



Simulación de Sistemas

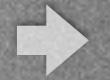
Clase Teórica 4:
Simulaciones dirigidas por el paso temporal.



Dinámica Molecular

Definición: Simulación Dirigida por el Paso Temporal

- N partículas interactúan mediante fuerzas que en general dependen de la distancia entre partículas.
- Integración numérica de las ecuaciones de movimiento. El tiempo avanza en cantidades discretas Δt (el paso temporal !).
- Las interacciones pueden ser de largo o corto alcance. En cualquier caso los “choques” no son instantáneos sino que tienen una duración de varios pasos temporales.



Dinámica Molecular

Definición: Simulación Dirigida por el Paso Temporal

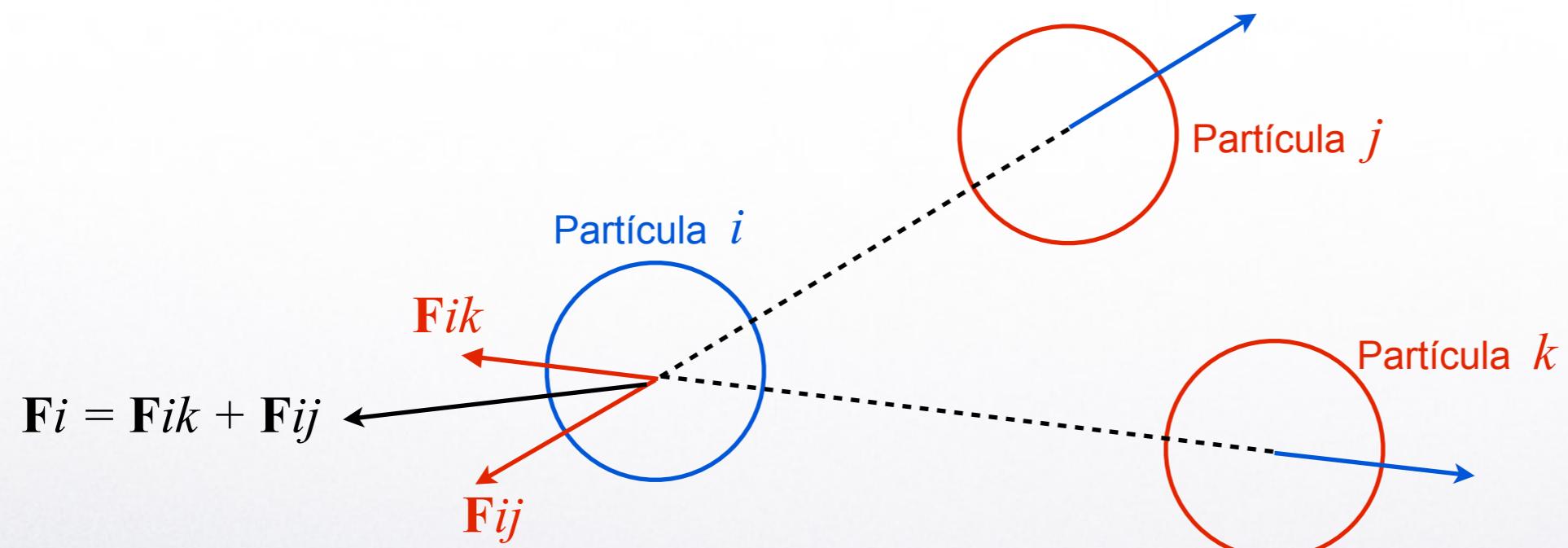
Cuando es útil el enfoque de simulación “dirigida por paso temporal”?

- Partículas en contacto la mayor parte del tiempo:
 - O bien interacciones largo alcance.
 - O bien de corto alcance pero con alta densidad.
- Tiempo de vuelo (entre choques) << duración del choque.



