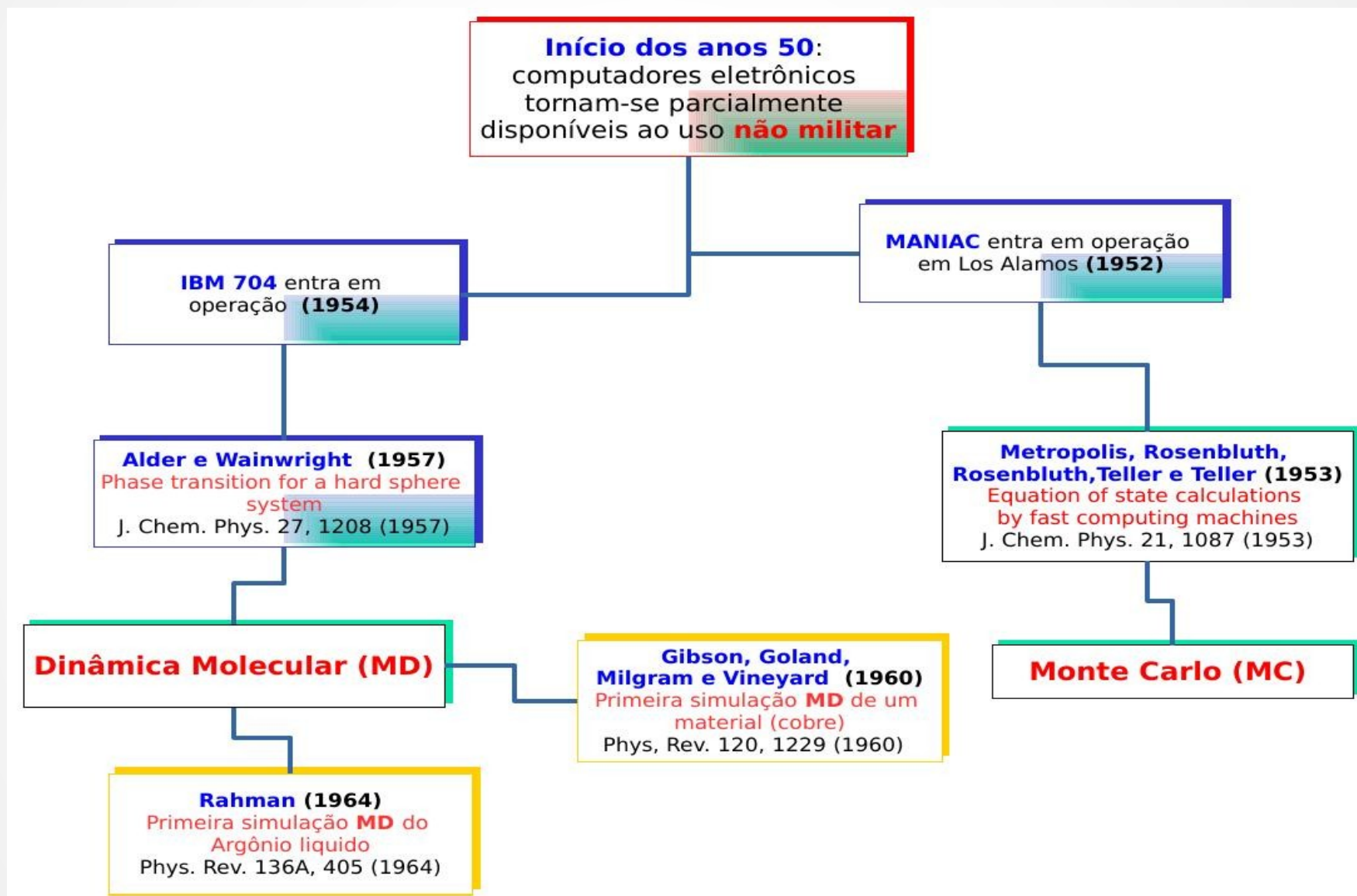


As bases da Dinâmica Molecular - 1

Alexandre Diehl

Departamento de Física - UFPel

Um pouco de história....



Um pouco de história....

A pré-história da Dinâmica Molecular

A ideia da Dinâmica Molecular (MD) de sistemas físicos é introduzida.....

