

Dinámica molecular

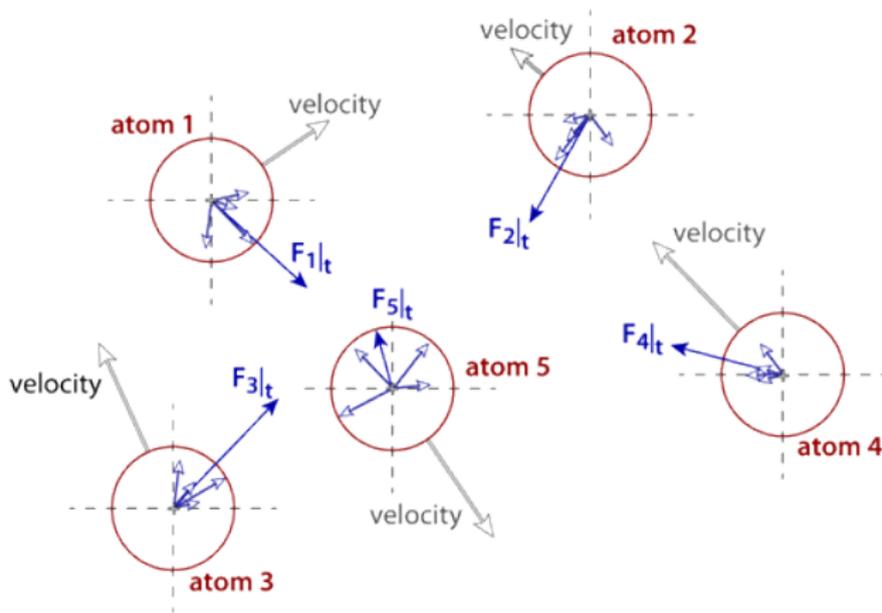


Figure: Atoms interacting between themselves. The forces and velocities are a function of time.

Ecuaciones de movimiento

Ecuación de Newton

$$m \ddot{x} - f(x) = 0 \quad \Rightarrow \quad \int_{\tau} [(m \ddot{x} - f) \cdot \delta x] dt = 0 \quad (1)$$

donde δx es un “desplazamiento virtual”. Esta integral corresponde a una “restricción” a las trayectorias de la partícula.

La integración por “partes” del primer sumando resulta

$$\dot{x} \cdot \delta x \Big|_{\tau} - \int_{\tau} \left[\frac{dx}{dt} \cdot \frac{d(\delta x)}{dt} + \frac{f(x)}{m} \cdot \delta x \right] dt = 0 \quad (2)$$

Esta condición corresponde a la “mínima acción” (para $\delta x|_{\tau} = 0$).

Funciones “base”

Elegimos una “base” de funciones para resolver la condición de “mínima acción”. La base más simple es la “triangular”.

$$\psi_n(t) = \begin{cases} (t - t_{n-1})/h & \text{si } t_{n-1} \leq t < t_n \\ 1 - (t - t_n)/h & \text{si } t_n \leq t < t_{n+1} \\ 0 & \text{otro intervalo} \end{cases} \quad (3)$$

donde $t_n = t_0 + nh$. Esta base corresponde a funciones “triangulares” centradas en t_n y de ancho $2h$.

Funciones “triangulares”

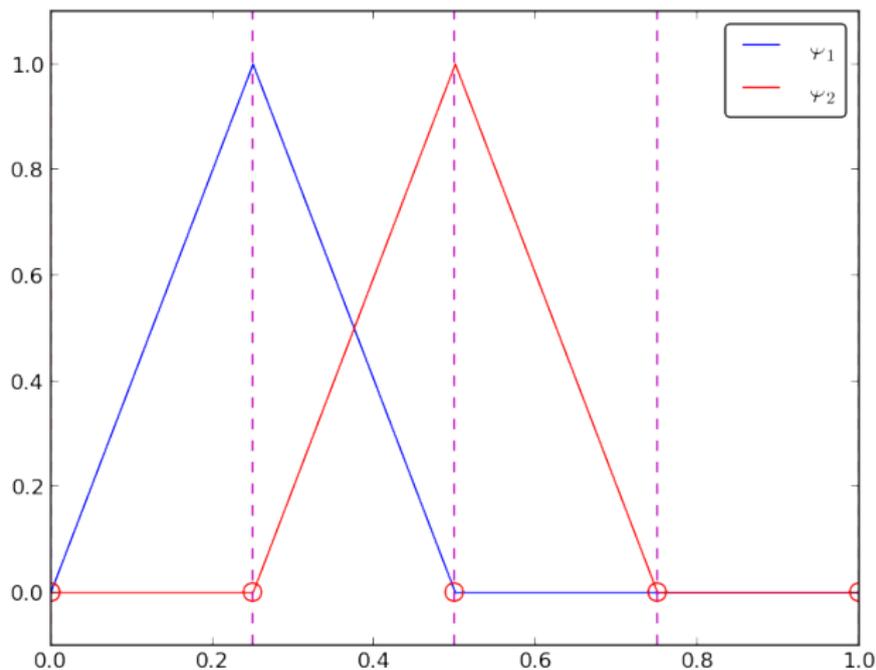


Figure: Funciones “base” triangulares.

