

Tesis de Posgrado

Fases condensadas de moléculas flexibles: el azufre elemental

Pastorino, Claudio

2003

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Pastorino, Claudio. (2003). Fases condensadas de moléculas flexibles: el azufre elemental. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3652_Pastorino.pdf

Cita tipo Chicago:

Pastorino, Claudio. "Fases condensadas de moléculas flexibles: el azufre elemental". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2003. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3652_Pastorino.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

**Fases Condensadas de Moléculas Flexibles: El Azufre
Elemental**

Lic. Claudio Pastorino

Director de Tesis: Dra. Zulema Gamba

Lugar de Trabajo: Departamento de Física, Centro Atómico Constituyentes. Comisión Nacional de Energía Atómica

Trabajo de Tesis para optar por el título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires

Noviembre de 2003

3652

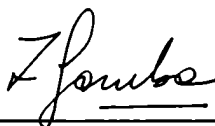
Certificación Final

Firma del Doctorando:



Lic. Claudio Pastorino

Firma del Director de Tesis:



Dra. Zulema Gamba

Buenos Aires, Noviembre de 2003

*A Nadia, con la firme
promesa que no habrá otra Tesis*

Contenidos

Resumen	v
Abstract	vii
1. Introducción	1
2. Fundamentos de dinámica molecular	5
2.1. Dinámica Molecular .	6
2.1.1. Condiciones periódicas de contorno	10
2.2. Dinámica molecular a presión constante .	11
2.2.1. Deformación de la celda de dinámica molecular	14
2.3. Algoritmo de temperatura constante: el termostato de Nosé-Hoover	17
2.3.1. Cadenas de Nosé-Hoover	22
2.4. Dinámica con condiciones de vínculo: el algoritmo Shake	24
2.4.1. Implementación de los vínculos	27
2.5. Adaptación de los formalismos al sistema estudiado	29
2.6. Cálculo de las magnitudes de interés	32
2.6.1. Energía interna	32
2.6.2. Temperatura y presión	33
2.7. Cantidades Estructurales .	35
2.7.1. Función de correlación de pares	35
2.7.2. Factor de estructura	37
2.8. Funciones de correlación temporales .	39
2.8.1. Función de autocorrelación de velocidades	41
2.8.2. Funciones de autocorrelación de la velocidad y densidad de modos vibracionales	42
2.8.3. Funciones de autocorrelación de las orientaciones	45

2.9. Funciones termodinámicas	48
3. Descripción física del azufre elemental	51
3.1. El azufre elemental	51
3.2. La molécula S_8	55
3.3. La fase cristalina α - S_8	56
3.4. Otras estructuras estables del azufre	58
3.4.1. La fase β - S_8	58
3.4.2. La fase γ - S_8	59
3.5. El modelo de molécula	60
4. Cálculos de las fases cristalinas con el modelo átomo-átomo isotrópico	65
4.1. Introducción .	65
4.2. Detalle de los cálculos	66
4.3. Resultados . .	67
4.3.1. La fase α - S_8	68
4.3.2. La fase β - S_8	69
4.3.3. La fase γ - S_8	75
4.4. Transiciones de fase y la fase líquida	75
4.5. Conclusiones .	78
5. La fase monoclinica α'-S_8	81
5.1. Introducción .	81
5.2. Detalles de los cálculos	81
5.3. Resultados .	83
5.3.1. Detalles de las fases α y α'	83
5.3.2. Diagrama de difracción .	84
5.3.3. Función de correlación de pares	87
5.4. Conclusiones .	90
6. Modelos anisotrópicos de potenciales intermoleculares	91
6.1. Introducción .	91
6.2. Cálculos <i>ab-initio</i> de la densidad de carga	94
6.2.1. Cálculos realizados y resultados	94
6.2.2. Densidad de Carga Electrónica	96
6.3. Modelos anisotrópicos del potencial átomo-átomo	98

6.4.	Cálculo de las fuerzas .	101
6.4.1.	Formalismo general	101
6.4.2.	Adaptación a nuestro modelo de molécula	103
6.4.3.	Generación de los sitios <i>ani</i>	104
6.5.	Detalles de los cálculos de DM .	105
6.6.	Resultados de la simulaciones	106
6.7.	Conclusiones .	112
7.	Cálculos de energía libre de las fases α-S_8 y α'-S_8	115
7.1.	Una primera estimación de la energía libre	117
7.2.	Integración Termodinámica	119
7.2.1.	Elección de la constante del fuerza α del cristal de Einstein .	121
7.2.2.	Necesidad de fijar el CM del sistema	121
7.3.	Cálculos realizados	122
7.4.	Resultados .	123
7.4.1.	Método de Integración Termodinámica	123
7.4.2.	Aproximación cuasi-armónica	126
7.4.3.	Comparación de los métodos .	127
7.5.	Conclusiones .	128
8.	Conclusiones generales	131
	Lista de Publicaciones	135
A.	Algoritmo de Verlet	137
B.	Teoría de los cálculos cuánticos <i>ab-initio</i>	141
B.1.	Teoría de la funcional de la densidad (DFT)	141
B.1.1.	Conexión adiabática	145
B.2.	La funcional B3LYP	146
B.3.	La base de orbitales: TZV (6-311G)	147
B.4.	Detalles del cálculo	148
C.	El rol de los vínculos en los promedios estadísticos	151
C.1.	Contribución de los modos de <i>stretching</i> en cálculos de energía libre	153
	Agradecimientos	155

Bibliografia

Resumen

Se han estudiado las fases condensadas del azufre elemental con modelos de interacción que incluyen grados de libertad internos de las moléculas. Se centró el interés en el diagrama de fases cristalino de la molécula S_8 . Nuestro trabajo representa el primer estudio teórico-numérico sistemático de las tres fases polimórficas del azufre observadas experimentalmente: α -, β - y γ - S_8 y de sus transiciones de fase. También constituye una investigación de sistemas prototípicos con potenciales torsionales de doble pozo, que difieren de las dependencias de triple pozo, estudiadas extensamente por sus aplicación a compuestos orgánicos. Se emplearon técnicas de dinámica molecular clásica con algoritmos de presión y temperatura constantes y celda de forma variable para estudiar transiciones de fases estructurales, manteniendo un *único* modelo de potencial para describir las diferentes estructuras cristalinas.

Utilizando primero un sencillo potencial intermolecular del tipo átomo-átomo isotrópico, se reprodujeron exitosamente parámetros de las celdas primitivas, energías configuracionales, patrones de difracción de rayos X y correlaciones dinámicas en el intervalo de temperaturas 50-450K de las tres fases. También se reprodujo y caracterizó la transición orden-desorden orientacional dinámico de la fase β - S_8 . Alrededor de los 200K se observó una transición estructural espontánea de la fase α - S_8 a una celda monoclinica (que llamamos α' - S_8), que no ha sido observada experimentalmente. Además, calculamos una densidad de γ - S_8 mayor a la de α - S_8 , que es lo opuesto a lo observado. Estas dos diferencias motivaron la revisión del potencial intermolecular isotrópico.

Se propusieron dos modelos anisotrópicos de interacción intermolecular en base a datos experimentales y cálculos *ab-initio* de la densidad de carga de la molécula S_8 . Uno de ellos resultó superior al potencial original isotrópico, resolviendo las dos diferencias fundamentales de éste con los datos experimentales. Se realizaron además cálculos de energía libre mediante dos métodos: el de integración termodinámica y el de la aproximación cuasi-armónica, para las fases α y α' . De la comparación de los dos métodos, se encuentra que la aproximación cuasi-armónica es adecuada para la estimación de diferencias de energías libres.

Palabras clave: *fases condensadas, moléculas flexibles, azufre elemental, S_8 , dinámica molecular*

Abstract

The elemental sulfur condensed phases have been studied by using interaction models with molecular internal degrees of freedom. Our work is mainly devoted to the phase diagram of the S_8 molecule. This study is the first theoretical and numerical comprehensive approach to the experimentally reported polymorphic phases of S_8 sulfur: α -, β - and γ - S_8 and its phase transitions. It also is an investigation of prototypical double well torsional potential models, which differ from the widely studied triple well potentials to model organic compounds. We have used classical molecular dynamics techniques with constant temperature and pressure algorithms and variable cell shape while keeping the *same* potential model for all the phases and thermodynamic conditions.

Cell parameters, configurational energies, X ray diffraction patterns and dynamical correlations were successfully reproduced, in the range 50-450K, for the three phases with a simple isotropic intermolecular model. The β - S_8 orientational order-disorder transition was also found in the temperature range reported by the experiments. We have also observed a spontaneous structural phase transition of the α - S_8 sample towards a monoclinic cell (that we called α' - S_8) which has not been experimentally observed. The density of γ - S_8 was also calculated larger than that of α - S_8 , in contradiction with experimental findings. These two differences with experimental data prompted us to revise the isotropic potential model.

Two new anisotropic interaction models, based in experimental measurements and *ab-initio* calculations of the S_8 electronic density of charge, were proposed. One of them improved the isotropic one solving the two above mentioned differences with the experimental data. Lastly, we have also performed free energy calculations using two approaches: the thermodynamic integration method and the quasi-harmonic approximation to study the free energy difference between α and α' phases. By comparing both methods we conclude that the quasi-harmonic approximation is reliable for the estimation free energy differences.

Keywords: *condensed phases, molecules, elemental sulfur, S_8 , molecular dynamics*

Capítulo 1

Introducción

Esta Tesis está dedicada al estudio de las fases condensadas del azufre elemental. Este elemento forma cadenas moleculares abiertas o cerradas de distinta longitud que pueden distorsionarse fácilmente (las energías involucradas son del orden de $k_B T$). Debido a esta característica, realizamos simulaciones numéricas de dinámica molecular usando modelos de molécula flexible. En el cálculo se incluyen potenciales intramoleculares que permiten seguir la evolución temporal de los grados de libertad internos de las moléculas, y potenciales intermoleculares que describen la interacción entre átomos pertenecientes a moléculas distintas.

La herramienta principal de cálculo que utilizamos en nuestro trabajo es el método de dinámica molecular clásica que, conjuntamente con un modelo de potencial de interacción adecuado, permite abordar una amplísima variedad de problemas en los campos de materia condensada, química y biofísica. La validez de la aproximación clásica, aplicada a nuestro estudio, se discute en la sección 2.1.

Debemos tener en cuenta que el uso de potenciales de interacción clásicos permite simular tamaños de muestra grandes en comparación con las simulaciones cuánticas[1] y durante tiempos relativamente largos, lo que permite obtener una buena estadística en las diversas propiedades calculadas. Las dimensiones de las muestras estudiadas se encuentran típicamente en el rango de los 30-100Å y los tiempos en el orden de los nanosegundos¹. En general, este enfoque con potenciales clásicos es especialmente adecuado cuando los procesos físicos y la escala de tiempos del sistema estudiado están dominados por los tiempos entre colisiones intermoleculares, movimientos rotacionales y vibraciones intramoleculares,

¹Como casos límite, podemos mencionar antecedentes de cálculos para sistemas de hasta 5×10^9 átomos[2], correspondientes a una longitud de 1000Å y tiempos de hasta 1μs para estudiar el plegamiento de un subdominio de una proteína[3].

más que por la dinámica de los electrones (órdenes de magnitud más rápida). En la escala espacial y para nuestros sistemas consistentes en fases condensadas de compuestos moleculares, la densidad electrónica está localizada en las moléculas, permitiendo un enfoque clásico del problema.

Nuestro trabajo se orientó principalmente al estudio de las fases cristalinas del alótropo S_8 del azufre elemental. Hemos realizado el primer estudio sistemático de las fases cristalinas de este compuesto empleando técnicas de dinámica molecular clásica y el *mismo* modelo de potencial en todas las regiones del diagrama de fases. Debemos tener en cuenta que el azufre es el elemento natural con mayor cantidad de alótropos, de los cuales S_8 es el más estable, encontrándose en fases sólida, líquida y gaseosa. Enfatizamos que el azufre tiene un complejo diagrama de fases condensadas que ha sido sólo parcialmente estudiado a pesar de su importancia tecnológica e industrial. Es también un compuesto de importancia en astrofísica, geofísica y biofísica, por sus múltiples relaciones con sistemas orgánicos y biológicos. Daremos detalles de la gran variedad de fenómenos en los cuales interviene el azufre y de las características de su diagrama de fases en el capítulo 3. Curiosamente, las fases cristalinas, algunas de las cuales están caracterizadas experimentalmente (ver capítulo 3), no habían sido objeto de estudios sistemáticos hasta el presente. Los trabajos experimentales, si bien son abundantes, se centran en una determinada fase o aspecto sin intención de comparar y analizar en conjunto las tres fases cristalinas conocidas del azufre S_8 .

Se investigan las diversas características estructurales y dinámicas de las fases cristalinas de S_8 , estudiando las propiedades de equilibrio de estos cristales y las transiciones de fase encontradas experimentalmente. En el capítulo 3 se discute el modelo de molécula que empleamos, es decir, los potenciales intra- e inter-moleculares que se tomaron como punto de partida en las simulaciones. Estos se basaron en ajustes de datos experimentales de estructura cristalina y de espectroscopía Raman e infrarroja. El término torsional del potencial intramolecular estudiado consiste en un doble pozo, a diferencia del potencial de triple pozo ampliamente utilizado en compuestos orgánicos de carbono. Esta característica es compartida por otros dos miembros de la columna VI de la tabla periódica: el selenio y el telurio, que tienden a formar cadenas con ángulos aproximadamente rectos entre ligaduras vecinas, igual que el azufre, y por lo tanto la forma funcional del potencial aquí estudiado, es también aplicables a ellos. Nuestro trabajo intenta reproducir y predecir las características de los sistemas de interés en base a un modelo sencillo de potencial, que rescate las propiedades esenciales de las interacciones, sin recurrir a tiempos de cómputo

exorbitantes.

Se usaron algoritmos de dinámica molecular denominados de Lagrangiano extendido para simular los sistemas en distintos ensembles estadísticos: microcanónico, canónico, isoentálpico e isobárico-isotérmico. Hemos simulado las celdas de dinámica molecular permitiendo cambios en su volumen y forma para estudiar las transiciones de fase estructurales, en base al balance de presión y esfuerzos internos del sistema. Estos formalismos se explicarán en el capítulo 2. En las simulaciones realizadas se compararon *todos* los datos experimentales disponibles con los obtenidos a partir de las funciones de correlación que permiten relacionar los datos microscópicos provenientes de una trayectoria de dinámica molecular con mediciones experimentales.

En el capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos para las simulaciones de las tres fases cristalinas del azufre α -, β - y γ - S_8 , incluyendo la transición orden-desorden que presenta β - S_8 y el análisis de la fusión de estos cristales, tal como resultan del primer modelo de interacción considerado en esta Tesis. El capítulo 5 incluye las características de la fase α - S_8 , que es la más estable del azufre a presión y temperatura ambiente. La fase α' - S_8 (obtenida espontáneamente en las simulaciones alrededor de los 200K al bajar la temperatura de α - S_8) no se ha observado experimentalmente, por lo cual pensamos que podría ser ó un artificio del modelo de potencial utilizado ó una fase metaestable. De todos modos, el modelo de potencial inicial reproduce un importante número de propiedades de los cristales de azufre a presión ambiente y en el intervalo de temperaturas 50-500K, resultados que se reseñan en los capítulos 4 y 5.

Encontramos dos diferencias con los datos experimentales que motivaron el análisis del modelo de potencial utilizado. Evaluamos que el punto más débil del modelo es la interacción intermolecular que, con una dependencia isotrópica Lennard-Jones en cada sitio atómico, es demasiado simple para dar cuenta de la anisotropía de carga real de la molécula S_8 . En el capítulo 6, analizamos la densidad de carga de la molécula S_8 y realizamos un cálculo *ab-initio*, que utilizamos junto con los datos experimentales, para proponer potenciales intermoleculares anisotrópicos para el azufre. Estos se basan en la ubicación de sitios de interacción sin masa fuera del sitio atómico y el posterior traslado de las fuerzas a los sitios atómicos reales. Las simulaciones con los nuevos potenciales se presentan también en el capítulo 6. La nueva serie de simulaciones para las tres fases demuestra que uno de los dos modelos propuestos es superior al modelo isotrópico porque resuelve las dos diferencias principales de éste con los experimentos.

En el capítulo 7 se presentan cálculos de energía libre realizados con el método de

integración termodinámica utilizando el potencial original isotrópico. Estos se comparan con la aproximación cuasi-armónica para establecer fehacientemente la diferencia de energía libre y estabilidad relativa entre α y α' , que se obtiene del modelo isotrópico. Cabe señalar que el cálculo preciso de energías libres es objeto de interés particular en el campo de las simulaciones numéricas tanto por su importancia en el estudio de transiciones de fase como por la dificultad de los métodos numéricos para recorrer eficientemente el espacio de fases accesible al sistema[4, 5]. Estos cálculos también permitieron evaluar la validez de la aproximación cuasi-armónica para las condiciones termodinámicas consideradas, lo cual es importante porque resulta muy útil para estimar energías libres relativas dado que es un orden de magnitud más rápida que el método de integración termodinámica. Se incluye además, en el apéndice C, una discusión sobre el rol de los vínculos en este tipo de cálculos.

Cada capítulo dedicado a los resultados incluye también una discusión final pero, las conclusiones generales al trabajo de Tesis y líneas de investigación que quedan abiertas, se comentan en el capítulo 8.

Capítulo 2

Fundamentos de dinámica molecular

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos de las simulaciones numéricas desarrolladas en el presente trabajo. Se explica el método de Dinámica Molecular (DM) en la sección 2.1, y el formalismo necesario para simular un sistema molecular a presión y temperatura constantes, en el contexto de la mecánica estadística. Presentaremos los algoritmos en orden de dificultad creciente, tomando como ejemplo el caso de los cristales atómicos.

Se expondrá primero la formulación que permite simulaciones a presión constante, en el *ensemble* isobárico-isoentálpico (NPH) en la sección 2.2. En la subsección 2.2.1 se comenta la generalización del formalismo que posibilita utilizar una celda de Dinámica Molecular de forma variable. Esta formulación es importante para el estudio de transiciones de fase estructurales, que muy probablemente implican no sólo cambio de volumen de la celda cristalina, sino también de los parámetros de la celda. En la sección 2.3 se presenta la teoría para realizar simulaciones a temperatura constante, es decir en el *ensemble* canónico (NVT), sin incluir en el formalismo las ecuaciones de presión constante.

En la sección 2.4 se describen en forma general, los algoritmos de integración de las ecuaciones de movimiento, incluyendo la manera de tratar sistemas con grados de libertad internos y condiciones de vínculo, como es el caso de una molécula con distancias interatómicas fijas. En esta Tesis se ha empleado un modelo de molécula semiflexible, es decir con condiciones de vínculo que mantienen las distancias de ligaduras constantes, pero permiten deformaciones de la molécula.

Todos los formalismos presentados en las secciones anteriores se combinan para llegar al formalismo de DM a presión y temperatura constantes (sección 2.5), es decir en el *ensemble* isobárico-isotérmico (NPT), aplicado a sistemas de moléculas semiflexibles. Estas son las

condiciones termodinámicas y el algoritmo de DM con los que se realizan la mayoría de las simulaciones de esta Tesis.

2.1. Dinámica Molecular

El método de Dinámica Molecular se basa en resolver numéricamente las ecuaciones de movimiento para un sistema de N partículas que interactúan con un potencial $V(\mathbf{q})$. El primer paso para realizar las simulaciones es entonces una descripción adecuada del sistema en términos de potenciales clásicos. En nuestro caso se realizó una descripción molecular, es decir se incluyen potenciales intramoleculares, que dan cuenta de los grados de libertad internos de las moléculas (torsión y *bending*) y potenciales intermoleculares que describen la interacción entre átomos de moléculas distintas.

Las ecuaciones de movimiento del sistema pueden ser escritas en la forma Lagrangiana:

$$\frac{d}{dt}(\partial L/\partial \dot{q}_k) - (\partial L/\partial q_k) = 0, \quad (2.1)$$

donde el Lagrangiano $L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})$ es función de las coordenadas generalizadas de cada partícula \mathbf{q}_k y $\dot{\mathbf{q}}_k$, y se define en términos de las energías cinética y potencial de la forma usual:

$$L = T - V \quad (2.2)$$

En coordenadas cartesianas \mathbf{r}_i , la ecuación 2.1 se convierte en la ecuación de Newton, donde la fuerza sobre cada átomo \mathbf{f}_i es:

$$\mathbf{f}_i = \nabla_{\mathbf{r}_i} L = -\nabla_{\mathbf{r}_i} u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.3)$$

Tenemos en principio $3N$ ecuaciones de segundo orden, que pueden integrarse numéricamente con los métodos de diferencias finitas y el algoritmo de *Verlet* explicado en el apéndice A.

Si el sistema está aislado, debe conservarse la energía total. También se conservan los impulsos lineal \mathbf{P} y angular \mathbf{L} totales durante toda la evolución:

$$\mathbf{P} = \sum_i \mathbf{p}_i \quad (2.4)$$

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i = \sum_i m_i \mathbf{r}_i \times \dot{\mathbf{r}}_i \quad (2.5)$$

La simulación consiste entonces en obtener la trayectoria de las partículas durante un intervalo dado de tiempo, en el que se debe mantener fija la energía total del sistema E , en ausencia de fuerzas externas. Desde el punto de vista estadístico, obtenemos la trayectoria del sistema en el espacio de fases, con la condición $E = \text{constante}$. Por lo tanto, en su versión más elemental, las simulaciones se realizan en el *ensemble* microcanónico, manteniendo fijos el número de partículas N , el volumen V de la celda, y la energía (NVE). Queda establecida así, la idea principal del método de Dinámica Molecular. Para medir el valor de una variable extensiva $\mathcal{A}(q^N, p^N)$ cualquiera, se postula que el valor medio sobre el *ensemble* de cualquier variable dinámica, se aproxima por el promedio temporal sobre la trayectoria del sistema en el espacio de fases .

Para tiempos suficientemente largos y sistemas ergódicos, se espera que la trayectoria recorra todas las zonas con energía E del espacio de fases. En estas condiciones, el promedio temporal sobre la trayectoria es equivalente al promedio sobre el *ensemble*. La relación fundamental subyacente en toda medición del sistema simulado numéricamente es entonces:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{ens} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathcal{A}(q^N, p^N) dt \quad (2.6)$$

En la ecuación 2.6 está implícita la hipótesis de ergodicidad: el sistema recorrerá todo el espacio de fases accesible para tiempos suficientemente largos, de manera que será equivalente integrar en el tiempo una única trayectoria, que promediar sobre todas las posibles condiciones iniciales. Notemos aquí que existen sistemas importantes, como por ejemplo vidrios, algunas fases metaestables o incluso sólidos armónicos en el *ensemble* microcanónico, para los cuales la hipótesis ergódica no se cumple y por lo tanto la ecuación 2.6 no se verifica estrictamente[5]. En estos casos no está garantizado que puedan calcularse promedios sobre el *ensemble* utilizando promedios sobre trayectorias temporales.

El sistema principal estudiado en este trabajo es un sólido molecular para el cuál interesa conocer sus propiedades a presión p y temperatura T constantes. Los promedios se realizarán en los *ensembles* isobárico-isoentálpico (NPH) y/o isotérmico-isobárico (NPT). Este último representa las condiciones termodinámicas más usuales en las cuales se realizan los experimentos reales en cristales.

Conviene aclarar que, para realizar simulaciones numéricas, pueden utilizarse en principio tanto Dinámica Molecular como métodos del tipo Monte Carlo (MC). Con éstos últimos pueden también obtenerse valores medios sobre el *ensemble* de interés. Pero con DM se obtiene además, información sobre la evolución temporal del sistema, por lo cual se amplía el espectro de variables a estudiar y comparar con datos experimentales. El ejemplo

más claro son las funciones de correlación temporales, que se explicarán en la sección 2.8, inaccesibles en forma directa para la técnica de MC.

De la simulación numérica por DM se obtienen las posiciones y velocidades de las partículas para cada paso de tiempo, es decir una trayectoria del sistema en el espacio de fases. A partir de ella pueden medirse valores medios de cualquier variable dinámica, estructuras cristalinas de equilibrio en sólidos u orden de corto alcance en líquidos. La simulación arroja cantidades directamente comparables con experimentos de difracción como el factor de estructura, función de correlación de pares (Rayos X, neutrones). Pueden definirse funciones de correlación que permitan el cálculo de coeficientes de transporte, tiempos característicos de reorientación molecular, densidad de modos vibracionales contrastables con espectroscopía Raman e infrarroja, entre muchas otras. Es posible incluso obtener cantidades no accesibles a los experimentos, que sirven de todas formas para caracterizar al sistema. Es claro que las posibilidades de los “experimentos virtuales” son amplísimas y pueden adaptarse a las magnitud física relevante en un sistema físico dado. De lo ante dicho es evidente que el método DM es muy poderoso y aplicable extensamente.

Nuestras simulaciones se realizan en la aproximación clásica. ¿En que circunstancias tienen validez nuestros cálculos? ¿Cuándo debe inevitablemente utilizarse la ecuación de Schödinger para resolver un problema cuántico de muchos cuerpos? El criterio usual para analizar la validez de la aproximación clásica es evaluar la longitud de onda de de Broglie:

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{Mk_B T}},$$

donde M es la masa atómica y T la temperatura a la que se realizará la simulación. Llamando a a la separación mínima del sistema, la validez de la aproximación clásica está justificada si se cumple $\Lambda \ll a$. Para átomos muy livianos como H_2 , He , Ne la aproximación será pobre, mejorando para los átomos más pesados. Para el azufre, que es el átomo que se usará en las simulaciones, a una temperatura de 300K, es $\Lambda = 0.18\text{Å}$ y la distancia mínima característica será la de ligadura en la molécula S_8 $a = 2.06\text{Å}$, por lo cual la aproximación clásica está plenamente justificada para nuestro sistema de interés. Debería tenerse cuidado con los resultados que se obtengan a muy bajas temperaturas, cuando los efectos cuánticos son más importantes ($T < 30K$).

Una simulación realista dependerá también del empleo de un potencial adecuado, que contendrá la física esencial de las interacciones. La obtención de potenciales es una línea de trabajo en sí misma y usualmente se logra ajustando datos experimentales y cálculos

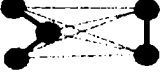
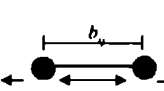


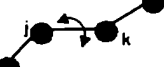
Van der Waals 6-9		$u_v(r_i) = 4\epsilon_v \left[\left(\frac{\sigma_v}{r_i} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_v}{r_i} \right)^6 \right]$
Van der Waals 6-12		$u_v(r_i) = 4\epsilon_v \left[\left(\frac{\sigma_v}{r_i} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_v}{r_i} \right)^6 \right]$
Coulombiano		$u_v(r_i) = \frac{q_i q_j}{r_i}$
Stretching cuadrático		$u_{ij}^s(r_{ij}) = \frac{1}{2} k_{ij} (r_{ij} - b_{ij})^2$
Stretching Morse		$u_{ij}^s(r_{ij}) = k_{ij} (1 - e^{-a(r_{ij} - r_{ij}^e)})^2$
Bending cuadrático		$u_{ij}^b(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2$
Dihédricos impropios		$u_{ij}^d(\xi_{ijkl}) = \frac{1}{2} k_{ijkl} (\xi_{ijkl} - \xi_{ijkl}^0)^2$
Dihédricos propios (Torsionales)		$u_{ij}^d(\varphi_{ijkl}) = k_{ijkl} (1 + \cos(n\varphi_{ijkl} - \varphi_{ijkl}^0))$

Figura 2.1: Ejemplos de potenciales clásicos inter- e intra-moleculares.

cuánticos *ab-initio*. Para biomoléculas, por ejemplo los potenciales se ajustan usando una gran cantidad de datos experimentales[6]. En general, existen formas funcionales típicas de los potenciales para representar los modos internos de las moléculas, como el *bending*, torsión y *stretching*. En la figura 2.1 ilustramos los ejemplos más comunes y la forma funcional de los potenciales, junto con el grado de libertad molecular que describen. La interacción entre átomos de moléculas distintas se describe usualmente con potenciales de Lennard-Jones, para las que son de corto alcance, ó coulombianos para interacciones de largo alcance entre partículas cargadas. Los grados de libertad internos de las moléculas que se consideran usualmente son: ángulos entre ligaduras consecutivas (*bending*), cambios en las distancias de ligaduras (*stretching*), y ángulos entre planos formados por 3 átomos consecutivos (dihédricos o torsionales).

Otra limitación de las simulaciones numéricas está representada por los tiempos y tamaños de las muestras máximos sobre los que pueden realizarse los cálculos. Los tiempos accesibles a las simulaciones van desde unos pocos picosegundos hasta cientos de nanosegundos. Un proceso de relajación del orden de los segundos, no podrá estudiarse con simulaciones atomísticas. El tamaño del sistema estudiado puede contener miles o hasta millones de átomos, como máximo, para las computadoras paralelas más rápidas¹. Sin em-

¹Ver pie de página 1.

bargo, los sistemas pueden evolucionar muy lentamente cerca de las transiciones de fase, o tener longitudes de correlación mayores que los tamaños posibles para las celdas de las simulaciones, todo lo cuál debe tenerse en cuenta cuidadosamente al interpretar los resultados que esperan obtenerse. Para ver la influencia del tamaño de la celda, suelen simularse varios tamaños de celda y observar la dependencia con el tamaño de los promedios estadísticos. Otra herramienta importante son las condiciones periódicas de contorno, que se explican en la siguiente sección.

2.1.1. Condiciones periódicas de contorno

El sistema que se simula es una celda de dinámica molecular que contiene un número dado de celdas primitivas de nuestro cristal molecular. Esto se debe a que no es posible resolver las ecuaciones de movimiento de cada partícula para un número muy grande de ellas. Los tiempos de máquina divergen rápidamente².

Con estas celdas de dinámica molecular se pueden estudiar las propiedades de volumen (*bulk*) del sistema de interés, aunque no se simule un sistema lo suficientemente grande como para poder despreciar las propiedades de la superficie de la caja. Para eliminar los efectos de superficie, se toman condiciones periódicas de contorno. Se considera, por ejemplo, una celda \vec{L} con N partículas y se repite la celda con traslaciones en las tres direcciones que definen la macro-celda, de forma tal que se llena todo el espacio, desplazando al infinito las superficies libres. Matemáticamente, cada partícula tiene un número infinito de imágenes en las posiciones: $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \vec{L}(n, m, l)$ donde n, m, l son números enteros. En principio, cada partícula interactúa con las otras de la celda y con las imágenes en otras celdas. Pero surgen simplificaciones importantes si el rango de las interacciones es menor que $\frac{L}{2}$, debido a que no es necesario tener en cuenta la suma directa de las interacciones con partículas fuera de la celda de dinámica molecular. Normalmente se define un radio de corte R_c para las interacciones, más allá del cuál se asume un potencial de “fondo”, dado por una distribución uniforme de átomos. Las condiciones de contorno no proporcionan ningún problema, si L es suficientemente grande y se elige el radio de corte tal que $R_c < \frac{L}{2}$.

En nuestros cálculos, se realizan sumas directas del potencial y sus derivadas hasta un radio de corte de 4 ó 5 veces el valor del coeficiente σ del potencial de Lennard-Jones. Las contribuciones dadas por las partículas a mayor distancia se tienen en cuenta considerando una distribución uniforme de átomos e integrando analíticamente cada expresión. Si los potenciales de interacción fueran de largo alcance, por ejemplo potenciales coulombianos,

²Para DM el cómputo de las fuerzas es el cálculo más pesado, creciendo como $\sim N^2$.

que decaen como $\frac{1}{r}$, se calcularían utilizando el método de sumas de Ewald, que se basa en realizar parte de la suma en el espacio real y luego de un radio de corte, se suma en el espacio recíproco[7, 5].

Las condiciones periódicas de contorno se toman normalmente en todo tipo de simulaciones, sean de cristales o líquidos, como una forma de mantener relativamente pequeñas las muestras, minimizando los efectos de borde. Sin embargo, sus consecuencias no deben perderse de vista, por ejemplo una muestra pequeña de DM no logrará vibrar en modos normales con longitud de onda mayor que el tamaño de la celda, por lo cuál se pierden modos normales de vibración del cristal real. Al calcular relaciones de dispersión (modos normales cristalinos) debe tenerse en cuenta que los puntos \mathbf{k} del espacio recíproco³ que podemos calcular en una muestra finita, son por supuesto muchos menos que los existentes en un cristal macroscópico. La consecuencia de esto es que cantidades, tales como la densidad de estados vibracionales, se calculan sólo de manera aproximada en las simulaciones.

2.2. Dinámica molecular a presión constante

En esta sección empezamos a desarrollar las ideas que permiten realizar simulaciones de dinámica en distintos *ensembles*. En particular el caso de presión constante es importante porque ilustra la idea básica de todos estos métodos: el uso de sistemas “extendidos”.

La idea básica propuesta por Andersen[9] para posibilitar simulaciones de DM a presión constante, es el Lagrangiano extendido, que consiste en añadir grados de libertad al Lagrangiano del sistema, es decir variables dinámicas a las cuales se les aplicarán también las ecuaciones de Hamilton o Lagrange, y evolucionarán según ellas.

El sistema, nuestra caja de dinámica molecular, puede evolucionar a presión constante si mantiene el equilibrio entre la presión externa y las tensiones internas. En la versión más sencilla de este *ensemble* isobárico, se agrega el volumen de la celda de dinámica molecular a los grados de libertad del sistema, que fluctuará isotrópicamente alrededor de su valor de equilibrio. Esto trae como consecuencia una variación de escala cuando se miden las coordenadas de las partículas, porque el volumen a dos tiempos diferentes no es el mismo. Si tomamos como ejemplo un cristal atómico, podemos independizar las coordenadas atómicas del grado de libertad volumen, realizando la simulación con *coordenadas fraccionales*; es decir, poniendo cada componente en unidades de longitud total de la celda de DM:

³Ver sección 2.7.2 o ref. [8].

$$\rho_i = \frac{r_i}{V^{1/3}} \quad (2.7)$$

donde ρ_i son coordenadas adimensionales de los centros de masa de cada molécula, con valores entre 0 y 1. Los átomos de cada molécula se escriben en coordenadas relativas a los centros de masa.

Por otra parte, puede hacerse una analogía del sistema a presión constante con la acción de un pistón de masa M (con unidades de $\frac{\text{masa}}{\text{longitud}^3}$), que comprime al sistema en todas las direcciones (pistón isotrópico). El efecto del mismo es equivalente a una presión hidrostática isotrópica. La energía cinética y potencial asociadas al grado de libertad volumen serán de la forma:

$$T_{\text{pistón}} = \frac{1}{2} M \dot{V}^2 \quad (2.8)$$

$$E_{\text{pot}} = pV \quad (2.9)$$

donde p es la presión del sistema. Incluyendo entonces 2.8 y 2.9 como términos del Lagrangiano, resulta en función de las coordenadas fraccionarias la expresión siguiente:

$$\begin{aligned} L(\rho_1, \dots, \rho_N, \dot{\rho}_1, \dots, \dot{\rho}_N, V, \dot{V}) &= \frac{1}{2} m V^{2/3} \sum_{i=1}^N \dot{\rho}_i^2 - \sum_{i<j}^N u(V^{1/3} \cdot \rho_{ij}) + \\ &+ \frac{1}{2} M \dot{V}^2 - pV \end{aligned} \quad (2.10)$$

En 2.10, el primer término representa la energía cinética del sistema y el segundo la energía potencial del sistema asumiendo un potencial de interacción de a pares $u(r_{ij})$; ambos expresados en coordenadas fraccionarias ρ_i . Los últimos dos términos son la energía cinética 2.8 y menos la energía potencial 2.9 del volumen total V , que se añadió como grado de libertad del sistema. Las ecuaciones de movimiento pueden escribirse de la forma:

$$\ddot{\rho}_i = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i \cdot V^{1/3}} - \frac{2}{3} \dot{\rho}_i \cdot \frac{\dot{V}}{V} \quad (2.11)$$

$$\ddot{V} = \frac{(p - \mathcal{P})}{M}, \quad (2.12)$$

donde p es la presión externa isotrópica a la cuál se desea realizar la simulación y \mathcal{P} es

la presión del sistema, calculada con el coeficiente del virial (sección 2.6):

$$\mathcal{P} = \frac{1}{V} \left(\frac{2}{3} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_i}{2m_i} - \frac{1}{3} \sum_{i>j}^N \mathbf{r}_{ij} \mathbf{f}(r_{ij}) \right),$$

donde \mathbf{p}_i son los momentos, \mathbf{r}_{ij} las posiciones relativas de las partículas, y $\mathbf{f}(r_{ij}) = -\frac{\delta u(r_{ij})}{\delta \mathbf{r}_{ij}} \hat{\mathbf{r}}_{ij}$ la fuerza de interacción de cada partícula.

El hamiltoniano de este sistema se conserva y es igual a la entalpía ($H = E + pV$) más un factor $\frac{1}{2}k_B T$. Este factor proviene del término cuadrático extra del lagrangiano extendido que, usando el teorema de equipartición de la energía, contribuye de esa manera al valor medio de H [9]. La idea central del Lagrangiano extendido es que los grados de libertad adicionales tienen peso estadístico despreciable, respecto de la cantidad total de grados de libertad del sistema. En este caso, la importancia estadística de un grado de libertad debido a variaciones del volumen es entonces claramente baja en la obtención de las propiedades termodinámicas del sistema. Esta extensión del Lagrangiano puede interpretarse como un rescaleo espacial dinámico del sistema[10]. Dada una cantidad física \mathcal{A} extensiva del sistema original, el promedio sobre el *ensemble* del sistema original se vincula con el promedio sobre el *ensemble* NPH del sistema extendido de la forma[9]:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \langle \mathcal{A} \rangle_{NPH} + \mathcal{O}(N^{-1})$$

Para dar órdenes de magnitud típicos de la contribución del término extra en el lagrangiano extendido, podemos utilizar el azufre elemental, estudiado en esta Tesis, como ejemplo. Para una muestra de α -S₈, tenemos un sistema de 288 moléculas, con 16 grados de libertad cada una⁴, dando 4608 grados de libertad para el sistema total.

Con el Lagrangiano extendido 2.10, el promedio sobre la evolución temporal de las variables dinámicas será igual al valor medio estadístico en el *ensemble* NPH, en el cual las magnitudes fijas son presión y entalpía. Esto transforma a la entalpía en el parámetro de control natural de la simulación. Típicamente, se busca una precisión en los cálculos con un paso de tiempo para la integración numérica, que de lugar a la conservación de la entalpía a un orden de $\sigma^2 = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{\langle H \rangle^2} \sim 10^{-6}$ para el tiempo total de la simulación.

El valor de la masa efectiva de la variable volumen de la caja M , no influye sobre

⁴A los 24 grados de libertad atómicos originales del S₈ hay que restar las 8 condiciones de vínculo que impone el modelo de molécula utilizado, para mantener fijas las distancias de ligadura entre átomos consecutivos. En la sección 2.4 se dan detalles teóricos. En la sección 3.5, las características del modelo de S₈ utilizado.

las magnitudes medias medidas, siempre y cuando se tome a M finito y positivo; lo cual es importante porque es un parámetro que no está determinado a priori. Sin embargo, M sí influirá en la aproximación al estado de equilibrio del sistema y en la fluctuación del volumen en equilibrio, porque representa la inercia del volumen de la caja. El valor de M se elige en principio del orden de la masa de una celda cristalina, aunque pueden realizarse ajustes, si son necesarios, luego de una primera simulación numérica en la cual se estudia la evolución hacia el equilibrio termodinámico. Para terminar, aclaramos que si bien toda la formulación se realizó pensando en un sistema de átomos, la extensión a sistemas moleculares es muy sencilla, y puede cambiarse simplemente las posiciones de los átomos por las de los centros de masa de las moléculas, en las ecuaciones presentadas[10].

2.2.1. Deformación de la celda de dinámica molecular

Tal como se presentaron en la subsección 2.1.1, las condiciones periódicas de contorno permiten fluctuaciones de volumen, pero mantienen fija la forma de la celda de DM, lo cual no tiene mayores consecuencias, por ejemplo, para el estudio de líquidos que son sistemas esencialmente isotrópicos. Pero puede verse afectada en forma significativa la evolución de sistemas sólidos que son anisotrópicos. Sin deformaciones de la celda, se restringe enormemente la posibilidad de una transición de fase estructural, en la cual, justamente, se deforma la celda primitiva. No es posible compensar las tensiones internas (que pueden ser anisotrópicas) con la presión hidrostática isotrópica.

En estas condiciones, se impone la necesidad de permitir la deformación de la celda de dinámica molecular si así lo requiere el balance de fuerzas durante la evolución del sistema. Esto se lleva a cabo utilizando la idea de Andersen de lagrangiano extendido, comentada en la sección anterior, pero implementada de manera más general.

Se escriben entonces los ejes del paralelepípedo que definen la caja, como tres vectores independientes \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} , y se imponen, como antes, condiciones periódicas de contorno. Se introducen también, coordenadas fraccionarias, pero con una modificación respecto de las de Andersen (ecuación 2.7). Las llamaremos s y se relacionan con las coordenadas reales del sistema de la siguiente forma:

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{a}.s_i^x + \mathbf{b}.s_i^y + \mathbf{c}.s_i^z, \quad (2.13)$$

donde \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} son los vectores primitivos de la celda del cristal⁵ y las componentes s_i

⁵El cristal se describe como una red de Bravais subyacente caracterizada por un conjunto de vectores

coordenadas fraccionarias pero, a diferencia de las coordenadas definidas en la ecuación 2.7, se ajustan independientemente en cada una de las direcciones de los vectores primitivos. La ecuación 2.13 puede expresarse de manera compacta en términos de una matriz $\bar{\mathbf{h}}$ cuyas columnas son las componentes de los vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} :

$$\mathbf{r}_i = \bar{\mathbf{h}} \cdot \mathbf{s}_i \quad (2.14)$$

Mediante la ecuación 2.14, se escribe la distancia entre dos vectores de coordenadas $\mathbf{r}_i = \bar{\mathbf{h}} \cdot \mathbf{s}_i$ y $\mathbf{r}_j = \bar{\mathbf{h}} \cdot \mathbf{s}_j$ como:

$$(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 = (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j)^T \bar{\mathbf{h}}^T \cdot \bar{\mathbf{h}} (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j) \equiv (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j)^T \bar{\mathbf{G}} (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j) \quad (2.15)$$

donde $\bar{\mathbf{G}} = \bar{\mathbf{h}}^T \cdot \bar{\mathbf{h}}$ es el tensor métrico, y se nota con T la matriz trapuesta o vectores filas. El volumen de la celda de dinámica molecular es:

$$V = |\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})| = \det(\bar{\mathbf{h}}), \quad (2.16)$$

y usando el formalismo de la red recíproca[8], se define la matriz $\bar{\boldsymbol{\sigma}}$, que describe el tamaño y orientación de las caras de la celda de dinámica:

$$\bar{\boldsymbol{\sigma}} = \frac{2\pi}{V} (\mathbf{b} \times \mathbf{c}, \mathbf{c} \times \mathbf{a}, \mathbf{a} \times \mathbf{b}) \quad (2.17)$$

Con estas definiciones, el Lagrangiano extendido toma ahora la forma[11]:

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\dot{\mathbf{s}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{s}}_i) - u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \frac{1}{2} M \cdot Tr(\dot{\bar{\mathbf{h}}}^T \cdot \dot{\bar{\mathbf{h}}}) - pV, \quad (2.18)$$

donde $u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi(r_{ij})$ es el potencial del sistema, p la presión hidrostática y Tr indica la traza del producto matricial. Tenemos el Lagrangiano del sistema escrito en términos de las nuevas coordenadas fraccionales y la extensión de los 6 grados de libertad⁶ dados por las componentes de la matriz $\bar{\mathbf{h}}$. Notar que el volumen V ya no es un grado de libertad en sí mismo, sino a través de $\bar{\mathbf{h}}$, mediante la ecuación 2.16. De la expresión 2.18, se obtienen las ecuaciones de movimiento del sistema para la coordenadas fraccionarias \mathbf{s}_i y los vectores de la celda de DM:

primitivos, que dan cuenta de la simetría de traslación. Se definen además vectores *base* para los átomos de cada celda. El cristal se obtiene con combinaciones lineales enteras de los vectores primitivos, que replican la celda en el espacio. Ver por ejemplo ref. [8].

⁶Se omiten los tres grados de libertad correspondientes a la traslación de la celda de dinámica.

$$\ddot{\mathbf{s}}_i = \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{m_i} (\phi'/r_{ij}) (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j) - \bar{\mathbf{G}}^{-1} \dot{\bar{\mathbf{G}}} \dot{\mathbf{s}}_i \quad i = 1, \dots, N \quad (2.19)$$

$$M \ddot{\bar{\mathbf{h}}} = (\pi - p) \cdot \bar{\boldsymbol{\sigma}}, \quad (2.20)$$

que pueden escribirse en términos de los impulsos y las fuerzas mediante:

$$\mathbf{p}_i = m_i \dot{\bar{\mathbf{h}}} \cdot \mathbf{s}_i$$

$$\mathbf{f}_i = \frac{-\partial u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i} = - \sum_{j \neq i}^N (\phi'/r_{ij})$$

$$V \bar{\boldsymbol{\pi}} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\mathbf{p}_i \otimes \mathbf{p}_i}{m_i} + \mathbf{r}_i \otimes \mathbf{f}_i \right)$$

Aquí \mathbf{p}_i es el momento de la partícula i , el signo \otimes indica el producto diádico y $\bar{\boldsymbol{\pi}}$ es el tensor de tensiones internas del sistema. Por lo tanto, la ecuación 2.20 representa físicamente el desbalance entre la presión externa aplicada y los valores instantáneos de las tensiones internas. Este desbalance actúa sobre las caras de la celda de dinámica molecular, perpendiculares a los vectores recíprocos definidos por las columnas de las matriz $\bar{\boldsymbol{\sigma}}$. La ecuación 2.19 se reduce a la de Newton si no se permiten deformaciones de la caja ($\dot{\bar{\mathbf{h}}} = \text{constante}$, $\dot{\bar{\mathbf{G}}} = 0$). Si $\dot{\bar{\mathbf{h}}}$ no se anula, $(\bar{\mathbf{h}}^T)^{-1} \cdot \dot{\bar{\mathbf{h}}}$ expresa la velocidad de deformación de la caja, en equilibrio entre la presión externa y las tensiones internas.

Asociada al Lagrangiano de la ecuación 2.18, la magnitud conservada es la entalpía de nuestro sistema más la energía cinética de la caja de DM, de manera similar al caso de fluctuaciones de volumen sin deformación de la celda que se comentó en la sección 2.2:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + u(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + pV + \frac{1}{2} M \text{Tr}(\dot{\bar{\mathbf{h}}}^T \cdot \dot{\bar{\mathbf{h}}}) \quad (2.21)$$

Esta cantidad H será la entalpía del sistema ($H = E + pV$), salvo por el último término debido a los grados de libertad de la caja. Tomando el valor medio sobre el *ensemble*:

$$\langle H \rangle = \langle H_e \rangle + \frac{1}{2} M \langle \text{Tr}(\dot{\bar{\mathbf{h}}}^T \cdot \dot{\bar{\mathbf{h}}}) \rangle = \langle H_e \rangle + \frac{6}{2} k_B T, \quad (2.22)$$

el valor medio de H , puede aproximarse por el de la entalpía H_e para N suficientemente grande. Estas dos cantidades son extensivas, es decir que crecen con N , lo cual no ocurre para el término $\frac{6}{2}k_B T$, de forma que el error cometido⁷ es de orden $\frac{6}{N}$. Con este Lagrangiano, se conserva la entalpía a orden $\mathcal{O}(N^{-1})$ y puede mostrarse que da lugar al *ensemble* NPH propuesto por Andersen[11].