Dinámica Molecular

Interacciones de a pares





Dinámica Molecular

Algoritmos Tipo Verlet



Dinámica Molecular

Algoritmos Tipo Verlet

Se puede discretizar las ecuaciones de movimiento por su desarrollo de Taylor:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{f}_i(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{m_i} \mathbf{f}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \ddot{\mathbf{v}}_i(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \dddot{\mathbf{v}}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4).$$



Dinámica Molecular

Algoritmo de Euler

El más simple y menos preciso

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{f}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{m_i} \mathbf{f}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^2)$$



Dinámica Molecular

Algoritmo de Euler Modificado

Se usa la velocidad actualizada en vez de la del paso anterior.

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{m_i} \mathbf{f}_i(t)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t + \Delta t) + \Delta t^2 \mathbf{f}_i(t) / 2m_i$$



Dinámica Molecular

Algoritmo de Verlet

Considero el desarrollo de Taylor para Δt y $-\Delta t$:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{f}_i(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

+

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{f}_i(t) - \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

\Rightarrow

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \mathbf{f}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$



Dinámica Molecular

Algoritmo de Verlet

- Notar que usando el algoritmo de Verlet no es necesario computar las velocidades para obtener las trayectorias.
- Sin embargo las velocidades son necesarias si se quiere calcular, por ejemplo, la energía cinética del sistema.
- Para el primer paso es necesario estimar las posiciones y velocidades anteriores lo cual puede hacerse con Euler evaluado en $-\Delta t$.



Dinámica Molecular

Algoritmo de Verlet

Considero el desarrollo de Taylor para Δt y $-\Delta t$:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{f}_i(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

—

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{f}_i(t) - \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

⇒

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$



Dinámica Molecular

Variaciones del Algoritmo de Verlet: “Leap-Frog”

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \mathbf{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t}{m_i} \mathbf{f}_i(t),$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}).$$

La velocidad actual puede calcularse como:

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + \mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2})}{2}.$$



Dinámica Molecular

Variaciones del Algoritmo de Verlet: “Velocity-Verlet”

Provee posiciones y velocidades en el mismo paso temporal

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \mathbf{f}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^3),$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t}{2m_i} (\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \Delta t)) + \mathcal{O}(\Delta t^2).$$

Paso intermedio 1) $\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t)(\Delta t/2)$

Paso intermedio 2) $\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t + \Delta t/2) + \mathbf{a}(t + \Delta t)(\Delta t/2)$

Esta variante es muy estable y preserva los volúmenes en el espacio de fases (es un “symplectic integrator”).

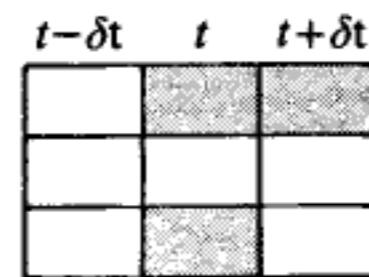
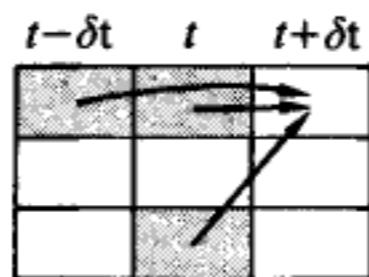
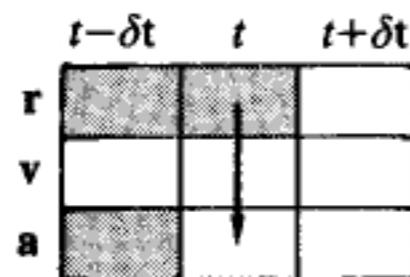


Dinámica Molecular

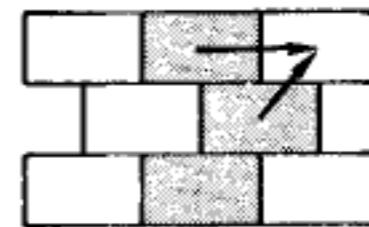
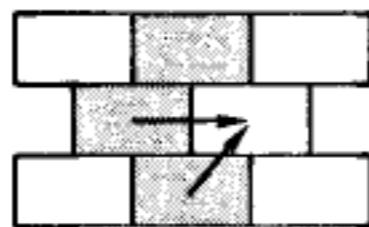
Algoritmos Tipo Verlet