J. Chem. Phys. **27**, 1208 (1957)

Phase Transition for a Hard Sphere System

B. J. ALDER AND T. E. WAINWRIGHT

University of California Radiation Laboratory, Livermore, California

(Received August 12, 1957)

A CALCULATION of molecular dynamic motion has been designed principally to study the relaxations accompanying various nonequilibrium phenomena. The method consists of solving exactly (to the number of significant figures carried) the simultaneous classical equations of motion of several hundred particles by means of fast electronic computers. Some of the details as they relate to hard spheres and to particles having square well potentials of attraction have been described.^{1,2} The method has been used also to calculate equilibrium properties, particularly the equation of state of hard spheres where differences with previous Monte Carlo³ results appeared.

Um pouco de história....

A pré-história da Dinâmica Molecular

Um algoritmo de MD é proposto.....

J. Chem. Phys. **31**, 459 (1959)

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

VOLUME 31, NUMBER 2

AUGUST, 1959

Studies in Molecular Dynamics. I. General Method*

B. J. ALDER AND T. E. WAINWRIGHT

Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Livermore, California

(Received February 19, 1959)

A method is outlined by which it is possible to calculate exactly the behavior of several hundred interacting classical particles. The study of this many-body problem is carried out by an electronic computer which solves numerically the simultaneous equations of motion. The limitations of this numerical scheme are enumerated and the important steps in making the program efficient on the computers are indicated. The applicability of this method to the solution of many problems in both equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics is discussed.

Um pouco de história....

A pré-história da Dinâmica Molecular

Um sistema físico “realista” é estudado por MD.....

Phys. Rev. **136**, A405 (1964)

PHYSICAL REVIEW

VOLUME 136, NUMBER 2A

19 OCTOBER 1964

Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon*

A. RAHMAN

Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois

(Received 6 May 1964)

A system of 864 particles interacting with a Lennard-Jones potential and obeying classical equations of motion has been studied on a digital computer (CDC 3600) to simulate molecular dynamics in liquid argon at 94.4°K and a density of 1.374 g cm⁻³. The pair-correlation function and the constant of self-diffusion are found to agree well with experiment; the latter is 15% lower than the experimental value. The spectrum of the velocity autocorrelation function shows a broad maximum in the frequency region $\omega = 0.25(k_B T/\hbar)$. The shape of the Van Hove function $G_s(r, t)$ attains a maximum departure from a Gaussian at about $t = 3.0 \times 10^{-12}$ sec and becomes a Gaussian again at about 10^{-11} sec. The Van Hove function $G_d(r, t)$ has been compared with the convolution approximation of Vineyard, showing that this approximation gives a too rapid decay of $G_d(r, t)$ with time. A delayed-convolution approximation has been suggested which gives a better fit with $G_d(r, t)$; this delayed convolution makes $G_d(r, t)$ decay as t^4 at short times and as t at long times.

A ideia básica de MD

Um algoritmo simples:

- O sistema é constituído de partículas (pontuais) e as interações entre elas.
- Uma **configuração inicial** (posições, velocidades) para as partículas do sistema é proposta.
- **As equações de movimento** (EDO) clássicas das partículas são resolvidas **de forma iterativa**, usando um **método de diferenças finitas**.

$$m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \sum_{j \neq i} F_{ij} \equiv F_i$$

$$\dot{x} \equiv \frac{dx}{dt}$$

$$\ddot{x} \equiv \frac{d^2 x}{dt^2}$$

$$\ddot{x}_i = \frac{F_i}{m_i}$$

A ideia básica de MD

Um método simples:

- Resolver a EDO, para obter a posição e velocidade como função do tempo, usando uma **expansão temporal do tipo Taylor**:

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + \frac{dx_i}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 x_i}{dt^2} \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

Erro

$$\dot{x} \equiv \frac{dx}{dt}$$

$$\ddot{x} \equiv \frac{d^2 x}{dt^2}$$

$$\ddot{x}_i = \frac{F_i}{m_i}$$

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + \dot{x}_i \Delta t + \frac{1}{2} \frac{F_i}{m_i} \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

EULER

A ideia básica de MD

Um método simples:

- Incremento de tempo $\longrightarrow \Delta t$

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + \dot{x}_i \Delta t + \frac{1}{2} \frac{F_i}{m_i} \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

EULER

- O incremento de tempo é pequeno. A pergunta é: qual valor deve ser usado?
 1. O valor **não pode produzir instabilidades numéricas** no método de integração das EDOs.
 2. O valor deve **permitir que colisões sucessivas** entre as partículas sejam observadas.
 3. Deve ser tal que a **evolução temporal do sistema** seja observada **num tempo físico razoável**.