Al igual que en el caso de presión constante de la sección 2.2 (ecuación 2.10), M tiene el rol de una masa y su valor no influye en las propiedades de equilibrio del sistema. Sin embargo, tiene un importante papel en la dinámica de termalización. En el límite $M \rightarrow 0$, no existe pistón que balancee las fuerzas. Para el caso opuesto ($M \gg M_{\text{óptimo}}$), la evolución hacia el equilibrio es muy lenta, la celda DM tiene demasiada inercia y se requiere una larga termalización para llegar al valor de equilibrio de los vectores de la celda. El valor de M puede elegirse teniendo en cuenta que el tiempo de relajación τ de la celda de DM, perturbado por desbalances locales de presión, será $\tau \sim \frac{L}{c}$, donde c es la velocidad del sonido en el medio y L la longitud típica de la celda. Conviene elegir M , de manera tal que el tiempo de relajación de la celda de DM sea del orden de τ . Esta elección, le da sentido al "experimento de Dinámica Molecular" para la obtención de las propiedades dinámicas, que se miden una vez estabilizado el sistema. Una elección inicial suele ser M del orden de la masa de la celda DM.

2.3. Algoritmo de temperatura constante: el termostato de Nosé-Hoover

La idea del Lagrangiano extendido puede utilizarse para realizar simulaciones de DM a temperatura constante[5], en el *ensemble* canónico (NVT). Al grado de libertad adicional, lo llamamos s y corresponde esta vez al baño térmico. Pensamos que el sistema físico real intercambia energía con la variable s y la energía total del sistema real puede entonces fluctuar. El Lagrangiano, propuesto en este caso por Nosé[12, 5], es de la forma:

$$L_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} s^2 \dot{r}_i^2 - V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - \frac{g}{\beta} \ln(s), \quad (2.23)$$

donde s es la variable adicional (adimensional) y g es un parámetro al que se le dará una interpretación física al calcular el Hamiltoniano del sistema. Q representa una masa efectiva

⁷Recordemos que $N = N_{molecs} \times (3 \times N_{at/molec} - n_{\text{vínculos}})$ son los grados de libertad del sistema, típicamente 4600 ó más para una muestra de dinámica.

asociada a la evolución de la variable s , que es el grado de libertad que se agrega a los originales del sistema para simular temperatura constante. Las ecuaciones de movimiento resultan de la forma:

$$\mathbf{p}_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}_i} = m_i s^2 \dot{\mathbf{r}}_i \quad (2.24)$$

$$p_s = \frac{\partial L}{\partial \dot{s}} = Q \dot{s} \quad (2.25)$$

y el Hamiltoniano extendido del sistema de N partículas más el grado de libertad s se escribe como:

$$H_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \frac{p_s^2}{2Q} + \frac{g \ln(s)}{\beta} \quad (2.26)$$

$$= H_0(\mathbf{p}/s, \mathbf{q}) + \frac{p_s^2}{2Q} + \frac{g \ln(s)}{\beta} \quad (2.27)$$

$$= H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + \frac{p_s^2}{2Q} + \frac{g \ln(s)}{\beta}, \quad (2.28)$$

donde H_0 es el Hamiltoniano del sistema físico real en coordenadas generalizadas y de esta forma separamos la parte debida al sistema real, de la parte del sistema extendido en la ec. 2.27. De la ec. 2.27 a la 2.28, pasamos a las variables reales con el cambio de coordenadas $\mathbf{p}' = \mathbf{p}/s$ y $\mathbf{q}' = \mathbf{q}$. El cambio de elemento de volumen del espacio de fases es entonces: $d\mathbf{p}d\mathbf{q} = s^{3N} d\mathbf{p}'d\mathbf{q}'$. El sistema extendido consiste en un *ensemble* microcanónico para un valor constante E del Hamiltoniano extendido 2.28. La función de partición de este *ensemble* toma la forma⁸:

$$Z = \int dp_s d\mathbf{p}' d\mathbf{q}' ds s^{3N} \delta \left(H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \ln s - E \right), \quad (2.29)$$

donde la δ considera de la forma usual todas las configuraciones del espacio de fases que tienen energía E . Se puede ver que la función de partición del Hamiltoniano extendido H_{Nose} es equivalente a la correspondiente al *ensemble* canónico. Para ello, utilizamos primero la siguiente relación de equivalencia de las deltas:

⁸Por simplicidad, omitimos el factor $1/(N!h^{3N})$

$$\delta(f(s)) = \frac{\delta(s - s_0)}{|f'(s)|}, \quad (2.30)$$

donde f es una función que tiene una única raíz en s_0 y f' su derivada. Si pensamos al argumento de la δ en la ecuación 2.29 como una función de s , podemos reescribirlo de la forma:

$$\delta \left(\ln \left[e^{H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + \frac{p_s^2}{2Q} - E} s^{g/\beta} \right] \right), \quad (2.31)$$

de donde se obtiene claramente el valor de s_0 :

$$s_0 = e^{-\frac{\beta}{g}(H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + \frac{p_s^2}{2Q} - E)}$$

Usando ahora la ecuación 2.30 para la expresión 2.31, y reemplazando en la función de partición 2.29 se obtiene:

$$Z_{Nose} = \frac{\beta}{g} \int dp_s d\mathbf{p}' d\mathbf{q}' ds s^{3N+1} \delta \left(s - e^{-\frac{\beta}{g}(H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + \frac{p_s^2}{2Q} - E)} \right) \quad (2.32)$$

$$= \frac{\beta}{g} \int dp_s d\mathbf{p}' d\mathbf{q}' e^{-\frac{\beta(3N+1)}{g}(H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}') + \frac{p_s^2}{2Q} - E)} \quad (2.33)$$

$$= \frac{\beta}{g} \left\{ \int dp_s e^{-\frac{\beta(3N+1)}{g}(\frac{p_s^2}{2Q} - E)} \right\} \left\{ \int d\mathbf{p}' d\mathbf{q}' e^{-\frac{\beta(3N+1)}{g}H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}')} \right\} \quad (2.34)$$

$$Z_{Nose} = C \int d\mathbf{p}' d\mathbf{q}' e^{-\frac{\beta(3N+1)}{g}H_0(\mathbf{p}', \mathbf{q}')} \quad (2.35)$$

donde usamos que $f'(s) = \frac{g}{\beta s}$ en 2.32. De la ec. 2.32 a la ec. 2.33 se integró en la coordenada s . En la ec. 2.34 vemos que puede integrarse de manera independiente p_s y las coordenadas \mathbf{p}' y \mathbf{q}' . La primera integral es una constante (C). Eligiendo el valor de $g = 3N + 1$ ⁹ en la ec. 2.34, se observa que el segundo factor es la función de partición canónica a menos de una constante (ec. 2.35), es decir:

$$Z_{Nose} = C Z_{NVT} \quad (2.36)$$

Similarmente se demuestra[13] que el promedio sobre el *ensemble* generado por el Hamiltoniano de Nosé (ec. 2.26) de una magnitud dinámica \mathcal{A} , se reduce a promedios en el *ensemble* canónico:

⁹En general será el número de grados de libertad del sistema más uno.

$$\langle \mathcal{A}(\frac{\mathbf{p}}{s}, \mathbf{r}) \rangle_{Nose} = \langle \mathcal{A}(\frac{\mathbf{p}}{s}, \mathbf{r}) \rangle_{NVT} \quad (2.37)$$

Este resultado es justamente lo que se necesita para las simulaciones por DM, con el sistema físico real a una temperatura determinada. Observemos que en esta ecuación, el momento está escrito en unidades del parámetro s . El momento $\mathbf{p}' = \frac{\mathbf{p}}{s}$ está relacionado directamente con las propiedades observables del sistema. \mathbf{p}' es entonces el momento real y \mathbf{p} un momento virtual. Se hace una distinción similar para el resto de las variables, entendiendo a las variables primadas como "reales". La relación entre ambos sistemas de variables es:

$$r' = r \quad (2.38)$$

$$p' = \frac{p}{s} \quad (2.39)$$

$$s' = s \quad (2.40)$$

$$\Delta t' = \frac{\Delta t}{s} \quad (2.41)$$

De las ecuaciones 2.40 y 2.41 resulta que sólo el cociente $\frac{t}{s}$ tiene significado físico. El Hamiltoniano de la ec. 2.26 es invariante ante la transformación $t \rightarrow \frac{t}{a}$, $s \rightarrow \frac{s}{a}$ con a constante. De la ecuación 2.39, s puede interpretarse como el factor de escala del paso de tiempo. Esto implica que el paso de tiempo real fluctúa durante la simulación. El muestreo se realiza a múltiplos enteros del paso de tiempo virtual Δt , que corresponden a pasos de tiempos reales $\Delta t'$ no constantes. Las interacciones térmicas entre el sistema y el baño se expresan entonces como un rescaleo de las velocidades instantáneas (o momentos) con el valor de s . Del Hamiltoniano 2.26, se deducen las siguientes ecuaciones de movimiento para las variables reales:

$$\frac{d\mathbf{r}'_i}{dt'} = \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i} \quad (2.42)$$

$$\frac{d\mathbf{p}'_i}{dt} = s \frac{d(\mathbf{p}_i/s)}{dt} = -\frac{\partial V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}'_i} - \left(\frac{s' p'_s}{Q} \mathbf{p}'_i \right) \quad (2.43)$$

$$\frac{1}{s} \frac{ds'}{dt'} = \frac{s' p'_s}{Q} \quad (2.44)$$

$$\frac{d(s'p'_s/Q)}{dt'} = \frac{\sum_i (\frac{p'_i}{m_i} - \frac{g}{\beta})}{Q} \quad (2.45)$$

Con estas ecuaciones de movimiento se conserva la cantidad:

$$H'_{Nose} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m_i} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \frac{s'^2 p'_s{}^2}{2Q} + gk_B T \ln(s') \quad (2.46)$$

Cabe aclarar que la ecuación 2.46 no es un Hamiltoniano, en el sentido de que las ecuaciones de movimiento no pueden derivarse de él. Hoover[13] notó que en las ecuaciones 2.42 a 2.45 las variables s' , p'_s y Q aparecen sólo como $\frac{s'p'_s}{Q}$, y pueden simplificarse las ecuaciones introduciendo el cambio de variables $\zeta = \frac{s'p'_s}{Q}$. Quedan entonces, para las variables reales:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.47)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i} - \zeta \mathbf{p}_i \quad (2.48)$$

$$\dot{\zeta} = \frac{(\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} - gk_B T)}{Q} \quad (2.49)$$

$$\frac{\dot{s}}{s} = \frac{d(\ln(s))}{dt} = \zeta \quad (2.50)$$

Este sistema de ecuaciones es el que se conoce como termostato de Nosé-Hoover y tiene la misma forma que el que describe el movimiento de una partícula con una fuerza de fricción, con coeficiente de fricción ζ . La ecuación 2.50 es redundante: pueden obtenerse las posiciones y momentos del sistema, resolviendo solamente el conjunto de ecuaciones 2.47 a 2.49 (es cerrado). Sin embargo, conviene integrar 2.50 porque, con el valor de s , puede evaluarse 2.46 que es la magnitud conservada durante la simulación. Calculando H'_{Nose} se tiene una variable de control para la simulación de DM, con un rol similar al de la entalpía para el algoritmo de presión constante de la sección 2.2. La ecuación 2.49 muestra que la evolución en el tiempo de ζ está regida por el desbalance entre entre la energía cinética del sistema y el valor de energía cinética media $\frac{gk_B T}{2}$, característico de un sistema en equilibrio a temperatura T . Un resultado importante, demostrado por Hoover[5] es que las ecuaciones de movimiento 2.47 a 2.49 son las únicas de esa forma que dan lugar a la distribución canónica (ec. 2.36).

El pseudo-Hamiltoniano de la ec. 2.46 se conserva en la formulación de Nosé, porque se

anula su derivada respecto del tiempo. ¿Qué ocurre con las otras constantes de movimiento? Puede mostrarse[13] que los momentos lineal total (\mathbf{P}) y angular total (\mathbf{L}) cumplen la siguiente relación:

$$\mathbf{P} = \sum_i \mathbf{p}_i = C e^{H_T/gk_B T} \mathbf{P}_0 \quad (2.51)$$

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{q}_i \times \mathbf{p}_i = C e^{H_T/gk_B T} \mathbf{L}_0, \quad (2.52)$$

con:

$$H_T = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \frac{Q}{2} \zeta^2$$

\mathbf{L}_0 y \mathbf{P}_0 son vectores constantes. No se conservan entonces directamente el momento lineal y angular en la formulación de Nosé, sino las cantidades $\mathbf{P}_0 = C e^{-H_T/gk_B T} \mathbf{P}$ y $\mathbf{L}_0 = C e^{-H_T/gk_B T} \mathbf{L}$. Sin embargo, en la simulaciones se toma 0 el valor del momento \mathbf{P} inicial y se conserva entonces nulo durante toda la simulación, según 2.51. La variación de \mathbf{L} está inhibida, en nuestras simulaciones, por las condiciones periódicas de contorno¹⁰.

El termostato de Nosé-Hoover se utiliza en una amplia variedad de problemas[5, 13], y será el que utilizaremos en todo el trabajo de la Tesis, pero cabe aclarar que hay otros métodos para mantener la temperatura constante en simulaciones de dinámica. El método de Nosé-Hoover se basa como dijimos en el esquema de Lagrangiano extendido; otros métodos involucran vínculos, en los cuales la energía cinética del sistema se restringe a un valor constante ó incluyen una fuerza aleatoria para dar cuenta de la agitación térmica. Una discusión general de los métodos de temperatura constante puede encontrarse en la ref. [13].

2.3.1. Cadenas de Nosé-Hoover

Comentaremos aquí una extensión natural del termostato de Nosé-Hoover, que mejora el comportamiento del algoritmo en sistemas pequeños o con grados de libertad de frecuencia característica en un rango muy amplio de energías. Típicamente estos sistemas no llegan a recorrer el espacio de fases accesible durante los tiempos típicos de la simulación. En estos casos, se observa que el método de Nosé tiene problemas de ergodicidad. Un ejemplo típico de estos sistemas es el oscilador armónico, para el cuál el método usual de Nosé-Hoover no logra obtener una distribución canónica en el espacio de fases[5].

La generalización del método propuesta por Martyna, Klein y Tuckerman[14], logra

¹⁰Ver subsección 2.1.1.

superar el problema de ergodicidad del método original descrito en la sección 2.3. La idea surge de considerar que las fluctuaciones de los momentos de las partículas en la ecuación 2.48 son producidas por la interacción con el termostato ζ . Además, aunque interesan primordialmente las evoluciones de posiciones y momentos de las partículas “reales” del sistema, la condición de ergodicidad es necesaria para todas las partículas del sistema extendido, es decir debe cubrirse también la porción del espacio de fases correspondiente a las variables termostato, y esto puede ayudar también cumplir con la condición de ergodicidad en las variables reales, porque la ecuaciones están acopladas. Esto sugiere plantear termostatos para los termostatos, que los “ayuden” a recorrer el espacio de fases. La idea es entonces acoplar el termostato del sistema físico real a una cadena de M termostatos, e incorporar al Lagrangiano extendido estos nuevos grados de libertad. Sólo el primer termostato ya definido interactúa con el sistema real y los demás están sencillamente acoplados entre ellos. El sistema final de ecuaciones es una extensión de las ecuaciones 2.47 a 2.50:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.53)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i} - \zeta_1 \mathbf{p}_i \quad (2.54)$$

$$\dot{\zeta}_1 = \frac{1}{Q_1} \left(\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} - gk_B T \right) - \zeta_1 \zeta_2 \quad (2.55)$$

$$\dot{\zeta}_j = \frac{1}{Q_j} (Q_{j-1} \zeta_{j-1}^2 - k_B T) - \zeta_j \zeta_{j+1} \quad j = 2, \dots, M-1 \quad (2.56)$$

$$\dot{\zeta}_M = \frac{1}{Q_M} (Q_{M-1} \zeta_{M-1}^2 - k_B T) \quad (2.57)$$

donde $\zeta_i = \frac{\dot{s}_i}{s_i}$ como en el sistema de ecuaciones 2.47-2.50 y g es la cantidad total de grados de libertad del sistema. Q_i son las “masas” asociadas a cada uno de los termostatos de la cadena. En la ecuación 2.55, se ve que sólo el primer termostato de la cadena está acoplado al sistema real y los demás termostatos están sencillamente acoplados entre ellos. La cantidad conservada, análoga a la ecuación 2.46, es en este caso:

$$H'_{NHC} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \sum_{i=1}^M \frac{Q_i \zeta_i^2}{2} + gk_B T \ln(s_1) + \sum_{i=2}^M k_B T \ln(s_i)$$

El tercer término corresponde a la energía cinética de los termostatos, g es la cantidad total de los grados de libertad del sistema y s_1, \dots, s_M , las coordenadas de la cadena de

termostatos. El número de termostatos es usualmente 3 o 4.

Como en los casos ya explicados de Lagrangianos extendidos, los valores medios sobre el *ensemble* no dependen de las masas de los termostatos, pero su adecuada elección permite al sistema físico real reproducir la distribución canónica. Masas muy grandes por ejemplo, pueden inhibir fluctuaciones de momento y dificultar la ergodicidad. Una elección de las masas suele ser: $Q_1 = gk_B T/\omega^2$ y $Q_j = k_B T/\omega^2$ donde ω es una frecuencia típica del sistema, g el número total de grados de libertad y j indica a todos los termostatos excepto el primero.

Cabe aclarar que la inclusión de las cadenas de Nosé-Hoover en este trabajo fue motivada por nuestros cálculos de energía libre (capítulo 7) porque con el método utilizado deben realizarse simulaciones de DM para un cristal de Einstein, en el cuál los grados de libertad son osciladores armónicos, es decir una situación física en la cuál un único termostato de Nosé-Hoover presenta los problemas mencionados[5].

2.4. Dinámica con condiciones de vínculo: el algoritmo Shake

Para el estudio de la dinámica de sistemas ligados, típicamente moléculas con distancias entre algunos átomos fijas, deben considerarse de alguna forma los grados de libertad internos. Durante su movimiento, la molécula se deforma de muchas maneras, variando la distancia interatómica, doblándose (alterando los ángulos entre ligaduras) y torciéndose. Los movimientos torsionales y de *bending*, tienen en general frecuencias de vibración mucho menores que las correspondientes a los modos de ligaduras interatómicas¹¹.

Teniendo en cuenta el rango de energías involucradas, no puede considerarse a la molécula como totalmente rígida, pero pueden reducirse algunos grados de libertad. En los cristales de S_8 por ejemplo, mantendremos fija la distancia interatómica. Este modo que representa cambios de la distancia S-S (*stretching*), está separado en frecuencias de los modos de la red, *bending*, y torsionales en el rango de temperaturas considerado (50-500K): su frecuencia mínima es de 480 cm^{-1} , lo cual implica una energía de activación térmica de 691K aproximadamente[15]. Sí, en cambio, se toman en cuenta los grados de libertad de *bending* y torsión (con frecuencias de $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$) que serán tratados en el capítulo 3. La razón para congelar los modos de alta frecuencia (*stretching*) es poder utilizar un paso de tiempo mayor. La posibilidad de restringir los grados de libertad es entonces crucial

¹¹Esto se explica en detalle en la sección 3.5.

para realizar simulaciones de DM durante un tiempo total suficiente para dar cuenta de la dinámica general del sistema.

En esta sección se explica el método para desarrollar dinámicas con vínculos holónomos e independientes del tiempo¹², lo cuál posibilita utilizar modelos de moléculas semiflexibles. En lo que concierne a esta Tesis, el vínculo utilizado en todas las simulaciones mantiene fija la distancia entre átomos consecutivos de la molécula, es decir la distancia de ligadura. Son 8 condiciones de vínculo, S-S=2.06 Å, para cada molécula S_8 , como se discutirá en el capítulo 3.

La descripción de la molécula semiflexible con n átomos, l condiciones de vínculos y $3n - l$ grados de libertad internos, puede realizarse mediante $3n - l$ coordenadas generalizadas $\{q\}$, algunas de las cuales serán combinaciones lineales de las coordenadas cartesianas para cumplir las condiciones de vínculo. En términos de las coordenadas q , el valor macroscópico de una cantidad \mathcal{A} , en un determinado *ensemble*, está dado simplemente por:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \int \int dq dp \mathcal{A}(p, q) \rho(q, p) \quad (2.58)$$

Sin embargo para la implementación de las simulaciones, es conveniente mantener siempre las coordenadas cartesianas e imponer las condiciones de vínculo explícitamente. El Lagrangiano será entonces:

$$L(\mathbf{r}, \dot{\mathbf{r}}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^{3n} m_i \dot{\mathbf{r}}_{i\alpha}^2 - u(\{\mathbf{r}\}),$$

donde N es el número de moléculas, n el número de átomos por molécula y u el potencial del sistema. Además deben cumplirse las condiciones geométricas de los vínculos:

$$\sigma_k(\{\mathbf{r}_{i\alpha}\}) = 0, \quad k = 1, \dots, l \quad (2.59)$$

Para el caso particular del vínculo en las ligaduras, que es el que utilizaremos en todos nuestros cálculos de DM, la ec. 2.59 toma la forma:

$$\sigma_{ij} = (\mathbf{r}_{i\alpha} - \mathbf{r}_{j\alpha})^2 - d_{ij}^2 = 0,$$

donde d_{ij} es la distancia de ligadura que pretende fijarse durante toda la simulación. Otros tipos de vínculo, pueden consultarse en la bibliografía[16]. En la formulación Hamiltoniana,

¹²Expresables de la forma $f(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = 0$

se usan los momentos conjugados $\mathbf{p}_{i\alpha} = m_i \mathbf{r}_{i\alpha}$, pero debe tenerse en cuenta que en este caso coordenadas y momentos son independientes, por lo tanto para garantizar el cumplimiento de 2.59 debe agregarse también la restricción:

$$\dot{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = 0, \quad \alpha = 1, \dots, N, \quad k = 1, \dots, l \quad (2.60)$$

En términos de $\{\mathbf{r}, \mathbf{p}\}$ deben introducirse deltas de Dirac para garantizar la exclusión de los puntos del espacio de fases que violan los vínculos.

Finalmente, se introduce una descripción en la cuál se separan los centros de masa de las moléculas \mathbf{R}_α y se usan coordenadas relativas $\mathbf{r}'_{i\alpha}$, para completar la descripción del sistema molecular:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_\alpha &= \frac{\sum_{i=1}^n m_i \mathbf{r}_{i\alpha}}{\sum_{i=1}^n m_i} \\ \mathbf{r}'_{i\alpha} &= \mathbf{r}_{i\alpha} - \mathbf{R}_\alpha \end{aligned} \quad (2.61)$$

De esta forma separamos la traslaciones del CM, de los modos internos de vibración de las moléculas. Los \mathbf{r}' en la ec. 2.61 no son totalmente independientes, porque en el sistema CM se cumple, para cada molécula, la relación:

$$\mathbf{D}_\alpha = \sum_{i=1}^n m_i \mathbf{r}'_{i\alpha} = 0 \quad (2.62)$$

Por lo tanto en términos de las coordenadas $\{\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{r}'_{i\alpha}\}$, la ecuación 2.62 se agrega como condiciones de vínculo extras a las ecuaciones 2.59 y 2.60.

Con todo esto el promedio estadístico de una cantidad \mathcal{A} , equivalente a la ecuación 2.58 para el sistema con vínculos y expresado en las coordenadas $\{\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{r}'_{i\alpha}\}$ queda de la forma[16]:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{A} \rangle_{NVT} &= Q_{NVT}^{-1} \int \int \prod_{\alpha} d\mathbf{R}_\alpha d\mathbf{P}_\alpha d\mathbf{r}'_{i\alpha} d\mathbf{p}'_{i\alpha} \times \\ &\quad \mathcal{A}(\mathbf{R}_\alpha + \mathbf{r}'_{i\alpha}, \mathbf{p}'_{i\alpha} + \frac{m_i}{M} \mathbf{P}_\alpha) e^{-\beta H} \delta_C \delta_{CM}, \end{aligned} \quad (2.63)$$

donde las minúsculas son coordenadas relativas desde los centros de masa, las mayúsculas notan momentos $\mathbf{P}_\alpha = M\dot{\mathbf{R}}_\alpha$ y coordenadas de los centros de masas de las moléculas, M

es la masa de las moléculas y las deltas tiene la dependencia:

$$\delta_c = \prod_{\alpha=1}^N \left(\prod_{k=1}^l \delta(\sigma_k^\alpha(\mathbf{r}') \delta(\dot{\sigma}_k^\alpha(\mathbf{r}', \mathbf{p}')) |\det \mathbf{Z}(\mathbf{r}'_\alpha)| \right),$$

$$\delta_{CM} = \prod_{\alpha=1}^N \left(D_\alpha(\mathbf{r}') \delta(\dot{D}_\alpha(\mathbf{r}', \mathbf{p}')) M^3 \right)$$

donde \mathbf{Z} es una matriz cuya dimensión es el número de vínculos por molécula l y se define en función de los vínculos σ como[16]:

$$Z_{ij} = \sum_k \frac{1}{m_k} \frac{\partial \sigma_i}{\partial \mathbf{r}_k} \frac{\partial \sigma_j}{\partial \mathbf{r}_k}, \quad i, j = 1, \dots, l \quad (2.64)$$

La derivación completa de la ec. 2.63 puede encontrarse en la ref. [16].

En estas coordenadas, en principio más complicadas, pueden programarse los algoritmos para sistemas de moléculas con vínculos de manera general y con expresiones sencillas de las derivadas.

2.4.1. Implementación de los vínculos

La idea básica para mantener fijas algunas distancias interatómicas, respetando las condiciones 2.59, es utilizar multiplicadores de Lagrange indeterminados que representan las fuerzas en la dirección de las ligaduras. Estas fuerzas instantáneas tendrán el valor necesario para mantener fija las distancias interatómicas durante la evolución temporal. La idea es entonces, resolver las ecuaciones de movimiento sin vínculos, durante un paso de tiempo, luego calcular las fuerzas de vínculo y corregir las posiciones atómicas.

Podemos escribir las ecuaciones de movimiento de la siguiente forma:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i + \mathbf{g}_i \quad (2.65)$$

donde \mathbf{f}_i son las interacciones intra e intermoleculares. Los términos \mathbf{g}_i son las fuerzas de vínculo cuyo único rol en nuestro caso es mantener constante la distancia interatómica. Esto se traduce matemáticamente en verificar las siguientes condiciones:

$$\sigma_{ij} = r_{ij}^2(t) - d_{ij}^2 = 0 \quad (2.66)$$

donde d_{ij} son las distancias de ligadura y $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$.

Las ecuaciones de Lagrange que se derivan de estas condiciones son las ecuaciones (2.65) con el agregado del término:

$$\mathbf{g}_a = \sum_{\{i,j\}} \frac{1}{2} \lambda_{ij} \nabla_{\mathbf{r}_a} \sigma_{ij} \quad (2.67)$$

donde los λ_{ij} son los multiplicadores de Lagrange indeterminados. Hasta aquí, no hay aproximaciones y pueden resolverse exactamente las ecuaciones de vínculo para cada molécula y todos los pasos de tiempo. Pero en la práctica, las ecuaciones de movimiento se resuelven aproximadamente con los métodos de diferencias finitas y el algoritmo de *Verlet* (ver apéndice A), de forma que las condiciones de vínculo, durante la evolución del sistema, diferirán de los valores establecidos.

El cálculo de las fuerzas de vínculo puede realizarse de manera de garantizar que las ecuaciones 2.66 se verifiquen para cada paso de tiempo. Esto implica que calculamos las fuerzas de vínculo \mathbf{g}_i con el mismo grado de precisión que las ecuaciones de movimiento mismas. Es decir que las fuerzas del sistema y las de vínculo son “correctas” al mismo orden:

$$m_a \ddot{\mathbf{r}}_a = \mathbf{f}_a + \mathbf{g}_a \approx \mathbf{f}_a + \mathbf{g}_a^{(r)}, \quad (2.68)$$

$\mathbf{g}_a^{(r)}$ es una aproximación a las fuerzas de vínculo que actúan sobre cada átomo a . Teniendo en cuenta la forma en que entran estas ecuaciones en el algoritmo de Verlet (ecuación A.4), puede escribirse:

$$\mathbf{r}_a(t + \partial t) = \mathbf{r}'_a(t + \partial t) + (\partial t^2 / m_a) \mathbf{g}_a^{(r)}(t) \quad (2.69)$$

donde $\mathbf{r}'_a(t + \partial t)$ es la posición que tendrían las partículas en ausencia de condiciones de vínculo. La ecuación 2.69 corrige la evolución temporal para cumplir con las condiciones de vínculo. $\mathbf{g}_a^{(r)}$ se calcula teniendo en cuenta que debe tener la dirección de la unión entre átomos y que debe cumplirse, para los dos átomos ligados, la tercera ley de Newton. En función de los multiplicadores de Lagrange, quedarán ecuaciones del tipo:

$$\mathbf{g}_a^{(r)} = \lambda_{ij} \mathbf{r}_{ij} \quad (2.70)$$

para cada vínculo sobre el átomo. Reemplazando las expresiones de este tipo en 2.69 e imponiendo la condición:

$$|\mathbf{r}_{ij}(t + \partial t)|^2 = |\mathbf{r}_{ij}(t)|^2 = d_{ij}^2 \quad (2.71)$$

para las ligaduras átomo-átomo de cada molécula, resultan ecuaciones cuadráticas en los multiplicadores λ_{ij} y en función de $\mathbf{r}'_a(t + \partial t)$, que pueden calcularse con el algoritmo de Verlet. Los términos lineales en λ son proporcionales a ∂t^2 , mientras que los de segundo orden en λ son proporcionales a ∂t^4 . Esto permite resolver las ecuaciones en forma iterativa: se desprecian los términos cuadráticos y se resuelven las ecuaciones lineales resultantes para los multiplicadores, estos valores se sustituyen en los términos cuadráticos para dar lugar a un nuevo conjunto de ecuaciones lineales. Resolviendo iterativamente las ecuaciones lineales, se obtienen valores de los multiplicadores λ_{ij} más precisos. Se itera de ésta manera, hasta obtener los multiplicadores con un grado de precisión razonable (variaciones de $\sim 10^{-6}$). Luego, vía la ecuación 2.70 se calculan las posiciones de los átomos con la ecuación 2.69.

En la práctica, se recorren las ecuaciones de vínculo cíclicamente, corrigiendo las coordenadas para que verifiquen la condiciones de vínculo. El procedimiento se itera hasta satisfacer todos los vínculos con una dada tolerancia. Este enfoque, denominado *Shake*, es mucho más rápido que resolver las ecuaciones de vínculo exactamente, sobre todo para moléculas grandes. Con SHAKE, se evita resolver las ecuaciones de vínculo, es decir, invertir una matriz de $n_c \times n_c$ (n_c es el número de vínculos) que será en general rala, para cada paso de tiempo y cada molécula.

Se admite una tolerancia de 10^{-6} en la variación de la distancia de ligadura entre átomos vecinos en cada molécula. Esto representa aproximadamente de 3 a 5 iteraciones del algoritmo SHAKE para mantener las restricciones en cada paso de dinámica molecular. Con esta tolerancia se conserva la energía H del sistema con una precisión mínima de $\sigma^2 = \frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{\langle H \rangle^2} \sim 10^{-6}$ durante la trayectoria en el espacio de fases estudiadas en nuestros cálculos.

2.5. Adaptación de los formalismos al sistema estudiado

En las secciones precedentes se explicaron los formalismos teóricos y numéricos para simular un sistema molecular a presión (sección 2.2) y temperatura constantes (sección 2.3), con condiciones de vínculos para algunos de los grados de libertad de las moléculas (sección 2.4) y macro-celda de DM de forma variable (sección 2.2.1). La simulación más usual realizada en esta Tesis, fue justamente la de sistemas de moléculas en el *ensemble* isobárico-

isotérmico (NPT), que combina todos los métodos reseñados. Este *ensemble* es además el que proporciona las condiciones termodinámicas en las cuáles se realizan típicamente los experimentos en cristales.

Una forma conveniente de describir en general la celda de dinámica es definir los vectores primitivos, de manera tal que \mathbf{a} está en \hat{x} , \mathbf{b} en el plano x - y y sólo \mathbf{c} tiene las tres componente cartesianas. Las variables de la celda son entonces 6: a_x, b_x, b_y, c_x, c_y y c_z . La matriz $\bar{\mathbf{h}}$, cuyas columnas son los vectores primitivos de la celda (ver sección 2.2.1), es triangular superior con esta definición. El volúmen por otro lado es $V = \det(\bar{\mathbf{h}}) = a_x b_y c_z$. Además de ser más corta, esta definición evita que la celda de dinámica rote de manera no física por errores numéricos[10]. Planteamos todo en el sistema de coordenadas relativas y de los centros de masa de las moléculas, notando sus posiciones como \mathbf{R}_α . Además el rescaleo espacial para mantener constante la presión, se aplica solamente a los centros de masa de las moléculas y no a cada átomo. En términos de coordenadas fraccionales ρ_α como las de la ec. 2.14 tenemos:

$$\mathbf{R}_\alpha = \bar{\mathbf{h}}\rho_\alpha$$

Combinamos entonces todos los formalismos presentados, planteando el Lagrangiano extendido:

$$L = \sum_{\alpha=1}^N \left[\sum_{i=1}^n s^2 \frac{m_i}{2} \dot{\sigma}_{i\alpha}^2 + \frac{M_\alpha}{2} s^2 \dot{\rho}_\alpha^T \bar{\mathbf{h}}^T \bar{\mathbf{h}} \dot{\rho}_\alpha \right] - u(\{\sigma_{i\alpha} + \bar{\mathbf{h}}\rho_\alpha\}) + \frac{M_V}{2} \text{Tr}(\bar{\mathbf{h}}^T \bar{\mathbf{h}}) + \frac{M_s}{2} \dot{s}^2 - p \det(\bar{\mathbf{h}}) - g k_B T \ln s, \quad (2.72)$$

donde n es el número de átomos por molécula, l el número de vínculos por molécula $g = (3n - l)N$ es el número total de grados de libertad del sistema, M_V y M_s son las masas de los termostatos de presión y temperatura respectivamente. p y T expresan la presión y temperatura a la cual se realiza la simulación. s la variable asociada a la temperatura y $\bar{\mathbf{h}}$ a los vectores primitivos de la celda. Finalmente, ρ_α son las coordenadas fraccionales (su valor es entre 0 y 1) de los centros de masa \mathbf{R}_α , sobre las cuales se aplican las condiciones periódicas de contorno y $\sigma_{i\alpha}$ las coordenadas relativas a los centros de masa de cada átomo. El Hamiltoniano que determina la constante de movimiento, expresado directamente en coordenadas del sistema queda[10]:

$$\mathcal{H} = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{\mathbf{p}_{i\alpha}^2}{2m_{i\alpha}} + u(\{\mathbf{r}_{i\alpha}\}) +$$

$$\sum_{t \geq u=1}^3 \frac{(\mathbf{P}_{\mathbf{h}}|_{tu})^2}{2M_V} + p \det(\bar{\mathbf{h}}) + \frac{P_s^2}{2M_s} + gk_B T \ln s \quad (2.73)$$

El primer renglón de la ecuación 2.73 corresponde al Hamiltoniano real del sistema y el segundo, a la contribución de los grados de libertad agregados en el sistema extendido. Los momentos conjugados son:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{i\alpha} &= m_{i\alpha}(\dot{\mathbf{r}}_{i\alpha} - \dot{\bar{\mathbf{h}}}\bar{\mathbf{h}}^{-1}\mathbf{R}_{\alpha}) \\ \mathbf{P}_{i\alpha} &= m_{i\alpha}(\dot{\mathbf{R}}_{i\alpha} - \dot{\bar{\mathbf{h}}}\bar{\mathbf{h}}^{-1}\mathbf{R}_{\alpha}) \\ \mathbf{P}_{\mathbf{h}}|_{tu} &= M_V \dot{\bar{\mathbf{h}}}|_{pq}, \quad t \geq u = 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (2.74)$$

donde los índices en la ecuación 2.74 ya tienen en cuenta que $\bar{\mathbf{h}}$ es una matriz triangular. Finalmente, llegamos a las ecuaciones de movimiento para el sistema extendido, incluyendo las condiciones de vínculo[10] :

$$m_{i\alpha} \ddot{\mathbf{r}}_{i\alpha} = \mathbf{f}_{i\alpha} + \mathbf{g}_{i\alpha} - \frac{\dot{s}}{s} \mathbf{p}_{i\alpha} + \ddot{\bar{\mathbf{h}}}\bar{\mathbf{h}}^{-1}\mathbf{R}_{\alpha} + \left[\dot{\bar{\mathbf{h}}}\bar{\mathbf{h}}^{-1} - \left(\dot{\bar{\mathbf{h}}}\bar{\mathbf{h}}^{-1} \right)^T \right] \mathbf{P}_{i\alpha} \quad (2.75)$$

$$\begin{aligned} M_V \ddot{\bar{\mathbf{h}}}|_{tu} &= M_V \frac{\dot{s}}{s} \dot{\bar{\mathbf{h}}}|_{tu} - s^2 p \det(\dot{\bar{\mathbf{h}}}\bar{\mathbf{h}}^{-1})|_{tu} + \\ &+ s^2 \sum_{r=1}^3 \left[\sum_{\alpha=1}^N \mathbf{P}_{\alpha|u} \frac{\mathbf{P}_{\alpha|r}}{M_{\alpha}} + \mathbf{f}_{\alpha|u} \mathbf{R}_{\alpha|r} \right] \bar{\mathbf{h}}^{-1}|_{tr}, \quad u \geq t = 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (2.76)$$

$$M_s \ddot{s} = M_s \frac{\dot{s}^2}{s} + s \left[\sum_{\alpha=1}^N \sum_{l=1}^n \frac{\mathbf{P}_{i\alpha}^2}{m_{i\alpha}} - gk_B T \right] \quad (2.77)$$

donde $\mathbf{g}_{i\alpha}$ son las fuerzas de vínculo que se calculan iterativamente como se explicó en la sección 2.4. La aparente complejidad de las ecuaciones, se debe al acoplamiento simultáneo de los vectores de la celda de dinámica (representados siempre por la matriz $\bar{\mathbf{h}}$), que permiten el rescaleo en el espacio para mantener la presión p constante y el del termostato s asociado a la temperatura T con los grados de libertad propios del sistema. Los grados de libertad agregados para el “sistema extendido” son solamente 7: 6 corresponden a las coordenadas de los vectores primitivos de la celda a_x, b_x, b_y, c_x, c_y y c_z y el restante es la coordenada s . En caso utilizar cadenas de Nosé-Hoover se agregarían del orden 3 o 4 grados de libertad, siendo de todas formas el número total de grados de libertad artificiales mucho menor que el número g del sistema real. Las ecuaciones 2.75 a 2.77 se integran tratando los vínculos con el algoritmo SHAKE explicado en la sección 2.4 y con el esquema de inte-

gración de Verlet, detallado en el apéndice A. La demostración de que promedios sobre el *ensemble* dado por 2.73, con los vínculos según los definimos para el sistema extendido, son equivalentes a promedios sobre el *ensemble* NPT puede encontrarse en la ref. [10]. Como en los casos anteriores, la cantidad conservada 2.73 puede utilizarse para verificar que el paso de tiempo escogido para la integración es el adecuado, y en una simulación típica los valores de las masas de los termostatos M_V y M_s deben ajustarse para mejorar la convergencia del sistema al equilibrio. Cabe notar que puede simularse en el *ensemble* NPH imponiendo los valores constantes $s = 1$, $\dot{s} = 0$ en las ecuaciones 2.75 y 2.76. Alternativamente, fijando $\det(\bar{\mathbf{h}}) = V$, $\dot{\bar{\mathbf{h}}} = 0$ obtenemos las ecuaciones del sistema extendido en el *ensemble* canónico NVT. De manera que los casos presentados anteriormente son soluciones particulares del sistema general de esta sección.

Con esto terminamos el esquema base en el cuál se realizaron las simulaciones de esta Tesis y la presentación de los algoritmos que posibilitan las simulaciones de dinámica molecular en el marco de la mecánica estadística. En lo que resta de este capítulo se presentará la forma en que se usan los datos, que se acumulan durante la simulación de DM, para estudiar las distintas propiedades de los sistemas de interés. Hasta aquí podemos obtener posiciones y velocidades de los átomos y/o moléculas del sistema sobre una trayectoria en el tiempo en algún *ensemble* estadístico. Podemos calcular valores medios estadísticos de variables dinámicas de interés y en lo que sigue se verá como obtener información valiosa de las simulaciones que pueda compararse con los datos experimentales o resultados teóricos.

2.6. Cálculo de las magnitudes de interés

En esta sección se explica cómo se estiman las funciones termodinámicas y cómo se miden sus promedios y valores instantáneos en las simulaciones de DM. Si bien pueden obtenerse una gran cantidad de variables, focalizaremos aquí sólo en las más generales que se computan en toda simulación.

2.6.1. Energía interna

La energía interna del sistema puede calcularse con la expresión

$$E = \langle E_c \rangle + U_c \quad (2.78)$$

donde la energía cinética E_c es la suma de energía cinética debida a todos los grados de libertad del sistema y U_c es la energía configuracional calculada como la suma de la interacción de todos los pares de átomos correspondientes a moléculas distintas del sistema.

Los promedios estadísticos se obtienen como promedios temporales sobre la trayectoria del sistema en el espacio de fases. A su vez, esta trayectoria es el resultado de la simulación de dinámica molecular. De ahora en adelante, se entenderá por valor medio de una función termodinámica \mathcal{A} a la siguiente expresión:

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathcal{A}(q^N, p^N) dt \quad (2.79)$$

Con el cálculo de la energía en cada paso, puede medirse por ejemplo el calor específico C_v a partir de la dispersión cuadrática media de la energía. En base al teorema de fluctuación-disipación [7] la expresión del calor específico queda en el *ensemble* microcanónico:

$$k_B T C_v = \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 \quad (2.80)$$

2.6.2. Temperatura y presión

La temperatura y presión del sistema pueden calcularse a partir del Teorema del Virial:

$$\left\langle p_k \frac{\partial H}{\partial p_k} \right\rangle = k_B T \quad (2.81)$$

$$\left\langle q_k \frac{\partial H}{\partial q_k} \right\rangle = k_B T \quad (2.82)$$

donde q_k y p_k son cualquier coordenada y su momento generalizado[7]. Las relaciones 2.81 y 2.82, son válidas a orden $\mathcal{O}(N^{-1})$ en cualquier *ensemble*.

Para la medición de la temperatura, es conveniente definir una función instantánea "temperatura cinética". En un sistema de N átomos, sujeto a N_c vínculos moleculares internos, habrá $3N - N_c$ grados de libertad. La temperatura cinética tiene la expresión:

$$\mathcal{T} = \frac{2H}{3Nk_B} = \frac{1}{(3N - N_c)} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{m_i} \quad (2.83)$$

La temperatura será, entonces, el valor medio de la ecuación 2.83:

$$T = \langle T \rangle_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t dt \frac{1}{(3N - N_c)} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{m_i} \quad (2.84)$$

La presión puede calcularse mediante la ecuación 2.82, teniendo en cuenta que $\frac{\partial V}{\partial q_k} = -f_k$. La ecuación resulta:

$$-\frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_i} V \right\rangle = \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i^{tot} \right\rangle = -Nk_B T \quad (2.85)$$

aquí, \mathbf{f}_i^{tot} representa la suma de las fuerzas intermoleculares y las fuerzas externas al sistema. Estas últimas están relacionadas con la presión externa de la forma:

$$\frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i^{tot} \right\rangle = pV$$

Si definimos el "virial interno" w^{int} restringiéndonos a las fuerzas internas:

$$w^{int} = \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i^{int} \right\rangle, \quad (2.86)$$

llegamos a una expresión para la presión del sistema:

$$p = \frac{1}{V} (Nk_B T + \langle w^{int} \rangle)$$

Finalmente, la presión puede calcularse como el valor medio de la función "presión instantánea"

$$p_{inst} = \frac{N}{V} k_B T + w^{int} \quad (2.87)$$

En nuestro caso el volumen fluctúa por lo cual 2.87 se evalúa en cada paso de tiempo. La presión se calcula con el promedio sobre la trayectoria de 2.87.

2.7. Cantidades Estructurales

2.7.1. Función de correlación de pares

Las propiedades estáticas y dinámicas de un sistema pueden medirse con un conjunto de funciones de distribución que se calculan a partir de las posiciones y velocidades de los átomos obtenidas en función del tiempo como resultado de la simulación de DM.

Definamos dos cantidades generales que luego detallaremos para casos particulares. Por un lado, en el *ensemble* canónico, tenemos la densidad de n-partículas:

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \int e^{-\beta H_N(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} d\mathbf{r}^{(N-n)} d\mathbf{p}^N}{Q_N(V, T)} \quad (2.88)$$

$$= \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int e^{-\beta V(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} d\mathbf{r}^{(N-n)}}{Z_N(V, T)} \quad (2.89)$$

donde N es el número total de partículas, Q_N es la función de partición total del sistema y Z_N sólo la de configuraciones espaciales, porque se integró la dependencia de los momentos en el pasaje de la ec. 2.88 a 2.89. En base a estas ecuaciones, podemos definir la función de distribución de n-partículas $g_N^{(n)}(\mathbf{r}^N)$ como:

$$g_N^{(n)}(\mathbf{r}^N) = \frac{\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\prod_{i=1}^N \rho^{(1)}(\mathbf{r}_i)} \quad (2.90)$$

que en el caso de un fluido homogéneo se reduce a:

$$g_N^{(n)}(\mathbf{r}^N) = \rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) / \rho^n \quad (2.91)$$

La función de distribución más simple es la función de correlación de a pares $g^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ ó $g_2(r)$. $g_2(r)$ indica la probabilidad de encontrar un par de átomos a una distancia r normalizada por una probabilidad correspondiente a una distribución uniforme de átomos. Para definir $g_2(r)$, se integra la función de distribución espacial sobre las posiciones de todos los átomos excepto dos (ecuación 2.89 con $n = 2$), con los factores de normalización apropiados. En el *ensemble* canónico queda:

$$g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 Z_{NVT}} \int d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \dots d\vec{r}_N e^{-\beta V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} \quad (2.92)$$

Existe una definición equivalente tomando un promedio del *ensemble* sobre los pares, que es más adecuada para cálculos numéricos:

$$g(r) = \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r}_i) \delta(\vec{r}_i - \vec{r}) \right\rangle = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle \quad (2.93)$$

La ecuación 2.93 se obtiene utilizando el resultado[17]:

$$\langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \rangle = \frac{1}{Z_N(V, T)} \int e^{-\beta V_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N,$$

Teniendo en cuenta, además, que la suma sobre todas las partículas puede pensarse como N veces la contribución de cualquiera de ellas y usando 2.89 llegamos a:

$$\begin{aligned} \rho^{(1)}(\mathbf{r}) &= \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle \\ \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \left\langle \sum_j \sum_{i \neq j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle, \end{aligned} \quad (2.94)$$

de esta última expresión y de la definición 2.89 se llega a la expresión final de la función de distribución de pares 2.93. Esta función se mide generando un histograma que cuenta los átomos ubicados a una distancia r dada. El factor $\frac{V}{N^2}$ es la normalización correspondiente al número de interacciones de a pares en una distribución uniforme de átomos. En términos numéricos, se toma una capa esférica de espesor Δr y $g(r)$ puede escribirse de la siguiente manera:

$$g(r) = \frac{\left\langle \sum_{i>j} n(r_{ij}) \right\rangle}{4\pi r^2 \Delta r} \frac{V_{celda}}{N(N-1)/2} \quad (2.95)$$

donde $n(r_{ij})$ es el número de átomos que se encuentran a una distancia entre r y $r + \Delta r$. El denominador de la primer fracción es justamente el volumen de la cáscara esférica y el de la segunda es el número total de pares de átomos. El valor medio, es el definido en la expresión 2.79, calculado sobre una trayectoria libre de DM. La función de pares $g_2(r)$ se calcula fácilmente en una simulación de dinámica y puede compararse, por ejemplo, con experimentos de difracción de neutrones en líquidos y sólidos. Su interpretación es sencilla, indica la distribución media de partículas alrededor de una partícula arbitraria. Puede también interpretarse como una medida de cuánto se aparta el sistema de una distribución completamente uniforme. Para sólidos, $g_2(r)$ presentará picos en las distancias a primeros vecinos, segundos, etc, proveyendo una idea de la estructura del espacial del

sistema. Para líquidos los picos serán mucho más anchos por el desorden traslacional y orientacional característicos. También puede dar cuenta de la estructura molecular, por ejemplo si tenemos un sistema compuesto de arreglos moleculares, cuyas interacciones son covalentes y por lo tanto muy estables, $g_2(r)$ presentará picos en la distancia de ligadura de las moléculas que componen el sistema.