Esquema de integración de las 3 variantes presentadas

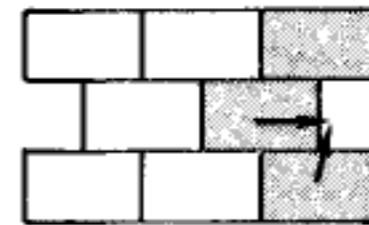
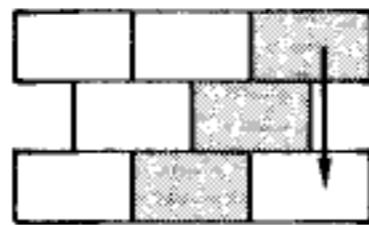
Verlet Original



“Leap-frog”



“Velocity-Verlet”





Dinámica Molecular

Algoritmos Tipo Verlet

Algoritmo de Beeman

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)(\Delta t) + \frac{2}{3}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\mathbf{a}(t - \Delta t)\Delta t^2$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{3}\mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t + \frac{5}{6}\mathbf{a}(t)\Delta t - \frac{1}{6}\mathbf{a}(t - \Delta t)\Delta t$$



Dinámica Molecular

Algoritmos Tipo Predictor-Corrector



Dinámica Molecular

Algoritmos Tipo Predictor-Corrector

Estos métodos tienen 3 pasos: Predicción, evaluación y corrección. En particular si se tienen la posición $\mathbf{r}_i(t)$ y la velocidad $\mathbf{v}_i(t)$ los pasos son:

- 1- Predecir la posición $\mathbf{r}_i(t+\Delta t)$ y velocidad $\mathbf{v}_i(t+\Delta t)$ en el paso siguiente.
- 2- Evaluar las Fuerzas $\mathbf{f}_i(t+\Delta t)$ usando las predicciones hechas en 1.
- 3- Corregir las predicciones usando una combinación de los valores previos y los predichos.

Veamos un ejemplo...



Dinámica Molecular

Algoritmo Euler Predictor-Corrector

1) Predecir :

$$\begin{aligned}\mathbf{v}_i^p(t+\Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t \\ \mathbf{r}_i^p(t+\Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t\end{aligned}$$

2) Evaluar :

$$\mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i^p, \mathbf{v}_i^p) \Rightarrow \mathbf{a}_i(t+\Delta t)$$

3) Corregir :

$$\begin{aligned}\mathbf{v}_i(t+\Delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t+\Delta t)\Delta t \\ \mathbf{r}_i(t+\Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t+\Delta t)\Delta t\end{aligned}$$



Dinámica Molecular

Algoritmo Gear Predictor-Corrector



Dinámica Molecular

Algoritmo Gear Predictor-Corrector

1) Predecir:

$$\text{notación: } \mathbf{r}_q = \frac{d^q \mathbf{r}}{dt^q}$$

$$\mathbf{r}^p(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{r}_1(t)(\Delta t) + \mathbf{r}_2(t) \frac{(\Delta t)^2}{2!} + \mathbf{r}_3(t) \frac{(\Delta t)^3}{3!} + \mathbf{r}_4(t) \frac{(\Delta t)^4}{4!} + \mathbf{r}_5(t) \frac{(\Delta t)^5}{5!}$$

$$\mathbf{r}_1^p(t + \Delta t) = \mathbf{r}_1(t) + \mathbf{r}_2(t)(\Delta t) + \mathbf{r}_3(t) \frac{(\Delta t)^2}{2!} + \mathbf{r}_4(t) \frac{(\Delta t)^3}{3!} + \mathbf{r}_5(t) \frac{(\Delta t)^4}{4!}$$

