiten calcular el potencial binario efectivo en un metal líquido a partir de cualquier pseudopotencial local y cualquier función dieléctrica.
- 2) Se han calculado los potenciales binarios efectivos para el sodio líquido en el punto de fusión para los pseudopotenciales locales de Ashcroft, Ho y Harrison y varias funciones dieléctricas se ha analizado la dependencia de la forma del potencial con el pseudopotencial.
- 3) Se han calculado los potenciales binarios efectivos para el sodio líquido en el punto de fusión con el pseudopotencial local de Ashcroft y los seis modelos de función dieléctrica accesibles de la bibliografía. Se ha estudiado la dependencia de la forma del potencial con la función dieléctrica.
- 4) Se han tomado como criterios semicuantitativos para seleccionar los potenciales : los siguientes:
 - * que el fondo del pozo del potencial valga entre $-0,5 kT$ y $-2kT$.
 - * que el fondo del pozo del potencial esté localizado en el entorno de la función de distribución radial experimental.
 - * que el potencial tome el valor kT en el entorno de la posi-

ción de la pared de esfera rígida de Ashcroft y Leckner.

- 5) Se ha actualizado la biblioteca de programas de calculo y análisis de la Dinámica Molecular. En particular se han preparado los que permiten obtener el factor de estructura y la función de autocorrelación de velocidades con su densidad espectral.
- 6) Se han sistematizado las posibilidades del método celular calculando las eficiencias absoluta y relativa del mismo y mostrando las ventajas en cuanto a consumo de memoria respecto al algoritmo de Verlet.
- 7) Hemos calculado las propiedades del sodio líquido en el punto de fusión a partir del potencial de Ashcroft y las funciones dieléctricas de Hubbard, Vashista y Singwi, Yasuhara y Watabe, Toigo y Woodruff, Tripathy y Mandal por el método de la Dinámica Molecular obteniendo:

* Los calores específicos a volumen constante que difieren del valor experimental en menos del 3% , excepto el modelo de Vashista y Singwi que difiere en un 15%.

* La función de distribución radial y el factor de estructura que en todos los casos tienen una concordancia con la experiencia mejor que el 5%.

* El coeficiente de autodifusión a partir del desplazamiento cuadrático medio obteniendose una variedad de valores que

difieren del experimental entre un 1,9% (función dieléctrica de Hubbard) y un 13,5% (función dieléctrica de Tripathy y Mandal),

- * Los coeficientes de autodifusión a partir de la función de autocorrelación de velocidades son coherentes con los obtenidos a partir del desplazamiento cuadrático medio.
- * La densidad espectral de la función de autocorrelación de velocidades que presenta unos picos característicos observados por otros autores en el caso del rubidio, y que no aparecen en los análisis de las medidas experimentales correspondientes.

8) Los resultados permiten sugerir que los modelos de potencial que se ajustan mejor a la evidencia experimental disponible son los construidos con el pseudopotencial de Ashcroft y las funciones dieléctricas de Hubbard o de Toigo y Woodruff.

Anexo: Método de Verlet y consumo de memoria

Existe un procedimiento alternativo al nuestro para acortar el tiempo de cálculo en programas de la Dinámica Molecular. Consiste en calcular las distancias entre todas las moléculas cada $n-1$ pasos de tiempos. Cuando se hace uno de estos cálculos se crea una tabla que a cada molécula asocia los números de todas las que están a una distancia r menores que $r_M = \alpha (r_f + nv \Delta t)$ de ella, siendo r_f el alcance del potencial v la velocidad media de las moléculas y Δt el paso de tiempo de integración de las ecuaciones del movimiento. Eligiendo α suficientemente grande todas las moléculas que en los $n-1$ pasos de tiempo siguientes van a interactuar con ella están contenidas en esta esfera. Verlet encontró que $\alpha = 1,25$ era una buena elección para este parámetro. El proceso de cálculo se realiza entonces calculando distancias únicamente de cada molécula a las que tiene asociada en la tabla.

Para realizar esto es necesaria una ocupación de memoria grande en el ordenador pues cada molécula tiene asociadas

$$\mathcal{N} = n \cdot \frac{4}{3} \pi r_n^3$$

moléculas con las que puede interactuar. Puesto que estas moléculas pueden ser reales o virtuales al hacer las tablas que a cada molécula asocian sus vecinas es necesario indicar de que moléculas se trata y para cada una si es real o virtual. Esto quiere decir

asociar dos números a cada molécula que aparece como segunda en la tabla. Como al calcular una distancia se asignan aceleraciones a dos moléculas, para no repetir interacciones a cada molécula se le asocian en promedio

$$\frac{n}{2} \frac{4}{3} \pi r_n^3$$

moléculas en la tabla. Y como cada molécula está definida por dos números se asociarán de hecho -

$$n \frac{4}{3} \pi r_n^3$$

números. Lo que para un sistema de N partículas significa calcular unas tablas de

$$N \cdot n \cdot \frac{4}{3} \pi r_n^3$$

números. Valores típicos para el Argón y el Sodio se encuentran en la tabla 1.

Tabla 1. Consumo de memoria en el método de Verlet

	N molec/(u.a.l.) ³	T (K)	r _d (u.a.l.)	N	t (u.a.t.)	Memoria
Argón	3,05 x 10 ⁻³	90	16,1	864	9,7	89.976
Sodio	3,60 x 10 ⁻³	373	14,2	686	7,3	57.855

La estructura celular se caracteriza por ser fija e independiente de parámetros del sistema físico tales como τ viene definida por la opción más favorable una vez fijadas el alcance del potencial y el número de partículas que fijan el lado del cubo. Para los ejemplos citados se tendría que ambos utilizarían la misma estructura celular, y así

Tabla 2. Consumo de memoria en la estructura celular

	LADO (u.a.l.)	r_f (u.a.l.)	arista de la celda (u.a.l.)	Memoria
Argón	60,8	16,1	8,69	32723
Sodio	57,5	14,2	8,21	32723

que da una memoria 0,37 veces la de Verlet para el argón y 0,57 para el sodio. Se ve pues una clara ventaja del método celular, tanto en valores absolutos en el consumo de memoria como en la independencia respecto a determinados parámetros del cálculo.

Anexo : Resultados previos

Hemos hecho dos aplicaciones previas del método celular aplicado a la Dinámica Molecular. En la primera se estudia el argón líquido en las proximidades del punto triple. Para ello se calcularon dos series de 1250 configuraciones cada una. La primera de ellas era un sistema de 343 partículas y la segunda de 1158. En ambos casos se consideró un potencial de Lennard Jones 12-6 para describir las interacciones entre las partículas.

El análisis de estas series incluía el cálculo de la función de distribución radial, y del desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo. Obtuvimos una buena concordancia entre nuestros cálculos y los resultados experimentales de Yarnell et al. (5), así como con cálculos de Dinámica Molecular análogos realizados por Verlet (16) y con la solución de la ecuación HNC por Watts et al (8). En cuanto al coeficiente de autodifusión obtenido de la $r^2(t)$ se obtuvo para ambas series una concordancia mejor que el 6% con el valor experimental dado por Naghizadeh y Rice(93).

La otra aplicación ha sido una incursión en una vía alternativa del estudio del potencial de los metales líquidos (véase 29). Consistió en realizar un cálculo de dinámica molecular para el plomo líquido utilizando un potencial de interacción obtenido en forma experimental a partir de la función de distribución radial procedente de una experiencia de difracción de neutrones e invir-

tiendo una de las ecuaciones del estado líquido para obtener el potencial. En particular, utilizamos los resultados de la ecuación BG (94) para el comportamiento a grandes distancias y los de Jacobs y Andersen (95) para distancias pequeñas. Obtuvimos un acuerdo aceptable para la función de distribución radial obtenida por Dalborg et al. (97). El coeficiente de autodifusión sin embargo presentaba una discrepancia superior al 50% con el valor experimental de Nachtrieb et al. (87). Esto es sin embargo solo un resultado puntual en lo que podría ser un estudio sistemático de la bondad de las ecuaciones integrales en su aplicación a metales líquidos.

Anexo: Posibilidades de cálculo.

El cálculo de una serie de Dinámica Molecular de 1600 configuraciones de equilibrio con un número algo superior a las 500 partículas, como es el caso de las descritas en el texto, implica el consumo de una cantidad considerable de tiempo de cálculo de ordenador.

Basicamente tenemos tres etapas en la ejecución de este cálculo. La primera de ellas es la generación de condiciones iniciales y evolución hacia el equilibrio, la segunda el cálculo de la serie propiamente dicho y la tercera el análisis de la misma. En ordenadores rápidos y de una memoria suficiente como el modelo VAX 11/780 de DIGITAL o el UNIVAC 1108, la primera etapa representa un consumo de tiempo de unos 75 minutos de CPU, la segunda entre 7,5 y 8 horas, y la tercera entre 3 y 3,5 horas. Esto hace un total por serie del orden de las 12 horas. En ordenadores más lentos o de menor capacidad de memoria este tiempo puede aumentar en uno o dos ordenes de magnitud mayor.

No es corriente que se permita a un usuario de un Centro de Cálculo el uso del ordenador en exclusiva durante periodos de 8 ó 12 horas seguidas. Por el contrario, lo que se hace es fijar un límite al tiempo de cálculo de los programas y asignar un sistema de prioridades de forma que los programas de más larga duración o de usuarios que ya han consumido mucho tiempo de cálculo se ejecutan con menos frecuencia.

Esto significa que en nuestro caso tenemos que trabajar normalmente haciendo pasadas de programas de 1,5 horas de duración. Así, después de la iniciación y evolución hacia el equilibrio, el cálculo de la serie se hace en etapas sucesivas de 250 ó 300 configuraciones, con lo que se requieren 5 ó 6 pasadas para completar la serie. Las 3 ó 3,5 horas de análisis de la serie se distribuyen entre varios programas distintos que calculan diversas magnitudes en tiempos siempre inferiores a 1,5 horas. La rapidez de respuesta; esto es, el tiempo transcurrido desde que se pide la ejecución de un programa hasta que se tiene el resultado del cálculo, depende del sistema de prioridades del centro de cálculo en que se trabaja, así como de la demanda total que hace el conjunto de los usuarios.

La Universidad de Barcelona, hasta el momento de escribir este texto cuenta con un Centro de Cálculo cuyo principal ordenador es un IBM 360/30 completamente obsoleto para nuestras necesidades de cálculo.

Al centro de Cálculo de la Universidad Politécnica de Barcelona hemos de agradecer el acceso a la terminal DCT-2000 del ordenador UNIVAC 1108 del Ministerio de Educación. Este ordenador reúne unas excelentes cualidades en cuanto a capacidad de memoria y rapidez de cálculo. Fue en él donde pusimos a punto el programa de cálculo de la Dinámica Molecular y los programas de análisis con los que se realizaron los trabajos mencionados en el Anexo anterior

Sin embargo, con el tiempo, la rapidez de respuesta de este ordenador ha bajado considerablemente. Cuando se realizaron los trabajos citados en el anexo anterior, en los años 78 y 79, obteníamos para nuestros programas de cálculo de la Dinámica Molecular una rapidez de respuesta de 5 ó 6 días por programa de cálculo de 250 configuraciones. Cuando hemos intentado calcular en el curso 80-81, hemos requerido más de 1 mes por programa. El ordenador del Ministerio de Educación como un ejemplo de informática centralizada se encuentra saturado excepto para trabajos muy ligeros.

La a mayor parte del cálculo de Dinámica Molecular que implica esta tesis se ha realizado con el ordenador VAX 11/780 de DIGITAL de la Universidad Autónoma de Barcelona. Se trata de un ordenador de tecnología moderna con el que obtenido una rapidez de respuesta media de un programa de 300 configuraciones diario. Ello ha resultado plenamente satisfactorio. Con todo la distancia (25 km) entre ambas Universidades conlleva pérdidas de tiempo por los desplazamientos.

Anexo: Programas de cálculo.

CALCULO DEL POTENCIAL EFECTIVO EN METALES LIQUIDOS

OBJETIVO

Calcular el potencial y la fuerza que dos iones de un liquido se ejercen entre si como funcion de la distancia.

USO

Calcula el potencial, obtiene de el la fuerza por derivacion numerica y la graba en un fichero.

DESCRIPCION DE LAS VARIABLES

- ZZ -valencia del ion.
- VM -volumen especifico electronico.
- RL -radio del ion.
- KF -numero de ondas de Fermi.
- ABM -amplitud de la contribucion de Born-Mayer al potencial.
- BBM -coeficiente del exponente de la contribucion de Born-Mayer.
- RI -extremo inferior del intervalo de definicion del potencial.
- RF -extremo superior del intervalo de definicion del potencial.
- PM -peso molecular de la substancia.
- TAU -intervalo de integracion de las ecuaciones del movimiento que se usaria en un calculo de Dinamica Molecular con esta tabla.
- NG -numero de puntos que contiene un intervalo de integracion.
- NR -numero de puntos en que se va a calcular el potencial.
- NPTS -numero de puntos de la funcion $G(Q)$ en el caso de que esta cion se de en forma de tabla.
- NTERMS -numero de terminos del polinomio que se usara en la integracion numerica.
- IQ -numero de subintervalos en que se divide el intervalo de integracion para realizar la integral numerica.
- ILL(I) -numero de subzonas que contiene la zona I-esima del intervalo definicion del potencial.
- ERR -error maximo tolerado en la integracion numerica.
- AB -abcisas de la tabulacion de $G(q)$.
- OR -ordenadas de la tabulacion de $G(q)$.
- FI -tabla de valores calculados del potencial.
- FU -tabla de valores calculados de la fuerza.