2.7.2. Factor de estructura

El factor de estructura S_k se mide en experimentos de difracción de Rayos X y neutrones, y además puede vincularse con la función de distribución de pares. Comenzamos con una definición general. La densidad del sistema en un punto \mathbf{r} puede definirse como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.96)$$

La componentes de Fourier de $\rho(\mathbf{r})$ son:

$$\rho_{\mathbf{k}} = \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}$$

El factor de estructura¹³ $S(\mathbf{k})$ o S_k se define justamente como la función de autocorrelación de $\rho_{\mathbf{k}}$:

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \right\rangle \quad (2.97)$$

Para un fluido homogéneo podemos escribir a S_k como transformada de Fourier de la correlación de pares $g^{(2)}(\mathbf{r})$. Para ello usaremos las ecuaciones 2.91 y 2.94:

$$\begin{aligned} S(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \right\rangle \\ &= 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle \\ &= 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \int \int e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \right\rangle \end{aligned}$$

¹³También se lo denomina factor de estructura estático.

$$\begin{aligned}
 &= 1 + \frac{1}{N} \int \int e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\
 S(\mathbf{k}) &= 1 + \rho \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
 \end{aligned} \tag{2.98}$$

La ecuación 2.98 nos da el factor de estructura como una transformada de Fourier de la función de correlación de pares $g(\mathbf{r})$. Del mismo modo, por supuesto, $g(\mathbf{r})$ puede expresarse como la transformada de Fourier de $S(\mathbf{k})$:

$$\rho g(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} [S(\mathbf{k}) - 1] d\mathbf{k} \tag{2.99}$$

En los experimentos de difracción en líquidos, se mide típicamente el factor de estructura y se calcula $g(\mathbf{r})$. En los sólidos cristalinos la expresión de $S(\mathbf{k})$ se simplifica, como se explica en la sección siguiente, y la difracción de rayos X es una de las técnicas experimentales principales para la caracterización estructural[8]. En lo referente a las simulaciones, $g(r)$ se calcula mediante la expresión 2.95 y $S(\mathbf{k})$ mediante la ecuación 2.97, realizando el cálculo sobre una red discreta de puntos \mathbf{k} . La resolución en la simulación puede controlarse, con la cantidad total de pasos de tiempos considerados en los promedios.

2.7.2.1. S_k en sólidos

Si el sistema estudiado es un sólido cristalino, puede sacarse provecho de la simetría de traslación. Para un vector \mathbf{G} del espacio recíproco¹⁴, el factor de estructura será:

$$S_{\mathbf{G}} \sim \left\langle \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{G}\mathbf{d}_i} \right\rangle,$$

donde \mathbf{d}_i representa cada uno de los átomos de la celda dinámica molecular y \mathbf{G} es un vector del espacio recíproco, definido por los vectores primitivos de la celda en cada paso de tiempo. La condición para interferencia constructiva, asumiendo *scattering* elástico de la radiación, es que la diferencia entre los haces incidente (con vector de onda \mathbf{k}) y reflejado (\mathbf{k}') sea justamente un vector del espacio recíproco:

$$\mathbf{G} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$$

¹⁴Definido por la condición $e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}} = 1$, donde \mathbf{R} son los sitios de la red de Bravais subyacente en el cristal. El cristal se obtiene, justamente al trasladar los átomos de una celda por todos los puntos \mathbf{R} . Ver ref. [8] y nota al pie 5.

Los máximos de difracción se dan al satisfacerse la relación de $G = 2k \sin \theta$ y la intensidad de los picos de difracción¹⁵ será proporcional a $|S_{\mathbf{G}}|^2$. Aquí $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ es el vector de onda del haz de rayos X utilizado en el experimento y 2θ es el ángulo entre los rayos incidente y difractado[8]. Los patrones de difracción experimentales, son entonces proyecciones de la red recíproca. De su distribución espacial, puede encontrarse la red de Bravais subyacente del cristal y de las diferentes intensidades en los distintos \mathbf{G} , (magnitudes del factor de estructura), se obtienen los elementos que componen la celda del cristal.

En las simulaciones, calculamos $S_{\mathbf{k}}$ para cada punto \mathbf{k} de una grilla, hasta el valor $|\mathbf{k}_{max}|$ necesario para incluir todo el rango de ángulos θ de los experimentos, como se verá en capítulos posteriores. El factor de estructura es un ejemplo importante en el cuál se puede ver que, como resultado de las simulaciones de DM, se mide una propiedad que es comparable directamente con los datos experimentales, ya sea como función del módulo de \mathbf{k} (espectro), ó su distribución espacial en el espacio recíproco.

2.8. Funciones de correlación temporales

La correlación temporal en el equilibrio entre dos variables dinámicas A y B se mide a partir de la función correlación:

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t').B(t'') \rangle , \quad (2.100)$$

donde los paréntesis $\langle \rangle$ denotan un promedio sobre un *ensemble* determinado de condiciones iniciales distintas (asumiendo $t' > t''$), es decir sobre todo el espacio espacio de fases a tiempo t'' :

$$C_{AB}(t', t'') = \int \int A[\mathbf{r}^N(t'), \mathbf{p}^N(t')] B[\mathbf{r}^N(t''), \mathbf{p}^N(t'')] f_0[\mathbf{r}^N(t''), \mathbf{p}^N(t'')] d\mathbf{r}^N(t'') d\mathbf{p}^N(t''), \quad (2.101)$$

donde f_0 es la densidad de probabilidad del *ensemble* y la integral se toma sobre el espacio de fases del sistema. Alternativamente la función de correlación puede definirse como un promedio temporal:

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t').B(t'') \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t' + t) B(t'' + t) dt$$

¹⁵Detalles de este formalismo pueden encontrarse en los libros introductorios de Física del sólido, por ejemplo en la ref. [8].

Ambas definiciones son equivalentes en el límite termodinámico para sistemas ergódicos[17]. Si el sistema está en equilibrio, f_0 no depende del tiempo, y el promedio estadístico en la ec. 2.101 es independiente del origen de tiempos; es decir, $C_{AB}(t', t'')$ es invariante ante traslaciones temporales, con lo cuál es función de la diferencia de tiempos solamente. Tomando el cambio de variables $t'' = s$ y $t' = s + t$, la función de correlación queda en función de la diferencia de tiempos t . Conviene además tomar $s = 0$ y se llega a la expresión de la función de correlación que usaremos finalmente:

$$C_{AB}(t) = \langle A(t)B(0) \rangle \quad (2.102)$$

C_{AB} tiene los siguientes comportamientos límite:

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow 0} C_{AB}(t) &= \langle A(0)B(0) \rangle \\ \lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) &= \langle A \rangle \langle B \rangle, \end{aligned} \quad (2.103)$$

La ecuación 2.103 refleja que en el límite $t \rightarrow \infty$, las variables dinámicas A y B están totalmente descorrelacionadas. Teniendo en cuenta estos límites, es conveniente en algunos casos utilizar una definición alternativa a la de la ec. 2.102 para C_{AB} , en la cuál se excluye el valor medios de las variables:

$$C_{AB}(t) = \langle [A(t) - \langle A \rangle][B(t) - \langle B \rangle] \rangle \quad (2.104)$$

De esta manera, $\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) = 0$, lo cual se asocia intuitivamente a la completa pérdida de correlación entre las fluctuaciones de las variables de interés. Tiene sentido definir también la transformada de Fourier de las funciones de correlación, debido a que muchos de los experimentos miden espectros de ellas.

Otra propiedad importante de las funciones de correlación, que utilizaremos más adelante, es la siguiente[17]:

$$\frac{d^2 \langle A(t)B \rangle}{dt^2} = - \langle \dot{A}(t)\dot{B} \rangle \quad (2.105)$$

Si $C_{AB}(t)$ se define según la ec. 2.104, su transformada de Fourier es:

$$C_{AB}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} C_{AB}(t) dt \quad (2.106)$$

A partir de 2.102, la función de *autocorrelación* de una dada magnitud dinámica A se

define convencionalmente como:

$$C_{AA}(t) = \langle A(t)A^*(0) \rangle, \quad (2.107)$$

donde A^* denota al conjugado de A , si es una cantidad compleja. Esto asegura que C_{AA} será una magnitud real en cualquier caso.

Con estas definiciones estudiaremos casos puntuales, pero enfatizamos aquí que las funciones de correlación son una importante herramienta accesible a las simulaciones de DM, porque permiten establecer una conexión entre teoría y datos experimentales, como se verá en lo que sigue.

2.8.1. Función de autocorrelación de velocidades

Tomemos como primer ejemplo la función de autocorrelación de velocidades que es una de las más importantes para nuestros cálculos. Se define tomando $A = \mathbf{v}(t)$ en la ecuación 2.107. En un medio isotrópico es:

$$C_v(t) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = \langle v_x(t) \cdot v_x(0) \rangle \quad (2.108)$$

C_v es simplemente la proyección de la velocidad de la partícula a tiempo t sobre su valor inicial, promediado sobre todas las condiciones iniciales. A $t = 0$, obtenemos para el sistema en equilibrio termodinámico y en base al teorema de equipartición:

$$C_v(0) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}^2 \rangle = \frac{k_B T}{m},$$

donde $\langle \rangle$ indica promedios sobre las partículas y sobre condiciones iniciales. Para tiempos largos, esperamos que las velocidades estén completamente descorrelacionadas: $C_v(t \rightarrow \infty) = 0$, para un sistema ergódico.

Podemos vincular la función de autocorrelación de velocidades con el coeficiente de difusión D definido por la relación:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \quad (2.109)$$

donde $\mathbf{r}(t)$ es la posición a la cuál difunden las partículas a tiempo t , que estaban inicialmente en $\mathbf{r}(0)$. Podemos calcular la ec. 2.109 en términos de $C_v(t)$. Primero notamos

que:

$$\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) = \int_0^t \mathbf{v}(t') dt',$$

elevando al cuadrado y promediando resulta:

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \mathbf{v}(t'') \cdot \mathbf{v}(t') \rangle dt' \quad (2.110)$$

Usando la propiedades de simetría respecto de inversión temporal e invariancia ante traslación temporal¹⁶ de $C_v(t)$ [17], si reemplazamos 2.108 en 2.110 obtenemos:

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = 6 \int_0^t dt' \int_0^t dt'' C_v(t' - t'')$$

Realizando ahora el cambio de variables $s = t' - t''$ e integrando por partes, se llega a:

$$\begin{aligned} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle &= 6 \int_0^t dt' \int_0^t ds C_v(s) \\ &= 6t \int_0^t \left(1 - \frac{s}{t}\right) C_v(s) ds \end{aligned}$$

Reemplazando ahora en la ec. 2.109 se obtiene finalmente:

$$D = \int_0^\infty C_v(s) ds, \quad (2.111)$$

que expresa el coeficiente de autodifusión en términos de la autocorrelación de velocidades. Este tipo de relaciones¹⁷ es crucial desde el punto de vista de las simulaciones de DM, porque permiten vincular cantidades macroscópicas fenomenológicas como el coeficiente de difusión, con alguna función de correlación temporal microscópica que son siempre posibles de calcular con los datos acumulados en las simulaciones numéricas.

2.8.2. Funciones de autocorrelación de la velocidad y densidad de modos vibracionales

La evaluación de la función de autocorrelación de velocidades es sencilla y tiene una aplicación importante para sistemas cristalinos: su transformada de Fourier es proporcional

¹⁶Invariancia ante el origen de tiempos.

¹⁷Usualmente llamadas fórmulas de Green-Kubo

a la densidad de modos normales de oscilación del cristal. A temperaturas suficientemente bajas la aproximación armónica es adecuada para cualquier sistema cristalino, los átomos realizan pequeños desplazamientos respecto de sus posiciones de equilibrio. Para ilustrar esto, consideremos un sólido armónico, con una relación de dispersión $\omega(\mathbf{k})$. Por la simetría de traslación, tenemos todos los modos normales de vibración representados por un punto \mathbf{k} de la primer zona de Brillouin, de la red recíproca[8]. El desplazamiento respecto de la posición de equilibrio y la velocidad de cada partícula tendrán respectivamente las expresiones:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(t) &= \mathbf{u}_0(\mathbf{k}) \cos(\omega(\mathbf{k})t + \phi) \\ \mathbf{v}(t) = \dot{\mathbf{u}}(t) &= \mathbf{u}_0(\mathbf{k})(-\omega(\mathbf{k})) \sin(\omega(\mathbf{k})t + \phi) \end{aligned} \quad (2.112)$$

donde $\mathbf{u}_0(\mathbf{k})$ las amplitudes de oscilación de cada modo normal y $\omega(\mathbf{k})$ las frecuencias de los modos, que se obtuvieron al resolver el problema de pequeñas oscilaciones. La fase ϕ da cuenta de las condiciones iniciales. Por otra parte, si consideramos el *ensemble* canónico, el valor medio de la energía para un oscilador clásico es:

$$\langle E \rangle = \left\langle \frac{1}{2}m\omega(\mathbf{k})^2 + \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{1}{2}m\omega(\mathbf{k})^2 u_0(\mathbf{k})^2 = k_B T, \quad (2.113)$$

donde la última igualdad proviene de aplicar el teorema de equipartición. Lo importante en la ecuación 2.113 es que el término $\omega(\mathbf{k})^2 u_0(\mathbf{k})^2$ es constante a una dada temperatura e independiente de la frecuencia. La función de autocorrelación de velocidades, evaluada con la expresión de la velocidad de la ec. 2.112 resulta:

$$C_v(t) = \frac{\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle}{\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle} = \frac{\langle \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_0^2(\mathbf{k}) \omega^2(\mathbf{k}) \sin(\omega(\mathbf{k})t + \phi) \sin(\phi) \rangle}{\langle \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_0^2(\mathbf{k}) \omega^2(\mathbf{k}) \sin^2(\phi) \rangle}, \quad (2.114)$$

utilizando el resultado 2.113, en la ecuación 2.114 se factorizan y cancelan los términos $\omega(\mathbf{k})^2 u_0(\mathbf{k})^2$, ya que siempre son iguales a $2k_B T/m$ para cualquier frecuencia. La expresión final de la función de autocorrelación de velocidades es:

$$C_v(t) = \frac{\langle \sum_{\mathbf{k}} \sin(\omega(\mathbf{k})t + \phi) \sin(\phi) \rangle}{\langle \sum_{\mathbf{k}} \sin^2(\phi) \rangle} = \frac{\sum_{\mathbf{k}} \cos(\omega(\mathbf{k})t)}{N_{gl}}, \quad (2.115)$$

Aquí pasamos de la segunda a la tercera igualdad tomando el valor medio sobre todas las condiciones iniciales, es decir integrando ϕ sobre 0 y 2π en numerador y denominador. N_{gl} es el número total del grados de libertad del sistema, es decir el número total de modos

normales.

Por otro lado, la densidad de estados vibracionales, se define como:

$$g(\omega) = \sum_{\mathbf{k},i} \delta(\omega - \omega_i(\mathbf{k})), \quad (2.116)$$

donde \mathbf{k} suma sobre todos los puntos de la primer zona de Brillouin, e i denota el índice de la curva de dispersión. Se recorren así todos los modos normales y se suma 1 cuando la frecuencia del modo coincide con la frecuencia en la que se está evaluando la densidad. Esta definición es completamente análoga a la densidad de partículas de la ec. 2.96. Veamos su relación con $C_v(t)$ integrando en t y multiplicando por $\cos(\omega t)$ en ambos lados de la ecuación 2.115:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt C_v(t) \cos(\omega t) = \frac{1}{N_{gt}} \sum_{\mathbf{k},i} \int_{-\infty}^{\infty} dt \cos(\omega_i(\mathbf{k})t) \cos(\omega t) \quad (2.117)$$

$$= \frac{1}{N_{gt}} \frac{1}{2} \pi \sum_{\mathbf{k},i} \delta(\omega_i(\mathbf{k}) - \omega), \quad (2.118)$$

la parte izquierda de 2.117 es la definición de la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de velocidades $\hat{C}(\omega)$. La expresión 2.118 es, según la ec. 2.116, proporcional a $g(\omega)$. Utilizamos la relación de ortogonalidad¹⁸ para las transformadas[7] en el pasaje de la ec. 2.117 a la ec. 2.118. Llegamos finalmente la relación entre transformada de Fourier de $C_v(t)$ y la densidad de estados vibracionales, para un cristal armónico:

$$\hat{C}(\omega) = \frac{2}{\pi} N_{gt} g(\omega)$$

En los cristales no armónicos, la transformada de Fourier da, de todos modos, la descomposición en frecuencias de las variaciones temporales de las coordenadas y velocidades del sistema.

En las simulaciones, $C_v(t)$ se calcula hasta un tiempo máximo τ y con pasos de tiempo δt . El cálculo tiene entonces una precisión en frecuencias $\delta\nu = 1/\tau$ y la frecuencia máxima que puede medirse es $\nu_{max} = 1/\delta t$. Otra limitación característica es por supuesto, que la celda de dinámica molecular es pequeña y por lo tanto no podrá darse cuenta correctamente de los modos cuya longitud de onda sea mayor que las dimensiones de la celda. Agreguemos finalmente que $g(\omega)$, puede utilizarse para calcular energías libres en el marco

¹⁸ $\int_{-\infty}^{\infty} dt \cos(\omega t) \cos(\omega' t) = \frac{1}{2} \pi \delta(\omega - \omega')$

de la aproximación cuasi-armónica, como se explicará en el capítulo 7.

La ecuación 2.105 puede usarse para vincular los espectros de Fourier de una dada función de autocorrelación y sus derivadas. Si la aplicamos a la función de autocorrelación de la velocidad se tiene:

$$C_v(t) = -\frac{d^2 C_x(t)}{dt^2}, \quad (2.119)$$

donde $C_x(t) = \langle x(t)x(0) \rangle$ es la función de autocorrelación de las posiciones. Multiplicando ahora la ec. 2.119 por $e^{-i\omega t}$ e integrando, se obtiene la transformada de Fourier, según la definición 2.106, en el primer término de la ec. 2.119:

$$\hat{C}_v(\omega) = -\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \frac{d^2 C_x(t)}{dt^2}, \quad (2.120)$$

integrando dos veces por partes la expresión 2.120 y usando que $C_x(t \rightarrow \pm\infty) = 0$, se llega a la relación entre las funciones espectrales de la autocorrelación de velocidades y posiciones¹⁹:

$$\hat{C}_v(\omega) = \omega^2 \hat{C}_x(\omega), \quad (2.121)$$

Esta ecuación muestra que la transformada de Fourier de la autocorrelación de las posiciones pueden también relacionarse con la densidad de estados vibracionales. La ventaja de usar $\hat{C}_v(\omega)$ y no $\hat{C}_x(\omega)$ es que la altura de picos de las frecuencias típicas se ven multiplicadas por ω^2 , mejorando la resolución en el primer caso (en el rango de frecuencias estudiadas 10-1000cm⁻¹). También podría tomarse la correlación de las aceleración (fuerza)²⁰ de las partículas para mejorar en la región de altas frecuencias del espectro.

2.8.3. Funciones de autocorrelación de las orientaciones

Las funciones de autocorrelación reorientacionales, son una medida del grado de correlación en la orientación de una molécula a tiempo t y la de la misma molécula a $t = 0$. Indican en qué grado las moléculas en una fase condensada "recuerdan" cual fué su orientación un cierto tiempo anterior. Los tiempos característicos del decaimiento de las correlaciones pueden en principio obtenerse experimentalmente. Para una molécula lineal o los ejes principales de inercia de una molécula tridimensional, puede definirse en general la correlación

¹⁹Esto es un caso particular de la relación general $(-1)^n \frac{d^{2n} C(t)}{dt^{2n}} = \omega^{2n} \hat{C}(\omega)$. Ver por ejemplo ref. [18].

²⁰Ver pie de página 19.

temporal de los armónicos esféricos de rango l :

$$\begin{aligned} C_l(t) &= 4\pi \langle Y_{lm}(\Omega_i(t)) Y_{lm}^*(\Omega_i(t)) \rangle \\ &= \langle P_l(\cos(\theta(t))) \rangle, \end{aligned} \quad (2.122)$$

donde θ es el ángulo que forma el eje de la molécula a un tiempo t respecto del eje a tiempo $t = 0$ y P_l indica el polinomio de Legendre de orden l . Los ejes de la molécula sobre los cuales se definen la correlación orientacional pueden ser por ejemplo, los ejes principales de inercia, o el eje que define el momento dipolar de la molécula, según la propiedad física que se va a comparar con los experimentos. Como en la evaluación de otras funciones de correlación, los promedios se realizan sobre todas las moléculas del cristal y tomando varios orígenes de tiempo, para mejorar la precisión estadística. Los tiempos de correlación característicos pueden compararse con los medidos experimentalmente con espectroscopía óptica ó resonancia magnética nuclear (NMR).

Además las simulaciones pueden servir para determinar en qué medida una medición está influenciada por más de un proceso dinámico. Por ejemplo en un espectro de absorción infrarroja, el momento dipolar, se toma a primer orden como la suma de los momentos dipolares de cada molécula, pero las moléculas en un líquido o cristal, no están aisladas y hay por supuesto, contribuciones al momento dipolar que provienen de las interacciones intermoleculares. El espectro experimental IR refleja entonces no sólo la orientación molecular, sino también la de los dipolos inducidos. Con las simulaciones estas contribuciones pueden separarse, permitiendo así determinar su importancia relativa en el espectro.

El espectro de absorción infrarroja $I(\omega)$, puede relacionarse con la función de correlación simetrizada de la densidad dipolar total \mathbf{M} [4]:

$$I(\omega) \sim \int_0^\infty dt e^{-i\omega t} \frac{1}{2} \{ \langle \mathbf{M}_z(t) \mathbf{M}_z(0) \rangle + \langle \mathbf{M}_z(0) \mathbf{M}_z(t) \rangle \} \quad (2.123)$$

Si tomamos a M como suma de los momentos dipolares de las moléculas ($\mathbf{M} = \sum \boldsymbol{\mu}_i$), queda:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}(t) &= \sum_i \mathbf{m}_i \\ \mathbf{m}_i &= \frac{\partial \boldsymbol{\mu}_i}{\partial q_i} = \left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial q} \right) \mathbf{e}_i, \end{aligned}$$

donde \mathbf{e}_i es un versor en la dirección del dipolo. Reemplazando en 2.123, queda una expre-

sión proporcional a la función de correlación de rango 1, ecuación 2.125:

$$C_1(t) = \langle P_1(e^1(t).e^1(0)) \rangle \quad (2.124)$$

Con correlaciones más complejas pueden también considerarse las contribuciones inducidas por la interacción entre moléculas.

La ecuación 2.124 es la función de correlación asociada a los espectros de absorción IR, que como se ve en la expresión general 2.122, representa el caso particular $l = 1$. El ángulo θ de la ecuación 2.122 es en este caso el ángulo entre el versor que define la dirección del dipolo molecular a tiempo 0 y tiempo t :

$$C_1(t) = \langle P_1(t) \rangle = \langle \cos(\theta(t)) \rangle \quad (2.125)$$

Calculando entonces $C_1(t)$ en una trayectoria libre de DM, puede reproducirse el espectro IR del sistema estudiado.

Análogamente, el *scattering* Raman de radiación puede asociarse a la la función de autocorrelación reorientacional con $l = 2$:

$$C_2(t) = \langle P_2(t) \rangle = \left\langle \frac{1}{2}(3 \cos^2(\theta(t)) - 1) \right\rangle$$

Los tiempos de relajación de las orientaciones pueden obtenerse integrando las funciones de autocorrelación[4]. Ajustándolas a un decaimiento exponencial $A e^{-t/t_\alpha}$ de tiempo característico t_α :

$$\int_0^\infty C(t)dt \approx \int_0^\infty A e^{-t/t_\alpha} dt = t_\alpha \quad (2.126)$$

Por ejemplo el tiempo de reorientación molecular en NMR, puede relacionarse con la función de autocorrelación C_2 de la forma:

$$\tau_{NMR} = \int_0^\infty dt C_2(t),$$

y también con la parte de baja frecuencia de los espectros Raman. La función C_3 no es accesible experimentalmente.

En esta Tesis se calcularon de esta forma tiempo de reorientación y se utilizaron las funciones de autocorrelación orientacionales aplicadas a los ejes principales de inercia de las moléculas, para estudiar las orientaciones moleculares en los cristales de azufre.

Si bien no entraremos en detalles, porque no se utilizaron en esta nuestro trabajo, los coeficientes de transporte son magnitudes que también se pueden medir y comparar con datos experimentales, particularmente útiles en fases líquidas[17]. Con esto terminamos la discusión sobre funciones de correlación. Esperamos que sea clara la importancia de las mismas y como pueden usarse para medir los sistemas simulados por DM y comparar con los datos experimentales.

2.9. Funciones termodinámicas

El cálculo de funciones termodinámicas, como por ejemplo energías libres, merece un capítulo a parte en esta Tesis, porque desde el punto de vista teórico-numérico implica métodos de cálculo particulares y hay una gran cantidad de trabajos dedicados a ellos (ver un resumen en [5]). Desde el punto de vista físico, es importante poder calcular precisamente energías libres para estudiar diversos problemas, tales como:

- estabilidad relativa de fases cristalinas
- las conformaciones moleculares más estables en soluciones
- transiciones de fases de primer orden, por ejemplo sólido-líquido
- transiciones de fase de segundo orden

Abordaremos los detalles de estos cálculos en el capítulo 7, pero es interesante recalcar aquí que tanto los métodos de DM, como los de MC, son útiles en primera instancia para calcular promedios estadísticos, en el *ensemble* correspondiente, de diversas cantidades físicas, mientras que magnitudes termodinámicas como la energía libre representan volúmenes del espacio de fases:

$$F = -k_B T \ln(Q),$$

donde $Q = \sum e^{-\epsilon/k_B T}$ si se toma el *ensemble* canónico. El problema así planteado, requiere que los métodos usados recorran todo el espacio de fases accesible al sistema²¹. En otras palabras, deben sumarse todas las regiones del espacio de fases, y no sólo aquellas donde la densidad de probabilidad $\rho \sim e^{-\epsilon/k_B T}$ sea apreciable, que es justamente lo que

²¹En el *ensemble* microcanónico la función de partición es directamente el volumen del espacio de fases.

hacen eficientemente DM ó MC. Tanto DM como MC, tienen problemas para “bucear” por regiones del espacio de fases en las cuales la densidad de probabilidad es baja.

Todo esto da lugar a un gran número de formas de calcular lo más eficientemente posible energías libres, basadas generalmente en transformar el cálculo inicial de volúmenes del espacio de fases, en cálculos de promedios sobre el *ensemble*. Uno de esos métodos, integración termodinámica, será explicado en el capítulo 7, donde también se lo aplicará al estudio de la estabilidad relativa de dos fases del azufre elemental.

Capítulo 3

Descripción física del azufre elemental

3.1. El azufre elemental

El azufre elemental es uno de los compuestos inorgánicos de mayor riqueza en cuanto a sus propiedades físicas y químicas. El átomo de azufre, con sus 16 electrones en la configuración $[Ne]3s^23p^4$, es el elemento de la naturaleza que tiene el mayor número de alótropos estables. Tiende a formar cadenas abiertas o moléculas cíclicas con ligaduras consecutivas en ángulos de 90° , al igual que el Selenio y el Telurio, también miembros de la columna *VI* de la tabla periódica.

El alótropo más estable que forman los átomos de azufre es la molécula cíclica S_8 , estudiada en el presente trabajo, que existe en las fases sólida, líquida y gaseosa hasta los 1000K. Pero también se forman numerosos alótropos estables cíclicos (S_6 , S_7 , S_9 , S_{12} , entre otros) ó cadenas abiertas cortas y largas (polímeros), en rangos más restringidos de presión y temperatura. Se muestran algunos ejemplos de alótropos del azufre en la figura 3.1.

La diversidad en la composición molecular del azufre, provee a su fase líquida de propiedades muy diferentes a cualquier otro material inorgánico, por lo cual es de fundamental importancia en procesos geológicos e industriales. Sin embargo, las fases sólidas fueron relativamente poco estudiadas desde la teoría y los datos experimentales no analizan el diagrama de fases sistemáticamente. Recientemente se observó que cristales de azufre puro a alta presión son superconductores [19], con lo cual cobra importancia conocer también las propiedades de las fases normales y, en particular, determinar el diagrama de fases cristalinas a bajas temperaturas. Como ya se dijo, S_8 es el alótropo más estable y abundante, y esta Tesis estará dedicada básicamente al estudio de las fases cristalinas de esta molécula

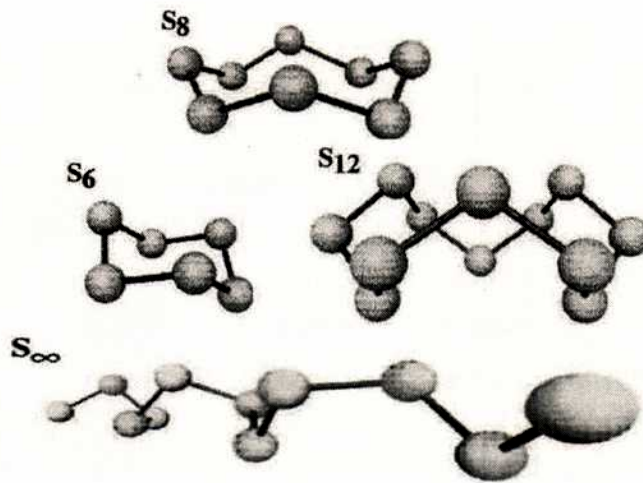


Figura 3.1: Algunos alótropos del azufre. La molécula S₈, estudiada en este trabajo, es el más estable.

a presión ambiente, y en un amplio rango de temperaturas.

Comentaremos brevemente las propiedades más conocidas del azufre elemental y cómo se presenta en la naturaleza. En el azufre líquido la composición molecular depende fuertemente de la temperatura. Cerca del punto de fusión las moléculas S₈ se disocian y comienzan a recombinarse formando cadenas abiertas de mayor longitud (S_∞). A una temperatura crítica de 160 °C se incrementa dramáticamente la concentración de polímeros provocando una transición de fase líquido-líquido (denominada λ) en la cual aumenta la viscosidad 5 órdenes de magnitud[20, 21]. El azufre líquido es la única sustancia inorgánica que polimeriza al calentarse y se despolimeriza reversiblemente al ser enfriado lentamente[21].

La dinámica del flujo de calor de ciertos volcanes, es un ejemplo interesante en el cual esta propiedad del azufre tiene un rol bien definido [22, 23, 24]. Existen volcanes que tienen el cráter lleno de agua, formando un lago en su parte superior. Se observa un ciclo de calentamiento-enfriamiento en el lago con un período de alrededor de un año (la fase de calentamiento tiene una duración de uno ó dos meses). En el lecho se encuentra un depósito de azufre que separa el lago de la zona inferior del volcán, cercana al magma, que es la fuente de calor. Los depósitos de azufre en los volcanes tienen frecuentemente una temperatura suficiente como para que el azufre se encuentre en estado líquido, al menos parcialmente. Se cree que el azufre actuaría como un interruptor del flujo de calor: al ser calentado por el vapor en contacto con el magma, se produciría la transición a la fase de alta viscosidad impidiendo entonces, el flujo de calor hacia el lago. Comienza aquí el proceso de enfriamiento del agua mientras que el vapor continúa calentando la capa de

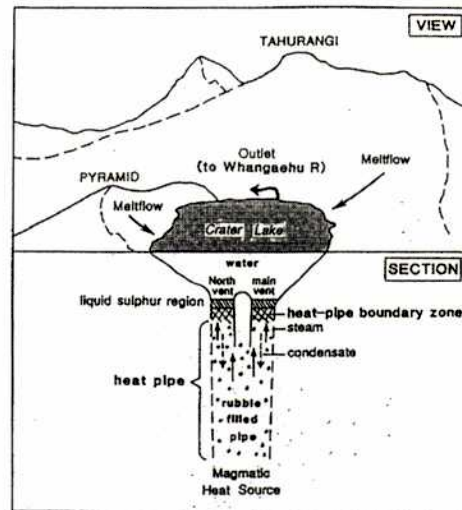


Figura 3.2: Esquema de la dinámica del calor en un volcán. Existe una capa de azufre que cumple el rol de válvula en el ciclo de calentamiento y enfriamiento del lago. El esquema fue extraído de la ref. [22].

azufre. Cuando ésta abandona la fase de alta viscosidad permite nuevamente el paso de gases calientes dando lugar a la etapa de calentamiento. El proceso se ilustra en la figura 3.2 tomada del trabajo ya citado.

Con respecto al estado sólido del azufre, la fase más estable a presión y temperatura ambiente, es la denominada α - S_8 . También se observan en estas condiciones las fases polimórficas β - S_8 y γ - S_8 . Las tres se describen y estudian en este trabajo en función de la temperatura y a presión 0kbar. Se darán detalles de sus estructuras y trabajos experimentales en las secciones 3.3 y 3.4, datos que luego usaremos para comparar con los resultados de nuestras simulaciones numéricas.

En los cristales de S_8 naturales es común la presencia en bajas proporciones de otros alótropos moleculares, sobre todo cuando se llega a la fase sólida por enfriamiento del líquido. Las otras moléculas, como el S_7 , actúan como impurezas en el cristal alterando sus propiedades. Por ejemplo, la fase α - S_8 pura cambia su color de amarillo pálido a blanco cuando es enfriada lo suficiente (193K), mientras que el azufre comercial, levemente contaminado, mantiene el color amarillo de temperatura ambiente[21].

Como ya se dijo, el azufre en fase sólida a presiones altas presenta un comportamiento muy interesante. Se determinó que sometido a una presión de 90 Gpa, el azufre, que es esencialmente aislante, se vuelve conductor[25]. Trabajos recientes[19] midieron una transición de fase superconductor que cuya temperatura crítica aumenta linealmente con la

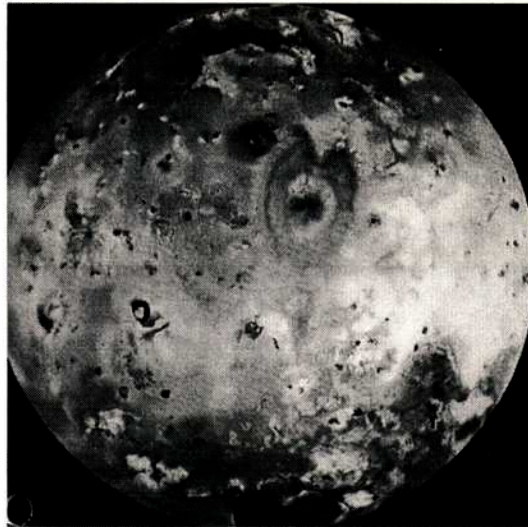


Figura 3.3: Fotografía de Io, satélite de Júpiter cuya superficie se encuentra cubierta de azufre a 120K. La foto, extraída de la ref. [21], fue obtenida por la zonda *Voyager*.

presión hasta los 17K. Estos resultados son particularmente notables porque el azufre altamente comprimido, pasa a ser el sólido elemental de mayor temperatura crítica medido hasta el momento [26]. Aunque a partir de los 12 Gpa ya no es el S_8 la molécula más estable sino el alótropo S_6 , hasta llegar a azufre atómico al seguir aumentando la presión.

El azufre es también de interés en geofísica y astronomía: se estima que ocupa el décimo lugar en la escala de abundancia cósmica, entre el Hierro y el Argón. En la tierra los depósitos naturales de azufre son de origen volcánico ó microbiológico. Puede citarse también el caso de *Io*, una de las lunas de Júpiter (ver figura 3.3). Los análisis de espectroscopía de reflexión Raman, visible e infrarroja determinaron la abundante presencia de diversos compuestos de azufre, como SO_2 y mezclas con silicatos, en vastas regiones de la superficie. Los volcanes de *Io* emanan chorros de compuestos sulfurosos, que llegan a alturas de 280 km debido a la débil gravedad. La temperatura media en superficie es de 120K y las posibles estructuras de cristales de S_8 , formados a partir del magma, pueden ser de importancia en nuestro trabajo, aunque la superficie de *Io* está sometida a una intensa radiación proveniente del sol, dando lugar a fenómenos de fotólisis¹[21].

Finalmente, no puede dejar de mencionarse el uso del azufre para la elaboración de ácido sulfúrico, compuesto fundamental en la industria química. Una producción mundial media de millones de toneladas de azufre elemental, requiere un enorme desarrollo tecnológico para la obtención, refinamiento e incluso transporte[21]. Para ilustrar esto, consideremos el caso

¹Disociación de las moléculas debida a radiación electromagnética.

de la “bacteria del azufre” que tiene también interés científico. Las bacterias se encuentran en todo tipo de medios acuosos y contribuyen en el reciclaje de componentes orgánicos e inorgánicos del azufre, reduciendo compuestos como H_2S en azufre elemental. También tienen una acción contaminante en las plantas de producción donde se utiliza azufre en medio acuoso para algunas reacciones químicas. El metabolismo de estas bacterias está estudiándose intensamente, porque pueden ser una opción económica y no contaminante para remover componentes nocivos de desechos industriales líquidos y gaseosos[21].

Es importante mencionar aquí que existen sólo mediciones experimentales puntuales de las fases condensadas del azufre, y especialmente dedicadas a la fase líquida. No hay trabajos orientados a un estudio integral de estos cristales. Desde el punto de vista teórico, las fases cristalinas β y γ - S_8 no se estudiaron en absoluto y sólo hay un antecedente[15] para la fase α - S_8 en el cuál se realizaron simulaciones, esencialmente para evaluar el potencial intramolecular[27]. No se ha intentado hasta el presente estudiar o buscar en un modelo que describa correctamente las propiedades de las distintas fases cristalinas del azufre.

Como se desprende de los ejemplos precedentes, hay una gran variedad de fenómenos físicos interesantes que involucran al azufre en sus diferentes estados. Este trabajo comprende un estudio teórico y numérico de las fases cristalinas de la molécula S_8 en el intervalo de temperaturas, como así también de algunos aspectos de la fase líquida. Se estudiaron las fases α -, β - y γ - S_8 en función de la temperatura y a presión ambiente. Los resultados que encontramos de bajas temperaturas podrían ser también de interés en geología planetaria, teniendo en cuenta el rango de temperaturas superficiales.

En las secciones siguientes se presentan las características de la molécula S_8 , los detalles de las tres estructuras cristalinas estables del azufre S_8 y también de la fase líquida, en base a los trabajos experimentales existentes. También se describe el modelo flexible de molécula, cuyos potenciales son el punto de partida de nuestras simulaciones.

3.2. La molécula S_8

La molécula S_8 es el alótropo más estable que presenta el azufre a presión y temperatura ambientes. Tiene forma de corona con los 8 átomos de azufre dispuestos en dos planos paralelos con 4 átomos cada uno, formando en cada plano un polígono casi cuadrado. El “cuadrado” de cada plano está rotado 45° respecto del otro. La molécula, mostrada en la figura 3.4, se mantiene estable en las fases sólida, líquida y gaseosa. La simetría de la molécula aislada es D_{4d} con las siguientes características estructurales[20]:

Molécula S_8	
Distancia de ligadura $S-S$	$2.060 \pm 0.003 \text{ \AA}$
Ángulo de ligadura $S-S-S$ (β)	$108.0 \pm 0.7^\circ$
Ángulo de torsión $S-S-S-S$ (τ)	$98.3 \pm 2.1^\circ$

El grupo puntual D_{4d} tiene 16 operaciones de simetría: E , $2S_8$, $2C_4$, C_2 , $4C_2'$, $4\sigma_d$. En la figura 3.4 se muestra la molécula y algunos ejes de simetría. Los ejes C_4 , que indican invariancia ante rotaciones de 90° están en el eje z de la figura, al igual que los ejes S_8 . Estos ejes, representan una rotación más una reflexión respecto del plano perpendicular a los mismos, en este caso de 45° . Los grupos puntuales D presentan también ejes C_2 perpendiculares al eje principal. En este caso hay 4, de los cuales se muestra 1 en la figura 3.4a y 3.4b. La d en la nomenclatura D_{4d} , indica planos de reflexión σ que contienen al eje principal y se ubican en las bisectrices de dos ejes C_2 perpendiculares consecutivos. Se indica uno de los 4 planos σ en la figura 3.4a.

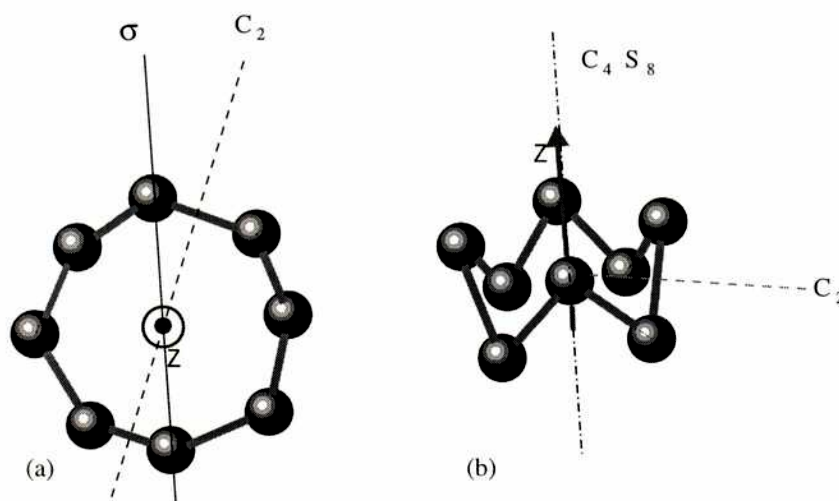


Figura 3.4: Esquema de la molécula S_8 en las direcciones paralela y perpendicular al plano de la molécula. En (a) se muestran uno de los cuatro planos de simetría y un eje C_2 perpendicular. En (b) indican los ejes principales C_4 y S_8 y uno de los 4 ejes perpendiculares C_2 del grupo.

3.3. La fase cristalina α - S_8

La estructura sólida más estable a presión y temperatura ambientes del azufre es la denominada α , y en ella se encuentra normalmente el azufre elemental en la naturaleza.

La fase α - S_8 tiene una celda ortorrómbica con 16 moléculas en la celda unidad² es decir, 128 átomos y una densidad de 2.067 g/cm^3 . La simetría corresponde al grupo espacial [28] $Fddd-D_{2h}^{24}$. En la figura 3.5, se muestra la estructura cristalina. Las constantes de red experimentales medidas recientemente [29], a temperatura ($T=298\text{K}$) y presión ambientes, son: $a = 10.4646(1) \text{ \AA}$, $b = 12.8660(1) \text{ \AA}$ y $c = 24.4860(3) \text{ \AA}$.

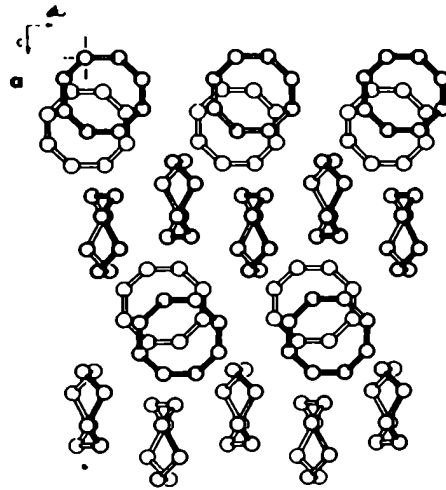


Figura 3.5: Estructura de la fase α - S_8 . Presenta una celda unitaria de 16 moléculas, y una celda primitiva ortorrómbica de 4 moléculas.

La mayoría de los cristales de la estructura α - S_8 funden a $112 \text{ }^\circ\text{C}$ (385.15K), pero este es un punto de fusión metaestable, porque a esta temperatura la fase estable es β - S_8 . La transición α - β se encuentra a 367.4K . Se midieron experimentalmente también las frecuencias Raman e infrarrojas en el rango 50-X K, el calor específico, las conductividades térmica (también a bajas temperaturas) y eléctrica [20]. En el rango, 100-300K, se estimó la expansión térmica por espectroscopía de rayos X [30].

Existe también un estudio teórico previo de las frecuencias vibracionales usando el método de sumas sobre redes [31]. Ese cálculo fue realizado en la aproximación de molécula rígida y usando potenciales armónicos, con las posiciones atómicas dadas por la medición cristalográfica y no por una minimización del potencial. El radio de corte utilizado en la ref. [31] fue de 5.5\AA , por lo que la convergencia en energías y frecuencias es pobre. Existen cálculos más recientes de suma sobre redes de la intensidad de línea y frecuencias del espectro infrarrojo, pero no incluyen obtención de estructuras más estables a determinada presión y temperatura [32].

²La celda primitiva tiene 4 moléculas.

Venuti et al. realizaron también simulaciones numéricas en función de la temperatura y a volumen constante con dinámica molecular, pero calculando sólo espectros Raman e infrarrojos a partir de la función de autocorrelación de velocidades [15]. Los cálculos de α -S₈ fueron realizados en una celda de 64 moléculas a 4 temperaturas en el rango 0-340K, pero manteniendo el volumen de la celda constante. El interés principal estaba enfocado en la obtención precisa de los modos internos; el potencial intermolecular fue tomado del trabajo de Pawley[31], obteniendo una energía configuracional del cristal más alta que la experimental. No intenta mejorar éste valor ó estudiar el diagrama de fases del α -S₈, su estudio se limita a analizar los modos internos de la molécula.

3.4. Otras estructuras estables del azufre

3.4.1. La fase β -S₈

Se observan experimentalmente, por lo menos, otras dos estructuras estables para el S₈ a temperaturas del orden de la temperatura ambiente. La denominada fase β -S₈, se forma a partir de α -S₈ a los 94.42 °C (367.4K) y funde a 119.6 °C (392.6K)[20]. Tiene una densidad de 1.9 g/cm³, es decir un 12 % menor que la del azufre α . La estructura es monoclinica, grupo espacial[28] $P2_1/a-C_{2n}$, con 6 moléculas de S₈(48 átomos) en la celda unidad, como se muestra en la figura 3.6. Las constantes de red son : $a = 10.778\text{Å}$, $b = 10.844\text{Å}$, $c = 10.924\text{Å}$ medidas a temperatura y presión ambientes[20]. Una determinación posterior[33] de la estructura a 297K, con una descripción de la simetría $P2_1/c$, arrojó los siguientes resultados: $a = 10.926(2)\text{Å}$, $b = 10.855(2)\text{Å}$, $c = 10.790\text{Å}$, $\beta = 95,92^\circ$ ³. El valor de la densidad medido en este caso es $\rho = 2.008\text{ g cm}^{-3}$.

En la celda unidad, 4 moléculas se encuentran en posiciones generales y 2 en posiciones especiales que requieren simetría de inversión. Como la molécula no presenta este elemento de simetría, debe ocupar esas posiciones cristalinas en forma desordenada. Es decir, con dos orientaciones posibles vinculadas por el centro de inversión de forma tal, que las moléculas están mitad en una orientación y mitad en otra en valor medio [34], ó la mitad del tiempo en cada una de las dos posiciones. El desorden puede ser estático o dinámico y en promedio espacial o temporal verifica la simetría de sitio. En una de las mediciones del calor específico(C_p) para β -S₈ [35], se detectó una anomalía a 198K. Esto fue atribuido a un ordenamiento, a bajas temperaturas, de las 2 moléculas orientacionalmente desor-

³Notar que están intercambiados a con c respecto del trabajo anterior.

