

Los experimentos COMPUTA

LUIS GUILLERMO COTA Y PABLO DE LA MORA

Los técnicas atomísticas

→ El progreso de la ciencia hizo posible la creación de poderosas técnicas instrumentales como los rayos X, a principios del siglo XX, entre muchas otras que permitieron a los investigadores acceder al ámbito del átomo y con ello estudiar materiales –sólidos, líquidos y gases– a escalas diminutas. Estas técnicas han sido, desde entonces, de gran valor, a pesar de las limitaciones inherentes a cualquier herramienta.

A menudo es posible ver que las técnicas experimentales, incluso las más modernas, son todavía incapaces de comprobar lo que la teoría tiene por cierto. Y en ocasiones, esa teoría no encuentra buenas explicaciones para lo que reporta el experimento. Precisamente aquí es conveniente preguntarse si existe alguna alternativa que acorte la brecha entre estos enfoques. La respuesta es, por fortuna, afirmativa.

El progreso logrado en las técnicas computacionales hizo posible que los científicos dispusieran de las primeras computadoras, primitivos leviatanes cuyo poder era una vaga –quizá ridícula– reminiscencia de lo que hoy conocemos. Fue sólo cuestión de tiempo para que surgiera un tipo de investigador dedicado a hacer de la computadora un *laboratorio* donde se pudieran efectuar experimentos computacionales libres de buena parte de los riesgos que implica la experimentación directa, y con la ventaja adicional de poder controlar las condiciones de su realización. Estos experimentos terminaron por llamarse *modelaciones* o *simulaciones*, y una vertiente de éstas, la que por ahora nos ocupa, nació con el objetivo primordial de explicar las propiedades de la materia con base en las propiedades atómicas. Este es el *enfoque atomístico*.

Los físicos y químicos computacionales fundamentan su trabajo en las formulaciones de la mecánica clásica, la mecánica estadística y la mecánica cuántica, con las cuales extraen información acerca de los átomos mediante sus representaciones computacionales. Con estos medios ellos pueden comparar sus resultados con los obtenidos por

físicos y químicos experimentales. ¿Qué pueden aportar entonces?

La simulación permite conocer, como nunca antes, el detalle de los entornos atómicos de los más variados materiales, así como dilucidar la naturaleza de procesos transitorios, cuya existencia sólo era una sospecha o se desconocía por completo. De esta manera es posible estudiar algunas propiedades electrónicas de los materiales y explicarlas; por ejemplo, la conductividad eléctrica, el magnetismo, y la reactividad química de una molécula.

El cuadro se vuelve más realista cuando se pueden controlar en la computadora, al igual que en el mundo real, variables tales como temperatura, presión y tiempo. Así, las herramientas computacionales colaboran para entender algunos procesos como difusión, transición de fase, catálisis, conductividad iónica, viscosidad y flujo, fractura y dinámica de defectos cristalinos, por mencionar sólo algunos.