A ideia básica de MD

Um método mais confiável:

Condições que devem ser observadas

1. De **fácil implementação**.
2. **Rápido no processamento** computacional.
3. Seja **estável para incrementos de tempo grandes**, a fim de que tempos de computação mais longos sejam atingidos.
4. As trajetórias das partículas sejam reprodutíveis (**inversão temporal**, por exemplo).
5. Deve **conservar energia** (nem todos os casos), **conservar momento linear** e **momento angular**.

O método de Verlet

Um método mais confiável:

O algoritmo de VERLET

Phys. Rev. **159**, 98 (1967)

PHYSICAL REVIEW

VOLUME 159, NUMBER 1

5 JULY 1967

Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*

LOUP VERLET†

Belfer Graduate School of Science, Yeshiva University, New York, New York

(Received 30 January 1967)

The equation of motion of a system of 864 particles interacting through a Lennard-Jones potential has been integrated for various values of the temperature and density, relative, generally, to a fluid state. The equilibrium properties have been calculated and are shown to agree very well with the corresponding properties of argon. It is concluded that, to a good approximation, the equilibrium state of argon can be described through a two-body potential.

O método de Verlet

Expansão em Taylor $\longrightarrow x(t + \Delta t)$

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \dot{x}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{x}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

Expansão em Taylor $\longrightarrow x(t - \Delta t)$

$$x(t - \Delta t) = x(t) - \dot{x}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{x}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

Quando **somadas**, obtemos a **equação de evolução da posição**:

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \ddot{x}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

O método de Verlet

Expansão em Taylor $\longrightarrow x(t + \Delta t)$

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \dot{x}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{x}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

Expansão em Taylor $\longrightarrow x(t - \Delta t)$

$$x(t - \Delta t) = x(t) - \dot{x}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{x}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

Quando **subtraídas**, obtemos a **equação de evolução da velocidade**:

$$x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t) = 2\dot{x}(t)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$



O método de Verlet

Expansão em Taylor $\longrightarrow x(t + \Delta t)$

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \dot{x}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{x}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

Expansão em Taylor $\longrightarrow x(t - \Delta t)$

$$x(t - \Delta t) = x(t) - \dot{x}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{x}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

Quando **subtraídas**, obtemos a **equação de evolução da velocidade**:

$$\dot{x}(t) = \frac{x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2)$$

O método de Verlet

Equações de evolução para Verlet

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \ddot{x}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

$$\dot{x}(t) = \frac{x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2)$$

Vantagens do método de Verlet

- **Evolução das posições mais precisa** do que o método de Euler.
- **Estável para longos tempos** de interação.
- **Reversível no tempo**.
- Apresenta boa **conservação de energia** para tempos longos.

$\mathcal{O}(\Delta t^4)$



O método de Verlet

Equações de evolução para Verlet

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \ddot{x}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

$$\dot{x}(t) = \frac{x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2)$$

Desvantagens do método de Verlet

- As equações de evolução têm problemas para **tempo zero**.
- A equação da **velocidade tem problemas numéricos** (divisão de números pequenos).
- O erro na velocidade é grande. $\longrightarrow \mathcal{O}(\Delta t^2)$
- A **posição e a velocidade** são avaliadas a **tempos distintos**.

