

ESPECTRO DE ABSORCION DE IMPUREZAS DIPOLARES  
ATRAPADAS EN RED DE GASES NOBLES.

- UNA SIMULACION DE DINAMICA MOLECULAR -

Jorge E. Sánchez Sánchez

#### AGRADECIMIENTOS:

Deseo agradecer por este conducto al Dr. Jorge Barojas Weber su dirección y apoyo moral en el desarrollo de esta tesis.

Al Dr. Marcelo Lozada Cassou por la guía decidida que ha significado para mi en la fase final de esta tesis.

Agradezco además las atenciones que para mi han tenido Antonio Aguilar y Guillermo Ramírez y la paciente labor de mecanografiado de Martha.

# I N D I C E

INTRODUCCION GENERAL.....	1
1A. PARTE.- DEFINICION DEL PROBLEMA.....	4
A.- MODELO DEL SISTEMA FISICO.....	5
B.- LOS POTENCIALES DE INTERACCION.....	14
C.- LAS CONDICIONES INICIALES.....	20
D.- LAS ECUACIONES DE MOVIMIENTO.....	22
E.- DESCRIPCION DEL METODO.....	26
F.- EL ESPECTRO DE ABSORCION.....	30
2A. PARTE.- EL PROGRAMA DE SIMULACION NUMERICA....	34
A.- EL PROGRAMA Y SUS PRUEBAS.....	35
B.- LA REVERSIBILIDAD TEMPORAL.....	46
3A. PARTE.- ESTUDIO DE CASOS.....	56
A.- LOS RESULTADOS DE B-B.....	57
B.- LOS RESULTADOS DE D: M: .....	67
C.- INTERPRETACIONES.....	87
4A. PARTE.- CONCLUSIONES Y LINEAS DE INVESTIGACION	91
APENDICE A .....	95
APENDICE B .....	103
BIBLIOGRAFIA.....	108

## INTRODUCCION GENERAL :

La idea principal de este trabajo, es retomar desde el punto de vista de la Dinámica Molecular (D.M.) los estudios hechos por la Dra. Estela Blaisten de Barojas (B-B) en su tesis doctoral<sup>(1)</sup> sobre el espectro de absorción de impurezas dipolares atrapadas en gases nobles.

En ella la Dra. Blaisten obtiene el mencionado espectro de una sola impureza sustitucional en una cadena lineal con condiciones a la frontera periódicas. Aplicando para ello, en el marco de la respuesta lineal, el método de las funciones de Green doblemente dependientes del Tiempo<sup>(2)</sup>, lo cual simplifica el trabajo ya que así el estudio del espectro infrarrojo se reduce a evaluar fluctuaciones temporales del momento dipolar sin importar ya la determinación de los estados del sistema<sup>(3)</sup>.

La importancia del trabajo de B-B radica en las siguientes razones:

- 1) Propone un modelo de interacción que permite explicar los resultados experimentales.
- 2) Estudia el problema de N cuerpos con interacción fuerte entre la cadena y la impureza. Existiendo un acoplamiento tan intenso entre los modos moleculares de baja frecuencia y los modos de la red que estos no pueden estudiarse por separado. Debido a tal in

teracción la teoría de perturbaciones usual no podría utilizarse para el estudio de los movimientos moleculares en presencia de modos de la red.

- 3) Predice una línea espectral en la región del infrarrojo lejano, correspondiente al modo de libración molecular (rotación constreñida). La cual aún no ha sido detectada dada la región del espectro en que se encuentra localizada.

El objetivo que perseguimos aquí entonces, es el de determinar el espectro de absorción infrarrojo de una molécula dipolar en interacción con una cadena infinita, aplicando para ello el método de la Dinámica Molecular y el modelo propuesto por B-B para dicho sistema.

Así, al reproducir de esta forma algunos de sus resultados este programa será un excelente prototipo, para diseñar un programa de simulación numérica con un modelo mas realista que el actual (un sólido F.C.C. con una impureza sustitucional e interacción a mas allá de los primeros vecinos) y así estudiar también otros problemas de sumo interés como el de absorción química.

A tal efecto esta tesis se encuentra estructurada de la siguiente forma:

En la primera parte se analizan globalmente las distintas componentes del problema; desde el sistema experimental y su modelo teórico, pasando por el potencial de interacción, las condiciones iniciales y el algoritmo de integración. Hasta; como, de los datos proporcionados por la dinámica es posible determinar el espectro de absorción de la impureza.

Para la segunda parte tenemos que esta se encarga de describir el funcionamiento del programa de simulación numérica y las pruebas a las que este ha sido sometido para comprobar su confiabilidad.

La tercera unidad ha sido dedicada a la presentación de los resultados de la simulación, contrastándose con los obtenidos por la Dra. Blaisten y dado el carácter de prototipo de este programa no se ha pretendido comparar dichos resultados cuantitativamente con la evidencia experimental.

En la última unidad se presentan algunas conclusiones de carácter general sobre los resultados obtenidos y se mencionan algunas posibles líneas de investigación en las cuales el programa de simulación numérica sería una valiosa ayuda.

## IA. PARTE.- DEFINICION DEL PROBLEMA

En esta unidad estudiamos los distintos elementos que constituyen el problema; como son: el sistema experimental y el modelo con el cual lo estamos representando. La interacción entre las partículas dada a través de su potencial, las condiciones iniciales elegidas para reproducir una situación específica del sistema experimental. Las ecuaciones de movimiento que nos corresponde integrar para obtener la evolución del sistema, el algoritmo de integración empleado y finalmente la conexión entre las variables microscópicas que describen la dinámica del sistema y el espectro de absorción observado experimentalmente.

## A.- MODELO DEL SISTEMA FISICO

El sistema que estudiaremos, idealizándolo con un modelo, es el de una impureza sustitucional de monóxido de carbono "CO", atrapada en una matriz de gases inertes de Neón, Argón, Kriptón y Xenón.

La impureza ocupa el sitio correspondiente a uno de los átomos de la red cristalina y el sistema completo se encuentra a bajas temperaturas ( de 4 a 40 K ).

El sistema red-impureza se prepara experimentalmente, (4, 5, 6 ) a partir de una mezcla de gas inerte (R) y gas molecular (M) en proporciones R/M = 2000. La mezcla se esparce con una tasa de depositación de 1 a 1000 mmole/h sobre de una ventana de CsBr mantenida en contacto con un bloque de cobre, todo lo cual se encuentra en el fondo de un tanque de Dewar, de temperatura variable, con Helio líquido.

El atrapamiento de moléculas en redes de gases raros tuvo como primer objetivo la estabilización de especies reactivas. Pimentel y sus colaboradores (7a), pudieron estudiar así el espectro infrarrojo (IR) de radicales libres y seguir la formación de uniones de Hidrógeno (7b). Una vez generado el sistema como se indicó en el párrafo anterior, sus constituyentes dipolares están altamente dilui-

dos por lo que se admitía que estos se encontraban aislados en el seno de la red de gas raro y no podían recombinarse. Además, la matriz es inerte y transparente en la región espectral donde absorben las impurezas atrapadas en la red.

En el curso de los primeros trabajos se admitió tácitamente que la influencia de la red sobre la impureza era débil, si no despreciable y no fue sino hasta posteriormente que la detección de dichos efectos "efectos de red" se hicieron evidentes (8).

Estos efectos se pusieron en evidencia por comparación del espectro de especie estable, tomado sucesivamente en matriz y en fase gaseosa. Para una matriz dada se pueden encontrar al menos tres factores que influyen sobre la estructura del espectro: i) el campo cristalino (efecto estático); ii) el acoplamiento con los fonones de la red (efecto dinámico); iii) la temperatura del sistema. Evidentemente, solo los dos primeros efectos se deben a la red aunque el tercero se encuentra altamente correlacionado con el segundo.

En el modelo teórico que utilizaremos en este trabajo para caracterizar a nuestro sistema, la red será representada por una cadena ideal de átomos, donde uno de ellos es sustituido por una molécula diatómica cuyo centro de masa "G" se mueve sobre el eje de la cadena. La molécula gira librando en el plano de la Figura 1 definido por la cadena y el eje molecular. Además la molécula también vibra a lo largo de su eje molecular.

La importancia del estudio de este sistema se desprende del hecho de que actualmente se sabe relativamente poco, de las modificaciones que un cristal induce sobre el espectro de vibración-rotación de moléculas aisladas en matrices <sup>(8a)9)</sup>, y como ya se hacia evidente arriba quizás al descubrir estas o mecanismos sencillos que nos permitan describir las se pueda algún día "restando" estos efectos del espectro total estudiar los mecanismos de reacciones químicas espectroscopicamente, de ahí que nos interese obtener el espectro infrarrojo de la impureza atrapada en la red cristalina, calculando por el método de Dinámica Molecular, la evolución dinámica de este sistema.

Con este método deseamos comprobar que si los efectos de la matriz sobre la impureza son lo suficientemente intensos como para reducir la rotación de la molécula a una libración en torno a una configuración de equilibrio, entonces, de acuerdo con los cálculos de B-B <sup>(1,10)</sup>, además de obtener la estructura de libración-vibración experimental el espectro de libración de la impureza se encuentra localizado en la región del infrarrojo lejano.

En 3 dimensiones, en lugar de existir un modo libracional existiran al menos dos (las proyecciones del movimiento de un trompo en dos planos perpendiculares), dando lugar a una banda de libración. Sin embargo como los diferentes modos libracionales tienen asociadas frecuencias propias muy cercanas en valor, es poco probable que esta estructura fina sea observada con la actual resolución experimental. <sup>(8,11)</sup>

../...

Por esta razón, un análisis de un modelo unidimensional tiene la ventaja de su relativa simplicidad matemática, sin perder el punto de vista físico de la situación real.<sup>(12)</sup> Además de la facilidad de cálculo, el trabajar con este modelo unidimensional nos permitirá comparar los resultados de la simulación numérica con los resultados teóricos obtenidos para este modelo por B-B<sup>(1,10)</sup> además con este programa unidimensional será sencillo optimizar la técnica de simulación para luego generalizarla a dos y tres dimensiones, así como modificar el tipo de impureza, de red o de interacción entre estos y otros elementos que definen al sistema.

Como ya lo hemos mencionado el sistema consiste de una cadena lineal de  $N$  átomos de masa  $m$  con posiciones  $x_i$  e impulsos  $p_i$  y una molécula diatómica heteronuclear de masa  $m_{AB} = m_A + m_B$  cuyo centro de masa se encuentra localizado en  $x_i \neq x_s$ . Para representar un sistema formado por un gran número de partículas se establecen condiciones a la frontera periódicas, lo que significa que en la frontera, a cada lado de la cadena, se repitan los extremos de un sistema idéntico. Como solo supondremos interacción entre próximos vecinos y la concentración de impurezas es débil, se desprecia la interacción de dipolo-dipolo entre las moléculas hetero-nucleares (figura 2).

La inclusión <sup>de</sup> la impureza en la red introduce dos grados de libertad adicionales, cuando se compara este sistema con una cadena de  $N + 1$  átomos.



MOLECULA	POSICION	MOMENTO	CARACTERISTICA INERCIAL
TRANSLACION	$x_i = G$	$p_i = m_{AB} \dot{x}_i$	$m_{AB} = m_A + m_B$
ROTACION	$\bullet$	$p_\theta = I \dot{\theta}$	$I = \mu r_0^2$
VIBRACION	$r$	$p = \mu \dot{r}$	$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$
RED			
TRANSLACION	$x_s \neq x_i$	$p_s = m \dot{x}_s$	$m$

TABLA 1.- Variables asociadas a los movimientos posibles de las partículas en el sistema. (  $r_0$  se refiere a la configuración de equilibrio).

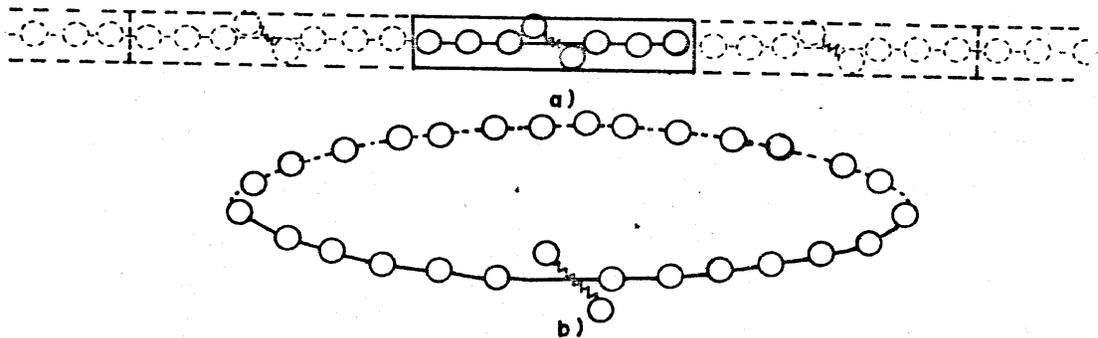


FIGURA 2.- Dos imágenes que representan las condiciones a la frontera periódicas de nuestro sistema.

En la tabla I se encuentran las variables asociadas a cada uno de estos movimientos:

- 1) Una vibración molecular interna a lo largo del eje internuclear asociando la distancia  $r$  a la separación entre los átomos de la molécula y  $p = \mu \dot{r}$  a su momento conjugado.
- 2) La rotación en el plano, caracterizada por el ángulo  $\theta$  al cual se asocia su momento conjugado  $p_\theta = I \dot{\theta}$

De modo que el movimiento total de la molécula está compuesto de una vibración interna o vibración molecular, una rotación forzada o libración y una translación o desplazamiento de su centro de masa.

En el transcurso de nuestro estudio admitiremos las siguientes aproximaciones, cuyo sentido físico y límite de validez discutiremos a continuación:

- 1) La vibración interna no está acoplada directamente con los modos de translación y de rotación de la molécula, ni con los de translación de la cadena.
- 2) El centro de masa molecular está restringido a desplazamientos a lo largo del eje de la cadena.
- 3) Solo se toman en cuenta interacciones entre próximos vecinos: átomo-átomo o átomo-molécula.

..//..

- 4) Supondremos también que la interacción entre la molécula y sus dos próximos vecinos es lo suficientemente fuerte como para reducir la rotación de la molécula a una libración alrededor de una configuración de equilibrio, en la cual la molécula diatómica está colocada perpendicularmente a la cadena.

La primera aproximación hecha en el trabajo de Blaisten-Barojas no fue tomada en cuenta en el programa de simulación numérica y se comprueba que la justificación dada por ella es correcta. Esto es, el desacoplamiento ocurre debido a que la frecuencia de vibración interna se encuentra totalmente por encima de las frecuencias externas de libración y de traslación de la red.

La segunda aproximación se basa en que el movimiento de traslación molecular no se acopla más que con los modos longitudinales de la cadena, debido a que el centro de masa de la molécula "G" está colocado en  $x_1$  (la abscisa del átomo sustituido) y será perturbado esencialmente por el movimiento de los átomos vecinos.

En cuanto a la tercera aproximación, esta es usual en el cálculo de fuerzas intermoleculares en los cristales atómicos y moleculares, con y sin impurezas, en donde son dominantes las fuerzas de mediano alcance como las de inducción y dispersión. En nuestro caso, las interacciones posibles entre la molécula y los átomos de la red son del tipo dipolo-dipolo inducido, dipolo inducido-dipolo inducido y las correspondientes a multipolo-

.../...

los superiores y por lo tanto dan origen principalmente al tipo de fuerzas de inducción y dispersión (13).

Y por último, la cuarta aproximación se fundamenta en que la interacción entre la impureza y sus vecinos debe ser tan intensa que no permiten que esta gire libremente. Aparte de que, debido a su tamaño, la impureza diatómica quede bastante apretada por los átomos de la red que le rodean, como para rotar libremente (fig. 3).

La validez de esta hipótesis dependerá de la capacidad que tenga el modelo para reproducir el espectro infrarrojo de la impureza.

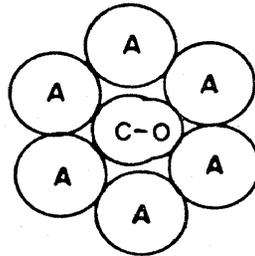


FIGURA 3.- Una representación de monóxido de carbono en un sitio sustitucional de argón sólido. Ref. (5).

A continuación describiremos los potenciales de interacción entre las distintas partículas del sistema.

## B.- LOS POTENCIALES DE INTERACCION

Como el modo interno de vibración esta desacoplado de los modos externos de rotación y de traslación, la energía potencial total podrá expresarse como una superposición de dos funciones:

$$V = V_1(r) + V_2(x_{s,s-1}, x_{i+1,i}, x_{i,i-1}, \theta)$$

La función  $V_1(r)$  representa la energía potencial interna entre los átomos de la molécula y depende solo de la separación interatómica.

La función  $V_2$  indica dos tipos de interacciones: el potencial  $V_R$  entre los átomos vecinos de masa  $m$ , los cuales dependen de sus distancias relativas  $x_{s,s-1}$ , y la interacción  $V_{RM}$  entre la molécula y sus dos vecinos, como función de las distancias de los átomos de la impureza a sus próximos vecinos  $x_{M,i}$  y  $x_{i,i-1}$  y de la orientación del eje de la molécula con respecto a la cadena representada por el ángulo  $\theta$ .

Para la interacción de dos átomos cualesquiera de la red se eligió un potencial Lennard-Jones (12-6) (14):

$$U_R = 4\epsilon_R \left( \left( \frac{\sigma_R}{x_{s,s-1}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_R}{x_{s,s-1}} \right)^6 \right)$$

Donde  $x_{s,s-1}$  representa la distancia relativa entre dos átomos de la cadena. Las constantes  $\epsilon_R$  y  $\sigma_R$  la profundidad del pozo de potencial y la separación interatómica para la cual la energía potencial

es cero se ilustran en la fig. 4. Los valores de estas constantes correspondientes a cristales de  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$  y  $\text{Xe}$  han sido obtenidas del trabajo de Pollack<sup>(15)</sup> y se encuentran tabulados en la tabla II.

La interacción entre la molécula y sus dos vecinos más próximos perturba la rotación de la molécula. Supongamos para fijar ideas que esta interacción puede ser representada por una suma de cuatro potenciales binarios.

Si los puntos de aplicación son los dos átomos vecinos de la impureza y los dos átomos de la misma, un análisis simple de las fuerzas ejercidas sobre el sistema, en ausencia de energía cinética, muestra que la molécula se coloca perpendicularmente al eje de la cadena. De acuerdo con la segunda aproximación que hicimos (pag. 11) el centro de masa  $G$  está obligado a permanecer sobre la cadena y entonces el movimiento de libración de la impureza (rotación forzada) es consecuencia de su interacción con los átomos vecinos en la cadena.

Así, la rotación libre alrededor de " $G$ " es frenada por las fuerzas que ligan a la molécula a los dos átomos vecinos, estableciéndose un régimen oscilatorio de amplitud reducida. Esta libración perturba entonces los movimientos de sus próximos vecinos, que a su vez transmiten la perturbación al movimiento de translación de " $G$ " (vease fig. 5). De modo que el acoplamiento entre la libración y la translación es indirecto y se realiza por medio de las vibraciones de los átomos  $m$ , las cuales solo ocurren a lo largo del eje de la cadena.

RED	$\epsilon_R/k_B$ (°K)	$\sigma_R$ (Å)	m (u.d.)
Ne	36.3	2.81	20.183
A	119.3	3.40	39.94
Kr	159.0	3.60	83.803
Xe	228.0	3.97	131.3

TABLA II.- CONSTANTES CARACTERISTICAS DE LAS REDES CRISTALINAS. (Ref. )

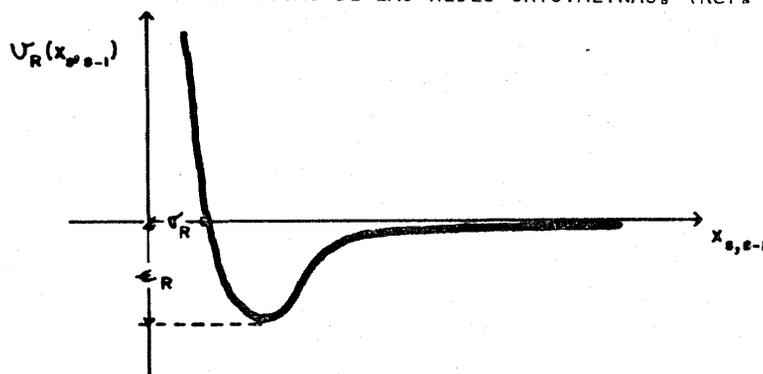


FIGURA 4.- Energía potencial intermolecular en función de la separación entre dos átomos de la cadena.

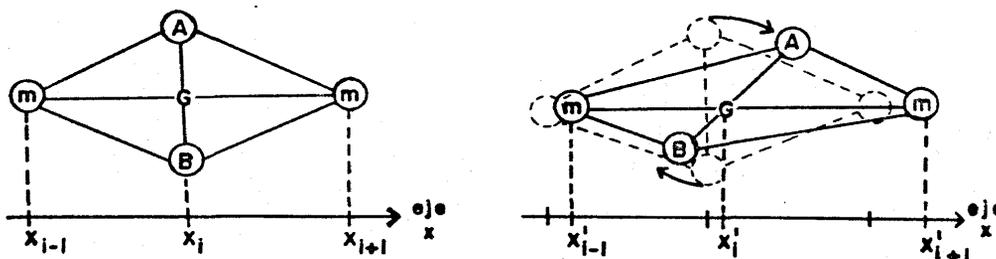


FIGURA 5.- Un movimiento posible del sistema de una configuración de equilibrio a otra fuera de él.

Aquí supondremos que la interacción entre la molécula y sus dos átomos vecinos se construye como superposición de cuatro potenciales Lennard-Jones (12-6)<sup>(16)</sup> donde los valores de  $\epsilon$  y  $\sigma$  de estos potenciales red molécula han sido ajustados para reproducir las frecuencias experimentales características del espectro de Co en matrices de Ne, Ar, Kr y Xe<sup>(17,18)</sup>. En los trabajos de B-B<sup>(1,10)</sup> y Vicente Hinnestrosa<sup>(13)</sup> se han calculado dichas constantes y aparecen en la Tabla III.

De este modo, la superposición de las cuatro interacciones conduce a un potencial que depende implícitamente de la orientación del eje molecular con respecto a la cadena.

Este potencial se escribe entonces como:

$$V_{RM}(x_{i+1}, x_i, x_{i-1}, \theta) = 2\epsilon \sum_{\alpha=1}^4 \left( \left( \frac{\sigma}{R_{\alpha}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R_{\alpha}} \right)^6 \right)$$

Donde la geometría del modelo, esquematizada en la Fig. 6 explica el significado de las distancias.

Como el modo interno de vibración está desacoplado de los modos externos, a bajas temperaturas la energía potencial intermolecular  $V_i(r)$  la podemos aproximar por la de un oscilador armónico:

$$V_i(r) = (1/2) k \Delta r^2$$

Donde  $k$  es la constante de fuerza del resorte y  $\Delta r$  la deformación de la distancia interatómica a partir de la situación de equilibrio en que  $r = r_0$ . Los valores de estas constantes correspondientes a la impureza de Co son  $k = 18.7 \times 10^{-5}$  dinas/cm y  $r_0 = 1.1282 \text{ \AA}$

Tenemos entonces que la energía potencial total del sistema vendrá dada por:

$$V = (1/2)k\Delta r^2 + 4\epsilon_R \sum_{\substack{n \\ s \neq n}} \left( (\sigma_n/x_{s,n-1})^{12} - (\sigma_n/x_{s,n-1})^6 \right) + 2\epsilon \sum_{\alpha=1}^4 \left( (\sigma/R_\alpha)^{12} - (\sigma/R_\alpha)^6 \right)$$

Dadas las expresiones anteriores para la interacción entre los átomos de la red y para la interacción entre la impureza y sus próximos vecinos, empleando como unidades reducidas para la distancia y para el potencial  $\sigma_R$  y  $\epsilon_R$  respectivamente, ambos potenciales quedarán expresados en dichas unidades por:

$$U_R^* = 4 \left( (1/x_{s,n-1}^*)^{12} - (1/x_{s,n-1}^*)^6 \right)$$

$$U_{RM}^* = 2\epsilon^* \left( (\sigma^*/R_\alpha^*)^{12} - (\sigma^*/R_\alpha^*)^6 \right)$$

en las que:

$$\begin{aligned} x_{s,n-1}^* &= x_{s,n-1}/\sigma_R & , & & R_\alpha^* &= R_\alpha/\sigma_R \\ \epsilon^* &= \epsilon/\epsilon_R & , & & \sigma^* &= \sigma/\sigma_R \end{aligned}$$

SISTEMA	$\epsilon / k_B$ (°K)	$\sigma$ (Å)
CO - Ne	24.00	3.001
	29.17	3.320
	39.50	3.880
	44.50	4.120
CO - A	14.80	3.220
	16.24	3.380
	19.60	3.720
	24.90	4.201
CO - Kr	12.03	3.320
	14.76	3.720
	15.48	3.820
	16.98	4.020
CO - Xe	13.40	3.480
	14.25	3.580
	19.28	4.120
	21.00	4.299

TABLA III.- Constantes ajustadas para el potencial L-J (12-6).  
(Ref. 13).