SUBROUTINAS Y FUNCIONES NECESARIAS

FUNCTION FG(Q)

Calcula el numero de ondas caracteristico de la energia para el valor Q de la variable independiente.

SUBROUTINE PARTI(MMAX)

Determina los puntos y los pesos que se usan en el programa de integracion numerica.

SUBROUTINE INTNU(QI, GF, SS, ERR, E, IJ, RP)

Calcula la integral definida de una funcion definida en el intervalo QI, GFL .

SUBROUTINE DERNU(NR)

Calcula la derivada numerica de una funcion dada por una tabla de puntos.

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H, P-Z)

REAL KF

DEFINE FILE 9(15, 1600, U, IACEL), 7(575, 12, U, IDATA),

1 8(3450, 1372, U, IBLDC)


```
DO 2 J=1, IJ
Q=(GF-GI)*XV(J)+GI
F(J)=G*FQ(Q)
2 CONTINUE
```

C
C
C Determina los puntos en que va al calcular el potencial.

```
JR=0
DO 5 IP=1, 10
JL=ILL(IP)
DRI(IP)=DA/DFLOAT(JL)
ROM=RI+DFLOAT(IP-1)*DA
DO 5 JP=1, JL
R=ROM+DFLOAT(JP)*DRI(IP)
```

C
C
C Calcula la contribucion indirecta electronica al potencial.

```
CALL INTNU(QI, GF, SS, ERR, E, IJ, R)
SS=SS*X3/R
JR=JR+1
FI(JR)=FI(JR)+SS
```

C
C
C Calcula los puntos adicionales necesarios para la derivacion numerica.

```
IF(JP, LT, JL) GO TO 5
DO 6 JA=1, 5
RP=R+DFLOAT(JA)*DRI(IP)
CALL INTNU(QI, GF, SS, ERR, E, IJ, RP)
FD(IP, JA)=SS*X3/RP+FD(IP, JA)
6 CONTINUE
5 CONTINUE
```

C
C
C 1 CONTINUE

C
C
C Calcula las contribuciones directas al potencial: coulombiana y de Born-Mayer.

```
I=0
DO 7 IP=1, 10
JL=ILL(IP)
DRI(IP)=DA/DFLOAT(JL)
ROM=RI+DFLOAT(IP-1)*DA
DO 7 JP=1, JL
R=ROM+DFLOAT(JP)*DRI(IP)
I=I+1
EPT=-BBM*R
FI(I)=ABM*EXP(EPT)+(ZZ*ZZ/R)+FI(I)
RR(I)=R
```

C
C
C Calcula los puntos adicionales necesarios para la derivacion numerica.

```
IF(JP, LT, JL) GO TO 7
DO 3 JA=1, 5
RP=R+DFLOAT(JA)*DRI(IP)
EPT=-BBM*RP
FD(IP, JA)=ABM*EXP(EPT)+(ZZ*ZZ/RP)+FD(IP, JA)
3 CONTINUE
```

C
C
C 7 CONTINUE

```
C      Calcula la fuerza derivando numericamente.
C
      CALL DERNU(NR)
      FU(1)=2.5*FU(1)
C
C      Calcula la tabla a usar en un calculo de dinamica molecular y la
C      graba en un fichero.
C
      DO 13 I=1, NR
      FO=FU(I)/RR(I)
13     OO(I)=SNGL(FO)
      LL=1
      MM=800
      DO 12 I=1, 15
      IACEL=I
      FIND(9'IACEL)
      WRITE(9'IACEL) (OO(J), J=LL, MM)
      LL=LL+800
12     MM=MM+800
C
C
      WRITE(3,78)
      WRITE(3,77)
      WRITE(3,67)
      WRITE(3,76)
      WRITE(3,66)
      WRITE(3,75)
      WRITE(3,74)
      WRITE(3,64)
      WRITE(3,73)
      WRITE(3,63)
      WRITE(3,72)
      WRITE(3,80) ZZ, VM, RL, KF
      WRITE(3,80) ABM, BBM
      WRITE(3,80) RI, RF, PM, TAU
      WRITE(3,79) NG, NR, NPTS, NTERMS
      WRITE(3,79) ILL
      WRITE(3,80) DQ
      WRITE(3,79) IQ
      WRITE(3,80) ERR
      WRITE(3,71) AB
      WRITE(3,70) YR
      WRITE(3,99)
      WRITE(3,89)
      WRITE(3,90) (RR(I), FI(I), I=1, NR, 20)
      WRITE(3,98)
      WRITE(3,88)
      WRITE(3,90) (RR(I), FU(I), I=1, NR, 20)
C
      END
```

```
C  FUNCION FQ(Q)
C
C  OBJETIVO
C  Calcular en numero de ondas caracteristico de la energia para el valor
C  Q del parametro de la funcion.
C
C  USO
C  FN=FG(Q)
C
C  DESCRIPCION DE LAS VARIABLES
C  G    -valor de la variable independiente en que se quiere conocer la
C        funcion.
C  XO   -valor de la variable independiente en el que la funcion de Hartree
C        es singular.
C  KF   -modulo del vector de ondas de Fermi.
C  ZZ   -valencia del ion.
C  VM   -volumen especifico electronico.
C  RL   -radio del ion.
C
C  USO DE SUBPROGRAMAS EXTERNOS
C  Si la funcion caracteristica de la correlacion e intercambio viene
C  dada por una tabla se calcula su valor interpolando para el valor
C  de Q en la funcion GD(Q).
C
C  COMENTARIO
C  El programa esta escrito para el caso del pseudopotencial de
C  Ashcroft y que la funcion G(q) esta dada por una tabla.
C
C
C  FUNCION FQ(Q)
C  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,P-Z)
C  REAL KF
C  COMMON /BL5/ XV(1023), WV(1023), F(1023), FI(12000), FU(12000),
C  1 RR(12000), DRI(10), ILL(10), F5(10,3), XO, ZZ, VM,
C  2 RL, KF, PI, RI, RF, PM, TAU, AB(46), YR(46), NPTS, NTERMS
C
C  Calcula la contribucion electrostatica a la funcion
C  dielectrica.
C
C  IF(Q.NE.XO) GO TO 3
C  X1=1.E10
C  GO TO 4
C  3 X1=(2.*KF+Q)/(2.*KF-Q)
C    X1=DABS(X1)
C  4 X1=(4.*KF*KF-G*G)*DLOG(X1)/(8.*KF*G)
C    X=-KF*(.5+X1)/(PI*PI)
C
C  Calcula la contribucion de correlacion e intercambio a la funcion
C  dielectrica.
C
C  G=GD(Q)
C
C  Calcula la funcion dielectrica.
C
C  X2=4.*PI/(Q*G)
C  E=1.-(X2*X/(1.+X2*G*X))
C
C  Calcula el factor de forma.
C
C  QL=G*RL
C  CW=-X2*ZZ/VM
```

W=CW*DCOS(GL)

C
C
C

Calcula el numero de ondas caracteristico de la energia.

FD=(1./E)-1.

X4=VM*W*W*FD/(2.*X2)

FG=X4

C

RETURN

END


```
IMAX=K-1
IXMAX=I1+IMAX
DO 49 I=1, IMAX
J=K-I
PROD=PROD*(DELTA(K)-DELTA(J))
49 SUM=SUM-A(J)/PROD
50 A(K)=SUM+Y(IXMAX)/PROD
C
C   Acumula las sumas del desarrollo.
C
51 SUM=A(1)
DO 57 J=2, NTERMS
PROD=1.
IMAX=J-1
DO 56 I=1, IMAX
56 PROD=PROD*(DELTA(J)-DELTA(I))
57 SUM=SUM+A(J)*PROD
60 YOUT=SUM
C
61 RETURN
END
```

```
C SUBROUTINA PARTI
C
C OBJETIVO
C Crear una sucesion de particiones pesadas para un programa de
C integracion numerica.
C
C CALL PARTI(MMAX)
C
C DESCRIPCION DE LAS VARIABLES
C MMAX -numero total de puntos de todas las particiones.
C XV(I) -puntos que definen de la particion.
C WV(I) -pesos de los puntos de la aprticion.
C
C SUBROUTINE PARTI(MMAX)
C
C IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,L,P-Z)
C REAL KF
C COMMON /BL5/ XV(1023), WV(1023), F(1023), FI(12000), FU(12000),
1 RR(12000), DRI(10), ILL(10), FD(10,5), XO, ZZ, VM,
2 RL, KF, PI, R5, RF, PM, TAU, AB(46), YR(46), NPTS, NTERMS
C
C Asigna valores iniciales a los parametros y contadores.
C
C PI2=6.28318530718D 0
C JI=1
C RM=4.0D0
C IC=1
C M=4
C
C Para cada valor de MM define una particion, XV(I), con sus pesos, WV(I).
C
5 MM=M-1
  DO 7 IG=1,MM,IC
    RI=DFLOAT(IG)
    THETA=RI*PI2/RM
    XV(JI)=RI/RM-DSIN(THETA)/PI2
    WV(JI)=1.0-DCOS(THETA)
  7 JI=JI+1
C
C Asigna nuevos valores a los parametros y contadores para definir otra
C particion.
C
C M=2*M
C RM=2.0*RM
C GO TO (4,6),IC
4 IC=2
  GO TO 5
6 IF(M-MMAX-1) 5,5,8
8 CONTINUE
C
C RETURN
C END
```

```
C SUBROUTINA INTNU
C
C OBJETIVO
C Calcular la integral de una funcion f(x) aproximandola mediante una
C suma de la forma
C 
$$\sum wvq(xvq)*f(xvq)$$

C siendo wvq(xvq) el peso asociado al punto xvq.
C De hecho calcula integrales para una sucesion de particiones de finura
C creciente hasta obtener la convergencia deseada.
C
C USO
C CALL INTNU(AQ, BG, FINT, ERR, E, MMA, RO)
C
C DESCRIPCION DE LAS VARIABLES
C AQ -extremo inferior del intervalo de integracion.
C BG -extremo superior del intervalo de integracion.
C FINT -valor de la integral calculada.
C ERR -convergencia minima exigida en el resultado.
C E -convergencia obtenida en el calculo.
C MMA -numero total de puntos de todas la particiones.
C XVQ(I) -puntos que definen la particion.
C WVQ(I) -pesos asigna dos a cada punto de la particion.
C F(I) -funcion a integrar.
C
C COMENTARIOS
C Las particiones XVQ, con sus pesos WVQ, se suponen calculados de un
C programa previo.
C El programa esta preparado para el calculo de la transformada de
C Fourier en seno de la forma
C 
$$\int F(q)*sen(q*r)*dq$$

C que depende del parametro r(=R).
C
C SUBROUTINE INTNU(AQ, BG, FINT, ERR, E, MMA, R)
C
C IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H, L, P-Z)
C REAL KF
C COMMON /BL5/XVQ(1023), WVQ(1023), F(1023), FI(12000), FU(12000),
C 1 RR(12000), DRI(10), ILL(10), FD(10,5), XO, ZZ,
C 2 VM, RL, KF, PI, RI, RF, PM, TAU, AB(46), YR(46), NPTS, NTERMS
C
C Asigna valores iniciales a los parametros y contadores.
C
C RMQ=4.0E 0
C ICQ=1
C MQ=4
C JQ=1
C ESM=0.0D 0
C
C Calcula la integral para una particion y la acumula con los resultados
C obtenidos con particiones anteriores.
C
C 42 MMQ=MQ-1
C SIGMAM=0.0D0
C DO 43 IQ=1, MMQ, ICQ
C ETA=(BG-AQ)*XVQ(JQ)+AQ
C GR=ETA*R
C SIGMAM=SIGMAM+WVQ(JQ)*F(JQ)*DSIN(GR)
C 43 JQ=JQ+1
C SIGMAM=SIGMAM*2.0*(BG-AQ)/RMQ
C
C Determina la convergencia de la integral, y si no es suficiente pasa a
```

C considerar otra particion.