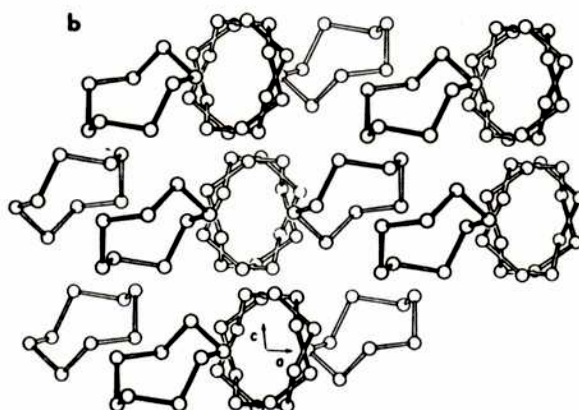


Figura 3.6: Estructura de la fase β - S_8 . Presenta una celda monoclinica con 6 moléculas. Dos de ellas, ubicadas en sitios especiales pueden orientarse de dos formas aleatoriamente. En esos sitios estan dibujadas ambas posibilidades.

denadas a altas temperaturas. Este ordenamiento se manifiesta en una disminución de la entropía. Debido a esta transición orden-desorden se realizaron mediciones de difracción de rayos X en función de la temperatura[36]. Para esta fase, está medido también el espectro infrarrojo[20].

3.4.2. La fase γ - S_8

No se observa una transición estructural de las fases α ó β a la γ - S_8 . Esta fase se obtiene de depósitos de soluciones acuosas de sulfato cúprico y etilxantato. Disolviendo el precipitado en piridina y evaporando, se obtienen los cristales con forma de agujas de γ - S_8 [37].

Al igual que la β - S_8 , la estructura γ - S_8 es monoclinica y se muestra en la figura 3.7. Los parámetros de red experimentales son[37]: $a = 8,442 \text{ \AA}$, $b = 13,025 \text{ \AA}$, $c = 9,356 \text{ \AA}$ y $\beta = 124,98^\circ$ y pertenece al grupo espacial $P2/c$ con 4 moléculas por celda primitiva[28]. La densidad es un 5.8% mayor que la de la estructura α : $2,19 \text{ g/cm}^3$ según la referencia que usamos para el trabajo[20]. Otra referencia más actualizada, determina una estructura γ con mayor volumen por molécula que α , es decir una menor densidad, en un factor 2.3%[37]. Por último, un trabajo más reciente [38] coincide con la ref. [37]. Los parámetros publicados son: $a = 8.455(3) \text{ \AA}$, $b = 13.025(2) \text{ \AA}$, $c = 9.267(3) \text{ \AA}$ y $\beta = 124,89^\circ$ y $V_{\text{celda}} = 838.8(9) \text{ \AA}^3$. En este trabajo también se confirma el grupo de simetría de esta estructura ($P2/c$), sobre la cuál había algunas dudas y se menciona que la conformación de la molécula S_8 es similar

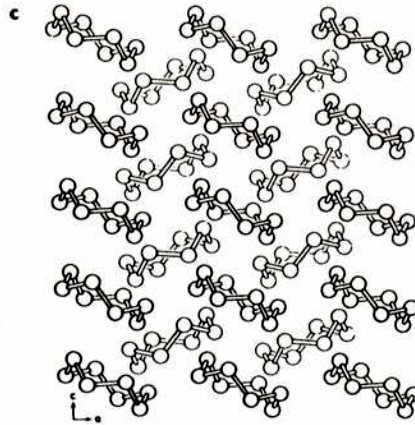


Figura 3.7: Estructura de la fase γ - S_8 . Presenta una celda monoclinica con 4 moléculas.

para las tres estructuras, en lo referente a distancias de ligaduras, aunque γ presenta la particularidad de tener un rango más grande de variación: 2.035(2)-2.060 Å; en α - S_8 el rango[38] es de 2.038-2.049Å. Los ángulos β entre tres átomos consecutivos (*bending*), son también similares en las tres fases y los torsionales algo menores para γ - S_8 .

Esta semejanza en los ángulos y ligaduras para las tres fases, permiten pensar que utilizar el mismo potencial intramolecular en los tres casos será una buena aproximación.

Se encontraron también otros alótropos de azufre que contienen S_8 pero su estabilidad es dudosa y se cree que son mezclas del azufre α , β y γ [20].

En la tabla 3.1 se muestra un resumen de los datos estructurales experimentales a temperatura ambiente para las tres fases estudiadas, que serán comparados con nuestros resultados, presentados en los siguientes capítulos de la Tesis. β - S_8 está medido para $T \sim 370K$, α y γ a 300K. La tabla muestra los valores que se tomaron como punto de partida de nuestras simulaciones numéricas, aunque no son necesariamente los datos experimentales más recientes.

3.5. El modelo de molécula

Los cálculos se realizaron con un modelo de molécula flexible [27], por lo cual es necesario disponer de potenciales de interacción inter- e intra-moleculares. Para calcular correctamente la estructura y propiedades dinámicas del sistema, es necesario considerar el acoplamiento de los grados de libertad internos de las moléculas con los modos colectivos de vibración del sólido. Esto puede hacerse de dos maneras, adoptando una expresión

Fase	α -S ₈	β -S ₈	γ -S ₈
Simetría	Ortorrónica	Monoclónica	Monoclónica
$a(\text{Å})$	10.4646	10.778	8.442
$b(\text{Å})$	12.8660	10.844	13.025
$c(\text{Å})$	24.4860	10.924	9.356
Ángulo	90°	95.8°	124.98°
Densidad (g/cm ³)	2.067	1.94	2.19
Vol. celda	3296.7	1268	843
Moléculas por celda	16	6	4

Tabla 3.1: Valores experimentales de las tres fases estables del azufre a presión ambiente, que se tomaron como punto de partida para las simulaciones.

Ver en el texto una discusión sobre la bibliografía de referencia.

única del potencial que no distingue entre los grados de libertad internos y externos, es decir simular directamente la evolución de $N \times 8$ átomos independientes. Esta fue la aproximación utilizada por Stillinger et al. para calcular el líquido a temperaturas superiores a los 1000K[39]. La otra forma de modelar las interacciones es considerar moléculas y tratar separadamente coordenadas intra- e inter-moleculares. En este trabajo, se utilizó este segundo enfoque, definiendo potenciales intramoleculares y de interacción entre átomos de moléculas distintas, parametrizados para reproducir los datos espectroscópicos de la molécula aislada de S₈, los parámetros de la celda de α -S₈ y su energía configuracional a temperatura y presión ambiente.

Los potenciales intramoleculares se tomaron de trabajos previos de Venuti et. al. en los cuales se estudian extensamente las frecuencias de vibración de la molécula aislada[27] y los modos intramoleculares en la fase α -S₈ [15]. Este último trabajo incluye simulaciones de DM para el estudio del espectro vibracional en función de la temperatura para los modos de la red y los moleculares. Este sistema se mide sólo para una muestra de 64 partículas con simulaciones a volumen constante y no se analizaron estructuras cristalinas ni otras propiedades en función de la temperatura.

En principio, se puede describir a la molécula con tres clases de grados de libertad internos: una interacción átomo-átomo entre primeros vecinos (coordenadas de *stretching*, relacionando a variaciones de la distancia S-S) y otros dos tipos de grados de libertad, que dan cuenta de las deformaciones angulares de la molécula. Se modela el *bending* con el ángulo (β_i), formado por los segmentos que unen a un átomo con sus dos vecinos inmediatos. El grado de libertad torsional (τ_i), surge de tomar la normal a los planos formados por conjuntos consecutivos de cuatro átomos. El ángulo τ es justamente, el que hay entre dos

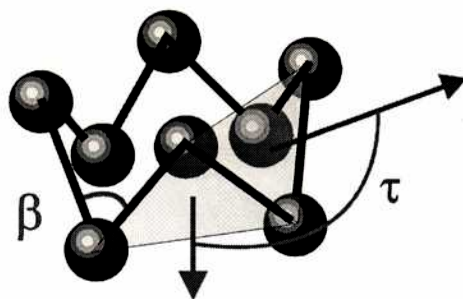


Figura 3.8: Definición de los grados internos de libertad de la molécula S_8 . Ángulos de *bending* β y torsionales τ

normales consecutivas. En la figura 3.8 se muestran los ángulos de *bending* y torsión de la molécula.

En el modelo de la ref. [15], los potenciales intramoleculares tienen básicamente contribuciones armónicas de dos y tres cuerpos (*stretching* y *bending*) y anarmónicas de cuatro cuerpos para el término torsional. En nuestro trabajo, se despreciaron los grados de libertad correspondientes al *stretching* con lo cual, el modelo de molécula flexible se reduce a dos tipos de grados de libertad. La justificación de esta aproximación, puede encontrarse a partir de la figura 3.9 extraída del trabajo de Venutti y colaboradores[15]. A grandes rasgos, se observan tres regiones en las cuales pueden separarse las frecuencias del sistema (α -S₈). El intervalo de bajas frecuencias (0-120 cm⁻¹), corresponde a los modos de la red (fonones) y a los modos torsionales de la molécula. La zona siguiente (150-300 cm⁻¹), tiene como contribuciones más importantes, los modos de *bending* de la molécula. Y la región de frecuencia más alta (desde los 480 cm⁻¹ en adelante) está dada por los modos de *stretching* de la molécula, que no se mezclan con los modos de la red ni con los demás modos intramoleculares.

La energía térmica necesaria para la excitación de estos últimos modos corresponde a una temperatura de al menos 700K, mayor que los puntos de fusión de estos cristales[20]. De manera tal que considerar las longitudes de ligadura constantes en nuestro intervalo de estudio 50-500K es una buena aproximación. Esta simplificación, además de reducir en 8 el número de ecuaciones a integrar, permite realizar la simulación con pasos de tiempo mucho mayores que los necesarios para describir adecuadamente el *stretching*, modo cuyo tiempo característico es bastante menor que los de *bending* y torsión. En la simulación, la distancia de ligadura fue fijada en su valor de equilibrio y tratada como un vínculo con el método SHAKE, según se describió en la sección 2.4.

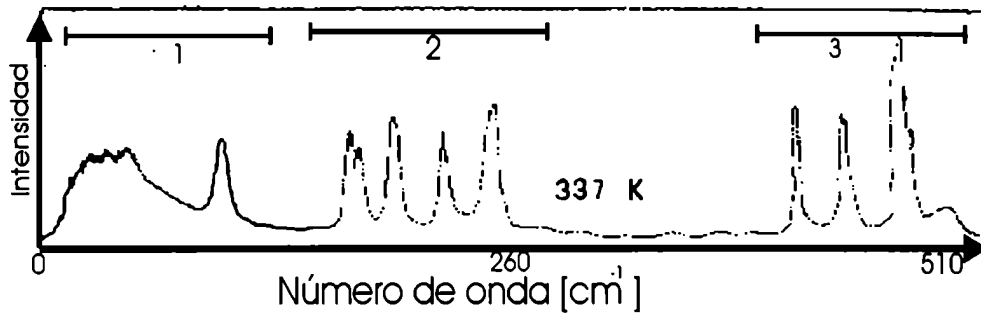


Figura 3.9: Intensidad en función de la frecuencia para los modos vibracionales de la fase α - S_8 . La región 1 corresponde a los modos de la red y a los torsionales, la región 2 se debe principalmente a los modos de *bending* de la molécula y la 3 es la contribución al espectro de los modos de *stretching* de la molécula. El gráfico se extrajo de la ref. [15]

Los potenciales intramoleculares empleados son entonces, para el *bending*:

$$V(\beta_i) = \frac{1}{2}C_\beta(\beta_i - \beta_0)^2$$

con $C_\beta = 25725 K k_B / \text{radianes}^2$. β_i son los ángulos de *bending* (8 por molécula) y $\beta_0 = 108^\circ$, los ángulos de equilibrio. La contribución torsional anarmónica tiene la siguiente expresión:

$$V(\tau_i) = A + B \cos(\tau_i) + C \cos^2(\tau_i) + D \cos^3(\tau_i),$$

con los siguientes parámetros en unidades de $K k_B$: $A = 57,192$, $B = 738,415$, $C = 2297,880$, $D = 557,255$. Estos parámetros describen un doble pozo con mínimos en $\tau = \pm 98,8^\circ$ y una barrera de $9 kJ/mol$ para $\tau = 180^\circ$, que se esquematizan en la figura 3.10.

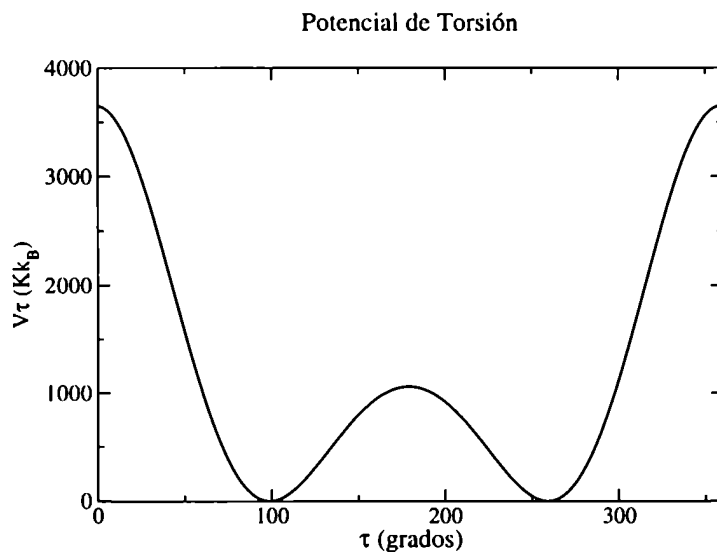


Figura 3.10: Potencial de torsión en el modelo de molécula flexible.

Con estos potenciales intramoleculares, tomados de la ref. [15], se modelan las deformaciones de la molécula en el sólido.

El potencial intermolecular entre átomos de moléculas distintas, es del tipo Lennard-Jones 6-12 con σ y ϵ que hemos ajustado para reproducir los parámetros de la celda de α -S₈ y su energía configuracional a presión y temperatura ambientes:

$$V(r) = \frac{\epsilon}{4} \left(\left[\frac{\sigma}{r} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma}{r} \right]^6 \right), \quad (3.1)$$

con $\epsilon = 1,70$ KJ/mol y $\sigma = 3,39\text{\AA}$. Estos valores son leves modificaciones a los usados en la ref. [15] en la cuál está basado el modelo de molécula inicial de esta Tesis.

Capítulo 4

Cálculos de las fases cristalinas con el modelo átomo-átomo isotrópico

4.1. Introducción

En este capítulo presentamos nuestros primeros cálculos para las fases cristalinas del azufre α , β y γ - S_8 realizados con el método de dinámica molecular en el *ensemble* NPT (presión y temperatura constantes). En el capítulo 3 se describieron los datos experimentales para estas 3 fases cristalinas de la molécula S_8 y los modelos de potencial[15] que utilizaremos para su estudio.

Enfatizamos que las simulaciones de DM previas[27, 15] a las nuestras se limitaron a cálculos a volumen constante (*ensemble* NVE) de la fase α - S_8 , realizados con el objetivo de estudiar las frecuencias e intensidades de los modos intramoleculares para compararlos con mediciones Raman e IR (absorción infrarroja). No existen intentos previos de reproducir el diagrama de fases cristalinas de la molécula S_8 , ni de estudiar estructuras, propiedades dinámicas ó termodinámicas de las fases β - y γ - S_8 en función de la temperatura.

Se realizaron entonces varias series de simulaciones MD a presión y temperatura constantes, cuyas características describimos en la sección 4.2. Los resultados para las tres fases medidas experimentalmente y la fase líquida (cerca del punto de fusión)¹ se comentan en la sección 4.3. Finalmente se exponen las conclusiones y líneas de trabajo futuro abiertas por estos primeros cálculos.

¹ver detalles de los datos experimentales en las secciones 3.3 y 3.4.

4.2. Detalle de los cálculos

En nuestro estudio la presión externa es considerada isotrópica, el algoritmo de DM utilizado permite fluctuaciones del volumen y de la forma de la celda de DM, de modo de balancear las fluctuaciones de las tensiones internas (anisotrópicas) con la presión isotrópica externa[40]. La temperatura de la muestra se controló con el algoritmo de Nosé-Hoover[41, 42, 16]. Los detalles de estos algoritmos se explicaron en la secciones 2.2 y 2.3. Las ecuaciones de movimiento de estas moléculas flexibles se integraron usando el algoritmo de Verlet[7] y se utilizó el algoritmo SHAKE[10] (ver sección 2.4) para mantener constantes las longitudes de ligadura entre átomos vecinos. El programa de MD empleado es muy similar al utilizado por el grupo en el estudio de films negros de Newton [43] y fases cristalinas de C_4F_8 [44], y será la base principal del programa de DM utilizado en esta Tesis. Se mencionarán, cuando corresponda los cambios o nuevas implementaciones que se hayan hecho a los programas.

La presión se fijó en 0atm, para todas las simulaciones. Esto es usual cuando se simulan sólidos y no hay diferencia en la práctica entre simular a presión 0 o 1atm, pues las fluctuaciones de la presión de las muestras relativamente chicas de DM, son varias veces mayores que esta diferencia. Esto no representa ningún problema debido al altísimo módulo de $Bulk^2$ que tienen los sólidos. En nuestro caso las fluctuaciones de la presión son a lo sumo de 0.5kbar (490atm) en una simulación típica y el azufre, tiene un módulo de $Bulk$ $B = 7.7\text{Gpa}$. Es decir, las fluctuaciones de la presión típicas de las simulaciones representan un cambio porcentual del volumen del sólido de 0.65 %³.

Como punto de partida de las simulaciones, consideramos los datos estructurales de las fases α y γ - S_8 en condiciones normales de presión y temperatura (STP), la estructura inicial de β - S_8 es la de 370K. Los centros de masa y las orientaciones de las moléculas son los experimentales, pero con la simetría D_{4d} de la molécula aislada. En el curso de la simulación, las moléculas se deforman para alcanzar la simetría del sitio cristalino en el promedio temporal. Con este procedimiento, sólo se encontraron problemas para la estructura β - S_8 . En este caso, los cálculos fueron iniciados con un parámetro de Lennard-Jones ϵ multiplicado por un factor que variamos entre 0.1 y 1. Para cada valor de este parámetro, se simuló al sistema durante aproximadamente 100 pasos de tiempo de dinámica. Esto permitió la paulatina deformación de la molécula hasta obtener el volumen de la celda

²El módulo de $Bulk$ es la inversa de la compresibilidad y su definición termodinámica es $B = -V \frac{\partial p}{\partial V} |T$

³Una fluctuación típica del volumen de β - S_8 a 300K medida en una simulación es de 0.4 % del volumen de la celda.

Fases		Z	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β	V(Å ³)
$\alpha - S_8$ (T=300K)	Ref. [29]	16	10.4646(1)	12.8660(1)	24.4860(3)	-	206.046(98)
	calc.		10.34(10)	13.20(3)	24.32(7)	-	207.3(1.0)
$\beta - S_8$ T=370K	Ref. [20]	6	10.778	10.844	10.924	95.8°	211.70
	calc.		11.01(11)	10.753(27)	10.79(10)	97.48(07)°	211.30(74)
$\gamma - S_8$ T=300K	Ref. [37]	4	8.442(30)	13.025(10)	9.356(50)	124.98(30)°	210.8(1.3)
	calc.		8.03(13)	13.16(14)	8.88(11)	120(3)°	202.5(2.5)

Tabla 4.1: Parámetros de red experimentales y calculados en estas simulaciones: a,b,c (Å) y ángulo monoclinico β (deg.). Z es el número de moléculas en la celda, V(Å³) es el volumen por molécula. La fase α - S_8 es ortorrómbica y sus ángulos, por supuesto todos 90°.

unidad experimental con el parámetro ϵ del modelo que usamos para todas la simulaciones.

En una primera etapa, estabilizamos las muestras con los parámetros de celda experimentales y a las temperaturas que se muestran en la tabla 4.1, utilizando el algoritmo de volumen constante durante 30000 pasos de tiempo de 0.01ps.

A continuación las simulaciones se realizaron en el *ensemble* NPT, subiendo y bajando la temperatura con respecto a su valor inicial. Las máximas y mínimas temperaturas simuladas fueron 50 y 500K respectivamente. Para temperaturas superiores a 300K se tomaron intervalos de 25K y para el rango 50-300K intervalos de 50K. En cada punto del diagrama de fases, las muestras se termalizaron⁴ durante 20000 a 30000 pasos de tiempo y se midieron en los últimos 10 ps (1000 pasos de tiempo). Cerca de las transiciones de fase, los tiempos de termalización se incrementaron varias veces.

Las muestras de α - S_8 consistieron en $3 \times 3 \times 2$ celdas convencionales ortorrómbicas, obteniéndose un sistema de 288 moléculas. En el caso de la fase β - S_8 , fue generada una muestra de $4 \times 4 \times 4$ celdas unitarias (384 moléculas) y para los cristales $\gamma - S_8$ una muestra de $5 \times 3 \times 5$ celdas unitarias (300 moléculas).

4.3. Resultados

Antes de mostrar los resultados para la fases cristalinas, presentamos la comparación de los modos vibracionales de la molécula aislada y la fase α - S_8 , obtenidas en nuestras simulaciones. Las figuras 4.1a y 4.1b muestran la densidad de estados vibracionales a 300K

⁴Por termalización se entiende el período de tiempo en el cual se realiza un reescalado de velocidades, de forma de mantener el sistema a la temperatura requerida. Si la temperatura instantánea sube o baja, más allá del 15 % del valor deseado, se multiplica a las velocidades por el factor necesario para volver a tener la temperatura deseada.

para la molécula S_8 aislada y para el cristal $\alpha - S_8$ respectivamente. Fueron obtenidas como transformadas de Fourier de la función de autocorrelación de velocidades, tal como se explicó en la sección 2.8.1. Puede observarse cómo persisten los modos intramoleculares también en el cristal, pero superpuestos a los modos vibracionales colectivos de la red. Se reproducen satisfactoriamente los patrones experimentales, aunque los modos intramoleculares son aproximadamente un 10% mayores en la escala de frecuencias experimentales.

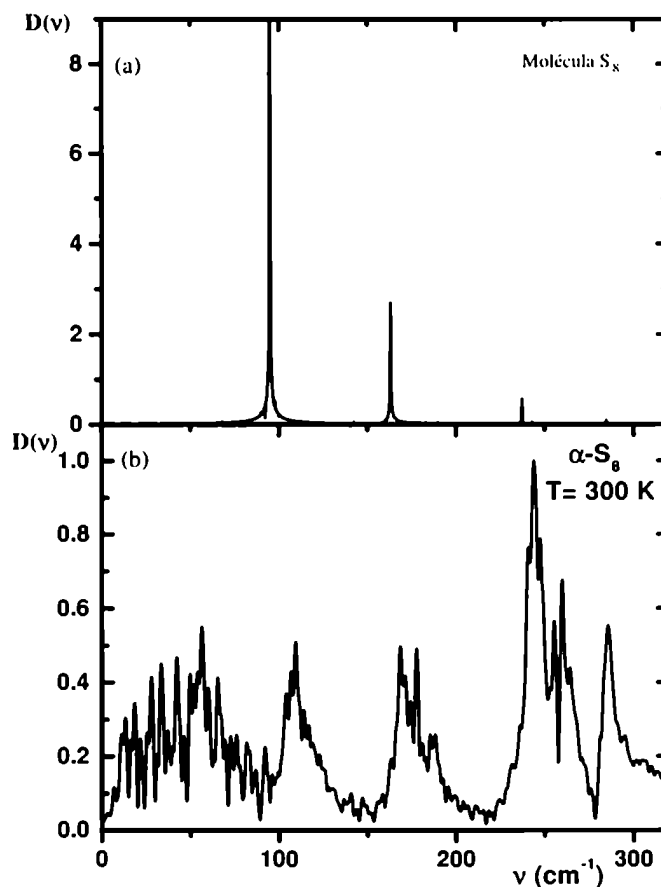


Figura 4.1: Densidad de estados vibracionales: (a) Molécula S_8 aislada y (b) cristal $\alpha-S_8$. Ambas fueron obtenidas en simulaciones a 300K.

4.3.1. La fase $\alpha-S_8$

$\alpha-S_8$ cristaliza a presión y temperatura ambientes, con simetría ortorrómbica, en el grupo espacial F_d (D_{2h}^{24}) con 16 moléculas en la celda unidad convencional, que es la descripción que dan los experimentos. La celda primitiva contiene en realidad 4 moléculas en

sitios de simetría C_2 . En la fig. 4.2a se muestra la estructura α - S_8 a 300K⁵, que resulta de nuestras simulaciones, en la dirección [110]. Los anillos de la moléculas están dispuestos en forma paralela al eje cristalográfico c y orientados alternadamente en las direcciones paralelas a los planos cristalinos (110) y ($\bar{1}\bar{1}0$).

En la tabla 4.1 se comparan los parámetros de redes de los trabajos experimentales con los de nuestras simulaciones. Los parámetros calculados son a lo sumo un 2% mayores que los valores experimentales. Las orientaciones y posiciones moleculares, siguen correctamente los datos experimentales. Además, el valor de energía configuracional calculado es de -103kJ/mol a 300K, del cuál se estima un calor de sublimación de 101.0kJ/mol que tiene un buen acuerdo con los 101.8(2)kJ/mol del valor experimental[45].⁶ En el capítulo 5 se darán más detalles de la fase α - S_8 y la comparación de la función de correlación de pares $g_2(r)$ y el factor de estructura S_k calculados con los datos experimentales.

En la figura 4.3 se muestran la energía configuracional y volumen por molécula en función de la temperatura. Las simulaciones reproducen los datos experimentales para las tres fases a presión y temperatura ambientes.

La muestra α - S_8 de 288 moléculas, resultó ser inestable a temperaturas menores de 200K, y se deforma espontáneamente a una celda monoclinica, con las moléculas ubicadas y orientadas de manera muy similar a la de la fase original. Este resultado fue luego confirmado con una muestra más grande de 512 moléculas ($4 \times 4 \times 2$ celdas convencionales ortorrómbicas). Para temperaturas menores de 200K, esta muestra no se deforma hacia una celda monoclinica, pero sin embargo, su energía configuracional y volumen por molécula son mayores que los de la muestra de 288 moléculas. Las fluctuaciones de ambas cantidades también aumentan a temperaturas menores de 200K. Los detalles de este fase, que en adelante denominaremos α' - S_8 , son motivo del estudio incluido en el capítulo 5, debido a que esta transición estructural no se observa experimentalmente.

4.3.2. La fase β - S_8

Como se comentó en la sección 3.4, al calentar lentamente cristales de α - S_8 , algunos de ellos muestran la transición hacia la fase β - S_8 , alrededor de los 369K. Esta fase funde aproximadamente a los 393K[21] y su estructura fue determinada a partir de datos de cristal único[46] a temperatura ambiente. Esta medición se logró realizar porque luego

⁵El grupo espacial es $Fddd$

⁶Esta estimación se realizó sumando a la energía configuracional el valor medio de energía cinética por molécula a esa temperatura, para obtener un valor comparable con la energía de sublimación.

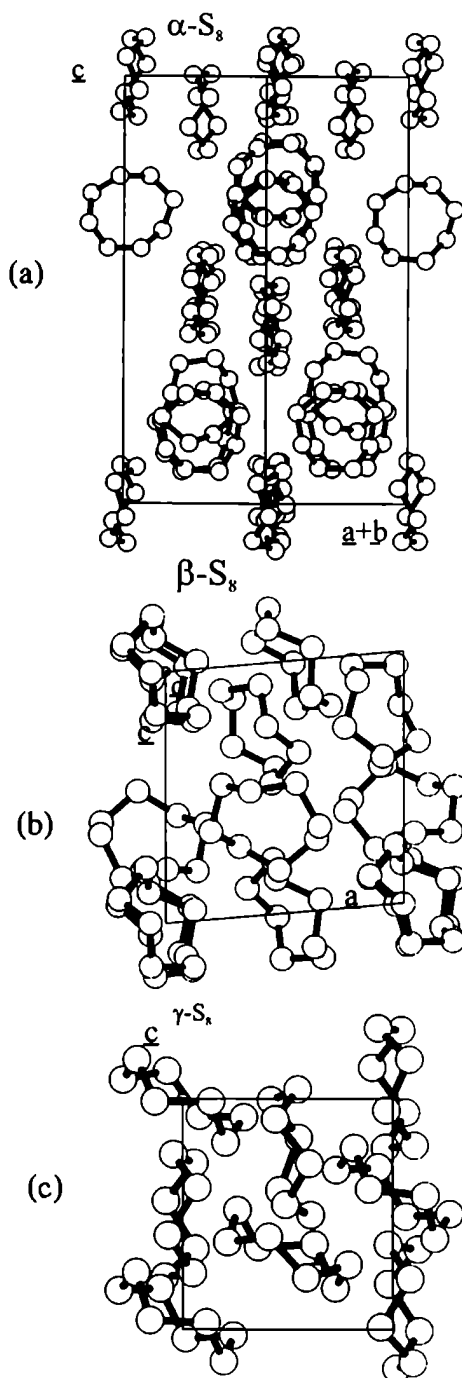


Figura 4.2: Cálculos de nuestros cristales: (a) celda $\alpha\text{-S}_8$ ortorrómbica a 300K, (b) celda primitiva monoclinica $\beta\text{-S}_8$ a 150K, (c) estructura pseudo-hexagonal de la fase $\gamma\text{-S}_8$ a 300K.

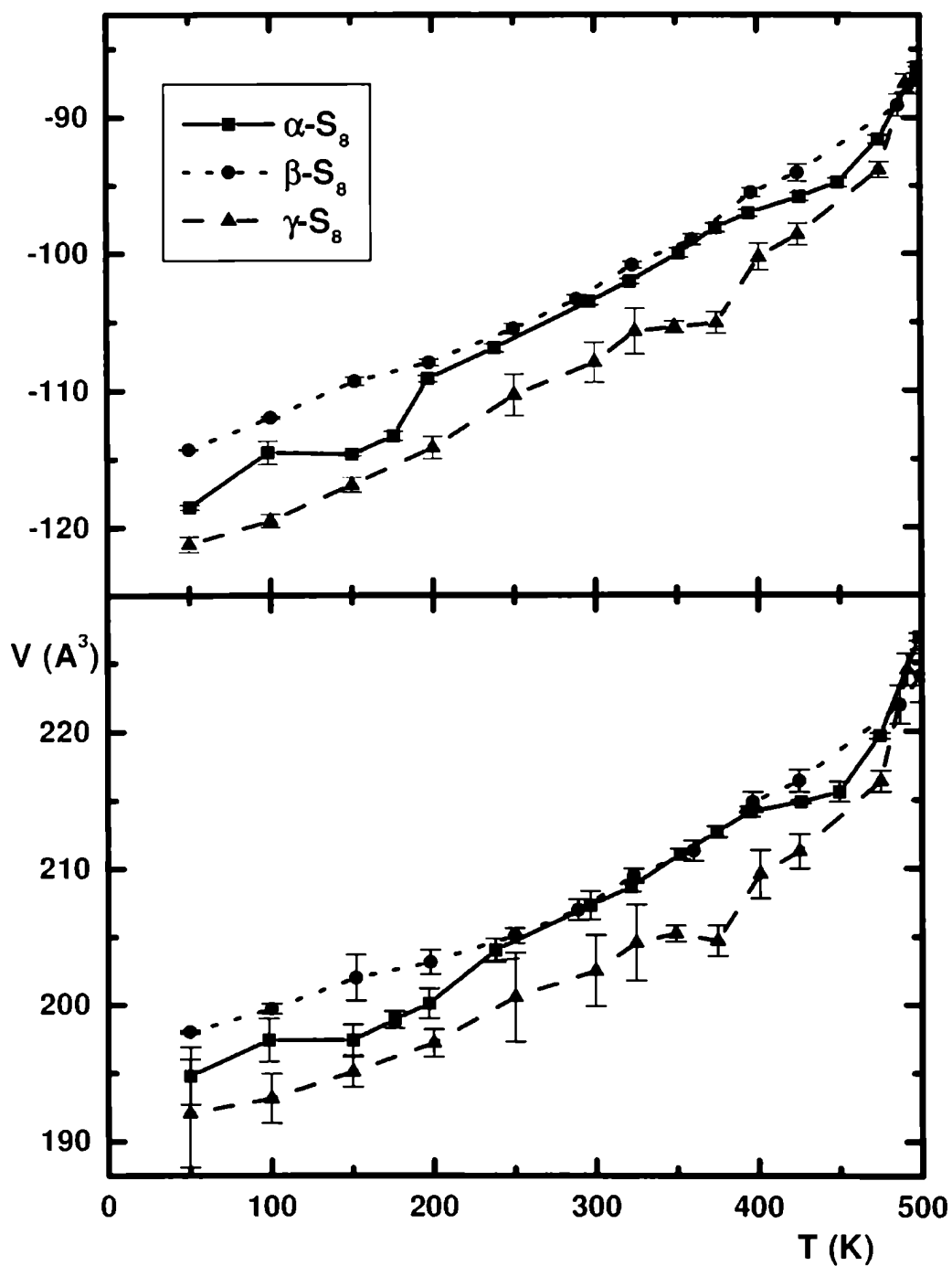
$U_c(\text{kJ/mol})$ 

Figura 4.3: Energía configuracional y volumen por molécula para las tres fases estudiadas.

de un *annealing* hasta los 383K, los cristales pueden mantenerse en esa estructura hasta un mes. La estructura cristalina β - S_8 pertenece al grupo espacial $P2_1/a-C_{2n}$ y tiene 6 moléculas en la celda unidad, 4 de las cuáles se sitúan en posiciones generales. Los centros de masa de las otras dos moléculas se ubican en puntos con simetría de inversión (elemento de simetría que la molécula S_8 no tiene). La molécula consigue la simetría del sitio de inversión, para su centro de masa, en valor medio, debido al desorden orientacional. Podría, en principio tratarse de desorden orientacional estático, si los sitios de los centros de masa de las moléculas tienen simetría de inversión al realizarse un promedio espacial. El desorden orientacional podría ser también dinámico, si las moléculas logran esta simetría en un promedio temporal. En ambos casos, el arreglo desordenado tendría una entropía residual de $\frac{k_B}{3} \ln(2)$ por molécula respecto de un cristal ordenado[46]. Los parámetros de la celda de nuestra simulación y los valores experimentales de la ref. [46] se incluyen también en la tabla 4.1.

La figura 4.3 incluye la energía configuracional y el volumen por molécula de nuestras simulaciones para β - S_8 , que no presentan discontinuidades como función de la temperatura. Pero de todas formas, encontramos que la reorientación de las moléculas 5 y 6 de la celda se “congela” a bajas temperaturas. Esto está de acuerdo con mediciones de calor específico para esta estructura que localizan una transición orden-desorden a 198K [47]. La figura 4.2b muestra nuestra simulación a T=150K, la estructura ordenada de bajas temperaturas. En este caso las moléculas 5 y 6 están relacionadas por un eje de simetría C_2 .

Encontramos además que el desorden orientacional de las moléculas 5 y 6 (localizadas en las posiciones de la celda $(0,0,0)$ y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$) a altas temperaturas es de tipo dinámico. La figura 4.4 muestra la función de autocorrelación orientacional de segundo orden $C_{20}(t) = \langle \frac{1}{2}(3 \cos^2(\theta(t)) - 1) \rangle$, para los tres ejes principales de inercia de la molécula a 370 y 100K respectivamente. El ángulo θ es el que forma cada uno de los ejes principales de inercia con esos mismos ejes⁷ a $t = 0$. Los ejes x e y están en el plano de la molécula, mientras que z es perpendicular al mismo.

Se calcularon separadamente las funciones de autocorrelación orientacional de segundo orden para las moléculas 5 y 6 (primer columna en la figura 4.4), que son las desordenadas orientacionalmente y las moléculas 1 a 4 (segunda columna en la figura 4.4). El eje z perpendicular al plano de la molecula, realiza un movimiento de libración en torno de su posición de equilibrio para todas las moléculas en la celda a las dos temperaturas consideradas, como se desprende de la alta correlación que tiene en todos los casos en la figura 4.4.

⁷ver sección 2.8.3

Lo mismo ocurre con los ejes x e y de las moléculas ubicadas en los sitios 1 a 4, mantienen alto su valor de autocorrelación para todas las temperaturas es decir, tienen orden orientacional. Para las moléculas 5 y 6, sin embargo, se observa que a altas temperaturas la molécula se reorienta en su plano, como se observa de la pérdida de correlación de los ejes x e y a 370K. A altas temperaturas tenemos entonces desorden orientacional de estas moléculas, que rotan en torno al eje z . Nuestras simulaciones reproducen y confirman los resultados experimentales sobre esta transición orden-desorden. El tiempo de decaimiento de la autocorrelación orientacional es aproximadamente de 10ps en el plano de la molécula. No encontramos datos experimentales del tiempo característico reorientacional de las moléculas desordenadas de β - S_8 .

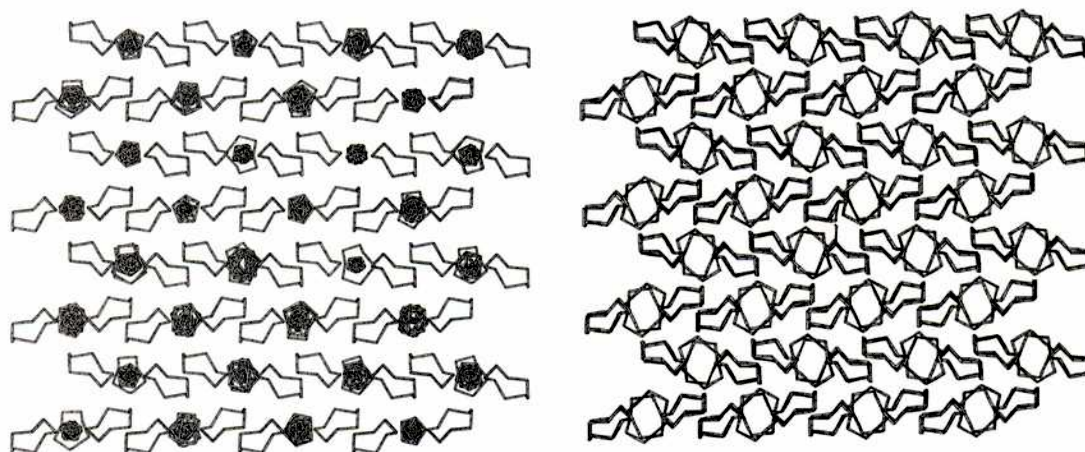


Figura 4.5: Posiciones atómicas medias de β - S_8 desde la dirección [100]. Se promediaron sobre una trayectoria libre de dinámica a 370K (izquierda) y 100K (derecha), respectivamente. Se observa claramente de los valores medios de las moléculas 5 y 6 en celdas distintas, su desorden orientacional a 370K, y como quedan congeladas sin difusión orientacional a 100K. El resto de las moléculas de la celda están ordenadas a ambas temperaturas.

Las posiciones atómicas medias, promediadas sobre una trayectoria libre de dinámica pueden observarse en la figura 4.5 para las temperaturas 370K (izquierda) y 100K (derecha). Se observan claramente los diferentes valores medios de las moléculas 5 y 6 en las distintas celdas, que dan cuenta de la difusión orientacional de las mismas a 370K. En la muestra de 100K en cambio, las moléculas adoptan alguna posición y realizan movimientos de libración respecto de esas posiciones, dando lugar a valores medios no aleatorios y orientaciones medias fijas. Puede observarse también en la figura 4.5, que las moléculas de la celda que no pertenecen a los sitios especiales, es decir 4 de cada 6, se encuentran completamente ordenadas a ambas temperaturas, tal como se observa en los experimentos. Las libraciones

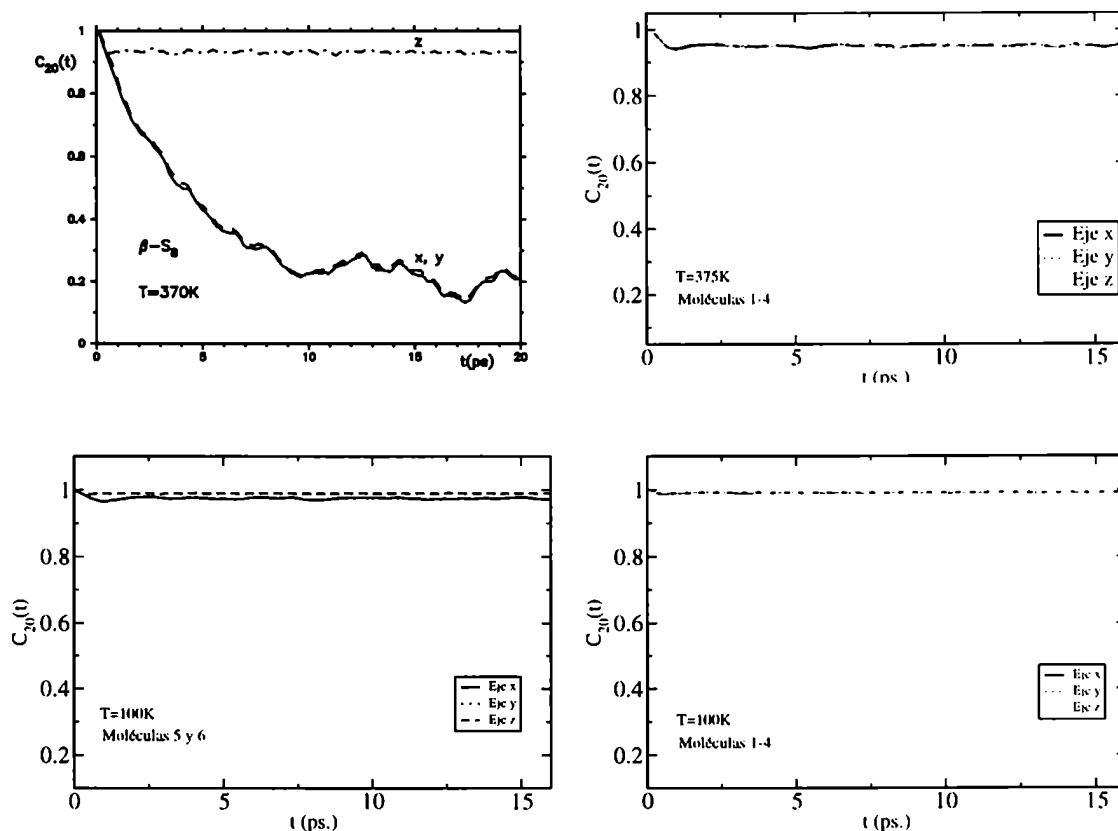


Figura 4.4: Funciones de autocorrelación reorientacional C_{20} de los tres ejes de inercia de la moléculas para β - S_8 . Los ejes x e y descansan en el plano de la molécula, mientras que el eje z es perpendicular a esta. La primer columna corresponde a las moléculas 5 y 6, a 370 y 100 K respectivamente. La segunda columna muestra la función de autocorrelación reorientacional de las moléculas 1 a 4 de la celda que presentan orden orientacional en todo el rango de temperaturas, como se observa de la alta correlación en todo el intervalo de tiempo. La pérdida de correlación de los ejes x e y a 370K indica que la molécula presenta difusión rotacional alrededor del eje z . A 100K los ejes de todas las moléculas se mantienen con alta correlación.

de los ejes x e y en el plano de la molécula en la muestra de 100K tienen una amplitud media de 4.3° para las moléculas en las posiciones 1 a 4, y de 9.36° para las moléculas 5 y 6 (valores obtenidos de la figura 4.4).

Además, un histograma de las orientaciones moleculares, promediado sobre todas las moléculas y en toda la trayectoria temporal, muestra claramente que la correlación inicial se pierde totalmente luego de 20000 pasos de tiempo. Para temperaturas por debajo de los 150K, observamos libraciones de los tres ejes, de mayor amplitud en el plano de la molécula, pero no difusión reorientacional.

4.3.3. La fase γ -S₈

Los cristales γ -S₈ se obtienen a partir de soluciones[21, 20], experimentalmente no se ha observado una transición desde α o β -S₈. La estructura cristalina es monoclinica, de grupo espacial C_{2h}⁴ (P2/c), con cuatro moléculas en la celda primitiva⁸ [37]. Nuestras simulaciones reproducen la estructura pseudo-hexagonal de esta fase, como puede verse en la figura 4.2c. La figura 4.3 muestra que, según nuestros cálculos, el empaquetamiento de γ -S₈ tiene la mayor densidad en todo el rango de temperaturas estudiado. Los parámetros de red obtenidos, se comparan con los experimentales a 300K en la tabla 4.1.

Debemos remarcar aquí, que la densidad experimental medida a 300K es 2.19g/cm³ según la ref. [20], es decir, un 5.8% más alta que la de α -S₈[20, 37]. Sin embargo, en la referencia [37] y en la más moderna [38], las mediciones de rayos X determinan un volumen de la estructura mayor que el de α -S₈, implicando una densidad 2.3% menor. Un refinamiento posterior de la estructura a 294K confirma los resultados de la ref. [37], midiendo un volumen por molécula de 209.7 Å³, es decir mayor que los de α y β . Nuestras simulaciones muestran una diferencia en el volumen de 3.4% respecto de los experimentos, pero el volumen relativo entre fases está invertido. De nuestros cálculos resulta γ la fase más densa, mientras que en los experimentos es la fase de mayor volumen por molécula. Para la muestra simulada γ -S₈, encontramos difusión molecular para T \geq 400K, midiendo la difusión de los centros de masa.

4.4. Transiciones de fase y la fase líquida

Nuestras simulaciones no reproducen la transición α - β , es decir, esta no se produce espontáneamente al aumentar la temperatura. Pero esto se corresponde con el hecho experimental de que los cristales β -S₈ se obtienen mucho más fácilmente, si se los hace crecer desde la fase líquida, que aumentando de a pocos grados la temperatura de una muestra de α -S₈. La pequeña diferencia de energías configuracionales entre ambas fases, que se observa en la fig. 4.3, sugiere que la transición es al menos posible con nuestro modelo. La verificación definitiva que debe hacerse desde el punto de vista de las simulaciones es, por supuesto, un cálculo preciso de la energía libre de ambas fases por encima y debajo de la temperatura crítica.

En lo que respecta a la transición sólido-líquido, existe evidencia experimental de que ésta se ve favorecida por defectos y disociación de las moléculas. El punto de partida de

⁸ver detalles en la sección 3.4.

esta transición es el desorden generado cuando las moléculas S_8 empiezan a disociarse, a temperaturas cercanas al punto de fusión (393K). La composición molecular exacta del líquido es aún motivo de discusión[20]. A temperaturas bien por encima (433K), se produce la transición líquido-líquido[48], denominada λ ⁹, en la cuál los cambios de la composición molecular, consistente esencialmente en cadenas abiertas S_n de distinta longitud, tienen también un rol esencial.

En nuestras simulaciones de las muestras cristalinas, la fusión se produce en todos los casos a $T \geq 450K$, bien por encima de los valores experimentales. Esto es usual en las simulaciones numéricas, porque las pequeñas dimensiones de las muestras dificultan las fluctuaciones de la celda y el desorden molecular, sobreestimando la estabilidad de las mismas.

La transición sólido-líquido puede estudiarse también simulando una muestra inicialmente desordenada de S_8 , comenzando con temperaturas en las cuales son estables las fases cristalinas. Estas simulaciones tienen un rango de validez por encima pero cerca del punto de fusión, cuando la fracción de moléculas disociadas es aún baja.

Estudiamos entonces una muestra de $3 \times 3 \times 3$ celdas cúbicas de 8 moléculas, de lado 12\AA (216 moléculas en total) desordenadas en el rango de temperaturas 350-450K, siguiendo un procedimiento análogo al de las muestras cristalinas. Para estas simulaciones, utilizamos un algoritmo que permite la variación del volumen a través del cambio de los módulos de los lados de la caja, pero no la deformación de la misma (manteniendo una celda cúbica). El algoritmo empleado es una pequeña modificación del presentado en la sección 2.2.1.

La figura 4.6, muestra las discontinuidades en la energía configuracional y volumen por molécula a 400K aproximadamente, cerca de los puntos de fusión medidos para los cristales α (386K) y β (393K). Para $T \geq 400K$ la muestra es líquida, como resulta del valor de la constante de difusión ($D = 0.029\text{\AA}^2/\text{ps}$). Comparando con la figura 4.3, se observa que la transición sólido-líquido se encuentra en las simulaciones cerca del valor experimental, sólo si la muestra es inicialmente desordenada.

Las distancias entre primeros vecinos concuerdan con las determinadas experimentalmente por difracción de neutrones[48]. La figura 4.7a incluye la función de correlación de pares atómica de α - S_8 a 300K, y en línea punteada, la función de correlación de pares incluyendo solamente las distancias átomo-átomo intermoleculares. De esta forma pueden separarse los picos que corresponden a distancias características intramoleculares de las contribuciones intermoleculares. La figura 4.7b corresponde a la muestra desordenada a

⁹Ver también capítulo 3.