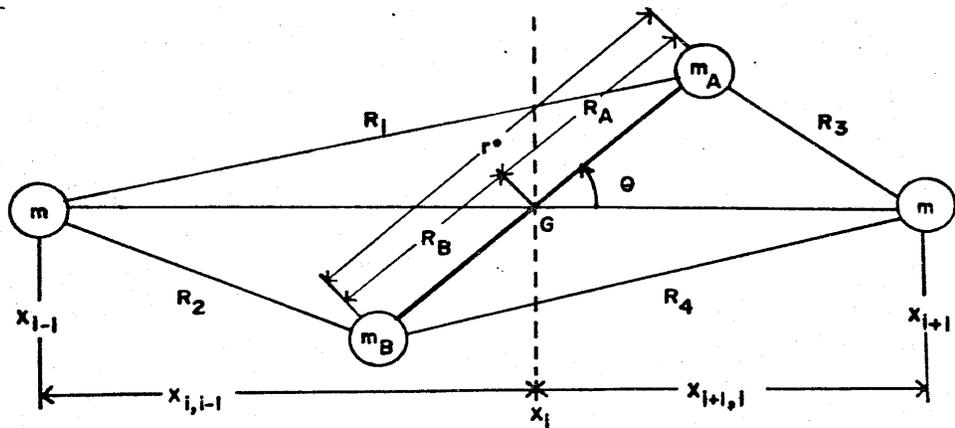


FIG. 6.- Representación geométrica de las distancias  $R_\alpha$  en el modelo.

$$R_1^2 = (x_{i,i-1})^2 + R_A^2 - 2R_A(x_{i,i-1})\cos\theta$$

$$R_2^2 = (x_{i,i-1})^2 + R_B^2 - 2R_B(x_{i,i-1})\cos\theta$$

$$R_3^2 = (x_{i+1,i})^2 + R_A^2 - 2R_A(x_{i+1,i})\cos\theta$$

$$R_4^2 = (x_{i+1,i})^2 + R_B^2 - 2R_B(x_{i+1,i})\cos\theta$$

Donde:

$$R_A = m_B r_0 / m_{AB} \quad \text{y} \quad R_B = m_A r_0 / m_{AB}$$

### C) LAS CONDICIONES INICIALES

#### a) Condiciones iniciales de la red.

La red cristalina es generada colocando átomos en posiciones que equidistan una distancia " $\sigma$ " entre si, de tal forma que el sistema posea una densidad numérica reducida  $\rho_L^*$  a dimensional que corresponda a las condiciones que se tratan de simular:  $\rho_L^* = (\rho_L/m)\sigma_R$

En términos del número  $N$  de átomos y de la densidad reducida  $\rho_L^*$ , la longitud de la celda computacional en la que se encontrará la cadena lineal será:

$$L^* = L/\sigma_R = N/\rho_L^*$$

Las magnitudes de las velocidades iniciales son asignadas al azar con una distribución gaussiana, de tal modo que a una temperatura  $T$  la celeridad cuadrática media del sistema  $V_{RMS}$  sea tal que se satisfaga el teorema de equipartición de la energía:

$$(1/2)K_B T = (1/2) m V_{RMS}^2$$

De donde:  $V_{rms} = \sqrt{K_B T / m}$

con:  $K_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura y  $m$  la masa de las partículas de la red, la dirección de dichas velocidades es a lo largo del eje de la cadena y su sentido al azar.

Como el sistema completo se encuentra en reposo se debe cumplir además que la velocidad media del sistema  $\bar{V} = 0 = (1/N) \sum_{i=1}^N v_i$ . De tal forma que si al generarse el sistema esta condición no se cumple, a cada partícula se le resta  $\bar{V}/N$  con lo cual se logra hacerla cumplir.

b) Condiciones iniciales de la impureza diatómica.

El eje de la molécula diatómica se encuentra inicialmente en la configuración de equilibrio, esto es, perpendicularmente al eje de la cadena y con una longitud  $r_0$ . Vibrando, rotando y trasladándose de manera que su centro de masa esté moviéndose siempre a lo largo del eje de la cadena.

La velocidad inicial de traslación de la impureza esta dada por el procedimiento de la sección anterior, como si su centro de masa fuera también un átomo de la cadena.

Y las velocidades iniciales de cada átomo de la impureza se eligen de tal forma que la suma de las energías cinéticas iniciales de estos coincida con la suma de la energía cinética libracional  $E_L = \hbar \omega_L$  y la energía cinética vibracional  $E_V = \hbar \omega_V$  determinadas de los datos experimentales, sumando a este resultado la velocidad de traslación a lo largo de la cadena, del centro de masa molecular. De modo que las velocidades iniciales de dichos átomos resultan ser:

$$\vec{v}_A = (r_{A0} \dot{\theta} + \dot{x}_i, \dot{r}_A / (1.0 + M_A / M_B)) \quad \vec{v}_B = (-r_{B0} \dot{\theta} (M_A / M_B) + \dot{x}_i, (\dot{r}_A M_A) / (M_A + M_B))$$

Donde:  $r_{A0}$  y  $r_{B0}$  son las distancias radiales en el equilibrio del átomo A y del átomo B de la molécula al centro de masa molecular  $\hat{\omega} = \sqrt{(2\hbar\omega_L)/\mu r_0^2}$  es la frecuencia angular clásica de libración.  $\dot{x}_i$  es la velocidad del centro de masa molecular a lo largo del eje x.  $\dot{r}_A$  la correspondiente velocidad radial del átomo A.  $M_A$  y  $M_B$  las respectivas masas de los átomos de la impureza.

#### D) LAS ECUACIONES DE MOVIMIENTO

a) Las ecuaciones de movimiento de translación de los átomos de la red que no son vecinos de la impureza!

A partir de las ecuaciones de potencial podemos calcular la fuerza  $\vec{F}_s(x_{s,s-1})$  sobre el átomo s de la red, debida a su próximo vecino s-1 :

$$\vec{F}_s(x_{s,s-1}) = -\nabla U_R = -(\partial U_R / \partial x_{s,s-1}) \hat{x}_{s,s-1}$$

Derivando el potencial tenemos entonces que:

$$\vec{F}_s(x_{s,s-1}) = 48e_R / \sigma_R \left( (\sigma_R / x_{s,s-1})^4 - (\sigma_R / x_{s,s-1})^8 \right) \hat{x}_{s,s-1}$$

Por tanto las ecuaciones de movimiento traslacional para los átomos de la red, que no son próximos vecinos de la impureza quedaran como:

$$(m\sigma_R^2/48e_R) d^2(x_s/\sigma_R)/dt^2 = \sum' x_{s,s\pm 1} / \sigma_R \left( (\sigma_R/x_{s,s\pm 1})^4 - (\sigma_R/x_{s,s\pm 1})^8 \right)$$

Donde  $\sum'$  significa que la suma solo se realiza entre los próximos vecinos del átomo s ; s+1 y s-1 .

Si tomamos como unidad reducida de tiempo:  $\tau_0 = (m\sigma_R^2/48e_R)^{1/2}$  y a  $\sigma_R$  como unidad reducida de distancia, la ecuación de movimien

to en unidades reducidas para cada partícula quedará como:

$$d^2 \vec{x}_s^* / dt^{*2} = \sum' (\vec{x}_{s,s\pm 1}) \varphi(\vec{x}_{s,s\pm 1}) \quad 1.1$$

con:  $\vec{x}^* = (\vec{x} / \sigma_R)$ ,  $t^* = (t / \tau_0)$  y  $\varphi(x_{s,s\pm 1}^*) = (1/x_{s,s\pm 1}^*)^{14} - (1/x_{s,s\pm 1}^*)^8$

Esta última ecuación se integra empleando el algoritmo de Verlet de diferencias finitas, (véase sección 1.E.).

b) Las ecuaciones de traslación de los átomos de la red, vecinos próximos de la impureza.

Para los átomos vecinos de la impureza,  $i-1$  e  $i+1$ , tomamos en cuenta las tres interacciones posibles. Esto es: el átomo  $i-1$  con su próximo vecino  $i-2$  de la red, el átomo  $i-1$  con el átomo A de la impureza y el átomo  $i-1$  con átomo B de la molécula. Igualmente para el átomo  $i+1$ , su interacción con su próximo vecino de la red  $i+2$  y con los átomos A y B de la impureza.

Así, si  $\vec{F}_{i\pm 1,x}$  es la componente a lo largo del eje x de la resultante de estas tres interacciones sobre la partícula  $i\pm 1$  la ecuación de movimiento resultante será:  $\vec{F}_{i\pm 1,x} = (m\sigma_R^2 / 486R) d^2 (\vec{x}_{i\pm 1} / \sigma_R) / dt^2$

Donde:

$$F_{i\pm 1,x} = \frac{x_{i\pm 2,i\pm 1}}{\sigma_R} \left( \left( \frac{\sigma_R}{x_{i\pm 2,i\pm 1}} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma_R}{x_{i\pm 2,i\pm 1}} \right)^8 \right) + \frac{\sigma_R^2 C_{RM}}{2 \sigma_{RM}^2 C_R} \left[ x_{i\pm 1,A} \left( \left( \frac{\sigma_{RM}}{R_{i\pm 1,A}} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma_{RM}}{R_{i\pm 1,A}} \right)^8 \right) + x_{i\pm 1,B} \left( \left( \frac{\sigma_{RM}}{R_{i\pm 1,B}} \right)^{14} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma_{RM}}{R_{i\pm 1,B}} \right)^8 \right) \right]$$

$\vec{x}_{i\pm 1}$  es la posición de cualquiera de los dos próximos vecinos de la impureza  $\vec{x}_{i\pm 2,i\pm 1}$  es la posición relativa entre el próximo vecino de la impureza  $i\pm 1$  y su átomo vecino de la red  $i\pm 2$ .

$\vec{R}_{i1,A}$  es el vector relativo entre el próximo vecino de la impureza y el átomo A de la misma.

$\vec{R}_{i1,B}$  es el vector relativo entre el próximo vecino de la impureza y el átomo B de la misma.

La ecuación de movimiento anterior expresada en unidades

reducidas es:

$$\frac{d^2 x^*}{dt^{*2}} = x_{i2,i1}^* \psi(x_{i2,i1}^*) + \frac{e_{CM}^*}{2\sigma_{RM}^{*2}} \left[ x_{i1,A}^* \psi(R_{i1,A}^*) + x_{i1,B}^* \psi(R_{i1,B}^*) \right] \quad 1.2$$

con:  $e^* = e / e_R$ ,  $\sigma^* = \sigma / \sigma_R$ , las demás variables se encuentran en unidades reducidas de distancia y tiempo y la función  $\psi$  es la definida en la expresión 1.1.

Esta última ecuación es similar a la 1.1, solo que con un término más, pues los átomos de la red alejados de la molécula solo interactúan con sus dos átomos más próximos, mientras que como ya mencionamos los átomos cercanos a la impureza tienen tres interacciones posibles.

c) Ecuaciones de translación para los átomos de la impureza

Cada átomo de la impureza sufre por separado dos interacciones debidas a cada uno de los átomos más próximos a esta, aparte de la interacción armónica que se ejercen entre si el átomo A y el B.

De modo que también cada átomo de la impureza está influido por tres fuerzas y así los movimientos independientes de los átomos A y B originan la vibración, rotación y translación de la molécula como un todo.

Tenemos entonces dos átomos con dos coordenadas relativas al centro de masa molecular cada uno, esto daría en total cuatro ecuaciones de movimiento para la impureza, pero tenemos además dos constricciones que son: i) El centro de masa de la molécula "G" solo se traslada a lo largo

del eje x. ii) La molécula solo vibra a lo largo del eje intermolecular.

A consecuencia de ello, solo bastarán dos ecuaciones de movimiento para describir el movimiento interno de la molécula, pudiéndose determinar las posiciones restantes de las ecuaciones de restricción; así:

Para el átomo A encontramos que sus coordenadas de posición quedan descritas por:

$$M_A d^2 x_{iA} / dt^2 = F_x(i+1, iA) + F_x(i-1, iA) - k \Delta r (x_{iA} - x_i) / r_A$$

$$M_A d^2 y_{iA} / dt^2 = F_y(i+1, iA) + F_y(i-1, iA) - k \Delta r (y_{iA} / r_A)$$

Y conocidas estas coordenadas las restricciones nos dan las coordenadas para el átomo B:  $(x_{iB}^*, y_{iB}^*) = -(M_A / M_B) (x_{iA}^*, y_{iA}^*)$

Asimismo la traslación del centro de masa de la impureza queda descrito por:  $(M_A + M_B) d^2 x_i / dt^2 = F_x(i+1, iA) + F_x(i-1, iA) + F_x(i+1, iB) + F_x(i-1, iB)$

Sustituyendo las fuerzas indicadas por sus respectivos valores y escribiendo el resultado en unidades reducidas:

$$\frac{d^2 x_{iA}^*}{dt^{*2}} = \frac{m_R e_{RM}^*}{2 M_A \sigma_{RM}^{*2}} \left[ \psi(R_3^* / \sigma_{RM}^*) (x_{iA}^* - x_{i+1}^*) + \psi(R_1^* / \sigma_{RM}^*) (x_{iA}^* - x_{i-1}^*) \right] - \frac{\mu w \Delta r^*}{M_A r_A^*} (x_{iA}^* - x_i^*)$$

$$\frac{d^2 y_{iA}^*}{dt^{*2}} = \frac{m_R e_{RM}^* y_{iA}^*}{2 M_A \sigma_{RM}^{*2}} \left[ \psi(R_3^* / \sigma_{RM}^*) + \psi(R_1^* / \sigma_{RM}^*) \right] - \frac{\mu w \Delta r^*}{M_A r_A^*} y_{iA}^* \quad 1.3$$

$$\frac{d^2 x_i^*}{dt^{*2}} = \frac{m_R e_{RM}^*}{2(M_A + M_B) \sigma_{RM}^{*2}} \left[ \psi(R_3^* / \sigma_{RM}^*) (x_{iA}^* - x_{i+1}^*) + \psi(R_1^* / \sigma_{RM}^*) (x_{iA}^* - x_{i-1}^*) + \psi(R_4^* / \sigma_{RM}^*) (x_{iB}^* - x_{i+1}^*) + \psi(R_2^* / \sigma_{RM}^*) (x_{iB}^* - x_{i-1}^*) \right]$$

Los conjuntos de ecuaciones diferenciales dados por 1.1, 1.2 y 1.3 se resuelven aplicando el método de la dinámica molecular, para ello hay que elaborar las instrucciones que permitirán a la computadora efectuar dichas integraciones, pero antes de discutir las daremos una descripción de dicho método y analizaremos la forma en que los

resultados numéricos deberán ser interpretados para obtener el espectro de absorción infrarrojo de la impureza.

## E) DESCRIPCION DEL METODO

En términos muy generales, para estudiar un sistema físico con el método de la dinámica molecular deben tenerse en cuenta las siguientes componentes:

- I) La interacción entre partículas
- II) Las fronteras del espacio, en que están confinadas dichas partículas.
- III) Las fuerzas externas que actúan sobre las partículas.

El procedimiento más sencillo en D.M. (como ocurre en nuestro caso) elimina dos de estas componentes y estudia el movimiento de un sistema aislado en el que las partículas se encuentran encerradas en una celda computacional con condiciones a la frontera periódicas lo cual elimina efectos de superficie al tomar en cuenta solo las interacciones entre partículas y no entre estas y el recipiente o celda en el que se encuentran. Para sistemas más complejos, en los que las dos últimas componentes sean indispensables, se puede consultar el artículo de revisión de William-G. Hoover<sup>(19)</sup>.

Si las fuerzas entre las partículas son conservativas, entonces el ímpetu y la energía son constantes de movimiento. Además como el número de partículas es constante, la masa del sistema también se conserva.

En el caso usual las fuerzas son debidas a contribuciones por pares, de manera que la fuerza sobre una partícula  $i$  es debida a la acción de las restantes  $N-1$  partículas del sistema:

$$\vec{F}_i = -\nabla_i \sum_{j \neq i}^N \phi(r_{ij})$$

Una vez postulada la expresión para el potencial de interacción  $\phi(r_{ij})$  se dan las posiciones y velocidades iniciales de cada partícula (i.e. se inicializa el sistema como ya lo hicimos anteriormente). Para cada instante de tiempo posterior al inicial, las trayectorias de las partículas se generan resolviendo sus respectivas ecuaciones de movimiento:  $\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}$

Para lo cual existen al menos cinco métodos diferentes cuya aproximación numérica es equivalente (20, 21, 22, 23, 24)

Aquí usaremos el algoritmo de integración mas sencillo; desarrollado por Verlet (20) y basado en el método de diferencias finitas a partir de los siguientes desarrollos de Taylor de  $\vec{r}_i(t+\Delta t)$  y

$$\begin{aligned} \vec{r}_i(t-\Delta t) : \quad \vec{r}_i(t+\Delta t) &= \vec{r}_i(t) + \dot{\vec{r}}_i(t)\Delta t + \frac{\vec{F}_i(t)}{2m_i} \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3) \\ \vec{r}_i(t-\Delta t) &= \vec{r}_i(t) - \dot{\vec{r}}_i(t)\Delta t + \frac{\vec{F}_i(t)}{2m_i} \Delta t^2 - \mathcal{O}(\Delta t^3) \end{aligned}$$

Sumando ambos desarrollos y despejando  $\vec{r}_i(t+\Delta t)$  obtenemos:

$$\vec{r}_i(t+\Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-\Delta t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad 1.4$$

Que como puede observarse es un algoritmo de integración, un orden de magnitud mas aproximado que aquel del desarrollo de Taylor de  $\vec{r}_i(t+\Delta t)$  de la antepenúltima ecuación.

De este modo, usando el algoritmo de Verlet nuestras ecuaciones de movimiento quedan como:

$$\vec{F}_i(t) \approx m_i (\vec{r}_i(t+\Delta t) - 2\vec{r}_i(t) + \vec{r}_i(t-\Delta t)) / \Delta t^2$$

Lo cual quiere decir que si mantenemos un registro de las coordenadas  $\vec{r}_i$  en el tiempo  $t$  (para las cuales se puede calcular  $\vec{F}_i(t)$ ) y en el instante anterior  $t-\Delta t$ , entonces, usando la ecuación 1.4, pueden calcularse las nuevas coordenadas para el instante  $t+\Delta t$ .

El intervalo de tiempo  $\Delta t$  (también llamado paso de integración) debe elegirse lo suficientemente largo como para que la trayectoria de la partícula, recorrida en el tiempo de cómputo disponible proporcione información significativa. Sin embargo  $\Delta t$  deberá ser lo suficientemente corto como para que la ecuación de diferencias finitas en que se transforma la ecuación diferencial no falle en la conservación de energía y sea entonces una mala aproximación a la ecuación de movimiento.

El equilibrio entre estos dos criterios contradictorios se establece generalmente en forma empírica. En un gas diluido  $\Delta t$  deberá ser lo suficientemente pequeño, para que una sola colisión (del orden de un picosegundo  $10^{-12}$ s, a la temperatura ambiente) transcurra en varios pasos de integración.

Para un fluido denso o para un sólido,  $\Delta t$  deberá elegirse de modo que un período vibracional típico sea, por ejemplo, del orden de 10 intervalos de tiempo, para el caso presente  $\Delta t$  fue del orden de  $10^{-15}$ s.

El número de pasos de tiempo, es decir de configuraciones, esta limitado por los ciclos de tiempo de las computadoras usadas y esencialmente depende de la rapidez de la computadora, de las facilidades del sistema periférico y obviamente del tiempo de cómputo disponible.

Una estadística razonable implica, al menos, cálculos del orden de miles de configuraciones. Algunas argumentaciones a favor de la D.M. se encuentran en el apéndice.

Una vez que las trayectorias han sido construidas, el problema de D.M. ha sido resuelto. Lo que resta por hacer es interpretar los datos (posiciones, velocidades y fuerzas para cada partícula en cada configuración) y decidir que variables o promedios representan mejor los resultados.

En nuestro caso estamos interesados en determinar el espectro de absorción de la impureza a partir de sus coordenadas para lo cual necesitamos encontrar expresiones que relacionen ambas cantidades, lo que haremos a continuación.

## F) EL ESPECTRO DE ABSORCION

De acuerdo con el formalismo de la teoría de la respuesta lineal (2, 25, 3) el espectro de absorción de un sistema con momento dipolar total  $\vec{M}$ , cuando se le coloca en un campo eléctrico  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$

es:

$$I(\omega) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \vec{M}(0) \cdot \vec{M}(t) \rangle_0 \quad 1.5$$

Es decir que el espectro de absorción de un sistema con momento dipolar total  $\vec{M}$  está dado por la transformada de Fourier de la función de Autocorrelación del momento dipolar en el equilibrio termodinámico, en ausencia del campo de perturbación.

Como la impureza es una molécula diatómica heteronuclear, posee un momento dipolar eléctrico permanente  $\vec{M}_0$  que depende de la coordenada interna  $r$  de la molécula. Por estar atrapada esta molécula en la red cristalina, su distribución de carga interactúa con las distribuciones de carga de los átomos vecinos, lo cual da lugar a momentos inducidos en la molécula y en los átomos vecinos de modo que:

$$\vec{M} = \vec{M}_0(r) + \vec{M}^{IND}(\theta, x_i, x_{i+1}, x_{i-1})$$

Como solo nos interesa el espectro de la impureza, dado que la contribución del momento inducido ante el momento permanente de la molécula se puede despreciar ante este último, así, el momento dipolar instantáneo será básicamente:  $\vec{M}_{imp} = \vec{M}_0(r)$

Este momento dipolar lo podemos descomponer en dos partes, una paralela y otra perpendicular al eje de la cadena. Tomando  $|\vec{M}_0| = M_0$  dicha descomposición queda como:

$$M_{x_{imp}} = M_0(r) \cos(\pi/2 + \Delta\theta) = -M_0(r) \sin \Delta\theta$$

$$M_{y_{imp}} = M_0(r) \sin(\pi/2 + \Delta\theta) = M_0(r) \cos \Delta\theta$$

Desarrollando en serie de Taylor la parte radial en ambas expresiones, suponiendo que el momento dipolar varía linealmente con  $\Delta r$  y desarrollando en serie de potencias las funciones trigonométricas, resulta (despreciando términos de orden superior):

$$M_{x_{imp}} \approx -\Delta\theta (M_0(r_0) + (\partial M_0 / \partial r)_0 \Delta r)$$

$$M_{y_{imp}} \approx M_0(r_0) + (\partial M_0 / \partial r)_0 \Delta r$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación 1.5 se obtiene que:

$$L_{imp}(\omega) = (1/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \left( \langle M_x M_x(t) \rangle + \langle M_y M_y(t) \rangle \right)$$

y realizando los cálculos

$$L_{imp}(\omega) = (M_0^2/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \Delta\theta_0 \Delta\theta_t \rangle + (M_1^2/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \Delta\theta_0 \Delta r_0 \Delta\theta_t \Delta r_t \rangle + \\ + (M_1^2/2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \Delta r_0 \Delta r_t \rangle + \\ + (M_0 M_1/2\pi) \left( \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \Delta\theta_0 \Delta\theta_t \Delta r_t \rangle + \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \Delta\theta_0 \Delta r_0 \Delta\theta_t \rangle \right)$$

Donde:  $M_1 = (\partial M_0 / \partial r)_0$  y  $M_0 = M_0(r_0)$

El último término entre paréntesis se cancela pues se está considerando que el momento de vibración es independiente del de rotación.