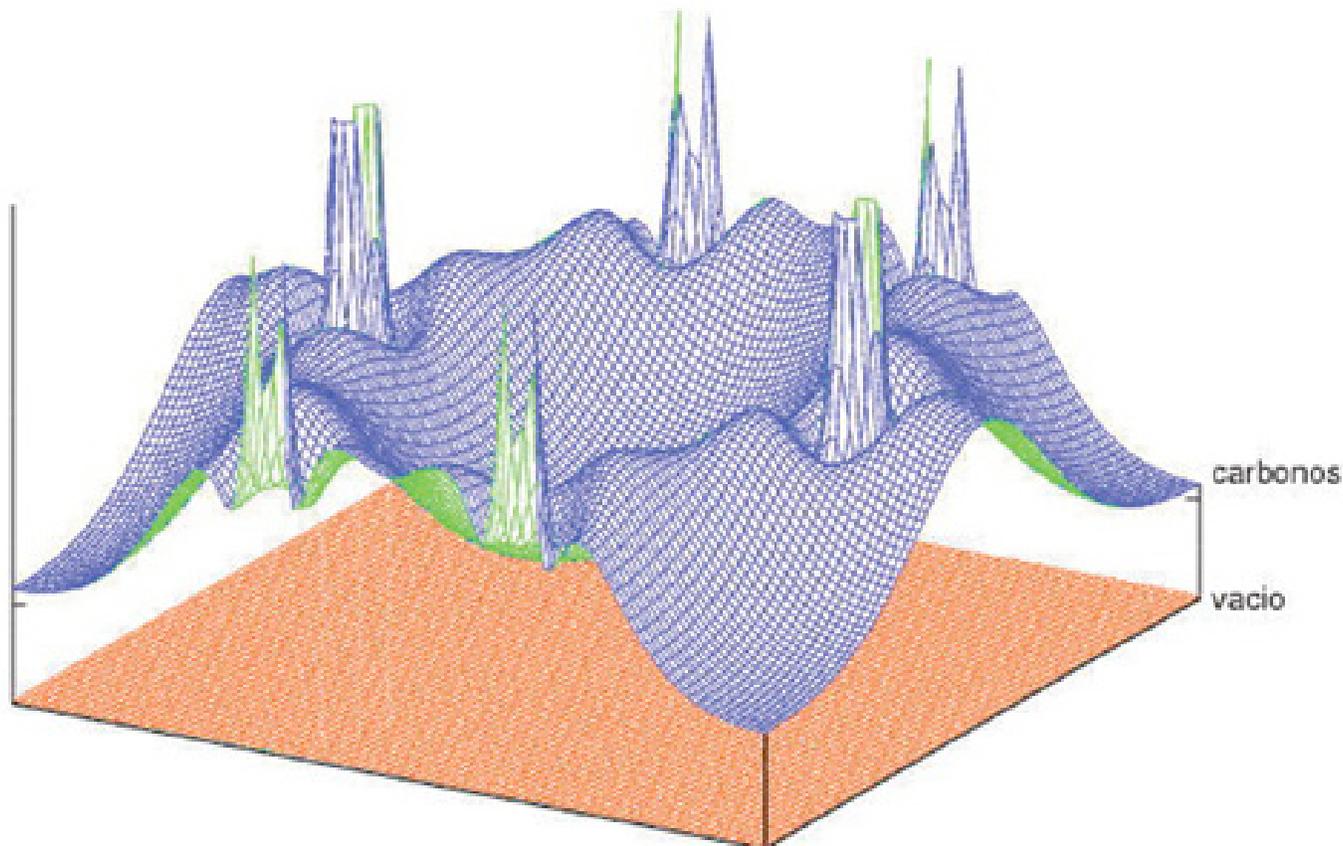
Precisar que los experimentos de simulación han sido, desde siempre, muy costosos en términos computacionales, por lo que una buena parte de las limitaciones de este método se atribuyen a las del equipo. A medida que ha crecido el poder computacional y disminuido su costo, se han desarrollado metodologías menos restringidas y más exactas, capaces de brindar una visión más realista del sistema simulado. Es así como las nuevas metodologías van desplazado a las anteriores, pues proporcionan una mejor descripción del sistema.

→ Métodos de simulación numérica

Los métodos de simulación numérica de conglomerados atómicos hacen factible el estudio de fenómenos y propiedades físicas y químicas que no pueden ser observados o medidos experimentalmente, ni predecirse, muchas veces, de manera teórica. En las simulaciones se genera información muy detallada en el plano microscópico (es decir, atómico) que después es necesario convertir a cantidades macroscópicas.

La mecánica estadística provee la formulación teórica para hacer las transformaciones entre lo micro y lo macro. Dos de los métodos de cálculo más utilizados son el de

→ El *enfoque atomístico* nació con el objetivo primordial de explicar las propiedades de la materia con base en las propiedades atómicas



Monte Carlo y el de la dinámica molecular. Con ambos se pueden investigar sistemas atómicos hasta cierto punto *grandes*, desde decenas hasta millones de átomos. El primero es un poderoso método probabilístico de aplicación muy general en las ciencias y muy útil en ciertas situaciones; consiste en el desplazamiento –al azar– de un átomo y la determinación de la consiguiente respuesta energética de su entorno. En otras palabras: si el desplazamiento resulta energéticamente más favorable, la estructura se habrá optimizado un poco y, moviendo de forma recurrente cada átomo del sistema, la estructura resultante llegará a ser la óptima, dentro de ciertos límites.

Por otro lado, la dinámica molecular es un método determinístico, donde no intervienen variables aleatorias y, en su formulación, el tiempo participa de manera muy natural, gracias a lo cual se puede seguir la evolución temporal de las variables primarias del sistema, como la posición y la velocidad de cada átomo. En la dimensión atómica, con esta información se hace algo parecido al *cine*, lo que proporciona una

valiosa visión cualitativa, por ejemplo, de la colisión entre un átomo con una molécula para formar otra. Además, es posible calcular propiedades que dependen del tiempo, tales como la difusividad o la conductividad eléctrica de los iones, o las propiedades acústicas del material, por mencionar unas cuantas. Una gran ventaja de esta técnica sobre las demás es, por otro lado, la presencia de la temperatura como variable, lo cual añade un buen grado de realismo a las simulaciones y expande sus posibilidades. De aquí que la dinámica molecular haga factible conocer la evolución temporal de las variables termodinámicas fundamentales del sistema (presión, volumen, temperatura). No está de más enfatizar que toda esta información proviene únicamente del conjunto de posiciones y velocidades de los átomos del sistema.