C

E=DABS(ESM-SIGMAM)*0.5

ESM=(ESM+SIGMAM)*0.5

MG=2*MG

RMQ=2.0*RMQ

GO TO (44,46),ICG

44 ICG=2

GO TO 42

46 IF(E-ERR)48,48,47

47 IF(MG-MMA-1)42,42,48

48 FINT=ESM

C

RETURN

END

```
C SUBROUTINA DERNU
C
C OBJETIVO
C Evaluar numericamente la derivada de una funcion dada en forma de tabla.
C Se supone que el dominio de definicion de la funcion que se va a
C derivar esta dividido en 10 zonas co distinto espaciado entre los
C puntos.
C
C USO
C CALL DERNU(NR)
C
C DESCRIPCION DE LAS VARIABLES
C NR -Numero de puntos en que se busca la derivada.
C FI -Tabla de valores de la funcion que se va a derivar.
C FU -Tabla de valores de la derivada.
C DRI(I) -Anchura de las subzonas de la zona I-esima del dominio de
C definicion de las funciones.
C ILL(I) -Numero de subzonas de la zona I-esima del dominio de
C definicion de las funciones.
C FD(J, I) -vector de amplizacion de la tabla FI. Para cda zona I contiene
C los cinco puntos siguientes al ultimo de la misma con el
C espaciado correspondiente a ella.
C FU -funcion derivada de FI.
C
C SUBROUTINE DERNU(NR)
C
C IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,P-Z)
C REAL KF
C COMMON /BL5/ XV(1023), WV(1023), F(1023), FI(12000), FU(12000),
1 RR(12000), DRI(10), ILL(10), FD(10,5), XO, ZZ, VM,
2 RL, KF, PI, RI, RF, PM, TAU, AB(46), YR(46), NPTS, NTERMS
C DIMENSION FFD(6)
C
C Da valores iniciales a los contadores de zonas y puntos.
C
C K=1
C IJM=ILL(1)
C
C Examina uno a uno los puntos en que va a derivar.
C
C DO 18 I=1, NR
C
C Elige entre las tablas FI y FD los valores de la funcion que necesita
C para calcular su derivada en el punto I-esimo.
C
C N1=IJM-I
C N2=5-N1
C IF(N2) 1, 1, 3
1 N1=5
N2=0
3 FFD(1)=FI(I)
IF(N1.EQ.0) GO TO 7
DO 4 J=1, N1
J1=J+1
J2=I+J
4 FFD(J1)=FI(J2)
7 CONTINUE
IF(N2.EQ.0) GO TO 6
DO 5 J=1, N2
J1=J+N1+1
5 FFD(J1)=FD(K, J)
```

6 CONTINUE

C
C
C Calcula los incrementos de la funcion hasta orden 3.

D01=FFD(2)-FFD(1)
D02=FFD(3)-FFD(2)
D03=FFD(4)-FFD(3)
D04=FFD(5)-FFD(4)
D05=FFD(6)-FFD(5)
D11=D02-D01
D12=D03-D02
D13=D04-D03
D14=D05-D04
D21=D12-D11
D22=D13-D12
D23=D14-D13
D31=D22-D21

C
C
C Calcula la derivada en el punto I-esimo mediante la formula de Markoff.

FU(I)=(D01-.5*D11+.3333333333*D21-.25*D31)/DRI(K)
FU(I)=-TAU*FU(I)/PM

C
C
C Determina a que zona pertenece el punto siguiente que va a considerar.

IF(I.LT.IJM) GO TO 18
K=K+1
IF(K.GT.10) GO TO 18
IJM=IJM+ILL(K)

18 CONTINUE

C
C
C RETURN
C END

```
C GENERACION DE CONDICIONES INICIALES PARA LA DINAMICA MOLECULAR
C
C OBJETIVO
C Generar las tablas de valores iniciales de posiciones y velocidades, R(3,I) y
C V(3,I), para el calculo de la Dinamica Molecular.
C
C USO
C Calcula las tablas R(3,I) Y V(3,I) y las graba en un fichero.
C La tabla de posiciones se puede hacer segun una estructura cristalina
C perfecta o distorsionada, o bien dando valores al azar. La tabla de
C se realiza segun un distribucion gaussiana.
C
C DESCRIPCION DE LAS VARIABLES.
C NCL -numero de aristas de celdas base que caben en un lado del cubo.
C NMC -numero de moleculas que contiene una celda base.
C IX -semilla de la sucesion de numeros aleatorios.
C NBID-numero de configuraciones que va a contener la serie.
C NBIB-numero de bloques que constituyen una configuracion.
C NNIB-cantidad de numeros que constituyen un bloque del fichero de configuraciones.
C A -arista de la celda base.
C PR -parametro indicador del tipo de estructura cristalina cubica que se va a
C generar (.25 si C.P., .75 si B.C.C., .25 si F.C.C.)
C VCM -raiz cuadrada de la velocidad cuadratica media de las moleculas.
C DT -radio maximo permitido para la distorsion de la posicion de una molecula.
C ITE -indicador del tipo de configuracion inicial(-1 si cristalina, 0 si cristalina
C modificada, 1 si aleatoria)
C
C USO DE SUBPROGRAMAS EXTERNOS
C FUNCTION MTH$RANDOM(IX)
C Da un numero real al azar comprendido entre 0. y 1., para cada valor de IX.
C
C SUBROUTINE GAUSS(IX, S, AM, X)
C Genera una sucesion de numeros X, que se distribuyen segun una curva de
C Gauss con valor medio AM y dispersion S.
C
C
C DEFINE FILE 9(15,1600,U,IACEL), 7(575,12,U,IDATA),
C 1 8(3450,1372,U,IBLOC)
C REAL*4 MTH$RANDOM
C DIMENSION RV(4116),R(3,686),V(3,686),POT(12000),C(3,4),T(3),P(3)
C EQUIVALENCE (RV(1),R(1,1)), (RV(2059),V(1,1))
C
C 99 FORMAT(8I10)
C 98 FORMAT(4E20.6)
C 97 FORMAT(3(3E12.4,4X))
C 96 FORMAT('1','POSICIONES')
C 95 FORMAT('1','VELOCIDADES')
C 94 FORMAT('1','DATOS')
C 93 FORMAT('0',' NMC, NCL, IX, NBID, NBIB, NNIB, ITE')
C 92 FORMAT('0',' A, PR, VCM, DT')
C 91 FORMAT('0',I10, 2E16.4,10X, 3E16.4)
C
C Lee los parametros del programa.
C
C DATA C/.25,.25,.25,0.,.75,.75,.75,.25,.75,.75,.75,.25/
C READ(1,99) NMC, NCL, IX, NBID, NBIB, NNIB, ITE
C READ(1,98) A, PR, VCM, DT
C
C Construye la celda base de la estructura cristalina que va a generar.
C
C C(1,2)=PR
```



```
N=NMC*NCL**3
XLADO=FLOAT(NCL)*A
DO 1 J=1,3
DO 1 I=1,NMC
1 C(J,I)=C(J,I)*A
C
C Anula los contenidos de los ficheros.
C
DO 28 I=1,12000
28 POT(I)=0.
DO 29 I=1,N
DO 29 J=1,3
R(J,I)=0.
29 V(J,I)=0.
V2=0.
V22=0.
P(1)=0.
P(2)=0.
P(3)=0.
C
IDATA=1
DO 26 I=1,NBID
FIND(7'IDATA)
26 WRITE(7'IDATA) II, V2, V22, P
C
IBLOC=1
DO 27 I=1,NBID
LL=1
MM=NNIB
DO 27 K=1,NBIB
FIND(8'IBLOC)
WRITE(8'IBLOC) (RV(J), J=LL,MM)
LL=LL+NNIB
27 MM=MM+NNIB
C
C Genera una distribucion gaussiana de velocidades y una estructura
C cristalina perfecta.
C
S=VCM/1.73205081
AM=0.
IN=0
DO 2 I3=1,NCL
T(3)=I3-1
DO 2 I2=1,NCL
T(2)=I2-1
DO 2 I1=1,NCL
T(1)=I1-1
DO 2 I=1,NMC
IN=IN+1
DO 2 J=1,3
R(J,IN)=C(J,I)+A*T(J)
CALL GAUSS(IX,S,AM,X)
V(J,IN)=X
2 V2=V2+X*X
V2=SQRT(V2/N)
V22=V2/VCM
DO 6 I=1,N
DO 6 J=1,3
6 V(J,I)=V(J,I)/V22
C
C Modifica las velocidades del sistema de forma que la velocidad media sea
```

```
C      nula.
C
      V2=0.
      DO 30 J=1,3
      VM=0.
      DO 31 I=1,N
31  VM=VM+V(J,I)
      VM=VM/N
      DO 30 K=1,N
      V(J,K)=V(J,K)-VM
30  V2=V2+V(J,K)*V(J,K)
      V2=SGRT(V2/N)

C      Distorsiona la estructura cristalina o bien genera una distribucion al
C      azar de las posiciones.
C
      IF(ITE.LT.0) GO TO 8
      AM=0.
      DO 3 I=1, N
      DO 3 J=1,3
      IF(ITE) 3, 5, 7
5     Y=MTH$RANDOM(IX)
      X=-1.
      IF(Y.GT.15) X=1.
      Y=MTH$RANDOM(IX)
      R(J,I)=R(J,I)+X*Y*DT
      GO TO 3
7     Y=MTH$RANDOM(IX)
      R(J,I)=Y*XLADO
3     CONTINUE
8     CONTINUE

C      Graba la configuracion en un fichero.
C
      IDATA=1
      II=1
      FIND(7'IDATA)
      WRITE(7'IDATA) II, VCM, V2, P
      IBLOC=1
      LL=1
      MM=NNIB
      DO 4 I=1,NBIB
      FIND(8'IBLOC)
      WRITE(8'IBLOC) (RV(J),J=LL,MM)
      LL=LL+NNIB
4     MM=MM+NNIB

C      Imprime los datos utilizados en el programa.
C
      WRITE(3,94)
      WRITE(3,93)
      WRITE(3,99) NMC, NCL, NBID, NBIB, NNIB, ITE
      WRITE(3,92)
      WRITE(3,98) A, PR, VCM, DT
      WRITE(3,96)
      WRITE(3,97) R
      WRITE(3,95)
      WRITE(3,97) V
      WRITE(3,91) II, VCM, V2, P

C      END
```

```
C SUBROUTINA GAUSS
C
C OBJETIVO
C Generar una sucesion de numero que se distribuyen segun una gaussiana de
C valor medio AM y dispersion S.
C
C USO
C Genera un numero de la serie, X, dando un peso a los numeros obtenidos mediante
C una subrutina de generacion de numeros al azar.
C
C DESCRIPCION DE PARAMETROS
C S -dispersion de la distribucion.
C AM -valor medio de la distribucion.
C
C USO DE SUBPROGRAMAS EXTERNOS
C FUNCION MTH$RANDOM(IX)
C Genera un numero real al azar comprendido entre 0. y 1.
C
C
C SUBROUTINE GAUSS(IX, S, AM, X)
C REAL*4 MTH$RANDOM
C A=0.
C DO 1 I=1, 12
C Y=MTH$RANDOM(IX)
1 A=A+Y
C X=(A-6.)*S+AM
C RETURN
C END
```

PROGRAMA DE CALCULO DE LA DINAMICA MOLECULAR

OBJETIVO

Calcular las posiciones y velocidades como funcion del tiempo para un sistema de particulas interactuantes mediante un potencial binario. Las particulas se suponen contenidas en una caja cubica y sometidas a condiciones periodicas de contorno.

USO

Toma como datos unos valores iniciales de las posiciones y velocidades de las particulas y calcula las nuevas posiciones y velocidades en instantes sucesivos, estos calculos constituyen la salida del programa.

DESCRIPCION DE VARIABLES

NPSE -numero de calculos que realiza sin grabar la configuracion en disco.
NPE -numero total de calculos que se van a grabar en disco.
NBID -numero total de configuraciones que constituyen la serie.
NNIB -cantidad de numeros que constituyen un bloque en el fichero de configuraciones.
NBIB -cantidad de bloques que constituyen una configuracion.
NNAC -cantidad de numeros que constituyen un bloque del fichero de fuerzas.
NBAC -numero de bloques que constituyen el fichero de las fuerzas.
N -numero de particulas.
NS -numero de celdas del Sistema 1.
IS1 -numero de celdas tal que la suma de longitudes de sus aristas es igual a la longitud de la arista del cubo.
IAP -minimo numero de celdas tal que la suma de longitudes de sus aristas es igual o mayor que el alcance del potencial.
RIN -valor minimo de la distancia para el que esta tabulada la aceleracion.
ILL(I) -numero de subzonas que contiene la zona I-esima del dominio de definicion de la tabla de aceleraciones.
IJM(I) -numero total de subzonas que hay hasta la zona I-esima.
POT -tabla de aceleraciones en funcion de la distancia.
TAU -intervalo de tiempo entre dos configuraciones sucesivas que se calculan.
VCM -raiz cuadrada de la velocidad cuadratica media correspondiente a la temperatura bajo estudio.
DVP -margen de fluctuacion tolerado para VCM.
CDV -desviacion de la correccion de velocidad respecto a VCM.
V2 -velocidad cuadratica media calculada.
V22 -velocidad cuadratica media corregida.
R(L, I) -coordenadas cartesianas de las posiciones de las moleculas.
V(L, I) -coordenadas cartesianas de las velocidades de las moleculas.
P(L) -intercambio total de cantidad de movimiento a traves de una pared del cubo perpendicular a la direccion L en un paso de tiempo.