De este modo, identificando la variable  $\Delta\theta$  como una cantidad asociada a la libración de la impureza,  $\Delta r$  a la vibración y  $\Delta r \Delta\theta$  a la combinación de ambos movimientos, se observa que el espectro infrarrojo de la molécula, está formado por las siguientes tres contribuciones:  $I_{mp}(\omega) = I_L(\omega) + I_V(\omega) + I_{LV}(\omega)$

En la que:

$$I_L(\omega) = (M_1^2 / 2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \Delta\theta_0 \Delta\theta_t \rangle$$

$$I_V(\omega) = (M_1^2 / 2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \Delta r_0 \Delta r_t \rangle$$

$$I_{LV}(\omega) = (M_1^2 / 2\pi) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \Delta\theta_0 \Delta r_0 \Delta\theta_t \Delta r_t \rangle \quad 1.7$$

Puesto que como resultado de la simulación numérica del sistema podemos conocer  $\Delta\theta_t$ ,  $\Delta r_t$  y por tanto  $\Delta r_t \Delta\theta_t$ , entonces podemos conocer la dependencia funcional de estas cantidades con el tiempo y además la transformada de Fourier de su función de correlación en el equilibrio térmico será proporcional al espectro correspondiente a la impureza.

### CONCLUSIONES DE LA PRIMERA PARTE :

En este capítulo, a partir de algunas aproximaciones con sentido físico y utilidad práctica para los cálculos, hemos llegado a un modelo simplificado con los rasgos fundamentales del sistema real.

También hemos construido para este modelo las ecuaciones de movimiento del sistema y hemos obtenido finalmente las expresiones a partir de las cuales conociendo la evolución temporal de las variables dinámicas del sistema es posible determinar las distintas contribuciones al espectro de la impureza dipolar, relacionando así con la Dinámica Molecular las variables microscópicas del sistema con nuestra observable macroscópica.

En el próximo capítulo se ampliarán algunos detalles sobre el programa de simulación numérica de la cadena con su impureza dipolar

2a. PARTE.- EL PROGRAMA DE SIMULACION NUMERICA

En esta unidad, considerando innecesario dar una explicación detallada de las instrucciones nos limitaremos únicamente a mencionar la función que realizan en conjunto las distintas partes del programa.

Mencionaremos también las pruebas que se realizaron para estimar el error numérico acarreado, y finalmente trataremos las conclusiones del estudio de la reversibilidad temporal del algoritmo para utilizarla de ser posible como una prueba mas del programa de simulación numérica.

## A.- EL PROGRAMA Y SUS PRUEBAS

### a) El programa de Simulación:

Para obtener el espectro asociado a la impureza, valiéndose de la HP-3000 del centro de cómputo de la UAM-I, fue necesario diseñar y correr para cada sistema tres versiones semejantes al programa de simulación prototipo cuyo diagrama de bloques aparece en la figura 7.

Esto se hizo necesario debido a que, dejar evolucionar al sistema con 101 partículas en una sola corrida las 3024 iteraciones ( $10^{-12}$  s de tiempo real) le hubiera llevado a la HP de 30 minutos a 1 hora y 30 minutos según estuviera cargada de trabajo.

Estas versiones del programa de simulación están estructuradas de tal forma que; la primera sirve para inicializar el sistema, seguir su evolución hasta una iteración máxima (mil o mas iteraciones) y guardar las configuraciones finales del sistema, como datos iniciales para la siguiente versión la cual parte de estas configuraciones y genera la evolución del sistema hasta que este se encuentra en el equilibrio térmico con cierta aproximación (dos mil iteraciones o mas) Finalmente la tercera versión parte de la configuración final obtenida con la versión anterior y evoluciona al sistema 1024 iteraciones mas, guardando los datos de vibración y rotación que se requieren para determinar el espectro de absorción de la impureza graficando además los valores de temperatura y energía total del sistema.



La lentitud de la HP-3000 para obtener los resultados, nos convenció de adaptar entonces el programa a la CYBER-CDC6500, en la que el tiempo para las 3024 iteraciones con 101 partículas se redujo a casi cinco minutos de procesamiento, casi independientemente de la carga de trabajo a que esta máquina se encuentre sometida, por lo que para esta máquina se diseñó una cuarta versión que conjuntaba las tres versiones de HP en una sola. Esto permitió posteriormente duplicar el número de partículas y obtener evoluciones más largas de cada sistema (10192 iteraciones en un tiempo de procesamiento de media hora).

Como se aprecia en la figura 7 el programa prototipo está constituido por el conjunto de instrucciones (en FORTRAN IV) que nos permitirán resolver nuestro problema de D.M. de acuerdo a como lo estudiamos en la parte I.E.

Estas instrucciones están divididas en cuatro grupos principales de acuerdo con el diagrama de bloques:

a) Instrucciones del Programa Principal:

Estas inicializan el sistema, generan las posiciones de los átomos en la cadena para la primera configuración de acuerdo a la densidad lineal de este. Las velocidades iniciales se asignan al azar con distribución gaussiana y de acuerdo a la temperatura que se desee reproducir. También se dan aquí, las posiciones y velocidades iniciales de los átomos de la impureza. Después de inicializado el sistema se dan aquí las llamadas a las subrutinas necesarias y en el orden requerido para determinar la evolución del sistema a partir de las condiciones iniciales ya definidas.

BLOQUE I

b) Instrucciones de la subrutina ALPHA

BLOQUE II

Son las que permiten elaborar la tabla de primeros vecinos de cada átomo; incluyendo las condiciones de periodicidad esto es que los primeros vecinos del átomo N+1 son el N y el 1 y los primeros vecinos del átomo 1 son el N+1 y el 2.

c) Instrucciones de la subrutina CALPO

BLOQUE III

Sirven para calcular el potencial y la fuerza sobre cada partícula del sistema debidos a sus primeros vecinos. Incluye también las instrucciones que determinan la interacción entre la impureza y sus primeros vecinos.

d) Instrucciones de la subrutina INIT

BLOQUE IV

Una vez calculados el potencial y la fuerza sobre cada partícula en el Bloque III, el Bloque IV usa esta información para integrar las ecuaciones de movimiento y así obtener las nuevas posiciones y velocidades del sistema. Estos datos se requieren para volver a calcular el potencial y la fuerza entre todas las partículas en la siguiente configuración, para integrar una vez mas las ecuaciones de movimiento si aún no se trata del último paso de integración y así sucesivamente. Además entre estas instrucciones se encuentran también las que se encargan de calcular la temperatura y la energía total de cada configuración.

b) La transformada rápida de Fourier.

Como concluíamos al finalizar el capítulo F de la primera parte; para determinar los distintos elementos que constituyen al espectro de absorción de la impureza, es necesario obtener la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de la amplitud vibracional  $\langle \Delta r_0 \Delta r_1 \rangle$  de la función de autocorrelación de la amplitud rotacional  $\langle \Delta \theta_0 \Delta \theta_1 \rangle$  y de  $\langle \Delta \theta_0 \Delta r_0 \Delta \theta_1 \Delta r_1 \rangle$ .

Para hacer el cálculo de la transformada, se emplea el algoritmo de la transformada rápida de Fourier --FFT\*-- (26, 27), usando los datos  $\Delta \theta$ ,  $\Delta r$  y  $\Delta r \Delta \theta$  obtenidos en el programa de simulación numérica.

Este algoritmo (cuyo diagrama de bloques aparece en la fig. 8), es una forma muy eficiente para obtener transformadas discretas de Fourier, pues reduce el número de operaciones involucradas del cálculo tradicional de manera considerable (para una transformada de N puntos, se requieren  $N^2$  multiplicaciones y  $N(N-1)$  sumas mientras que para la FFT se requieren únicamente  $\frac{N}{2} (\log_2 N)$  multiplicaciones y  $N \log_2 N$  sumas, véase Fig. 9). El apéndice B muestra para un caso sencillo como es que esto ocurre.

De tal forma que la FFT, para una transformada de 1024 puntos se realiza en un tiempo 200 veces menor que con el cálculo tradicional.

\* De sus siglas en inglés "FAST FOURIER TRANSFORM".

Sin embargo este solo hecho no hubiera sido suficiente para optimizar el tiempo de procesamiento necesario para obtener los resultados, ya que el cálculo de las funciones de autocorrelación requiere el mismo número de operaciones que involucra una transformada de Fourier por el cálculo tradicional, (para una correlación de  $N=1024$  esto implica un total de 2,096,128 operaciones).

¿Pero por qué no aprovechar que podemos calcular transformadas de Fourier con menos operaciones para encontrar las autocorrelaciones?

En realidad para el problema lo que nos interesa no son las autocorrelaciones sino las transformadas de Fourier de estas. La idea entonces es calcular la transformada de Fourier de las funciones de autocorrelación sin tener que calcularlas, lo cual si es posible como lo demuestra el siguiente razonamiento:

Sea  $Z(t)$  la función de correlación:  $Z(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) h(t+\tau) d\tau$

Su transformada de Fourier será entonces:

$$\int_{-\infty}^{\infty} Z(t) e^{-i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} \left( \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) h(t+\tau) d\tau \right) e^{-i\omega t} dt$$

o suponiendo que el orden de integración puede intercambiarse:

$$Z(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) \left( \int_{-\infty}^{\infty} h(t+\tau) e^{-i\omega t} dt \right) d\tau$$

haciendo  $\sigma = t + \tau$  y reescribiendo el término entre paréntesis

como:

$$\int_{-\infty}^{\infty} h(\sigma) e^{-i\omega(\sigma-\tau)} d\sigma = e^{-i\omega\tau} \int_{-\infty}^{\infty} h(\sigma) e^{-i\omega\sigma} d\sigma = e^{i\omega\tau} H(\omega)$$

Entonces  $Z(\omega)$  se convierte en:  $Z(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) e^{i\omega\tau} H(\omega) d\tau$

$$= H(\omega) \left( \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau + i \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) \sin(\omega\tau) d\tau \right)$$

$$= H(\omega) ( R(\omega) + i I(\omega) )$$

Por otra parte la transformada de Fourier de  $x(\tau)$  está dada

por: 
$$X(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau = R(\omega) - iI(\omega)$$

De tal forma que de la ecuación 2.1 y el resultado anterior obtendremos:

$$Z(\omega) = H(\omega) X^*(\omega)$$

si  $x(t)$  y  $h(t)$  son la misma función como ocurre en nuestro caso:

$$Z(\omega) = X(\omega) X^*(\omega) = |X(\omega)|^2$$

Para obtener la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de  $x(t)$ , basta entonces con calcular la magnitud de la transformada de Fourier de  $X(\omega)$ . Lo cual nos ahorra una gran cantidad de operaciones.

Así se completa el ciclo de obtención de datos para cada sistema: el programa de simulación numérica provee la información que una vez analizada por el programa de la FFT se convierte en el espectro de absorción de la impureza dipolar en su interacción con la cadena cristalina.

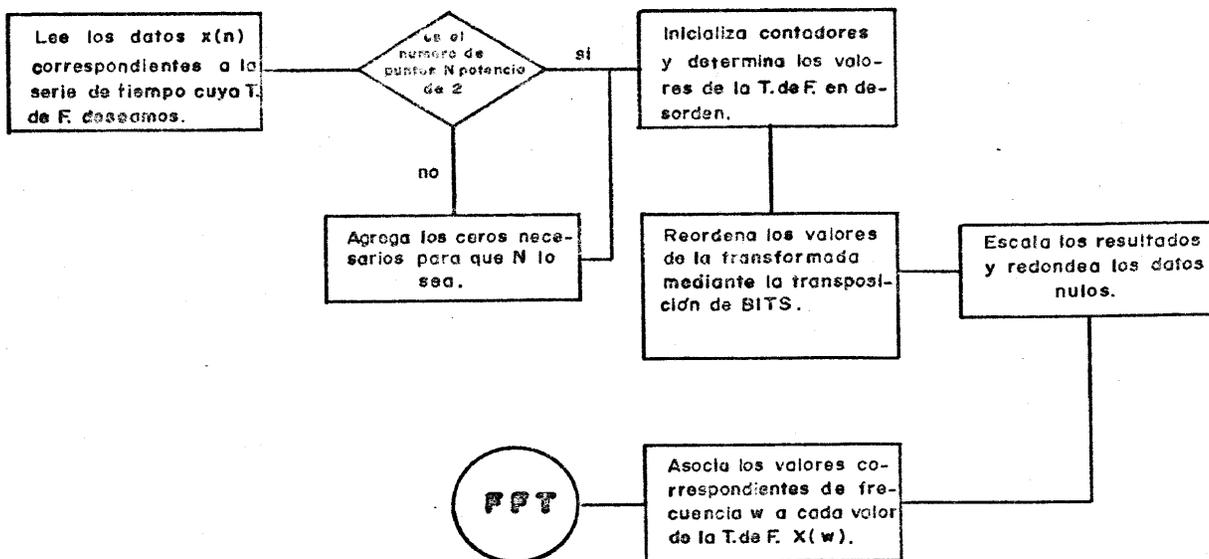


Fig. 8.- DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROGRAMA DE LA TRANSFORMADA RAPIDA.

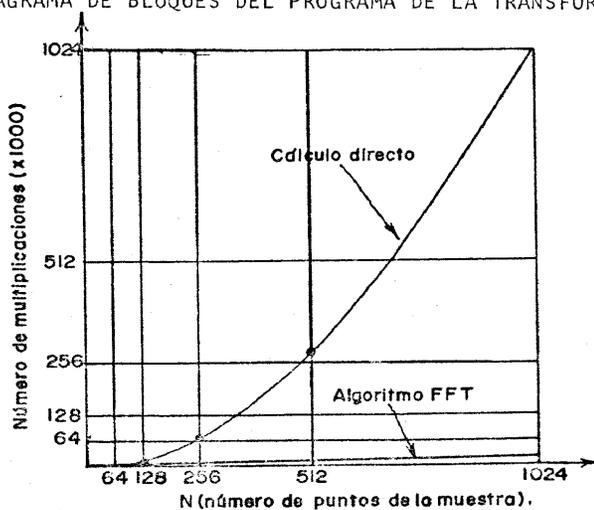


Fig. 9.- COMPARACION DE LAS MULTIPLICACIONES REQUERIDAS POR CALCULO DIRECTO Y CON EL ALGORITMO FFT.

c) Pruebas del Programa

Antes de empezar a explotar el programa y obtener los respectivos espectros de la impureza atrapada en la red; es necesario cerciorarnos de que la solución numérica de las ecuaciones de movimiento sea correcta (hasta un cierto orden de precisión claro está) y de que el número de partículas de la cadena es suficientemente grande como para representar correctamente al modelo que hemos transformado en un conjunto de instrucciones de computadora.

De acuerdo con el capítulo 1.E, el intervalo de integración de las ecuaciones de movimiento  $\Delta t$  debe establecerse de manera empírica.

Esto último se realiza localizando el  $\Delta t$  óptimo para el cual el error numérico en las constantes del sistema (energía total, ímpetu total) es considerablemente pequeño y además que sea tal que con ese  $\Delta t$  sea uno capaz de seguir la evolución del sistema un tiempo real suficiente para determinar sus variables macroscópicas de interés, que en nuestro caso son los distintos elementos de que se compone el espectro de absorción de la impureza.

Siguiendo las especificaciones de esa sección para un sólido  $\Delta t$  deberá elegirse de modo que un periodo vibracional típico sea, por ejemplo, del orden de 10 intervalos de tiempo. Comprobamos con distintos intervalos de integración que en efecto esta era una buena elección y que inclusive, sin alargar demasiado el tiempo de procesamiento, para una mejor precisión del programa podíamos elegir un paso de integración  $\Delta t$  tal que una vibración completa de la impureza (que es el movimiento más rápido que ocurre en el sistema) ocurriera en veinte iteraciones.

Al elegir el paso de integración de esta manera tenemos una gran precisión en la integración de las ecuaciones de movimiento traslacional de la cadena y rotacional de la impureza, aún mucho mayor que para la vibración de la impureza pues las frecuencias de los primeros movimientos son casi 100 veces menores que esta última.

Para comprobar la precisión con que se realiza la integración de las ecuaciones de movimiento, para cada iteración se obtuvo la energía total del sistema la cual conserva su valor dentro de un intervalo de un 1% en 3024 iteraciones. Lo cual indica un error medio en las ecuaciones de movimiento por iteración y por partícula del  $3 \times 10^{-6}\%$  siendo obviamente el error mas grande en las ecuaciones de movimiento para la impureza.

La conservación del ímpetu total a diferencia de la energía total, se impone restando a cada iteración la velocidad del centro de masa del sistema a cada partícula de este, para tener así siempre un sistema en reposo.

En cuanto al número  $N$  de partículas del sistema, sabemos de la teoría de fluctuaciones en Mecánica Estadística, que las fluctuaciones en el equilibrio de variables termodinámicas respecto del promedio como por ejemplo de la temperatura será<sup>n</sup> proporcionales a  $N^{-1/2}$ .

Pudimos verificar esto último variando el número de partículas del sistema de forma tal que para 51 partículas encontramos fluctuaciones del 15% en la temperatura, del 10% para 101 partículas, para sistemas de 151 partículas de un 7% y de un 5% para sistemas de 201 partículas.

Por el momento no nos interesa tener exactamente definida la temperatura sino controlar que sus fluctuaciones respecto del promedio no excedan de cierto porcentaje (digamos el 5%) así con un número suficientemente pequeño de átomos podremos analizar una mayor variedad de sistemas con el mismo tiempo de procesamiento, lo cual considero que en nuestro caso es más importante que si tuvieramos un número mucho mayor de átomos y solo analizáramos unos cuantos sistemas.

De este modo es como hemos elegido el número de partículas del sistema igual a 201 partículas (200 de la cadena más la impureza).

Una prueba más que trataremos por separado en la siguiente sección es la de Reversibilidad Temporal.

## B.- LA REVERSIBILIDAD TEMPORAL

El método de D. M. es un método clásico en el sentido en que se usa las ecuaciones de movimiento de Newton para encontrar la evolución dinámica del sistema a partir de su integración numérica. Por ser estas ecuaciones de segundo orden en el tiempo, sus soluciones son invariantes ante reflexiones en el tiempo o sea ante el cambio de  $t$  por  $-t$ , ¿satisfará esta condición nuestro algoritmo de Verlet; esto es: las soluciones numéricas a nuestras ecuaciones de movimiento

$$\vec{F}_i(t) \approx m_i ( \vec{r}_i(t+\Delta t) - 2\vec{r}_i(t) + \vec{r}_i(t-\Delta t) ) / \Delta t^2$$

son invariantes ante el cambio de  $t$  por  $-t$ ?

A diferencia de las soluciones analíticas que valen para todo  $t$ , las soluciones numéricas se construyen hasta llegar a un  $t$  específico y por esta razón no podemos hacer en estas la sustitución directa de  $t$  por  $-t$  aunque como puede observarse en la ecuación anterior, (que es la 2a. Ley de Newton en su forma de ecuación de diferencias finitas en que se convierte al sustituir el algoritmo de Verlet), esta también es de segundo orden en  $\Delta t$  y no se verá afectada por el cambio de  $\Delta t$  por  $-\Delta t$ .

A partir de este hecho podemos diseñar una prueba mas de la precisión del algoritmo la cual consistiría en dejar evolucionar el sistema desde una configuración inicial hasta alguna configuración final y de aquí reconstruir la evolución en sentido inverso hasta que como configuración final recuperemos la configuración inicial.

Es claro que entonces una comparación entre la configuración inicial "Inicial" y la configuración inicial "final" nos permitirá establecer desde otro punto de vista la precisión del experimento.

Según lo anterior no bastaría entonces con sustituir  $\Delta t$  por  $-\Delta t$  pues siendo reversible; el algoritmo no se entera de dicho cambio y continuaríamos su evolución hacia adelante en el tiempo justo al contrario de lo que deseamos hacer, que es regresar a la configuración inicial.

Revisemos entonces con mas cuidado el algoritmo de Verlet:

$$\vec{r}_i(t+\Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-\Delta t) + \vec{F}_i(t)\Delta t^2/m_i + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad 1.4$$

Primeramente es necesario observar que para empezar a estudiar la evolución del sistema con este algoritmo, no basta con la configuración inicial, sino que son necesarias dos configuraciones iniciales; la anterior  $\vec{r}_i(t-\Delta t)$  y la actual  $\vec{r}_i(t)$  para generar las siguientes.

No obstante en la sección 1.C hablamos de las condiciones para la configuración inicial, esta configuración inicial correspondería a  $\vec{r}_i(t-\Delta t)$  la configuración siguiente  $\vec{r}_i(t)$  no puede ser generada con el algoritmo de Verlet por lo que es generada con el desarrollo en serie de Taylor, aunque con una aproximación menor de la que el primer algoritmo nos daría. Así es como obtenemos las dos configuraciones iniciales requeridas y de aquí en adelante las siguientes configuraciones pueden obtenerse ya de 1.4

Si en la solución analítica intentamos regresar de una configuración final a una inicial, tomando  $t_f=0$  lo que haremos será invertir el sentido de las velocidades de la configuración final, lo cual nos llevará a la configuración inicial para  $t=t_f$  (véase fig. 10 para un caso sencillo).

Como puede apreciarse en 1.4 invertir el signo de las velocidades al llegar a la configuración final no tendrá el mismo resultado que para la solución analítica, de hecho como para el cálculo de las posiciones el algoritmo de Verlet no requiere de las velocidades, al hacer esto, el programa continuará la evolución hacia adelante en lugar de regresar como debiera ocurrir, luego entonces la regresión a la configuración inicial requiere modificar el programa prototipo de D.M. para que podamos hacer la comparación que nos interesa.

De modo que el primer camino que se ocurre para hacer la regresión a la configuración inicial es semejante a la forma en que inicializamos la corrida, esto es: tomamos la configuración final como la anterior  $r_i(t-\Delta t)$  y con el algoritmo de Taylor para  $r_i(t-\Delta t)$  determinamos la configuración actual  $r_i(t)$  con lo cual ya es posible continuar la integración de las ecuaciones de movimiento con el algoritmo de Verlet.

Sin embargo, pudimos constatar a posteriori que el cambiar de algoritmos (del de Verlet al de Taylor), aunque solo sea en una interacción, para después continuar únicamente con el de Verlet; nos lleva de una trayectoria del espacio fase (la de ida) a otra ("la de regreso") cuyo punto final casi coincide con el de la primera, pero cuyos puntos iniciales no necesariamente son iguales, es mas ni siquiera tienen por que estar cercanos uno del otro (fig. 11a).

De hecho algo semejante está ocurriendo en el recorrido de ida. Al emplear el algoritmo de Taylor para obtener la segunda configuración inicial, debido a su menor precisión esto nos hace "saltar" de la trayectoria que tendrá el sistema en el recorrido de ida con las condiciones iniciales dadas; a otra muy cercana a este, pero que en efecto no es la correcta

(fig. 11.b). Sin embargo, como la estructura del espectro no depende de las condiciones iniciales, esto no tiene consecuencias sobre los demás cálculos.

Luego entonces lo mas adecuado para hacer la regresión, es no cambiar el algoritmo al iniciar el regreso, para ello será entonces necesario guardar las últimas dos configuraciones finales en el recorrido de ida y tomarlas adecuadamente como nuestras dos configuraciones iniciales en el recorrido de regreso, una comparación entre estas dos formas de proceder para la regresión (con el algoritmo de Taylor y sin el) aparece en la figura 12.