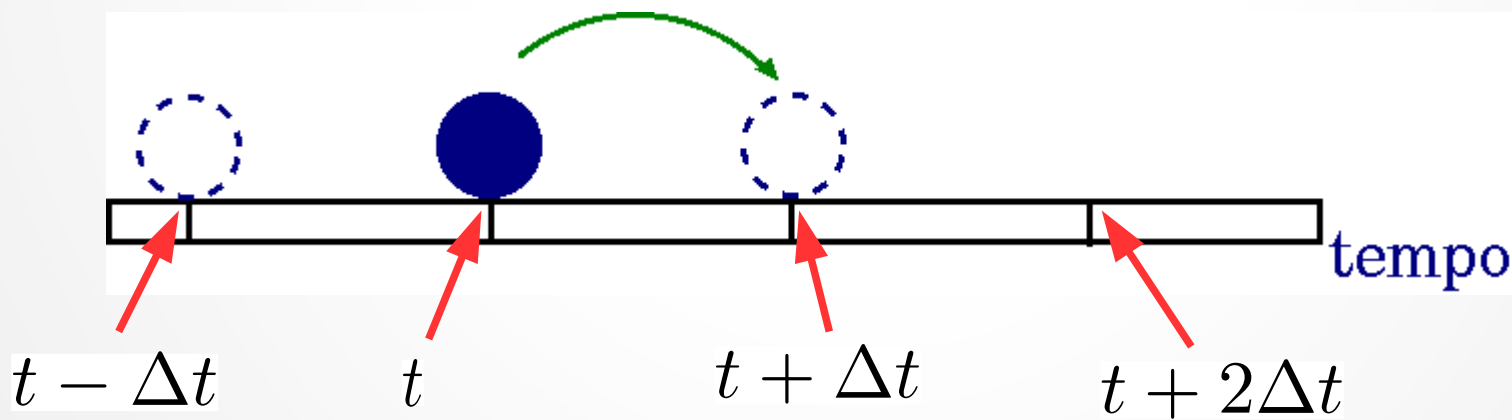
$x(0 - \Delta t)?$

O método de Verlet

Equações de evolução para Verlet

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \ddot{x}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

$$\dot{x}(t) = \frac{x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2)$$

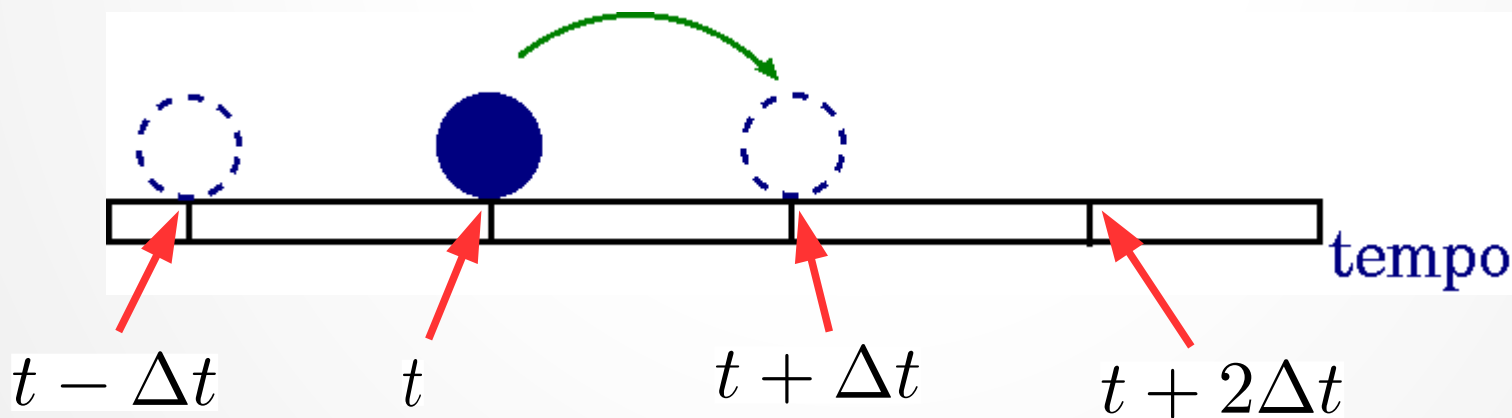


O método de Verlet

Equações de evolução para Verlet

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \ddot{x}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

$$\dot{x}(t) = \frac{x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2)$$



O método de Verlet

A cada ciclo de integração das EDOs

1. Com as posições no tempo t , calculamos as acelerações neste tempo, usando as expressões derivadas a partir do potencial de interação.
2. Com as acelerações, avançamos as posições para um incremento de tempo, usando a equação de Verlet:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \ddot{\vec{r}}(t)\Delta t^2$$

