

EPISTEMOLOGÍA E HISTORIA DE LA CIENCIA

SELECCIÓN DE TRABAJOS DE LAS XXII JORNADAS

VOLUMEN 18 (2012)

Luis Salvatico
Maximiliano Bozzoli
Luciana Pesenti
Editores



ÁREA LÓGICO-EPISTEMOLÓGICA DE LA ESCUELA DE FILOSOFÍA
CENTRO DE INVESTIGACIONES DE LA FACULTAD DE FILOSOFÍA Y HUMANIDADES
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons atribución NoComercial-SinDerivadas 2.5 Argentina



De la pureza de las simulaciones computacionales *ab initio*

Silvia Polzella * y Penélope Lodeyro [◊]

Usualmente se distingue en el contexto de las simulaciones computacionales en física y en química entre métodos *ab initio* y métodos semi-empíricos.¹ Los métodos *ab initio* han sido caracterizados como aquellos cálculos que parten de primeros principios o están basados en ecuaciones fundamentales de la física o la química. En este sentido, se considera que estos métodos operan sobre una base puramente teórica. Por otra parte, los llamados métodos semi-empíricos deben su nombre al hecho de que incorporan en sus cálculos parámetros empíricos. Es decir, los valores de algunos parámetros de las ecuaciones que, en principio, podrían ser determinados teóricamente, en la práctica, dadas las dificultades que conlleva su obtención son fijados por valores establecidos experimentalmente.ⁱⁱ En relación a ello, en el ámbito de la filosofía de la ciencia, se instaló una disputa en términos de ‘métodos basados en principios’ (*ab initio*) versus ‘parametrizados’ (semi-empíricos) acerca de la superioridad de los primeros en virtud de su pureza teórica (Ramsey: 1997, 2000; Scerri: 2004). En general quienes buscan marcar la distinción entre ambos métodos, sostienen este criterio. Por nuestra parte, consideramos que esta evaluación no es acertada porque no da cuenta de las prácticas científicas actuales. Creemos que la discriminación taxativa en la que se basa esta valorización descuida las sutilezas de los elementos constitutivos, del proceso de construcción y de las aplicaciones de estas simulaciones computacionales. Argumentaremos tratando de mostrar que tal distinción obedece a una cuestión de grado y que, en sentido estricto, no se cuenta con métodos de tal pureza teórica. Asimismo, explicitaremos algunas de las limitaciones operativas de los llamados métodos *ab initio* y algunas de las virtudes de los llamados métodos semi-empíricos analizando la función que desempeñan los parámetros en ellos. Ilustraremos estos puntos exponiendo ciertas fases del desarrollo de las simulaciones computacionales de la ‘Teoría del funcional de la densidad (DFT)’. Si bien, las mismas son consideradas como uno de los principales métodos *ab initio* en física del estado sólido y en química cuántica; sin embargo, su construcción contempla desde simplificaciones, idealizaciones, aproximaciones, hasta diversos trucos de modelado matemáticos y computacionales.

Las simulaciones computacionales DFT tienen una larga historia. La cara interna y el desarrollo de las mismas son mucho más rícos y complejos de lo que presentamos aquí y excede los objetivos de este trabajo. Las DFT se fueron perfeccionando gradualmente, ganando en precisión y en los últimos veinte años se convirtieron en el principal método para el cálculo de la estructura electrónica en química cuántica.

Dos enfoques *ab initio*

Los métodos considerados *ab initio* que toman en cuenta los efectos cuánticos se han basado generalmente en dos enfoques, el de la función de onda y el del funcional de la densidad. Inicialmente en estos métodos, los cálculos habían sido llevados a cabo por medio de la función de onda del sistema estudiado. El origen de este enfoque puede ser trazado retrospectivamente hasta Schrödinger quien fue el primero en introducir la función de onda