SUBROUTINAS Y FUNCIONES NECESARIAS

SUBROUTINE TRADUC(IS1, IAP, LADO)

Define los elementos de la estructura celular: numeracion de las celdas en los dos sistemas y de las tablas de correspondencias entre ellas.

SUBROUTINE ITESUB(NS, IS1, IAP)

Crea las tablas que a cada celda del Sistema 1 asocian las celdas de las capas de vecinas proximas del sistema 2.

SUBROUTINE LOMOL(N, NS, IS1, LADO)

```
C      Para una configuracion dada de posiciones determina cuales son las que
C      estan contenidas en cada celda del Sistema 2.
C
C      SUBROUTINE ACELER(RIJ, RIN, DA, CSI, IA, IB)
C      Determina la aceleracion mutua entre dos moleculas a partir de la
C      Distancia entre ellas y la acumula con las aceleraciones que cada un
C      de ellas han sufrido en interacciones anteriores.
C
C      SUBROUTINE CONFI(N, TAU, LADO, VCM, DVP, CDV, V2, V22)
C      Calcula la configuracion de posiciones y velocidades en el instante t+Dt
C      a partir de la configuracion correspondiente en t y de las aceleraciones.
C
C      DEFINE FILE 9(15,1600,U,IACEL), 7(575,12,U,IDATA),
1 8(3450,1372,U,IBLOC)
C      REAL LADO
C      COMMON DRI(11), ILL(10), POT(12000), IJM(10),
1 NS1(7,7,7), NS2(11,11,11), IS2S1(1331), TMS(3,1331),
2 ID(2,343), ISI1(12023), ISI2(9243), NMS(343), LMS(10,343),
3 R(3,686), V(3,686), A(3,686), A1(3,686), P(3)
C      DIMENSION RV(4116), CSI(3), R1(3,686), ZR(3)
C      EQUIVALENCE (RV(1),R(1,1)), (RV(2059),V(1,1))
C
C      99 FORMAT(10I8)
C      98 FORMAT(4E20.8)
C      97 FORMAT('0', 'DATOS DEL RUN')
C      96 FORMAT('0', 'CONFIGURACION', I6)
C      95 FORMAT('0', 'SE14.6)
C
C      Lee los datos del programa.
C
C      READ(1,99) NPSE, NPE, NBID, NNIB, NBIB, NNAC, NBAC, NPC
C      READ(1,99) N, NS, IS1, IAP
C      READ(1,99) ILL
C      READ(1,99) IJM
C      READ(1,98) RIN, RF, TAU, LADO
C      READ(1,98) VCM, DVP, CDV
C
C      Lee la tabla de aceleraciones y calcula los parametros auxiliares
C      asociados a ella.
C
C      DA=(RF-RIN)/10.
C      DO 51 I=1,10
51 DRI(I)=DA/FLOAT(ILL(I))
C      DRI(11)=DRI(10)
C      RF2=RF*RF
C      LL=1
C      MM=NNAC
C      IACEL=1
C      DO 50 I=1,NBAC
C      FIND(9'IACEL)
C      READ(9'IACEL) (POT(J), J=LL,MM)
C      LL=LL+NNAC
50 MM=MM+NNAC
C
C      Calcula la estructura celular.
C
C      CALL TRADUC(IS1, IAP, LADO)
C      CALL ITESUB(NS, IS1, IAP)
C
C      Lee la configuracion inicial o la ultima de un calculo anterior.
```



```

NKI=NK-1
C
C   Calcula las distancias y asocia las aceleraciones entre las moleculas de
C   la celda K.
C
I=0
502 CONTINUE
IF(I. GE. NKI)GO TO 503
I=I+1
IA=LMS(I, K)
IMI=I+1
DO 15 J=IMI, NK
IB=LMS(J, K)
RIJ=0.
DO 16 L=1, 3
CSI(L)=R1(L, IA)-R1(L, IB)
16 RIJ=RIJ+CSI(L)*CSI(L)
IF(RIJ. GE. RF2) GO TO 15
CALL ACELER(RIJ, RIN, DA, CSI, IA, IB)
15 CONTINUE
GO TO 502
503 CONTINUE
C
C   Asocia a la celda K sus vecinas reales.
C
IF(JF. LT. JI) GO TO 19
DO 18 M=JI, JF
L1=ISI1(M)
NL=NMS(L1)
J=0
C
C   Calcula las distancias y acumula las aceleraciones entre las moleculas de
C   la celda K y las de sus vecinas reales.
C
504 CONTINUE
IF(J. GE. NL)GO TO 505
J=J+1
IB=LMS(J, L1)
DO 20 I=1, NK
IA=LMS(I, K)
RIJ=0.
DO 21 L=1, 3
CSI(L)=R1(L, IA)-R1(L, IB)
21 RIJ=RIJ+CSI(L)*CSI(L)
IF(RIJ. GE. RF2) GO TO 20
CALL ACELER(RIJ, RIN, DA, CSI, IA, IB)
20 CONTINUE
GO TO 504
505 CONTINUE
18 CONTINUE
19 CONTINUE
C
C   Asocia a la celda K sus vecinas virtuales.
C
IF(KF. LT. KI) GO TO 24
DO 23 M=KI, KF
L2=ISI2(M)
L1=IS2S1(L2)
NL=NMS(L1)
J=0
C
```



```
WRITE(3,99) ILL  
WRITE(3,99) IJM  
WRITE(3,98) RIN, RF, TAU, LADO  
WRITE(3,98) VCM, DVP, CDV
```

C
C

END

```
C SUBROUTINA TRADUC
C
C OBJETIVO
C Definir los elementos de la estructura celular: numeracion de las
C celdas de los dos sistemas y las tablas de correspondencias entre
C ellas.
C
C USO
C CALL TRADUC(IS1, IAP, LADO)
C
C DESCRIPCION DE PARAMETROS
C IS1      -numero de celdas tal que la suma de longitudes de sus
C          aristas el igual a la longitud de la arista del cubo.
C IAP      -minimo numero de celdas tal que la suma de longitudes de sus
C          aristas es igual o mayor que el alcance del potencial.
C LADO     -longitud de la arista del cubo.
C NS1      -numero identificador de las celdas del sistema 1.
C NS2      -numero identificador de las celdas del sistema 2.
C IS2S1(I) -numero de la celda del sistema 1 de la que se obtiene la I-esima
C          del sistema 2 por traslacion.
C TMS(3, I) -traslacion por la que se obtienen las posiciones de las moléculas
C          de la celda I-esima a partir de las reales correspondientes.
C
C
C SUBROUTINE TRADUC(IS1, IAP, LADO)
C REAL LADO
C COMMON DRI(11), ILL(10), POT(12000), IJM(10),
C 1 NS1(7,7,7), NS2(11,11,11), IS2S1(1331), TMS(3,1331),
C 2 ID(2,343), ISI1(12023), ISI2(9243), NMS(343), LMS(10,343),
C 3 R(3,686), V(3,686), A(3,686), A1(3,686), P(3)
C DIMENSION JX(3), KX(3)
C
C Calcula parametros auxiliares.
C
C IS2=IS1+2*IAP
C IE=-IAP
C IF=IS1+IE
C IQ=-IS1+IE
C IDF=IS1-IE
C IDG=IAP
C
C Numera las celdas del Sistema 2.
C
C N=0
C DO 1 K=1, IS2
C DO 1 J=1, IS2
C DO 1 I=1, IS2
C N=N+1
C 1 NS2(I, J, K)=N
C
C Numera las celdas del Sistema 1.
C
C N=0
C DO 2 K=1, IS1
C DO 2 J=1, IS1
C DO 2 I=1, IS1
C N=N+1
C 2 NS1(I, J, K)=N
C
C Analiza una a una las coordenadas de las celdas del Sistema 2.
```

```
DO 3 I3=1, IS2
DO 3 I2=1, IS2
DO 3 I1=1, IS2
JX(1)=I1
JX(2)=I2
JX(3)=I3
LL=NS2(I1, I2, I3)
```

C
C
C
C

Para cada coordenada determina si esta a la derecha, a la izquierda o entre las del Sistema 1; ademas asigna la componente de la traslacion correspondiente.

```
DO 4 L=1, 3
I=JX(L)
IF(I. LE. IDG) GO TO 5
IF(I. GT. IDF) GO TO 6
KX(L)=IE
TMS(L, LL)=0.
GO TO 4
5 KX(L)=IF
TMS(L, LL)=-LADO
GO TO 4
6 KX(L)=IG
TMS(L, LL)=LADO
4 CONTINUE
```

C
C
C
C

Asocia a al celda del Sistema 2 el numero correspondiente de la celda del Sistema 1.

```
J1=I1+KX(1)
J2=I2+KX(2)
J3=I3+KX(3)
L1=NS1(J1, J2, J3)
IS2S1(LL)=L1
3 CONTINUE
```

C

```
RETURN
END
```

```
C SUBROUTINA ITESUB
C
C OBJETIVO
C Crear las tablas que a cada celda del Sistema 1 asociar las celdas de las
C capas de vecinas proximas del Sistema 2.
C
C USO
C CALL ITESUB(NS, IS1, IAP)
C
C DESCRIPCION DE PARAMETROS
C NS -numero de celdas del Sistema 1.
C IS1 -numero de celdas tal que la suma de longitudes de sus
C aristas es igual a la longitud de la arista del cubo.
C IAP -minimo numero de celdas tal que la suma de longitudes de sus
C aristas es igual o mayor que el alcance del potencial.
C NS2 -numero de identificacion de las celdas del Sistema 2.
C IS2S1(I) -numero de la celda del Sistema 1 de la que se obtiene la
C I-esima del Sistema 2 por traslacion.
C ID(L, I) -contador del numero de vecinas proximas a la celda I-esima
C informando mediante el valor del indice L de que sistema son.
C ISI1(J) -sucesion ordenada de los numeros de las celdas del Sistema 1
C que son vecinas de las sucesivas celdas de este sistema.
C ISI2(J) -sucesion ordenada de los numeros de las celdas del Sistema 2
C que son vecinas de las sucesivas celdas del Sistema 1.
C
C SUBROUTINE ITESUB(NS, IS1, IAP)
C
C COMMON DRI(11), ILL(10), POT(12000), IJM(10),
C 1 NS1(7,7,7), NS2(11,11,11), IS2S1(1331), TMS(3,1331),
C 2 ID(2,343), ISI1(12023), ISI2(9243)
C
C Calcula parametros auxiliares y anula contadores.
C
C IS2=IS1+2*IAP
C IE=-IAP
C DO 10 I=1,NS
C DO 10 J=1,2
C 10 ID(J, I)=0
C N=0
C M=0
C IDF=IS1-IE
C IDG=-IE
C IDI=1-IE
C NCAI=IDI-IE
C
C Examina las celdas reales mediante sus indices en el Sistema 2.
C
C DO 1 I3=IDI, IDG
C DO 1 I2=IDI, IDF
C DO 1 I1=IDI, IDF
C NI=NS2(I1, I2, I3)
C II=IS2S1(NI)
C DO 2 K=1, NCAI
C DO 2 J=1, NCAI
C DO 2 I=1, NCAI
C
C Determina las coordenadas de los vecinos proximos.
C
C J1=I1+I-IDI
C J2=I2+J-IDI
```

```
J3=I3+K-IDI  
NJ=NS2(J1, J2, J3)  
IJ=IS2S1(NJ)
```

C
C
C
C

Determina si es necesario almacenar el numero de la celda o si se puede evitar porque ya hay otra pareja analoga.

```
IF(J1. LE. IDG) GO TO 3  
IF(J2. LE. IDG) GO TO 3  
IF(J3. LE. IDG) GO TO 3  
IF(J1. GT. IDF) GO TO 3  
IF(J2. GT. IDF) GO TO 3  
IF(J3. GT. IDF) GO TO 3  
IF(II. LT. IJ) GO TO 4  
GO TO 2
```

3 CONTINUE

C
C
C

Determina si la celda es real o virtual.

```
IF(J3. GT. IDF) GO TO 2  
IF(J3. LE. IDC) GO TO 3  
IF(J2. GT. IDF) GO TO 2  
IF(J2. LE. IDG) GO TO 3  
IF(J1. GT. IDF) GO TO 2
```

C
C
C

Cuenta la celda y almacena su numero en la tabla correspondiente.

```
5 N=N+1  
ISI2(N)=NJ  
ID(2, II)=ID(2, II)+1  
GO TO 2  
4 M=M+1  
ISI1(M)=IJ  
ID(1, II)=ID(1, II)+1  
2 CONTINUE  
1 CONTINUE
```