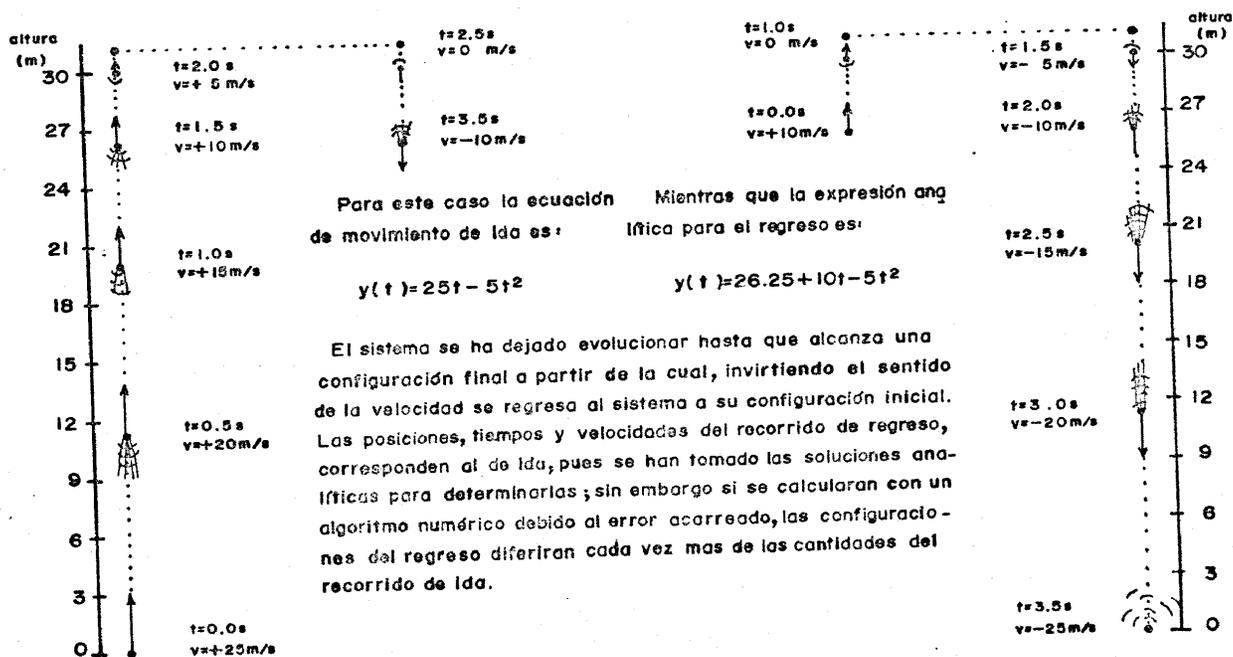
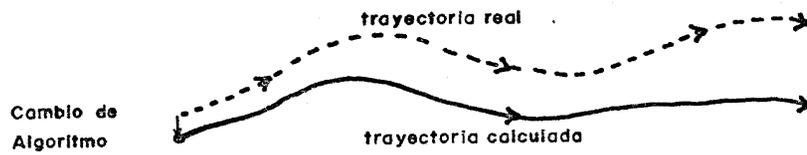


Fig. 10.- RECORRIDOS DE IDA Y VUELTA PARA UNA PARTICULA EN TIRO VERTICAL



(a)

Fig. 11.- EFECTOS DEL CAMBIO DE ALGORITMO PARA SEGUIR LA EVOLUCION DEL DEL SISTEMA. a) EL RECORRIDO DE REGRESO NO COINCIDE CON EL DE IDA. b) EL RECORRIDO DE IDA NO ES EL QUE SE ESPERARIA PARA LAS CONDICIONES INICIALES DADAS.



ITERACION	$\Delta rec(\%)$ : Taylor-Verlet		$\Delta rec(\%)$ : Verlet	
	Impureza	Sistema	Impureza	Sistema
Configuración Final (C.F.)	-----	-----	-----	-----
C.F.-100	$1.6 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-4}$	$9.0 \times 10^{-5}$
C.F.-200	-----	-----	-----	-----
C.F.-300	-----	-----	-----	-----
C.F.-400	$1.8 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-3}$	$4.0 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-4}$
C.F.-500	-----	-----	-----	-----
C.F.-600	$2.1 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$7.0 \times 10^{-4}$	$2.6 \times 10^{-4}$
C.F.-700	-----	-----	-----	-----
C.F.-1000	$2.4 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-3}$	$4.6 \times 10^{-4}$
C.F.-1200	$2.5 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-3}$	$5.4 \times 10^{-4}$
C.F.-1400	$2.8 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-3}$	$6.3 \times 10^{-4}$
C.F.-1600	$2.9 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-3}$	$7.1 \times 10^{-4}$
C.F.-1800	$3.1 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-3}$	$8.0 \times 10^{-4}$
Configuración Inicial	$3.4 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-3}$	$2.3 \times 10^{-3}$	$9.0 \times 10^{-4}$

Donde la diferencia de recorridos  $\Delta rec$  está definida por:

$$\Delta rec = \left| \frac{X_{ida} - X_{regreso}}{X_{ida}} \right| \times 100$$

Para la impureza se han promediado los  $\Delta rec$ 's del centro de masa y de sus dos átomos.

Para el sistema se ha promediado sobre las 200 partículas que constituyen la cadena.

Fig. 12.- UNA COMPARACION ENTRE LAS DIFERENCIAS DE RECORRIDOS DE IDA Y VUELTA EN LA "REGRESION MIXTA" (CON ALGORITMO DE TAYLOR) Y EN LA "REGRESION PURA" (SOLO ALGORITMO DE VERLET).

Podemos observar de esta tabla que la diferencia en recorridos es mínima, ya sea cuando se mezclan los algoritmos de Taylor y Verlet para regresar al sistema a su configuración inicial ( $2.2 \times 10^{-3\%}$  para átomos de la red después de todo el trayecto) o cuando solo se emplea el algoritmo de Verlet ( $1 \times 10^{-3\%}$ ).

Los máximos valores de esa diferencia de recorridos promedio, corresponden a la impureza y sus primeros vecinos mientras que los mínimos resultan para los extremos de la cadena, lo cual resulta lógico dado que las ecuaciones de movimiento más difíciles de integrar son las de la impureza y las que acoplan su movimiento con la red.

Se observa que a partir de la iteración que se encuentra a 200 iteraciones de la final (c.f.-200) la diferencia de recorridos aumenta sistemáticamente en ambos casos (con algoritmo de Taylor y sin este) en la misma cantidad cada 200 iteraciones de aproximadamente  $9 \times 10^{-5\%}$  en  $9 \times 10^{-5\%}$  hasta llegar a su máximo valor cuando se comparan la configuración inicial "inicial" con la configuración inicial "final" (al regreso).

Dado que el algoritmo de Taylor solo se emplea en una iteración consideramos que estos valores servirían para estimar el error numérico, acarreado al integrar las ecuaciones de movimiento con el algoritmo de Verlet.

La diferencia de recorridos para la configuración (c.f.-200) es para la corrida con mezcla de algoritmos de

$1.3 \times 10^{-3}\%$  mientras que para la corrida en que solo se empleó el algoritmo de Verlet para el retorno esta es de  $9 \times 10^{-5}\%$ , si asignamos la diferencia de estos dos valores (.00121%) al cambio de algoritmo para el retorno, en el primer caso (cambio de algoritmos), tendremos entonces que una estimación del error numérico involucrado en las ecuaciones de movimiento para cada partícula de la red, por iteración será de  $4.5 \times 10^{-7}\%$ .

Del análisis de esta tabla, observamos también que aunque el programa que solo emplea el algoritmo de Verlet se apega en el regreso durante mas tiempo a la trayectoria de ida, la configuración final no coincide exactamente con la inicial.

Esto ya ha sido mencionado con anterioridad en relación al teorema ergódico, así Joel L. Lebowitz y Oliver Penrose señalan en su artículo: Modern Ergodic Theory de Febrero de 1973 en el Physics Today que: "... Los estados dinámicos que parten muy cerca unos de otros en el espacio fase se separan ampliamente a medida que el tiempo progresa (fig. 11b)" y en relación al problema de la reversibilidad "... Este tipo de inestabilidad aparece como característica de sistemas físicos reales y da lugar a un cierto tipo de irreversibilidad: aún si se pudiera invertir las velocidades de todas las partículas en un sistema real que ha ido evolucionando hacia el equilibrio, el sistema no necesariamente regresaría o aún se aproximaría a su estado dinámico inicial con las velocidades inver

tidas, porque las inevitables pequeñas perturbaciones externas serian amplificadas. Esta inestabilidad es notoria en cálculos de Dinámica Molecular con sistemas de esferas duras: si integramos numéricamente las ecuaciones de movimiento del tiempo 0 al tiempo t e intentamos entonces recuperar el estado inicial integrando de regreso del tiempo t al tiempo 0 obtendremos en su lugar un estado completamente nuevo. Esto es porque la integración numérica es inestable a los pequeños errores de redondeo realizados durante el calculo que juegan el mismo papel que las perturbaciones externas en un sistema real."

Luego entonces debido al acoplamiento en las ecuaciones de movimiento esto origina que un pequeño error numérico que ocurra en la integración de la trayectoria de una partícula, se refleje en todas las demás, propagándose entonces una cascada de errores que modifican por completo la trayectoria original de todo el sistema. Esto es mas marcado cuando, como ocurre en la integración de las ecuaciones de movimiento el "pequeño error numérico" aparece en la integración de las trayectorias de todas las partículas.

De modo que esta prueba de reversibilidad(aunque en este caso haya resultado favorable debido a que no se siguió al sistema un número considerablemente grande de iteraciones las partículas no tienen movilidad de un fluido y su movimiento esta constreñido a una región determinada) no representa en general un medio apropiado para estimar la bondad del algoritmo

numérico y mucho menos del programa de Dinámica Molecular, pues lo sería en el supuesto caso en que solo se estudiara la dinámica de una partícula o de un sistema de partículas totalmente independientes unas de otras; ya que en tal caso la diferencia de recorrido sí podría imputarse a esa sola causa.

Es así, como terminamos esta segunda parte dedicada al programa de simulación numérica, su funcionamiento y su calibración en cuanto a los resultados numéricos que este proveerá. En la siguiente unidad resumiremos los resultados del trabajo realizado por la Dra. Blaisten-Barojas para cotejarlos con los casos estudiados con el programa de Dinámica Molecular y hacer las interpretaciones respectivas.

### 3A. PARTE.- ESTUDIO DE CASOS

Después de ver en la primera parte la definición del problema, esto es de estudiar los pasos a seguir para analizar nuestro sistema de interés y en la segunda parte comprobar la confiabilidad del programa de simulación numérica; a continuación corresponde a esta sección hacer la presentación de los resultados obtenidos con el programa de D. M., no sin antes resumir los resultados de B-B, y finalmente hacer una interpretación de ellos en base a los resultados teóricos ya mencionados.

## A.- LOS RESULTADOS DE B-B

En esta sección seguiremos la referencia<sup>(10)</sup> resumiendo el análisis y los resultados que obtuvo B-B, para tomarlos como base en el estudio de los nuestros de D. M.

En dicha referencia después de modelar el sistema y sus interacciones ( de la misma forma en que lo hemos hecho en la sección 1.A ), B-B desarrolla el potencial en serie de Taylor alrededor de la configuración que lo minimiza hasta términos de tercer orden, conteniendo solo correcciones del tipo  $\Delta x_i^2$  \* y agrupando las variables encuentra que el Hamiltoniano del sistema puede escribirse como:  $H = H_R + H_M + H_{RM}$

Donde: 
$$H_R = \sum_{s=1}^N \frac{p_s^2}{2m} + \frac{p_c^2}{2MAB} + \frac{g}{2} \sum_{\substack{s=1 \\ s \neq i}}^N \Delta x_{s,s-1}^2 + \frac{g_{NX}}{2} (\Delta x_{i+1,i}^2 + \Delta x_{i,i-1}^2)$$

$$H_M = \frac{1}{2} \left( \frac{\phi^2}{\mu} + K_1 \Delta r^2 + \frac{K_2}{3} \Delta r^3 \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{p_\theta^2}{I} + g_{\theta\theta} \Delta \theta^2 \right)$$

$$H_{RM} = g_{\theta x} (\Delta x_{i+1,i} - \Delta x_{i,i-1}) \Delta \theta + \frac{1}{2} g_{\theta xx} (\Delta x_{i+1,i}^2 - \Delta x_{i,i-1}^2) \Delta \theta + \frac{1}{2} g_{\theta\theta x} (\Delta x_{i+1,i} + \Delta x_{i,i-1}) \Delta \theta^2 + \frac{1}{2} g_{\theta\theta\theta} \Delta \theta^3.$$

y:

\*La notación es la misma que hemos empleado en la sección 1.B

Las constantes  $g$  y  $k$  en el desarrollo de Taylor son:

$$g = (\partial^2 V / \partial x_{s,i}^2)_0 \quad \forall s \neq i, i+1, \quad g_{\theta\theta} = (\partial^2 V / \partial \theta^2)_0, \quad g_{\theta\theta\theta} = (\partial^3 V / \partial \theta^3)_0 = 0$$

$$K_1 = (\partial^2 V / \partial r^2)_0 \quad \text{y} \quad K_2 = (\partial^3 V / \partial r^3)_0$$

y las otras  $g$ 's son las derivadas parciales respecto de las coordenadas indicadas por los subíndices, evaluadas en la configuración de equilibrio. Así, el sistema puede visualizarse como una cadena monoatómica con defectos ( $H_R$ ), interactuando ( $H_{RM}$ ) con una "molécula" ( $H_M$ ), representada por dos osciladores independientes: un vibrador y un librador con frecuencias propias  $w_V = (K_1/\mu)^{1/2}$  y  $w_L = (g_{\theta\theta}/I)^{1/2}$  respectivamente. El movimiento traslacional de la molécula como un todo ( $X_i, P_i$ ) esta repartida por lo tanto entre  $H_R$  y  $H_{RM}$ . La separación del Hamiltoniano es importante porque en  $H_M$  se ha agrupado la parte del sistema que se acopla al campo electromagnético externo. La aproximación estática se recupera cuando  $H_R = H_{RM} = 0$ .

Es conveniente reescribir  $H$  en términos de las coordenadas normales sin perturbar de la red, expresadas como combinaciones de operadores de creación y aniquilación:  $b_k^+$ ,  $b_k$  y de  $b_L^+$ ,  $b_L$  y  $b_V^+$ ,  $b_V$  (28) asociados con la creación y aniquilación de un cuanto de energía  $\hbar w_L$  o  $\hbar w_V$ , respectivamente (29):

$$\varphi_k = 2^{-1/2} (b_k^+ + b_k); \quad \Gamma_k = 2^{-1/2} (b_k^+ - b_{-k})$$

$$\varphi_i = 2^{-1/2} (b_i^+ + b_i); \quad \Gamma_i = 2^{-1/2} (b_i^+ - b_i)$$

donde  $i = L$  o  $V$ , los valores permitidos de  $K$  son  $2\pi d_0 / (N+1) d_0, \nu = 0, \pm 1, \dots, \pm (N+1)/2$  y  $d_0$  es el espaciamiento de la red. El Hamiltoniano modelo se escribe entonces como:

$$H_R = 1/2 \sum_k w_k (\varphi_k \varphi_{-k} \Gamma_k \Gamma_{-k}) + \lambda_1 \sum_{kk'} F_1(kk') \varphi_k \varphi_{k'} + \lambda_2 \sum_{kk'} F_2(kk') \Gamma_k \Gamma_{k'}$$

$$H_M = 1/2 w_V (\varphi_V^2 - \pi \varphi_V^2) + \lambda_0 \varphi_V^3 + 1/2 w_L (\varphi_L^2 - \pi \varphi_L^2)$$

$$H_{RM} = \lambda_3 \sum_k F_3(k) \varphi_k \varphi_L + \lambda_4 \sum_{kk'} F_4(kk') \varphi_k \varphi_{k'} \varphi_L + \lambda_5 \sum_k F_5(k) \varphi_k \varphi_L^2$$

donde  $w_k = w_c |\sin(k d_0/2)|$  son las frecuencias de modos normales,  $w_c = (4g/m)^{1/2}$  es la frecuencia de corte,  $\lambda_0 = (\mu^3 w_V^3 c^5 / \hbar)^{1/2} \kappa_2$

Las  $\lambda_i$  y  $F_i$  ( $i = 1, 2, \dots, 5$ ) están definidas en la tabla 4 y el sistema de unidades adoptado es tal que la energía así como las frecuencias están dadas en  $\text{cm}^{-1}$ . Es el Hamiltoniano de interacción el que se conoce como acoplamiento librón-fonón - (LPC)\*, en este el término en

$\lambda_3$  denota el LPC en la aproximación armónica, los otros dos términos resultan de la aproximación anarmónica de la interacción.

Constants		Functions
$g_{xx} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_{i+1,i}^2} \right)_0 = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_{i,i-1}^2} \right)_0$	$\lambda_1 = \frac{g_{xx} - g}{2mc^2}$	$F_1(kk') = \frac{f(k)f(k')}{N+1} [f(k)f(k') + f(-k)f(-k')]$
	$\lambda_2 = \frac{m_{AB} - m}{2m_{AB}}$	$F_2(kk') = \frac{f(-k)f(-k')}{N+1}$
$g_{0x} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \theta \partial x_{i+1,i}} \right)_0 = - \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \theta \partial x_{i,i-1}} \right)_0$	$\lambda_3 = \frac{-g_{0x}}{c^2 (m l \omega_L)^{1/2}}$	$F_3(k) = \frac{f(k)}{(N+1)^{1/2}} [f(k) + f(-k)]$
$g_{0xx} = \left( \frac{\partial^3 V}{\partial \theta \partial x_{i+1,i}^2} \right)_0 = - \left( \frac{\partial^3 V}{\partial \theta \partial x_{i,i-1}^2} \right)_0$	$\lambda_4 = \left( \frac{\hbar}{l \omega_L c^2} \right)^{1/2} \frac{g_{0xx}}{2m}$	$F_4(kk') = \frac{f(k)f(k')}{N+1} [f(k)f(k') - f(-k)f(-k')]$
$g_{00x} = \left( \frac{\partial^3 V}{\partial \theta^2 \partial x_{i+1,i}} \right)_0 = \left( \frac{\partial^3 V}{\partial \theta^2 \partial x_{i,i-1}} \right)_0$	$\lambda_5 = - \left( \frac{\hbar}{mc^3} \right) \frac{g_{00x}}{2l \omega_L}$	$F_5(k) = \frac{f(k)}{(N+1)^{1/2}} [f(k) - f(-k)]$

TABLA 4.- Las constantes g que aparecen en el desarrollo de Taylor del potencial de interacción, junto con las constantes  $\lambda_i$  y las funciones  $F_i$  que aparecen en los Hamiltonianos. Se han usado las siguientes funciones:

$$f(k) = w_k^{-1} [1 - \exp(-ikd_0)] , \bar{f}(k) = w_k^{1/2} \exp(-ikx_P)$$

\* De sus siglas en inglés: Libron-Phonon Coupling.

Para el operador momento dipolar, como el sistema se compone de N átomos inertes y una molécula heteronuclear con momento dipolar permanente  $M_p(r)$ , la impureza induce momentos dipolares sobre los átomos de la cadena anfitriona. Como estos momentos dipolares inducidos varían como  $(X_{i,i+m})^{-3}$ ,  $m=\pm 1, \pm 2, \dots, \pm N/2$  los despreciamos excepto a los dos vecinos de la impureza,  $M_{ind}(X_{i\pm 1, i})$ . También como el momento dipolar inducido en el sitio molecular es del mismo orden que los dipolos de los vecinos lejanos su contribución será despreciada, por lo tanto el momento dipolar total es:

$$M \approx M_p(r) + M_{ind}(X_{i+1, i}) + M_{ind}(X_{i-1, i})$$

y sus componentes instantáneas paralela y perpendicular medidas desde la configuración de equilibrio son:

$$M_x = M_p(r) \cos(\pi/2 + \Delta\theta) (1 - 2\alpha_c (X_{i+1, i}^{-3} + X_{i-1, i}^{-3}))$$

$$M_y = M_p(r) \sin(\pi/2 + \Delta\theta) (1 + \alpha_c (X_{i+1, i}^{-3} + X_{i-1, i}^{-3}))$$

donde  $\alpha_c$  es la polarizabilidad de los átomos de la red. Suponiendo que  $M_p(r)$  varía linealmente con  $\Delta r$  (30),  $M_p(r) = M_0 + \left(\frac{\partial M_p}{\partial r}\right)_0 \Delta r$ , desarrollando  $M_{ind}(X_{i\pm 1, i})$  en una serie fonónica (31), y manteniendo solo términos lineales en los desplazamientos atómicos y angular, se obtiene usando los operadores definidos con anterioridad:

$$M_x = M_2 \varphi_L + M_3 \varphi_L \varphi_V$$

$$M_y = M_0 (1 + 2\alpha_c d_0^{-3}) + M_1 \varphi_V + M_4 \sum_k F_5(k) \varphi_k$$

donde:

$$M_1 = (\hbar/c \mu w_V)^{1/2} (\partial M_p / \partial r)_0$$

$$M_2 = -M_0 (\hbar/c l w_L)^{1/2} (1 + 4\alpha_c d_0^{-3})$$

$$M_3 = -\hbar (\mu c^2 w_V w_L)^{-1/2} (\partial M_p / \partial r)_0$$

$$M_4 = 3 M_0 \alpha_c d_0^{-4} (\hbar/mc)^{1/2}$$

Cuando  $\alpha_c$  la polarizabilidad de los átomos anfitriones es pequeña, como en el caso de átomos de gases nobles, la contribución del momento dipolar inducido es muy pequeña\*. Así, todos los efectos que dependen de  $M_4$  se consideraran como correcciones a los originados de  $M_1$ ,  $M_2$  y  $M_3$ . B-B continúa entonces, en la referencia ya indicada, con el cálculo del espectro de absorción a partir de las funciones de Green (f.G) correspondientes:

Cuando el sistema se coloca en un campo eléctrico externo oscilante  $E(\omega)$ , el coeficiente de absorción (C.A.) del cristal impuro está dado por (32):

$$\sigma(\omega) = -\Delta\omega \sum_{\nu\nu'} E_\nu E_{\nu'} G_w''(M_\nu, M_{\nu'}) ; \nu, \nu' = x, y$$

donde  $\Delta$  es una constante y  $G_w''(M_\nu, M_{\nu'})$  representa la parte imaginaria de la transformada de Fourier de la función de Green retardada, definida como (2):

$$G(M_\nu(t), M_{\nu'}(t)) = -i\pi^{-1} \theta(t) \langle [M_\nu(t), M_{\nu'}(t)] \rangle$$

Después de sustituir las ecuaciones para el momento dipolar en la ecuación para el C.A. este último queda dividido en cuatro componentes:

$$\sigma(\omega) = \sigma_V(\omega) + \sigma_L(\omega) + \sigma_{LV}(\omega) + \sigma_R(\omega)$$

Cada una correspondiendo a una función de Green asociada con un operador diferente  $\varphi_V, \varphi_L, \varphi_L\varphi_V$  ó  $\varphi_k$  :

$$\sigma_V(\omega) = -4/3 \Delta M_1 \omega G_w''(\varphi_V, M_y)$$

$$\sigma_L(\omega) = -2/3 \Delta M_2 \omega G_w''(\varphi_L, M_x)$$

$$\sigma_{LV}(\omega) = -2/3 \Delta M_3 \omega G_w''(\varphi_L\varphi_V, M_x)$$

$$\sigma_R(\omega) = -4/3 \Delta M_4 \omega \text{Im} \sum_k F_B(k) G_w(\varphi_k, M_y)$$

\*  $\alpha_c \sim 10^{-24} \text{cm}^3$  para gases nobles, la contribución del espectro fonónico es por esto del orden de  $10^5$  veces la contribución del espectro de libración, ambos localizados en el infrarrojo lejano.

