

Dinámica Molecular

Algoritmo de Verlet

Desarrollo Experimental II
2018-1

L. Yeomans

En la simulación de **Dinámica Molecular** (MD), lo esencial es resolver las **ecuaciones de movimiento** de el sistema de N partículas.

Opciones equivalentes:

- I. **Ecuaciones de Newton**, es decir, resolver una ecuación diferencial de segundo orden:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{f}_i \quad (1)$$

- II. **Ecuaciones de Hamilton**, es decir, resolver dos ecuaciones de primer orden

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \quad (2)$$

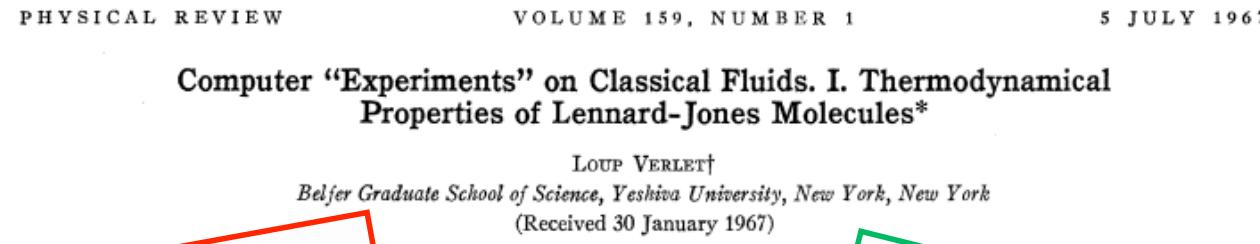
$$\frac{d\vec{p}_i}{dt} = \vec{f}_i \quad (3)$$

Tipo de Algoritmos más utilizados en Simulación de Dinámica Molecular:

Verlet

✓ **Verlet (1967)**, es un método de solución numérica para la ec. (1), que como veremos se resume en el siguiente algoritmo:

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \vec{a}(t)(\delta t)^2 \quad (4)$$



I. INTRODUCTION

THE "exact" machine computations relative to classical fluids have several aims: It is possible to realize "experiments" in which the intermolecular forces are known; approximative theories can thus be unambiguously tested and some guidelines are provided to build such theories whenever they do not exist. The comparison of the results of such computations with real experiments is the best way to obtain insight into the interaction between molecules in the high-density states.

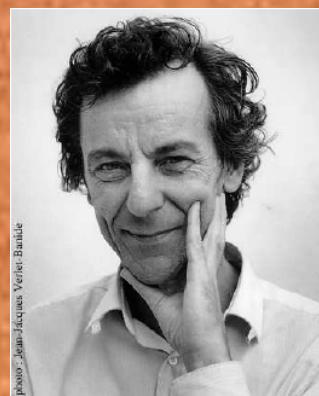


Photo: Jean-Jacques Verlet Baraïde

The Monte Carlo method initiated by the Los Alamos group¹ is a first example of these "exact" methods. It amounts to a direct computation of the integrals involved in the canonical averages. It is easy to carry out, with the inconvenience, however, of providing no information on the time properties of the system.

→ Derivación de (4):

General: Expansión en Serie de Taylor a $O(2)$.

$$f(x+x_0) = f(x) + \frac{df}{dx} \Big|_x (x+x_0 - x) + \frac{1}{2} \frac{d^2f}{dx^2} \Big|_x (x+x_0 - x)^2$$

$$f(x+x_0) = f(x) + \frac{df}{dx} \Big|_x x_0 + \frac{1}{2} \frac{d^2f}{dx^2} \Big|_x x_0^2 \quad (i)$$

$$f(x-x_0) = f(x) + \frac{df}{dx} \Big|_{x_0} (x-x_0 - x) + \frac{1}{2} \frac{d^2f}{dx^2} \Big|_{x_0} (x-x_0 - x)^2$$

$$f(x-x_0) = f(x) - \frac{df}{dx} \Big|_{x_0} x_0 + \frac{1}{2} \frac{d^2f}{dx^2} \Big|_x x_0^2 \quad (ii)$$

El *Algoritmo de Verlet* de la ec. (4), parte de una expansión en serie de Taylor a segundo orden de la posición en $t+\delta t$ y $t-\delta t$.

Veamos:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2 \quad (5)$$

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2 \quad (6)$$

Sumando estas ecuaciones, obtenemos:

$$\boxed{\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \vec{a}(t)(\delta t)^2} \quad (7)$$

Observaciones importantes:

- En el Algoritmo de Verlet de la ec. (7), no se requieren las velocidades para **calcular trayectorias**.
- Sin embargo, las velocidades se requieren para **cálculos cinéticos**.

Veamos, de las ecs. (5) y (6), tendremos ahora que::

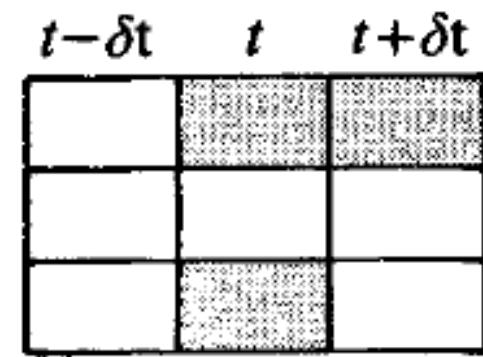
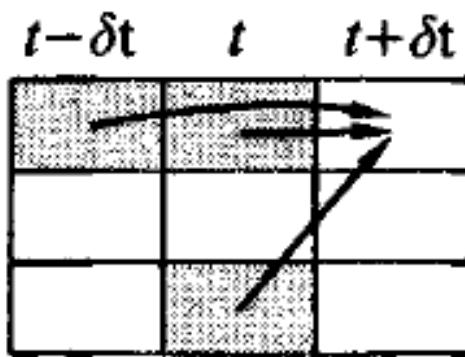
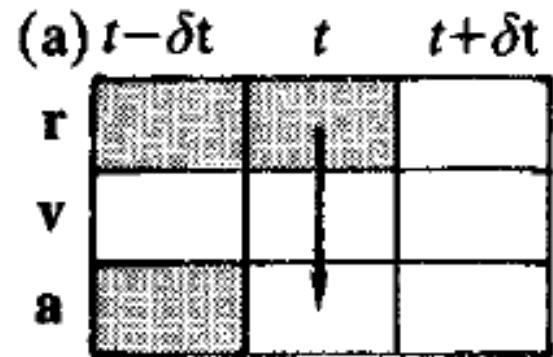
$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2$$