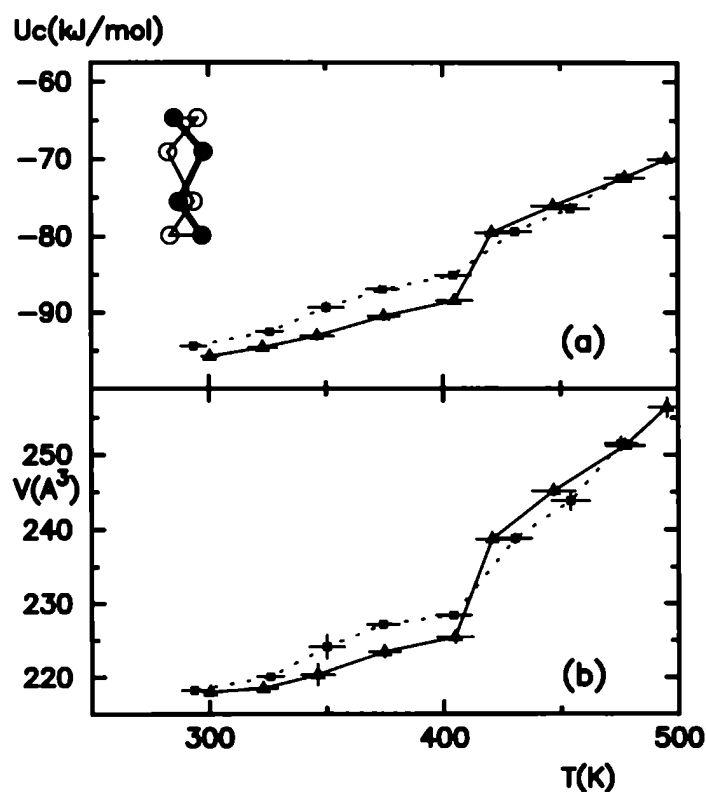


Figura 4.6: Diagrama de fases de la muestra cúbica desordenada, en la misma escala de temperaturas que la figura 4.3. Para temperaturas por encima de los 400K, la muestra es líquida.

425K. Los picos tercero y quinto a 3.9\AA y 5.4\AA , no se encuentran en la fase líquida y corresponden a distancias de átomos no ligados. Esta ausencia en la fase líquida, muestra que no debe atribuirse unívocamente a rupturas de las ligaduras, como se sugiere en la referencia [48], pues estos resultados se obtienen aún cuando S_8 no se disocia, como es el caso de nuestras simulaciones.

En la figura 4.6 también se observa la discontinuidad en la energía configuracional y volumen por molécula alrededor de los 400K, que son características de la transición sólido-líquido. Recordamos que el punto de fusión para α - S_8 es de 386K. También remarcamos que estas simulaciones sólo pueden ser válidas cerca del punto de fusión, donde, según datos experimentales, la fracción de moléculas disociadas es baja. El estudio de la fase líquida con modelos que tengan en cuenta la disociación de moléculas continúa siendo un área activa. Existen modelos sencillos de esta disociación[20] y muy recientemente se la estudió con técnicas de Monte Carlo[49].

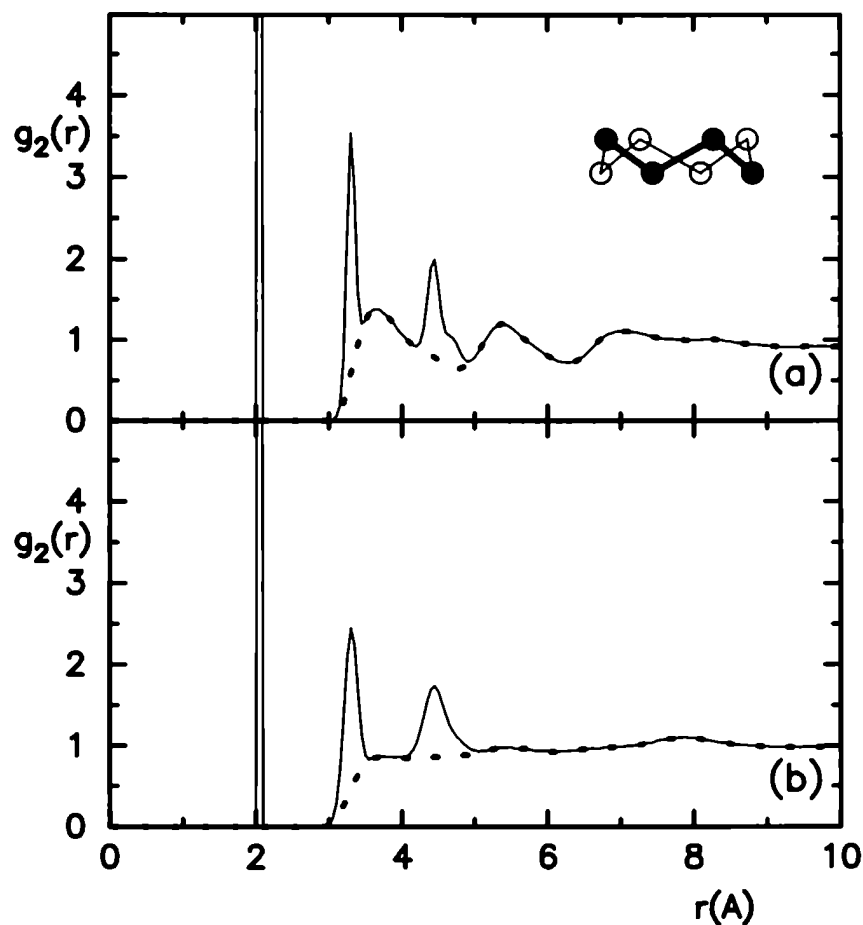


Figura 4.7: Funciones de correlación de pares: (a) $\alpha - S_8$ a 300K, (b) nuestra muestra líquida “teórica” de S_8 a 425K. La línea completa muestra las funciones $g_2(r)$ totales entre átomos: es decir incluyendo distancias inter e intra-moleculares, que se comparan directamente con las mediciones experimentales. Las líneas de puntos excluyen distancias intramoleculares, para mostrar la contribución intermolecular

4.5. Conclusiones

En este capítulo presentamos los primeros resultados del estudio del diagrama de fases de los cristales de S_8 a presión ambiente, según se calcula con modelo de potencial descrito en la sección 3.5. Estos cálculos pueden también considerarse como un estudio modelo de sistemas de moléculas con forma de cadenas cíclicas, y con potenciales intramoleculares torsionales de la forma “doble pozo” (ver figura 3.10), a diferencia de los típicos que se utilizan en cadenas hidro-carbonadas, que son de triple pozo[7]. Enfatizamos aquí que el diagrama de fases del azufre en condiciones de presión y temperatura constantes no había sido calculado previamente.

El modelo de molécula utilizado, si bien es muy simple, da cuenta satisfactoriamente de muchos datos experimentales, como fuimos comentando en este capítulo. Los modos de vibración de la red se estudiaron mediante la función de autocorrelación de velocidades y se compararon con el espectro vibracional de la molécula aislada. Con este cálculo se verificaron los parámetros de los potenciales intramoleculares y el grado de mezcla de los modos de vibración intra-moleculares con los cristalinos.

Resultan estables las tres fases del azufre y se reproducen sus estructuras, energías configuracionales y la dinámica para temperaturas por encima de los 200K. A presión y temperatura ambientes, los volúmenes por molécula, parámetros de red y orientaciones moleculares de las tres fases concuerdan bien con los experimentos. Para γ - S_8 , si bien el error absoluto en el volumen por molécula es bajo y del mismo orden que para las otras fases, las simulaciones la predicen como la fase más densa, a diferencia de los últimos resultados experimentales[38]. Se observó la transición orden-desorden de β - S_8 y determinamos que se trata de desorden orientacional dinámico. Sus características estructurales coinciden con los datos experimentales[36, 33] que determinan desorden solamente en las moléculas 5 y 6 de la celda primitiva de esta fase. La temperatura de la transición en ~ 200 K concuerda también con mediciones experimentales de calor específico[47], que ubica esta transición en los 198K.

La transición $\alpha - \beta$ no se produce en ninguna de las dos muestras, pero esto está de acuerdo con la dificultad que existe experimentalmente para observar esta transición, que es promovida por el desorden[20]. Los estados meta-estables pueden mantenerse durante días. La transición de la muestra α hacia una estructura monoclinica, es una falla del modelo de potencial usado y será motivo del próximo capítulo de esta Tesis.

La transición sólido-líquido se encuentra cerca del valor experimental, pero sólo si se simula una muestra inicialmente desordenada. Por otro lado, la sobrestimación de los puntos de fusión, para muestras ordenadas es un hecho conocido de las simulaciones DM, debido en parte a las pequeñas dimensiones de las muestras utilizadas, que limitan la magnitud de las fluctuaciones de los parámetros de la celda y los modos de vibración posibles de la red. También comparamos la función de correlación de pares de una simulación orientacionalmente desordenada con los experimentos de neutrones de la fase líquida. Este cálculo no pretende ser una simulación detallada de la fase líquida, porque nuestro modelo sólo tiene en cuenta anillos de S_8 , mientras que en el azufre líquido se empiezan a disociar las moléculas cerca de la temperatura de fusión. La función de correlación de pares calculada para este sistema, determina que sus picos tercero y quinto identificados en las fases sólidas

Capítulo 4. Cálculos de las fases cristalinas con el modelo átomo-átomo isotrópico

corresponden a átomos no ligados y desaparecen a altas temperaturas, aún cuando las moléculas no se disocian. Esto se debe al desorden traslacional y orientacional característicos de una fase líquida.

En resumen, usando este sencillo modelo de potencial encontramos sólo dos discrepancias con los datos experimentales: la fase γ es calculada más densa que α - S_8 y la transición estructural espontánea, a $\sim 200K$, de la fase ortorrómbica α - S_8 hacia una monoclinica que llamamos α' - S_8 .

Capítulo 5

La fase monoclinica α' - S_8

5.1. Introducción

En este capítulo nos concentraremos en las características de la fase α' - S_8 , fase en la cual se transforma α - S_8 por debajo de los 200K, tal como hemos obtenido usando el modelo simple de potencial interatómico isotrópico (capítulo 4). Recordemos que α' no se observa experimentalmente[50] y que además, la fase α es de particular importancia[20, 21] porque es la más abundante en la naturaleza del azufre elemental cristalino y la más estable a presión y temperatura ambientes. La figura 5.1 ilustra ambas fases tal como resultan de nuestras simulaciones a 250 y 150K.

Este resultado es importante para establecer claramente los límites del modelo de potencial de interacción estudiado. En lo que sigue, daremos cuenta en forma detallada de los cálculos realizados a bajas temperaturas para α - S_8 y analizaremos las posibles razones del fallo del modelo de potencial de interacción. Para caracterizar ambas estructuras calculamos también funciones de correlación y las comparamos con las mediciones experimentales. La función de correlación de pares para la fase α y su comparación con los datos experimentales se presenta en la sección 5.3.3. El factor de estructura también se obtuvo para la fase α' y se lo compara con el de α - S_8 en la sección 5.3.2.

5.2. Detalles de los cálculos

Los algoritmos numéricos utilizados son los ya descriptos en el capítulo anterior¹. Recordemos que se estudia el sistema a presión 0 kbar y que la simulación de DM se realiza

¹ver sección 4.2.

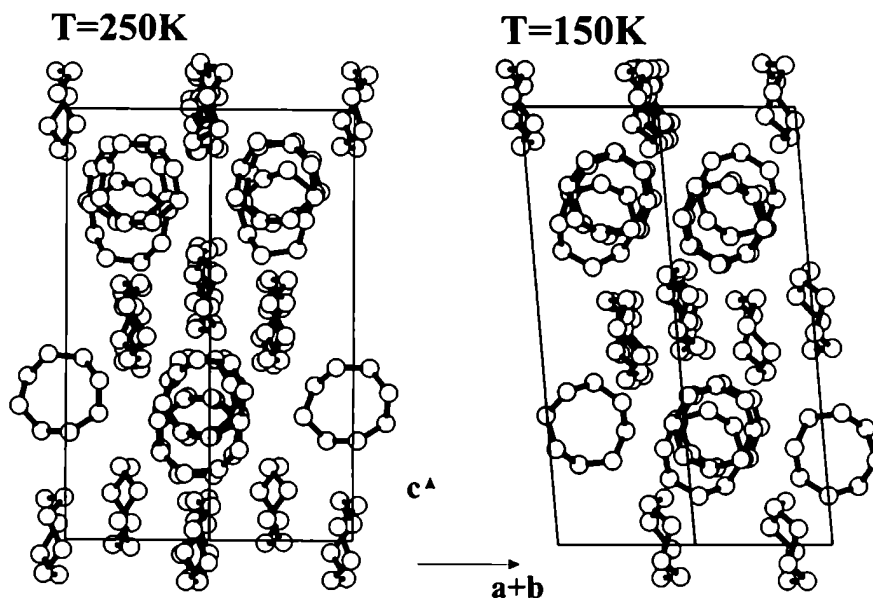


Figura 5.1: Celda de las fases α - S_8 y α' - S_8 , tal como resultan de nuestras simulaciones de dinámica molecular. Ambas se muestran en la dirección (110)

a presión y temperatura constantes, con celda de forma variable (ver sección 2.1).

Como en el caso anterior, el punto de partida de la simulación fue la estructura experimental de α - S_8 a 300K. Las simulaciones se realizaron a presión ambiente y en el intervalo de temperaturas 50-450K. Se tomaron pasos de 50K para temperaturas descendentes y 25K para temperaturas ascendentes, porque nuestro objetivo original era estudiar de la transición $\alpha - \beta$. La muestra fue primero equilibrada con el algoritmo de volumen constante durante 30000 pasos de tiempo de 0.01ps a 300K. Luego se realizaron las corridas a presión y temperatura constantes y se midieron las cantidades que presentaremos durante los 10ps finales (1000 pasos de tiempo), con el sistema evolucionando en una trayectoria libre, es decir sin re-escalado de velocidades. Cerca de los puntos de la transición se incrementaron los tiempos de termalización varias veces, debido al aumento de las fluctuaciones de baja frecuencia.

La muestra de α - S_8 consistió en $3 \times 3 \times 2$ celdas convencionales ortorrómbicas (16 moléculas), es decir 288 moléculas en total. Este tamaño es el mismo para α' , porque esta fase se obtuvo como transformación estructural espontánea de α . Algunos puntos del diagrama de fases fueron también calculados con una muestra de $4 \times 4 \times 2$ celdas (512 moléculas)

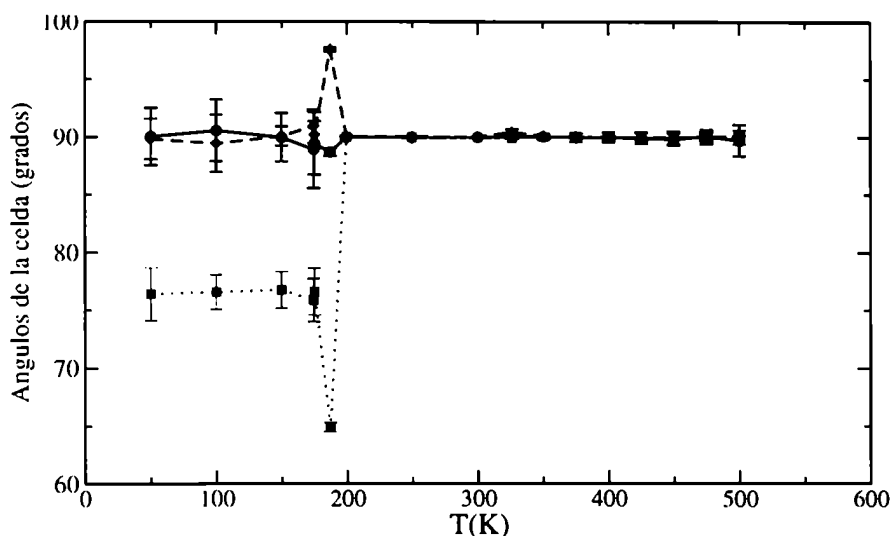


Figura 5.2: Ángulos de la celda de dinámica en función de la temperatura. Se observa claramente la transición espontánea $\alpha \rightarrow \alpha'$ alrededor de los 200K.

5.3. Resultados

Compararemos aquí los resultados de diversas mediciones que caracterizan a α y α' .

5.3.1. Detalles de las fases α y α'

Las particularidades y características físicas de la fase α - S_8 como resultan de nuestras simulaciones con el modelo de potencial isotrópico átomo-átomo, fueron explicadas en la sección 3.3 y analizadas en función de nuestras simulaciones en la sección 4.3. Aquí repetiremos sólo los datos que sean necesarias.

En las figuras 5.4a y 5.4b se muestran la energía configuracional y el volumen por molécula para las muestras de α - S_8 de 288 y 512 moléculas respectivamente. Al disminuir la temperatura, la deformación de la muestra de 288 moléculas se produce espontáneamente por debajo de los 200K. Esto se observa claramente en el comportamiento de los ángulos de la celda de DM en función de la temperatura, presentado en la figura 5.2. La disposición final de las moléculas luego de la transición es parecida a la de α - S_8 , como se observa en la figura 5.1b. Las moléculas se orientan siguiendo la rotación del parámetro de la celda cuyo ángulo cambia de 90 a 78.16° como muestra la figura 5.2.

Estos resultados se confirman con la muestra de 512 moléculas, que si bien no se distorsiona, tiene energía configuracional y volumen por molécula mayores que la muestra que sí sufre la deformación espontánea (ver figuras 5.4a y 5.4b). Las fluctuaciones de la energía y

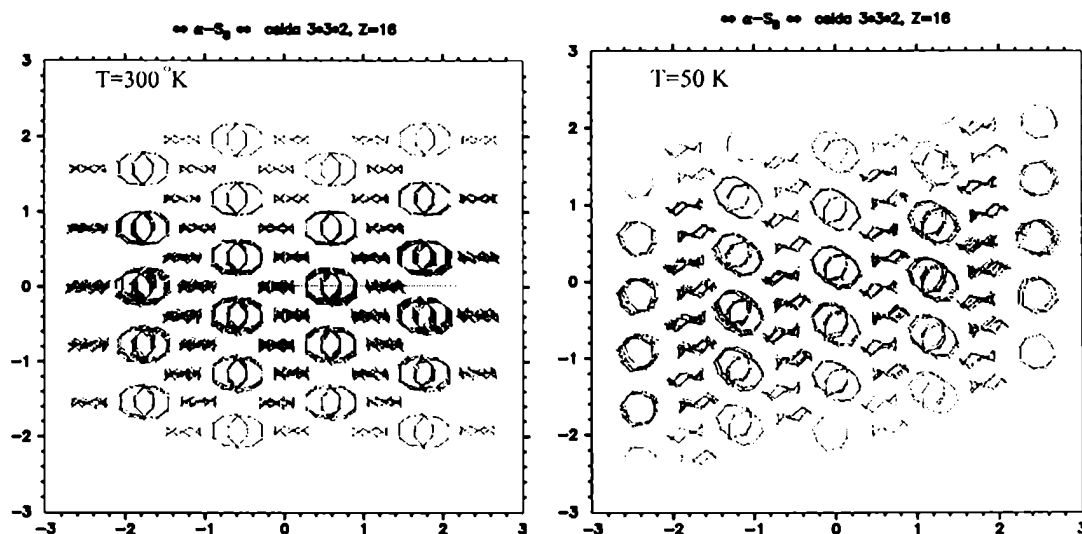


Figura 5.3: Celdas de dinámica molecular orientadas de forma que se observa claramente la diferencia entre los ángulos de la celda de α a 300K (izquierda) y α' a 50K (derecha).

el volumen de la muestra grande, son también mayores para temperaturas por debajo de los 200K, lo cuál es frecuentemente indicador de una transición de fase.

5.3.2. Diagrama de difracción

La coincidencia de esta transición a partir de los 200K y el hecho experimental de que los cristales puros de S_8 son amarillo-verdosos a 293K pero se vuelven blancos por debajo de los 193K[21], nos hizo reveer los trabajos experimentales. La referencia que se cita usualmente, para los parámetros de red es un experimento en muestra de polvo de difracción de rayos X[51]. Allí se miden sólo tres líneas a 8 temperaturas distintas entre 100 y 300K. Y los pocos puntos experimentales no parecen suficientes para detectar esos cambios. Sin embargo hay una cuidadosa determinación de las estructura α - S_8 medida sobre monocristales a 300 y 100K[50], en la cuál se mide la distribución de carga. Este estudio claramente determina estructura α a 100K con idéntico grupo espacial que a 300K, lo cuál induce a pensar que esta transición sería un defecto del sencillo potencial de interacción que utilizamos. Este dato experimental[50] descarta en principio la fase α' - S_8 .

También se calculó el factor de estructura S_G para α y α' a 100 y 300K. Las funciones S_G de la figura 5.5 muestran promedios en el tiempo de una trayectoria libre de DM, utilizando en cada paso los parámetros de la celda y posiciones instantáneas. Los detalles de esta medición se explicaron en la sección 2.7.2 y también su relación con la función de

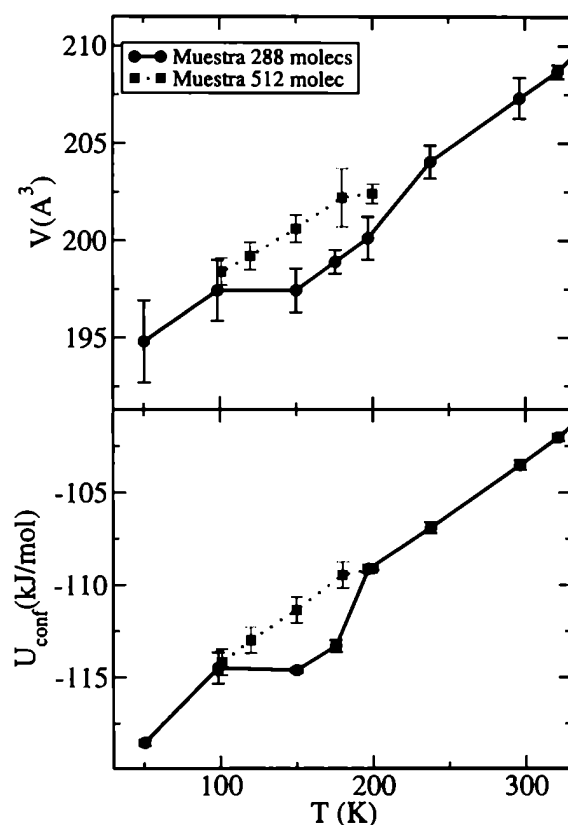


Figura 5.4: Volumen por molécula (arriba) y energía configuracional (abajo) de α -S₈. Los círculos se usan para la muestra de 288 moléculas y los cuadrados para la de 512. Las líneas son guías para los ojos.

correlación de pares.

El factor de estructura se calcula² para cada punto \mathbf{G} de una grilla hasta que el valor de $|\mathbf{G}|$ incluya todo el rango de ángulos θ de los experimentos. Para facilitar la comparación con los datos experimentales calculamos el factor de estructura para una celda cristalina utilizando los parámetros de la referencia experimental [52]. En la figura 5.5 se muestran estos resultados junto con un patrón de difracción experimental, extraído de la ref. [53]. La escala del experimento puede ser reproducida, porque este fue realizado con un Láser de $CuK\alpha$, que emite en la longitud de onda ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$), dato que fue utilizado también para nuestros cálculos. Cabe aclarar que en el experimento existe también un factor de atenuación que depende del método de medición y del montaje utilizado, factor que nuestros cálculos no incluyen. Pudimos identificar todos los picos de difracción del experimento y en la figura 5.5b se marcan sólo los más intensos.

²Ver sección 2.7.2.

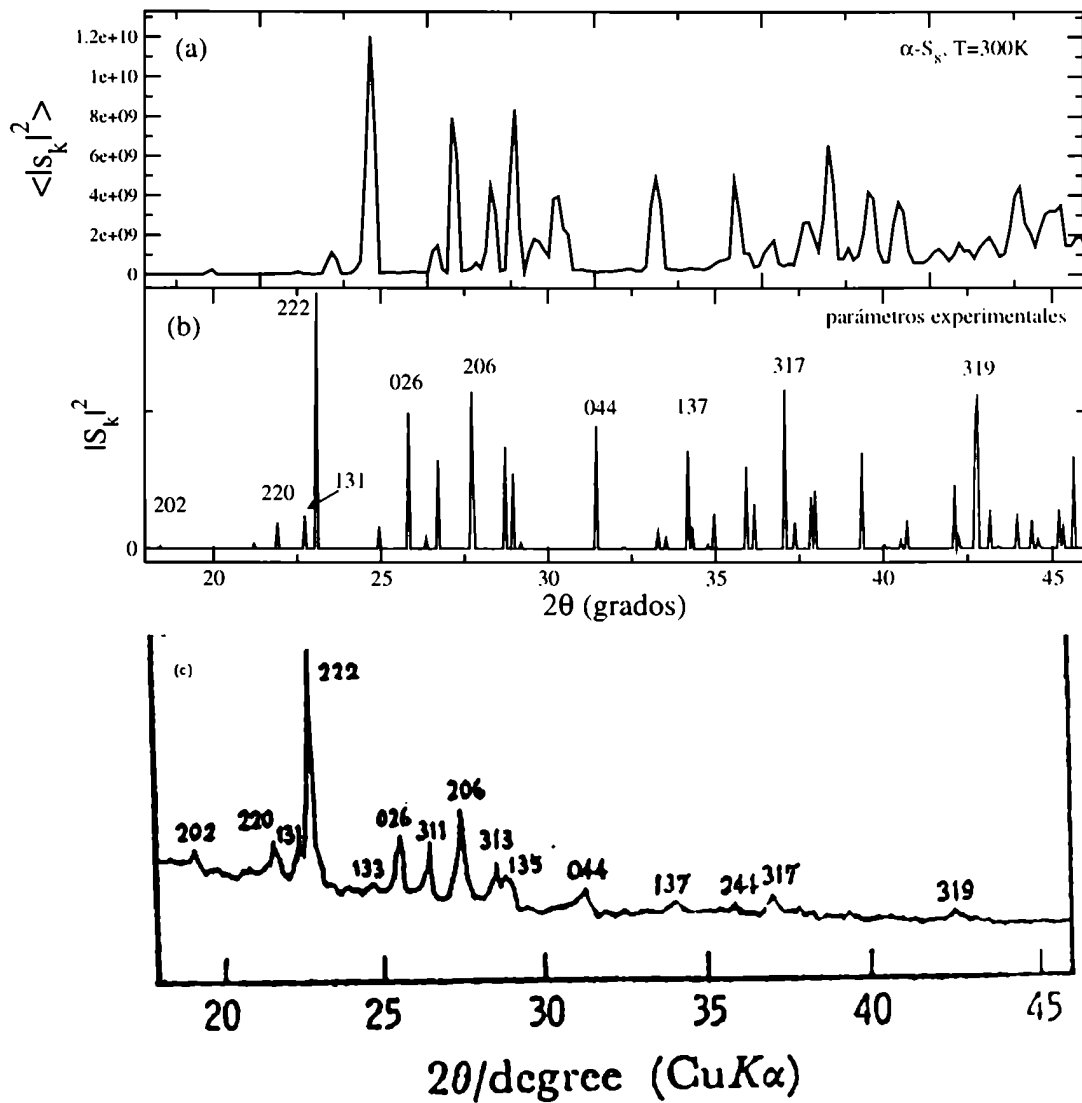


Figura 5.5: $|S_k|^2$ en función del ángulo del diagrama de polvo, (a) calculado para muestra simulación de α - S_8 y (b) utilizando los parámetros de celda y la simetría experimental. En (c) se muestra el patrón de difracción experimental, tomado de la ref. [53]. Se pueden identificar todos los picos experimentales, con pequeños corrimientos, debidos a las diferencias entre los parámetros de red experimentales y los de las simulaciones.

Finalmente calculamos el patrón de difracción para la estructura α' - S_8 para compararlo con la fase α a 300K. La idea es tener una estimación del patrón de difracción que debiera observarse experimentalmente para α' . En la figura 5.6 se muestran los dos espectros en función del ángulo, para el rango de ángulos típicos del experimento (ver también figura

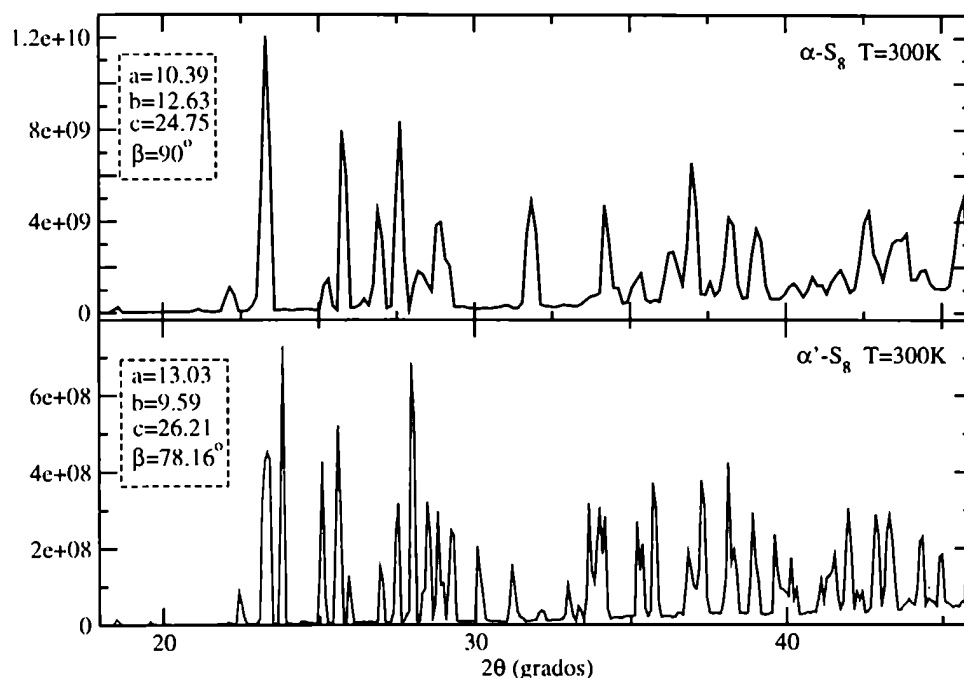


Figura 5.6: Comparación de los patrones de difracción calculados de las simulaciones de DM, para las fases α y α' a 300K. Al comparar los picos debe tenerse en cuenta que los parámetros de la celda no son iguales, por lo cual esperamos desplazamientos en los ángulos de los picos. Los parámetros y ángulo medio de la celda, se muestran también en la figura.

5.5). El espectro de α' se calculó promediando sobre una trayectoria libre a 300K³. Se observan varios picos comunes a las dos estructuras y también un corrimiento de los picos debido a los diferentes volúmenes de las celdas. Sin embargo, las diferencias son claras y debieran poder resolverse experimentalmente sin problemas.

5.3.3. Función de correlación de pares

Otra cantidad importante y accesible para medir en una simulación es la función de correlación de pares $g_2(r)$, que puede compararse con experimentos de difracción de neutrones. En estos experimentos se mide el factor de estructura, como en el caso de difracción de rayos X, pero la función de correlación de pares, puede obtenerse en base a la transformada inversa de Fourier del factor de estructura versus $|\mathbf{G}|$ utilizando la expresión 2.99. De manera equivalente, ambas cantidades están relacionadas por la ecuación:

³Aunque α' fue encontrada a $T < 200K$, esta transición no es reversible. Al aumentar la temperatura α' se mantiene estable y no observamos que se transforme nuevamente en α -S₈.

$$S(G) = 1 + \rho \int_V [g_2(r) - 1] e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} d\mathbf{r} .$$

donde ρ es la densidad de masa y V el volumen considerado. Los experimentos de difracción de neutrones presentan usualmente el factor de estructura y la función de correlación de pares. En las simulaciones, la $g_2(r)$ se obtiene como se explicó en la sección 2.7.1. La función de pares $g_2(r)$ calculada presenta un buen acuerdo con las mediciones de difracción de neutrones para α - S_8 a 300K[48], como se muestra en la figura 5.7 y completa la caracterización de esta fase a partir de las simulaciones. Los picos 1, 2 y 4, corresponden a distancias características de las moléculas S_8 mientras que los picos 3 y 5 representan distancias medias de átomos no ligados. El primer pico en 2.06\AA , corresponde en realidad a la distancia de ligadura, común a todos los alótropos del azufre.

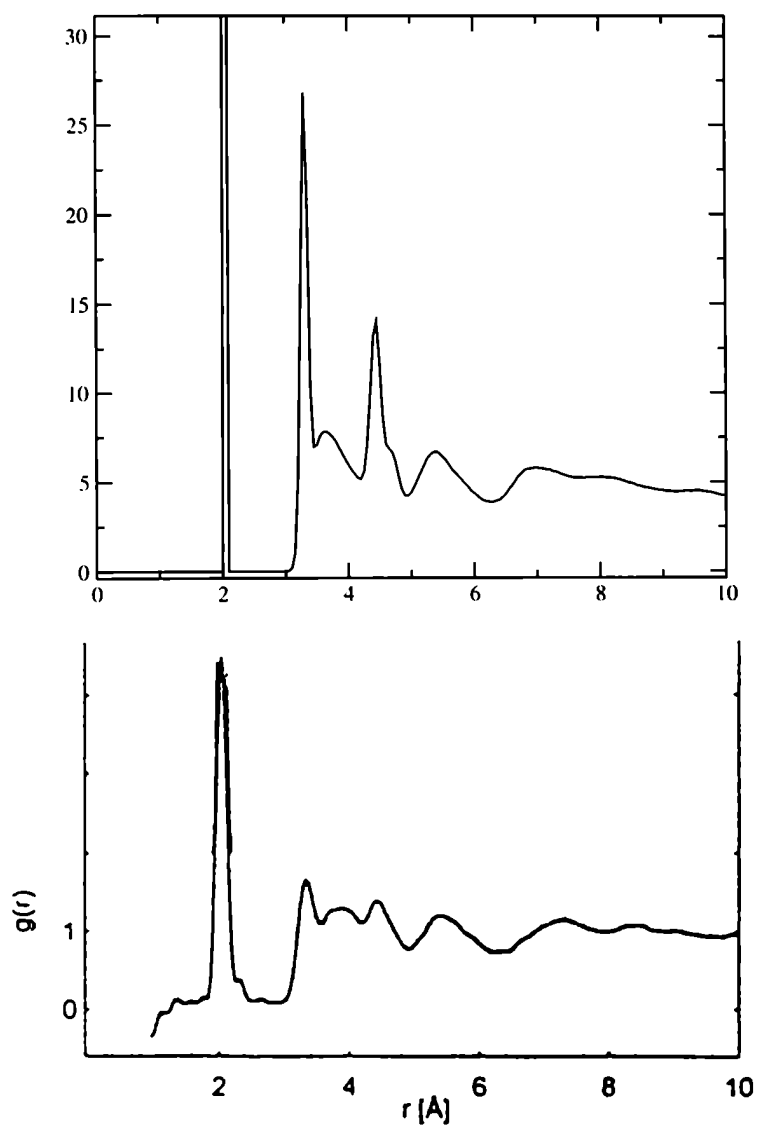


Figura 5.7: Función de correlación de pares $g_2(r)$ para α - S_8 . Arriba se muestra la calculada en las simulaciones y abajo la obtenida experimentalmente por difracción de neutrones(ref. [54]).

5.4. Conclusiones

En este capítulo complementamos el análisis de las trayectorias de DM introducidas en el capítulo anterior. Hemos comparado en detalle los resultados de las simulaciones numéricas con los datos experimentales y utilizando funciones de correlación de pares el factor de estructura para caracterizar la estructura espacial del sistema.

Existe un buen acuerdo con los datos experimentales de la estructura α - S_8 a temperatura ambiente. En el factor de estructura pudimos identificar todos los puntos del espectro experimental a menos de pequeños corrimientos, debidos a las diferencias entre los parámetros de la celda medios de la simulación y los valores experimentales. Del mismo modo, la función de correlación de pares es similar a la que se obtiene experimentalmente usando difracción de neutrones.

Se calculó también el diagrama de difracción de polvo de la fase α' a 100 y 300K. En él se observan similitudes con la fase α y diferencias apreciables que pueden ser resueltas experimentalmente. La fase α' no se observa experimentalmente y atribuimos su estabilidad en nuestros cálculos, a la extrema sencillez de los potenciales modelo utilizados. Sin embargo, desde el punto de vista de nuestras simulaciones, la estructura más estable debe determinarse en rigor, con el cálculo de la diferencia de energía libre⁴ entre α y α' - S_8 .

Este modelo de potencial, a pesar de su sencillez, da cuenta de muchas propiedades de las fases cristalinas del azufre, como se comentó en la sección 4.5, pero no logra describir correctamente las fase α - S_8 por debajo de los 200K ni la densidad de γ - S_8 , que es calculada menor que la de α - S_8 . En el capítulo siguiente se discuten las causas de sus fallas y se proponen mejoras al modelo.

⁴Estos cálculos de energía libre fueron realizados en esta Tesis. Los detalles se presentan en el capítulo 7.

Capítulo 6

Modelos anisotrópicos de potenciales intermoleculares

6.1. Introducción

En los dos capítulos precedentes se mostraron los resultados de nuestras simulaciones de dinámica molecular a presión y temperatura constantes de las fases condensadas del azufre elemental. En este capítulo trataremos la limitación más importante del modelo sencillo de potencial. En general, el modelo utilizado da un muy buen acuerdo con los experimentos para las tres fases cristalinas estudiadas, salvo por los dos problemas mencionados en los capítulos anteriores. El primero es la transición de fase espontánea hacia una celda monoclinica, experimentada por la fase α alrededor de $T \sim 200K$; el segundo es la densidad de la fase γ - S_8 , que a temperatura ambiente calculamos menor que la densidad de α - S_8 , en contradicción con los experimentos. Pensamos, en principio, que los dos problemas se deben a un artificio del potencial de interacción utilizado en nuestras simulaciones. Asumiendo esto, encontramos tres aspectos de las simulaciones que deben discutirse físicamente:

- Dinámica Molecular Clásica
- Potencial intramolecular
- Potencial intermolecular

Como el sistema estudiado, la molécula S_8 , no presenta transiciones ni excitaciones electrónicas a las temperaturas y presiones consideradas, se trata de un cristal molecular típico con la densidad de carga electrónica localizada en las moléculas. Además, este compuesto

molecular S_8 es estable en las fases sólida, líquida y gaseosa[55], es decir que no se producen reacciones químicas en estos cristales. Por lo tanto, las simulaciones clásicas son suficientes para estudiar las propiedades estructurales y dinámicas de estos sistemas si los potenciales intra- e inter- moleculares son realistas en cuanto a la correcta descripción de las interacciones. De hecho, como estos cristales contienen muchos grados de libertad en la celda primitiva y un rico diagrama de fases en función de la temperatura y a veces, desorden orientacional, es muy difícil abordarlos con métodos cuánticos, además de ser innecesario.

El potencial intramolecular que empleamos, fue ajustado de forma de dar cuenta correctamente de los modos activos Raman e infrarrojos de la molécula[15], y arroja un espectro para la molécula aislada muy similar al experimental. Sólo resta analizar el potencial intermolecular, que en el modelo utilizado es un simple potencial Lennard-Jones isotrópico entre átomos de moléculas distintas. Este sí parece un punto mejorable, porque hasta ahora hemos asumido simetría esférica de la interacción átomo-átomo no ligado. La diferencia con la interacción real está directamente relacionada con la distribución espacial de carga en la molécula.

En particular para el azufre, un trabajo experimental[50] presenta mediciones de la distribución de carga a partir de difracción de rayos X y neutrones. En la figura 6.1 se muestra la densidad electrónica de deformación experimental¹ para el plano que bisecta dos ligaduras consecutivas. Se observa un exceso de densidad de carga a 0.6Å de las posiciones atómicas en la posición aproximada de los *lone pairs* (lóbulos). Con el modelo utilizado, esta anisotropía es ignorada totalmente.

Nos planteamos, entonces, introducir cambios al potencial inter-molecular que den cuenta de la anisotropía en la densidad de carga de la molécula S_8 . En este capítulo, buscaremos modelos de potencial intermoleculares anisotrópicos. Esta idea no es nueva y se ha utilizado exitosamente en cadenas de hidrocarburos (alcanos). En este caso, se sabe que utilizando modelos de átomos unidos (*united atom models*) es decir, considerando un único átomo isotrópico para el complejo CH_2 , se reproducen muchas características experimentales de las fases de estos compuestos a altas temperaturas[56]. Sin embargo, sólo se obtiene acuerdo con todas las estructuras cristalinas observadas cuando los átomos de hidrógeno se incluyen explícitamente[57]. Un modelo intermedio propuesto en la ref. [58], consiste en el desplazamiento de un único sitio de interacción isotrópico desde la posición del carbono C al centro de masa de la unidad CH_2 . Con esta mejora se pudo estudiar la fase líquida de los alcanos, aunque no las fases cristalinas para las cuales se utilizaron modelos *all-atom*[59].

¹La densidad de deformación está definida como la diferencia entre la densidad observada y la que se obtiene de sumar la densidad de átomos esféricos ubicados en las posiciones nucleares.

Estos modelos fueron usados exitosamente para estudiar por ejemplo, conformaciones de moléculas flexibles [60], la ecuación de estado de los alcanos [59] y las fases condensadas del glicerol[61].

Volviendo al azufre, Abraha y Williams[62] ajustaron parámetros de un potencial átomo-átomo anisotrópico, con el cuál reprodujeron 11 estructuras cristalinas de compuestos de azufre y ajustaron la ubicación de los sitios que simulan la distribución electrónica de los lóbulos. Estos cálculos se realizaron en la aproximación armónica y para moléculas rígidas y no se intentó incluir en ellos temperatura, modos intramoleculares, o estudiar la estabilidad de la estructura cristalina y frecuencias vibracionales.



Figura 6.1: Densidad de deformación experimental (ver texto). Se muestran las curvas de densidad constante en el plano que biseca dos ligaduras. Figura extraída de la ref. [50].

En lo que sigue de este capítulo presentaremos las características del potencial intermolecular anisotrópico. Previamente, se dan detalles de los cálculos *ab-initio* de la densidad de carga molecular que realizamos, para poder analizar adecuadamente las características que debían incluirse en los modelos anisotrópicos. En lo sucesivo se explican el método de cálculo de la densidad de carga molecular, los potenciales de interacción propuestos y los resultados de DM, obtenidos para las estructuras α -, α' -, β - y γ - S_8 . Finalmente presentamos las conclusiones.

6.2. Cálculos *ab-initio* de la densidad de carga

Decidimos realizar cálculos electrónicos *ab-initio* para tener una idea más precisa de la densidad de carga y comparar con los datos experimentales. Utilizamos el programa GAMESS[63] que permite la obtención de diversas propiedades moleculares mediante distintas aproximaciones y bases de orbitales. Estos cálculos nos ayudaron a proponer los modelos anisotrópicos que se explicarán en la sección 6.3. En las subsecciones que siguen se incluye nuestro estudio de la densidad electrónica del estado fundamental de la molécula S_8 , lo cuál no es un cálculo complejo para el estado actual de los programas *ab-initio*. Los fundamentos teóricos y aspectos generales del método *ab-initio* del funcional de la densidad (DFT) se comentan en el apéndice B.

6.2.1. Cálculos realizados y resultados

En esta sección detallamos los resultados obtenidos, con el programa GAMESS[63], para la densidad de carga de la molécula S_8 . Hemos utilizado la teoría de la densidad funcional (DFT) con la funcional B3LYP y la base gaussiana 6-311G, ambas explicadas en el apéndice B. En general, esta funcional se ha aplicado a una amplia variedad de cálculos de distintas propiedades moleculares y tiene un muy buen cociente precisión/costo computacional respecto de los métodos de *ab-initio* más extendidos Hartree-Fock, CI, y correcciones[64]. También reproduce muy bien geometrías y energías de ligaduras de moléculas al mismo nivel que perturbaciones de segundo orden MP2[64], insumiendo mucho menos tiempo de cálculo.

B3LYP es combinación de las siguientes funcionales: intercambio exacto tipo Hartree-Fock (HF), intercambio local (LSDA) con corrección de gradiente (GGA) para términos de intercambio y correlación[65, 66] (B88), correlación con corrección del gradiente (LYP). Además, como LYP no tiene una separación sencilla del término de correlación local[67], se usó la expresión de correlación local de VWN[68, 69], para proveer los diferentes coeficientes de las funcionales de correlación locales y correcciones de gradiente. Su expresión completa se da en la sección B.2.

En primer lugar optimizamos la geometría de la molécula partiendo de los parámetros experimentales de la misma en la fase α , pero usando el grupo de simetría D_{4d} de la molécula aislada. Los parámetros que minimizan la energía total de S_8 se resumen en la tabla 6.1, en la que también incluimos resultados de otros cálculos *ab-initio* y algunos datos experimentales para completar la comparación. La energía total se muestra en la

Método	d_{ss} (Å)	β_{sss}	τ_{ssss}
Esta Tesis(B3LYP-311G**)	2.073	108.8	97.7
B3LYP/6-311G*	2.110	109.1	97.4
MP2/6-311G*	2.075	108.5	98.2
HF/3-21G*	2.052	107.1	99.8
HF/DZ	2.240	104.7	102.4
HF/DZP	2.070	106.8	100.1
HF/6-311G*	2.069	107.4	-
Rayos X(S_8 monoclinico)	2.045	107.9	-
Rayos X (β - S_8)	2.050	107.8	98.9
Rayos X (γ - S_8)	2.045	107.7	-
Rayos X (α - S_8)	2.055	108.2	98.5
Rayos X (S_8 ortorrómbico)	2.050	108.2	-
Difracción neutrones (α - S_8)	2.050	108.2	-

Tabla 6.1: Geometría de la molécula S_8 . Comparación con otros cálculos *ab-initio* y resultados experimentales. d_{ss} es la distancia de ligadura, β_{sss} el ángulo de equilibrio de tres átomos consecutivos y el ángulo τ_{ssss} entre los dos planos formados por 4 átomos consecutivos³ Los resultados de los otros métodos están tomados de la ref. [70].

Método	Energía total (Hartree)
Esta Tesis (B3LYP-311G**)	-3185.37
HF	-3180.07
MP2	-3181.05
MP3	-3181.12
MP4	-3181.18

Tabla 6.2: Comparación de energías totales entre métodos *ab-initio* usuales (ref. [71]) y el cálculo nuestro con DFT.

tabla 6.2, en comparación con métodos Hartree-Fock(HF) con correcciones MP2. Creemos que nuestros resultados son los esperados respecto de la precisión del cálculo, y están totalmente de acuerdo con los de otros trabajos. En la ref. [70], que presenta cálculos *ab-initio* utilizando DFT con la misma funcional que nosotros (6-311G*), una base de funciones muy similar, y además emplea esa misma base para cálculos de HF/MP2. Se argumenta que las mínimas diferencias entre los resultados (filas 3 y 4 de la tabla 6.1) evidencian que el tratamiento de la correlación y el nivel de teoría utilizado son correctos para el estudio de estas moléculas.

6.2.2. Densidad de Carga Electrónica

Luego de la optimización de la geometría de la molécula, calculamos su densidad de carga electrónica. En la figura 6.2 se muestra las curvas de nivel para el Laplaciano de la densidad electrónica en un plano que pasa por uno de los átomos y contiene al eje perpendicular al plano de la molécula. Es decir, el plano en el cuál debiera ser máxima la carga de los lóbulos fuera del sitio atómico. Este plano es el mismo del trabajo experimental reproducido en la figura 6.1. La similitud entre ambas figuras es clara. Además del mencionado trabajo experimental[50], encontramos sólo un antecedente de cálculo de la densidad de carga electrónica de S_8 con métodos *ab-initio*. Se trata de un estudio de pequeños *clusters* de azufre utilizando el método Car-Parrinello [72]. Allí también se calcula la densidad de carga con resultados coincidentes con el trabajo experimental ya citado y el cálculo *ab-initio* aquí presentado. La distancia entre el sitio atómico y los máximos de los lóbulos es 0.6Å, en coincidencia con el trabajo experimental. La disposición espacial también coincide en ambos casos.