A su vez cada componente anterior da lugar a una parte diferente del espectro, i.e.  $\sigma_V(\omega)$  y  $\sigma_L(\omega)$  están asociadas con los espectros de vibración pura y de libración-vibración respectivamente.

Para evaluar las cuatro funciones de Green se emplea el método de la ecuación de movimiento<sup>(2)</sup>. En la aproximación armónica del LPC, el conjunto generado de ecuaciones de movimiento es cerrado; así las f.G. obtenidas por este método son exactas; mientras que los términos de LPC anarmónicos dan lugar a un conjunto abierto e infinito de ecuaciones de movimiento por lo que para este caso solo f.G. aproximadas pueden obtenerse.

El espectro de vibración:

Como la vibración interna de la molécula no está acoplada a la red, el cálculo de  $G_w(\mathcal{G}_V, M_V)$  es directo<sup>(3)</sup>; por tanto la parte del coeficiente de absorción asociada con el espectro de vibración pura es una función delta:  $\sigma_V(\omega) = 4/3 \Gamma C \Delta M_V^2 \omega_V \bar{\omega}_V^2 \delta(\omega - \bar{\omega}_V)$

donde  $\bar{\omega}_V$  es una frecuencia de vibración modificada definida como:

$$\bar{\omega}_V = [\omega_V^2 + 90 \lambda_0^2 \langle \mathcal{G}_V \rangle \omega_V (\omega^2 - 4\omega_V^2)^{-1}]^{1/2}$$

El espectro de libración:

El cálculo detallado de las funciones de Green aparece en la referencia (1) obteniendo para  $G_w(\mathcal{G}_L, M_x)$  :

$$G_w(\mathcal{G}_L, M_x) = M_2 \omega_L (\omega^2 - \omega_L^2 - \Sigma_L(\omega))^{-1}$$

$\Sigma_L(\omega) = \Sigma_L'(\omega) + i \Sigma_L''(\omega)$  es una función compleja que depende de las constantes  $\lambda_i$  (vease tabla 4), de los promedios en el ensamble canónico de los operadores  $\mathcal{G}_K$  y  $\mathcal{G}_L$  y de las frecuencias  $\omega_C$  y  $\omega_L$ .<sup>(10)</sup>

Pero si  $w_L < w_c$  y si los valores de las constantes  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  y  $\lambda_3$  son tales que  $\Sigma_L'(w)$  y  $\Sigma_L''(w)$  sean funciones de variación lenta con  $w$  entonces  $\sigma_L(w)$  tiene una forma Lorentziana. Pero para diferentes comportamientos de estas dos funciones se pueden esperar desviaciones importantes respecto de la línea de forma Lorentziana. En algunos casos, la línea presentará dos máximos uno de los cuales puede asignarse al modo libracional ensanchado y el otro a un modo resonante de la latiz, El modo resonante solo es visible para valores muy extremos de las constantes  $\lambda$ .

En la aproximación anarmónica la corrección a la función  $\Sigma_L(w)$ , depende no solo de los parámetros anarmónicos  $\lambda_4$  y  $\lambda_5$ , sino también de la temperatura. De modo que el corrimiento  $\Delta_L$  y el ancho de línea  $\Gamma_L$  dependen de la temperatura siendo los ensanchamientos más sensibles que los corrimientos a los aumentos en temperatura<sup>(1)</sup>. Cuando  $w_L > 2w_c$ ,  $\sigma_L(w)$  es una función delta y cuando  $w_c < w_L \leq 2w_c$  las anarmonicidades introducen una función de variación lenta con la frecuencia dando lugar a una línea de forma Lorentziana.

En el caso  $w_L \leq w_c$  la forma de la línea cambiará con respecto a la aproximación armónica: i.- para temperaturas de bajo de los 4K, la forma de línea se modifica muy poco. i i.- para temperaturas por encima de 4K, la línea se ensancha y pierde altura hasta confundirse con el fondo<sup>(33)</sup>. Esto es una indicación de que, para aquellas temperaturas, los términos del LPC anarmónico de tercer orden considerados no son suficientes y la expansión de Taylor de la energía potencial debiera efectuarse hasta términos de orden mayor en  $\Delta\theta$ . Por otra parte el hecho de que la altura de la línea disminuya al elevar la temperatura es debido a la posibilidad de transferencia de energía desde el vibrador fué excluida en el modelo.

Se tiene finalmente que la componente del C.A. asociado con el espectro de libración pura puede obtenerse como:

$$\sigma_L(\omega) = 2/3 \Delta M_2^2 \omega_L \frac{\omega \Sigma_L''(\omega)}{(\omega^2 - \bar{\omega}^2)^2 + \Sigma_L''(\omega)^2}$$

con  $\bar{\omega}_L = (\omega_L^2 + \Sigma_L'(\omega))^2$

Esta expresión contiene el efecto del LPC armónico y anarmónico sobre el espectro, así como la influencia combinada de los defectos sufridos por la latiz, debidos a la presencia de la impureza molecular. La forma de  $\sigma_L(\omega)$  dependerá entonces de la importancia relativa de tres contribuciones cada una caracterizada por un parámetro

$\lambda$  : defecto de constante de fuerza ( $\lambda_1$ ), defecto de masa ( $\lambda_2$ ), acoplamiento armónico ( $\lambda_3$ ) o anarmónico ( $\lambda_4$  y  $\lambda_5$ ) entre libración y modos de la red.

En el caso no interactuante de una molécula en un campo estático  $\lambda_i = 0$ ,  $i=1, \dots, 5$ , la función  $\sigma_L(\omega)$  es una función delta centrada en  $\omega_L$  la frecuencia de libración pura. Por lo tanto la contribución dinámica del potencial de interacción es responsable de un corrimiento de la frecuencia y un ensanchamiento de la línea de libración.

El corrimiento  $\Delta_L = \bar{\omega}_L - \omega_L$  depende de  $\Sigma_L'(\omega)$  mientras que el ensanchamiento  $\Gamma_L$  es proporcional a  $\Sigma_L''(\omega)$ .

En la aproximación armónica, cuando la frecuencia de libración  $\omega_L$  cae fuera de la banda de fonones, cerca de este polo la función  $\Sigma_L''(\omega)$  \* es cero en cuyo caso  $\sigma_L(\omega)$  también es una función delta.

\* El superíndice h se refiere a la aproximación armónica.

Si un acoplamiento del movimiento vibracional de la molécula ya sea con la libración molecular o con los fonones fuera considerada, los nuevos canales para transferencia de energía se abrirían y el comportamiento de la función de forma de la línea se modificaría. A pesar de esta limitación a bajas temperaturas el LPC es responsable de la relajación dando un valor no muy lejos de la medida experimental como se verá mas adelante.

El espectro de libración-vibración:

La evaluación de  $\sigma_{LV}(\omega)$  es mas complicada que la de  $\sigma_L(\omega)$  porque la f.g. de dos partículas  $G_w(\rho_L, \rho_V, M_x)$  conecta operadores de vibración y libración a través de operadores de la red, por lo que B-B solo trabajó aquí la aproximación armónica obteniendo que la componente de libración-vibración del C.A.  $\sigma_{LV}(\omega)$  \* da lugar a dos líneas desplazadas y ensanchadas, una asociada con un proceso partícula-partícula ( $\omega_V + \omega_L$ , absorción de dos cuantos, uno asociado con vibración y el otro con libración) y el otro a un proceso hoyo-partícula ( $\omega_V - \omega_L$ , absorción de un cuanto de vibración y emisión de un cuanto de libración). El perfil de las dos líneas que componen  $\sigma_{LV}(\omega)$  es aproximadamente el de  $\sigma_L(\omega)$  y asemejan imágenes reflejadas en un espejo colocado en  $\bar{\omega}_V$ . Por tanto podemos decir que el movimiento libracional refleja el comportamiento dinámico de redes impuras, aun cuando la resonancia libracional interactue con la resonancia de la red y ocurra intercambio de energía entre ellas.

De esta forma el espectro infrarrojo lejano es "reflejado" a la región infrarroja cercana <sup>(34)</sup>. Bajo este razonamiento la corrección a  $\sigma_L(\omega)$  debida a anarmonicidades en el LPC será casi la misma que la obtenida explícitamente para la componente de libración pura.

\*Vease ref. (10) pag. 3130 ec. 32.

Los dos picos de  $\sigma_{L\nu}^0(\omega)$  están pesados por coeficientes dependientes de la población inicial de los estados de libración-vibración, los desplazamientos y ensanchamientos de las líneas son obtenidos con respecto al caso no interactuante  $H_{RM} = 0$  (molécula en un campo estático) en el cual:

$$\sigma_{L\nu}^0(\omega) = 1/6 \text{Re} \Delta M_{\pm} [w_+ \delta(\omega - (\omega_\nu + \omega_L)) + w_- \delta(\omega - (\omega_\nu - \omega_L))]$$

donde  $w_+ = (\omega_\nu + \omega_L) (\langle \varphi_{L\nu}^2 \rangle + \langle \varphi_{\nu}^2 \rangle)$  y  $w_- = (\omega_\nu - \omega_L) (\langle \varphi_{\nu}^2 \rangle - \langle \varphi_{L\nu}^2 \rangle)$

Como se espera a  $T=0$ ,  $w_- = 0$ , y solo una de las dos líneas en  $\sigma_{L\nu}^0(\omega)$  estará presente. Esto corresponde al hecho de que a  $T=0$ , solo es estado ba se de libración-vibración de la molécula esta ocupado.

B.- LOS RESULTADOS DE D. M.

Antes de proceder a resumir los resultados es conveniente hacer una aclaración, en relación al número de iteraciones que fue necesario seguir al sistema. En la segunda parte se mencionó que fueron 3024 iteraciones, sin embargo dada la región de frecuencias en que cae el espectro de libración y la resolución que se requiere para apreciar el espectro de libración vibración experimental, estas no fueron suficientes para la obtención de dichos espectros.

Posteriormente pudimos comprobar que requeríamos del orden de 100,000 iteraciones, para tener la resolución requerida (de décimas de  $\text{cm}^{-1}$ ) para comparar con el espectro experimental.

Esto significa emplear aproximadamente 5h de procesamiento en la CYBER CDC 6500, en seguir la evolución para un solo sistema. LO cual implica para el total de 27 sistemas que deseabamos estudiar (como mínimo) aproximadamente un total de 150h de C.P.U.\*. Quizás no suene exagerado, pero lo es; si pensamos que el tiempo de C.P.U., es el tiempo que la máquina completa se dedica a un solo usuario.

Tratando de conciliar el exceso de recursos necesarios la poca disponibilidad de ellos y dado el carácter de prototipo de nuestro programa decidimos ( a reserva de hacerlo posteriormente para sistemas mas realistas) verificar las observaciones de la Dra. Blaisten en sistemas hipotéticos, factibles de estudiar con

\*De sus siglas en inglés "CENTRAL PROCESS UNIT"

menos iteraciones (10,192 iteraciones) y en la variedad de casos que nos interesaba como son; las modificaciones que sufre el espectro de la impureza con la variación de parámetros de potencial, de temperatura de densidad y de masa de los átomos de la red.

De esta manera la sección que nos ocupa, queda estructurada de la siguiente forma:

- a) Presentación de los resultados
- b) Interpretación de los resultados en base al trabajo de B-B.

a) Presentacion de los resultados

Para estos sistemas se emplearon los mismos parámetros indicados en la sección 1.B solo que la velocidad angular inicial de la impureza se eligió mayor que la experimental. Esto permitió que el espectro de libración se corriera hacia la región azul del espectro y de esta forma, teniendo una resolución de  $10 \text{ cm}^{-1}$  apreciar las características relevantes de este y del espectro de libración-vibración.

Hemos decidido llamar a estos sistemas, en base al sistema que representarían si la frecuencia de libración no estuviese corrida, salvo que los vamos a distinguir de estos con un asterisco: CO-A\*, CO-Kr\* y CO-Xe\*.

De manera sistemática se observan las siguientes modificaciones en el espectro de libración las distintas variaciones de parámetros que hemos realizado:

1) Variación de Temperatura:

El espectro de Libración de CO-A\* (fig. 12) aparece casi insensible al aumento de temperaturas (entre 18 y 20k) corriéndose muy poco los máximos hacia el rojo y disminuyendo también muy poco su intensidad, permaneciendo constante su anchura.

Para el CO-Kr\* en cambio las variaciones son muy notorias reduciéndose la intensidad, corriéndose los máximos hacia el azul y ensanchándose el espectro al aumentar la temperatura entre 8 y 20°k (fig. 13).

Mientras que para el CO-Xe\* dicho corrimiento es hacia el rojo, la intensidad aumenta de manera apreciable y las líneas se hacen mas nítidas con el aumento de temperaturas entre 20 y 30 k, véase figura 14.

Todo esto coincide con lo que reporta en sus tesis Luis Vicente Hinestroza (13 pag. 67) y con lo mencionado por Dubost (11), de que parece haber un desplazamiento del máximo al aumentar la temperatura de 8 a 20k en el Ar, Kr y Xe.

### 2) Variación de Densidad (fig. 15)

Al modificar la densidad de los sistemas encontramos, que para todos: el aumento de densidad corre los máximos hacia el azul (y viceversa), siendo los picos de mayor intensidad y de menor anchura mientras menor sea la densidad, salvo para el CO-Kr\* en que ocurre al contrario.

### 3) Variación de Parámetros de Potencial (fig. 16)

Los parámetros  $\epsilon$  y  $\sigma$  están relacionados con la separación en equilibrio\* entre la impureza y sus próximos vecinos  $X_{i+1,i}$ , de forma tal que al aumentar  $\epsilon$  y  $\sigma$ ,  $X_{i+1,i}$  también aumenta.

Así al aumentar  $X_{i+1,i}$  los espectros de libración para los distintos sistemas pierden intensidad y paralelamente se ensanchan. Según la referencia 13 esto puede comprenderse ya que si<sup>3</sup> la molécula tiene mayor libertad de moverse ( $X_{i+1,i}$  grandes) puede uno imaginarse que ella "choca" de muchas mas maneras con las paredes de una especie de jaula que le estarían formando instantáneamente sus vecinos en la red cristalina.

\*Esta separación es la que minimiza el potencial de interacción impureza - red.

Sin embargo, esto se encuentra en contradicción, con los resultados anteriores del punto 2.

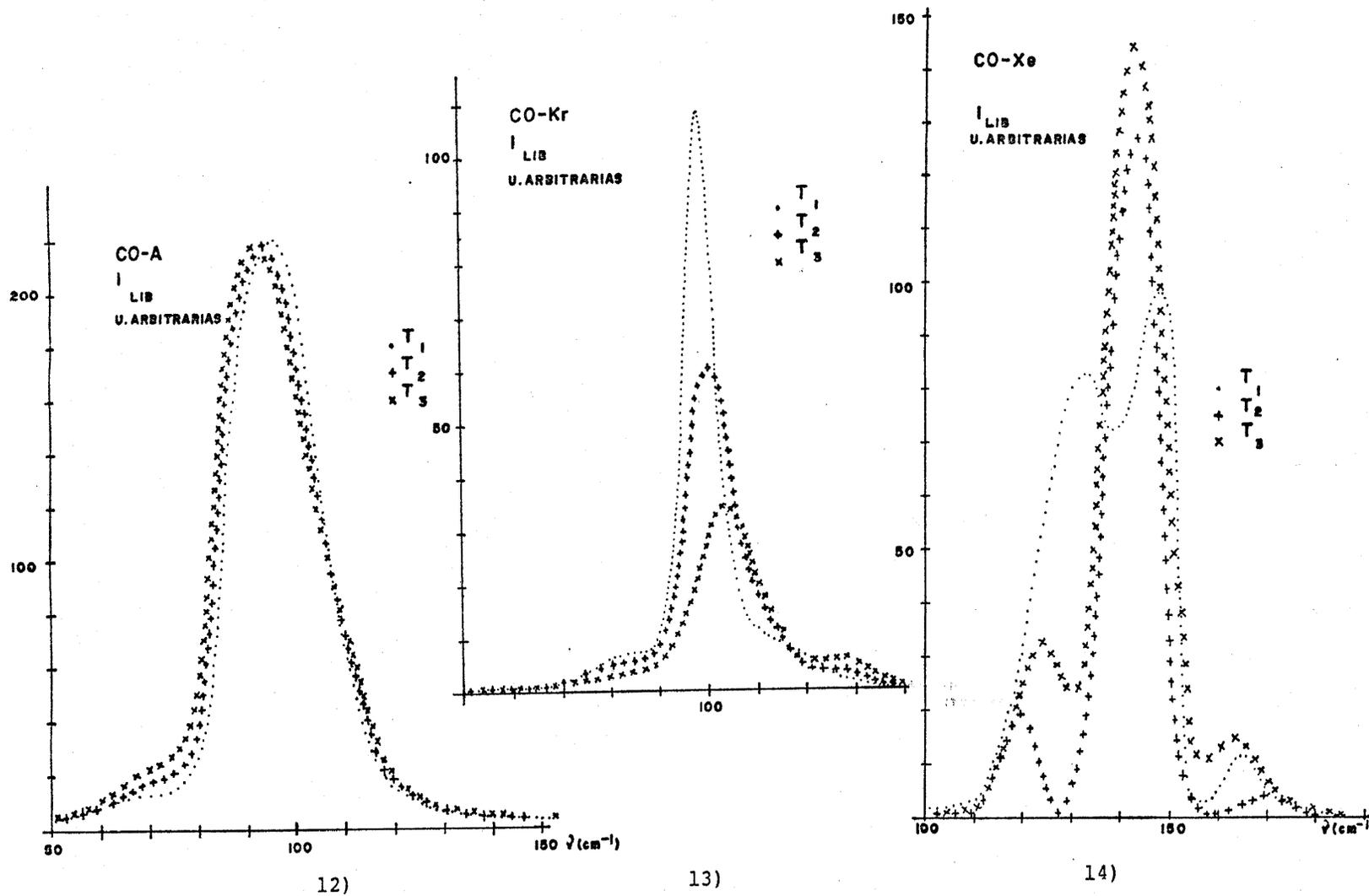


FIG. 12,13 y 14.- Variaciones del espectro de Libración de CO-A\*, de CO-Kr\* y de CO-Xe\* respectivamente con la temperatura. Los parámetros que caracterizan a cada sistema aparecen en las tablas 5a, 5b y 5c.