Una desventaja de los esquemas anteriores es que debe construirse un modelo matemático para conocer cómo son las fuerzas que actúan entre cada par de átomos. Por esto, los cálculos basados en la mecánica cuántica, llamados por lo general *mé-todos electrónicos*¹, *ab initio* o de *primeros*

Figura 1 Mapade la densidad electrónica del grafito obtenida mediante cálculos *ab initio*. Se muestra la densidad de una capa de grafito (desplazada hacia arriba para mayor visibilidad) y la densidad en el plano que está entre capas de grafito (abajo). La densidad es casi nula entre las capas, de lo que es posible inferir que el material es un buen conductor eléctrico en la dirección de las capas y un mal conductor eléctrico en la dirección perpendicular.

La simulación numérica de conglomerados atómicos posibilita el estudio de fenómenos y propiedades físicas y químicas que no pueden ser observados experimentalmente

principios, merecen mención aparte. Éstos proporcionan también información detallada y precisa en el ámbito atómico y, a diferencia de otros, no necesita explicitarse en ellos campo de fuerza alguno entre los átomos. A menudo son el punto común de donde derivan sus parámetros de entrada los métodos anteriores, pues su esencia consiste en encontrar la estructura electrónica de los materiales a partir de las ecuaciones de la mecánica cuántica. Esta es la única forma de predecir correctamente las propiedades que dependen sólo de la interacción electrónica, como la energía total, el carácter aislante o conductor (figura 1), las propiedades magnéticas y las reacciones químicas. Sin embargo, la utilidad directa de los métodos electrónicos está limitada a sistemas de unos cuantos átomos (típicamente menos de 100), dado su enorme costo computacional, que puede consumir con facilidad aun los enormes recursos de las grandes computadoras actuales. En general esto es suficiente, no obstante, para estudiar con detalle algunos sistemas moleculares relativamente simples, y también sólidos cristalinos, para los cuales se aprovecha su periodicidad característica. Esta característica puede ejemplificarse si el lector imagina una pared, la cual es un conjunto periódico de ladrillos iguales.

El costo computacional varía mucho según el grado de precisión buscado, lo que se relaciona con algo conocido como *nivel de teoría*. Existen simplificaciones, conocidas de forma genérica como *métodos semiempíricos*, que permiten el tratamiento de conglomerados atómicos considerablemente más grandes

(del orden de mil átomos), pero que carecen de la precisión y del gran poder predictivo de los métodos de primeros principios.

Por último, no está por demás mencionar que reportado recientemente resultados de cálculos de primeros principios, para algunos casos de prueba, de aproximadamente cien mil átomos.