* UNC – FONCyT, marsipol@gmail.com

[◊] UNC – CONICET – FONCyT, lopenelope@gmail.com

en la mecánica cuántica. Heitler y London usaron este enfoque para calcular la energía en la molécula de hidrógeno. Otra contribución en esta línea, fue el método Hartree-Fock para calcular la energía de un átomo llevado a su estado de mínima energía, este formalismo permite resolver la ecuación de Schrödinger, pero sólo es aplicable a sistemas muy pequeños. La principal limitación de este enfoque está vinculada a la imposibilidad de resolver analíticamente las interacciones entre más de dos cuerpos. En el caso del átomo de hidrógeno, que es el único cuya función de onda puede ser calculada a partir de los primeros principios, debe resolverse la fuerza de atracción entre el núcleo y el único electrón que presenta, pero para átomos con mayor número de electrones, deben resolverse las interacciones entre ellos y con respecto al núcleo. Puede notarse que la complejidad de la función de onda se incrementa con el aumento del número de electrones; a raíz de que la función de onda de una molécula de N-electrones es una función de $4 \cdot N$ variables (tres coordenadas espaciales y una coordenada del spin del electrón, por cada electrón). Por ello, el enfoque puro de la función de onda no es aplicable en la práctica.

El otro enfoque, el del funcional de la densidad electrónica, no se basa en funciones de onda ni orbitales moleculares, sino en la función de la densidad de probabilidad de electrones o densidad de cargaⁱⁱⁱ. Mediante este enfoque se pueden determinar las propiedades de un sistema de muchos electrones mediante el uso de 'los funcionales' que en este caso es la densidad electrónica -distribución electrónica en el espacio. En 1927 el físico Thomas propuso tratar a los electrones en un átomo en forma análoga a la distribución estadística de las partículas de un gas. En forma independiente Fermi desarrolló un método similar, por lo que dio en llamarse Thomas-Fermi. Por muchos años, el mismo no tuvo aplicación práctica debido a que sus resultados no superaban a aquellos obtenidos por la combinación de los enfoques basados en la función de onda y los orbitales electrónicos. No obstante, el lado positivo de este enfoque es que trata a los electrones de alrededor del núcleo como una nube homogénea de electrones y la solución para este modelo, en principio, es general; es decir, puede ser resuelta de una vez y es válido para todos los átomos. Esto ofrecía una ventaja operativa potencial respecto de los enfoques basados en la función de onda y orbitales moleculares. Además, la función de la densidad electrónica puede determinarse experimentalmente por difracción de rayos X o bien, por difracción de electrones, lo que permitía una contrastación experimental de los resultados. Mientras que la función de onda de una molécula o átomo no es un rasgo medible hasta la fecha.

Ahora bien, la mayor virtud de la 'teoría del funcional de la densidad' reside en que sienta las bases para la reducción del problema de los N-cuerpos, que en este ámbito implica pasar de considerar N electrones con $3N$ dimensiones espaciales ($4N$ variables) a la de sólo tres dimensiones espaciales (x, y, z), por medio del empleo de los funcionales de la densidad electrónica^{iv}. Sin embargo, emplear un modelo de gas uniforme para el cálculo de la densidad electrónica no posibilita realizar un cálculo preciso. Por ello, se debe introducir un gradiente en la distribución de la densidad electrónica. Esto se efectúa de modo semi-empírico trabajando con una estrategia de abajo hacia arriba (*bottom-up*): se incorporan resultados experimentales tomados del átomo de Helio (Gill 1998). En alguna medida, esto significa un retorno a la utilización de orbitales atómicos en la realización de los cálculos, ya que no existen medios conocidos para la obtención directa del funcional que captura la densidad electrónica exacta. Tampoco se conoce de manera exacta el funcional que relaciona esta

densidad con la energía del sistema, por ello en la práctica, se aplican funcionales testeados experimentalmente.