Descomposición en funciones “triangulares”

Si se descompone $x(t)$ y los desplazamientos virtuales $\delta x(t)$ en la siguiente base “triangular”

$$\begin{cases} x(t) &= x_0 \psi_0 + \dots + x_n \psi_n + \dots = \Psi' \cdot \mathbf{X} \\ \delta x(t) &= u_0 \psi_0 + \dots + u_n \psi_n + \dots = \mathbf{U}' \cdot \Psi \end{cases} \quad (4)$$

se obtiene un sistema de ecuaciones lineales

$$\mathbf{U}' \left[\left(\int_{\tau} \dot{\Psi} \dot{\Psi}' dt \right) \mathbf{X} + \int_{\tau} \Psi \frac{f(x)}{m} dt \right] = 0 \quad (5)$$

La integral de la fuerza se realiza numéricamente según la regla del “trapecio”. Recordar que \mathbf{U} es arbitraria.

Esquema “clásico” de Verlet

La condición (5) resulta en

$$x_{n+1} = 2x_n - x_{n-1} + h^2 \frac{f(x_n)}{m} \quad (6)$$

con las condiciones iniciales x_0 y x_1 . La velocidad se obtiene a partir de la definición

$$\dot{x}_n = \frac{x_{n+1} - x_{n-1}}{2h} \quad (7)$$

Esquema “en velocidad” de Verlet

Las ecuaciones “clásicas” de Verlet se resumen así

$$\begin{cases} x_{n+1} &= 2x_n - x_{n-1} + h^2 f_n/m \\ \dot{x}_{n+1} &= 2h \dot{x}_n + x_{n-1} \end{cases} \quad (8)$$

Procedimiento para hallar x_n y \dot{x}_n simultáneamente

- (a) Sumar ambas expresiones.
- (b) Restar ambas ecuaciones y desplazar un paso $n \rightarrow n + 1$.

Esquema “en velocidad” de Verlet

$$\begin{cases} \mathbf{x}_{n+1} &= \mathbf{x}_n + h\dot{\mathbf{x}}_n + h^2\mathbf{f}_n/2m \\ \dot{\mathbf{x}}_{n+1} &= \dot{\mathbf{x}}_n + h(\mathbf{f}_n + \mathbf{f}_{n+1})/2m \end{cases} \quad (9)$$

Procedimiento a partir de las condiciones iniciales \mathbf{x}_0 y $\dot{\mathbf{x}}_0$ (y \mathbf{f}_0)

- (a) Calcular \mathbf{x}_{n+1} a partir de \mathbf{x}_n , $\dot{\mathbf{x}}_n$ y \mathbf{f}_n .
- (b) Evaluar \mathbf{f}_{n+1} a partir de \mathbf{x}_{n+1} .
- (c) Calcular $\dot{\mathbf{x}}_{n+1}$ a partir de $\dot{\mathbf{x}}_n$, \mathbf{f}_n y \mathbf{f}_{n+1} .

Condiciones periódicas de contorno

Imágenes de la celda de simulación

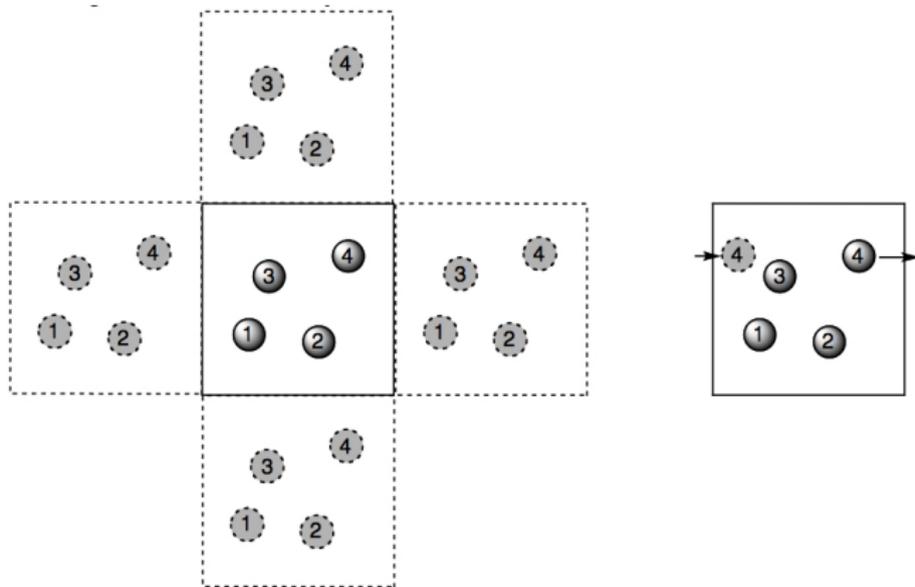


Figure: Réplicas de las partículas. Una partícula que sale por un costado, ingresa por otro.

Corrección de posiciones y cálculo de fuerzas

(a) Corrección en las posiciones

$$\text{if } (x < 0) \ x = x + L;$$

$$\text{if } (x > L) \ x = x - L;$$

...

(b) Corrección por imagen más cercana

$$dx = x_i - x_j$$

...

$$\text{if } (dx < -L/2) \ dx = dx + L;$$

$$\text{if } (dx > L/2) \ dx = dx - L;$$

$$dr = \sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2};$$

$$f_x = dx * f_r / dr;$$

...