C

```
RETURN  
END
```

```
C SUBROUTINA LOMOL
C
C OBJETIVO
C Determinar para una configuracion dada de posiciones cuales son las
C que estan contenidas en cada celda del Sistema 2.
C
C USO
C CALL LOMOL(N, NS, IS1, LADO)
C
C DESCRIPCION DE PARAMETROS.
C N -numero de moleculas.
C NS -numero de celdas del Sistema 1.
C IS1 -numero de celdas tal que la suma de longitudes de
C sus aristas es igual a la longitud de la arista del cubo.
C LADO -longitud de la arista del cubo.
C NS1 -numero de identificacion de las celdas del Sistema 1.
C R(L, I) -coordenadas cartesianas de la molecula I-esima.
C NMS(J) -numero de moleculas que contiene la celda J-esima del Sistema 1.
C LMS(K, J) -numero de la molecula K-esima de las contenidas en la celda J-esima.
C
C SUBROUTINE LOMOL(N, NS, IS1, LADO)
C
C REAL LADO
C COMMON DRI(11), ILL(10), POT(12000), IJM(10),
C 1 NS1(7,7,7), NS2(11,11,11), IS2S1(1331), TMS(3,1331),
C 2 ID(2,343), ISI1(12023), ISI2(9243), NMS(343), LMS(10,343),
C 3 R(3,686)
C DIMENSION IXN(3)
C
C Anula el contador de moleculas en las celdas.
C
C DO 1 I=1, NS
C 1 NMS(I)=0
C
C Calcula la longitud de la arista de una celda.
C
C XX=FLOAT(IS1)/LADO
C
C Examina una a una todas las moleculas.
C
C DO 2 I=1, N
C
C Determina las coordenadas de la celda que contiene a la molecula
C y de estas obtiene el numero de la celda en el Sistema 1
C
C DO 3 L=1, 3
C X=R(L, I)
C IXN(L)=IFIX(X*XX)+1
C 3 CONTINUE
C I1=IXN(1)
C I2=IXN(2)
C I3=IXN(3)
C M=NS1(I1, I2, I3)
C
C Cuenta la molecula como contenida en la celda y guarda su numero en la
C posicion correspondiente de la tabla LMS.
C
C NMS(M)=NMS(M)+1
C MM=NMS(M)
C LMS(MM, M)=I
```

2 CONTINUE

C

RETURN
END

3 A(L, IB)=A(L, IB)-YY

C

RETURN
END

```

C SUBROUTINA CONFI
C
C OBJETIVO
C Calcular la configuracion de posiciones y velocidades en el instante t+Dt
C a partir de la configuracion correspondiente en t y de las aceleraciones.
C USO
C CALL CONFI(N,TAU,LADO,VCM,DVP,CDV,V2,V22)
C
C DESCRIPCION DE LAS VARIABLES
C N -numero de moleculas.
C TAU -intervalo de tiempo entre dos configuraciones consecutivas que
C se calculan.
C LADO -longitud de la arista del cubo.
C VCM -raiz cuadrada de la velocidad cuadratica media correspondiente
C a la temperatura bajo estudio.
C DVP -margen de fluctuacion tolerada para VCM.
C CDV -desviacion de las correcciones de velocidad respecto de la VCM.
C V2 -velocidad cuadratica media calculada.
C V22 -velocidad cuadratica media corregida.
C R(L,I) -coordenadas cartesianas de las posiciones de las moleculas.
C V(L,I) -coordenadas cartesianas de las velocidades de las moleculas.
C A(L,I) -coordenadas cartesianas de las aceleraciones de las moleculas
C en el instante t.
C A1(L,I) -coordenadas cartesianas de las aceleraciones predichas para t+Dt.
C P(L) -intercambio total de cantidad de movimiento a traves de una pared
C de area perpendicular a la direccion L en el paso de tiempo de t.
C a t+Dt
C
C SUBROUTINE CONFI(N,TAU,LADO,VCM,DVP,CDV,V2,V22)
C REAL LADO
C REAL*4 MTH*RANDOM
C COMMON DRI(11), ILL(10), POT(12000), IJM(10),
C 1 NS1(7,7,7), NS2(11,11,11), IS2S1(1331), TMS(3,1331),
C 2 ID(2,343), ISI1(12023), ISI2(9243), NMS(343), LMS(10,343),
C 3 R(3,686), V(3,686), A(3,686), A1(3,686), P(3)
C
C Anula los contadores y calcula magnitudes auxiliares.
C
C RIX=IX
C V2=0.
C DO 1 L=1,3
C 1 P(L)=0.
C VMAX=10.0*VCM
C VMIN=1.E-7*VCM
C
C Examina una a una las componentes de todas las moleculas.
C
C DO 2 I=1,N
C XV=0.
C DO 3 L=1,3
C YY=(A(L,I)+A1(L,I))/2.
C Y=V(L,I)
C R(L,I)=R(L,I)+(Y+YY*0.5)*TAU
C X=R(L,I)
C Y=Y+YY
C Z=ABS(Y)
C
C Redefine los valores demasiado altos o demasiado bajos de las coordenadas
C de la velocidad
C IF(Z.LE.VMAX) GO TO 4

```

```
Y=VMAX*(Y/Z)
WRITE(3,9119) I, Z
9119 FORMAT('0',20X,I10,E14.6)
GO TO 5
4 IF(Z.LT.VMIN) Y=VMIN*(Y/Z)
```

C
C Si una molecula real se ha salido del cubo introduce su imagen virtual
C correspondiente por las condiciones de contorno.
C

```
5 ZAB=X-LADO
IF(X*ZAB.LE.0.) GO TO 6
IF(X.LT.0.) GO TO 7
R(L,I)=ZAB
P(L)=P(L)+Y
GO TO 6
7 ZAB=X+LADO
R(L,I)=ZAB
P(L)=P(L)-Y
```

C
C Calcula la velocidad cuadratica media de la configuracion.
C

```
6 XV=XV+Y*Y
V(L,I)=Y
3 CONTINUE
V2=V2+XV
2 CONTINUE
V2=SQRT(V2/N)
```

C
C Corrige globalmente las velocidades del sistema cuando este esta fuera
C del equilibrio.
C

```
V22=0.
S=V2/VCM-1.
IF(ABS(S)-DVP) 8, 9, 9
8 V22=V2
GO TO 10
9 V22=(VCM-S*(VCM*CDV))/V2
DO 11 I=1, N
DO 11 L=1, 3
11 V(L,I)=V(L,I)*V22
V22=0.
DO 12 I=1, N
DO 12 L=1, 3
12 V22=V22+V(L,I)*V(L,I)
V22=SQRT(V22/N)
10 CONTINUE
```

C
RETURN
END

```
C      PROGRAMA DE CALCULO DEL CALOR ESPECIFICO A VOLUMEN CONSTANTE
C
C      OBJETIVO
C      Determinar el calor especifico a volumen constante, mediante la formula
C      de Lebowitzet al., a partir de una serie de Dinamica Molecular.
C
C      USO
C      Toma como dato la evolucion temporal de la raiz cuadrada de la
C      velocidad cuadratica media de un calculo de la Dinamica Molecular
C      y obtiene de ella las fluctuaciones de la temperatura.
C
C      DESCRIPCION DE LA VARIABLES
C      N      -numero de particulas.
C      NI     -numero de la primera configuracion de la serie que utiliza.
C      NF     -numero de intervalos de la serie para los que calcula.
C      NS     -numero de configuraciones que contiene cada intervalo.
C      V2     -raiz cuadrada de la velocidad cuadratica media.
C      PM     -peso molecular.
C      BK     -constante de Boltzmann.
C      CCDU   -coeficiente de conversion de unidades.
C      T1     -valor medio de la temperatura.
C      DIS    -dispersion tipica de la temperatura.
C      CV     -calor especifico a volumen constante.
C      SB     -substancia estudiada.
C
C      DEFINE FILE 9(15,1600,U,IACEL), 7(575,12,U,IDATA),
C      1 8(3450,1372,U,IBLOC)
C
C      99 FORMAT(8I10)
C      98 FORMAT(4E20.6)
C      97 FORMAT('1')
C      96 FORMAT('0')
C      95 FORMAT('0',25X,' ANALISIS DE LA TEMPERATURA DE UNA SERIE')
C      93 FORMAT('0',25X,' TEMPERATURA= ',E9.3,' , DISPERSION= ',F8.2)
C      92 FORMAT('0',25X,' CALOR ESPECIFICO A VOLUMEN CONSTANTE= ',E9.3)
C      94 FORMAT('0',25X,' SUBSTANCIA: ',A7,' , NUMERO DE PARTICULAS= ',I3)
C      91 FORMAT('0',25X,' DATOS: N= ',I4,' , NI= ',I4,' , NF= ',I4,' , NM= ',
C      1 I4,' , ')
C      90 FORMAT('0',25X,' BK=',E12.6,' , PM= ',E12.6,' , CCDU= ',E12.6,' . ')
C      89 FORMAT(A10)
C
C      READ(1,99) N, NI, NF, NM
C      READ(1,98) BK, PM, CCDU
C      READ(1,89) SB
C
C      COEF=PM*CCDU/(3.*BK)
C      WRITE(3,97)
C      WRITE(3,96)
C      WRITE(3,96)
C      WRITE(3,95)
C      WRITE(3,96)
C      WRITE(3,94) SB, N
C
C      Selecciona las configuraciones que usa en el calculo.
C
C      IDATA=NI
C      DO 1 I=1,NF
C      NT=0
C      T1=0.
C      T2=0.
C      10 CONTINUE
```

```
FIND(7'IDATA)
READ(7'IDATA) II, V2, V22, P1, P2, P3
C
C Acumula los valores de la temperatura y de su cuadrado.
C
VCM=V2*V2
T=CDEF*VCM
NT=NT+1
T1=T1+T
T2=T2+T*T
IF(NT.NE.NM)GO TO 10
C
C Calcula el valor medio de la temperatura y su desviacion tipica.
C
T1=T1/NT
T2=T2/NT
T12=T1*T1
DIS=ABS(T12-T2)
DISR=DIS/T12
DIS=SQRT(DIS)
C
C Calcula el calor especifico a volumen constante.
C
CV=1.-1.5*N*DISR
CV=1.5/CV
C
WRITE(3,93) T1, DIS
WRITE(3,92) CV
1 CONTINUE
WRITE(3,96)
WRITE(3,91) N, NI, NF, NM
WRITE(3,90) BK, PM, CCDU
C
END
```

PROGRAMA DE CALCULO DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL .

OBJETIVO

Calcular la funcion de distribucion radial de un sistema de particulas mediante su definicion

$$g(r) = (1/n) * (\langle dN(r) \rangle / (4 * \pi * (r^2) * dr))$$

a partir de una serie de la Dinamica Molecular.

USO

Lee en el disco una serie de la Dinamica Molecular y calcula sobre ella la formula anterior.

DESCRIPCION DE LAS VARIABLES

- NBID -numero total de configuraciones que constituyen la serie.
- NNIB -cantidad de numeros que constituyen un bloque en el fichero de configuraciones.
- NBIB -cantidad de bloques que constituyen una configuracion.
- NNAC -cantidad de numeros que constituyen un bloque del fichero de fuerzas.
- NBAC -numero de bloques que constituyen el fichero de las fuerzas.
- N -numero de particulas.
- NS -numero de celdas del Sistema 1.
- IS1 -numero de celdas tal que la suma de longitudes de sus aristas es igual a la longitud de la arista del cubo.
- IAP -mimimo numero de celdas tal que la suma de longitudes de sus aristas es igual o mayor que el alcance del potencial.
- R(L, I) -coordenadas cartesianas de las posiciones de las moleculas.
- LADO -longitud de la arista del cubo.
- DRAD -distancia entre dos puntos consecutivos en que calcula la funcion de distribucion radial.
- NR -numero de puntos en que calcula la funcion de distribucion radial.
- NI -numero de la primera configuracion con la que calcula.
- NF -numero de la ultima configuracion en que calcula.
- NE -minimo numero de configuraciones entre dos consecutivas en calcula.
- MMAX -numero de puntos de una funcion que necesita para integrarla numericamente.
- NTERMS -grado del polinomio que va a utilizar en las interpolaciones.
- NW -numero de puntos en que va a calcular la factor de estructura.
- DW -incremento entre dos puntos sucesivos para los que calcula el factor de estructura.
- ERR -error maximo permitido en la integracion numerica.

SUBROUTINAS Y FUNCIONES NECESARIAS

SUBROUTINE TRADUC(IS1, IAP, LADO)

Define los elementos de la estructura celular: numeracion de las celdas en los dos sistemas y de las tablas de correspondencias entre ellas.

SUBROUTINE ITESUB(NS, IS1, IAP)

Crea las tablas que a cada celda del Sistema 1 asocian las celdas de las capas de vecinas proximas del sistema 2.

SUBROUTINE LOMOL(N, NS, IS1, LADO)

Para una configuracion dada de posiciones determina cuales son las que estan contenidas en cada celda del Sistema 2.