En 1964 Hohenberg y Khon proveyeron el marco teórico para el desarrollo de la Teoría del funcional de la densidad. En este sentido, Khon es considerado quién más contribuyó al desarrollo de esta teoría. Asimismo, el trabajo de Pople fue clave en la implementación de DFT en la química computacional. Los trabajos de ambos permitieron la amplia difusión de DFT aplicadas a las investigaciones moleculares.^v

Algunas impurezas en los métodos

Conceptualmente, los métodos llamados *ab initio* se diferencian de los semi-empíricos y suelen considerarse superiores, en la medida que no se sustentan en la calibración con respecto a parámetros medidos experimentalmente. Los mismos parten de primeros principios dando resultados en términos de constantes físicas universales, como la constante de Planck, la velocidad de la luz y la carga del electrón.^{vi} Sin embargo, en la práctica, inclusive los métodos *ab initio* basados en las teorías más fundamentales de la física no pueden calcular ciertos valores directamente de primeros principios. Por ello, deben incorporar datos empíricos, por ejemplo, la masa del electrón y del protón generalmente se determinan experimentalmente. De modo que los métodos *ab initio* no son íntegramente teóricos y la discriminación respecto de los semi-empíricos es una cuestión de grados más que de tipos. No obstante, esto no impide que los científicos sigan llamando a los primeros *ab initio*.

En el apartado anterior, hemos mostrado que los métodos considerados *ab initio* en la práctica incorporan elementos empíricos. El enfoque basado en la función de onda, concebido como paradigmáticamente *ab initio* encuentra rápidamente sus limitaciones para el cálculo de sistemas complejos: sólo puede calcularse con exactitud la función de onda para el átomo de hidrógeno. Como se puso de relieve, el enfoque alternativo del funcional de la densidad empleado en las simulaciones computacionales DFT, simplificó drásticamente el problema de los N-cuerpos convirtiendo 4 N variables a tres dimensiones espaciales. Este enfoque también es considerado *ab initio*, sin embargo, incorpora parámetros experimentales. La idealización del modelo de gas uniforme para calcular con suficiente precisión la densidad electrónica demanda la introducción de un gradiente de distribución en la densidad electrónica. Por esto, se incorporan parámetros experimentales, en este caso, resultados tomados del átomo de Helio. Asimismo, se utilizan otros parámetros experimentales para testear la precisión de los resultados del cálculo. Con ello, quisimos abonar la tesis de que la distinción entre métodos *ab initio* y semi-empíricos no es tajante como suele considerarse en las conceptualizaciones filosóficas. Las prácticas muestran las dificultades para discernirlas y que sería más adecuado considerarlas como una cuestión gradual.

Consideramos que el análisis epistemológico de estos métodos no puede cristalizarlos, es decir, demarcarlos con un criterio estático. La complejidad de la constitución de las simulaciones computacionales debido a la interacción que desarrollan los elementos que la componen hace que las fronteras se desplacen a diario. Los instrumentos ganan en precisión aportando mejores parámetros; la computación avanza en capacidad y velocidad de cálculo, volviendo tratables cuestiones antes insospechadas; y se incorporan nuevos desarrollos matemáticos y algoritmos que aportan a la fiabilidad y precisión de los resultados de las simulaciones. Así, los métodos *ab initio* pueden tratar sistemas cada vez más grandes con precisión. No obstante, siguen quedando muchos sistemas interesantes que exceden sus

límites y que sólo pueden abordarse mediante métodos semi-empíricos. En términos generales, debido al costo computacional, los cálculos *ab initio* son hasta mil veces más lentos que los semi-empíricos, se emplean para tratar sistemas inferiores a 100 átomos. Además, hoy la práctica muestra un uso combinado de ambos métodos a los fines del experimento, en algunos casos se controlan los resultados de uno por el otro.

A su vez, consideramos que estas cuestiones debilitan la valoración de que los métodos semi-empíricos son menos estimables que los *ab initio*. Como hemos señalado “muchos asumen que los resultados de los cálculos *ab initio* son inherentemente mejores” Dewar (1973: 243).^{vii} Sin embargo, las prácticas científicas muestran que cuando los datos son escasos o inciertos, por lo cual resultan insuficientes para dar cuenta del fenómeno, o bien cuando hay intratabilidad matemática o computacional estos métodos parecen el único recurso disponible para avanzar en la búsqueda de resultados. Debido a las limitaciones propias de los métodos *ab initio*, éstos se emplean sólo a nivel de molécula simple. Para sistemas más complejos o el estudio de interacciones moleculares se opta por los semi-empíricos porque sólo de este modo es posible investigar estos sistemas, que son los más interesantes para la química. Podemos decir que a los fines prácticos la aplicación de los métodos semi-empíricos en las investigaciones va corriendo el límite de lo explorable.

