

## Notas:

### Condiciones Periódicas

Considerando que:

- I. El sistema de  $N$  partículas de la Actividad 1 sea representativo de un sistema real (de  $\approx N_A$  partículas) en el bulto, de concentración fija (o bien, de fracción en área fija), debemos imaginar, en la simulación, que la *celda central* se encuentra rodeada de celdas vecinas, réplicas de ella, como *celdas imágenes* ilustradas en la figura 1.

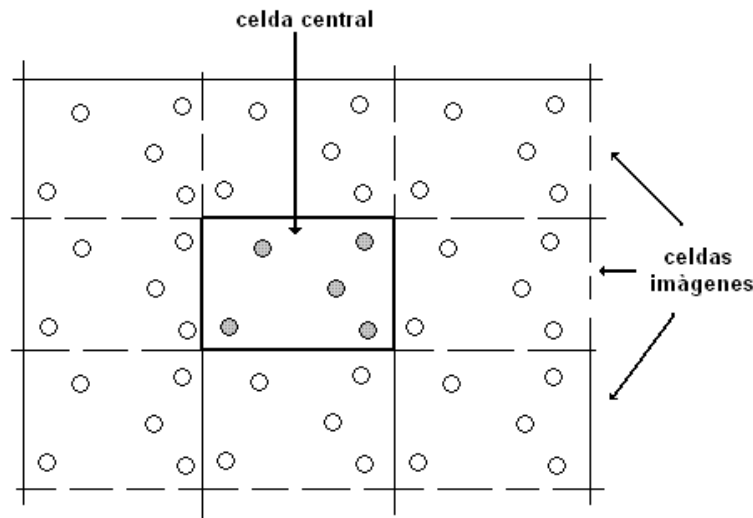


Figura 1. Celda central y celdas imágenes.

- II. El sistema que simula al real, debe reflejar la concentración fija del sistema, deberemos incluir condiciones plausibles que impidan que las partículas que salgan de la celda central disminuyan la concentración del sistema. A estas condiciones se les llama *condiciones periódicas* y en la figura 2 se ilustra su objetivo.

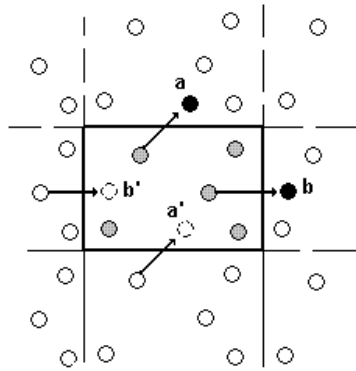


Figura 2. Condiciones periódicas.

Para implementar las condiciones periódicas en un programa de simulación molecular, se requiere incluir las instrucciones siguientes (una para cada componente):

$$x'_n = x_n - L \left\{ \frac{x_n}{L} \right\}^*$$

$$y'_n = y_n - L \left\{ \frac{y_n}{L} \right\}^*$$

$$z'_n = z_n - L \left\{ \frac{z_n}{L} \right\}^*$$

donde  $\{ \}^*$  indica que *se tomará el entero mas cercano* al cociente correspondiente. Cabe señalar que dependiendo del compilador del lenguaje de programación utilizado por Usted, esta operación viene definida como función intrínseca. Por ejemplo en FORTRAN, el entero más cercano al número real  $A$ , se puede escribir como  $ANINT(A)$  (o  $DNINT(A)$  si utiliza doble precisión).

Para ilustrar la forma en que estas instrucciones imponen condiciones periódicas en la simulación, veamos el caso del movimiento de una partícula en una dimensión.

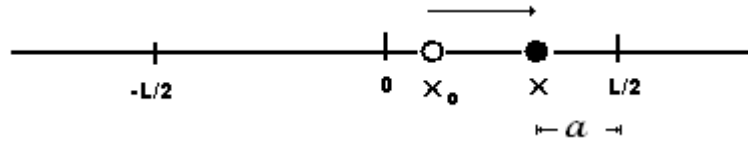
Sean:  $X_0$  la posición de la  $i$ -ésima partícula antes de un movimiento.

$X$  la posición de la  $i$ -ésima partícula luego de un movimiento.

$X'$  la posición de la  $i$ -ésima partícula considerando condiciones periódicas.

Consideremos los siguientes casos posibles:

**Caso I.** Supongamos que la partícula se desplaza hacia la dirección positiva de las  $x$  sin salirse de la caja de simulación (i.e.,  $0 < X < \frac{L}{2}$  ).



De la figura podemos escribir:

$$X = \frac{L}{2} - a$$

Entonces,

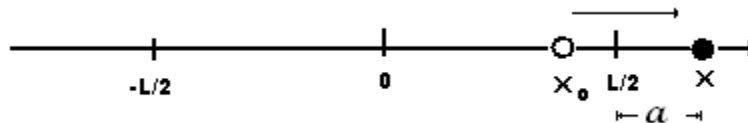
$$\frac{X}{L} = \frac{\frac{L}{2} - a}{L} = \frac{1}{2} - \frac{a}{L}$$

Como  $0 < a < \frac{L}{2}$  , entonces:

$$0 < \frac{X}{L} < \frac{1}{2}$$

De forma tal que el entero más cercano será  $0$  y por tanto  $X = X'$  , es decir, la posición  $X$  de la partícula no se ve modificada por la aplicación de la condición periódica. Esto es correcto, ya que en este caso la partícula no se salió de la caja de simulación.