SUBROUTINE PARTI(MMAX)

Determina los puntos y pesos que se van a utilizar en la subrutina de integracion numerica.

```
C
C
C SUBROUTINE INTNU(AT, BT, FINT, ERR, E, MMAX, W)
C Obtiene el valor de la integral definida FINT de una funcion entre los
C puntos AT y BT.
C
C SUBROUTINE INTERP(NCC, NTERMS, ETA, YOUT)
C Obtiene el valor de una funcioncion, YOUT, para el valor ETA de al
C variable independiente interpolando en una tabla.
C
C DEFINE FILE 9(15, 1600, U, IACEL), 7(575, 12, U, IDATA),
C 1 8(3450, 1372, U, IBLOC)
C
C DOUBLE PRECISION XV, YV
C REAL LADO
C COMMON NS1(2, 2, 2), NS2(4, 4, 4), TMS(3, 64), LMS(250, 8),
C 1 NMS(8), IS2S1(64), ID(2, 8), ISI1(216), ISI2(216),
C 2 R(3, 686), IJK(230)
C DIMENSION RV(4116), RX(230), GDR(230), GDR2(230), SIGMA(230)
C DIMENSION XV(1023), YV(1023), F(1023), FACES(230), CSI(3)
C EQUIVALENCE (RV(1), R(1, 1))
C
C 99 FORMAT(8I10)
C 98 FORMAT(4E20. 6)
C 97 FORMAT(3(3X, F10. 4, 2X, 2F10. 5))
C 96 FORMAT('1', 5X, 'CALCULO DIRECTO DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION RADIA
C 1L')
C 95 FORMAT('0', 5X, 'DATOS: N, NI, NF, NE, NBIB, NNIB, NR ')
C 94 FORMAT('0', 5X, 'DATOS: NS, IS1, IAP')
C 93 FORMAT('0', 5X, 'DATOS: LADO, DRAD')
C 92 FORMAT('0', 3(4X, ' R ', 2X, ' G(R) ', ' DG '))
C 91 FORMAT(3(4X, '-----', 2X, '-----', '-----'))
C
C READ(1, 99) N, NI, NF, NE, NBIB, NNIB, NR
C READ(1, 99) NS, IS1, IAP
C READ(1, 98) LADO, DRAD
C
C Calcula la estructura celular:
C
C CALL TRADUC(IS1, IAP, LADO)
C CALL ITESUB(NS, IS1, IAP)
C
C Calcula valores de parametros auxiliares y anula contadores.
C
C PI=3.141593
C RF2=(DRAD*FLOAT(NR))**2
C CTPI=4.*PI/3.
C FACT=(LADO**3)/(FLOAT(N*N)*CTPI)
C DO 4 INI=1, NR
C GDR(INI)=0.
C 4 GDR2(INI)=0.
C
C Determina el numero de la configuracion sobre la que va a realizar el
C calculo.
C
C NP=0
C DO 3 IDC=NI, NF, NE
C NP=NP+1
C IBLOC=(IDC-1)*NBIB+1
C
C Lee la configuracion.
C
```

```
LL=1
MM=NNIB
DO 1 KK=1,NBIB
FIND(8'IBLOC)
READ(8'IBLOC) (RV(J), J=LL,MM)
LL=LL+NNIB
1 MM=MM+NNIB
C
C Localiza las moleculas en las celdas y anula contadores.
C
CALL LOMOL(N,NS,ISI,LADO)
DO 2 INI=1,NR
2 IJK(INI)=0
JF=0
KF=0
C
C Examina una a una las celdas del Sistema 1.
C
DO 13 K=1,NS
NK= NMS(K)
JI=JF+1
JF=JF+ID(1,K)
KI=KF+1
KF=KF+ID(2,K)
IF(NK.EQ.0)GO TO 501
NKI=NK-1
C
C Calcula las distancias entre las moleculas de la celda K .
C
I=0
502 CONTINUE
IF(I.GE.NKI)GO TO 503
I=I+1
IA=LMS(I,K)
IMI=I+1
DO 15 J=IMI,NK
IB=LMS(J,K)
RIJ=0.
DO 16 L=1,3
CSI(L)=R(L,IA)-R(L,IB)
16 RIJ=RIJ+CSI(L)*CSI(L)
IF(RIJ.GE.RF2)GO TO 15
RIJ=SGRT(RIJ)
C
C Cuenta las moleculas en el contador IJK.
C
INNI=IFIX(RIJ/DRAD+1.)
IJK(INNI)=IJK(INNI)+2
15 CONTINUE
GO TO 502
503 CONTINUE
C
C Asocia a la celda K susvecinas reales.
C
IF(JF.LT.JI) GO TO 17
DO 18 M=JI,JF
L2=ISI1(M)
L1=IS2S1(L2)
NL=NMS(L1)
J=0
```


C
C Calcula las distancias entre las moleculas de la celda K y de sus
C vecinas reales.

504 CONTINUE
 IF(J. GE. NL)GO TO 505
 J=J+1
 IB=LMS(J, L1)
 DO 20 I=1, NK
 IA=LMS(I, K)
 RIJ=0.
 DO 21 L=1, 3
 CSI(L)=R(L, IA)-R(L, IB)
21 RIJ=RIJ+CSI(L)*CSI(L)
 IF(RIJ. GE. RF2)GO TO 20
 RIJ=SQRT(RIJ)

C
C Cuenta las moleculas en el contador IJK.

 INNI=IFIX(RIJ/DRAD+1.)
 IJK(INNI)=IJK(INNI)+2
20 CONTINUE
 GO TO 504
505 CONTINUE
18 CONTINUE
19 CONTINUE

C
C Asocia a la celda K sus vecinas virtuales.

 IF(KF. LT. KI)GO TO 24
 DO 23 M=KI, KF
 L2=ISI2(M)
 L1=IS2S1(L2)
 NL=NMS(L1)

C
C Calcula las distancias entre las moleculas de la celda K y de sus
C vecinas virtuales.

 J=0
506 CONTINUE
 IF(J. GE. NL)GO TO 507
 J=J+1
 IB=LMS(J, L1)
 DO 25 I=1, NK
 IA=LMS(I, K)
 RIJ=0.
 DO 26 L=1, 3
 CSI(L)=R(L, IA)-R(L, IB)-TMS(L, L2)
26 RIJ=RIJ+CSI(L)*CSI(L)
 IF(RIJ. GE. RF2)GO TO 25
 RIJ=SQRT(RIJ)

C
C Cuenta las moleculas en el contador IJK.

 INNI=IFIX(RIJ/DRAD+1.)
 IJK(INNI)=IJK(INNI)+2
25 CONTINUE
 GO TO 506
507 CONTINUE
23 CONTINUE
24 CONTINUE

```
C
501 CONTINUE
C
13 CONTINUE
C
C
C   Calcula la funcion de distribucion radial de la configuracion. Calcula
C   tambien el cuadrado de la misma.
C
DO 6 INI=1,NR
RR=FLOAT(INI)*DRAD
RA=FLOAT(INI-1)*DRAD
RR3=RR**3
RA3=RA**3
RFACT=1./(RR3-RA3)
XFACT=FACT*RFACT
G=XFACT*FLOAT(IJK(INI))
GDR(INI)=GDR(INI)+G
GDR2(INI)=GDR2(INI)+G*G
IF(IDC.NE.NF) GO TO 5
GDR(INI)=GDR(INI)/FLOAT(NP)
GDR2(INI)=GDR2(INI)/FLOAT(NP)
5 CONTINUE
6 CONTINUE
C
3 CONTINUE
WRITE(3,96)
WRITE(3,95)
WRITE(3,99) N, NI, NF, NE, NBIB, NNIB, NR
WRITE(3,94)
WRITE(3,99) NS, IS1, IS2, IE, IF, IG
WRITE(3,93)
WRITE(3,98) LADO, DRAD
C
C   Calcula la desviacion tipica de la funcion de distribucion radial en
C   cada punto.
C
DO 7 I=1,NR
RX(I)=(FLOAT(I)-.5)*DRAD
SIGM=GDR(I)*GDR(I)-GDR2(I)
SIGM=ABS(SIGM)
7 SIGMA(I)=SQRT(SIGM)
WRITE(3,92)
WRITE(3,91)
WRITE(3,97) (RX(I), GDR(I), SIGMA(I), I=1,NR)
C
C   CALCULA EL FACTOR DE ESTRUCTURA COMO TRANSFORMADA DE FOURIER DE LA
C   FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL.
C
C
AR=0.
BR=RX(NR)+.5*DRAD
COEF=4.*PI*FLOAT(N)/(LADO**3)
READ(1,99) MMAX, NTERMS, NW
READ(1,98) DW, ERR
C
CALL PARTI(MMAX, XV, YV)
DO 100 I=1,MMAX
ETA=(BR-AR)*XV(I)+AR
CALL INTERP(RX, GDR, NR, NTERMS, ETA, YOUT)
100 F(I)=ETA*(YOUT-1.)
```

```
C
DO 101 I=1,NW
W=FLOAT(I)*DW
CALL INTNU(AR, BR, XV, YV, F, FINT, ERR, E, MMAX, W)
101 FACES(I)=1. +COEF*FINT/W
C
999 FORMAT('1', 40X, 'CALCULO DEL FACTOR DE ESTRUCTURA A PARTIR DE LA FU
INCION DE DISTRIBUCION RADIAL')
998 FORMAT('0', 3(11X, '      G      ', 7X, '      S(G)      '))
997 FORMAT(3(11X, '-----', 7X, '-----'))
996 FORMAT(3(4X, 2F16.6))
WRITE(3, 999)
WRITE(3, 998)
WRITE(3, 997)
DO 103 I=1, NW, 3
W=FLOAT(I-1)*DW
W2=W+DW
W3=W2+DW
I2=I+1
I3=I+2
103 WRITE(3, 996) W, FACES(I), W2, FACES(I2), W3, FACES(I3)
C
C
END
```

PROGRAMA DE CALCULO DEL DESPLAZAMIENTO CUADRATICO MEDIO

OBJETIVO

Calcular el desplazamiento cuadratico medio como funcion del tiempo mediante su definicion

$$r_2(t) = \langle (r(t) - r(0))^2 \rangle$$

a partir de una serie de Dinamica Molecular. Para valores grandes de t ajusta la funcion a una recta por minimos cuadrados.

USO

Lee de un disco una serie de configuraciones calculadas previamente por Dinamica Molecular y realiza los calculos a partir de ella.

DESCRIPCION DE LAS VARIABLES

- N -numero de particulas.
- NNIB -cantidad de e numeros que constituyen un bloque en el fichero de configuraciones.
- NBIB -cantidad de boques que constituyen una configuracion.
- ID -numero de la primera configuracion que toma como origen de tiempo.
- NTD -numero de la ultima configuracion que toma como origen de tiempo.
- IED -numero de configuraciones que hay desde una que toma como origen de tiempo hasta la siguiente.
- IC -numero de la primera configuracion en que calcula la funcion contada a partir del origen de tiempo.
- NTC -numero de la ultima configuracion en que calcula la funcion contada a partir del origen de tiempo.
- IEC -numero de configuraciones que hay desde cada una en la que calcula la funcion hasta la siguiente.
- LADO -longitud de la arista del cubo.
- FLADO -estimacion de la maxima distancia que una molecula puede recorrer entre dos instantes sucesivos en que se calcula la funcion.
- TAU -intervalo de tiempo entre dos configuraciones de la serie.
- TM -valores del tiempo en que se ha calculado el desplazamiento cuadratico medio en funcion del tiempo.
- DCMT -desplazamiento cuadratico medio.
- SIGMA -desviacion tipica del desplazamiento cuadratico medio.
- RV -configuracion calculada por Dinamica Molecular.
- R -coordenadas cartesianas de las posiciones de las moleculas.
- A -ordenada en el orige de la recta ajustada.
- B -pendiente de la recta ajustada.
- SIGMAA -error de A.
- SIGMAB -error de B.
- CC -coeficiente de correlacion.

USO DE SUBPROGRAMAS EXTERNOS

SUBROUTINE RAJST(X, Y, SG, NPTS, MODE, A, SIGMAA, B, SIGMAB, CC)
Ajusta una recta por regresion a una tabla de puntos, X e Y.