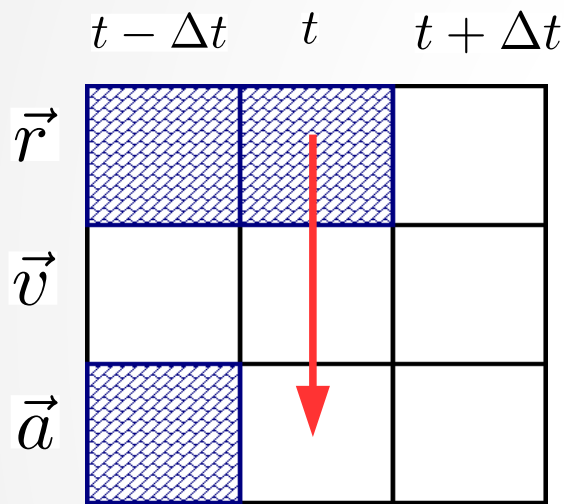
3. Com as novas posições, calculamos as velocidades, caso necessário, usando a equação de Verlet.

$$\dot{\vec{r}}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t}$$

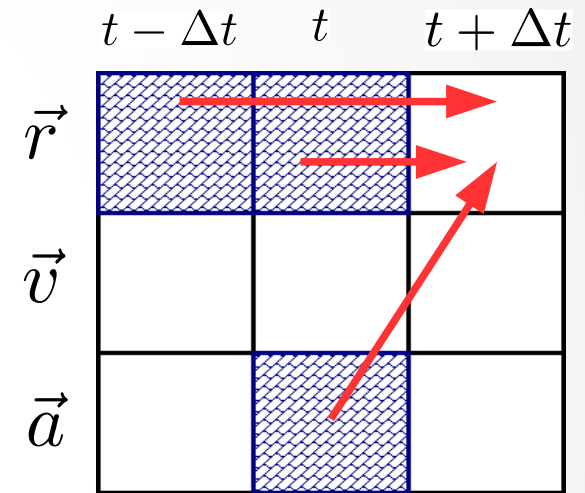
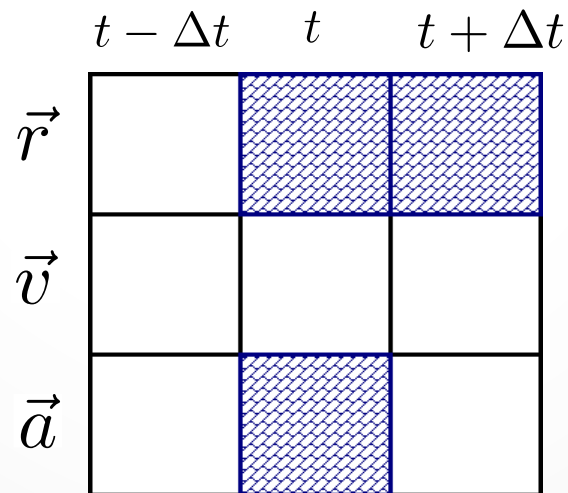
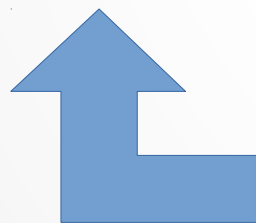
Repetimos o ciclo, avançando as posições e velocidades para cada novo incremento de tempo.

O método de Verlet

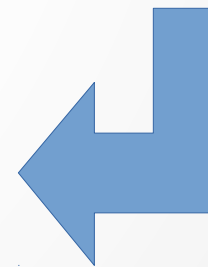
A cada ciclo de integração das EDOs



1.



2.



O método de Verlet

Rotina de integração das EDOs

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \ddot{\vec{r}}(t)\Delta t^2$$

$$\dot{\vec{r}}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t}$$

Dimensão do espaço de simulação

```
do i = 1, N
  do k = 1,3
    xyznew(k,i) = 2.0*xyz(k,i) - xyzold(k,i) + axyz(k,i)*dt*dt
    vxyz(k,i) = (xyznew(k,i) - xyzold(k,i)) / (2.0*dt)
    xyzold(k,i) = xyz(k,i)
    xyz(k,i) = xyznew(k,i)
  end do
end do
```

$\vec{r}(t)$ $\vec{r}(t - \Delta t)$ $\vec{a}(t)$

$\vec{r}(t)$ passa a ser o novo $\vec{r}(t - \Delta t)$

$\vec{r}(t + \Delta t)$ passa a ser o novo $\vec{r}(t)$


O método de leap-frog

Derivado a partir da equação de Verlet

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \dot{x}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{x}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

que pode ser reescrita como

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \left[\dot{x}(t) + \frac{1}{2}\ddot{x}(t)\Delta t \right] \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$


$$\dot{x}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \dot{x}(t) + \ddot{x}(t)\frac{\Delta t}{2} \quad (1)$$