También es interesante observar la densidad de carga electrónica en el plano de tres átomos consecutivos de la molécula, en la dirección perpendicular de los lóbulos. En la figura 6.3 se comparan la densidad experimental[50] y la calculada en esta Tesis según se describió. Aquí se observa también la expansión de las curvas de nivel hacia la parte exterior del átomo en la dirección de la bisectriz de las ligaduras. Este gráfico está también de acuerdo con los cálculos *ab-initio* realizados mediante el método de Car-Parrinello[72].

Podemos concluir entonces que nuestros cálculos confirman los resultados experimentales[50] en lo que respecta a la anisotropía de la densidad de carga de S_8 . También coinciden en la distribución geométrica, en la cuál encontramos máximos locales de la densidad de carga a una distancia de aproximadamente 0.69Å del sitio atómico en la posición de los lóbulos híbridos de la molécula. Debemos agregar que, si bien es clara, la anisotropía no representa una fracción muy significativa respecto de la carga electrónica total de la molécula. Esto está de acuerdo con el hecho de que el modelo isotrópico estudiado en los capítulos 4 y 5, describa correctamente tantas propiedades estructurales y dinámicas, aunque desprecia totalmente esta anisotropía atómica. Estimamos el porcentaje de carga dispuesta anisotrópicamente en el plano de los lóbulos (figura 6.2), integrando la diferencia entre la carga total en el plano y la contribución a la carga de los electrones del *core*. Aquí se asume que éstos últimos contribuyen mayoritariamente a la parte isotrópica de la densidad de carga localizada cerca del átomo. Estimamos así, que la densidad anisotrópica en el plano es del orden de 5% de la densidad total. Esto claramente representa una cota máxima porque no

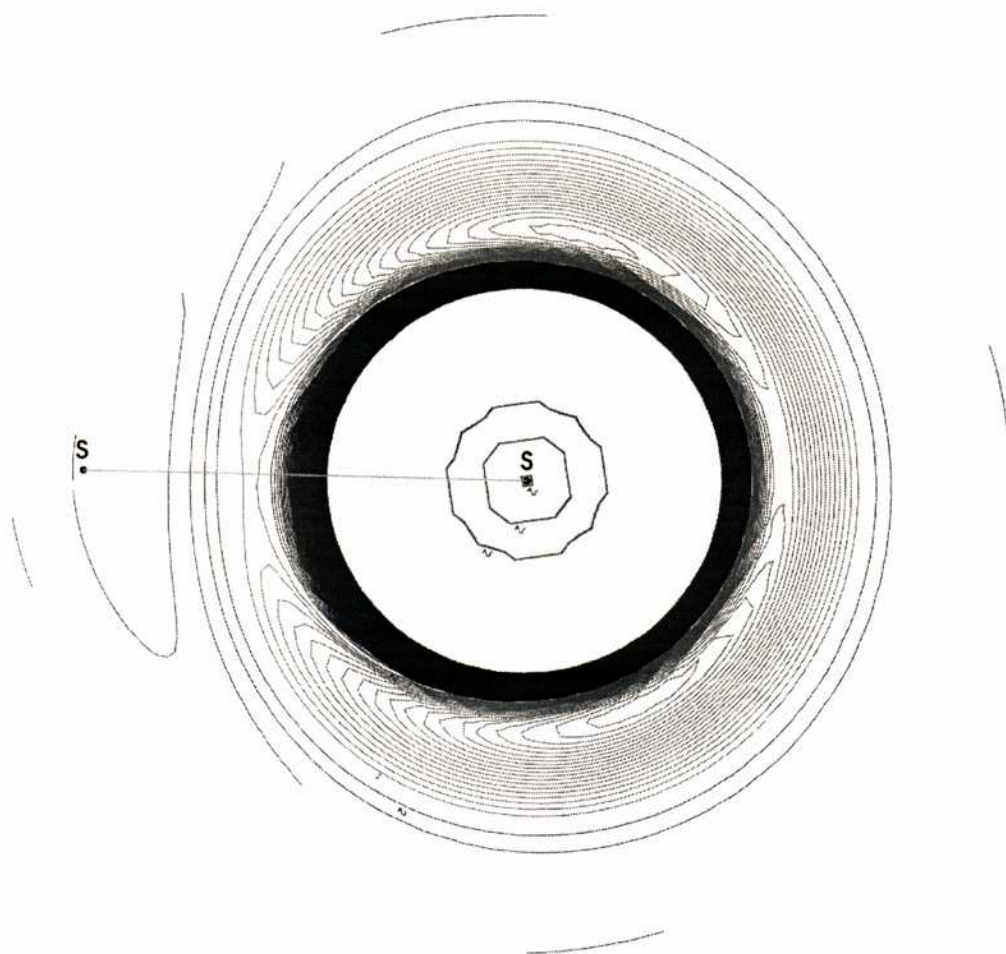


Figura 6.2: Curvas de nivel del Laplaciano de la densidad de carga de nuestro cálculo *ab-initio*. Se muestra el plano que contiene un átomo y es paralelo al vector bisectriz de los dos primeros vecinos. Este es el plano en el cuál debiera ser máxima la carga de los lóbulos de los orbitales moleculares (*lone-pairs*). La distancia S-S en la gráfica es 1.20\AA . La anisotropía se observa claramente y fuera del sitio del átomo a una distancia que estimamos en 0.69\AA , en coincidencia con el trabajo experimental[50].

hemos integrado la densidad fuera del plano de de la figura 6.2.

La figura 6.4 muestra las curvas de nivel correspondientes al potencial electrostático de nuestro cálculo *ab-initio*, en el plano de los lóbulos de un átomo, es decir, en el mismo plano que la densidad de carga de la figura 6.2. La región oscura representa el comienzo del crecimiento repulsivo del potencial y arriba a la derecha se observa el comienzo de la parte atractiva. Las curvas de nivel de esa zona corresponden a potencial atractivo. Los nuevos modelos de potencial debieran coincidir aproximadamente con estas curvas de nivel, en las

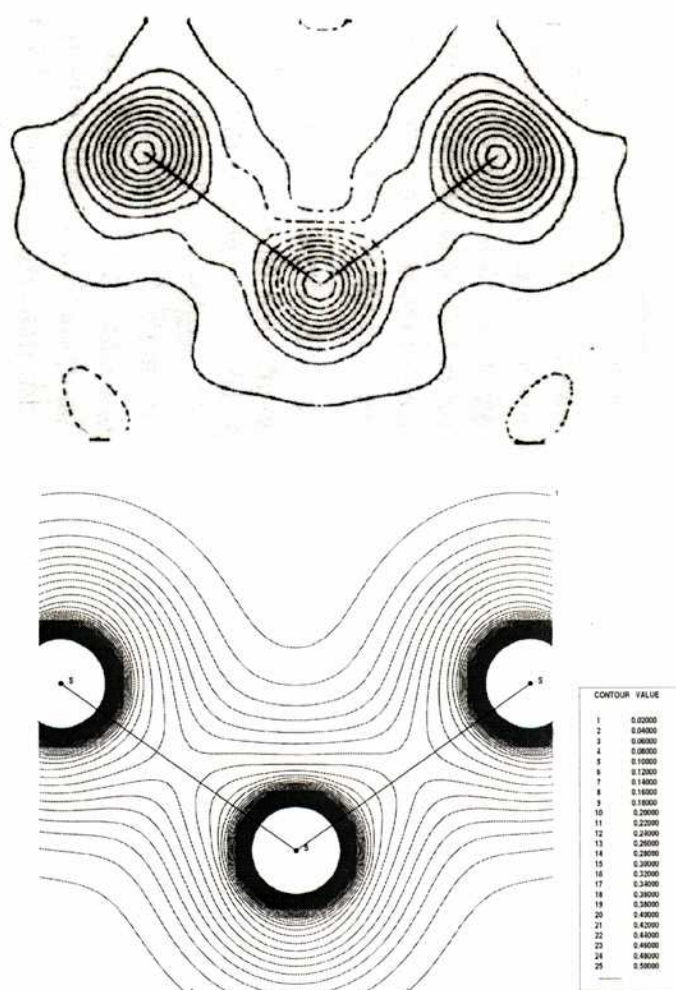


Figura 6.3: Densidad de carga experimental y *ab-initio* en el plano de tres átomos consecutivos. Arriba: experimental medida a 100K, extraída de la ref. [50]. Abajo: Nuestros cálculos *ab-initio*. El ancho total del gráfico es de 7 radios de bohr ($\sim 3.7\text{\AA}$)

regiones a las distancias típicas en las que interactúan los átomos no ligados del sistema.

En las secciones que siguen, utilizaremos las características aquí presentadas de la densidad de carga para proponer modelos anisotrópicos de potencial.

6.3. Modelos anisotrópicos del potencial átomo-átomo

Consideraremos dos modelos simples de potencial anisotrópico basados en la distribución de carga experimental de $\alpha\text{-S}_8$ ya mencionada[50], en la cuál se obtuvo aproximadamente la ubicación de los lóbulos de los orbitales moleculares.

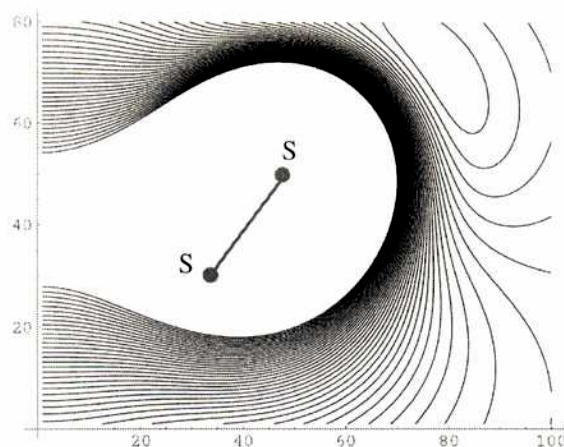


Figura 6.4: Potencial en el plano de los lóbulos. 20 unidades del gráfico equivalen a 1\AA . El punto rojo superior es el átomo del plano y el inferior la proyección sobre el plano de los dos primeros vecinos. La región oscura representa el comienzo del crecimiento repulsivo del potencial y arriba a la derecha se observa el comienzo de la parte atractiva.

Nuestro primer modelo anisotrópico reemplaza al modelo isotrópico (ISO) que presentamos en la sección 3.5, cambiando el sitio de interacción de Lennard-Jones, por cuatro sitios a una distancia d_{ani} del átomo S. Dos de esos sitios se localizan a lo largo de la dirección de ligadura SS, y los otros dos se generan con el elemento de simetría S_4 , aplicado en la posición atómica (sitios azules en la figura 6.5). La ubicación final de los sitios *ani* está representada por los puntos rojos en la figura 6.5. Tomando un potencial de Lennard-Jones en cada sitio desplazado, representamos la anisotropía de la densidad de carga alrededor de cada átomo. Estos sitios *ani* se encuentran en el interior de la región repulsiva del potencial isotrópico ($d_{ani} = 0.6\text{\AA} < \frac{\sigma_{iso}}{2} = 1.695\text{\AA}$), por lo cual estas interacciones átomo-átomo no ligado son una leve perturbación del modelo isotrópico utilizado en los capítulos 4 y 5.

Tomamos dos valores distintos para la distancia d_{ani} . El primero, $d_{ani}=0.6\text{\AA}$ es el valor experimental determinado a 100K en la referencia [50]. El segundo, $d_{ani}=0.1\text{\AA}$ fue incluido porque consideramos que al no poner interacciones en el sitio S, la anisotropía es quizás artificialmente grande. Con el valor más cercano al sitio atómico, el potencial será un poco mayor en la dirección de los lone-pairs, sin perder el centro de interacción principal que se encuentra en el átomo. Este modelo lo llamamos ANI- S_4 . Los nuevos parámetros de LJ para estos sitios, se ajustaron con el valor de la energía potencial de α - S_8 a 300K y se muestran en la tabla 6.3.

A partir de los resultados para ANI- S_4 , que detallaremos en las secciones siguientes,

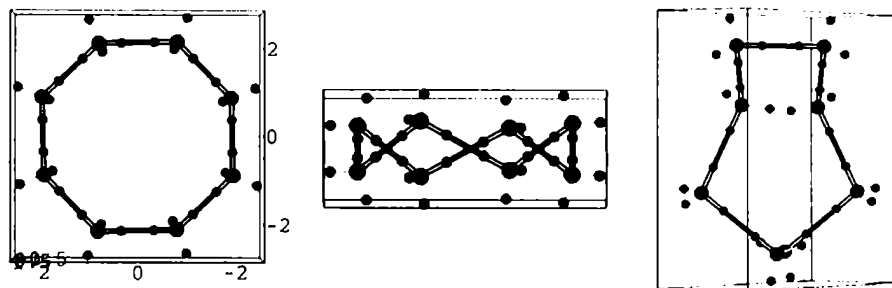


Figura 6.5: Esquema del modelo ANI-S₄, desde distintas direcciones. Los puntos más grandes representan a los átomos, cada uno de los cuales es reemplazado por 4 sitios Lennard-Jones a distancia d_{ani} de la posición atómica (puntos más pequeños).

Modelo	$\sigma[\text{Å}]$	$\epsilon[\text{kJ/mol}]$
ANI-S ₄ , $d_{ani}=0.6 \text{ Å}$	2.87	0.225
ANI-S ₄ , $d_{ani}=0.1 \text{ Å}$	3.35	0.115
ANI _⊥	3.17	0.15
Isotrópico	3.39	1.712

Tabla 6.3: Parámetros de Lennard-Jones para los modelos anisotrópicos. Para facilitar la comparación, también se incluye el modelo isotrópico.

decidimos también estudiar un segundo modelo (ANI_⊥) en el cual situamos los dos sitios externos de forma casi perpendicular al plano determinado por el átomo S correspondiente y los dos vecinos siguientes a los primeros. La figura 6.6 muestra la ubicación de los sitios *ani*: dos de ellos en la dirección de las ligaduras de átomos vecinos y los otros dos se generan desplazando dos sitios a una distancia $d_{ani}=0.6\text{Å}$ del sitio S_j correspondiente, y orientando el segmento formado por los dos nuevos sitios a lo largo de los vectores: $\pm[(S_{j+2}-S_{j+1}) + (S_{j-2}-S_{j-1})]$. Es decir, los sitios externos están en el plano aproximadamente perpendicular que forman por $S_{j-1}S_jS_{j+1}$. Los parámetros LJ, que se muestran en la tabla 6.3, se ajustaron como antes, para α -S₈ a 300K. Cabe agregar que esta posición es sugerida en la ref. [50] a partir del análisis de la densidad de carga que arrojan cálculos cuánticos de orbitales moleculares para la molécula H₂S₂. También nos ofrece una forma sencilla de calcular los sitios *ani* en cada paso de tiempo, a partir de las posiciones atómicas que se integran en las simulaciones.

El potencial intramolecular utilizado para la simulaciones con estos modelos es idéntico al de los capítulos precedentes para los grados de libertad de *bending* y torsión (ver sección 3.5). Como antes, también se mantuvo constante la distancia de ligadura entre átomos

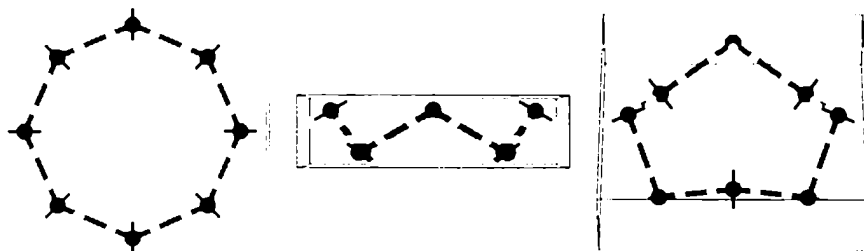


Figura 6.6: Esquema del modelo ANI_\perp , desde distintas direcciones. Los puntos claros muestran los sitios anisotrópicos que reemplazan a los átomos. En el texto se comentan los detalles de la obtención de los sitios *ani*.

vecinos mediante el algoritmo SHAKE [7].

En la siguiente sección daremos algunos detalles del cálculo de las fuerzas, porque a diferencia del caso isotrópico, los centros de fuerza no coinciden con las posiciones atómicas, por lo cuál hay que trasladar fuerzas y momentos desde los sitios ubicados fuera del sitio atómico (*ani*), también llamados *mass-less* en la literatura, porque no se les asigna masa.

6.4. Cálculo de las fuerzas

El cálculo de la fuerza para los sitios *ani* representa el cambio principal que se realizó en el programa de DM para esta nueva serie de simulaciones. En lo que respecta al cálculo en los distintos *ensembles* y condiciones termodinámicas simuladas (generalmente presión y temperatura constantes), se utilizaron los algoritmos ya explicados en el capítulo 2. Los desarrollos aquí presentados consistieron en adaptar las expresiones generales de la ref. [73] (sección 6.4.1) a nuestro modelo de molécula (sección 6.4.2).

6.4.1. Formalismo general

A cada átomo básico que compone la molécula (estructura primaria) le asociamos una estructura rígida de sitios sin masa (*ani*), cuyas coordenadas están determinadas completamente por la posición de los átomos básicos vecinos. Definimos a continuación las magnitudes asociadas:

\mathbf{R}_i : Coordenada del átomo básico i . Es decir, alguno de los átomos de la molécula S_8 original.

\mathbf{R}_{ij} : define simplemente a $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j$. Si los \mathbf{R} son no coplanares, entonces \mathbf{R}_{ij} donde j indica átomos vecinos linealmente independientes. En las ecuaciones que siguen con $j = 2, 4$ se indican 3 átomos vecinos al átomo i .

$\mathbf{r}_{i\alpha}$: posiciones de las partículas no básicas alrededor del átomo básico i , es decir sitios que no están en la estructura primaria. En nuestro caso son los sitios *ani* sin masa de los modelos ANI-S₄ y ANI_⊥. Tenemos 4 por cada átomo, como se ve en las figuras 6.5 y 6.6.

Con estas cantidades podemos escribir la posición \mathbf{r}_α de cualquier sitio *ani* en función de las posiciones de los sitios originales de los átomos \mathbf{R}_i como una combinación lineal:

$$\mathbf{r}_{i\alpha} = \mathbf{R}_i + a_{\alpha 2}\mathbf{R}_{2i} + a_{\alpha 3}\mathbf{R}_{3i} + a_{\alpha 4}\mathbf{R}_{4i} = \sum_{j=1}^4 C_{\alpha j}\mathbf{R}_j, \quad (6.1)$$

donde α indica un sitio *ani*, $a_{\alpha i}$ y $C_{\alpha i}$ son constantes. Los coeficientes $\{C_{\alpha j}\}$, se obtienen de la geometría del modelo utilizado y cumplen la relación:

$$\sum_{j=1}^4 C_{\alpha j} = 1$$

Tenemos un nuevo conjunto de vínculos que mantiene el mismo número de grados de libertad. Recordemos que en estos modelos, los centros de fuerza (orígenes de los potenciales Lennard-Jones) están en los sitios *ani*, que no tienen masa y las fuerzas se evaluarán en ellos, pero la dinámica (la integración de las ecuaciones de movimiento) se calculará trasladando las fuerzas a los sitios atómicos reales con masa, como en el caso isotrópico.

Debemos entonces, por un lado calcular la posición de los sitios *ani*, dada la posición de los sitios reales. Eso lo conseguimos mediante la expresión 6.1 y los $C_{\alpha i}$ dependen de la geometría del modelo. Por otro lado, debemos evaluar las fuerzas en los sitios \mathbf{r}_α . El tratamiento de los vínculos es idéntico al ya explicado en la sección 2.4, para los vínculos en la distancia de ligadura. Se agregan simplemente, los vínculos impuestos para que los sitios *ani* se muevan solidariamente a los átomos reales de la molécula. Tenemos entonces:

$$\sigma_{ij} \equiv (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)^2 - d_{ij}^2 = 0 \quad i > j = 1, 4. \quad (6.2)$$

$$\tau_\alpha \equiv \sum_{i=1}^4 C_{\alpha i}\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_\alpha = 0 \quad \alpha = 1, n_s, \quad (6.3)$$

donde σ_{ij} nota las ecuaciones de vínculos para las partículas reales y τ_α los vínculos de las partículas sin masa. n_s es el número de partículas sin masa que están vinculadas a las partículas reales⁴ de coordenadas \mathbf{R}_i . Siguiendo la ref. [73]. Las ecuaciones de movimiento resultarían:

$$M_i \ddot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{F}_i - \sum_{k=1}^{n_b-1} \sum_{j=k+1}^{n_b} 2\mathbf{R}_{jk}(\delta_{ij} - \delta_{ik})\lambda_{jk} - \sum_{\beta=1}^{n_b} C_{\beta i} \boldsymbol{\mu}_\beta \quad (6.4)$$

$$m_\alpha \ddot{\mathbf{r}}_\alpha = \mathbf{f}_\alpha + \boldsymbol{\mu}_\alpha \quad (6.5)$$

donde λ_{jk} son los multiplicadores de lagrange asociados con los vínculos σ y $\boldsymbol{\mu}$ son los multiplicadores asociados a los vínculos τ . M_i son las masas de los átomos reales y m_α las masas de los átomos secundarios. En nuestro caso los átomos secundarios son sin masa⁵ ($m_\alpha = 0$), con lo cual la ec. 6.5 se reduce a:

$$\boldsymbol{\mu}_\alpha = -\mathbf{f}_\alpha,$$

Reemplazando en la ec. 6.4, tenemos todo en función de magnitudes ya conocidas. Los vínculos de los sitios *ani* simplemente transfieren las fuerzas que actúan en los puntos α a los puntos básicos de los átomos \mathbf{R}_i . La magnitud de la contribución de la fuerza de los sitios *ani* \mathbf{f}_α es $C_{\alpha i} \mathbf{f}_\alpha$, cuando la aplicamos sobre los átomos \mathbf{R}_i . La forma en que se obtienen los multiplicadores λ_{jk} es el algoritmo SHAKE, explicado en la sección 2.4.

6.4.2. Adaptación a nuestro modelo de molécula

Para el cálculo de la fuerza en nuestros modelos utilizamos un caso particular del desarrollo explicado en la sección anterior. Si los átomos \mathbf{R}_i , que se toman como estructura básica están en un plano, y quiere describirse un sitio α fuera del plano, la combinación lineal de la ec. 6.1 no permite generarlo. En nuestro caso tomamos como estructura básica tres átomos consecutivos de la molécula S_8 y con ellos queremos generar los sitios de los lóbulos que estan fuera del plano de esos tres átomos. En este caso se agrega a los tres vectores básicos, por ejemplo \mathbf{R}_1 , \mathbf{R}_2 y \mathbf{R}_3 , el vector ortogonal al plano generado por ellos

⁴Los índices i y j en la ec. 6.2 y la sumatoria de la ec. 6.3 van hasta 4 porque es la cantidad de partículas reales mínimas que se necesitan para generar sitios *ani* tridimensionales. Esto cambiaría si la estructura molecular tomada como básica, fuera plana o lineal como se detalla en la ref. [73]

⁵En el caso general, podrían ser átomos reales para algún modelo de molécula.

$\mathbf{R}_{21} \times \mathbf{R}_{31}$. La condición 6.3 queda entonces de la forma:

$$\boldsymbol{\tau}_\alpha = C_{\alpha 1} \mathbf{R}_1 + C_{\alpha 2} \mathbf{R}_2 + C_{\alpha 3} \mathbf{R}_3 + C_{\alpha 4} (\mathbf{R}_{21} \times \mathbf{R}_{31}) - \mathbf{r}_\alpha = 0. \quad (6.6)$$

con

$$C_{\alpha 1} + C_{\alpha 2} + C_{\alpha 3} = 1$$

Reemplazando 6.6 en 6.4 y usando también $\boldsymbol{\mu}_\alpha = -\mathbf{f}_\alpha$ se llega a la contribución a la fuerza sobre el átomo i de la partícula *ani* α :

$$\mathbf{F}_{\mathbf{R}_1}^\alpha = C_{\alpha 1} \mathbf{f}_\alpha + C_{\alpha 4} (\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_3) \times \mathbf{f}_\alpha, \quad (6.7)$$

Así completamos todos los elementos para realizar la simulación:

- Los coeficientes $C_{\alpha i}$ se obtienen de las características geométricas del modelo propuesto.
- Las fuerzas \mathbf{f}_α sobre los sitios *ani* se calculan de la derivada del potencial evaluado en cada sitio *ani*.
- Las fuerzas reales sobre los átomos $\mathbf{F}_{\mathbf{R}_1}^\alpha$ se calculan desplazando las fuerzas de los sitios *ani* al correspondiente átomo real mediante la expresión 6.7.
- Se realiza la dinámica molecular tal como se explicó en el capítulo 2.1, integrando las ecuaciones de movimiento para cada átomo S y calculando nuevamente, en cada paso de tiempo, la posición de los sitios *ani* que lo rodean.

6.4.3. Generación de los sitios *ani*

Tomemos como ejemplo el modelo ANI-S₄ y calculemos la posición de los sitios *ani* a partir de tres vecinos consecutivos de la molécula S₈. Los coeficientes $C_{\alpha i}$ los obtenemos de expresar sitios *ani* en función de los sitios reales. Si definimos d_{ani} la distancia a los sitios *ani*, d_{ss} la longitud de la ligadura, y β el ángulo entre dos ligaduras consecutivas, queda para este modelo:

$$\mathbf{r}_1 = \left(1 - \frac{d_{ani}}{d_{ss}}\right) \mathbf{R}_i + \frac{d_{ani}}{d_{ss}} \mathbf{R}_{i-1}$$

$$\begin{aligned}
&= \left(1 - \frac{d_{ani}}{d_{ss}}\right)\mathbf{R}_i + \frac{d_{ani}}{d_{ss}}\mathbf{R}_{i+1} \\
\mathbf{r}_{3,1} &= \left(1 + \frac{d_{ani}}{d_{ss}}\right)\mathbf{R}_i - \frac{1}{2}\frac{d_{ani}}{d_{ss}}(\mathbf{R}_{i-1} + \mathbf{R}_{i+1}) \pm \frac{d_{ani}}{2d_{ss}^2\cos(\beta/2)}(\mathbf{R}_{i-1} - \mathbf{R}_i) \times (\mathbf{R}_{i+1} - \mathbf{R}_i),
\end{aligned}$$

donde d_{ss} , d_{ani} y β están fijos y \mathbf{R}_i se obtienen en cada paso de dinámica.

6.5. Detalles de los cálculos de DM

Realizamos simulaciones con estos modelos de potencial en el intervalo de temperaturas 50-450K. Las fuerzas fueron calculadas según se explicó en la sección 6.4 y el resto de los algoritmos fueron exactamente idénticos a los explicados en el capítulo 2, aplicando esquemas de Lagrangiano extendido para trabajar en el *ensemble* NPT. En cada punto del diagrama de fases las muestras se equilibraron por 20000 a 30000 pasos de tiempo de 0.01ps. Se tomaron los promedios sobre la trayectoria en los siguientes 20ps. Cerca de las transiciones de fases incrementamos los tiempos de estabilización varias veces, según fue necesario.

Este es el procedimiento seguido, excepto para el modelo ANI-S₄ con $d_{ani}=0.6\text{\AA}$. Luego de la termalización a la temperatura y presión requeridas, estas corridas presentaron una importante deriva de la energía total del sistema (que incluye las contribuciones de las coordenadas extendidas como y y variable asociada a la temperatura). Es decir, no se conserva adecuadamente la energía extendida del sistema. Esto lo atribuimos esencialmente a que el modelo de molécula propuesto es sólo marginalmente estable para $d_{ani}=0.6\text{\AA}$. Por esta razón sólo incluimos, con el fin de comparar con los otros modelos, la estructura y energía configuracional que se miden (luego de un transitorio adecuado) durante la trayectoria de equilibración. De esta forma, siguiendo la ref. [41] se simula el *ensemble* canónico (NVT). Recalcamos que este problema se encontró sólo para el modelo ANI-S₄ con $d_{ani}=0.6\text{\AA}$, en los demás casos, incluyendo ANI-S₄ con $d_{ani}=0.1\text{\AA}$, los resultados corresponden a mediciones en la trayectoria libre en el espacio de fases.

Estimamos la energía libre de las muestras en cada punto del diagrama de fase, evaluando la contribución de los modos de vibración a la entropía. Este método[74] se usa extensamente en cálculos de suma de redes y lo explicamos en detalle en el capítulo siguiente. En un primer paso se calcula la densidad de estados vibracionales $VDS(\nu)$ a partir de la función de autocorrelación de velocidades, que se obtiene directamente de las simulaciones de DM. Luego se considera la estadística de un sistema de osciladores armónicos

de las frecuencias adecuadas. A partir de esto puede calcularse la energía interna, entalpía y energía libre del sistema. Los detalles de esta aproximación cuasi-armónica se explicarán en la sección 7.4.2, en el marco del capítulo 7, dedicado a cálculos de energía libre.

6.6. Resultados de la simulaciones

Usando el modelo ANI-S₄, con distancias $d_{ani}=0.1$ y 0.6\AA , la muestra ortorrómbica α -S₈ no presenta espontáneamente la transición a la fase monoclinica α -S₈ al bajar progresivamente la temperatura por debajo de los 200K. Sin embargo, al iniciar una serie de simulaciones con una muestra de la estructura α' -S₈ inicial, ésta demuestra ser estable en la escala temporal de las simulaciones (200 ps.), con una energía media menor que la correspondiente a α -S₈, en todo el rango de temperaturas medidas (100-400K).

La figura 6.7 muestra la energía configuracional y por molécula como función de la temperatura para las cuatro fases estudiadas, usando el modelo ANI-S₄ con $d_{ani}=0.1$. La tabla 6.4 incluye los parámetros de este modelo para los dos valores de d_{ani} estudiados a temperaturas de 100 y 300K, como así también los datos correspondientes a los demás modelos, para facilitar la comparación.

Con el modelo ANI_⊥, cuyos resultados se presentan en la figura 6.8, se observan cambios muy significativos respecto de los casos anteriores (comparar con la figura 6.7). Los parámetros estructurales obtenidos en general concuerdan mejor con los experimentos, como surge de la comparación de ambos en la tabla 6.4. Pero la diferencia más notable entre ANI_⊥ y el resto de los modelos, incluyendo el isotrópico, es que no presenta los dos problemas mencionados en la sección inicial de este capítulo. La figura 6.8 muestra claramente que la estructura α -S₈ de bajas temperaturas tiene menor energía configuracional y volumen por molécula que α' -S₈. En la misma figura se observa que el volumen por moléculas de γ -S₈ es mayor que α -S₈ y coincide con el valor medido experimentalmente a 300K (ver tabla 6.4). Este es el único modelo para el cuál ocurre esto.

Debemos destacar de todas formas que α' -S₈ podría ser una fase metaestable del azufre elemental, porque es calculada estable con todos los modelos estudiados, en las escalas de tiempos consideradas.

La fase orientacionalmente desordenada β -S₈ que se reprodujo bien con el modelo isotrópico (ver sección 4.3.2), también se observa con los modelos ANI-S₄ y ANI_⊥. A altas temperaturas, las moléculas en los sitios (0,0,0) y (1/2,1/2,1/2) están dinámicamente desordenadas. El eje principal de inercia perpendicular al plano de la molécula realiza un

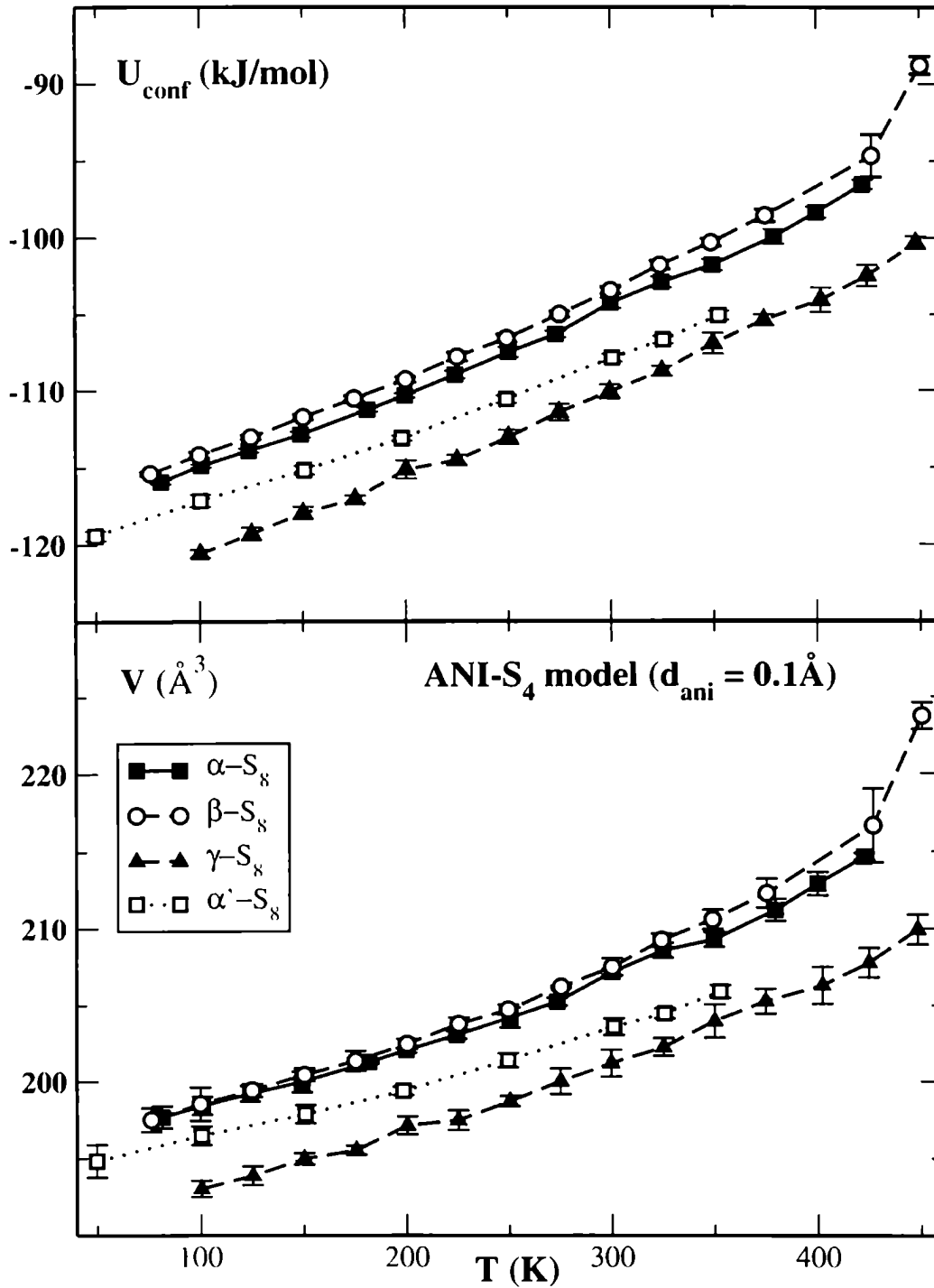


Figura 6.7: Energía Configuracional U_{conf} (kJ mol) y volumen por molécula (\AA^3) a 0kbar y en función de la temperatura para el modelo ANI- S_4 con $d_{ani} = 0.1 \text{ \AA}$.

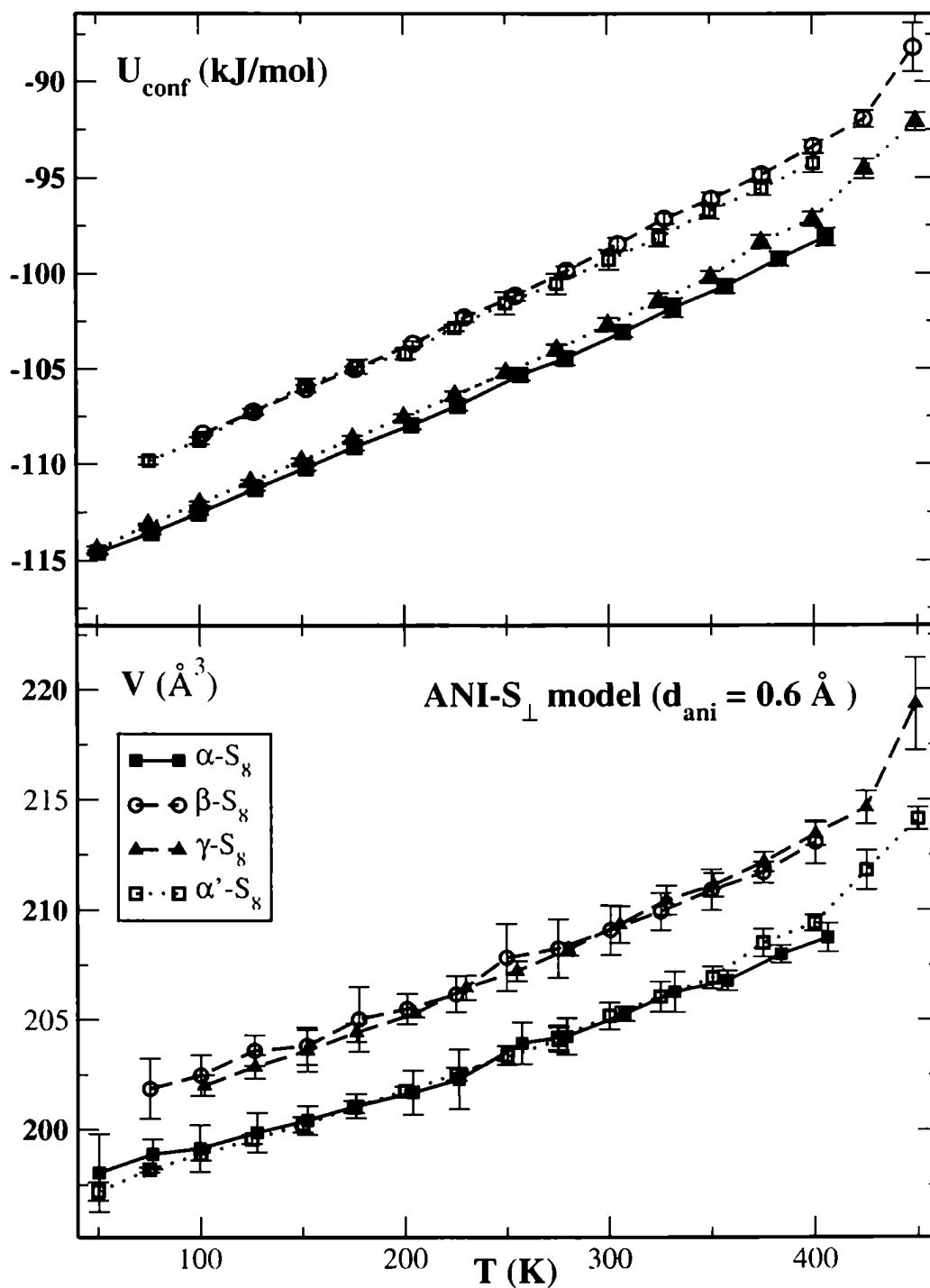


Figura 6.8: Energía configuracional U_{conf} (kJ/mol) y volumen por molécula (\AA^3) a 0kbar y en función de la temperatura de las simulaciones con el modelo anisotrópico ANI- S_{\perp} . Notar las diferencias cualitativas para las fases α y α' , con el modelo ANI- S_{\parallel} de la figura 6.7.

movimiento de libración, mientras la molécula se reorienta en el plano. Calculamos un tiempo característico de reorientación en el plano molecular de 9ps a 375K para el modelo ANI-S₁ ($d_{ani} = 0.6\text{Å}$) y alrededor de 50ps a 375K con el modelo ANI_⊥. Aunque no se observa una transición pronunciada, al disminuir la temperatura de la muestra debajo de los 150K, las dos moléculas de la celda primitiva orientacionalmente desordenadas a altas temperaturas, se encuentran ordenadas y relacionadas por un eje de simetría cristalino C₂.

En la figura 6.9 se presenta la energía libre de Gibbs calculada con la aproximación cuasi-armónica para el modelo ANI_⊥. Se comparan las cuatro fases estudiadas α -, α' -, β - y γ -S₈. A bajas temperaturas, la estabilidad relativa sigue diferencias similares a la energía potencial, mientras que a altas temperaturas se observa un acercamiento de las cuatro fases. No se observan cruces que serían indicadores de transiciones de fases. Según la energía libre, α' -S₈ es la estructura menos estable, repitiéndose el comportamiento que presenta la energía configuracional dada por el modelo ANI_⊥.

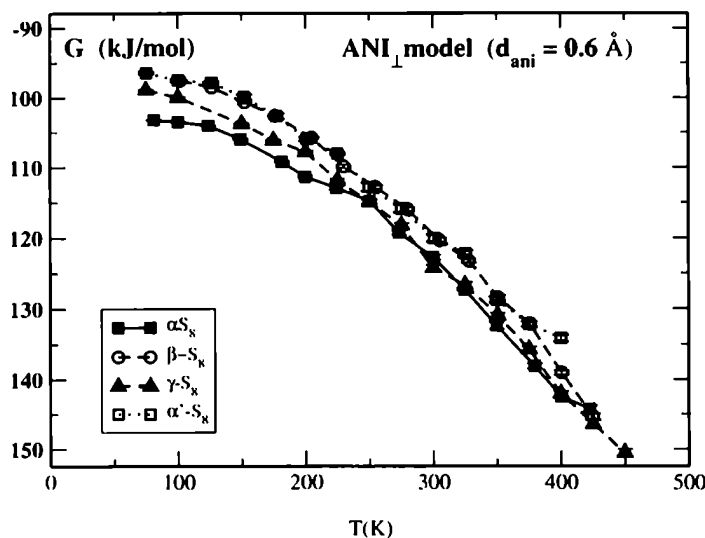


Figura 6.9: Energía libre de Gibbs en kJ/mol a 0kbar y como función de la temperatura para el modelo ANI_⊥ con $d_{ani}=0.6\text{Å}$. Se calculó en la aproximación cuasi-armónica.

La tabla 6.4 presenta la comparación de los datos estructurales para los modelos anisotrópicos, isotrópico y los datos experimentales .

La transición α - β no se encuentra espontáneamente en nuestras simulaciones, ni se observa en la estimación de la energía libre. Este comportamiento es similar al del modelo isotrópico e incluso al de los experimentos en los cuales como ya se dijo, estados metaestables se mantienen por días [55], si la transiciones no son promovidas por el desorden de

la muestra. La transición sólido-líquido se encuentra alrededor de los 400K, pero como en el caso isotrópico, sólo en una muestra inicialmente desordenada, esto se simuló utilizando un algoritmo que permite cambios en el volumen pero mantiene la forma cúbica de la celda DM. El desorden es generado incrementando la temperatura a 500K y luego siguiendo la evolución en ciclos de calentamiento y enfriamiento en el intervalo de temperaturas 350-450 K.

El resultado es totalmente similar al de la figura 4.6 y por eso no se presenta, aunque re-
marcamos que experimentalmente esta transición incluye el componente físico de la ruptura de ligaduras de las moléculas que no está incluida en nuestro modelo. Un estudio profundo de la fase líquida mediante simulaciones debiera contemplar la posibilidad de ruptura y recomposición de las moléculas, para dar cuenta de los procesos físicos característicos de esta fase.

Fases/modelos	Z	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (deg.)	V(Å ³)
α -S ₈ (Ref. [75])	16	10.4646(1)	12.8660(1)	24.4860(3)	-	206.046(98)
T =300 K, <i>iso</i>		10.34(10)	13.20(3)	24.32(7)		207.3(1.0)
T =300 K, ANI-S ₄ ($d_{ani}=0.1\text{Å}$)		10.48(15)	13.01(3)	24.29(30)		207.2(2)
T =300K ANI-S ₄ ($d_{ani}=0.6\text{Å}$)		10.41(3)	13.08(4)	24.24(12)		206.8(8)
T =300K, ANI _⊥ ($d_{ani}=0.6\text{Å}$)		10.24(4)	12.78(4)	25.07(3)		205.3(3)
β -S ₈ (Ref.[33]297K)	6	10.926(2)	10.855(2)	10.790(3)	95.92(2)°	212.15
T =370K, <i>iso</i>		11.01(11)	10.75(3)	10.79(10)	97.48(7)°	211.3(7)
(T =375 K) ANI-S ₄ ($d_{ani}=0.1\text{Å}$)		11.00(1)	10.80(6)	10.80(9)	96.89(4)°	212.3(9)
T =375K, ANI-S ₄ ($d_{ani}=0.6\text{Å}$)		10.86(1)	11.07(3)	10.59(10)	93.4(6)°	211.0(3)
(T =375 K) ANI _⊥ ($d_{ani}=0.6\text{Å}$)		10.61(2)	10.92(2)	10.94(2)	92.7(1)°	212.2(1)
γ -S ₈ (Ref. [76])	4	8.442(30)	13.025(10)	9.356(50)	124.98(30)°	210.8(1.3)
T =300K, <i>iso</i>		8.03(13)	13.16(14)	8.88(11)	120(3)°	202.5(2.5)
T =300K ANI-S ₄ ($d_{ani}=0.1\text{Å}$)		8.03(10)	13.16(4)	8.89(8)	121(2)°	201.2(9)
(T =300 K) ANI-S ₄ ($d_{ani}=0.6\text{Å}$)		8.04(9)	13.30(13)	8.96(8)	121.3(8)°	204.9(3)
(T =300 K) ANI _⊥ ($d_{ani}=0.6\text{Å}$)		8.21(4)	13.05(5)	9.11(5)	122.9(4)°	209.3(8)
α' -S ₈	16					
(T =100 K) <i>iso</i>		13.18(7)	9.31(5)	26.7(1)	76.1(5)	198.9(9)
(T =100 K) ANI-S ₄ ($d_{ani}=0.1\text{Å}$)		13.08(7)	9.49(5)	26.0(1)	77.1(6)	196.5(6)
(T =100 K) ANI-S ₄ ($d_{ani}=0.6\text{Å}$)		13.29(7)	9.39(5)	26.3(3)	76.4(4)	199.3(6)
(T =100 K) ANI _⊥ ($d_{ani}=0.6\text{Å}$)		13.07(12)	9.38(10)	27.0(1)	78.2(6)	202.5(9)

Tabla 6.4: Parámetros de red experimentales y calculados: a,b,c (Å) y ángulo monoclinico β (grados). *iso* denota los cálculos realizados con el modelo átomo-átomo isotrópico discutido en el capítulo 4. ANI indica los modelos anisótropicos detallados en este capítulo. Z es el número de moléculas en la celda, V (Å³) el por molécula.

6.7. Conclusiones

En este capítulo propusimos y evaluamos con un conjunto de simulaciones en función de la temperatura, en el *ensemble* NPT, dos modelos de potencial anisotrópicos. La motivación surgió porque, a pesar de la gran cantidad de propiedades estructurales y dinámicas que reproduce el modelo isotrópico para las fases cristalinas del azufre, tal como se detalló en los capítulos 4 y 5, encontramos dos resultados muy discordantes con los experimentos. Nos referimos a la densidad de la fase γ -S₈ y a la fase monoclinica α' -S₈ de bajas temperaturas, de la cuál no hay evidencia experimental, pero ocurrió espontáneamente en nuestras primeras simulaciones.

Esta fase α' -S₈ podría ser metaestable o simplemente un artefacto de nuestro modelo de potencial para la molécula S₈. Por lo tanto, consideramos que la primera mejora con sentido físico podría ser el uso de potenciales intermoleculares que de la anisotropía en la densidad de carga electrónica real de la molécula S₈. La principal característica de la densidad de carga electrónica calculada es un aumento local (máximos secundarios) en posiciones alejadas de los sitios atómicos. Para confirmar y caracterizar la anisotropía de la densidad de carga realizamos cálculos cuánticos *ab-initio*, que comparamos con los datos experimentales de rayos X, obteniendo un buen acuerdo. Verificamos la anisotropía de la densidad en el plano de los lóbulos del átomo y estimamos la posición de los picos, con desplazamientos en 0.69Å respecto del sitio atómico, en coincidencia con los trabajos experimentales.