Hasta aquí hemos intentado mostrar que no es posible establecer una distinción nítida entre ambos tipos de métodos y por ende tampoco es posible realizar valoraciones generales en abstracto de sus virtudes. Por el contrario, creemos que desde una perspectiva pragmática se diluyen los límites entre ambos y se pone de relieve el oportunismo de sus aplicaciones.

Modelos y parámetros

Consideramos que la conceptualización de las simulaciones computacionales *ab initio* como puramente teórica supone que la teoría por sí sola tiene todos los recursos necesarios para saber cómo va a comportarse un sistema. Sin embargo, hace tiempo que la filosofía de la ciencia ha puesto bajo la lupa la actividad intermedia entre teorías y experimentos que implica la construcción de modelos, el análisis de las aproximaciones y la problematización de la noción de cálculo.

En el caso de las simulaciones computacionales, el debate entre *ab initio* y semi-empírico puede, en términos de modelos científicos, situarse en el marco de la distinción entre modelos fundamentales y modelos fenomenológicos. Los primeros se derivan en forma más o menos directa de los principios generales de una teoría y cuentan con el respaldo de la misma, en tanto que los fenomenológicos se construyen para dar cuenta de algún fenómeno, basándose principalmente en su éxito instrumental. En la construcción de estos últimos se emplean estrategias de abajo hacia arriba (*bottom-up*), mientras que en los modelos fundamentales predominan las estrategias de arriba hacia abajo (*top-down*). En este sentido, los métodos *ab initio* se asemejan a los modelos fundamentales, pero los semi-empíricos aunque introducen parámetros experimentales mediante estrategias de abajo hacia arriba (*bottom-up*) no pueden identificarse estrictamente con los modelos fenomenológicos en tanto la mayoría de ellos siguen fuertemente guiados por la teoría. Asimismo, hemos señalado que hay una gradación entre ambos métodos. En lo que sigue, intentaremos refinar esta gradación mediante un análisis epistemológico del lugar que ocupan las parametrizaciones en ambos métodos.

Las parametrizaciones consisten en suplementar con valores experimentales un procedimiento matemático-computacional. "Puede ser el caso que las integrales sean determinadas directamente a partir de los datos experimentales o calculadas a partir de las formulas analíticas correspondientes. En otros casos las integrales pueden estar representadas por expresiones paramétricas adecuadas, la selección de estas expresiones es guiada usualmente por el análisis de las integrales correspondientes o bien seleccionadas por intuición" (Thiel, W. 2005). Entre los métodos reconocidos como *ab initio*, la mayoría de las parametrizaciones cumplen, el papel de factores de corrección. En este caso, el modelo matemático derivado de la teoría se coteja con el sistema estudiado y se van introduciendo parámetros en las sucesivas correcciones al modelo original (Giere, 1988, Morrison, 1999). En el caso de los semi-empíricos las parametrizaciones cumplen un rol más relevante. En general, se parte de la ecuación para el sistema en cuestión y se reemplazan "algunas de las integrales requeridas para resolver la ecuación por parámetros" (Suckling *et al*, 1978.135).^{viii} El éxito de estos métodos dependen en gran medida de los esfuerzos puestos en lograr una adecuada parametrización.^{ix} Por ello, consideramos que los mismos pueden caracterizarse como una mezcla oportunista de estrategias *bottom up* y *top-down*. En muchos casos, la parametrización puede ser usada de manera pragmática, para mejorar su precisión en aplicaciones específicas. Las parametrizaciones vienen a llenar un vacío de información que no puede obtenerse mediante el cálculo debido a la intratabilidad matemática-computacional y a la inaccesibilidad experimental. Es decir, ni desde la teoría, ni desde la experimentación se puede dar cuenta del fenómeno.