$$\mathbf{r}_2^p(t + \Delta t) = \mathbf{r}_2(t) + \mathbf{r}_3(t)(\Delta t) + \mathbf{r}_4(t) \frac{(\Delta t)^2}{2!} + \mathbf{r}_5(t) \frac{(\Delta t)^3}{3!}$$

$$\mathbf{r}_3^p(t + \Delta t) = \mathbf{r}_3(t) + \mathbf{r}_4(t)(\Delta t) + \mathbf{r}_5(t) \frac{(\Delta t)^2}{2!}$$

$$\mathbf{r}_4^p(t + \Delta t) = \mathbf{r}_4(t) + \mathbf{r}_5(t)(\Delta t)$$

$$\mathbf{r}_5^p(t + \Delta t) = \mathbf{r}_5(t)$$



Dinámica Molecular

Algoritmo Gear Predictor-Corrector

2) Evaluar:

Evalúo la Fuerza($t+\Delta t$) con las variables predichas y obtengo la aceleración $\mathbf{a}(t+\Delta t)$, luego defino:

$$\Delta \mathbf{a} = \Delta \mathbf{r}_2 = \mathbf{a}(t+\Delta t) - \mathbf{a}^p(t+\Delta t) = \mathbf{r}_2(t+\Delta t) - \mathbf{r}_2^p(t+\Delta t)$$

$$\Delta \mathbf{R2} = \frac{\Delta \mathbf{a}(\Delta t)^2}{2!}$$



Dinámica Molecular

Algoritmo Gear Predictor-Corrector

3) Obtengo las variables corregidas: \mathbf{r}_q^c

$$\text{notación: } \mathbf{r}_q = \frac{d^q \mathbf{r}}{dt^q}$$

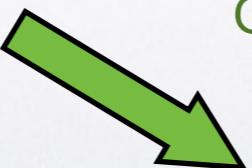
$$\mathbf{r}^c = \mathbf{r}^p + \alpha_0 \Delta \mathbf{R2}$$

$$\mathbf{r}_1^c = \mathbf{r}_1^p (\Delta t) + \alpha_1 \Delta \mathbf{R2}$$

....

$$\mathbf{r}_q^c \frac{(\Delta t)^q}{q!} = \mathbf{r}_q^p \frac{(\Delta t)^q}{q!} + \alpha_q \Delta \mathbf{R2}$$

O despejando:



$$\mathbf{r}_q^c = \mathbf{r}_q^p + \alpha_q \Delta \mathbf{R2} \frac{q!}{(\Delta t)^q}$$



Dinámica Molecular

Algoritmo Gear Predictor-Corrector

Los α_q son los coeficientes del predictor Gear. Para el caso $\mathbf{r}_2 = f(\mathbf{r})$, i.e.: las fuerzas solo dependen de las posiciones.

Orden	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5
2	0	1	1			
3	1/6	5/6	1	1/3		
4	19/120	3/4	1	1/2	1/12	
5	3/20	251/360	1	11/18	1/6	1/60

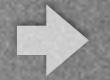


Dinámica Molecular

Algoritmo Gear Predictor-Corrector

Los α_q son los coeficientes del predictor Gear. Para el caso $\mathbf{r}_2 = f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$, i.e.: las fuerzas dependen de las posiciones y las velocidades.

Orden	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5
2	0	1	1			
3	1/6	5/6	1	1/3		
4	19/90	3/4	1	1/2	1/12	
5	3/16	251/360	1	11/18	1/6	1/60



Dinámica Molecular

Algoritmo Gear Predictor-Corrector

El primer paso de integración.