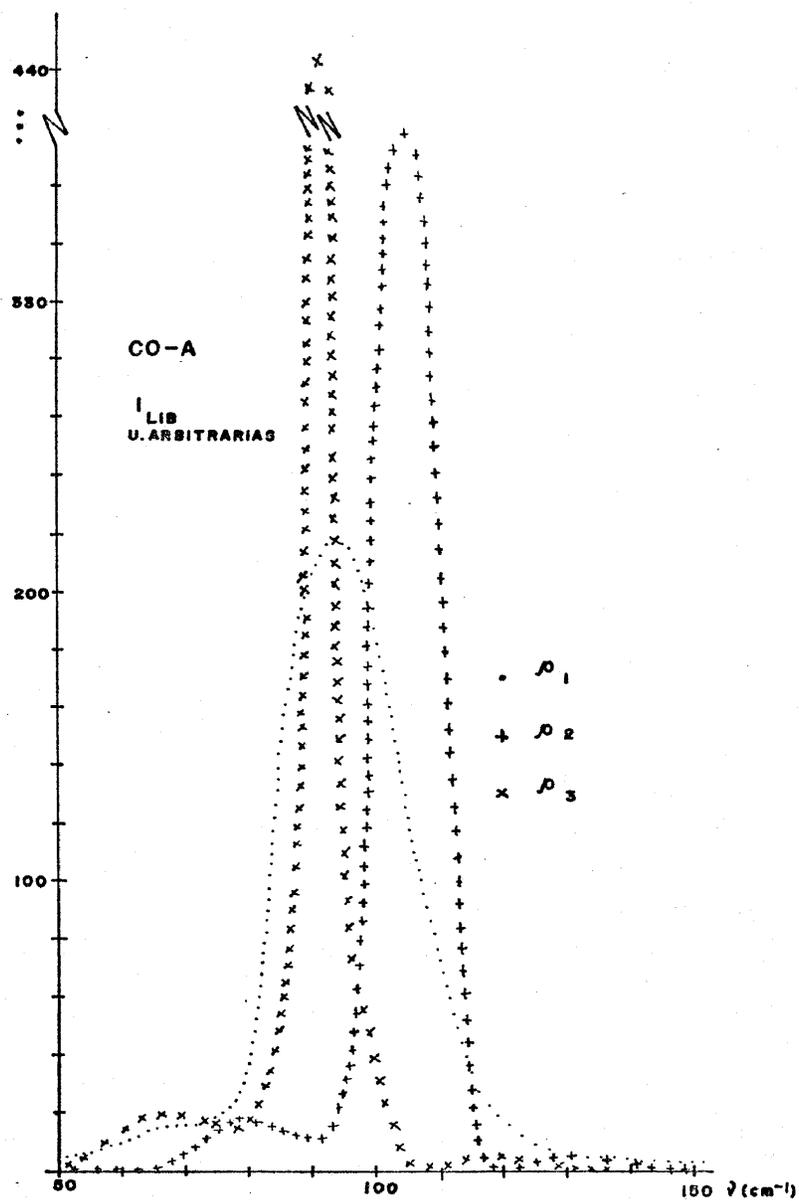


FIG. 15 a) - VARIACIONES DEL ESPECTRO DE LIBRACION CON LA DENSIDAD, PARA EL SISTEMA CO-A\*

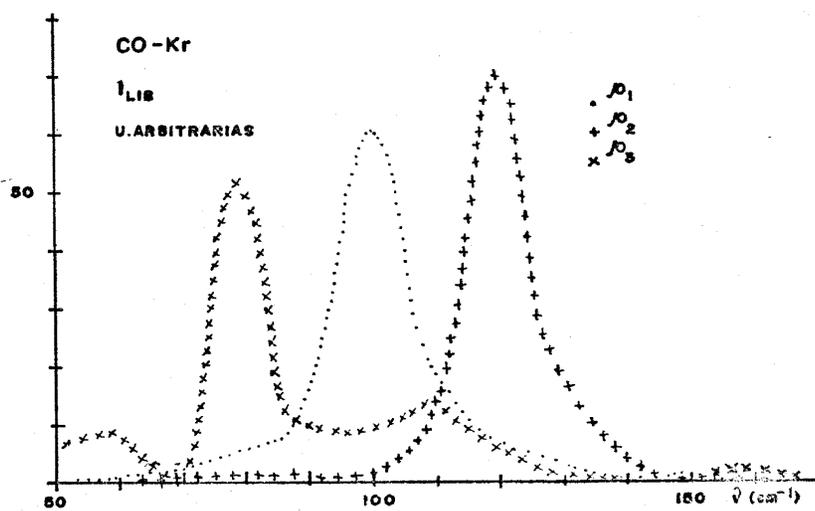


FIG. 15 b) - VARIACIONES DEL ESPECTRO DE LIBRACION CON LA DENSIDAD,  
PARA EL SISTEMA CO-K<sub>r</sub>\*

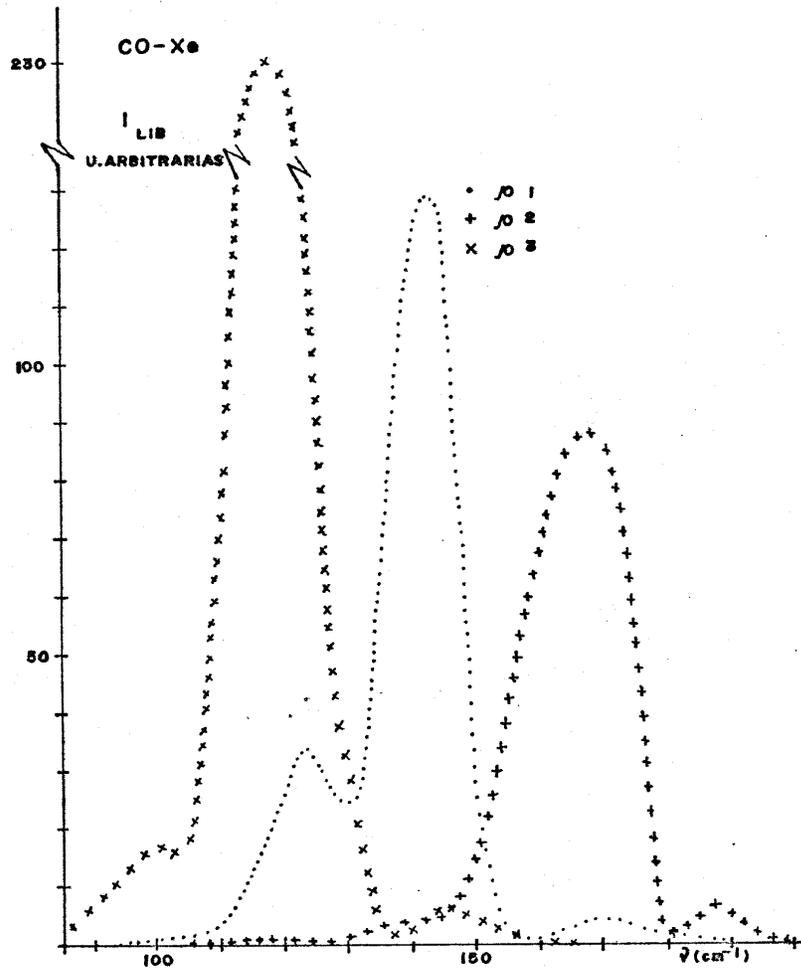


FIG. 15 c) - VARIACIONES DEL ESPECTRO DE LIBRACION CON LA DENSIDAD, PARA EL SISTEMA CO-X<sub>e</sub>\*

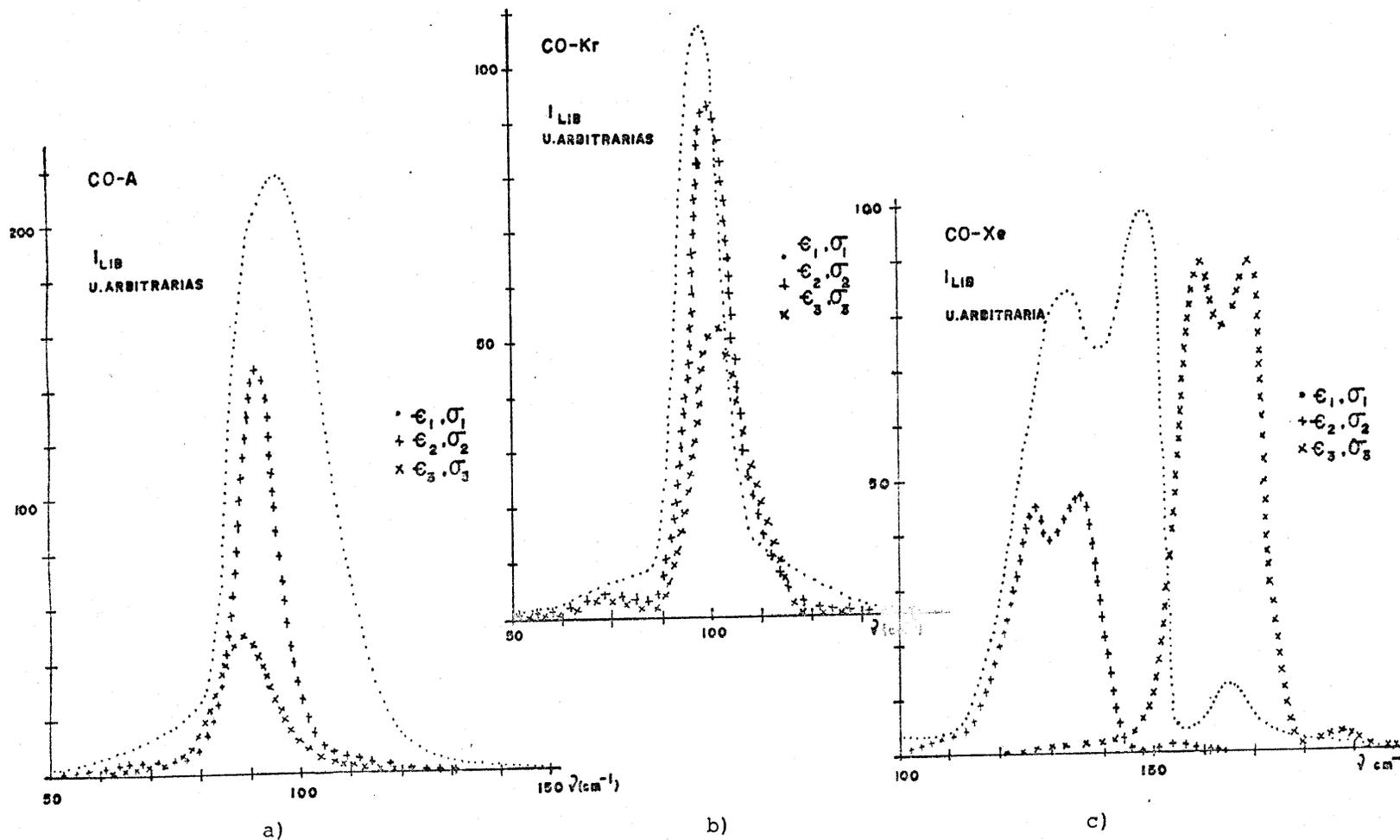


Fig. 16.- Variaciones del espectro de libración con los parámetros del potencial: en a) Para el sistema de CO-A\*, en b) Para el de Co-Kr\* y finalmente en c) Para el de CO-Xe\*. Los datos correspondientes aparecen consignados en las tablas 5a, 5b y 5c.

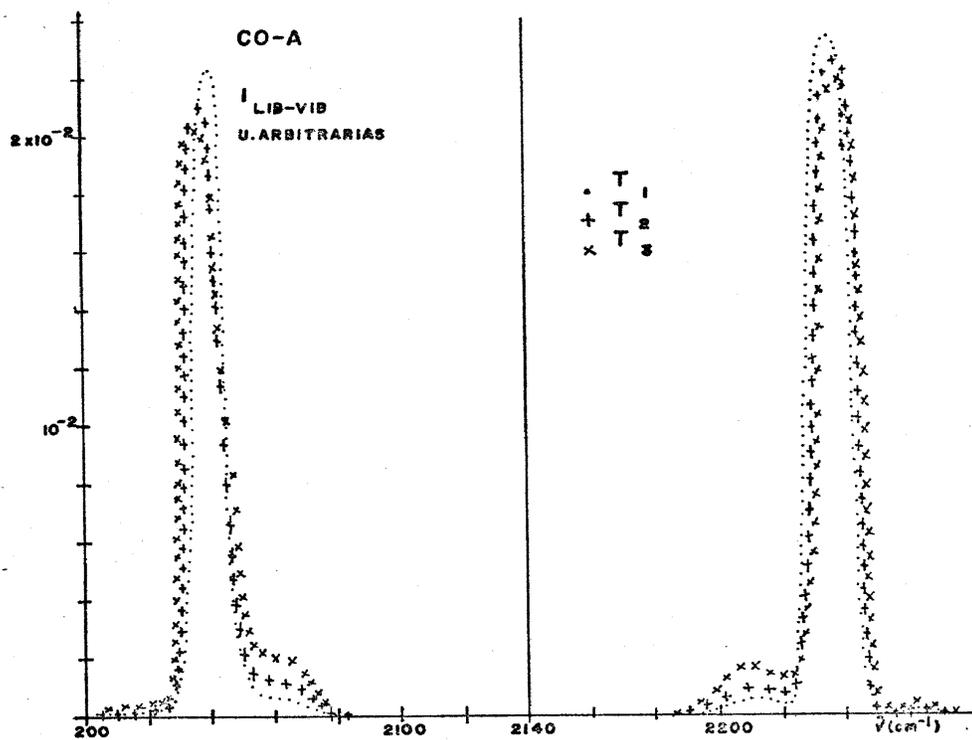


FIG. 17 - VARIACIONES DEL ESPECTRO INFRARROJO CERCANO PARA CO-A\*, CON LA TEMPERATURA.

LA LINEA CENTRAL CORRESPONDE AL MODO VIBRACIONAL DE LA IMPUREZA

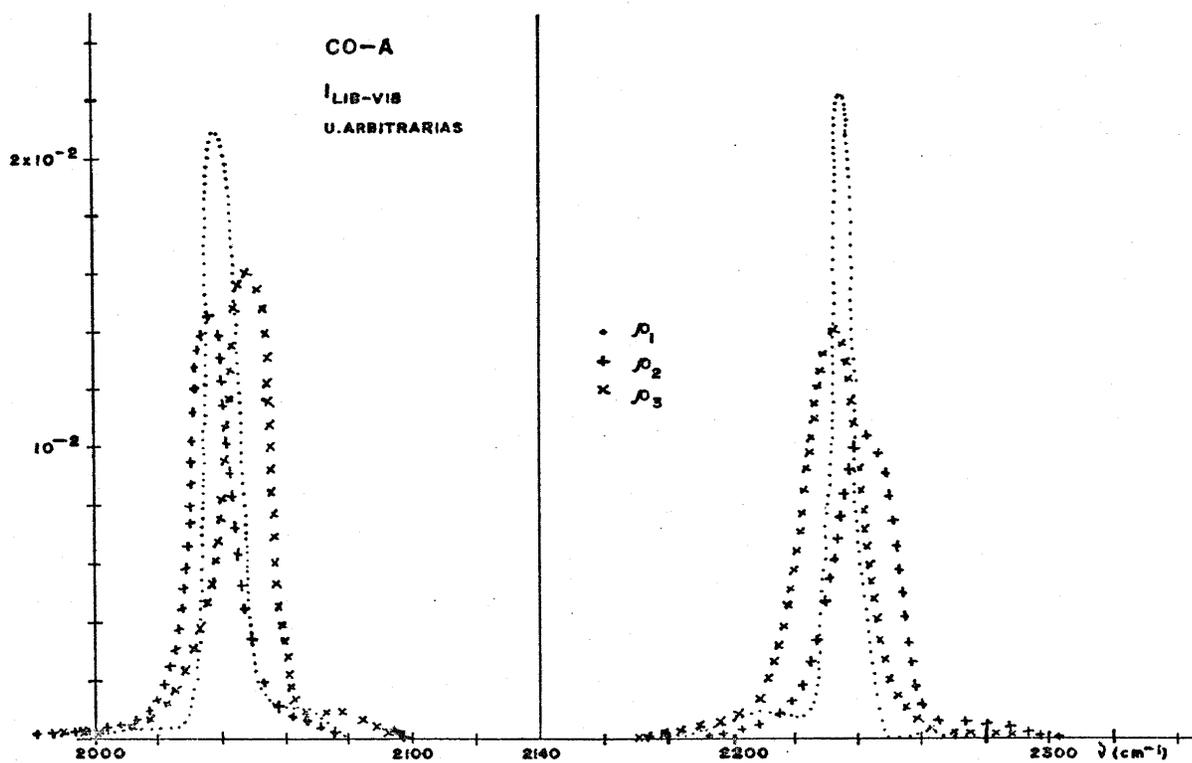


FIG. 18 - VARIACIONES DEL ESPECTRO INFRARROJO CERCANO PARA CO-A\*, CON LA DENSIDAD.

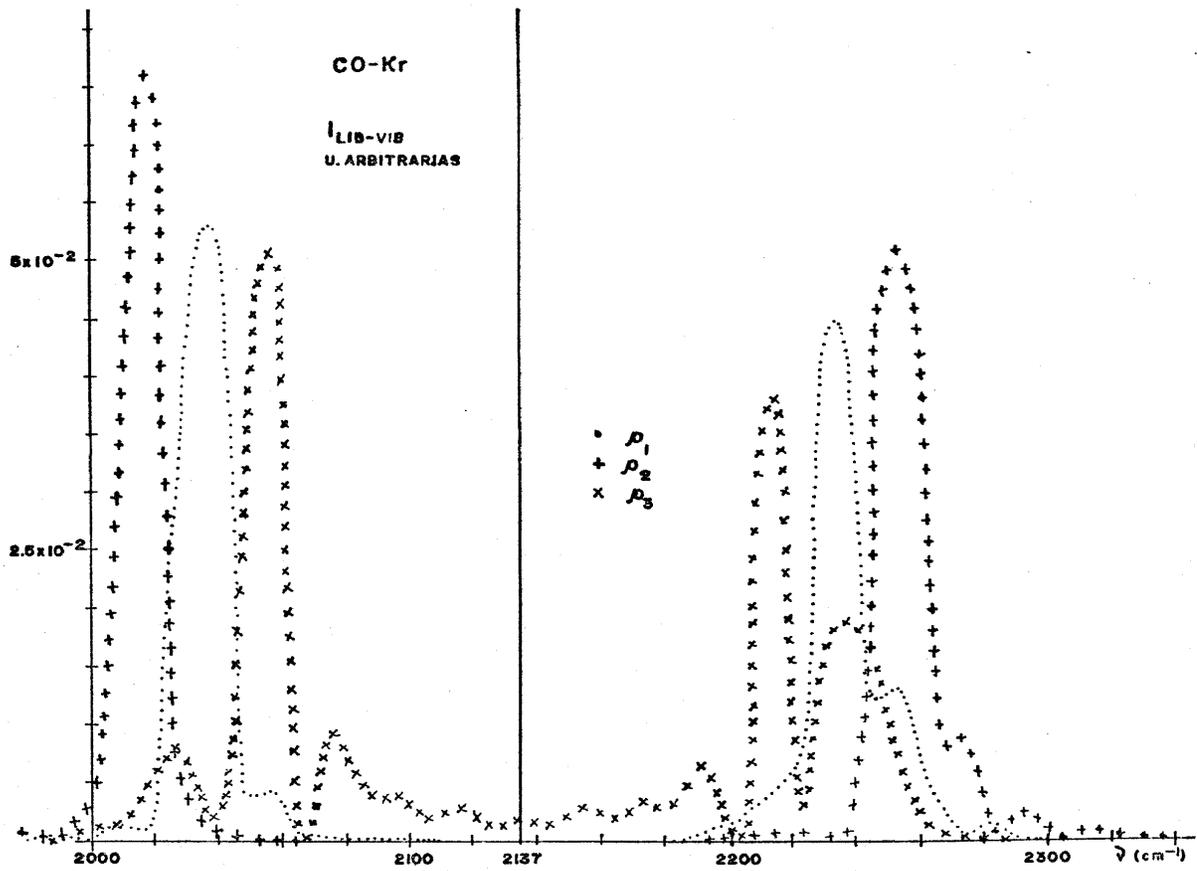


FIG. 19 - EL ESPECTRO DE LIBRACION-VIBRACION PARA EL SISTEMA CO-K<sub>r</sub><sup>\*</sup>, CONFORME VARIA LA DENSIDAD.

SE MUESTRA TAMBIEN LA COMPONENTE VIBRACIONAL DEL ESPECTRO

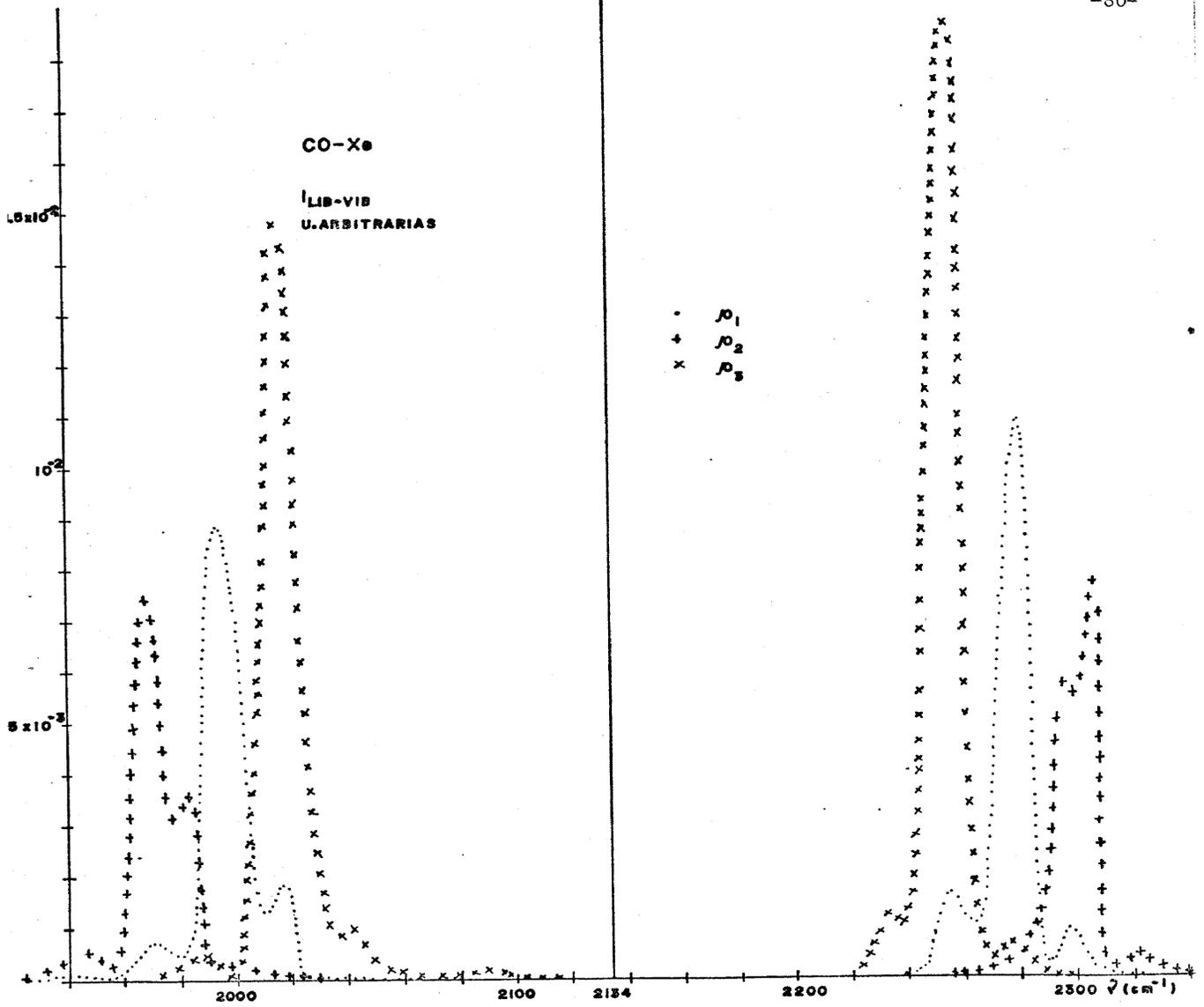


FIG. 20 - EL ESPECTRO DE LIBRACION-VIBRACION PARA EL SISTEMA CO-X<sub>e</sub>\*.

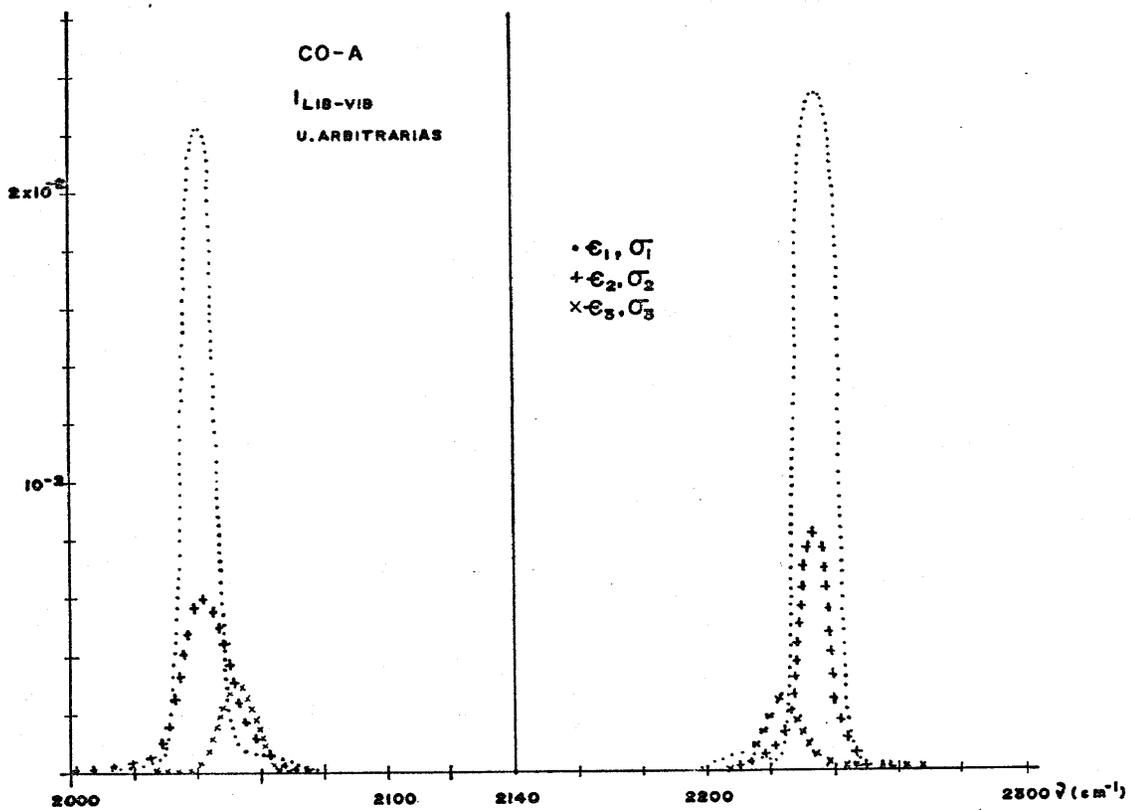
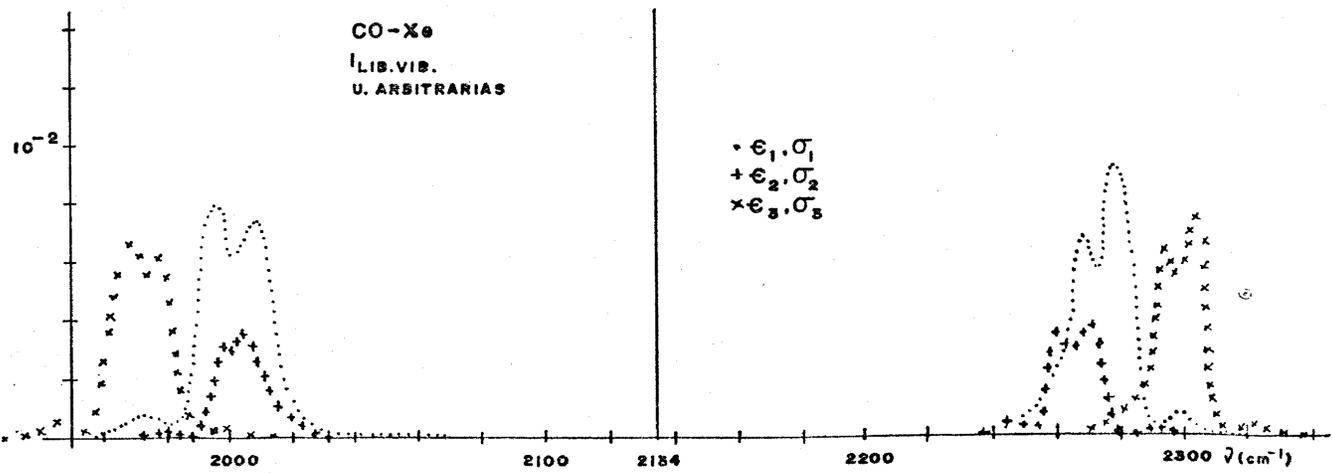
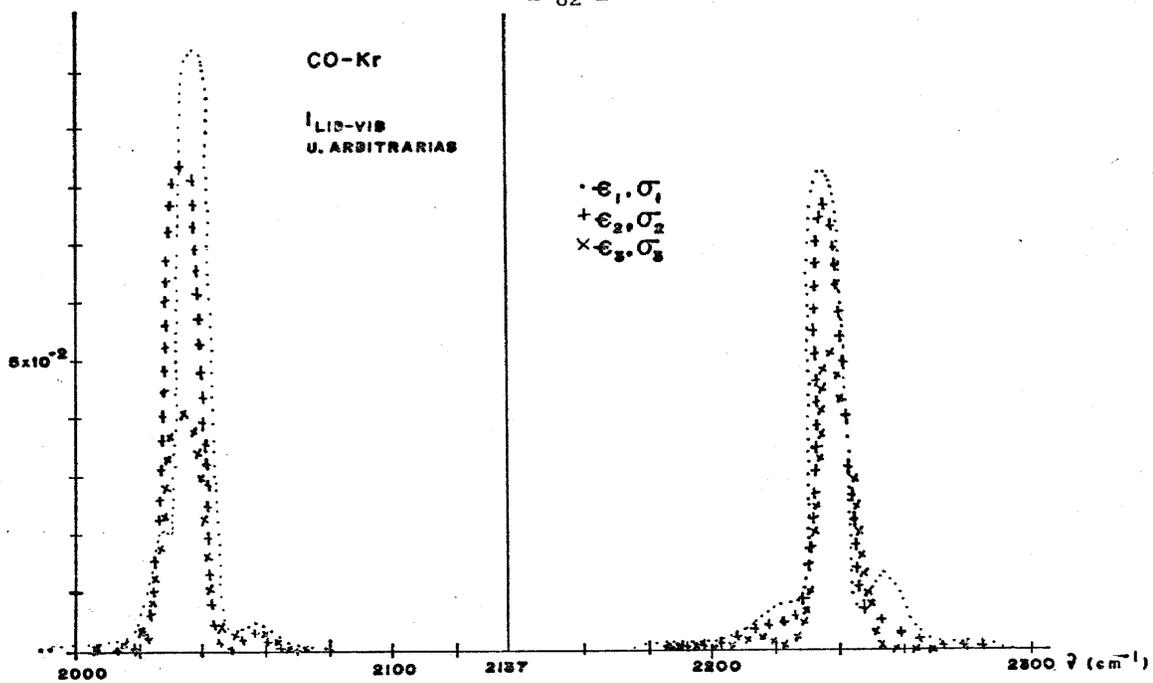


FIG. 21 - MODIFICACIONES EN LA REGION INFRARROJA CERCANA DEL ESPECTRO DE CO-A\* CON LOS PARAMETROS DE POTENCIAL.