**Caso II.** Supongamos que la partícula se desplaza hacia la dirección positiva de las  $x$  saliéndose de la caja de simulación (i.e.,  $\frac{L}{2} < X < L$  ).



De la figura podemos escribir:

$$X = \frac{L}{2} + a$$

Entonces,

$$\frac{X}{L} = \frac{\frac{L}{2} + a}{L} = \frac{1}{2} + \frac{a}{L}$$

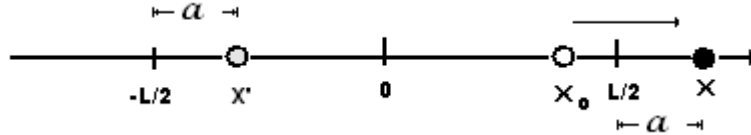
Como  $0 < a < \frac{L}{2}$  , entonces:

$$\frac{1}{2} < \frac{X}{L} < 1$$

De forma tal que el entero más cercano será  $l$  y por tanto  $X' = X - L$ , como  $X = \frac{L}{2} + a$ , tendremos que:

$$X' = \frac{L}{2} + a - L = -\frac{L}{2} + a$$

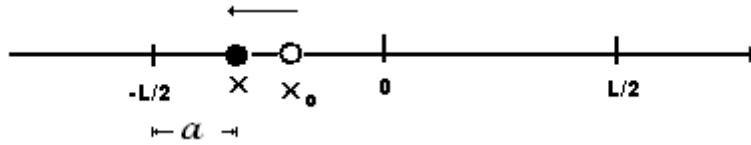
es decir, la posición  $X$  de la partícula se ve modificada en  $X'$  con la aplicación de la condición periódica.



En este caso, la posición de la partícula se traslada en dirección diametralmente opuesta, pero “dentro” de la caja de simulación. Esto es equivalente a pensar que al salirse una partícula de la caja de simulación, por la derecha, “otra” partícula perteneciente a la celda imagen vecina de la izquierda “entra” a la caja de simulación manteniendo con ello el número de partículas con las que simulamos el sistema.

Insertar figura

**Caso III.** Supongamos que la partícula se desplaza hacia la dirección negativa de las  $x$  sin salirse de la caja de simulación (i.e.,  $-\frac{L}{2} < X < 0$ ).



De la figura podemos escribir:

$$X = -\frac{L}{2} + a$$

Entonces,

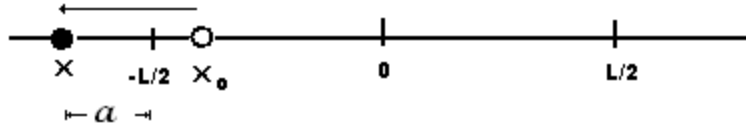
$$\frac{X}{L} = \frac{-\frac{L}{2} + a}{L} = -\frac{1}{2} + \frac{a}{L}$$

Como  $0 < a < \frac{L}{2}$ , entonces:

$$-\frac{1}{2} < X < 0$$

De forma tal que el entero más cercano será de nuevo  $0$  y por tanto  $X = X'$ , es decir, la posición  $X$  de la partícula no se ve modificada por la aplicación de la condición periódica, de forma similar a lo ocurrido en el Caso I.

**Caso IV.** Supongamos que la partícula se desplaza hacia la dirección negativa de las  $x$  saliéndose de la caja de simulación (i.e.,  $-L < X < -\frac{L}{2}$ ).



De la figura podemos escribir:

$$X = -\frac{L}{2} - a$$

Entonces,

$$\frac{X}{L} = \frac{-\frac{L}{2} - a}{L} = -\frac{1}{2} - \frac{a}{L}$$

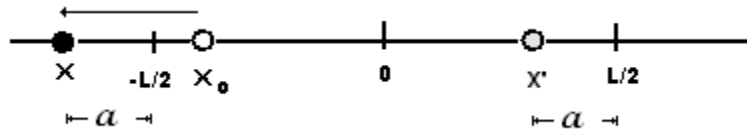
Como  $0 < a < \frac{L}{2}$ , entonces:

$$-1 < \frac{X}{L} < -\frac{1}{2}$$

De forma tal que el entero más cercano será  $-1$  y por tanto  $X' = X + L$ , como  $X = -\frac{L}{2} + a$ , tendremos que:

$$X' = -\frac{L}{2} - a + L = \frac{L}{2} - a$$

es decir, la posición  $X$  de la partícula se ve modificada en  $X'$  con la aplicación de la condición periódica.



En este caso, y al igual que en el Caso II, la posición de la partícula se traslada en dirección diametralmente opuesta, pero “dentro” de la caja de simulación. Esto es equivalente a pensar que al salirse una partícula de la caja de simulación, por la izquierda, “otra” partícula perteneciente a la celda imagen vecina de la derecha “entra” a la caja de simulación manteniendo con ello el número de partículas con las que simulamos el sistema.

Al aplicar las condiciones periódicas para las coordenadas  $x$ ,  $y$  y  $z$  de las partículas, se mantiene el número de partículas  $N$  dentro de la celda central de simulación independientemente de su dirección de movimiento.