—

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2$$

de donde obtenemos para la velocidad la siguiente expresión:

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t' + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)}{2} \quad (8)$$



$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \vec{a}(t)(\delta t)^2$$

- Observemos que la ec. (7) del algoritmo de Verlet se satisface tal cual desarrollando las ecs. (5) y (6) a tercer orden:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2 + \frac{1}{6}\vec{b}(t)(\delta t)^3 \quad (9)$$

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2 - \frac{1}{6}\vec{b}(t)(\delta t)^3 \quad (10)$$

donde

$$\vec{b}(t) \equiv \frac{d^3 \vec{r}}{dt^3}$$

Esto se refiere en el sentido de que el algoritmo de Verlet para las trayectorias es exacta a tercer orden, o bien, que posee un error a cuarto orden $[(\delta t)^4]$.

- Sin embargo, si restamos estas ecuaciones a tercer orden, no obtenemos la ec. (8) para las velocidades, es decir las velocidades de Verlet poseen error de tercer orden.

Existen diferentes propuestas para mejorar este algoritmo (Beeman, Eastwood, leap-frog...), así mismo la conocida como ***versión “velocidad” del Algoritmo de Verlet*** planteada en 1982 y sugerida por Tildesley para implementar simulaciones con Dinámica Molecular.



A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters
William C. Swope, Hans C. Andersen, Peter H. Berens, and Kent R. Wilson

Citation: [The Journal of Chemical Physics](#) **76**, 637 (1982); doi: 10.1063/1.442716

APPENDIX: VELOCITY FORM OF THE VERLET ALGORITHM

In this appendix we state the velocity form of the Verlet algorithm,²³ which we use for integrating Newton's equations of motion.

These equations are mathematically equivalent to the Verlet algorithm, but they are not numerically equivalent and are superior on a computer of finite precision.²⁴

✓ **Verlet (1982)**, esta propuesta del algoritmo, se le refiere también como de ***dos etapas***, y permite en el mismo ciclo de simulación obtener la información de la posición y la velocidad. Esta versión de Verlet velocidad, se resume en el siguiente algoritmo:

$$1^{\text{a}} \text{ Etapa} \quad \left\{ \begin{array}{l} \vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2 \\ \vec{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\delta t \end{array} \right. \quad (11)$$

$$2^{\text{a}} \text{ Etapa} \quad \left\{ \vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}[\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \delta t)]\delta t \right. \quad (13)$$

Veamos:

- ✓ La ec. (11) de la primera etapa del algoritmo, no es mas que la expresión utilizada previamente sobre el desarrollo en serie de Taylor para la **posición** en $t+\delta t$ a partir del tiempo t , a segundo orden:

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2$$

- ✓ La ec. (12) para la primera etapa, corresponde también a un desarrollo en serie de Taylor pero de la **velocidad** a un tiempo intermedio $t+\delta t/2$ a partir de un tiempo t y a primer orden:

$$\vec{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\delta t$$

- ✓ Para la ec. (13) de la segunda etapa del algoritmo, empezamos de nuevo con el desarrollo en serie de Taylor para la **velocidad** en $t+\delta t$ a partir del tiempo $t+\delta t/2$, a primer orden:

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) + \frac{1}{2} \vec{a}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \delta t \quad (14)$$

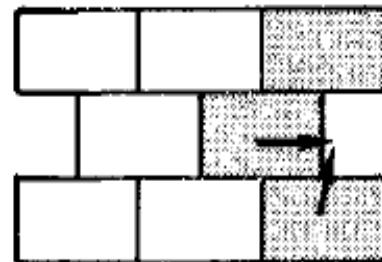
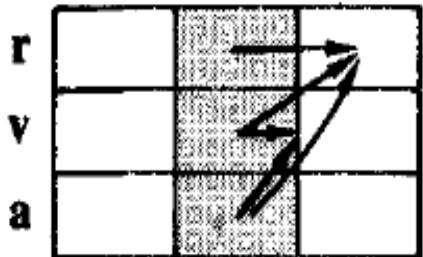
- ✓ Sustituimos en ésta la ec. (12) para la velocidad al tiempo $t+\delta t/2$, obteniendo:

$$\begin{aligned} \vec{v}(t + \delta t) &= \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \vec{a}(t) \delta t + \frac{1}{2} \vec{a}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \delta t \\ &= \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \left[\vec{a}(t) + \vec{a}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \right] \delta t \end{aligned} \quad (15)$$

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \left[\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \delta t) \right] \delta t$$

donde se ha considerado que la fuerza, y por tanto la aceleración, no cambia en el intervalo de tiempo $t+\delta t/2$ a $t+\delta t$, obteniendo con ello la ec. (13) del algoritmo.

(c)



$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2 \\ \vec{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\delta t \end{array} \right.$$

$$\left\{ \vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}[\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \delta t)]\delta t \right.$$

Fin

....bye....

Desarrollo Experimental II
2018-1