Las derivadas de la posición de orden mayores a 2 se obtienen derivando la expresión de la Fuerza. Por ejemplo en el caso de 1 partícula con fuerza elástica $\mathbf{F} = m \mathbf{r}_2 = -k (\mathbf{r}-\mathbf{r}^0)$ serán (S.E.U.O.):

$$\mathbf{r}_2 = -k/m (\mathbf{r}-\mathbf{r}^0)$$

$$\mathbf{r}_3 = -k/m \mathbf{r}_1 ;$$

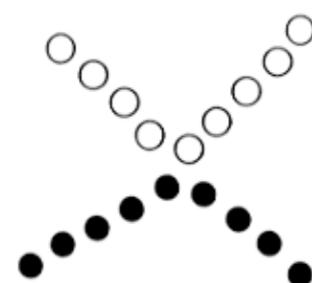
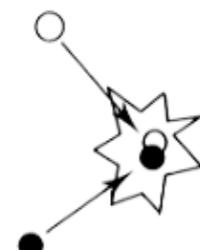
$$\mathbf{r}_4 = -k/m \mathbf{r}_2 = (k/m)^2 (\mathbf{r}-\mathbf{r}^0);$$

$$\mathbf{r}_5 = -k/m \mathbf{r}_3 = (k/m)^2 \mathbf{r}_1$$



Dinámica Molecular

Elección del paso temporal



Demasiado corto. Simulación innecesariamente lenta.

Demasiado largo. Errores por las aproximaciones.
Explosiones!

Justo. Errores aceptables y máxima velocidad.



Dinámica Molecular

Elección del paso temporal

Diferenciar entre:

Paso Δt de la simulación

Paso Δt_2 para guardar el estado del sistema

$$\Delta t_2 = k \Delta t, \quad \text{con } k \in \mathbb{N}$$

Ejemplo:

$$t = \sum \Delta t \quad (\text{El tiempo total})$$

if $(t / \Delta t_2) = \text{round}(t / \Delta t_2)$

 guardo estado sistema.

end



Dinámica Molecular

Verificación del Error



Dinámica Molecular

Verificación del Error

- Caso simple. Comparar con la solución analítica.
- Caso realista. Conservación de la Energía para todo el sistema:

$$E_{\text{cinética}} + E_{\text{potencial}} = \text{Cte.}$$



Dinámica Molecular

Casos de Estudio



Dinámica Molecular

Casos de Estudio

Sólo una partícula. Comparar con la solución analítica.

1) Oscilador Amortiguado

$$f = ma = mr_2 = -kr - \gamma r_1$$

Parámetros

$$m = 70; \quad k = 10^4; \quad \gamma = 100; \quad t_f = 5$$

Solución

$$r = \exp\left(-\left(\frac{\gamma}{2m}\right)t\right) \cos\left(\left(\frac{k}{m} - \frac{\gamma^2}{4m^2}\right)^{0.5} t\right)$$