→ Un caso ejemplo: Estudio computacional de silicatos vítreos

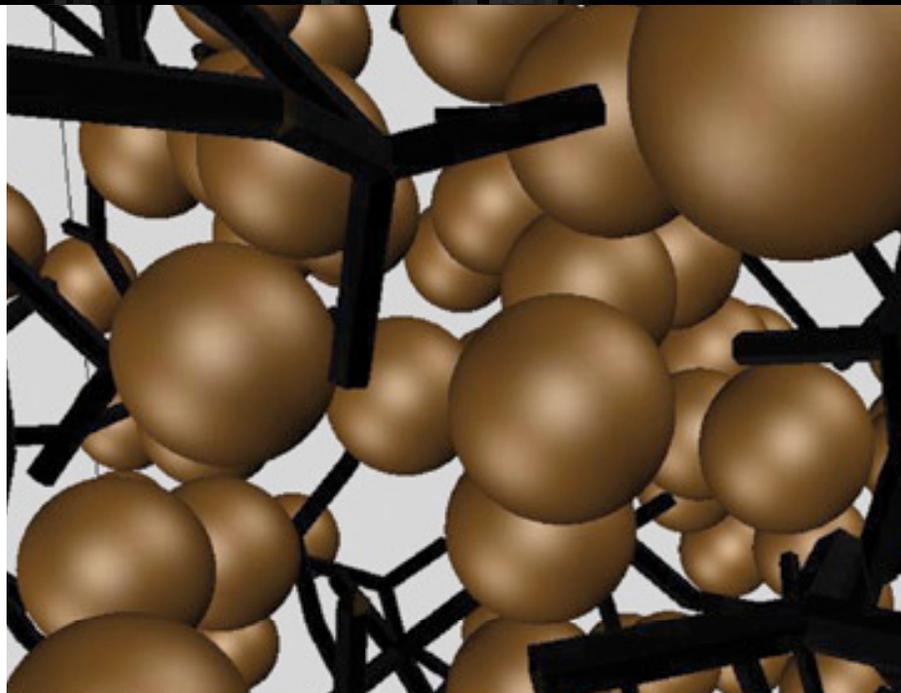
La determinación de la estructura atómica de materiales no cristalinos, como el vidrio² acarrea muchas dificultades para la interpretación de los resultados experimentales, y no fue sino hasta hace poco tiempo, en 1969, que se logró descifrar correctamente el primer espectro³ de rayos x de un silicato vítreo, la sílica, SiO_2 (dióxido de silicio), con lo que fue posible establecer sus parámetros estructurales, con la ayuda de modelos geométricos⁴. La contraparte computacional ocurrió no mucho tiempo después, lo que marcó el inicio de una nueva vertiente de investigación de este material. Así fue posible determinar algunas propiedades de la sílica vítrea, como las relativas al ordenamiento interatómico, imposibles de determinar sólo con los métodos experimentales existentes. A pesar de que la sílica es uno de los materiales más estudiados con métodos computacionales, aún falta mucho que decir sobre el tema y el interés no ha disminuido.

Las consecuencias prácticas de la introducción de otros óxidos, como el Na_2O , CaO y B_2O_3 , en la sílica vítrea son conocidas desde hace mucho tiempo por su uso industrial en la fabricación de vidrios de todas clases. Sin embargo, los estudios experimentales recientes son los que han permitido describir los cambios estructurales asociados a la adición de óxidos. A su vez, las conclusiones de estos estudios han sido complementadas, ampliadas, validadas o refutadas con experimentos computacionales.

Por otro lado, interrelacionado de manera muy estrecha con el aspecto estructural, se encuentra el estudio de la dinámica de los iones introducidos en el dióxido de silicio y, por ende, del comportamiento eléctrico de éste, abordado con un enfoque fenomenológico. No obstante, los detalles finos de estos pro-

cesos son poco asequibles si no se plantean desde el punto de vista atomístico, mediante experimentos computacionales. Dicho en otros términos y de una manera más general, es muy difícil, en algunos casos, extraer información válida en el plano atómico a partir de un experimento real, mientras que en las simulaciones atomísticas el nivel atómico es sólo el punto de partida.

A manera de ejemplo de cómo enriquecen los experimentos computacionales las observaciones experimentales, citaremos lo siguiente: Si bien se sabe que la introducción de óxidos causa un rompimiento del enlace Si-O en la sílica para formar otros enlaces catión-oxígeno (por ejemplo, Na-O), por mucho tiempo se creyó que los cationes introducidos se distribuían de manera uniforme por toda la red, versión proveniente de la química de soluciones. Este hecho nunca se tuvo en duda, en principio, porque la interpretación del espectro de rayos x de estos compuestos no parecía indicar nada en contra. No fue sino hasta que surgió otra técnica experimental (EXAFS, por sus siglas en inglés) que permitió asomarse a otros deta-



lles del entorno atómico, cuando se empezó a sospechar que las cosas no eran así de simples. La cuestión quedó zanjada para muchos cuando se empezó a acumular evidencia a partir de los resultados de los experimentos computacionales (figura 2) indicando que tal distribución uniforme de los cationes en la red no existía. En su lugar, se dice, existen zonas ricas en óxido alcalino, vetas, por así decirlo, en donde se concentran preferentemente los cationes. Conviene decir que todavía hay una minoría que interpreta sus resultados experimentales de acuerdo con la hipótesis de la distribución homogénea.