R. W. Hockney. Methods Comput. Phys. 9, 136 (1970)


O método de leap-frog

Derivado a partir da equação de Verlet

$$x(t - \Delta t) = x(t) - \dot{x}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{x}(t)\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

que pode ser reescrita como

$$x(t - \Delta t) = x(t) - \left[\dot{x}(t) - \frac{1}{2}\ddot{x}(t)\Delta t \right] \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$


$$\dot{x}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) = \dot{x}(t) - \ddot{x}(t)\frac{\Delta t}{2} \quad (2)$$

O método de leap-frog

Derivado a partir da equação de Verlet

Subtraindo (2) de (1) teremos

$$\dot{x} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \dot{x}(t) + \ddot{x}(t) \frac{\Delta t}{2}$$

$$\dot{x} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) - \dot{x} \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) = \cancel{2\ddot{x}(t) \frac{\Delta t}{2}}$$

$$\dot{x} \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) = \dot{x}(t) - \ddot{x}(t) \frac{\Delta t}{2}$$

O método de leap-frog

Derivado a partir da equação de Verlet

Subtraindo (2) de (1) teremos

$$\dot{x} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \dot{x}(t) + \ddot{x}(t) \frac{\Delta t}{2}$$

$$\dot{x} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \dot{x} \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \ddot{x}(t) \Delta t$$

$$\dot{x} \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) = \dot{x}(t) - \ddot{x}(t) \frac{\Delta t}{2}$$

O método de leap-frog

Derivado a partir da equação de Verlet

Com isto, a equação de **evolução da posição** se escreve como

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \dot{x} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

onde

$$\dot{x} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \dot{x} \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \ddot{x}(t) \Delta t$$

O método de leap-frog

Derivado a partir da equação de Verlet

Para obter a **evolução da velocidade** somamos (1) e (2)

$$\dot{x} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \dot{x}(t) + \ddot{x}(t) \frac{\Delta t}{2}$$

$$\dot{x} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) + \dot{x} \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) = 2\dot{x}(t)$$

$$\dot{x} \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) = \dot{x}(t) - \ddot{x}(t) \frac{\Delta t}{2}$$

O método de leap-frog

Derivado a partir da equação de Verlet

Para obter a **evolução da velocidade** somamos (1) e (2)

$$\dot{x} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \dot{x}(t) + \ddot{x}(t) \frac{\Delta t}{2}$$

$$\dot{x}(t) = \frac{\dot{x} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) + \dot{x} \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right)}{2}$$

$$\dot{x} \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) = \dot{x}(t) - \ddot{x}(t) \frac{\Delta t}{2}$$

Vantagem de leap-frog:

velocidade obtida sem o problema numérico de Verlet.

O método de leap-frog

Equações de evolução para leap-frog

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \dot{\vec{r}}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

$$\dot{\vec{r}}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \dot{\vec{r}}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \ddot{\vec{r}}(t) \Delta t$$

$$\dot{\vec{r}}(t) = \frac{\dot{\vec{r}}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \dot{\vec{r}}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right)}{2}$$

Caso necessário

Desvantagem de leap-frog:

Posição e velocidade obtidas a tempos distintos.

O método de leap-frog

A cada ciclo de integração das EDOs

1. Com as posições no tempo t , calculamos as acelerações neste tempo, usando as expressões derivadas a partir do potencial de interação.
2. Com as acelerações, avançamos as velocidades até uma metade do incremento de tempo, usando a equação de leap-frog:

$$\dot{\vec{r}}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \dot{\vec{r}}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \ddot{\vec{r}}(t)\Delta t$$