Condiciones Iniciales

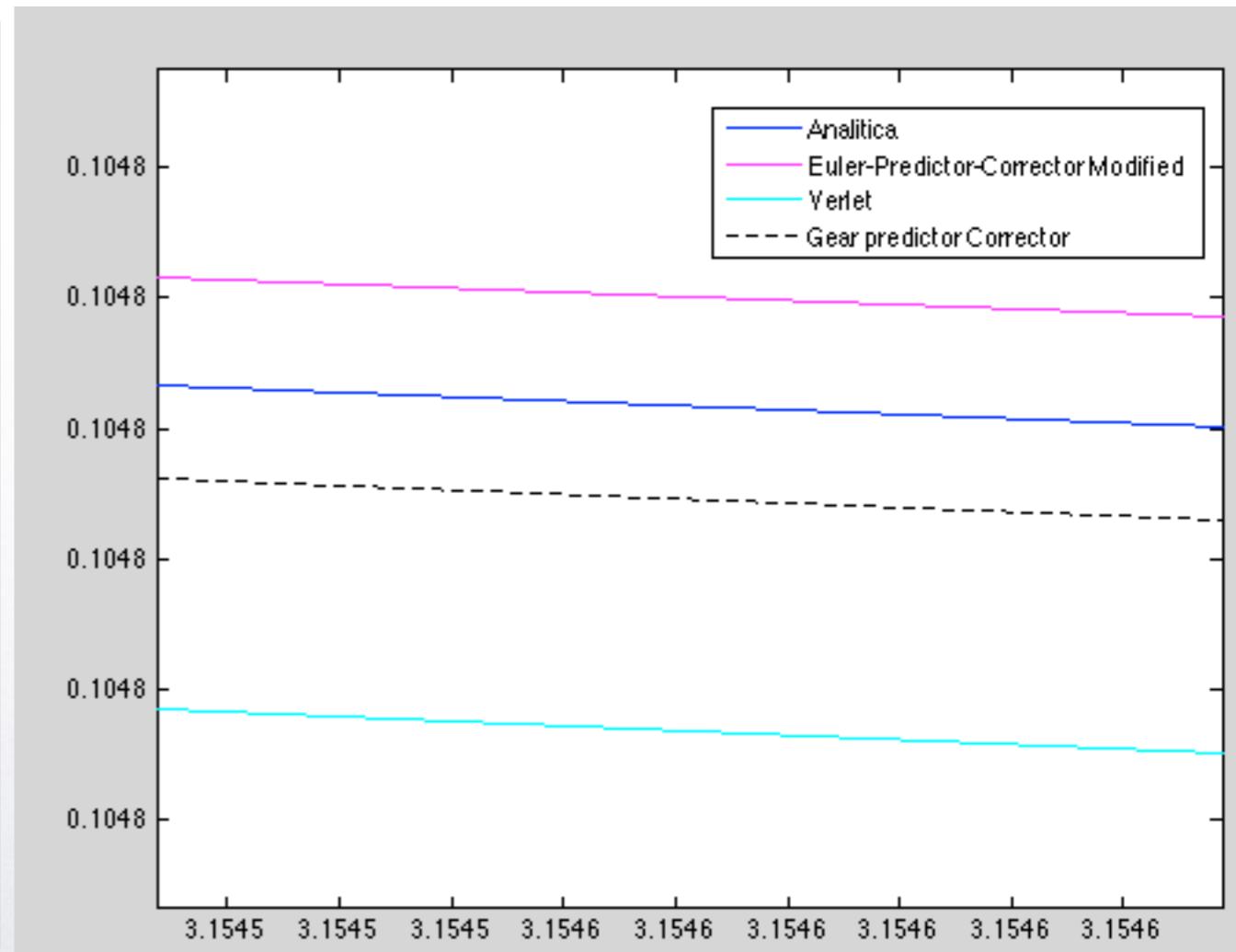