Las DFT, constituyen una familia de simulaciones computacionales, algunas de las cuales aún incluyendo parametrizaciones siguen siendo consideradas *ab initio*, otras son híbridos teóricos que mezclan función de onda con teoría del funcional de la densidad, mientras que algunas incorporan determinadas parametrizaciones que le confieren un alto grado de especificidad en ciertos contextos y en este sentido hay quienes las caracterizarían como métodos semi-empíricos. Así, consideramos que las simulaciones computacionales que hemos analizado consiguen atar la teoría y los datos experimentales integrándolos de manera fructífera, posibilitando el notable avance de las investigaciones a nivel molecular.

Consideraciones finales

El análisis ha puesto de relieve el rostro polifacético de las simulaciones computacionales basadas en estos métodos, en lo que refiere a la interdependencia de múltiples factores que hacen a la dinámica del desarrollo de estas simulaciones. Las modificaciones de estos factores se suceden a diario impactando en el desarrollo de las mismas. Por ello no es posible cristalizarlas en un análisis extemporáneo. Hemos intentado mostrar algunos de los matices que ofrece la incorporación de parametrizaciones en el proceso constructivo de estas simulaciones, lo que hace difícil rotularlas e impide trazar un criterio nítido de demarcación. Asimismo, enfatizamos que los métodos semi-empíricos son los únicos disponibles cuando no es posible acceder experimentalmente al sistema o debido a la intratabilidad matemática y computacional. Consideramos que las simulaciones computacionales exhiben la capacidad de atar de manera fructífera la teoría y los datos experimentales integrándolos en una unidad que posibilita correr la frontera de exploración en las investigaciones a nivel molecular de sistemas complejos.

La disputa entre métodos *ab initio* y semi-empíricos se ha extendido en gran parte del s XX, y continúa hasta la actualidad. Si bien los tópicos de debate se mantienen la dinámica de las propias prácticas científicas hace que la discusión tenga nuevos matices. El desarrollo de estos métodos se encuentra fuertemente influenciado por el estado del arte de los instrumentos (*techné*) y la precisión de las mediciones, la evolución propia de los lenguajes y modelos matemáticos, a lo que vino a sumarse la incorporación de recursos computacionales que transformaron profundamente sus alcances y le imprimió una nueva dinámica. Cabe destacar que la irrupción de estos recursos, dentro de la química, generó como sub-disciplina la química computacional. En el último tiempo estos métodos fueron ganando terreno en los laboratorios; en particular, las simulaciones computacionales DFT cumplen un rol cada vez más significativo.

Notas

- i La disputa entre métodos *ab initio* y semi-empírico tiene un rostro clásico y las discusiones continúan planteándose, por lo general, en torno a los mismos puntos (Ramsey: 1997)
- ii El reemplazo de los valores puede ser generado por renormalización, por estimación a partir de otra información o tomándolos directamente de un experimento.
- iii Designada por $p(x,y,z)$ ésta es una probabilidad por unidad de volumen. Si se considera la carga de un electrón como unidad de carga entonces se tiene unidades de carga de electrones.
- iv La base teórica para la DFT fue dada en 1964 por Hohenberg y Kohn, quienes mostraron que la energía es un funcional de la densidad y que además la densidad del sistema minimiza este funcional. Sin embargo, el desarrollo más importante fue dado el año siguiente, cuando Kohn y Sham demostraron que a partir de la teoría del funcional de la densidad es posible escribir una ecuación para orbitales de una partícula, de los cuales se obtiene la densidad.
- v Es de destacar que en 1998 el Premio Nobel de química fue concedido a John Pople en gran parte por su papel en el desarrollo de métodos prácticos basados en la función de onda y Walter Kohn, por el desarrollo de los métodos del funcional de la densidad
- vi Aunque estas constantes son parámetros físicos universales han sido medidas experimentalmente.
- vii Se le conoce por el desarrollo en los años 1970 y 1980 de los métodos de la química cuántica semi-empírica, MINDO, MNDO, AM1 y PM3 que están en el programa de ordenador MOPAC, y que por primera vez permitió el estudio cuantitativo de la estructura y el mecanismo de reacción de muchos sistemas reales de gran tamaño. MOPAC es un paquete de MO semi-empírico para el estudio de estado sólido y las estructuras moleculares y reacciones.
- viii Las integrales son determinadas directamente a partir de los datos experimentales o calculadas exactamente a partir de las fórmulas analíticas correspondientes o representadas por las expresiones paramétricas adecuadas. (...) La selección de la expresión paramétrica apropiada es guiada usualmente por un análisis de las integrales analíticas correspondientes o por la intuición.
- ix La parametrización de una implementación dada sirve para determinar los valores óptimos de los parámetros calibrándolos con los datos de referencia.