FIGS. 22 y 23 - ESTAS MUESTRAN LAS VARIACIONES DEL ESPECTRO DE LIBRACION-VIBRACION CON LOS PARAMETROS DEL POTENCIAL PARA LOS SISTEMAS DE CO-K<sub>r</sub>\* Y CO-X<sub>e</sub>\*

CO - A	$E_R = 119^\circ\text{K}$			
	$\sigma_R = 3.4 \text{ \AA}$			
PROCESO : VARIACION DE TEMPERATURA	T ( $^\circ\text{K}$ )	$\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}$ )	$\epsilon$ ( $^\circ\text{K}$ )	$\sigma$ ( $\text{\AA}$ )
	(7.9 + 0.4)	$1.98 \times 10^{-15}$	16.4	3.38
	(12.8 + 0.9)	$1.98 \times 10^{-15}$	16.4	3.38
	(19.7 + 1.5)	$1.98 \times 10^{-15}$	16.4	3.38
VARIACION DE DENSIDAD	(12.8 + 0.9)	$1.99 \times 10^{-15}$	16.4	3.38
	(12.8 + 0.9)	$1.97 \times 10^{-15}$	16.4	3.38
VARIACION DE PARAMETROS DE POTENCIAL	(7.1 + 0.5)	$1.98 \times 10^{-15}$	19.6	3.72
	(7.1 + 0.5)	$1.98 \times 10^{-15}$	19.6	3.72
VARIACION DE PARAMETROS DE POTENCIAL	(12.0 + 0.9)	$1.98 \times 10^{-15}$	19.6	3.72
	(12.0 + 0.9)	$1.98 \times 10^{-15}$	24.9	4.20

Tabla 5a.- Parámetros de los sistemas correspondientes a CO-A\*.

CO -Kr		$\epsilon_r = 159^\circ\text{K}$			
		$\sigma_r = 3.6 \text{ \AA}$			
PROCESO:	T ( $^\circ\text{K}$ )	$\rho$ ( $^g/\text{cm}$ )	$\epsilon$ ( $^\circ\text{K}$ )	$\sigma$ ( $\text{Å}$ )	
VARIACION	(8.1 + 0.5)	$3.91 \times 10^{-15}$	14.8	3.72	
DE					
TEMPERATURA	(13.0 + 0.9)	$3.91 \times 10^{-15}$	14.8	3.72	
	(19.1 + 1.4)	$3.91 \times 10^{-15}$	14.8	3.72	
VARIACION					
DE	(13.2 + 0.9)	$3.99 \times 10^{-15}$	14.8	3.72	
DENSIDAD	(13.2 + 0.9)	$3.83 \times 10^{-15}$	14.8	3.72	
VARIACION					
DE	(6.4 + 0.5)	$3.91 \times 10^{-15}$	15.5	3.82	
PARAMETROS					
DE					
POTENCIAL	(6.4 + 0.5)	$3.91 \times 10^{-15}$	17.0	4.02	
VARIACION					
DE	(11.4 + 0.8)	$3.91 \times 10^{-15}$	15.5	3.82	
PARAMETROS					
DE					
POTENCIAL	(11.4 + 0.8)	$3.91 \times 10^{-15}$	17.0	4.02	

Tabla 5b.- Parámetros de los sistemas correspondientes a CO-Kr\*

CO-Xe		$\epsilon_r = 228^\circ\text{K}_0$			
		$\sigma_r = 3.97 \text{ \AA}$			
PROCESO;	T ( $^\circ\text{K}$ )	$\rho$ ( $\text{g}/\text{cm}$ )	$\epsilon$ ( $^\circ\text{K}$ )	$\sigma$ ( $\text{\AA}$ )	
Variación	(21.1 + 1.1)	$5.64 \times 10^{-15}$	14.3	3.58	
de	(26.0 + 1.6)	$5.64 \times 10^{-15}$	14.3	3.58	
Temperatura	(32.5 + 2.1)	$5.64 \times 10^{-15}$	14.3	3.58	
<hr/>					
VARIACION	(27.0 + 1.8)	$5.76 \times 10^{-15}$	14.3	3.58	
de	(27.0 + 1.8)	$5.53 \times 10^{-15}$	14.3	3.58	
DENSIDAD	(27.0 + 1.8)	$5.53 \times 10^{-15}$	14.3	3.58	
<hr/>					
VARIACION	(15.3 + 1.0)	$5.64 \times 10^{-15}$	15.1	3.68	
DE	(15.3 + 1.0)	$5.64 \times 10^{-15}$	19.3	4.12	
PARAMETROS	(15.3 + 1.0)	$5.64 \times 10^{-15}$	19.3	4.12	
DE	(15.3 + 1.0)	$5.64 \times 10^{-15}$	19.3	4.12	
POTENCIAL	(15.3 + 1.0)	$5.64 \times 10^{-15}$	19.3	4.12	
<hr/>					
VARIACION	(20.1 + 1.4)	$5.64 \times 10^{-15}$	15.1	3.68	
DE	(20.1 + 1.4)	$5.64 \times 10^{-15}$	19.3	4.12	
PARAMETROS	(20.1 + 1.4)	$5.64 \times 10^{-15}$	19.3	4.12	
DE	(20.1 + 1.4)	$5.64 \times 10^{-15}$	19.3	4.12	
POTENCIAL	(20.1 + 1.4)	$5.64 \times 10^{-15}$	19.3	4.12	

Tabla 5c.- Parámetros de los sistemas correspondientes a CO-Xe\*

De las figuras 15<sup>2</sup> a 16 se observa también que para una gran variedad de sistemas el espectro de Libración, consta de mas de un pico.

Mientras que para los espectros de libración-vibración (figs. 17-25) los comportamientos que se observan de manera sistemática son los siguientes:

1) El espectro de vibración-libración, consta de dos estructuras de mucho menor intensidad que la del espectro de Libración y semejantes a este, como si apareciesen reflejadas ante un espejo colocado en la frecuencia de vibración del sistema.

2) El corrimiento de las frecuencias de los picos máximos en  $\nu_+$  y  $\nu_-$  del espectro de vibración-Libración; respecto de la frecuencia de vibración  $\nu_v$  es igual a la frecuencia de Libración  $\nu_L$  de la impureza, i.e.

$$\nu_+ - \nu_v = \nu_L \quad \text{y} \quad \nu_v - \nu_- = \nu_L .$$

3) A diferencia de los resultados de B-B, según los cuales la intensidad del pico  $I_+$  debiera ser, a las temperaturas estudiadas, cinco veces mayor que la del pico  $I_-$ . Las intensidades de estos picos  $I_+$  e  $I_-$ , son semejantes siendo solo un poco mayor el primero respecto del segundo.

Finalmente, para el espectro de vibración se tienen las siguientes observaciones: la frecuencia y forma de la línea, no se ve afectada por ninguna de las variaciones en los parámetros. Aunque si se afecta al aumentar la masa de los átomos de la red: corriéndose hacia el rojo, ensanchándose y disminuyendo de Intensidad al ocurrir tal cosa.

b) Interpretación de los resultados en base al trabajo de B-B.

Respecto del espectro de Libración podemos afirmar de acuerdo a los resultados de B-B que:

Puesto que el LPC es distinto de cero y el espectro de la impureza no es una delta de Dirac, sino mas bien de forma casi Lorentziana la frecuencia de libración se localiza entonces dentro de la banda de fonones ( cosa que pudimos comprobar con los resultados de la dinámica), lo que es mas, cuando la linea presenta mas de un máximo uno de ellos puede asignarse al modo Libracional ensanchado y los demás a modos resonantes de la Latiz. El modo resonante solo es apreciable en este caso para el sistema de Co-Xe\*, mientras que para los demas sistemas aparece este sumamente debilitado.

Para el espectro de Libración-Vibración tenemos:

Coincidimos con B-B en el hecho de que la forma de las lineas del espectro de vibración-Libración sea casi idéntica a la del espectro de Libración pura. En lo que no coincidimos es en las intensidades relativas del pico  $I_+$  respecto del  $I_-$ . La razón de esto es fácil de explicar; la figura 26 muestra desde el punto de vista cuántico las transiciones permitidas que dan origen al espectro que nos ocupa y de acuerdo con ese mismo punto de vista, podemos calcular la probabilidad de ocupación de cada nivel; al igual

que en el oscilador armónico, se obtiene un decrecimiento exponencial en función de  $n_l$  ( $n_l$  es el número cuántico que representa el nivel libracional):  $P_{n_l} \sim e^{-h\nu_l (n_l + \frac{1}{2}) / kT}$  lo cual da para el primer nivel libracional excitado una probabilidad de ocupación ( $e^{-h\nu_l / kT} \cong 0.2$ ) cinco veces menor que para el fundamental. Así se explica porqué en el Infrarrojo cercano la línea  $\nu_-$  es varias veces menos intensa que  $\nu_+$ . Este hecho se comprueba experimentalmente<sup>(11)</sup> ya que a 8k no se observa la transición  $\nu_-$  y solo cuando se aumenta la temperatura a 20°k esta comienza a ser visible y como se espera a T=0 solo una de las líneas estará presente, lo que corresponda al estado base de Libración-Vibración de la molécula.

Como sabemos las restricciones anteriores no cuentan para un sistema clásico y de ahí que ambas transiciones posean aproximadamente la misma intensidad en nuestro caso.

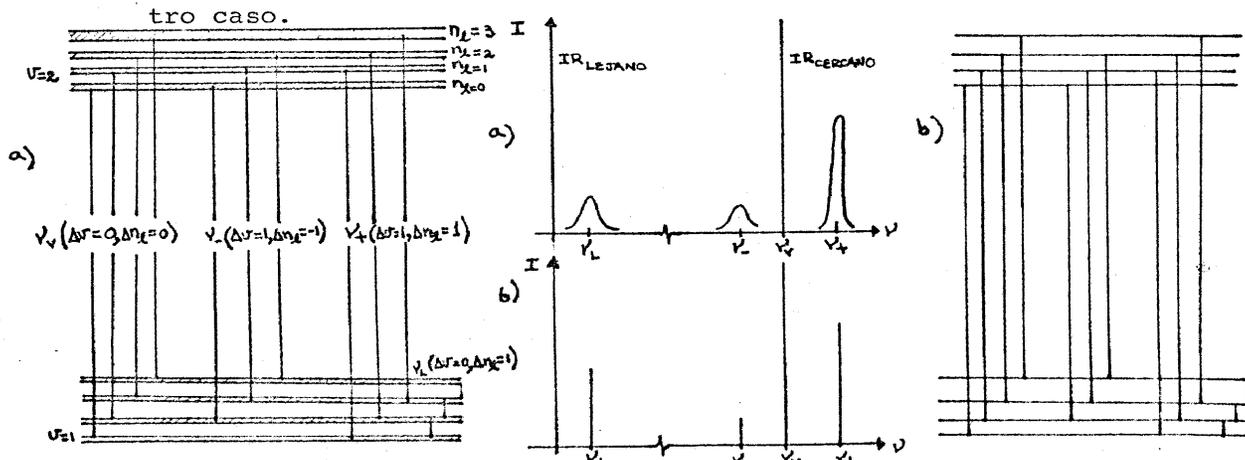


Fig. 26.- Niveles de energía, transiciones permitidas y espectros a los que dan lugar estas desde el punto de vista cuántico: a) conLPC, b) sin LPC.

Las resonancias fonónicas que aparecen en el espectro de libración contribuyen de manera importante al espectro de Libración-Vibración de forma tal que la joroba en las bandas se observa experimentalmente, lo cual es una indicación de lo importante que resulta en el proceso de ensanchamiento de líneas el acoplamiento de la libración con los fonones, el cual evidentemente cambiará para el análisis en tres dimensiones.

Por otra parte los cambios observados para el espectro de vibración al aumentar la masa de los átomos anfitriones (que ocurren también pero en menor medida en los demás espectros) son originados por el cambio de inercia de los mismos y también constituyen un hecho experimental.

Conclusiones de la Tercera Unidad:

Hemos podido apreciar que los resultados numéricos, corresponden a la perfección con las predicciones teóricas realizadas por la Dra. Blaisten en su tesis doctoral. Aquellos resultados que no coinciden con sus estimaciones, se deben a imperfecciones del tratamiento clásico que hace de ellos la Dinámica Molecular.

4a. PARTE.- CONCLUSIONES Y LINEAS DE INVESTIGACION

Presentamos aquí, algunas conclusiones de carácter general sobre los resultados obtenidos y se mencionan algunas posibles líneas de investigación en las cuales el programa de simulación numérica sería de valiosa ayuda.

4a. Parte.- CONCLUSIONES Y LINEAS DE INVESTIGACION

Las conclusiones que podemos establecer en base a los objetivos que nos propusimos en la introducción general son:

- 1).- Hemos logrado determinar el espectro de absorción infrarrojo de una molécula dipolar en interacción con una cadena infinita, reproduciendo así los resultados teóricos de B-B para dicho sistema salvo en lo que se refiere a las intensidades de los espectros de Libración-Vibración diferencias que se deben a efectos netamente cuánticos.
- 2).- Es muy probable que la forma en que trabaja el programa de D.M. deba rediseñarse totalmente para estudiar modelos mas realistas que el actual. Dado que aún en este caso unidimensional; para tener la resolución necesaria para comparar con el experimento, es necesario obtener transformadas de Fourier sobre series de tiempo del orden de 100,000 iteraciones; lo cual representa un serio problema de memoria en cuanto a la máquina para definir los arreglos de esa envergadura que se requieren en el algoritmo de la FFT. Considerando como un problema aparte y no tan difícil de resolver el de integrar las ecuaciones de movimiento del sistema durante todas esas iteraciones.

Tomando en cuenta lo anterior podemos establecer las siguientes posibles líneas de investigación:

- 1) Estudiar la forma de modificar el programa de D. M. para tomar en consideración la diferencia de Intensidades que existe entre el estado de base y el primer estado libracional excitado.
- 2) Buscar formas alternativas para obtener la Transformada de Fourier con la resolución requerida. Quizas promediando varias transformadas de Fourier para una misma evolución de 10,192 iteraciones pero eligiendo distintas configuraciones inicial y final.
- 3) Optimizar lo mas posible el programa existente para reducir al mínimo el tiempo de CPU requerido para integrar las ecuaciones de movimiento.
- 4) Investigar entre las otras moléculas dipolares cuyo espectro ya ha sido estudiado experimentalmente cuando se encuentran aisladas en red de gases nobles <sup>(59)</sup>, para comparar este con el que se obtenga de la D.M. y de ser posible asignar las distintas estructuras de estos ya sea a libración, a vibración o a libración-vibración.
- 5) Analizar si es posible estudiar con la D.M. para el sistema unidimensional, los efectos de frontera sobre el espectro de absorción de la impureza en una cadena finita. Esto es, como se modifica el

espectro de la impureza al acercarla a la "superficie" del "sólido" (i.e. a uno de los extremos de la cadena.) claro que todo esto puede hacerse ya (tomando en cuenta los resultados que hemos obtenido con este prototipo), para un sistema tridimensional y de lograrlo, analizar en ese caso las correcciones que pueda sufrir entonces la teoría.

Este programa constituiría de ser así una poderosa herramienta para estudiar el espectro de impurezas dipolares.

APENDICE A:

Algunas argumentaciones a favor de la D. M.

Desde hace mucho tiempo, una de las grandes dificultades que se presentan en todo intento teórico para describir propiedades dinámicas de sistemas físicos y químicos es el insuficiente o inadecuado aparato matemático utilizado para resolver el correspondiente problema de muchos cuerpos. Estas complicaciones se expresan en la dificultad para tratar con "objetos multidimensionales", ya sean estos: integrales, ecuaciones diferenciales, ecuaciones integrales o funciones de Green. Para simplificar entonces el problema y hacer mas tratable matemáticamente sistemas de mayor complejidad que los usuales casos triviales como el oscilador armónico o el gas perfecto, se ve uno forzado a reducir la dimensionalidad del sistema y establecer un modelo de interacción mediante aproximaciones cuya justificación trata de darse en términos de argumentos de caracter esencialmente físico y casi siempre de orden cualitativo.

En tales condiciones, en general las propiedades de una molécula aislada estan bien establecidas y los procesos elementales que ocurren cuando dos de estas moléculas interactúan estan descritas por leyes bien conocidas. Sin embargo, el comportamiento de muchas moléculas interactuando entre si (problema de muchos cuerpos) no puede tratarse teóricamente de una manera exacta, pues aún para un sistema de tres partículas se presentan grandes dificultades si se quiere obtener una solución analítica.

Como estas dificultades no son conceptuales sino mas bien matemáticas, nada mejor que las computadoras de alta velocidad y gran capacidad de memoria para tratar de resolverlas dentro del marco de un modelo específico asociado al problema en cuestión. Con este propósito es como han surgido los llamados métodos exactos de simulación numérica en mecánica estadística: el de Montecarlo y el de dinámica molecular).

El objetivo principal de la mecánica estadística es dar las bases teóricas para evaluar cantidades observables, "macroscópicas", en términos de las interacciones microscópicas individuales entre los componentes del sistema, introduciendo los conceptos estadísticos necesarios para relacionar los valores promedio de esas propiedades microscópicas del sistema con las cantidades observadas.

Siguiendo el procedimiento de Boltzmann para la mecánica estadística la observable macroscópica está relacionada con un promedio temporal sobre una secuencia de valores instantáneos de las cantidades dinámicas microscópicas asociadas a dicha observable. Esta misma cantidad promedio puede obtenerse de una manera diferente si se separa la evolución temporal total de  $t_i$  a  $t_f$  en, digamos,  $M$  intervalos de tamaños tales que las fluctuaciones de la observable sobre el promedio en uno de esos intervalos son completamente equivalentes a las que ocurren en cualquier otro intervalo. Según Gibbs, cada uno de estos  $M$  intervalos puede asociarse con una muestra representativa del sistema y entonces, las  $M$  réplicas pueden ser tomadas en un orden arbitrario, sin ninguna relación causal entre ellas, y así calcular promedios sobre el ensemble. Cuando  $M$  es muy grande ambos promedios, sobre el tiempo y sobre un ensemble, son equivalentes.

Así, el método de Montecarlo es un procedimiento numérico usado para generar al azar las réplicas de un sistema modelo en equilibrio, creando configuraciones con frecuencias proporcionales a un peso apropiado. En este caso calculan los promedios de Gibbs sobre el ensemble de las variables termodinámicas independientes ( $N$ ,  $V$  y  $T$  por ejemplo) a partir del conocimiento de las variables dinámicas del sistema.

Para cada réplica del ensemble, puede calcularse la función de partición estadística apropiada y de esta manera calcular sus propiedades termodinámicas.

El método de la dinámica molecular es otro procedimiento numérico el cual genera la historia temporal del sistema resolviendo las ecuaciones de movimiento de Newton para cada partícula y entonces, a partir del conocimiento de cada configuración (posición y velocidad) es posible calcular los promedios de Boltzmann de variables dinámicas en el tiempo, tanto en situaciones que corresponden al equilibrio termodinámico, así como también y a diferencia del método de Montecarlo, es posible calcular la evolución de cantidades fuera de él.

El método de dinámica molecular consiste en la solución numérica de las ecuaciones clásicas de movimiento de varios cientos de partículas, interactuando por pares entre sí, con un potencial dado y bajo condiciones de periodicidad apropiadas, para lograr que la simulación de una muestra finita de partículas corresponda a la descripción de un sistema macroscópico. De este modo, la simulación del movimiento de las partículas del sistema permite realizar con este "mediciones computacionales" cuyo "error experimental" asociado, corresponde al error numérico acumulado.

La simulación numérica es exacta, pues en principio el método numérico lo es, en tanto que no implica ningún tipo de aproximación para obtener la solución. Dentro de los límites de aplicabilidad del modelo utilizado, el cálculo numérico permite comparar los resultados de la simulación con las teorías analíticas de una manera más directa y en ocasiones más fácil y eficientemente que con experimentos sobre sistemas naturales. Como por otra parte es posible generar sistemas artificiales de muchas partículas con interacciones que son a la vez simples y además conocidas exactamente y en condiciones definidas por un modelo específico, para

los cuales las teorías analíticas son relativamente fáciles de tratar, la simulación constituye una prueba de tales teorías o modelos.

#### VENTAJAS Y LIMITACIONES DE LA DINAMICA MOLECULAR

El cálculo computacional tiene algunas ventajas sobre los experimentos reales, debido a que el instrumental disponible para medir fenómenos a nivel molecular, caracterizados por distancias o tiempos de un orden de magnitud muy pequeño, suele ser extremadamente costoso, complicado, indirecto y hasta aproximado en ocasiones debido a las limitaciones en las técnicas experimentales. Sin embargo, es precisamente esta la región de distancias, tamaños y cambios donde los cálculos computacionales pueden dar resultados muy detallados.

Debido al detalle con que puede estudiarse microscópicamente el movimiento de las partículas del sistema simulado, la dinámica molecular puede servir para producir y estudiar fenómenos que no han sido detectados o que son muy difíciles de generar, de observar y de medir. Así, en principio puede encontrarse la explicación a algún fenómeno que no haya sido estudiado tanto teóricamente como experimentalmente debido a la complejidad del problema. Esto en particular ha sido muy notable en el estudio de sistemas densos en donde las teorías analíticas son muy aproximadas y las condiciones experimentales bastante complicadas.

Otra ventaja de la D. M. es que muchas propiedades del sistema pueden calcularse fácilmente en una gran variedad de condiciones, donde las mediciones son difíciles de efectuar, por ejemplo: a presiones extremadamente altas o bajas temperaturas o ambas. De estemodo es posible probar teorías sobre un rango mas amplio de condiciones o estudiar fenómenos en condiciones no accesibles aún, como por ejemplo el fenómeno de fusión a densidades astrofísicas.