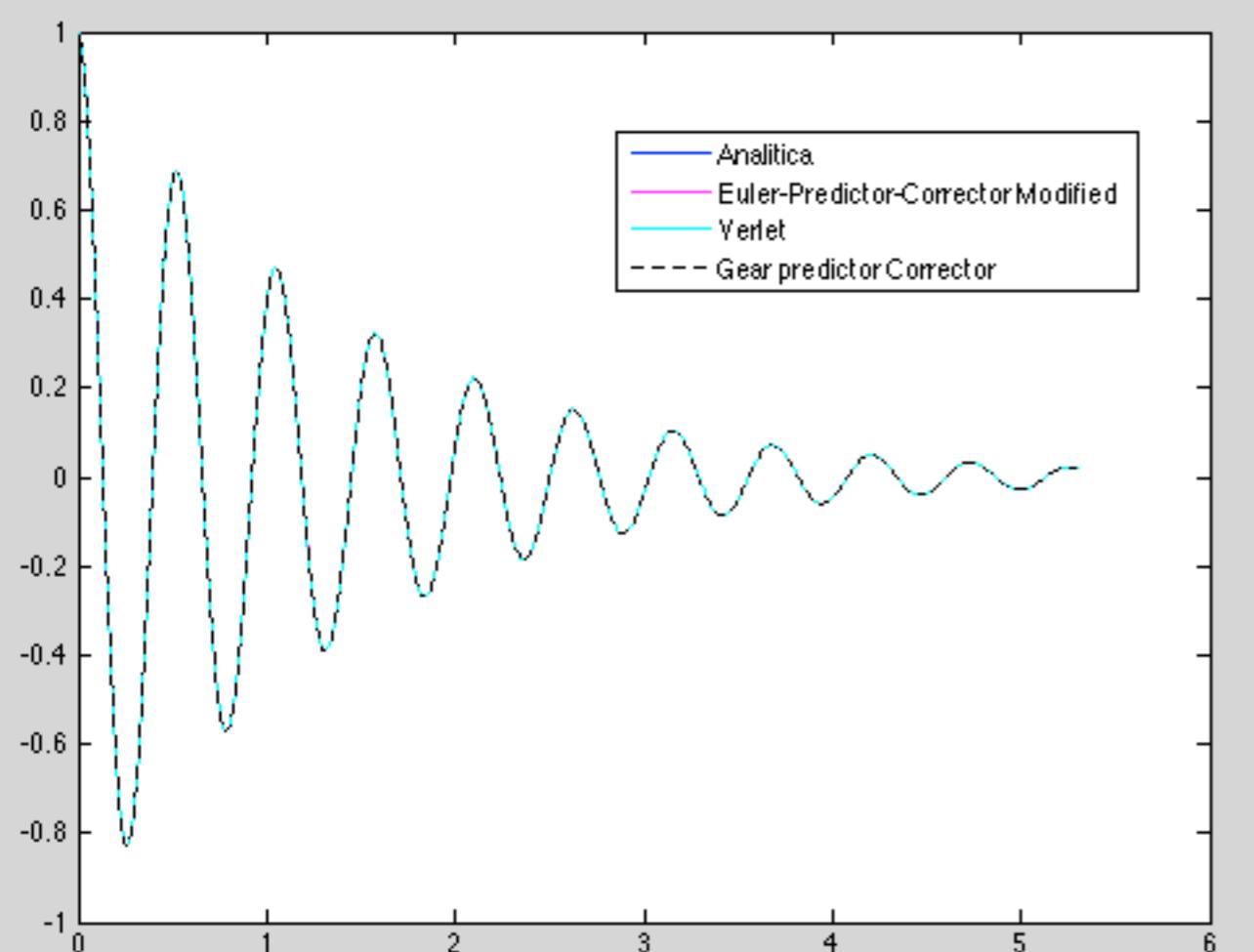
$$r(t=0) = 1; \quad v(t=0) = -\gamma/(2m);$$