Bibliografía

CAPELLE, KLAUS (2006). *A Bird's Eye View of Density Functional Theory* USP. San Pablo.

- DEWAR, MICHAEL (1973). The Role of Semi-empirical SCF MO Methods, en Price, W. et al (eds). *Wave Mechanics: The First Fifty Years*, pp. 239-254. John Wiley and Sons. New York.
- FREED, KARL (1996). Bulding a Bridge Between Ab initio and Semiempirical Thoeries of Molecular Electronic Structure. en Kryachko, E., Calais, J. L. (Eds). *Conceptual Trends in Quantum Chemistry*, 2. Kluwer.
- FRIGG, R., HARTMANN S. (2005). Scientific Models en Sarkar S. et al (eds.) *The Philosophy of Science: An Encyclopedia*, vol. 2. Routledge.
- FRIGG, ROMAN (2008) Models in Physics, *Routledge Encyclopaedia of Phislosophy*.
- GIERE, RONALD (2009) Is Computer Simulations Changing the Face of Experimentation? *Philosophical Studies* 143(1):59-62.
- GILL, PETER (1998). Density Functional Theory (DFT), Hartree-Fock (HF), and the Self-Consistent Field, en von Rague Schleyer P. (ed.), *Encyclopedia of Computational Chemistry*, vol. 1. 678-689. Wiley & Sons. New York.
- HARTMANN, STEPHAN (1995). Models as a Tool for Theory Construction: Some Strategies of Preliminary Physics en: Herfel W et al. (eds.), *Theories and Models in Scientific Processes* Poznan Studies in the Philosophy of Science and the Humanities Vol 44:49-67 Rodopi. Amsterdam.
- HARTREE, DOUGLAS (1957). *The calculation of Atomic Structures*. New York: Wiley & Sons. New York.
- HOHENBERG, P, KOHN W (1964) "Inhomogeneous Electron Gas", *Physical Review B*, 136. 864-871.
- HUMPHREYS, PAUL (1990) Computer Simulations in *Proceedings of the Biennial Meeting of the Philosophy of Science Association*, Vol. 2. 497-506.
- KOHN, W, SHAM L. (1965). "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", *Physical Review A*, 140. 1133-1138.
- LEWARS, ERROL (2004). *Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics* Springer. New York.
- MORRISON, MARGARET (1999). Models as autonomous agents en Morgan M., Morrison M. (eds) *Models as Mediators*. Cambridge University Press. Cambridge.
- POPLE, JOHN (1999). Quantum Chemical Models. *Review of Modern Physics*, 71: 1267.
- RAMSEY, JEFFREY (1997). Between the Fundamental and Phenomenological: The Challenge of "Semi-empirical Methods". *Philosophy of Saence*, 64 (4):627-653.
- RAMSEY, JEFFREY (2000). Of Parameters and Principles: Producing Theory in Twentieth Century Physics and Chemistry. *Stud. Hist. Phil. Mod. Phys.* 31(4):549-567
- READHEAD, MICHAEL (1980). Models in Physics. *British Journal for the Philosophy of Science*, 31:145-63.
- SCERRI, ERIC (2004). Principle and Parameters in Physics and Chemistry. *Philosophy of Science*, 71. 1082-1094.

-
- SUCKLING, C. J. *et al* (1978). *Chemistry through Models: Concepts and Applications of Modelling Chemical Science, Technology and Industry*. Cambridge University Press. Cambridge.
- THIEL, WALTER (2005) Semi-empirical Quantum Chemical Methods in Computational Chemistry. In *Theory and Applications of Computational Chemistry: The Forty Years*. Dykstra C *et al* (eds). Cap. 21 Elsevier. Amsterdam.
- WINSBERG, ERIC (2010). *Science in the Age of Computer Simulation* University of Chicago Press. Chicago.