REAL LADO

```
DEFINE FILE 9(15,1600,U,IACEL), 7(575,12,U,IDATA),  
1 8(3450,1372,U,IBLOC)  
DIMENSION RV(4116), R(3,686), R1(3,686), RP(3,686),  
1 TM(100), DCMT(100), DCMT2(100), SIGMA(100), CSI(3), P(3)  
DIMENSION X(90), Y(90), SG(90)  
EQUIVALENCE (TM(11),X(1)), (DCMT(11),Y(1)), (SIGMA(11),SG(1))  
EQUIVALENCE (RV(1),R(1,1))
```

99 FORMAT(10I9)
98 FORMAT(4E20.6)

```
97 FORMAT(10X, E15. 4, 10X, E12. 4, 8X, E12. 2)
96 FORMAT('0', '  CALCULO DEL DESPLAZAMIENTO CUADRATICO MEDIO')
95 FORMAT('0', '  DATOS: N, NNIB, NBIB, IO, NTO, IEO, IC, NTC, IEC')
94 FORMAT('0', '  DATOS: LADO, FLADO, CCDU, TAU')
93 FORMAT('0', 15X, '  TIEMPO', 12X, 'DESPLAZAMIENTO', 10X, 'DISPERSION')
92 FORMAT(15X, '-----', 12X, '-----', 12X, '-----')
```

```
C
  READ(1,99) N, NNIB, NBIB, IO, NTO, IEO, IC, NTC, IEC
  READ(1,98) LADO, FLADO, CCDU, TAU
```

```
C
  DO 9 I=1,100
    DCMT(I)=0.
  9 DCMT2(I)=0.
```

```
C
  Determina el numero de la configuracion que usara como origen de tiempo.
```

```
C
  NC=0
  DO 1 IA=IO, NTO, IEO
    NC=NC+1
```

```
C
  Determina el numero de las configuraciones que usa para calcular
  las funciones.
```

```
C
  NCC=0
  DO 2 JA=IC, NTC, IEC
    NCX=IA+JA-1
```

```
C
  Lee la configuracion.
```

```
C
  IDATA=NCX
  FIND(7'IDATA)
  READ(7'IDATA) II, V2, V22, P
  IBLOC=(NCX-1)*NBIB+1
  LL=1
  MM=NNIB
  DO 3 I=1,NBIB
    FIND(8'IBLOC)
    READ(8'IBLOC) (RV(J), J=LL, MM)
    LL=LL+NBIB
  3 MM=MM+NBIB
```

```
C
  Determina si se trata de una configuracion origen de tiempos.
```

```
C
  IF(JA.NE.1) GO TO 5
```

```
C
  Define los valores de la posicion en el origen de tiempos.
```

```
C
  DO 4 I=1,N
    DO 4 J=1,3
      RP(J, I)=R(J, I)
  4 R1(J, I)=R(J, I)
  GO TO 2
  5 CONTINUE
```

```
C
  Calcula el desplazamiento cuadratico de las moleculas y el
  cuadrado del mismo.
```

```
C
  DCM=0.
  DO 6 I=1,N
    DO 6 J=1,3
      XX=R(J, I)-R1(J, I)
```

```
YX=ABS(XX)
C
C Determina si una molecula se ha salido del cubo y si es asi redefine el
C el origen para poder considerar la imagen virtual.
C
IF(YX.LT.FLADO) GO TO 7
RP(J,I)=RP(J,I)+(XX/YX)*LADO
7 CSI(J)=R(J,I)-RP(J,I)
R1(J,I)=R(J,I)
6 DCM=DCM+CSI(J)*CSI(J)
DCM=DCM/N
NCC=NCC+1
DCMT(NCC)=DCMT(NCC)+DCM
DCMT2(NCC)=DCMT2(NCC)+DCM*DCM
C
2 CONTINUE
1 CONTINUE
C
C Promedia las funcion para los distintos origenes de tiempos
C considerados.
C
COEF=CCDU/FLOAT(NC)
DO 10 I=1,NCC
DCMT(I)=COEF*DCMT(I)
10 DCMT2(I)=CCDU*COEF*DCMT2(I)
C
WRITE(3,96)
WRITE(3,95)
WRITE(3,99) N, NNIB, NBIB, IO, NTO, IEO, IC, NTC, IEC
WRITE(3,94)
WRITE(3,98) LADO, FLADO, CCDU, TAU
WRITE(3,93)
WRITE(3,92)
C
C Calcula la desviacion tipica de los valores del desplazamiento
C cuadratico medio.
C
DO 11 I=1,NCC
TM(I)=4.*IEC*TAU*I
SIGM=DCMT(I)*DCMT(I)-DCMT2(I)
SIGM=ABS(SIGM)
SIGMA(I)=SQRT(SIGM)
11 WRITE(3,97) TM(I), DCMT(I), SIGMA(I)
C
C Ajusta el desplazamiento cuadratico medio a una recta.
C
C
999 FORMAT('0', '          AJUSTE DE LA FUNCION A UNA RECTA')
998 FORMAT('0', BX, 'MODE', 12X, 'PENDIENTE', 10X, 'ERROR', 13X, 'ORDENADA 0',
1 10X, 'ERROR', 10X, 'COEFICIENTE DE CORRELACION')
997 FORMAT(9X, '-----', 12X, '-----', 10X, '-----', 13X, '-----', 10X,
1 '-----', 10X, '-----')
996 FORMAT(9X, I3, 10X, E12. 4, 5X, E10. 2, 10X, E12. 4, 5X, E10. 2, 10X, E12. 4)
995 FORMAT('0')
NPTS=NCC-10
MODE=-2
WRITE(3,995)
WRITE(3,995)
WRITE(3,999)
WRITE(3,995)
WRITE(3,998)
```

```
WRITE(3,997)
DO 100 I=1,3
MODE=MODE+1
CALL RAJST(X, Y, SG, NPTS, MODE, A, SIGMAA, B, SIGMAB, CC)
WRITE(3,996) MODE, B, SIGMAB, A, SIGMAA, CC
100 CONTINUE
C
C
END
```

```
SUBROUTINE RAJST(X, Y, SIGMAY, NPTS, MODE, A, SIGMAA, B, SIGMAB, R)
DOUBLE PRECISION SUM, SUMX, SUMY, SUMX2, SUMXY, SUMY2
DOUBLE PRECISION XI, YI, PESO, DELTA, VARNCE
DIMENSION X(90), Y(90), SIGMAY(90)
```

C

```
11 SUM=0.
SUMX=0.
SUMY=0.
SUMX2=0.
SUMXY=0.
SUMY2=0.
21 DO 50 I=1, NPTS
XI=X(I)
YI=Y(I)
IF(MODE) 31, 36, 38
31 IF(YI) 34, 36, 32
32 PESO=1./YI
GO TO 41
34 PESO=1./(-YI)
GO TO 41
36 PESO=1.
GO TO 41
38 PESO=1./SIGMAY(I)**2
41 SUM=SUM+PESO
SUMX=SUMX+PESO*XI
SUMY=SUMY+PESO*YI
SUMX2=SUMX2+PESO*XI*XI
SUMXY=SUMXY+PESO*XI*YI
SUMY2=SUMY2+PESO*YI*YI
50 CONTINUE
```

C

```
51 DELTA=SUM*SUMX2-SUMX*SUMX
A=(SUMX2*SUMY-SUMX*SUMXY)/DELTA
53 B=(SUMXY*SUM-SUMX*SUMY)/DELTA
61 IF(MODE) 62, 64, 62
62 VARNCE=1.
GO TO 67
64 C=NPTS-2
VARNCE=(SUMY2+A*A*SUM+B*B*SUMX2-2.*(A*SUMY+B*SUMXY-A*B*SUMX))/C
67 SIGMAA=DSQRT(VARNCE*SUMX2/DELTA)
68 SIGMAB=DSQRT(VARNCE*SUM/DELTA)
71 R=(SUM*SUMXY-SUMX*SUMY)/DSQRT(DELTA*(SUM*SUMY2-SUMY*SUMY))
RETURN
```

C

END

CALCULO DE LA FUNCION DE AUTOCORRELACION DE VELOCIDADES

OBJETIVO

Calcular la funcion de autocorrelacion de velocidades mediante su definicion

$$FACV = \langle v(t) * v(0) \rangle$$

a partir de una serie de Dinamica Molecular. Calcula ademas la densidad espectral de la funcion de autocorrelacion de velocidades, $f(\omega)$, como la transformada de Fourier de esta, y el coeficiente de autodifusion como $D=f(0)$.

USO

Lee de un disco una serie de configuraciones calculadas previamente por Dinamica Molecular y realiza los calculos a partir de ella.

DESCRIPCION DE LAS VARIABLES

- N -numero de particulas.
- NNIB -cantidad de numeros que constituyen un bloque en el fichero de configuraciones.
- NBIB -cantidad de boques que constituyen una configuracion.
- ID -numero de la primera configuracion que toma como origen de tiempo.
- NTD -numero de la ultima configuracion que toma como origen de tiempo.
- IED -numero de configuraciones que hay desde una que toma como origen de tiempo hasta la siguiente.
- IC -numero de la primera configuracion en que calcula la funcion contada a partir del origen de tiempo.
- NTC -numero de la ultima configuracion en que calcula la funcion contada a partir del origen de tiempo.
- IEC -numero de configuraciones que hay desde cada una en la que calcula la funcion hasta la siguiente.
- TAU -intervalo de tiempo entre dos configuraciones de la serie.
- TM -valores del tiempo en que se ha calculado la funcion de autocorrelacion de velocidades.
- FACV -funcion de autocorrelacion de velocidades.
- FACVN -funcion de autocorrelacion de velocidades normalizada.
- TFACV -densidad espectral de la funcion de autocorrelacion de velocidades.
- RV -configuracion calculada por Dinamica Molecular.
- V -coordenadas cartesianas de las velocidades de las moleculas.
- SIGM -desviacion tipica de la funcion de autocorrelacion de velocidades normalizada.
- MMAx -numero de puntos de una funcion que necesita para integrarla numericamente.
- NTERMS -grado del polinomio que va a utilizar en las interpolaciones.
- NW -numero de puntos en que va a calcular la densidad espectral.
- DW -incremento entre dos puntos sucesivos para los que calcula la densidad espectral.
- ERR -error maximo permitido en la integracion numerica.
- BK -constante de Boltzmann.
- TEMP -temperatura de estudio.
- PM -peso molecular.

USO DE SUBPROGRAMAS EXTERNOS

SUBROUTINE PARTI(MMAx)

Determina los puntos y pesos que se van a utilizar en la subrutina de integracion numerica.

SUBROUTINE INTNU(AT, BT, FINT, ERR, E, MMAx, W)