A continuación analizamos dos modelos de potencial anisotrópicos, que denominamos ANI-S₄ y ANI_L. Los cálculos aquí expuestos muestran que ANI-S₄ con simetría local S₄ da lugar a las mismas estructuras estables que el modelo anisotrópico en la escala de tiempos de nuestras simulaciones. El modelo isotrópico parece más sensible a cambios en los parámetros termodinámicos p y T que ANI-S₄.

Los resultados obtenidos con el modelo ANI_L son cualitativamente diferentes de todos los demás casos estudiados y presentan un mejor acuerdo general con el total de los datos experimentales, incluso resuelve los dos problemas presentados por el modelo isotrópico. Nuevamente las cuatro estructuras se calculan como estables durante el tiempo de las simulaciones, pero sus energías de cohesión relativas son diferentes. La característica principal es que la fase α -S₈ tiene menor energía configuracional que la fase α' -S₈ en todo el rango de temperatura estudiado, lo cuál está de acuerdo con los experimentos que muestran a α como la fase más estable del azufre. Este modelo también supera al isotrópico porque con él se obtiene una estructura γ menos densa que α -S₈, en coincidencia con los datos

experimentales. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los tiempos de simulación de estos modelos anisotrópicos son 16 veces mayores que los del modelo isotrópico, y su uso puede no ser necesario para realizar simulaciones a altas temperaturas.

Finalmente queremos destacar que los modelos estudiados reproducen gran cantidad de magnitudes estructurales y α' -S₈ es mecánicamente estable en nuestras simulaciones para todos los modelos. Por esta razón creemos que son necesarias mediciones adicionales de estos cristales, porque aunque α' -S₈ no sea la fase más estable, bien podría ser una fase metaestable del azufre elemental. Desde el punto de vista de las simulaciones de DM resta realizar cálculos precisos de la energía libre para analizar si coinciden con las estimaciones aquí presentadas en el marco de la aproximación cuasi-armónica.

Capítulo 7

Cálculos de energía libre de las fases

α - S_8 y α' - S_8

El cálculo preciso de la energía libre de un sistema es crucial para analizar la estabilidad relativa de distintas fases en diferentes regiones termodinámicas y para estudiar transiciones de fase[5]. En nuestro trabajo es importante calcular la diferencia de energía libre entre las fases α - S_8 y α' - S_8 , para determinar con precisión cuál de ellas es la estructura más estable. Como ya se dijo, en el capítulo 5, α' - S_8 no se ha medido experimentalmente y en este capítulo determinaremos entonces, si es realmente la fase más estable que resulta del modelo átomo-átomo isotrópico.

Es importante señalar que el cálculo de energías libres o potenciales químicos a partir de simulaciones numéricas es un problema no trivial, porque estas cantidades físicas no son directamente promedios sobre *ensembles*, como la energía o las magnitudes estructurales. Estas últimas se obtienen directamente de las simulaciones, mientras que los cálculos de energía libre involucran mediciones del volumen accesible del espacio de fases; es decir, alguna medida de la función de partición del sistema, en lugar de mediciones locales de la densidad de probabilidad. En general, tanto DM como las técnicas de Monte Carlo recorren los puntos de mayor probabilidad del espacio de fases accesible al sistema y eso es suficiente para obtener buenos promedios estadísticos de las magnitudes físicas[4, 5]. En el *ensemble* canónico (NVT), la expresión de la energía libre es[5]:

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln(Q(N, V, T)) \\ &= -k_B T \ln\left(\frac{\int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N e^{-\beta H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}}{\Lambda^{dN} N!}\right) \end{aligned} \quad (7.1)$$

donde k_B es la constante de *Boltzmann*, d la dimensión del espacio y Q la función de partición canónica. Expresando F como en la ec. 7.1, deberíamos calcular la función de partición Q mediante una simulación, que no es un promedio sobre un *ensemble*. Del mismo modo el potencial químico μ (o la energía libre de Gibbs) y la entropía S son también cantidades “térmicas”, que tampoco se obtienen de manera directa en los experimentos. Los datos experimentales determinan las derivadas primeras de la energía libre, que son cantidades “mecánicas”[4], como por ejemplo la presión y la energía interna:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{NT} = -p$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial(1/T)}\right)_{VT} = E$$

Para medir la energía libre de un sistema a una dada temperatura, usaremos el método de integración termodinámica (IT), que consiste en buscar un camino reversible que vincule el sistema de interés a uno cuya energía libre sea conocida. En las simulaciones numéricas usaremos este método, tomando como referencia sistemas resolubles analíticamente¹. Tenemos la ventaja adicional de no estar limitados a caminos de integración termodinámica “físicos”. Pueden tomarse caminos de artificiales, usando los parámetros del potencial como variables termodinámicas.

Existe una gran cantidad de formas de abordar el cálculo de energía libre de un sistema[4, 5], algunas de ellas más adecuadas para líquidos y gases, otras para cristales y también con mayor o menor posibilidades de adaptación a los distintos métodos de cálculo. En nuestro caso se trató de buscar un método adecuado para cristales, que pueda acoplarse a los programas de cálculo de DM desarrollados y usados habitualmente en el grupo. Luego de analizar distintas posibilidades, decidimos implementar el cálculo de integración termodinámica, utilizando como sistema de referencia el cristal de Einstein. En la sección 7.2 se explican los fundamentos teóricos de la integración termodinámica y de su implementación. Previamente, en la sección 7.1 se comenta un método aproximado para estimar la energía libre en base a la densidad de modos normales de vibración. Esta aproximación es útil por su facilidad de implementación y rapidez para estimar energía libre, entropía y calor específico, en la aproximación cuasi-armónica. Hemos usado este cálculo

¹Para un fluido denso por ejemplo, es natural tomar un camino reversible hacia un gas muy diluido que pueda considerarse en la aproximación de gas ideal. Para sólidos, estados de referencia típicos son el cristal armónico, resoluble analíticamente vía el formalismo de matriz dinámica o el cristal de Einstein.

en diferentes etapas del trabajo[77, 78] de Tesis ², teniendo en cuenta que es al menos, un orden de magnitud más rápido que IT. En las secciones 7.3, 7.4 y 7.5 se discuten detalles del cálculo, resultados y conclusiones respectivamente y se comparan los dos métodos empleados: el de la aproximación cuasi-armónica y el de integración termodinámica.

7.1. Una primera estimación de la energía libre

La estimación de la energía libre en la aproximación cuasi-armónica es de uso habitual en cálculos de suma de redes en la aproximación armónica[74, 79]. Recientemente se aplicó con un buen acuerdo con los experimentos, por ejemplo, al cálculo del calor específico en una transición de fase líquido-vidrio[80] y en las fases condensadas del glicerol[81].

Basándonos en Born y Huang [74], la energía libre de un cristal armónico, con N_d grados de libertad, es decir N_d osciladores armónicos independientes, puede calcularse como:

$$F = \sum F_i = U_{conf} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_d} h\nu_i + k_B T \sum_{i=1}^{N_d} \ln(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}}), \quad (7.2)$$

donde U_{conf} es la energía configuracional media del sistema, ν_i son las frecuencias de vibración de un sistema con N_d grados de libertad, k_B la constante de Boltzman y T la temperatura.

Implementamos la aproximación cuasi-armónica en dos pasos. Primero se calcula la función de autocorrelación de velocidades atómicas $C(t)$ como fue definida en la sección 2.8.1. usando los datos acumulados en una trayectoria libre de DM en el espacio de fases del sistema. Luego se obtiene la densidad de estados vibracionales como la transformada de Fourier de la función $C(t)$, reemplazando la suma en frecuencias de la ecuación 7.2 por una integral pesada con la densidad de estados vibracionales $D(\nu)$. Debe tenerse en cuenta el factor de normalización de forma que se cumpla:

$$\int D(\nu) d\nu = N_d$$

En el caso de la molécula S_8 , con 8 vínculos por molécula³, es $N_d = 16N_{mol}$. Pasando al límite continuo en la ecuación 7.2, la energía libre se expresa de la forma[74]:

²Ver capítulo 6.

³La longitud de la ligadura es fija, como se comentó en la sección 3.5.

$$F = U_{conf} + \frac{1}{2} \int d\nu D(\nu) h\nu + k_B T \int d\nu D(\nu) \ln(1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}) . \quad (7.3)$$

De esta ecuación para F pueden derivarse la entropía S y la energía interna del sistema U como:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \int \frac{e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \frac{h\nu}{T} D(\nu) d\nu ,$$

$$U = F - TS = U_{conf} + \frac{1}{2} \int d\nu D(\nu) h\nu + \int \frac{e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \frac{h\nu}{T} D(\nu) d\nu .$$

Las aproximaciones involucradas en este cálculo cuasi-armónico, usando los datos de una única corrida de DM, son las siguientes:

- U_{conf} se calcula promediando, sobre el tiempo y las moléculas, la energía potencial por molécula obtenida de una trayectoria de DM: $U_{conf} = \langle U \rangle$, no es el mínimo valor U_0 de la energía del cristal de Einstein de la ecuación 7.7.
- La densidad de estados vibracionales $D(\nu)$ de la caja de DM, debido a su tamaño finito (está formada por una pocas celdas primitivas) no provee una medición precisa de la densidad de estados, tal como está dada por las curvas de dispersión reales del cristal: las frecuencias son medidas en unos pocos puntos del espacio recíproco. Tener en cuenta aquí que habrá tantos modos normales como grados de libertad tenga el sistema, y en la simulación son por supuesto muchos menos que los 10^{23} por mol de muestra real. En particular, se pierden en la simulación los modos de menor frecuencia, cuyas longitudes de onda son mayores que la caja de dinámica molecular.
- Las frecuencias anarmónicas de la muestra pueden ser medidas en forma precisa con la simulación, pero la ecuación 7.2 es exacta sólo para potenciales estrictamente armónicos⁴[74].

A partir de la ecuación 7.3 puede obtenerse fácilmente la entropía del sistema, en base a las relaciones termodinámicas:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V , \quad C_v = \left(\frac{\partial(F+TS)}{\partial T}\right)_V$$

⁴Por ese motivo la ec. 7.3 es llamada "cuasi-armónica"

Compararemos los resultados de este método en la sección 7.4 con los provenientes del cálculo de energía libre, que se explica a continuación.

7.2. Integración Termodinámica

El esquema de Integración termodinámica que utilizamos se basa en el que propusieron Frenkel y Ladd [82], pero incluyendo dos términos de corrección explicados en las referencias [83, 5]. El método propone, esencialmente, una integración termodinámica a lo largo de un camino reversible entre el sistema cuya energía libre interesa conocer y un sistema de referencia, cuya energía libre puede ser calculada analíticamente[5, 82, 83]. Para sistemas cristalinos, un buen sistema referencia es el cristal de Einstein⁵, para el cuál la energía interna es sencillamente:

$$U_{Einstein} = U(\{\mathbf{r}_0^N\}) + \sum_{i=1}^N \alpha(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i0})^2, \quad (7.4)$$

donde $\{\mathbf{r}_0^N\}$ es el conjunto de coordenadas atómicas correspondientes al mínimo de energía (coordenadas de equilibrio) y $U(\{\mathbf{r}_0^N\})$ es el mínimo de energía potencial. El segundo término de la derecha en la ecuación 7.4 es la energía potencial armónica de los N osciladores de frecuencia α propuestos en el modelo de Einstein[8]. La constante de fuerza α se toma idéntica para todos los grados de libertad del sistema y su valor se elige de manera tal de obtener un desplazamiento cuadrático medio igual al valor promedio del cristal original: $\langle \Delta r^2 \rangle_{Einstein} \sim \langle \Delta r^2 \rangle_{real}$.

La diferencia de energía entre el cristal real y el de referencia, puede calcularse a lo largo de un camino reversible artificial que una a ambos sistemas. Puede definirse un potencial generalizado en términos de un parámetro λ , que tomará valores entre 0 y 1, de la siguiente forma:

$$\tilde{U}(\lambda) = U(\{\mathbf{r}_0^N\}) + (1 - \lambda)[U(\{\mathbf{r}^N\}) - U(\{\mathbf{r}_0^N\})] + \lambda \sum_{i=1}^N \alpha(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i0})^2. \quad (7.5)$$

Para $\lambda = 0$ recuperamos la energía potencial del cristal original y para $\lambda = 1$ obtenemos la energía del cristal de Einstein:

⁵Se han usado también otros sistemas similares, como por ejemplo el cristal armónico, en el que se asumen interacciones armónicas entre los átomos de la red. Una desventaja de este último es que debe resolverse la matriz dinámica para obtener la energía libre[5].

$$\tilde{U}(\lambda = 0) = U_{sist}$$

$$\tilde{U}(\lambda = 1) = U_{Einstein}.$$

La diferencia de energía libre entre el cristal real y el de referencia está dada por[5, 82]:

$$F(\lambda = 0) - F(\lambda = 1) = - \int_0^1 d\lambda \left(\frac{\partial F(\lambda)}{\partial \lambda} \right) = - \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial \tilde{U}(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda}.$$

y derivando la ecuación 7.5 resulta:

$$F = F_{Einstein} + \int_{\lambda=1}^{\lambda=0} d\lambda \left\langle \sum_{i=1}^N \alpha(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0)^2 - [U(\mathbf{r}^N) - U(\mathbf{r}_0^N)] \right\rangle_{\lambda} \quad (7.6)$$

La energía libre del cristal de Einstein, con el centro de masa (CM) fijo es[84]:

$$\frac{F_{Einstein}}{N} = U(\mathbf{r}_0^N) - \frac{3(N-1)}{2N\beta} \ln\left(\frac{2\pi}{\alpha\beta}\right) - \frac{3 \ln N}{2N} - \frac{\ln V_0}{\beta N} + 3 \ln(\Lambda). \quad (7.7)$$

donde $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$ es la longitud de onda de De Broglie, h la constante de Planck, $\beta = \frac{1}{k_B T}$ la constante de Boltzmann, N el número de átomos y V_0 es el volumen de equilibrio de la muestra.

Si llamamos N_{mol} al número de moléculas del sistema, incluyendo la corrección debida al vínculo de centro de masa del sistema fijo [5, 82, 84] y considerando también una segunda corrección debida a la finitud del sistema[83], la expresión final es:

$$\frac{\beta F}{N_{mol}} = 3 \frac{N}{N_{mol}} \ln(\Lambda) - \frac{3(N-1)}{2N_{mol}} \ln\left(\frac{2\pi}{\beta\alpha}\right) - \frac{3 \ln(N)}{2N_{mol}} - \frac{\ln V_0}{N_{mol}} - \frac{\beta}{N_{mol}} \int_0^1 \langle U_{cin} - U \rangle_{\lambda}. \quad (7.8)$$

La precisión de este cálculo está determinada por una correcta evaluación del último término en la ecuación 7.8, por lo cual se necesitan largas corridas de DM para evaluar el integrando en cada valor de λ .

El centro de masa del sistema se deja fijo en el origen para todos los casos. Esto es necesario porque cada “resorte” del cristal de Einstein (sistema de referencia) está “atado” a la posición de equilibrio de cada átomo. De esta manera, se evitan divergencias en la ec. 7.8 cuando λ está cerca de 0[82, 5].

El tercer término de las ecuaciones 7.7 y 7.8 incluyen un cambio de signo mencionado en la referencia [83], con respecto al trabajo original de Frenkel y Ladd[82], debido al cálculo consistente de la función de partición con vínculo de CM fijo. Este término es despreciable para un sistema grande pero debe ser tenido en cuenta al calcular energías libres absolutas en tamaños de muestra típicos de las corridas de DM[83](ver sección 7.2.2). En la sección 7.2.1 se explica en detalle cómo se obtiene el valor de la constante del resorte α del cristal de Einstein y en la sección 7.2.2 se analiza cómo se deduce 7.8 al fijar el CM. La ecuación 7.8 es la que se usará finalmente en el cálculo de energía libre mediante Integración Termodinámica.

7.2.1. Elección de la constante del fuerza α del cristal de Einstein

La constante de fuerza del resorte para el cristal de Einstein, puede elegirse de forma de integrar con mayor precisión la ecuación 7.8. Es importante que el desplazamiento cuadrático medio de las partículas del sistema de referencia sea lo más parecido posible al sistema real, en lo que respecta a las fluctuaciones y magnitudes de las fuerzas, para todo valor de λ . Esto puede lograrse pidiendo la condición:

$$\left\langle \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{0,i})^2 \right\rangle_{\lambda=0} = \left\langle \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{0,i})^2 \right\rangle_{\lambda=1}$$

y teniendo en cuenta que para el cristal de Einstein, el desplazamiento cuadrático medio es: $\langle r^2 \rangle_{\alpha} = \frac{3k_B T}{2\alpha}$. Podemos obtener un valor razonable para la constante α del resorte, suponiendo al sistema en equilibrio termodinámico y utilizando el teorema de equipartición[7] para la energía potencial:

$$\alpha = \frac{3Nk_B T}{2 \left\langle \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{0,i})^2 \right\rangle}$$

A partir de la medición del desplazamiento cuadrático medio $\left\langle \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{0,i})^2 \right\rangle$, en el sistema original, puede obtenerse una buena estimación del valor de α óptimo.

7.2.2. Necesidad de fijar el CM del sistema

Se plantea fijar el CM, porque debe descartarse en la simulación un desplazamiento del cristal “como un todo” respecto de los valores medios $\{\mathbf{r}_0\}$ que estan fijos durante toda

la simulación, para evitar derivas de la contribución a la energía media del término de Einstein. En la práctica, se utiliza el vínculo de centro de masa de la caja, y se eliminan entonces 3 grados de libertad del sistema[83, 82]. Esto introduce un término de corrección en la energía libre del cristal, que en general se expresa como:

$$\frac{\beta F_{CM\ fijado}}{N} = \frac{\beta F}{N} - k_B T \frac{\ln(V)}{N}, \quad (7.9)$$

donde V es el volumen medio del sistema, N el número de moléculas y T la temperatura. La corrección 7.9 se aplica tanto al cristal de Einstein como al sistema real, porque el CM está fijo en todo el camino termodinámico. Para los detalles de la obtención de la ecuación 7.9 remitimos a la ref. [83]. En el caso particular de nuestro cálculo esta corrección es muy pequeña y se compara su valor en la tabla 7.1, con los otros términos de la ec. 7.8 .

7.3. Cálculos realizados

Las simulaciones de DM y los tamaños de la celda de dinámica son exactamente los mismos que los utilizados en nuestros trabajos [85, 86], que se han explicado con detalle en los capítulos 4 y 5. Los vínculos de las ligaduras se fijan mediante el algoritmo SHAKE[7] (ver sección 2.4) y la temperatura se mantiene usando el método de las cadenas de Nosé-Hoover [14], aunque se obtiene un comportamiento similar con el termostato de Nosé-Hoover *standard* [12, 87] en el *ensemble* NPT. Las cadenas de Nosé-Hoover⁶ se implementaron en este cálculo porque el cristal de Einstein es un sistema armónico puro, para los cuales se espera que el termostato de Nosé no recorra correctamente el espacio de fases sobre el *ensemble* canónico[5].

Se tomaron, como punto de partida, muestras equilibradas de α - y α' - S_8 de nuestras simulaciones anteriores (capítulos 4 y 5) y se midieron cuidadosamente las estructuras cristalinas⁷ promediando sobre corridas largas con paso de tiempo 0.01ps. Los tiempos de termalización fueron de 80000 pasos (800ps) y se obtuvieron los valores medios en los siguientes 30000 pasos (300ps). Con tiempos largos de termalización se reducen las fluctuaciones y se localiza de manera precisa el mínimo de potencial. Estos sistemas tienen múltiples mínimos secundarios con energías similares y sólo se asegura encontrar el mínimo absoluto con largas termalizaciones.

Los parámetros de red de cada una de las 4 muestras, junto con el promedio de sus

⁶Se discuten ambos métodos en la secciones 2.3 y 2.3.1 de esta Tesis.

⁷Parámetros de red y volumen de equilibrio V_0

posiciones atómicas, se tomaron como posición de equilibrio correspondiente a los cristales de Einstein.

Las series siguientes de DM, como función del parámetro λ ($0 < \lambda < 1$), se realizaron a volumen constante, con paso de tiempo típico de 0.005ps, termalización de 160000 pasos (800ps), seguidas de 40000 pasos (200ps) de trayectoria libre en los cuales se tomaron los promedios estadísticos.

Para valores de λ cercanos a 1, debimos reducir el paso de tiempo hasta un mínimo de 0.0001ps de forma tal de obtener la misma precisión en la energía, total que en los valores de λ bajos. Por eso se incrementó el tiempo total de la simulación hasta equiparar prácticamente los tiempos totales de termalización y trayectoria libre de los demás casos.

Se evaluó la integral en 10 valores del parámetro λ definidos por el método de cuadraturas de Gauss-Legendre[88], para resolver la integral del último término de la ecuación 7.8. Este criterio es bastante usual en la literatura y en nuestro caso nos basamos en las referencias [84, 89].

7.4. Resultados

7.4.1. Método de Integración Termodinámica

La figura 7.1 muestra los valores de $U_{free}(\lambda) = \langle U_{Einstein} - U \rangle_\lambda$, obtenidos para las estructuras α - y α' - S_8 a 300 K. Se tienen curvas similares a 100K, salvo por el hecho de que para $\lambda \sim 1$, $\langle U_{free} \rangle$ tiene un valor de -260 kJ/mol (se reduce la escala de energías en la figura 7.1). A ambas temperaturas, 100 y 300K, se observa que, para la muestra α' - S_8 , los valores son menores que en el caso de α - S_8 y las diferencias se acrecientan para valores de λ mayores. Cabe notar que los valores de $U_{free}(\lambda)$ para $\lambda \sim 1$ son lo que tiene mayor peso en el integrando de la ecuación 7.8. $\lambda \sim 1$ implica “resortes fuertes” en el cristal de Einstein e interacciones débiles del sistema original, es decir pequeños valores del segundo término del potencial parametrizado 7.5($(1 - \lambda) \sim 0$) y grandes valores del tercer término ($\lambda \lesssim 1$). La curva $\langle U_{free}(\lambda \sim 1) \rangle$ (fig. 7.1) tiene una pendiente muy negativa, porque cada átomo está sujeto casi exclusivamente a la fuerza del cristal de Einstein (isotrópica en cada átomo), permitiendo configuraciones muy diferentes a las de la molécula original y dando por lo tanto altos valores del potencial real. El desplazamiento cuadrático medio de cada átomo depende en este límite sólo de la temperatura (que domina los desplazamientos cuadráticos en el cristal de Einstein) y no de las interacciones del sistema real. A temperaturas altas, las interacciones se hacen más repulsivas porque el mayor desplazamiento cuadrático hace a los

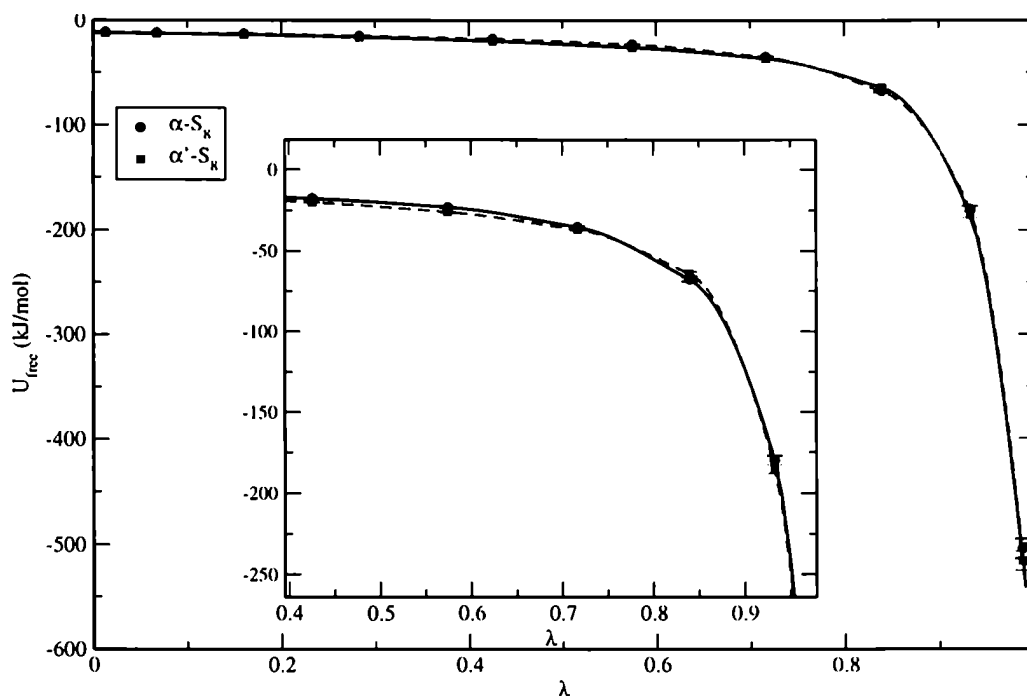


Figura 7.1: $\langle U_{free} \rangle$ para α - y α' - S_8 a 300K en función del valor del parámetro λ . Cada punto es una corrida entera de DM y la curva representa el integrando del último término de la ecuación 7.8. De ella es obtenida la energía libre en el esquema de integración termodinámica de Frenkel y Ladd. Las líneas son guías para los ojos y fueron obtenidas con la interpolación de tipo Akima.

átomos acercarse más unos a otros (menores distancias interatómicas medias) y $\langle U_{free} \rangle$ toma valores más negativos⁸. Esto puede verificarse observando que para $T = 100\text{K}$ el mínimo valor de $\langle U_{free} \rangle$ es aproximadamente -260 kJ/mol , es decir casi la mitad que para 300 K (-510 kJ/mol , ver figura 7.1)

Las contribuciones a los diferentes términos de la ecuación 7.8 se incluyen en la tabla 7.1, en unidades adimensionales. Las primeras tres filas presentan idénticos valores en los cuatro casos, las primeras dos son términos grandes que casi se cancelan entre ellos. Las siguientes tres filas muestran los términos que son distintos para los cuatro casos, y se calculan a partir de las simulaciones de dinámica. Las contribuciones principales se deben al término U_0 de energía de equilibrio y al término que proviene de la integración termodinámica. En la última fila se comparan los valores adimensionales de energías libres para los cuatro casos de estudio.

La integral del último término de la ecuación 7.8 fue también calculada mediante in-

⁸Notar que $U(\vec{r})$ tiene signo negativo en el integrando de la ecuación 7.8

Fase/Temp.	α - S_8 ($T = 100K$)	α' - S_8 ($T = 100K$)	α - S_8 ($T = 300K$)	α' - S_8 ($T = 300K$)
$\frac{3}{N_{mut}} \ln \Lambda^*$	-1162.78	-1162.78	-1162.78	-1162.78
$-\frac{3(N-1)}{2N_{mut}} \ln\left(\frac{2\pi}{3\alpha^*}\right)$	1148.94	1148.94	1148.94	1148.94
$-\frac{3 \ln(N)}{2N_{mut}}$	-0.04032	-0.04032	-0.04032	-0.04032
βU_0	-143.05	-146.08	-46.91	-48.47
$-\frac{\ln(V_0^*)}{N_{mut}}$	-0.02529	-0.02529	-0.02540	-0.02535
$-\frac{\beta}{N_{mut}} \int_0^1 d\lambda \langle U_{cin} - U \rangle_\lambda$	25.1(4)	25.5(4)	21.3(4)	22.0(4)
$\frac{\beta F_{mut}}{N_{mut}}$	-143.79	-146.63	-47.65	-49.22
$\frac{\beta F}{N_{mut}}$	-131.41	-133.97	-39.05	-39.91

Tabla 7.1: Contribución de los diferentes términos al valor de la energía libre calculada mediante integración termodinámica para las dos fases estudiadas a 300 y 100K. Para facilitar la comparación se adimensionalizó cada término de la siguiente forma: $\Lambda^* = \Lambda/\sigma$, $\alpha^* = \alpha\sigma^2$ y $V_0^* = V_0/\sigma^3$

tegración numérica de la curva interpolada con el método *splines* de Akima (líneas en la figura 7.1) y la diferencia con las cuadraturas de Gauss-Legendre son del orden del 6.4%. El error de este término, incluido en el cuadro 7.1, fue obtenido de aplicar cuadraturas de Gauss-Legendre usando los valores de los puntos de $U_{free}(\lambda) + \Delta U(\lambda)$ y $U_{free}(\lambda) - \Delta U(\lambda)$, donde ΔU es el error estadístico de la simulación DM.

Es importante hacer notar aquí, respecto del método de integración termodinámica para el cálculo de energía libre, que fue ampliamente usado en sistemas con múltiples vínculos en modelos de moléculas semiflexibles como el que se utilizó en esta Tesis[90, 91, 92]. En nuestros cálculos los vínculos fueron aplicados tanto al sistema real como al cristal de Einstein. En este sentido, se computó la diferencia de energía libre entre dos sistemas con condiciones de vínculos aplicadas, para cada uno de los 4 casos estudiados. Esto es irrelevante al comparar las diferencias de energías libres entre α y α' - S_8 , o entre el sistema real y el cristal de Einstein. Sin embargo, puede tener algún efecto en los valores absolutos de energía libre de cada fase y debe tenerse en cuenta que en principio, el vínculo de la distancia constante entre átomos vecinos, afecta la trayectoria de dinámica molecular. Los términos de corrección para sistemas con múltiples vínculos fueron discutidos recientemente por Otter y Briels [90], quienes encontraron que la contribución a la energía libre es no despreciable cuando los vínculos en la ligaduras tienen distintas longitudes, en los sistemas que se comparan en la integración termodinámica[93, 94, 95]. Mencionemos por ejemplo, el estudio de las estabildades relativas de un complejo que tiene un átomo de Hidrógeno en

Fase	α - S_8 ($T = 100K$)	α' - S_8 ($T = 100K$)	α - S_8 ($T = 300K$)	α' - S_8 ($T = 300K$)
$\langle V_m \rangle (\text{\AA}^3)$	196.8(3)	196.0(3)	203.1(4)	201.2(2)
$\langle U_{conf} \rangle$ (kJ/mol)	-114.6(1)	-116.7(1)	-105.5(3)	-108.96(3)
E_{Q_0} (kJ/mol)	16.083	16.285	15.950	15.836
TS (kJ/mol)	4.3929	4.2900	26.6491	26.9034
F (kJ/mol)	-102.4(3)	-103.9(3)	-123.2(1.3)	-126.0(1.2)

Tabla 7.2: Diferentes magnitudes involucradas en los cálculos de energía libre a partir de la densidad de modos vibracionales. E_{Q_0} nota el término de la energía de punto 0.

una posición y otro exactamente igual, pero con el Hidrógeno reemplazado por un grupo OH. En este caso, las distancias de ligaduras de equilibrio que se fijan típicamente usando SHAKE⁹, serán diferentes y habrá entonces una contribución no despreciable a la energía libre. En nuestro caso, esto no ocurre porque mantenemos exactamente el mismo vínculo en la ligadura, para todas las instancias de la integración termodinámica y todos los casos estudiados, pero presentamos de todas formas una discusión detallada sobre el rol de los vínculos para nuestro sistema en el apéndice C.

7.4.2. Aproximación cuasi-armónica

Los valores absolutos de las energías libres de las cuatro muestras fueron también estudiados en el marco de la aproximación cuasi-armónica, mediante la contribución de la densidad de modos vibracionales $D(\nu)$ a la entropía y a la energía de punto cero, como se explicó en la sección 7.1. Con las mediciones de una única corrida en el *ensemble* NPT, para cada uno de los casos estudiados, se obtuvieron los valores que se muestran en la tabla 7.2. Las muestras se equilibraron y midieron a una presión¹⁰ de $0. \pm 0.03$ kbar, aunque el término pV no se incluye para posibilitar una comparación directa con el método de integración termodinámica. El volumen por molécula V_m , la energía de punto cero E_{Q_0} y la energía libre F se muestran en la tabla 7.2. La energía libre en función de la temperatura obtenida en el marco de esta aproximación se muestra en la figura 7.2, en la cuál se observa que α' presenta menor energía libre que α - S_8 de manera sistemática.

⁹Ver sección 2.4.

¹⁰Referimos a la sección 4.2 para una discusión sobre el efecto de las fluctuaciones de la presión y el volumen.

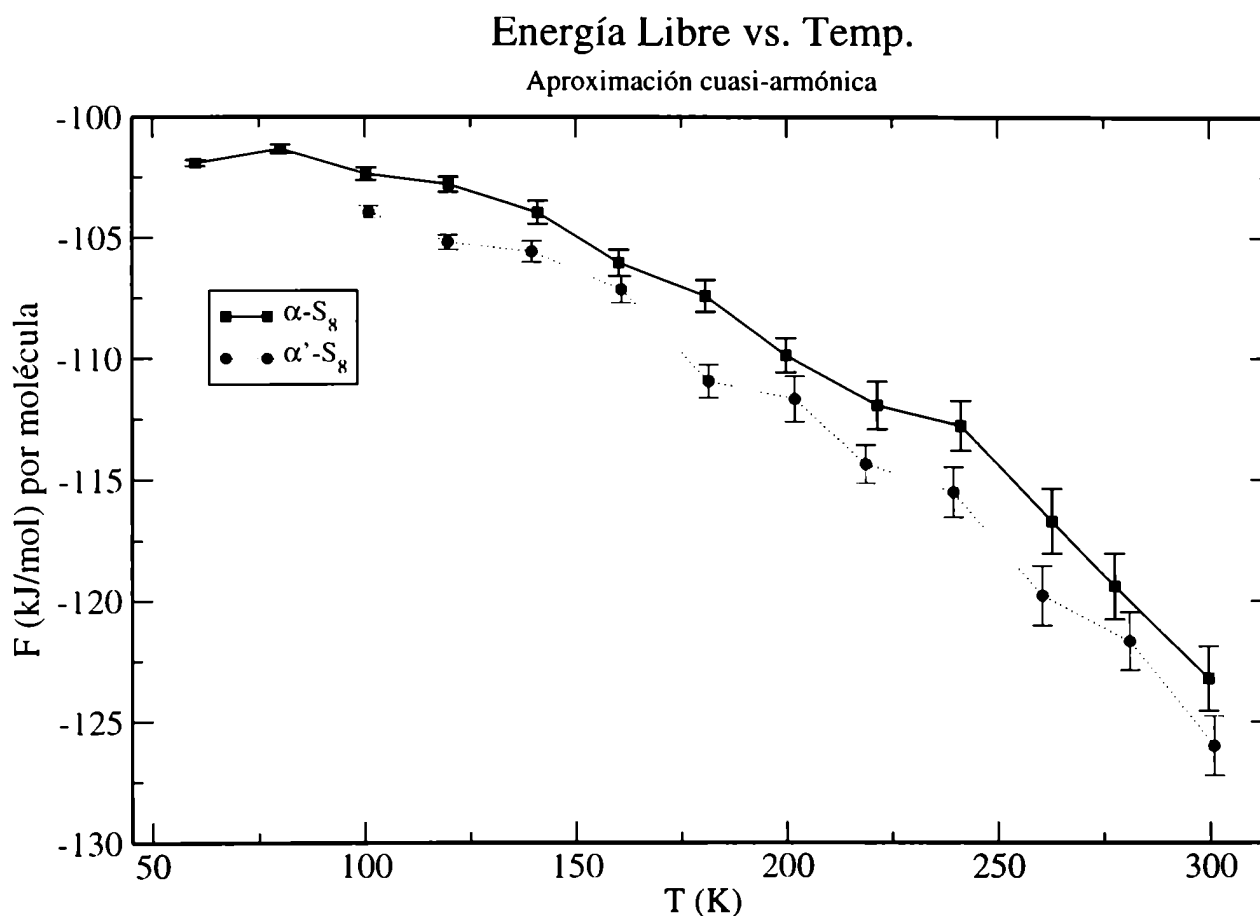


Figura 7.2: Energía libre en función de la temperatura para las fases α y α' - S_8 , calculada con la aproximación cuasi-armónica.

T = 100K	F_{TI} (kJ/mol)	F_{QH} (kJ/mol)	T = 300K	F_{TI} (kJ/mol)	F_{QH} (kJ/mol)
α - S_8	-109.3(4)	-102.4(3)	α - S_8	-130.0(1.0)	-123.2(1.3)
α' - S_8	-111.(3)	-103.9(3)	α' - S_8	-132.4(1.0)	-126.0(1.2)

Tabla 7.3: Comparación de los valores absolutos de energía libre, obtenidos con los métodos de integración termodinámica(TI) y la aproximación cuasi-armónica(QH).

7.4.3. Comparación de los métodos

La tabla 7.3 incluye las energías libres absolutas en unidades de kJ/mol, para α - y α' - S_8 a 100 y 300K, utilizando los dos métodos explicados. Se espera una mayor precisión en la energía libre absoluta en el caso de la integración termodinámica, especialmente a altas temperaturas, en las cuales la aproximación cuasi-armónica es más débil, porque los efectos anarmónicos se incrementan con la temperatura.

Se obtiene una diferencia de energía libre de aproximadamente $\Delta F_{\alpha-\alpha'}(T = 300K) \sim$

Phase	$T(K)$	$F_{TI}(kJ/mol)$	$F_{QH}(kJ/mol)$	$U_0(kJ/mol)$	$U_{conf}(kJ/mol)$
α - S_8	100.3(1.9)	-109.3(4)	-102.4(3)	-118.936	-114.6(1)
α' - S_8	100.8(1.9)	-111.39(34)	-103.94(25)	-121.461	-116.7(1)
α - S_8	299.6(5.1)	-130.27(96)	-123.2(1.3)	-117.008	-105.5(3)
α' - S_8	300.9(4.9)	-132.4(1.0)	-126.0(1.2)	-120.901	-108.0(3)

Tabla 7.4: Comparación de los valores de energía libres para los métodos de Integración Termodinámica y aproximación cuasi-armónica. Los valores de energía para las posiciones medias (U_0) y la energía configuracional media (U_{conf}) se muestran para ambas fases a 100 y 300K.

$2 \frac{kJ}{mol}$, siendo α' la fase más estable con IT. Aunque la energías libres absolutas son diferentes según el método, la energía libre relativa entre α y α' es también del orden de $2kJ/mol$ con el método cuasi-armónico. Esta diferencia se puede medir experimentalmente y se aproxima a la diferencia entre U_0 y U_{conf} incluida en la tabla 7.4.

En lo que respecta a la confiabilidad de la diferencia de energía de $2kJ/mol$, usando este modelo de potencial y como puede ser afectada por un cambio en los parámetros, debemos observar que $\Delta F_{\alpha-\alpha'}$ es pequeña en comparación con valores de energía potencial de $105 kJ/mol$, y que un corrimiento de aproximadamente $2kJ/mol$ en U_{conf} , puede obtenerse con una cambio en el parámetro de Lenard Jones ε de $0.03kJ/mol$. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que ambas fases fueron calculadas con el mismo valor de ε . Los resultados [85, 86] muestran que un variación de $2kJ/mol$ es equivalente a una variación de 50K en la escala de temperaturas o 2 \AA^3 en el volúmen por molécula. Pequeños cambios en ε debieran implicar variaciones similares en la energía de ambas fases, manteniendo aproximadamente invariable la diferencia de energías relativas aquí presentadas.

7.5. Conclusiones

Calculamos las energía libre de la fase ortorrómbica α - S_8 y la monoclinica α' - S_8 , que no se ha medido experimentalmente[96], pero surge de la simulación con nuestro modelo simple de potencial (ver capítulo 5). Implementamos y utilizamos el método de integración termodinámica para dos temperaturas, por encima y debajo del punto en que encontramos la transición estructural en nuestras simulaciones[85, 86]. Para realizar la Integración Termodinámica, se tomó como sistema de referencia el cristal de Einstein [82, 83], con la estructura cristalina calculada con las posiciones atómicas medias muy equilibradas. para cada una de las fases estudiadas. Con el objetivo de comparar los métodos de energía libre, también realizamos los cálculos con el método cuasi-armónico, que es un orden de

magnitud más rápido que el de integración termodinámica, y creemos que puede ser útil en la estimación de diferencias de energías libres, aunque consideramos más confiable la Integración Termodinámica en lo que respecta a valores absolutos de energías libres. Ambos métodos coinciden en que dan una energía libre menor en 2kJ/mol para la fase α' - S_8 respecto de α - S_8 .

Encontramos que la precisión de la Integración Termodinámica resulta bastante sensible a la fidelidad de los valores medidos de $U(\lambda)$, lo cuál era esperable porque el resultado final depende de una integral numérica del promedio sobre el ensemble de $\frac{\partial U}{\partial \lambda}$. En particular para $\lambda \sim 1$, se necesitan trayectorias muy largas de DM, para obtener errores comparables a los de λ próximo a 0. En nuestro caso la curva es bastante suave, por lo cual creemos que se integró con razonable precisión con cuadraturas gaussianas de orden 10[88], que es una elección bastante usual en la literatura[84, 89] para cálculos por integración termodinámica.

En lo concerniente al método quasi-armónico (sección 7.4.2), creemos que puede ser muy útil para una rápida estimación de la energía libre, sobre todo para medir diferencias relativas entre dos fases cristalinas del mismo sistema ó la misma fase a diferentes temperaturas. Esto es importante, teniendo en cuenta que el método cuasi-armónico es un orden de magnitud más rápido que una integración termodinámica, para la cual se requieren al menos 10 simulaciones DM¹¹ por temperatura.

Por lo aquí expuesto, podemos decir que este estudio de la energía libre, muestra en forma concluyente que la energía libre de la fase α' - S_8 es menor que α - S_8 , en el marco del modelo de potencial considerado. Los datos experimentales[50] descartan esta transición como una posible fase del azufre elemental, lo que justifica nuestro refinamiento (capítulo 6) del modelo isotrópico de potencial, para distancias entre moléculas menores que las que se encuentran en α - S_8 a $T > 200\text{K}$.

¹¹Se necesita una trayectoria de dinámica para cada valor de λ , en el camino termodinámico del sistema de interés hasta el sistema de referencia (cristal de Einstein en nuestro caso).

Capítulo 8

Conclusiones generales

En esta Tesis se estudió, mediante simulaciones de dinámica molecular, el diagrama de las fases cristalinas del compuesto S_8 del azufre elemental. Nuestro trabajo, realizado en función de la temperatura y a presión 0kbar, constituye el primer abordaje teórico sistemático de estos cristales. Además, representa un estudio del diagrama de fases prototípico de compuestos formados por cadenas cerradas y con potenciales torsionales modelo de doble pozo, a diferencia de los potenciales de triple pozo empleados extensamente para las cadenas de carbono y compuestos orgánicos. Estos potenciales torsionales de doble pozo son característicos de los elementos calcogenuros: no sólo del azufre, sino también los elementos que le siguen en la columna VI de la tabla periódica: el selenio y el telurio. Estos tres elementos inorgánicos, en sus fases condensadas forman compuestos moleculares en forma de cadenas abiertas o cerradas de distinta longitud.

Numerosos datos experimentales, desde el siglo XIX muestran que el azufre elemental tiene un muy complejo diagrama de fases, debido a los múltiples complejos moleculares que puede formar. No existe un estudio experimental sistemático de todas sus fases condensadas. En general, existe una gran cantidad de trabajos experimentales y teóricos que fijan su atención en distintos puntos del riquísimo diagrama de fases y en la estabilidad relativa de los alótropos del azufre en las fases líquida, sólida y gaseosa. La fase líquida del azufre siempre despertó un inmenso interés, por sus curiosas propiedades de polimerización y su transición de fase líquido-líquido. De todas las fases cristalinas, α - S_8 es la más estudiada experimental y teóricamente, debido a su abundancia en la naturaleza.

No se encuentran en la literatura trabajos teóricos que traten las fases cristalinas del azufre elemental en forma sistemática. Nuestro enfoque teórico-numérico permite analizar e interpretar los datos experimentales disponibles de los cristales del compuesto molecular

S_8 . Los algoritmos utilizados en nuestros cálculos posibilitan, no sólo realizar simulaciones en el *ensemble* NPT, típico de los experimentos, si no que también permiten el estudio de transiciones de fase estructurales, si el sistema y las condiciones termodinámicas de la simulación las promueven.

Las tres fases cristalinas del compuesto S_8 , claramente identificadas experimentalmente, son: α -, β - y γ - S_8 . Simulamos numéricamente estas tres fases, usando siempre un único modelo de potencial, en el intervalo de temperaturas 50-500K, reproduciendo satisfactoriamente los parámetros de las celdas cristalinas, las propiedades dinámicas y las energías configuracionales correspondientes. Para el potencial intramolecular se utilizó un sencillo modelo, que reproduce los modos vibracionales de la molécula S_8 medidos con espectroscopía Raman e Infrarroja[15]. Para la interacción intermolecular se empleó, en una primera etapa de nuestro trabajo, un simple potencial de Lennard-Jones, entre pares de átomos pertenecientes a moléculas vecinas.

El modelo de potencial inicial reprodujo satisfactoriamente numerosos datos experimentales y características de las distintas fases, cuyos detalles se comentan en las secciones finales de los capítulos 4 y 5. Entre estos se destaca, además de las diversas estructuras cristalinas y energías involucradas, la transición orden-desorden de la estructura β - S_8 alrededor de los 200K, de la cuál se encontró evidencia experimental. Podemos decir que el modelo inicial reprodujo las características esenciales de las fases cristalinas del azufre elemental, a excepción de dos diferencias importantes con los datos experimentales: se sobreestima la densidad de la fase γ - S_8 en relación a α - S_8 y las simulaciones de la estructura ortorrómbica α - S_8 , la más estudiada y estable del azufre, sufre en nuestras simulaciones una transición de fase espontánea hacia una celda monoclinica (que llamamos α' - S_8), al bajar la temperatura y alrededor de los 200K. Esta última transición no se mide experimentalmente.

Esto motivó la revisión del modelo sencillo de molécula, con el fin de proponer potenciales superadores de los utilizados en las primeras series de simulaciones. Evaluamos que el aspecto más débil del modelo empleado fue el potencial intermolecular, al despreciar la anisotropía de la densidad de carga del azufre en estos compuestos en forma de cadena. Realizamos entonces cálculos *ab-initio* de la densidad de carga molecular y comparamos con los datos experimentales. En base a estos datos propusimos dos nuevos modelos anisotrópicos de potencial intermolecular, con los cuales se realizaron nuevas series de simulaciones numéricas para las fases α , α' , β y γ - S_8 .

Ambos modelos intermoleculares anisotrópicos, descritos en el capítulo 6, coinciden con el isotrópico en los parámetros estructurales, pero uno de ellos, que denominamos ANI_⊥,

resuelve los dos problemas que presenta el modelo isotrópico, además de calcular bien el resto de las propiedades estáticas y dinámicas de todas las estructuras estudiadas. Este modelo ANI_⊥ es el único de los estudiados del cual resulta una fase α' con mayor energía configuracional que las otras fases del azufre y también con mayor energía libre (menos estable), en el marco de la aproximación cuasi-armónica. Además el volumen por molécula para la fase γ -S₈ está en excelente acuerdo con los datos experimentales, a diferencia de los otros casos estudiados. Por lo expuesto, consideramos que el modelo anisotrópico ANI_⊥ es superador del modelo isotrópico con el cuál se había estudiado el azufre hasta el momento.

Sin embargo, también debe tenerse en cuenta que con todos los modelos empleados, α' -S₈ se calcula mecánicamente estable en las trayectorias temporales estudiadas, por lo cual no debe descartarse que se trate de una fase metaestable del azufre. La confirmación de esto requiere un estudio experimental sistemático del azufre que no se ha hecho hasta ahora.

De nuestro trabajo se concluye también que el agregado de sitios anisótropicos, sin masa, puede cambiar las características del diagrama de fases y aún mejorar el acuerdo con los datos experimentales, manteniendo las mismas estructuras estables de altas temperaturas, que un modelo isotrópico más sencillo.