Una última ventaja sobre los experimentos reales es que la dinámica molecular se efectúa en condiciones más y mejor controladas, pues el potencial intermolecular que se postula se conoce exactamente y la solución es tan determinista como la computadora y el algoritmo numérico lo permiten.

Además, pueden tratarse sistemas hipotéticos más simples que los existentes en el mundo real como por ejemplo en el caso de esferas duras.

SIN EMBARGO, NO HAY QUE PERDER DE VISTA, EL HECHO DE QUE LA RELACION EQUILIBRADA ENTRE LAS IDEAS E INFORMACION QUE SE MANEJAN EN LA COMPUTADORA, LA TEORIA Y EL EXPERIMENTO, ES LA QUE DEBE DAR LUGAR A UNA MAYOR COMPRESION DE LO QUE OCURRE EN LOS SISTEMAS REALES; SIGUIENDO A VERLET PUEDE CONSIDERARSE QUE LA SIMULACION NUMERICA NO ES SINO UNA "CARICATURA DE LA NATURALEZA" Y NO UNA FOTOGRAFIA DE LA MISMA, DE DONDE SE PUEDE EXTRAER INFORMACION ACERCA DE LAS CARACTERISTICAS ESENCIALES PARA CONSTRUIR TEORIAS MAS COMPLETAS.

Cuando se realiza una comparación de este método con los sistemas reales se le encuentran las siguientes limitaciones:

- 1.- El número relativamente pequeño de moléculas que puede manejarse ( $N \sim 10^3$ ) partículas.
- 2.- El corto periodo de tiempo ( $t_{\text{real}} 10^{-9}$  seg) que se puede seguir al sistema después de muchas horas de cálculo ( $t_{\text{univac}} \sim 40$  h para densidades fluidas)
- 3.- Hasta ahora, existen serias dificultades para estudiar adecuadamente sistemas con moléculas cuyos potenciales de interacción sean de largo alcance.
- 4.- Al igual que en todo experimento, los resultados solo son válidos para el sistema estudiado y toda generalización apresurada es peligrosa.

Sin embargo tales limitaciones puede reducirse de la siguiente manera:

1.- Dependiendo del tipo de sistema macroscópico (con  $N \sim 10^{23}$  partículas) que se desee representar en la simulación numérica, se fijan distintas condiciones a la frontera\* sobre un sistema modelo formado por un pequeño número de moléculas que pueden manejarse satisfactoriamente con la capacidad de las computadoras actuales. Excepto en regiones de transiciones de fase en que coexisten sistemas de fase diferente, normalmente se emplean condiciones a la frontera periódicas las cuales consisten en colocar al sistema de moléculas dentro de la caja. Esto se logra haciendo que por cada molécula que abandona la caja a través de una pared, entra otra por la pared opuesta con la misma velocidad.

De esta manera puede considerarse que las condiciones a la frontera periódicas dan lugar a un sistema infinito, formado por celdas idénticas de unos cuantos cientos de partículas cada una.

Cabe aclarar que, la diferencia en los coeficientes del virial entre un sistema infinito y un sistema que consiste de número finito de moléculas con condiciones a la frontera periódicas es del orden de  $1/N$ , para un sistema de unos cuantos cientos de moléculas la presión puede calcularse con una precisión del orden del 1%. Esto permite estimar en ese porcentaje el límite de exactitud de un experimento de simulación.

2.- Con respecto a la segunda limitación tenemos, que no obstante que el tiempo que se puede seguir al sistema es muy corto, este es lo suficientemente largo como para calcular coeficientes de transporte.

3.- La tercera limitación se debe a que en el caso de moléculas con potenciales de interacción de largo alcance, debido a las condiciones de periodicidad, dichas moléculas podrían interactuar con todas las imágenes en celdas computacionales vecinas.

\* (Véase por ejemplo <sup>41</sup> en la que se simula una interfase líquido-vapor para calcular la tensión superficial o <sup>42</sup> donde se fijan las condiciones a la frontera para la simulación computacional de flujos de ímpetu y de energía para calcular viscosidad de corte y conductividad térmica)

Sin embargo, dicha limitación puede superarse en algunos casos introduciendo aproximaciones similares a las usadas en teorías analíticas, por ejemplo se puede suponer a veces que las partículas interactúan a corto alcance de manera apropiada, pero las interacciones de largo alcance se sustituyen por un "potencial promedio".

4.- La última limitación de la simulación numérica de dinámica molecular puede superarse parcialmente extendiendo el rango de validez de la solución usando teorías de perturbaciones que extiendan gradualmente la aplicabilidad de los resultados a situaciones cada vez más próximas a la realidad, como ha sido el caso en teoría de líquidos en equilibrio.

Antes de continuar es conveniente mencionar otra limitación que no hemos tratado, pero que es de suma importancia, esta limitación consiste en que la dinámica molecular no nos permite trabajar con sistemas cuánticos debido a la naturaleza indeterminista de éstos. Sin embargo existen intentos de cálculos semicuánticos y este es uno de los temas en que se esperan avances en el futuro.

#### APLICACIONES DE D. M.

La dinámica molecular fue diseñada originalmente en mecánica estadística para estudiar fenómenos de relajación y puede usarse para estudiar propiedades de transporte como son: autodifusión, viscosidad, conductividad térmica, absorción electromagnética, etc. Sin embargo, para estudiar las posibilidades del método (38, 48, 49) las primeras aplicaciones se dedicaron a la determinación de propiedades en el equilibrio; como son: presión, potencial químico, temperatura, energía interna, capacidad calorífica, etc.

Estos cálculos pioneros usaban fuerzas impulsivas (infinitas pero "actuando un tiempo cero" para producir cambios instantáneos de ímpetu) derivadas de los potenciales de esferas duras y pozo cuadrado. Estos potenciales simples jugaron un papel importante para establecer como se aproxima el sistema al equilibrio y la dependencia de las propiedades termodinámicas, con el número de partículas contenidas en la celda computacional.

Las funciones de energía libre y de distribución de pares obtenidas en el caso de un potencial de esferas duras hicieron posible desarrollar la teoría apropiada de perturbaciones en el equilibrio de los líquidos. Ahora que estos problemas han sido resueltos para líquidos simples y las computadoras son capaces de manejar potenciales continuos eficientemente, el interés en problemas de esferas duras y pozo cuadrado ha disminuido, transfiriéndose a sistemas de referencia para sustancias de mayor complejidad, como líquidos poliatómicos, líquidos polares y otros.

El método de dinámica molecular ya ha sido aplicado a fluidos monoatómicos y a algunos fluidos poliatómicos como el monóxido de carbono CO, el nitrógeno N<sub>2</sub> y el agua H<sub>2</sub>O, este método está tratando de desarrollarse para estudiar muchos problemas prácticos los cuales pueden comprenderse mejor en modelos idealizados a través de experimentos computacionales; entre tales sistemas podemos mencionar: movimiento de dislocación y flujo plástico en sólidos, propagación de grietas, propagación de ondas de choque y daño causado en sólidos por radiación.

APENDICE B :

LOS FUNDAMENTOS DEL ALGORITMO DE LA TRANSFORMADA RAPIDA DE FOURIER.

La transformada rápida de Fourier FFT es un algoritmo que permite calcular la transformada discreta de Fourier mucho mas rapidamente que otros algoritmos disponibles, aquí exhibimos un ejemplo sencillo, tomado de la referencia ( 27 ), en el que puede apreciarse la razón de su eficiencia.

Partamos de la transformada discreta de Fourier

$$X(n) = \sum_k^{N-1} x_0(k) e^{-2\pi i n k / N} \quad n=0,1,\dots,N-1$$

en la que se ha sustituido por conveniencia en la notación  $Kt$  por  $K$  y  $n/NT$  por  $n$ , observese que esta ecuación representa el cálculo de  $N$  ecuaciones (una para cada  $n$ ). Por ejemplo, para nuestro caso particular en que  $N=4$  si hacemos  $w = e^{-2\pi i / N}$  tendremos:

$$\begin{aligned} X(0) &= x_0(0) w^0 + x_0(1) w^0 + x_0(2) w^0 + x_0(3) w^0 \\ X(1) &= x_0(0) w^0 + x_0(1) w^1 + x_0(2) w^2 + x_0(3) w^3 \\ X(2) &= x_0(0) w^0 + x_0(1) w^2 + x_0(2) w^4 + x_0(3) w^6 \\ X(3) &= x_0(0) w^0 + x_0(1) w^3 + x_0(2) w^6 + x_0(3) w^9 \end{aligned}$$

Estas ecuaciones pueden representarse mas fácilmente en forma

matricial:

$$\begin{pmatrix} X(0) \\ X(1) \\ X(2) \\ X(3) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} w^0 & w^0 & w^0 & w^0 \\ w^0 & w^1 & w^2 & w^3 \\ w^0 & w^2 & w^4 & w^6 \\ w^0 & w^3 & w^6 & w^9 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0(0) \\ x_0(1) \\ x_0(2) \\ x_0(3) \end{pmatrix} \quad \text{AB.1}$$

que puede escribirse más brevemente como:  $X(n) = W^{nk} x_0(k)$

Un exámen de la ecuación matricial AB.1 revela que como  $W$  y posiblemente  $x_0(k)$  son complejos, entonces  $N^2$  multiplicaciones complejas y  $N(N-1)$  sumas complejas se requieren para realizar el cálculo matricial. Siendo la efectividad del algoritmo FFT, como veremos, resultado de haber reducido este número de operaciones.

Usando la relación  $W^{nk} = W^{(nk \bmod N)}$  donde  $(nk \bmod N)$  es el residuo después de dividir  $nk$  por  $N$ , (por ejemplo si  $N=4$ ,  $n=2$  y  $k=3$  entonces  $W^6 = W^2$  ya que  $W^{nk} = W^6 = \exp[(2\pi i/4)6] = \exp(-3\pi i) = \exp(-\pi i)$

Y  $\exp(-\pi i) = \exp[(-2\pi i/4)2] = W^2 = W^{(nk \bmod N)}$ ), la ecuación AB.1 se puede reescribir como:

$$\begin{pmatrix} X(0) \\ X(1) \\ X(2) \\ X(3) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & W^1 & W^2 & W^3 \\ 1 & W^2 & W^0 & W^2 \\ 1 & W^3 & W^2 & W^1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0(0) \\ x_0(1) \\ x_0(2) \\ x_0(3) \end{pmatrix} \quad \text{AB.2}$$

El segundo paso consiste en factorizar la matriz que aparece en esta ecuación de la manera siguiente:

$$\begin{pmatrix} X(0) \\ X(2) \\ X(1) \\ X(3) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & W^0 & 0 & 0 \\ 1 & W^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & W^1 \\ 0 & 0 & 1 & W^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & W^0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & W^0 \\ 1 & 0 & W^2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & W^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0(0) \\ x_0(1) \\ x_0(2) \\ x_0(3) \end{pmatrix} \quad \text{AB.3}$$

El método de factorización está basado en la teoría del algoritmo FFT, para el presente ejemplo basta con observar que la multiplicación de éstas dos matrices de la matriz cuadrada en AB.2, con la excepción de que los renglones 1 y 2 han sido intercambiados lo cual ya ha sido tomado en cuenta reescribiendo el vector columna  $X(n)$  intercambiando también en este dichos renglones, llamemos a este nuevo vector  $\bar{X}(n)$ , esta factorización es la clave de la eficiencia del algoritmo FFT.

Tomando en cuenta que la factorización es correcta, salvo por el hecho de que los resultados están "revueltos", se puede examinar entonces el número de multiplicaciones requeridas para la ecuación. Pero antes construyamos el vector  $X_1(k)$

$$\begin{pmatrix} X_1(0) \\ X_1(1) \\ X_1(2) \\ X_1(3) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & W^0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & W^0 \\ 1 & 0 & W^2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & W^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_0(0) \\ X_0(1) \\ X_0(2) \\ X_0(3) \end{pmatrix}$$

de modo que este vector, es igual al producto de las dos matrices a la derecha en AB.3.

Ahora si, hagamos el recuento de las operaciones involucradas en el cálculo de  $\overline{X}(n)$ , el elemento  $X_1(0)$  es calculado con una multiplicación compleja y una suma compleja ( $W^0$  no se toma como la unidad a manera de desarrollar un resultado mas general):  $X_1(0) = X_0(0) + W^0 X_0(2)$

El elemento  $X_1(1)$  también se determina por una multiplicación y una suma complejas, mientras que solo una suma compleja se requiere para calcular  $X_1(2)$  ya que  $W^0 = -W^2$  y entonces:  $X_1(2) = X_0(0) + W^2 X_0(2) = X_0(0) - W^0 X_0(2)$  y esta última multiplicación compleja ya se realizó al obtener  $X_1(0)$ . Por el mismo razonamiento,  $X_1(3)$  se calcula con una sola suma compleja y ninguna multiplicación. De modo que en total para el cálculo del vector intermedio  $X_1(k)$  se requieren cuatro sumas complejas y dos multiplicaciones complejas.

Continuemos completando el cálculo de AB.3:

$$\begin{pmatrix} X_1(0) \\ X_1(2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X_2(0) \\ X_2(1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & W^0 & 0 & 0 \\ 1 & W^2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1(0) \\ X_1(1) \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} X(1) \\ X(3) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X_2(2) \\ X_2(3) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & W^1 \\ 0 & 0 & 1 & W^3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1(2) \\ X_1(3) \end{pmatrix}$$

El término  $X_2(0)$  se determina por una multiplicación y una suma complejas.

$X_2(0) = X_1(0) + W^0 X_1(1)$  el elemento  $X_2(1)$  por una suma ya que  $W^0 = -W^2$  y por un razonamiento análogo,  $X_2(2)$  se determina por una suma y multiplicación complejas y  $X_2(3)$  por una sola suma.

Se requieren para obtener  $\bar{X}(n)$  por medio de AB.3 un total de cuatro multiplicaciones complejas y ocho sumas complejas, mientras que el cálculo de  $X(n)$  usando AB.1 emplea dieciseis multiplicaciones complejas y 12 sumas complejas. Es el proceso de factorización matricial el que introduce ceros en las matrices factorizadas y, como resultado, se reduce el número requerido de multiplicaciones por un factor de dos. Como el tiempo de cómputo es gobernado ampliamente por el número requerido de operaciones (principalmente las multiplicaciones en este caso), se apreciará entonces la razón para la eficiencia del algoritmo FFT.

Para  $N = 2^{\nu}$  el algoritmo FFT es entonces un procedimiento para factorizar una matriz de  $N \times N$  en  $\nu$  matrices (cada una de  $N \times N$ ) tal que cada una de las matrices factorizadas posee la propiedad especial de minimizar el número de multiplicaciones y adiciones complejas. Si extendemos los resultados del ejemplo anterior observaremos que la FFT requiere  $N^{\nu/2} = 4$  multiplicaciones complejas y  $N^{\nu} = 8$  sumas complejas, mientras que el método directo emplea  $N^2$  multiplicaciones complejas y  $N(N-1)$  sumas complejas. Si asumimos que el tiempo de cómputo es proporcional al número de multiplicaciones, entonces el cociente aproximado de tiempo de cómputo del método directo al de FFT esta dado por:

$\frac{N^2}{N/2} = \frac{2N}{1}$  que para  $N = 1024 = 2^{10}$  representa una reducción de más del 200 a 1.

Sin embargo el procedimiento de factorización matricial introduce una discrepancia. Recuerdese que el cálculo de AB.3 da  $\overline{X(n)}$  en lugar de  $X(n)$ ; este rearrreglo es inherente al proceso de factorización mismo y es un problema menor porque se puede generalizar directamente una técnica para reordenar  $\overline{X(n)}$  y obtener  $X(n)$ , esta consiste primero en reescribir  $\overline{X(n)}$  reemplazando el argumento  $n$  con sus equivalentes binarios; así:

$$\begin{pmatrix} X(0) \\ X(2) \\ X(1) \\ X(3) \end{pmatrix} \text{ se convierte en } \begin{pmatrix} X(00) \\ X(10) \\ X(01) \\ X(11) \end{pmatrix}$$

y si a los argumentos binarios de esta ecuación le son invertidos sus bits (i.e. 01 10, 10 01, etc.) entonces:

$$\overline{X(n)} = \begin{pmatrix} X(00) \\ X(10) \\ X(01) \\ X(11) \end{pmatrix} \text{ se transforma en } \begin{pmatrix} X(00) \\ X(01) \\ X(10) \\ X(11) \end{pmatrix} = X(n)$$

De esta forma, con este ejemplo sencillo hemos mostrado las características más relevantes del algoritmo FFT, que lo hacen más eficiente que el cálculo tradicional.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Blaisten - Barojas E. (1974) Thesis Paris VI, Francia
- 2a.- Zubarev D. N. (1960), sov. Phys. USP. 3, 320 - 345
- 2b.- Bonch - Bruevich V. L. y Tyablikov S. V. (1962) "The Green Function Method in Statistical Mechanics" (North Holland Publishing Co.).
- 3.- Blaisten - Barojas E. y Allarona M. (1973) Int. J. Quant. Chem. I, 195.
- 4.- Becker E. D. y Pimentel G. C. (1956) J. Chem. Phys. 25, 22.
- 5.- Leroi G. E., Ewing G. E. y Pintel G. C. (1964) J. Chem. Phys. 40, 2298
- 6.- Dubost H. y Abouaf-Marguin L. (1972) Chemical Physics Letters 17, 269.
- 7a.- Whittle E., Dows D. A. y Pimentel G. C. (1954) J. Chem. Phys. 22, 1943.
- 7b.- Becker E. D. y Pimentel G. C. (1956) J. Chem. Phys. 25, 22.
- 8a.- Meyer B. (1971) "Low Temperature Spectroscopy" (American Elsevier Pub. Co. Inc.)
- 8b.- Pimentel G. C. y Charles S. W. (1963) Pure App. Chem. I, III.
- 8c.- Bass A. M. y Brofida H. P. (1960) "Formation and Trapping of Free Radicals" (Academic Press).
- 9.- Schnepf O. y Jacobi N., (1972) Adv. Chem. Phys. 22, 205-313
- 10.- Blaisten - Barojas E. y Allavena M. (1976) J. Phys. C.: Solid State Phys. 9, 3121.

- 11.- Dubost H. (1976) Chem. Phys. 12, 139-151
- 12.- Barker A. S. y Sievers A. J. (1975) A. J. Rev. Mod. Phys. 47 Suppl. 2
- 13.- Vicente Hinstroza L. A. (1977), Tesis UNAM, Mexico
- 14.- Dobbs E. R. y Jones G. O. (1957) Repts. Progr. Phys. 20, 516.
- 15.- Pollack G. L. (1964) Rev. Mod. Phys. 36, 748
- 16.- Sweet J. R. y Steele W. A. (1967) J. Chem. Phys. 47, 3022
- 17.- Schnepf O. y Ron A. (1969) Dis. Faraday Soc. 48, 26.
- 18.- Dows D. A. (1972) "The Atom-Atom Potential in Molecular Crystal Dynamics" (Varena Lectures).
- 19.- Hoover W. G. y Ashurst W. T., (1975) Theoretical Chemistry Vol. I, Advances and Perspectives (Academic Press)
- 20.- Verlet L. (1967) Phys. Rev. 159, 98.
- 21.- Rahman A. (1964) Phys. Rev. 136, A405
- 22.- Gibson J. B., Goland A. N., Milgram M. y Vineyard G. H. (1960) Phys. Rev. 120, 1229
- 23.- Harp G. D. y Berne B. J. (1968) J. Chem. Phys. 49, 1249
- 24.- Aarseth S. J. (1972) "Gravitational N-Body Problem" (M. Lecar Ed.), pp 29. Raidel Publ. Dordecht., Netherlands.
- 25.- a) Martin Paul C, (1967) "Measurement and Correlation Functions", Probleme a N Corps, Les Houches, Ed. c. de Witt R. Balian (1968) Gordon and Breach.  
b) Gordon R. G. (1968) Adv. Mag. Resonance 3, 1
- 26.- Cooley J. W. y Tukey J. W. (1965) "An Algorithm for Machine Calculation of complex Fourier Series" Math. Computation 19, 297-301

- 27.- Oran Brigham E. "The Fast Fourier Transform" (Prentice-Hall)
- 28.- Ziman J. M. (1960) "Electrons and Phonons" (Oxford, U. P.)  
p. 30.
- 29.- Messiah A. (1965) "Mécanique Quantique" (Dunod).
- 30.- Herzberg G. (1959) "Spectra of Diatomic Molecules" (Van  
Nostrand)
- 31.- Born M. y Huang K. (1954) "Dynamical Theory of Crystal  
Lattice" (Oxford, U.P.) p. 208
- 32a.- Landau L. D. y Lifshitz E. M. (1959) Statistical Physics  
(Pergamon Press) p. 391.
- 32b.- Bonch-Bruевич V. L. (1966) Proc. Int. School of Physics  
"Enrico Fermi" Course XXXIV (Academic Press) pp. 331-378
- 33.- Blaisten-Barojas E. y Allavena M (1975) J. Chem. Phys.  
72; 409-410.
- 34.- Manheim, P. D. y Cohen S. S. (1971) Phys. Rev. B 4, 3748-  
3756
- 35.- Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller y Teller (1953)  
J. Chem. Phys. 21, 1087. Rosenbluth M. N. y Rosenbluth A. W.  
(1954) J. Chem. Phys. 22, 881.
- 36.- Alder, Frankel y Lewinson (1955) J. Chem. Phys. 23, 417
- 37.- Wood W. W. y Parker F. R. (1957) J. Chem. Phys. 27, 720
- 38.- Alder B. J. y Wainwright T. E. (1957) J. Chem. Phys. 27, 1208
- 39.- Alder B. J. y Wainwright T. E. (1959) J. Chem. Phys. 31, 459
- 40.- Alder B. J. y Wainwright T. E. (1962) Phys. Rev. 127, 359
- 41.- Chapela G. (1973) Ph. D. Thesis, Imperial College U. Of  
London, England.

- 42.- Ashurst W. T. Ph. D. Dissertation, University of California at Davis-Liv.
- 43.- Verlet L. (1967) Phys. Rev. 159, 98
- 44.- Verlet L. (1968) Phys. Rev. 165, 209
- 45.- Mc Quarrie ( ) Statistical Mechanics.
- 46.- Kalos M. H. (1970) Phys. Rev. A2, 250
- 47.- Weiner J. H. y Askar A. (1971) J. Chem. Phys. 54, 3534
- 48.- Wainwright T. E. y Alder B. J. (1958) Nuevo Cimento 9 Suppl. Sec. 10, 116
- 49.- Alder B. J. y Wainwright T. E. (1956) Proceedings of the I.U.A.P. Symposium on Statistical Mechanical Theory of Transport Processes, Brussels (Interscience Publishers Inc.)
- 50.- Rahman A. (1964) Phys. Rev. 136, A 405
- 51.- Berne B. J. y Harp G. D. (1959) Advan. Chem. Phys. 31, 459
- 52.- Harp G. C. y Berne B. J. (1970) Phys. Rev. A2, 975
- 53.- Rahman A. y Stillinger F. H. (1971) J. Chem. Phys. 55, 3336
- 54.- Barojas J., Levesque D. y Quentrec B. (1973) Phys. Rev. A7, 1092
- 55.- Lee J. K., Barker J. A., y Pound G. M. (1976) J. Chem. Phys. 60
- 56.- Gehlen P. C., Beeler J. R. y Jaffer R. I., Ads. (1972) "Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects" (Plenum).
- 57.- Bird G. A. (1970) Phys. Fluids 13, 2676
- 58.- Erginsoy C., Vineyard G. H. y Englert A. (1964) Phys. Rev. 133, A593

- 59.-
- a) Mann D. E., Acquista N y White D. (1966) J. Chem. Phys. 44, 3453
  - b) Naulin C., Lambard J. y Bougon R. (1982) J. Chem. Phys. 76, 3371
  - c) Allavena M. y Chackroun H. (1982) J. Chem. Phys. 77, 1757