La utilidad de las simulaciones atomísticas se ilustra de forma clara en el estudio del manto terrestre, que se compone fundamentalmente de silicatos fundidos. Es necesario precisar la imposibilidad de hacer mediciones a grandes profundidades –unos cuantos centenares de kilómetros– a las que éste se encuentra, y por esto, poco se puede inferir a partir de datos experimentales, sobre lo que pasa allí dentro. Sin embargo, si se usan datos confiables al nivel del suelo, es posible simular con relativa exactitud, las condiciones extremas del interior de la Tierra e inferir información útil. Se conocen, por ejemplo, los detalles de la transición de fase⁵ en el SiO₂ vítreo a altas temperaturas y

Figura 2. Simulación por dinámica molecular de silicato de litio vítreo. Aquí se puede apreciar el efecto producido por la introducción del catión alcalino (litio) en la conectividad de la red de dióxido de silicio amorfo. Los átomos de silicio y oxígeno no se visualizan, aunque los enlaces Si-O se representan por líneas negras. Existen regiones o *vetas* ricas en litio (esferas color ocre) y regiones ricas en óxido de silicio (donde se agrupan las líneas).

Es difícil extraer información válida en el plano atómico a partir de un experimento real, pero en las simulaciones atomísticas el nivel atómico es sólo el punto de partida

El desarrollo de los métodos atomísticos avanza en varias direcciones: eficiencia computacional, precisión, poder predictivo y aplicabilidad

presiones, similares a las que imperan dentro del manto terrestre, gracias a los resultados de simulaciones numéricas. Por otro lado, éstas han servido también para establecer hipótesis sobre los mecanismos de erupción volcánica.

→ Conclusiones

Para concluir diremos que el desarrollo de los métodos atomísticos avanza en varias direcciones: eficiencia computacional, precisión, poder predictivo y aplicabilidad. No obstante, aunque adolecen de limitaciones (algunas de ellas temporales, otras permanentes) estos métodos son cada vez más favorecidos por los hombres y mujeres de ciencia que buscan explicar los fenómenos a partir de una interpretación atomística de la naturaleza. Pruebas de la relevancia y el auge que han tomado las técnicas de simulación atomística son el gran interés comercial por estos métodos, dada su enorme aplicabilidad en el diseño de nuevos fármacos, y el otorgamiento del premio Nobel de Química 1998 a dos científicos computacionales, Walter Kohn y John A. Pople, recientemente fallecido, por sus aportaciones a la metodología de la química cuántica computacional.

INFORMACIÓN ADICIONAL

1. www.accelrys.com/technology/qm/erich
2. www.almaden.ibm.com/vis/mol_dyn/mol_dyn.html
3. www.mse.ncsu.edu/CompMatSci/
4. www.plmsc.psu.edu/~www/matsc597c-1997/simulations/
5. <http://comp.chem.umn.edu/>

BIBLIOGRAFÍA

- Andrew. R. Leach. *Molecular Modelling: Principles and Applications* Longman, Londres, 2001, 744 págs.
- J. M. Haile. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary methods*, John Wiley & Sons, Nueva York, 1997, 489 págs.
- Anthony K. Rappe, Carla J. Casewit. *Molecular Mechanics Across Chemistry*, University Science Books, Sausalito, 1997, 444 págs.
- M. P. Allen, D. J. Tildesley *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, Oxford, 1989. 408 págs.
- J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, Londres, 1976. 395 págs.

NOTAS

1. Generalmente estos métodos no son considerados atomísticos, sino que forman su propia clasificación, aunque los incluiremos aquí entre los métodos atomísticos por simplicidad.
2. El vidrio es un material *amorfo*, es decir de *estructura desordenada*, a diferencia de *crystal*, sinónimo de estructura ordenada (aunque, en realidad, el desorden estructural de un vidrio no es total).
3. Del latín *spectrum*, fantasma —con su correspondiente connotación de misterio— es, en esencia, una radiografía del material que proporciona información sobre la distribución espacial de los átomos en su interior.
4. Los modelos geométricos tridimensionales son construcciones de *palitos y bolitas*, hechas a mano, usadas con mucha frecuencia como herramientas de químicos y cristalógrafos, y son precursores de los modelos estructurales computacionales.
5. Cambio drástico en la distribución espacial colectiva de los átomos.

Luis Guillermo Cota Preciado es ingeniero químico por la Universidad de Guadalajara y candidato a doctor en Ciencias Químicas por la Facultad de Ciencias de la UNAM. Su investigación se ha centrado en las propiedades reológicas de los cristales líquidos y en la dinámica molecular de los silicatos vítreos. Es docente en la Facultad de Ciencias de la UNAM.

Pablo de la Mora y Palomar Askinasy estudió licenciatura y maestría en la Facultad de Ciencias de la UNAM, y el doctorado en Física en la Universidad de Oxford, Inglaterra. Es miembro del SNI y actualmente se desempeña como docente en la propia Facultad de Ciencias.