Dinámica Molecular

Casos de Estudio

1) Oscilador Amortiguado



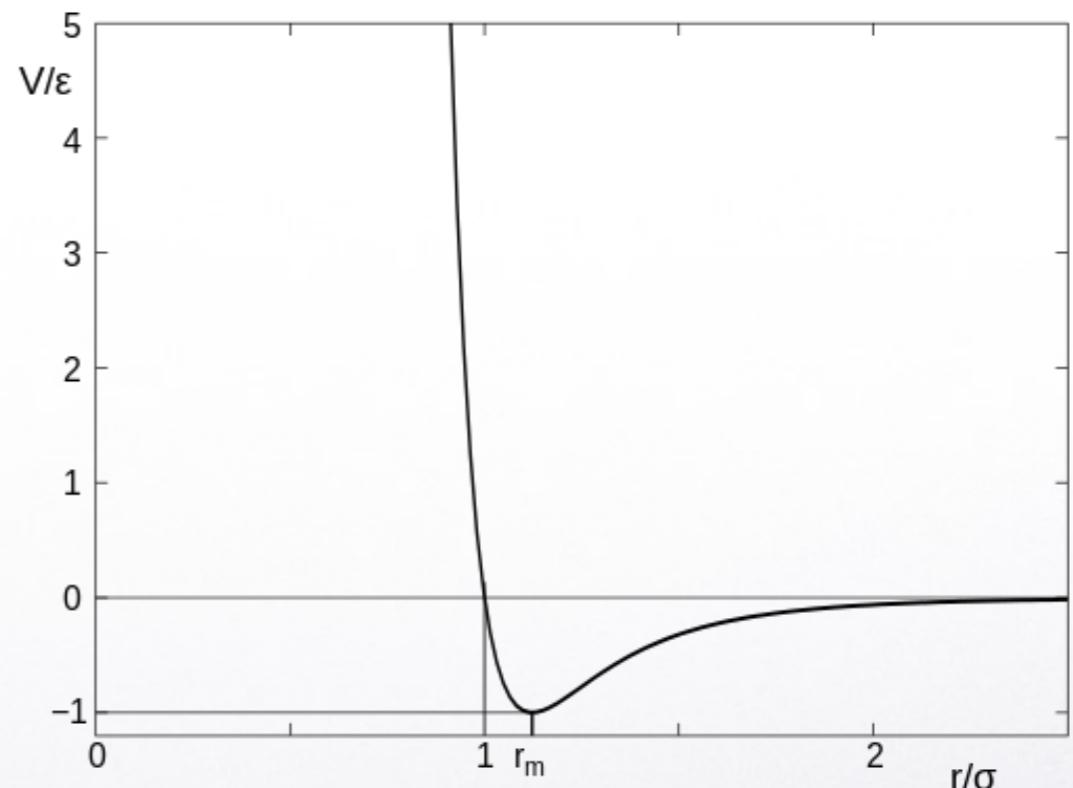
Dinámica Molecular

Casos de Estudio

2) Gas de Lennard-Jones

El potencial LJ 12-6

$$V_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = \epsilon \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right]$$



Donde:

ϵ es la profundidad del pozo.

r es la distancia entre partículas.

σ es la distancia a la cual el potencial se hace cero

r_m es la distancia a la cual se encuentra el mínimo ($r_m = 2^{1/6}\sigma$).



Dinámica Molecular

Casos de Estudio

2) Gas de Lennard-Jones

La Fuerza LJ 12-6

$$\begin{aligned}F(r) &= -V'(r) \\&= -\epsilon \left[-\frac{12}{r_m} \left(\frac{r_m}{r} \right)^{13} + \frac{12}{r_m} \left(\frac{r_m}{r} \right)^7 \right] \\&= \frac{12\epsilon}{r_m} \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{13} - \left(\frac{r_m}{r} \right)^7 \right]\end{aligned}$$



Dinámica Molecular

Casos de Estudio

2) Gas de Lennard-Jones

Ejemplo Moléculas de Agua

$$\sigma = 0.32 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$\epsilon = 1.08 \times 10^{-21} \text{ J}$$



Dinámica Molecular

Casos de Estudio

2) Gas de Lennard-Jones (Ejercicio Opcional)

a) Simular la evolución de 1000 moléculas de H₂O en una caja de 50x50 nm, usando los siguientes integradores:

- Predictor Corrector Gear de orden 5.
- Beeman.
- Euler Predictor corrector modificado.

b) Calcular durante la evolución, la energía total del sistema (cinética + potencial) y compararla para los distintos métodos de integración.

¿ Cual es el mejor para este sistema ?



Dinámica Molecular

Casos de Estudio

3) Sistema Gravitatorio

Fuerza de Gravedad

$$\mathbf{F}_{ij} = G \frac{m_i m_j}{r_{ij}^2} \mathbf{e}_{ij}$$

Energía Potencial

$$E_{ij}^{pot} = -G \frac{m_i m_j}{r_{ij}}$$

Donde:

m es la masa de cada partícula

r_{ij} es la distancia entre las partícula i y la j .

G es la constante universal de gravitación

$$G = 6,693 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^3}{\text{kg} \cdot \text{s}^2}$$



Dinámica Molecular

Casos de Estudio

3) Sistema Gravitatorio: Viaje a Marte