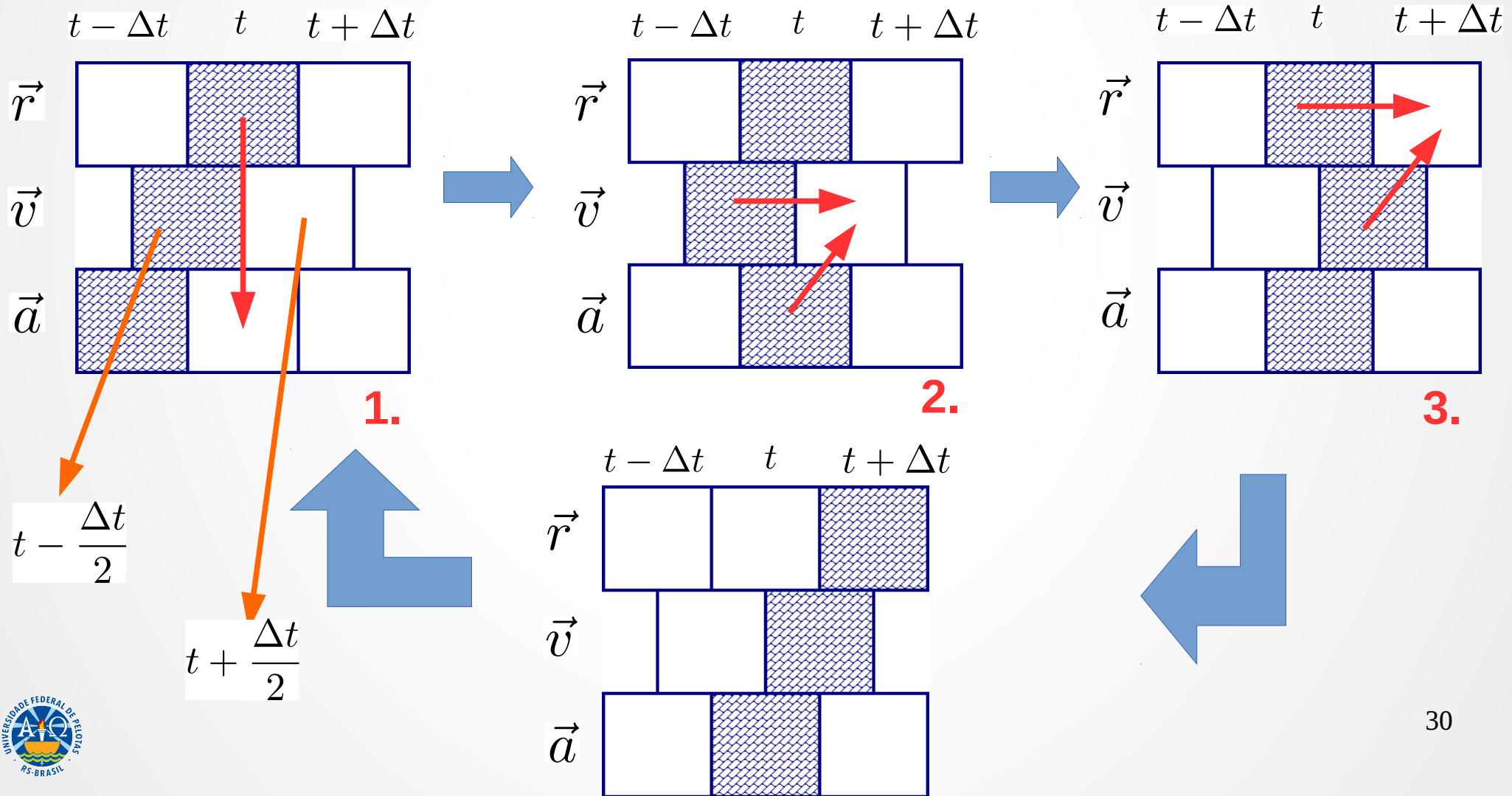
3. Com estas velocidades, avançamos as posições por um incremento de tempo, usando a equação de leap-frog:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \dot{\vec{r}}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t$$

Repetimos o ciclo, avançando as posições e velocidades para cada novo incremento de tempo.

O método de leap-frog

A cada ciclo de integração das EDOs



O algoritmo de leap-frog

Rotina de integração das EDOs

```
do i = 1, N
  do k = 1, 3
    vxyz(k, i) = vxyzold(k, i) + axyz(k, i) * dt
    xyz(k, i) = xyzold(k, i) + vxyz(k, i) * dt
    vxyz(k, i) = (vxyz(k, i) + vxyzold(k, i)) / 2.0
    vxyzold(k, i) = vxyz(k, i)
    xyzold(k, i) = xyz(k, i)
  end do
end do
```

$\dot{\vec{r}}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)$ $\dot{\vec{r}}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right)$

$\vec{r}(t + \Delta t)$

$\dot{\vec{r}}(t)$

$\dot{\vec{r}}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)$ passa a ser o novo $\dot{\vec{r}}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right)$

$\vec{r}(t + \Delta t)$ passa a ser o novo $\vec{r}(t)$