Obtiene el valor de la integral definida FINT de una funcion entre los puntos AT y BT.

```
C
C SUBROUTINE INTERP(NCC, NTERMS, ETA, YOUT)
C Obtiene el valor de una funcioncion, YOUT, para el valor ETA de al
C variable indepedeiente interpolando en una tabla.
C
  DEFINE FILE 9(15,1600,U,IACEL), 7(575,12,U,IDATA),
  1 8(3450,1372,U,IBLOC)
  DOUBLE PRECISION XV, YV
  COMMON XV(1023), YV(1023), F(1023), TM(100), FACV(100)
  DIMENSION RV(4116), V(3,686), VO(3,686), P(3),
  2 FACVN(100), FACVN2(100), TFACV(100)
  EQUIVALENCE (RV(2059),V(1,1))
C
  99 FORMAT(10I8)
  98 FORMAT(4E20.6)
  97 FORMAT(10X,E15.4,10X,2E12.4,E12.2)
  96 FORMAT('O',' CALCULO DE LA FUNCION DE AUTOCORRELACION DE VELOCID
  1ADES')
  95 FORMAT('O',' DATOS: N, NNIB, NBIB, IO, NTO, IED, IC, NTC, IEC')
  94 FORMAT('O',' DATOS: CCDU, TAU')
  93 FORMAT('O',14X,' TIEMPO',17X,'FACV',8X,'FACVN',10X,'SIGMA')
  92 FORMAT(16X,'-----',16X,'-----',9X,'-----',10X,'-----')
C
  READ(1,99) N, NNIB, NBIB, IO, NTO, IED, IC, NTC, IEC
  READ(1,98) CCDU, TAU
C
  DO 9 I=1,100
  FACV(I)=0.
  FACVN(I)=0.
  9 FACVN2(I)=0.
C
  Determina el numero de la configuracion que usara como origen de tiempo.
C
  NC=0
  DO 1 IA=IO, NTO, IED
  NC=NC+1
C
  Determina los numeros de las configuraciones que usa para calcular
  las funciones.
C
  NCC=0
  DO 2 JA=IC, NTC, IEC
  NCX=IA+JA-1
C
  Lee la configuracion.
C
  IDATA=NCX
  FIND(7'IDATA)
  READ(7'IDATA) II, V2, V22, P
  IBLOC=(NCX-1)*NBIB+1
  LL=1
  MM=NNIB
  DO 3 I=1,NBIB
  FIND(8'IBLOC)
  READ(8'IBLOC) (RV(J), J=LL, MM)
  LL=LL+NNIB
  3 MM=MM+NNIB
C
  Determina si se trata de una configuracion origen de tiempos.
C
  IF(JA.NE.1) GO TO 5
```

```
C
C Define el origen de tiempos.
C
DO 4 I=1,N
DO 4 J=1,3
4 VO(J,I)=V(J,I)
5 CONTINUE

C
C Calcula la funcion de autocorrelacion de velocidades, la funcion de
C autocorrelacion de velocidades normalizada, y el cuadrado de esta
C ultima y acumula estos valores a los calculados previamente.
C
XX=0.
DO 6 I=1,N
DO 6 J=1,3
6 XX=XX+VO(J,I)*V(J,I)
XX=XX/N
IF(JA.EG.1) VCM=XX
NCC=NCC+1
FACV(NCC)=FACV(NCC)+XX
FACVN(NCC)=FACVN(NCC)+XX/VCM
FACVN2(NCC)=FACVN2(NCC)+XX*XX/(VCM*VCM)

C
2 CONTINUE

C
1 CONTINUE

C
C Promedia las funciones sobre los distintos origenes de tiempos
C considerados.
C
CDEF=CCDU/FLOAT(NC)
DO 10 I=1,NCC
FACV(I)=CDEF*FACV(I)/3.
FACVN(I)=CDEF*FACVN(I)
10 FACVN2(I)=CCDU*CDEF*FACVN2(I)

C
WRITE(3,96)
WRITE(3,95)
WRITE(3,99) N, NNIB, NBIB, IO, NTO, IEO, IC, NTC, IEC
WRITE(3,94)
WRITE(3,98) CCDU, TAU
WRITE(3,93)
WRITE(3,92)

C
C Calcula la desviacion tipica de los valores de la funcion de
C autocorrelacion de velocidades normalizada.
C
DO 11 I=1,NCC
TM(I)=4.*(I-1)*IEC*TAU
SIGM=FACVN(I)*FACVN(I)-FACVN2(I)
SIGM=ABS(SIGM)/FLOAT(NC-1)
SIGM=SQRT(SIGM)
11 WRITE(3,97) TM(I), FACV(I), FACVN(I), SIGM

C
C CALCULO DE LA DENSIDAD ESPECTRAL Y DEL COEFICIENTE DE AUTODIFUSION.
C
READ(1,99) MMAX, NTERMS, NW
READ(1,98) DW, ERR
READ(1,98) BK, TEMP, PM

C
C Determina por interpolacion polinomica los puntos que necesita para
```

```
C   integrar.
C
  AT=TM(1)
  BT=TM(NCC)
  CALL PARTI(MMAX)
  DO 100 I=1,MMAX
  ETA=(BT-AT)*XV(I)+AT
  CALL INTERP(NCC, NTERMS, ETA, YOUT)
100 F(I)=YOUT
C
C   Calcula la densidad espectral como la transformada de Fourier de la
C   funcion de autocorrelacion de velocidades y obtiene el coeficiente de
C   autodifusion calculando el valor de esa funcion en el origen.
C
  DO 101 I=1, NW
  W=FLOAT(I-1)*DW
  CALL INTNU(AT, BT, FINT, ERR, E, MMAX, W)
101 TFACV(I)=FINT
  CAUT=TFACV(1)
  FACT=BK*TEMP/PM
  DO 102 I=1, NW
102 TFACV(I)=FACT*TFACV(I)
C
999 FORMAT('1', 40X, 'CALCULO DE LA DENSIDAD ESPECTRAL A PARTIR DE LA FU
  INCION DE AUTOCORRELACION DE VELOCIDADES')
998 FORMAT('0', 40X, 'COEFICIENTE DE AUTODIFUSION', E13. 4)
997 FORMAT('0', 50X, 'FRECUENCIA', 5X, 'DENSIDAD ESPECTRAL')
996 FORMAT(50X, '-----', 5X, '-----')
995 FORMAT(40X, 2E20. 6)
C
  WRITE(3, 999)
  WRITE(3, 997)
  WRITE(3, 996)
  DO 103 I=1, NW
  W=FLOAT(I-1)*DW
103 WRITE(3, 995) W, TFACV(I)
  WRITE(3, 998) CAUT
C
  END
```

Bibliografía.

- (1) Donald A. Mc.Quarrie. "Statistical Mechanics". Harper & Row Publishers Inc. New York (1976).
- (2) J.M. Ziman. "Principios de la teoría de sólidos". Selecciones Científicas. Madrid (1969).
- (3) Clive A. Croxton. "Introduction to Liquid State Physics". John Wiley & sons. London (1977).
- (4) J.H. Jeans. "The Dynamical Theory of Gases". Dover. New York (1960).
- (5) J.L.Yarnell et al. Phys. Rev. A7, 2130 (1973).
- (6) A.J. Greenfield, J. Wellendorf and Nathan Wiser. Phys.Rev. A4, 1607 (1971).
- (7) N.W. Aschcroft and J. Leckner. Phys. Rev. 145, 83 (1966).
- (8) R.O. Watts and I.J. Mcgee. "Liquid State Chemical Physics". John Wiley & sons. New York (1976).
- (9) P.A. Egelstaff. "An Introduction to the Liquid State". Academic Press. London and New York (1967).
- (10) T.E. Faber. "An Introduction to the Theory of Liquid Metals". Cambridge University Press (1972).
- (11) P.A. Egelstaff. Rep. Prog. Phys. 29, 333 (1966).
- (12) B.J. Alder and T.E. Wainwright. J. Chem. Phys. 31, 959 (1959).
B.J. Alder and T.E. Wainwright. J. Chem. Phys. 33,1439 (1960).
- (13) A. Rahman. Phys. Rev. 136, A406 (1964).
- (14) A. Rahman. J. Chem. Phys. 45, 2585 (1966).
- (15) L. Verlet. Phys. Rev. 159, 98 (1967).
- (16) D. Levesque and L. Verlet. Phys. Rev. 165, 201 (1968).
- (17) D. Levesque and L. Verlet. Phys. Rev. A2, 2514 (1970).
- (18) D. Lèvesque, L. Verlet and J. Kurkijarvi. Phys. Rev. A7, 1690 (1973).
- (19) A. Rahman and F.H. Stillinger. J. Chem. Phys. 55, 3336 (1971).

- (20) F.H. Stillinger and A. Rahman. J. Chem. Phys. 57, 1281 (1972).
- (21) F.H. Stillinger and A. Rahman. J. Chem. Phys. 60, 1545 (1974).
- (22) M.J.L. Sangster and M. Dixon. J. Phys.C 9, L5 (1976).
- (23) M.J.L. Sangster and M. Dixon. J. Phys.C 9, 3381 (1976).
- (24) M.J.L. Sangster and M. Dixon. J. Phys.C 10, 3015(1977).
- (25) G. Jacucci, I.R. McDonald. Physica A, 80, 607 (1975).
- (26) R.S. Lewis and T.O. Callaway. J. Chem. Phys 66, 5083 (1977).
- (27) T.E. Lee et al. Physica 93B, 59 (1978).
- (28) R.D. Mountain and S.W. Haan. J. Res.NBS 84, 439 (1979).
- (29) A. Giró et al. J. Chem. Phys. 73, 2970 (1980).
- (30) E.J. Jensen, W. Damgaard Kristensen, R.M. Cotterril. Phyl. Mag. 28, 623 (1972).
- (31) E.J. Jensen, W. Damgaard Kristensen, R.M. Cotterril. Phyl. Mag. 30, 229 (1974).
- (32) M.J. Mandel, J.P. McTague and A. Rahman. J. Chem. Phys. 64, 1564 (1976).
- (33) M.J. Mandel, J.P. McTague and A. Rahman. J. Chem. Phys. 66, 3071 (1977).
- (34) C.S. Hsu and A. Rahman. J. Chem. Phys. 71, 4974 (1979).
- (35) M. Shimoji. "Liquid Metals". Academic Press, London (1977).
- (36) F. Seitz. "The Modern Theory of Solids". McGraw Hill. New York (1940).
- (37) J.C. Slater. Phys. Rev. 32, 339 (1928).
- (38) M. Born und J.E. Mayer. Z. Physik 75, 1 (1932).
- (39) V.M. Goldschmidt. Skrifter det Norske Videnskaps (1926,27).
- (40) C. Herring. Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- (41) J.C. Phyllips and L. Kleinman. Phys. Rev.116, 289,880(1959).

- (42) E. Antoncik. J. Phys. Chem. Solids 10, 314 (1959).
- (43) A. Messiah. "Mecánica Cuántica". Ed. Technos. Madrid (1964).
- (44) V. Heine and I. Abarenkov. Phil. Mag. 9, 45 (1964).
- (45) A.O.E. Animalu. Phil. Mag. 11, 379 (1965).
- (46) M.L. Cohen and V. Heine. S. Stat. Phys. 24, 62 (1970).
- (47) M. Rasolt and R. Taylor. Phys. Rev. B11, 2717 (1975).
- (48) N.W. Ashcroft. Phys. Lett. 23, 48 (1966).
- (49) W.A. Harrison. "Pseudopotentials in the theory of metals". Benjamin Press. New York (1966).
- (50) P.S. Ho. Phys. Rev. 169, 523 (1968).
- (51) N.W. Ashcroft and D. Langreth. Phys. Rev. 155, 682 (1977).
- (52) A.O.E. Animalu and V. Heine. Phil. Mag. 12, 1249 (1965).
- (53) J. Linhardt. Kgl. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medel. 28, 8 (1954).
- (54) P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B136, 864 (1964).
- (55) W. Kohn and L.J. Sham. Phys. Rev. A140, 1133 (1965).
- (56) L.J. Sham. Phys. Rev. B7, 4357 (1973).
- (57) J. Hubbard. Proc. Roy. Soc. A243, 336 (1959).
- (58) L.J. Sham. Proc. Roy. Soc. A283, 33 (1965).
- (59) D.J.W. Geldart and S.H. Vosko. Can. J. Phys. 44, 2137 (1966).
- (60) L. Kleinmann. Phys. Rev. 160, 589 (1967).
- (61) K.S. Singwi et al. Phys. Rev. B1, 1044 (1970).
- (62) R.W. Shaw. J. Phys. C: Solid State Physics. 3, 1140 (1970).
- (63) P. Vashita and K.S. Singwi. Phys. Rev. B6, 875 (1972).
- (64) F. Toigo and T.O. Woodruff. Phys. Rev. 810, 3958 (1970).
- (65) H. Yasuhara and M. Watabe. Prog. Theoret. Phys. 50, 1095 (1973).
- (66) D.N. Tripathy and S.S. Mandal. Phys. Rev. B16, 231 (1977).
- (67) A. Holas, P.K. Aranvind and K.S. Singwi. Phys. Rev. B20,

- 4912 (1979).
- (68) R.W. Shaw. J. Phys.C 2, 2335 (1969).
- (69) D.J. Edwards and J. Jarzinsky. J. Phys.C 5, 1745 (1972).
- (70) W.M. Shyu et al. Phys. Rev. B4, 1802 (1971).
- (71) T. Soma. Physica B92, 17(1977).
- (72) H. Hasegawa. J. Phys.F 6, 649 (1976).
- (73) Philip R. Bevington. "Data reduction and error analysis for the physical sciences". McGraw-Hill. New York (1969).
- (74) E. Whittaker and G. Robinson. "The calculus of observations". Blakie & Son Ltd.London (1965).
- (75) P. Schoenberg. "The Physics of Metals:1. electrons". J.M. Ziman Ed. Cambridge University Press. London, New York (1968).
- (76) P.S. Ho. Phys. Rev. 3, 523 (1968).
- (77) N.K. Ailawadi. Phys. Rep. 57, 241 (1980).
- (78) N.K. Ailawadi. J. Chem. Phys. 60, 2571 (1973).
- (79) S.K. Mitra. J. Phys.C 11,3551 (1978).
- (80) W.G. Madden and S.A. Rice. J. Chem. Phys. 72, 4208 (1979).
- (81) J. González Miranda. Tesina. Universidad de Barcelona 1979.
- (82) A. Giró, J.M. González and V. Torra. An. Fís. 75, 159 (1979).
- (83) A. Giró et al. J. Chem. Phys. 73, 2970 (1980).
- (84) M.K. Janin. "Numerical Solution of Differential Equations". Wiley Eastern Ltd. New Delhi (1979).
- (85) W.E. Milne. "Numerical Solutions of Differential Equations". Dover. New York (1979).
- (86) O.J. Kleppa. J. Chem. Phys. 39; 1331 (1950).
- (87) N.H. Nachtrieb . Advan. Phys. 16, 309 (1967).
- (88) A. Rahman. Phys. Rev. A9, 1667 (1979).
- (89) L. Sjögren. J. Phys.C 13, 705 (1980).
- (90) D.A. Young and B.J. Alder. J. Chem. Phys. 70, 5990 (1979).
- (91) P. Schofield. Comp. Phys. Comm. 5, 17 (1973).

- (92) L. Bloom y A.H. Nartreén, J. Chem. Phys. 56, 5197 (1972)
- (93) J. Naghizadeh y S.A. Rice, J. Chem. Phys. 36, 10 (1962)
- (94) M.P. Johnson, P. Hutchinson y N.H. March, Proc. Roy. Soc. A282,
283, (1964).
- (95) R.F. Jacobs y H.C. Andersen, Chem. Phys. 10, 73 (1975)
- (96) J.L. Lebowitz, J.K. Perkus y L. Verlet, Phys. Rev. 153,
250 (1967)