Finalmente, se realizaron cálculos de energía libre mediante integración termodinámica para el modelo isotrópico. Se compararon con las estimaciones en base al método cuasi-armónico y los resultados coinciden, dando una energía libre menor en 2kJ/mol para α' -S₈ en ambos casos. Este resultado permite determinar de forma concluyente que la fase α' es más estable en el marco del modelo isotrópico. También fue útil para verificar que la aproximación cuasi-armónica, un orden de magnitud más rápida que el método de integración termodinámica, es adecuada para calcular diferencias de energías libres en sistemas cristalinos como los cristales moleculares de azufre, estudiados en esta Tesis. Este resultado permite confirmar nuestras conclusiones sobre lo apropiado del modelo de potencial ANI_⊥, con el que comparamos la energía libre de todas las fases cristalinas *vía* la aproximación cuasi-armónica (ver capítulo 6).

En síntesis, el presente trabajo da cuenta, desde las simulaciones numéricas, de numerosos aspectos del diagrama de fases del azufre a presión 0kbar y en función de la temperatura. El potencial isotrópico utilizado inicialmente, resultó ser adecuado en general para las muestras menos densas, pero se logra un mejor acuerdo en todo el rango de temperaturas estudiado con el modelo anisotrópico ANI_⊥. Este modelo debiera también probarse con otros alótropos del azufre, esta es una línea de trabajo abierta.

Entre otras líneas de trabajo que deja abierta esta Tesis, puede mencionarse el cálculo de energía libre para medir la diferencia de energía libre entre α y β - S_8 a $T \sim 370\text{K}$, cálculo que tiene una complejidad adicional a los aquí presentados, debido al desorden orientacional de dos moléculas de la celda de la fase β . Esto dificulta la utilización de un cristal de Einstein como sistema de referencia en la integración termodinámica. También pueden estudiarse las fases cristalinas de los alótropos S_6 y S_{12} del azufre, para analizar la transferibilidad de los potenciales a otros alótropos y avanzar en el mejoramiento de los mismos. Con los algoritmos de simulación aquí presentados, puede en principio explorarse el otro eje termodinámico: la presión. Es interesante, por ejemplo, comparar la estabilidad relativa de los cristales S_8 y S_6 en función de la presión. Las simulaciones a alta presión son más exigentes con los términos de corto alcance de los potenciales, porque al aumentar la densidad de la muestra, los detalles de las interacciones intermoleculares repulsivas adquieren una importancia mayor.

Lista de publicaciones

A continuación se citan las publicaciones en revistas internacionales originadas en este trabajo de Tesis Doctoral:

1. *Test of a simple and flexible molecule model for α -, β - and γ - S_8 crystals*,
C. Pastorino, Z. Gamba, *J. Chem. Phys.*, **112**, 282 (2000)
 2. *Test of a simple and flexible S_8 model molecule in α - S_8 crystals*,
C. Pastorino, Z. Gamba, *Chem. Phys. Lett.*, **319**, 20 (2000)
 3. *Study of α - S_8 crystals with an anisotropic inter-molecular model*, C. Pastorino, Z. Gamba, *Chem. Phys.* **261**, 317 (2000); **273**, 73 (2001)
 4. *Toward an anisotropic atom-atom model for the cristalline phases of the molecular S_8 compound*,
C. Pastorino, Z. Gamba, *J. Chem. Phys.*, **115**, 9421 (2001)
- Free energy calculations of elemental sulfur crystals via molecular dynamics simulations*,
C. Pastorino, Z. Gamba, *J. Chem. Phys.*, **119**, 2147 (2003)

Apéndice A

Algoritmo de Verlet

Se presenta aquí el algoritmo de Verlet en forma general y la variante *velocity-Verlet*, que es uno de los utilizados más ampliamente en las simulaciones, por su rápida evaluación y estabilidad para tiempos largos. Tenemos las ecuaciones clásicas de Newton para cada átomo de un determinado sistema:

$$m_i \mathbf{a}_i = \mathbf{f}_i \quad (\text{A.1})$$

El desarrollo de Taylor de la posición un infinitésimo δt posterior o anterior será, a segundo orden:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots \quad (\text{A.2})$$

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots \quad (\text{A.3})$$

Sumando entonces A.2 y A.3 y despejando, se obtiene la ecuación para evolucionar temporalmente la posición, con un error de orden δt^4 :

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots \quad (\text{A.4})$$

Una vez calculado $\mathbf{r}(t + \delta t)$, puede evaluarse la velocidad mediante la ecuación que se obtiene de la resta de A.2 y A.3 :

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} \quad (\text{A.5})$$

La ecuación A.5, permite calcular la energía cinética y por lo tanto la energía total del

sistema en cada paso de la integración. Una ventaja del algoritmo de Verlet es que al darle un papel simétrico a las cantidades $\mathbf{r}(t + \delta t)$ y $\mathbf{r}(t - \delta t)$, verifica explícitamente la inversión temporal.

A partir de estas expresiones, puede resumirse el algoritmo de integración de la siguiente forma:

1. Se establecen las condiciones iniciales del sistema, es decir las posiciones $\mathbf{r}_i(0)$, $\mathbf{v}_i(0)$, $\mathbf{f}_i(0)$ para todas las partículas. Con las fuerzas, pueden calcularse las aceleraciones, que se usarán luego en las ecuaciones de *Verlet*. El paso de tiempo δt , se toma generalmente como fracción (de $\frac{1}{100}$ a $\frac{1}{500}$) del tiempo característico más corto del sistema (la inversa de la frecuencia de oscilación característica más alta).
2. Se evalúa la fórmula A.4 para obtener las nuevas posiciones de las partículas ($\mathbf{r}_i(t + \delta t)$).
3. Se reemplaza A.4 en A.5 para calcular las velocidades de las partículas ($\mathbf{v}_i(t)$).
4. Se evalúan y guardan los nuevos valores de la fuerza sobre cada partícula ($\mathbf{f}_i[\mathbf{r}_i(t + \delta t)]$).
5. Se calculan, con los datos de los pasos 3. y 4. la energía cinética y energía total del sistema.
6. Se repite el ciclo desde el paso 2. con los valores nuevos de posiciones, velocidades y aceleraciones.
7. Se iteran los pasos 2. a 6., hasta obtener la evolución durante un tiempo suficientemente largo, como para poder medir las oscilaciones de menor frecuencia del sistema.

Como criterio para la elección del paso de tiempo δt se toma, por ejemplo, la conservación de la energía total con una precisión razonable. Además, en general, se propone un modelo para los potenciales y no para las fuerzas, por lo cual evaluar las fuerzas implica un paso intermedio: la derivación del potencial.

El algoritmo de Verlet original fue modificado posteriormente para mejorar la precisión en la obtención de las velocidades[7]. En la ecuación A.4 se suma un término muy chico (de orden δt^2) a la diferencia de dos términos muy grandes (de orden δt^0) y esto da origen a las imprecisiones numéricas. El problema se salvó reescribiendo las ecuaciones de forma de evitar la resta de términos del mismo orden. Esto se logra calculando la velocidad en un punto medio. Las ecuaciones de las posiciones y velocidades, quedan de la forma:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots \quad (\text{A.6})$$

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t \mathbf{a}(t) + \dots \quad (\text{A.7})$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) + \frac{1}{2} \delta t \mathbf{a}(t + \delta t) + \dots \quad (\text{A.8})$$

Con esta serie de ecuaciones, se calcula primero la posición mediante A.6 y luego la velocidad en un punto medio con A.7. Con estos datos, pueden calcularse las fuerzas y por lo tanto las aceleraciones (usando la ecuación de Newton A.1) para el instante $t + \delta t$. Finalmente, se evalúa A.8 para obtener las velocidades al tiempo $t + \delta t$. En esta etapa, pueden calcularse los nuevos valores de la energía cinética y energía total del sistema. La energía potencial se evalúa en el mismo ciclo que las fuerzas y aceleraciones.

El algoritmo *velocity-Verlet* implementado de esta manera, provee un método de integración lo suficientemente estable numéricamente, simple y económico en tiempo de máquina. Si bien hay otros algoritmos de integración como el *predictor-corrector* ó *Runge-Kutta 4* [7] que pueden ser más precisos, *Verlet* resulta el más adecuado para simulaciones con moléculas con grados internos de libertad. Estos sistemas presentan además, un número importante de partículas, cuyas ecuaciones de movimiento deben ser integradas durante muchos pasos de tiempo e incluyendo condiciones de vínculo, como se describió en la sección 2.4.

Apéndice B

Teoría de los cálculos cuánticos *ab-initio*

Presentaremos sólo una breve reseña de los fundamentos teóricos de los cálculos cuánticos *ab-initio*, porque sus detalles no son centrales a esta Tesis, simplemente para enmarcar los cálculos realizados. Resumiremos brevemente la teoría de la funcional de la densidad, con la cuál realizamos el cálculo, las características de las funcionales híbridas, y de las bases de orbitales que utilizamos.

B.1. Teoría de la funcional de la densidad (DFT)

Para reseñar brevemente el método utilizado, nos basamos en la referencia [65], que resume la formulación de Kohn-Sham[97] para la teoría de la funcional de la densidad. Esencialmente se expresa el problema del Hamiltoniano electrónico en términos de la densidad de carga ρ , en lugar de utilizar directamente las función de onda de muchos cuerpos que corresponde al estudio exacto del problema. Esto es posible según los teoremas demostrados en trabajos de Hohenberg y Kohn[98, 97], que garantizan que la equivalencia entre plantear el Hamiltoniano electrónico en función de la densidad de carga ρ ó la función de onda $\Psi_{GS}(\mathbf{r})$ del estado fundamental ($\rho \Leftrightarrow \Psi_{GS}(\mathbf{r})$). La densidad ρ está relacionada unívocamente con un potencial $v(r)$, y también con el estado fundamental del sistema. Tenemos entonces el Hamiltoniano electrónico y el estado fundamental de energía E_0 :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}, \quad E_0 = \langle \Psi_{GS} | \hat{H} | \Psi_{GS} \rangle \quad (\text{B.1})$$

donde \hat{T} es el operador de energía cinética, \hat{U} el de interacción electrónica y \hat{V} es un potencial externo al sistema electrónico. Además, si ρ es una función densidad cualquiera, no negativa y normalizada al número de electrones N , vale la siguiente expresión:

$$E_0 < E_v[\rho],$$

donde $E_v[\rho]$ es la funcional de la densidad ρ , para un potencial externo v arbitrario. Su expresión general es:

$$E_v[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr .$$

donde $T[\rho]$ es la funcional de la energía cinética, con

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} + E_X[\rho] + E_C[\rho],$$

donde E_X es la energía de intercambio, E_C la energía de correlación y los corchetes [] denotan funcionales de la densidad ρ que deben determinarse. Formalmente tenemos expresados todos los términos en función de la densidad. Los términos de intercambio y correlación pueden juntarse en un único término E_{XC} llamado de intercambio y correlación. En principio en ellos ponemos nuestra “ignorancia” de las características del sistema. Además el término de la energía cinética $T[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle$ no está expresado explícitamente en términos de la densidad ρ . Uno de los abordajes más comunes para llevar este formalismo a un nivel en el cuál puedan realizarse cálculos es el propuesto por Kohn y Sham[97]. La idea es utilizar un sistema de referencia de electrones independientes no interactuantes, para el cuál puede definirse la energía cinética $T_0[\rho]$ y la parte de la energía cinética del sistema original correspondiente a la correlación electrónica, se incluye en el término de energía de correlación E_C . También se propone un potencial efectivo de un cuerpo V_{KS} de manera tal que la densidad sea exactamente igual a la del sistema interactuante que se quiere estudiar. El sistema de referencia de electrones no interactuantes sometidos a un potencial “externo” V_{KS} da lugar a la misma densidad que el sistema real y por lo tanto su energía en el fundamental debe ser exactamente la misma, según el teorema de Hohenberg y Kohn[98].

La importancia de esta formulación radica en que permite pasar de un problema de muchos cuerpos a uno de un electrón, para el cuál podemos resolver la ecuación de Schrödinger de una partícula:

$$-\frac{1}{2m} \nabla^2 \psi_i + V_{KS} \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (\text{B.2})$$

donde el potencial local de un cuerpo V_{KS} se define de forma tal que la densidad del sistema no interactuante (o sistema de referencia)

$$\rho = \sum_i^N |\psi_i|^2$$

es igual a la del sistema real. Podemos entonces expresar la energía electrónica total del sistema interactuante como:

$$E_{total} = T_0 + \int \rho(\mathbf{r}) V_{nuc} d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 + E_{XC}$$

donde T_0 es la energía cinética del sistema de referencia, el segundo término representa la interacción con los núcleos, el tercero la interacción *coulombiana* y el último E_{XC} , la funcional de la densidad de la energía de intercambio y correlación. E_{XC} “esconde” los detalles de las interacciones de intercambio de dos cuerpos, correlaciones dinámicas y las componentes de correlación de la energía cinética, que no están en T_0 . Sin embargo sabemos que E_{XC} depende solamente de la densidad electrónica total. Además V_{KS} , en la ecuación B.2. puede escribirse como:

$$V_{KS} = V_{nuc} + V_{el} + V_{XC},$$

donde V_{el} es el potencial coulombiano electrónico:

$$V_{el}(\mathbf{r}_1) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d^3\mathbf{r}_2,$$

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}$$

representa la derivada funcional de E_{XC} respecto de ρ .

Este formalismo puede generalizarse fácilmente para problemas de *spin* irrestricto, en el cuál tenemos contribuciones a V_{KS} del *spin up* y *down*. Se generan dos sistemas de referencia con densidades ρ_α y ρ_β y se sigue exactamente el mismo razonamiento, pensando en las funcionales de dos densidades: $E[\rho_\alpha, \rho_\beta]$. Para realizar los cálculos cuánticos se deben encontrar aproximaciones útiles para la funcional de energía de intercambio y correlación.

El ejemplo más sencillo es la llamada aproximación local de la densidad de *spin* (LSDA)¹, que tiene la forma:

$$E_{XC}^{LSDA} = \int \varepsilon_{XC}[\rho_{\alpha}(\mathbf{r}), \rho_{\beta}(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r}. \quad (\text{B.3})$$

donde ε_{XC} es la densidad de energía total de intercambio y correlación de un gas uniforme de electrones con densidades de *spin* $\rho_{\alpha}(\mathbf{r})$ y $\rho_{\beta}(\mathbf{r})$ iguales a los valores atómicos o moleculares locales. Estas energías se determinaron de manera precisa con cálculos de Monte Carlo y existen diversas parametrizaciones.

La aproximación LSDA, si bien es muy simple, predice correctamente las geometrías moleculares y frecuencias de vibración, pero tiene tendencia a sobreestimar la energías y los parámetros de ligadura. Se realizaron muchísimos trabajos para mejorar LSDA incorporando en E_{XC} la dependencia del gradiente densidad (se denominan genéricamente como GGA), que fueron bastante exitosas en corregir la sobreestimación de la energía de LSDA. Sin embargo, estas correcciones de gradiente, son no sistemáticas y dependen demasiado de procesos de “prueba y error”. La física subyacente no se entiende aún completamente.

También se utilizó un tratamiento perturbativo, asumiendo que el intercambio es el término dominante en E_{XC} y pensando a la energía de correlación como una perturbación E_C^{LSDA} :

$$E_{XC} = E_X + E_C^{LSDA} \quad (\text{B.4})$$

donde E_X es la energía de intercambio del determinante de Slater, aplicado a los orbitales de Kohn-Sham, soluciones del sistema de la ec. B.2. Esta aproximación es muy buena para algunas aplicaciones a átomos, pero no lo es tanto para la descripción de ligaduras moleculares. Según Becke [65], el problema radica en que sólo el término de intercambio y correlación E_{XC} tiene significado real y la separación de ambas contribuciones no es posible ni tiene sentido en todas las situaciones físicas.

Debe ser otro el esquema para “separar” el término de intercambio y correlación. A continuación se presenta el fundamento de los métodos “híbridos” que son los que finalmente usamos para el cálculo de la densidad de carga en nuestro trabajo.

¹Un paso previo a LSDA es, si no se discrimina *spin up* y *down*, la conocida aproximación LDA, que es la primera aplicación de DFT usada en moléculas y sólidos.

B.1.1. Conexión adiabática

Existe una fórmula *ab-initio* rigurosa para la energía E_{XC} de intercambio y correlación que puede utilizarse como punto de partida para aproximar las funcionales. Expresada de la forma más conveniente es:

$$E_{XC} = \int_0^1 U_{XC}^\lambda d\lambda, \quad (\text{B.5})$$

donde λ es un parámetro de acoplamiento que “enciende” progresivamente la repulsión Coulombiana de los electrones $1/r_{12}$. U_{XC}^λ es la energía de intercambio y correlación para todos los acoplamientos intermedios. En otras palabras, tenemos una relación que conecta el sistema no-interactuante Kohn-Sham ($\lambda = 0$) con el sistema completamente interactuante ($\lambda = 1$), a través de sistemas con interacciones “parciales” que tienen exactamente la misma densidad ρ (la del sistema real). Esto incluye también los términos de intercambio y correlación de la energía cinética que, mediante el formalismo Kohn-Sham, está implícita en E_{XC} . La ecuación B.5 puede tomarse como punto de partida para construir funcionales aproximadas de intercambio y correlación. Una aproximación sencilla y cruda de B.5 es por ejemplo una interpolación lineal entre los extremos del intervalo:

$$E_{XC} \simeq \frac{U_{XC}^0 + U_{XC}^1}{2},$$

donde U_{XC}^0 y U_{XC}^1 son las energías potenciales de intercambio y correlación del sistema no-interactuante y el sistema original (completamente interactuante) respectivamente. U_{XC}^0 es simplemente energía que sólo tiene intercambio, es decir el determinante de Slater de los orbitales convergidos de Kohn-Sham, que puede evaluarse exactamente. Además, es el término que denominamos E_X en la ec. B.4.

Al término de $\lambda = 1$, U_{XC}^1 , podemos calcularlo aproximadamente por LSDA, llegando a la funcional:

$$U_{XC}^1 \simeq U_{XC}^{LSDA} = \int u_{XC}[\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r}$$

Notar que esta ecuación es muy parecida a B.3, pero incluye a la energía potencial de intercambio y correlación y no a la energía total. u_{XC} para el gas de electrones polarizado en *spin* se obtuvo con mucha precisión en la ref. [99]. De esta forma, llegamos a una primera

aproximación de la energía de intercambio y correlación:

$$E_{XC} \simeq \frac{1}{2}E_X + \frac{1}{2}U_{XC}^{LSDA}, \quad (\text{B.6})$$

que utiliza el intercambio exacto para la teoría Kohn-Sham y la aproximación local de la densidad LSDA de manera híbrida, y muy diferente a la propuesta en la ecuación B.4. que no dio buenos resultados.

Con este ejemplo sencillo, esperamos ilustrar la idea de los funcionales híbridos. En base a ella se hicieron muchísimos trabajos proponiendo híbridos que mejoran el cálculo de la distintas propiedades moleculares. La ec. (B.6), puede generalizarse poniendo otros coeficientes, que no sean 1/2 y encontrar su magnitud, ajustando datos experimentales. La forma de la funcional B.6 puede tener varios términos que combinan varias funcionales según el sistema físico estudiado. En la sección siguiente se comentará la funcional utilizada en nuestro trabajo.

B.2. La funcional B3LYP

No daremos un resumen de las innumerables aproximaciones que se han utilizado, los programas típicos de cálculo de orbitales moleculares, tienen implementadas muchísimas de ellas y referimos al manual del GAMESS[63]² si se busca una lista de referencias de las distintas bases y funcionales.

Mencionaremos simplemente la funcional B3LYP, que se utilizó en nuestro cálculo de la densidad de carga. Es combinación de las siguientes funcionales: intercambio exacto tipo Hartree Fock (HF), intercambio local (LSDA) con corrección de gradiente (GGA) para términos de intercambio y correlación[65, 66] (B88), correlación con corrección del gradiente (LYP). Además, como LYP no tiene una separación sencilla de la componente local de la funcional de correlación[67], se usó la expresión de correlación local de VWN[68, 69], para proveer los diferentes coeficientes de las funcionales de correlación locales y correcciones de gradiente. La expresión final de la funcional de intercambio y correlación, que sustituye la expresión sencilla de la ec. B.6 es[67]:

$$E_{XC}^{B3LYP} \simeq (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_x\Delta E_X^{B88} + a_cE_c^{LYP} + (1 - a_c)E_c^{VWN}$$

²El paquete GAMESS y manuales se encuentran en el sitio <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/>. Es desarrollado por el *Gordon Research Group* de la Universidad de Iowa.

donde $a_0 = 0.2$, $a_x = 0.72$ y $a_c = 0.81$ son parámetros ajustados en base a experimentos de calor de formación de moléculas pequeñas.

Esta funcional se ha aplicado a una amplia variedad de cálculos de distintas propiedades moleculares y tiene un muy buen cociente precisión/costo computacional respecto de los métodos de *ab-initio* más extendidos Hartree-Fock, CI, y correcciones[64]. B3LYP reproduce muy bien geometrías y energías de ligaduras de moléculas al mismo nivel que perturbaciones de segundo orden MP2[64], insumiendo mucho menos tiempo de cálculo.

B.3. La base de orbitales: TZV (6-311G)

El otro elemento necesario para realizar el cálculo es una base de orbitales. Esto es una aproximación porque la base no será completa, ya que se necesitarían un número infinito de orbitales. En los cálculos, el número de orbitales será por supuesto finito y está limitado por los tiempos de máquina.

Para evitar problemas utilizamos una de las bases *standard* más completas, adecuada para el átomo de azufre. Con una base más pequeña, quizás podría obtenerse un resultado similar, pero el objetivo fue realizar un cálculo preciso aunque la base no esté optimizada. Utilizamos la denominada TZV (*triple zeta valence*). La forma funcional de los orbitales es de tipo Gaussiana y tiene la siguiente expresión en coordenadas cartesianas:

$$\chi(\zeta, l_x, l_y, l_z) = N x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2},$$

donde el tipo de orbital está determinado por la suma de l_x , l_y y l_z . Por ejemplo un orbital tipo p cumple $l_x + l_y + l_z = 1$. La base mínima³ para el azufre contendría orbitales $1s$, $2s$, $3s$, $2p$ y $3p$. Para describir mejor los orbitales moleculares pueden usarse dos orbitales con exponente ζ distinto por cada uno de los orbitales de la base mínima (DZV) o incluso tres orbitales (TZV). En la práctica, como en las ligaduras intervienen esencialmente los electrones de valencia, sólo se triplican los orbitales asociados a estos y no los que pertenecen al *core* de los átomos⁴. Las funciones de momento angular superior a los propios del átomo estudiado, se llaman usualmente *funciones de polarización*, y normalmente deben incluirse para una correcta descripción de las ligaduras. También deben agregarse las denominadas contracciones de la base, para disminuir los tiempos de máquina. Se combina el conjunto

³A esta base mínima se le agregan usualmente orbitales adicionales, para permitir posibles hibridaciones. En nuestro caso se agregaron orbitales de tipo d y f .

⁴Esta definición de la base de orbitales recibe el nombre de *triple split valence*.

total de funciones de la base utilizada en un *set* menor, formado por combinaciones lineales fijas de los orbitales de la base. Los orbitales más internos, varían poco respecto de los de valencia que son importantes en las regiones químicamente relevantes, entonces se “congela” a los orbitales del *core*, excluyendo sus coeficientes del cálculo autoconsistente (ver sección B.4). La importancia de este recurso, radica en que estos cálculos crecen al menos como M^4 , donde M es el número de orbitales considerados en la base. Estas contracciones incrementan la energía, porque se tiene una base menos flexible, pero reducen drásticamente el tiempo de máquina y se usan rutinariamente.

En nuestro cálculo utilizamos la base denominada 6-311G. Indica una contracción tal que se utilizan 6 orbitales gaussianos para describir los orbitales del *core*. Para los electrones de valencia, se triplica la base mínima, y los orbitales utilizados son representados por contracciones de 3, 1 y 1 orbitales gaussianos respectivamente (1 indica que no hay contracción para los orbitales de valencia exteriores). Las funciones de polarización agregadas son orbitales *d* (los primeros “vacíos” para el átomo de de azufre).

B.4. Detalles del cálculo

La organización típica de los algoritmos de cálculo es la correspondiente a los métodos *ab-initio* convencionales iterativos (SCF). La optimización de geometría de una molécula se resume en los siguientes pasos:

1. Comenzar con una densidad ρ . Para la primera iteración se suele tomar una superposición de orbitales atómicos.
2. Generar una grilla de puntos en el espacio, en la cuál se evalúa la densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$ y el potencial de intercambio y correlación.
3. Calcular la matriz de Kohn-Sham, que proviene de escribir el problema de autovalores del sistema de ecuaciones B.2.
4. Resolver las ecuaciones para obtener los orbitales de Kohn-Sham.
5. Calcular la densidad a partir de los nuevos orbitales: $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=ocup.} |\psi_i(\mathbf{r})|^2$.
6. Si la densidad nueva es muy diferente de la vieja, volver a 1. Aquí se cierra el ciclo de auto-consistencia.

Calcular derivadas de la energía en función de las coordenadas atómicas y cambiar las coordenadas atómicas.

8. Si los gradientes son grandes o las coordenadas cambiaron apreciablemente, volver a 1. Es decir realizar nuevamente el ciclo SCF.

Terminamos así de enmarcar la teoría de los cálculos *ab-initio* que se realizaron en esta Tesis.

Apéndice C

El rol de los vínculos en los promedios estadísticos

Estimamos aquí la diferencia entre los promedios estadísticos que resultan de las simulaciones MD con y sin condiciones de vínculos para las longitudes de ligadura. Este tema ha sido tratado extensamente en la literatura [92, 91, 100, 5] y de hecho, se estudió detalladamente para cálculos de energía libre que se dan a través de una coordenada de reacción[91, 100].

Tomamos, para realizar nuestra estimación, los resultados del capítulo 10 de la referencia [5] y el apéndice de la referencia [92]. La expresión para el cociente entre las probabilidades para el sistema con y sin vínculos es[5]:

$$\frac{\rho(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{3N})}{\rho(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{3N-l}, \mathbf{q}_1^c = \sigma_1, \dots, \mathbf{q}_l^c = \sigma_l)} = c \sqrt{|Z|}, \quad (\text{C.1})$$

donde los grados de libertad que se mantienen fijos por los vínculos, se notan como $\mathbf{q}_i^c = \sigma_i$ y $|Z|$ implica el determinante de la matriz que se define en la ec. C.3. El vínculo de la ligadura se define de la forma usual

$$\sigma_i = \sqrt{m_i}(\sqrt{\mathbf{r}_{ij}^2} - d \equiv 0), \quad (\text{C.2})$$

se asumen l vínculos en las ligaduras. La matriz Z de dimensión $l \times l$ que aparece en la ec. C.1, se define como[5, 92]:

$$Z_{mn} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \left(\frac{\partial \sigma_m}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \cdot \left(\frac{\partial \sigma_n}{\partial \mathbf{r}_i} \right). \quad (\text{C.3})$$

La aparición de Z en la ec. C.1 se origina¹ en el hecho de que al aplicar los vínculos en la longitud de ligadura $\sigma(\mathbf{r}_i) = 0$, se requiere también imponer la condición de vínculo $\dot{\sigma}(\mathbf{r}_i) = 0$ para todo tiempo [100]. Hacemos notar aquí que \mathbf{q} en la ec. C.1 indica coordenadas generalizadas, mientras que \mathbf{r}_i cartesianas.

La molécula S_8 tiene, en principio, 24 grados de libertad, de los cuales 8 han sido eliminados por las condiciones de vínculo de nuestro modelo de molécula (ver sección 3.5). Tenemos entonces 16 grados de libertad y 8 vínculos definidos por la ec. C.2, con la distancia de ligadura S-S fija en $d = 2.06 \text{ \AA}$. La matriz Z puede calcularse explícitamente para nuestro modelo de molécula S_8 , a partir de la ec. C.3:

$$Z = \begin{pmatrix} 2 & \cos(\beta_{12}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cos(\beta_{18}) \\ \cos(\beta_{12}) & 2 & \cos(\beta_{23}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\beta_{23}) & 2 & \cos(\beta_{34}) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos(\beta_{34}) & 2 & \cos(\beta_{45}) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cos(\beta_{45}) & 2 & \cos(\beta_{56}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cos(\beta_{56}) & 2 & \cos(\beta_{67}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cos(\beta_{67}) & 2 & \cos(\beta_{78}) \\ \cos(\beta_{18}) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cos(\beta_{78}) & 2 \end{pmatrix}.$$

donde β_{ij} es el ángulo de *bending* entre átomos consecutivos i , j y $j + 1$.

Si se toma un valor medio de β para todos los ángulos de la molécula, y se evalúa el determinante en la ec. C.1, se obtiene:

$$|Z| = 256 - 576 \cos(\beta)^2 + 400 \cos(\beta)^4 - 88 \cos(\beta)^6. \quad (C.4)$$

Para estimar el valor de $|Z|$ puede tomarse el valor medio estadístico sobre el ensemble NVT, promediando la ec. C.4 y normalizando al máximo valor. Esto provee una estimación del efecto de los vínculos sobre los promedios estadísticos, como los usados en la ec. 7.8 para los cálculos de Integración Termodinámica (sección 7.2). Realizamos este cálculo para la fase α - S_8 a $T = 300K$, obteniendo la siguiente diferencia media entre las probabilidades del sistema con y sin vínculos:

$$\frac{\rho}{\rho_{constrained}} \sim \langle \sqrt{|Z|} \rangle \sim 0.954.$$

¹La matriz Z ya se definió en la ecuación 2.64, cuando se explicaron los promedios estadísticos de sistemas con vínculos. La derivación completa de la densidad de probabilidad en un determinado *ensemble* para sistemas sobre los que se aplican condiciones de vínculo puede encontrarse en la ref [16].

La cercanía a 1 de este valor indica que el efecto de los vínculos en la ligadura es despreciable en la práctica, para simulaciones en el rango de variables termodinámicas estudiadas. De esta estimación podemos concluir que los puntos obtenidos en la figura 7.1 son prácticamente idénticos a los que se hubieran obtenido en una simulación sin imponer las condiciones de vínculo en las ligaduras S-S (permitiendo los grados de libertad de *stretching* de la molécula). Esto por supuesto, hubiera requerido bastante más tiempo de CPU, tal como se explicó en la sección 2.4.

Finalmente, es interesante comentar que este cálculo sencillo para moléculas cerradas es complementario al resultado de la referencia [101], para cadenas abiertas.

C.1. Contribución de los modos de *stretching* en cálculos de energía libre

En esta sección, incluimos una estimación de la diferencia de energía entre muestras con y sin vínculos en las ligaduras, en el marco de la aproximación cuasi-armónica discutida en la sección 7.4.2.

Si se piensa en cada modo normal de la muestra como un oscilador armónico de frecuencia ν_i , tenemos una función de partición Z_i trivial para cada oscilador[74]:

$$Z_i = e^{-i\frac{1}{2}h\nu_i} \sum_{s=0}^{\infty} e^{-sh\nu_i/kT} = \frac{e^{-i\frac{1}{2}h\nu_i}}{1 - e^{-ih\nu_i}},$$

donde h es la constante de Planck, k el factor de Boltzmann y s un número cuántico entero positivo para el oscilador de frecuencia ν_i . Para un sistema de osciladores independientes la función de partición total es:

$$Q_{simul} = \int_0^{\infty} D(\nu) \left(\frac{e^{-\frac{1}{2}\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \right) d\nu, \quad (C.5)$$

donde $D(\nu)$ es la densidad de estados vibracionales definida en la sección 7.4.2. De esta forma, Q_{simul} puede obtenerse de una simulación MD con vínculos. Teniendo en cuenta que para la molécula S_8 los modos vibracionales de *stretching* están bien por encima de los modos torsionales y de *bending* en la escala de frecuencias (ver sección 3.5), podemos separar las contribuciones en la función de partición total de la molécula:

$$Q = \int_0^{\nu_{max}} D_{simul}(\nu) \left(\frac{e^{-\frac{1}{2}\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \right) d\nu + \int_{\nu_{max}}^{\infty} D_{stretch}(\nu) \left(\frac{e^{-\frac{1}{2}\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \right) d\nu \equiv Q_{simul} + Q_{stretch}. \quad (C.6)$$

Aquí asumimos que en el intervalo $(0, \nu_{max})$ se encuentran todas las contribuciones de los modos torsionales (dihédricos), de *bending* y los modos colectivos de la red, y en el intervalo (ν_{max}, ∞) sólo se encuentra la contribución de los modos de *stretching*.

El primer término en la ec. C.6 se obtiene de nuestra simulación y el segundo puede aproximarse simplemente por:

$$Q_{stretch} = N^{stretch} \left(\frac{e^{-\frac{1}{2}\beta h\nu_{stretch}}}{1 - e^{-\beta h\nu_{stretch}}} \right),$$

donde $N^{stretch}$ son los 8 modos de *stretching* (omitidos en las simulaciones MD con vínculos) y $\nu_{stretch}$ es la frecuencia media de *stretching* experimental. Esto es equivalente a usar la relación $D_{stretch}(\nu) = N^{stretch} \times \delta(\nu - \nu_{stretch})$. La diferencia de energía libre entre considerar o no los vínculos bajo esta aproximación queda entonces:

$$\beta\Delta F = \beta(F_{tot} - F_{simul}) = \ln\left(\frac{Q_{simul}}{Q_{simul} + Q_{stretch}}\right)$$

Nuevamente a temperatura $300K$ y frecuencia media $\nu_{stretch} = 453,8 \text{ cm}^{-1}$ [27] se obtiene el número adimensional $\beta\Delta F = 0.075$ que es pequeño si lo comparamos con los valores βF de la tabla 7.1 (en el peor de los casos, a $100K$, $\beta F = 39.05$).

Este cálculo puede sumarse a las discusiones más exhaustivas de los trabajos [94, 95, 93] sobre el rol de los vínculos en las ligaduras para cálculos de energía libre. En el marco de esta Tesis, estos resultados confirman que son buenas las aproximaciones que hemos utilizado en el capítulo 7, para calcular la energía libre en el sistema físico estudiado.

Agradecimientos

- A Zully, por todo lo que me enseñó y por el apoyo increíble de estos cinco años. Juró que me va a avisar cuando se abran las puertas para trabajar en el país.
- A Jorge Hernando, por casi todos los consejos y su batalla contra las comas del final.
- A Ruben Weht, por ayudar siempre y por la física computacional.
- A Hernán Bonadeo, por sus exageraciones piadosas en las recomendaciones trasnacionales.
- A la comunidad *open-source*, por contribuir a que la ciencia de cada día sea un poco más llevadera en los países desangelados. También por ser un ejemplo en el que la cooperación supera virtuosamente a la competencia, que esperamos se derrame por los países del sur.
- A Nacho Urrutia, por las discusiones en los cálculos de energía libre y su rigor conceptual.

Personales

- A Nadia, mi esposa soltera, porque con la dedicatoria solamente no me alcanza.
- A mis queridos viejos Héctor y Elvira, por el apoyo incondicional.
- A la hermandad: Matías, Sebastián y Guillermo. Aunque dejaron pícaramente de pagar el 10.
- A mi querida abuela Elvira, gallega invencible. Con que me haya legado el 1 % de su tesón me basta.

- A Julián y Vero compañeros de ruta, celebrando nuestros primeros 10 años con la física.
- A los amigos de CNEA: Joaquín, Florencia, Julián, Vero, David, Inés, Yanil, Mariano, Flavio, Sol, Ale Bea, Nacho, Leticia, Daniel y Andrés. En especial por los almuerzos en los que cambiamos tantas veces el mundo, la sociedad y el sistema científico nacional.
- A los pibes de la vida: Diego, Blosch, Chicho, César, Leo, Fer, Magic, Bochín, Gabriel y Huevo que, como siempre, en algo habrán contribuido.
- A los miembros de *La Artillería de Lantenac*: Maxi Bongiorno, David Schneider y Lucas Turquie, con los cuales hicimos realidad el sueño, cuando y como pudimos. Se mueve con nosotros: viaja en vidas.
- A Yanil, que con su gracia y buena onda hace de la oficina un lugar habitable, contrarrestando estoicamente los embates de David.
- A Andrea Barral, mi compañera de *Sólidos*, por los llantos catárticos compartidos.
- A Ariel Galbán y mi ahijadito Maxi, por estar siempre.
- A los integrantes del *Centro Juvenil Osvaldo Bayer*, por la voluntad ineludible y por abrirnos tantas puertas, cuando arrancamos con el *Taller de Computación*.
- A Inés Caridi y Vero Vildosola, sin cuyas pilas, capacidad de laburo y organización, el *Taller* no hubiera existido nunca. A Leo Blanco, para quién los problemas nuevos son siempre una buena noticia. A Flavio Conde, pero sólo cuando vino.
- A los pibes del *Carrillo* y la *Villa Fátima*, que con sus ganas e ilusiones me convencieron de que el mundo mejor es posible. En especial a: Miguel, Toto, Dani, Matías y Oscar.

Bibliografía

- [1] G. Sutmann, *Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems*, vol. 10. NIC Series. John Von Neumann Institute for Computing, 2002.
- [2] J. Roth, F. Gähler, and H. R. Trevis *Int. J. Mod. Phys. C*, vol. 11, p. 317, 1999.
- [3] Y. Duan, L. Wang, and P. A. Kollman *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 95, p. 9897, 1998.
- [4] D. Frenkel, *Proceedings of the 97th international school of Physics Enrico Fermi on Molecular Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems*. North-Holland, Amsterdam, 1986.
- [5] B. Smit and D. Frenkel, *Understanding Molecular Simulations*. Academic Press, 1996.
- [6] A. D. MacKerell, Jr. et al *J. Phys. chem. B*, vol. 102, p. 3586, 1998.
- [7] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [8] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [9] H. C. Andersen *J. Chem. Phys.*, vol. 72, p. 2384, 1980.
- [10] M. Ferrario and J. Ryckaert *Mol. Phys.*, vol. 54, p. 587, 1985.
- [11] M. Parrinello and A. Rahman *J. Appl. Phys.*, vol. 52, p. 7182, 1981.
- [12] S. Nosé *J. Chem. Phys.*, vol. 81, p. 511, 1984.
- [13] S. Nosé *Prog. Theo. Phys. Suppl.*, vol. 103, p. 1, 1991.

- [14] G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman *J. Chem. Phys.*, vol. 97, p. 2635, 1992.
- [15] Venuti E., Cardini G., and Castellucci E. *Chem. Phys.*, vol. 165, p. 313. 1992.
- [16] G. Ciccotti and J. P. Ryckaert *Comp. Phys. Rep.*, vol. 4, p. 345, 1986.
- [17] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, 1986.
- [18] A. Papoulis, *Probability, Random Variables and Stochastic Processes*. McGraw-Hill, Kogakusha, 1965.
- [19] V. V. Struzhkin, R. J. Hembey, H. K. Mao, and Y. Timofeev *Nature*, vol. 390, p. 382, 1997.
- [20] B. Meyer *Chem. Rev.*, vol. 76, p. 367, 1976.
- [21] R. Steudel *Chemie unserer Zeit*, vol. 30, p. 226, 1996.
- [22] A. W. Hurst, H.M. Bibby, B. J. Scott, and M. J. McGuinness *J. Volcan. & Geo. Research*, vol. 46, pp. 1-20, 1991.
- [23] C. Oppenheimer *J. Vul. Geo. Res.*, vol. 49, p. 1, 1992.
- [24] B. Takano, H Saitoh, and E. Takano *Geochem J.*, vol. 28, p. 199, 1994.
- [25] H. Luo, S. Desgreniese, Y. K. Vohra, and A.L. Ruoff *Phys.Rev. Lett.*, vol. 67, p. 2998, 1991.
- [26] J. H. Russel and N. Ashcroft *Phys. Today*, p. 26, aug 1998.
- [27] Venuti E., Cardini G., and Castellucci E. *J. Mol. Struc.*, vol. 266, p. 229. 1992.
- [28] *International Tables for X-ray Crystallography*. The Kynoch Press, 1952.
- [29] S. C. Abrahams *Acta Cryst*, vol. 8, p. 661, 1955.
- [30] M. Becucci, R. Bini, E. Castelucci, B. Eckert, and H. J. Jodt *J. Phys Chem. B*, vol. 101, p. 2132, 1997.
- [31] G. S. Pawley, *Escuela internacional de Física Enrico Fermi, curso LV*. Academic Press, 1975.

-
- [32] B. Eckert, H.O. Albert, H. J. Jodl, and P. Foggi *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 8212–8219, 1996.
- [33] L. K. Templeton, D. H. Templeton, and A. Zalkin *Inorg. Chem.*, vol. 15, p. 1999, 1976.
- [34] D. E. Sands *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 87, pp. 1395–1396, 1965.
- [35] R. L. Montgomery *Science*, vol. 84, pp. 562–563, 1974.
- [36] L. M. Goldsmith and C. E. Strouse *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, p. 7580, 1977.
- [37] Y. Watanabe *Acta Cryst. B*, vol. 30, pp. 1396–1401, 1974.
- [38] A. C. Gallacher and A. A. Pinkerton *Acta Cryst.*, vol. C49, p. 125, 1993.
- [39] F. H. Stillinguer and T. A. Weber *J. Phys. Chem.*, vol. 91, p. 4899, 1987.
- [40] S. Nose and M. L. Klein *Mol. Phys.*, vol. 50, p. 1055, 1983.
- [41] S. Nosé *Progress of Teor. Phys. Suppl.*, vol. 103, p. 1, 1991.
- [42] J. P. Ryckaert and G. Ciccotti *J. Chem. Phys.*, vol. 78, p. 7368, 1983.
- [43] Z. Gamba, J. Hautman, J. C. Shelley, and M. L. Klein *Lagmuir*, vol. 8, p. 3155, 1992.
- [44] Z. Gamba and B. M. Powell *J. Chem. Phys.*, vol. 112, p. 3787, 2000.
- [45] G. B. Gothrie, P. W. Scott, and G. Waddington *Acta Cryst.*, vol. 76, p. 1488, 1953.
- [46] Sands D. E. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 87, p. 1396, 1965.
- [47] Montgomery R. L. *Science*, vol. 184, p. 562, 1974.
- [48] R. Winter, P. A. Egelstaff, W. C. Pilgrim, and W. S. Howells *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 2, p. SA215, 1990.
- [49] P. Ballone and R. O. Jones *J. Chem. Phys.*, vol. 119, p. 8704, 2003.
- [50] Coppens P., Yang Y. W., Blessing R. H., Cooper W. F., and Larsen F. *J. Am. Chem. Soc.* vol. 99, p. 760, 1977.
- [51] J. Wallis, I. Sigalas, and S. Hart *J. Appl. Cryst.*, vol. 19, p. 273, 1986.

- [52] S. J. Rettig and J. Trotter *Acta Cryst. C*, vol. 43, pp. 2260–2262, 1987.
- [53] T. Nakagawa *Bull. Chem. Soc. Japan*, vol. 48, p. 641, 1975.
- [54] M. Stolz, R. Winter, W. S. Howells, R. L. McGreevy, and P. A. Egelstaff *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 6, p. 3619, 1994.
- [55] Meyer B. *Chem. Rev.*, vol. 76, p. 367, 1976.
- [56] Smith P., Lynden-Bell R. M., Earnshaw J. C., and Smith W. *Mol. Phys.*, vol. 96, p. 249, 1999.
- [57] Ryckaert J. P., Klein M. L., and McDonald I. R. *Mol. Phys.*, vol. 67, p. 957, 1989.
- [58] S. Toxvaerd *J. Chem. Phys.*, vol. 93, p. 4290, 1990.
- [59] J. M. Polson and D. Frenkel *J. Chem. Phys.*, vol. 111, p. 1501, 1999.
- [60] M. L. Klein *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 88, p. 1701, 1992.
- [61] R. Chelli, P. Procacci, G. Cardini, R. Della Valle, and S. Califano *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 1, p. 871, 1999.
- [62] A. Abraha and D. E. Williams *Inorg. Chem.*, vol. 38, p. 4224, 1999.
- [63] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. P. Dupuis, and J. A. Montgomery *J. Comp. Chem.*, vol. 14, p. 1347, 1993.
- [64] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications Inc., 1996.
- [65] A. D. Becke *J. Chem. Phys.*, vol. 98, p. 1372, 1993.
- [66] A. D. Becke *J. Chem. Phys.*, vol. 98, p. 5648, 1993.
- [67] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch *J. Phys. Chem.*, vol. 98, p. 11623, 1994.
- [68] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair *Can J. Phys.*, vol. 58, p. 1200, 1980.
- [69] R. H. Wertig and W. Koch *Chem. Phys. Lett.*, vol. 268, p. 345, 1997.

-
- [70] J. Cioslowski , A. Szarecka, and D. Moncrieff *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, p. 501, 2001.
- [71] K. Raghavachari , C. Mc Michael, and J. S. Binkley *J. Chem. Phys.*, vol. 93, p. 5862, 1990.
- [72] D. Hohl , R. O. Jones, R. Car, and M. Parrinello *J. Chem. Phys.*, vol. 89, p. 6823, 1988.
- [73] Ciccotti G., Ferrario M., and Ryckaert J. P. *Mol. Phys.*, vol. 47, p. 1253, 1982.
- [74] Born M. and Huang K., *Dynamical Theory of crystal lattices*. Oxford, Clarendon Press, New York, 1954.
- [75] Abrahams S. C. *Acta Cryst.*, vol. 8, p. 661, 1955.
- [76] Watanabe Y. *Acta Cryst.*, p. 1396, 1974.
- [77] C. Pastorino and Z. Gamba *J. Chem. Phys.*, vol. 115, p. 9421, 2001.
- [78] C. Pastorino and Z. Gamba *J. Chem. Phys.*, vol. 119, p. 2147, 2003.
- [79] H. Bonadeo, E. D'Alessio, E. Halac, and E. Burgos *J. Chem. Phys.*, vol. 68, p. 4714, 1978.
- [80] R. Chelli , G. Cardini, P. Procacci, R. Righini, and S. Califano *J. Chem. Phys.*, vol. 116, p. 6205, 2002.
- [81] R. Chelli , P. Procacci, G. Cardini, R. G. Della Valle , and S. Califano *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 1, p. 871, 1999.
- [82] D. Frenkel and A. J. C. Ladd *J. Chem. Phys.*, vol. 81, p. 3188, 1984.
- [83] J. M. Polson, E. Trizac, S. Pronk, and D. Frenkel *J. Chem. Phys.*, vol. 112, p. 5339, 2000.
- [84] J. Polson and D. Frenkel *J. Chem. Phys.*, vol. 109, p. 318, 1998.
- [85] C. Pastorino and Z. Gamba *J. Chem. Phys.*, vol. 112, p. 282, 2000.
- [86] C. Pastorino and Z. Gamba *Chem. Phys. Lett.*, vol. 319, p. 20, 2000.

- [87] W. G. Hoover *Phys. Rev. A*, vol. 31, p. 1695, 1985.
- [88] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publications, New York, 1972.
- [89] J. Polson and D. Frenkel *J. Chem. Phys.*, vol. 111, p. 1501, 1999.
- [90] W. K. Den Otter and W. J. Briels *Mol. Phys.*, vol. 98, p. 773, 2000.
- [91] E. Darve and A. Pohorille *J. Chem. Phys.*, vol. 115, p. 9196, 2001.
- [92] J. P. Ryckaert and S. Ciccotti *J. Chem. Phys.*, vol. 78, p. 7368, 1983.
- [93] D. A. Pearlman and P. A. Kollman *J. Chem. Phys.*, vol. 94, p. 4532, 1991.
- [94] T. P. Straatsma, M. Zacharias, and J. A. McCammon *Chem. Phys. Lett.*, vol. 196, p. 297, 1992.
- [95] D. A. Pearlman *J. Chem. Phys.*, vol. 98, p. 8946, 1992.
- [96] B. Eckert, R. Schumacher, H. J. Jodl, and P. Foggi *High Pressure Research*, vol. p. 773, 1999.
- [97] W. Kohn and L. J. Sham *Phys. Rev. A*, vol. 140, p. 1133, 1965.
- [98] P. Hohenberg and W. Kohn *Phys. Rev. B*, vol. 136, p. 864, 1964.
- [99] J. P. Perdew and Y. Wang *Phys. Rev. B*, vol. 45, p. 13244, 1993.
- [100] E. A. Carter, G. Ciccotti, and R. J. T. Hynes *Chem. Phys. Lett.*, vol. 156, p. 1989.
- [101] M. Fixman *Proc. Nat. Acad. Sci.*, vol. 71, p. 3050, 1974.