UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS

ANÁLISIS DE LA DINÁMICA MOLECULAR DE DOS Y TRES PARTÍCULAS MEDIANTE LOS MÉTODOS DE VERLET Y LEAP-FROG

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN MATEMÁTICAS APLICADAS

PRESENTA:
VANESSA ESMERALDA AGUIRRE CASTILLO

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO. MAYO 2010

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS

ANÁLISIS DE LA DINÁMICA MOLECULAR DE DOS Y TRES PARTÍCULAS MEDIANTE LOS MÉTODOS DE VERLET Y LEAP-FROG

T E S I S P R O F E S I O N A L

QUE PRESENTA

VANESSA ESMERALDA AGUIRRE CASTILLO

APROBADO POR:

DRA. SELENE SOLORZA CALDERÓN
PRESIDENTE

M.C. GLORIA ELENA
RUBÍ VÁZQUEZ
SECRETARIO

DR. ALEJANDRO
MARTÍNEZ RUÍZ
1ER. VOCAL

Dedicatoria

A mis padres:

Elizabeth N. Castillo Torija y Gerardo Aguirre Hernández

por el amor, el apoyo, el ejemplo que siempre he tenido y por que han sabido mantener mi inquietud, mis ambiciones y mis sueños.

A mi hermano:

Gerardo Aguirre Castillo

por su amistad y por contribuir a mi empeño.

A mi novio:

Abraham Díaz Peña

por el cariño, las sonrisas y el apoyo que impulsan mi deseo de superación.

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma de Baja California y a la Facultad de Ciencias por el apoyo brindado para alcanzar esta meta.

A mis maestros, porque cada uno contribuyó de manera importante en mi formación académica. Con especial reconocimiento a quien ha sido mi asesora de tesis Dra. Selene Solorza, por su tutoría, apoyo, dedicación y comprensión en la realización de la presente tesis.

A mi familia y amigos, porque siempre supieron apoyarme y alentarme para la culminación de este trabajo. Gracias Fam. Rodriguez Castillo, Gina, Carla, Marce, Jéssica, Denisse, Cristina, Yacil, Freddie, Sergio y Adrián.

A los que participaron en la revisión de este trabajo. Por sus valiosas aportaciones para el mejoramiento de este documento.

A todos los que de alguna manera u otra hicieron posible la realización de este trabajo.

RESUMEN de la Tesis de Vanessa Esmeralda Aguirre Castillo presentada como requisito parcial para la obtención de la Licenciatura en Matemáticas Aplicadas. Ensenada, Baja California, México, mayo de 2010.

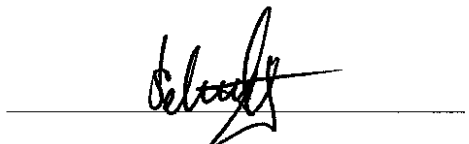
ANÁLISIS DE LA DINÁMICA MOLECULAR DE DOS Y TRES PARTÍCULAS MEDIANTE LOS MÉTODOS DE VERLET Y LEAP-FROG

En la actualidad, la simulación computacional es una herramienta muy útil en diversas áreas de ingeniería y de las ciencias naturales y exactas, pues permiten validar o rechazar modelos teóricos existentes, y probarlos con condiciones imposibles de implementar en experimentos de laboratorio o que resultan ser muy costosos.

Uno de los métodos más usados en el área de física para simular el comportamiento de partículas es el de la dinámica molecular que genera información sobre la posición y velocidad de cada una de ellas en un determinado tiempo. Esto, se logra utilizando métodos numéricos de integración como el de Verlet y Leap-Frog.

Este trabajo se enfoca en el anásis de los métodos para la simulación de la dinámica molecular de sistemas de dos y tres partículas de Argón mediante los algoritmos de Verlet y Leap-Frog, utilizando una descripción Lagrangiana del movimiento de dichas partículas.

Resumen aprobado:



Dra. Selene Solorza Calderón

Índice general

1. INTRODUCCIÓN **5**

2. DINÁMICA MOLECULAR **8**

2.1. Ecuaciones de movimiento 9

2.2. Potencial de Interacción 12

2.2.1. Potencial de Lennard-Jones 13

2.3. Unidades Adimensionales 15

2.4. Planteamiento del problema 17

2.4.1. Condiciones de frontera 17

2.4.2. Valores de las propiedades físicas del sistema en unidades adimensionales (u) 20

2.5. Proceso de recurrencia 20

3. ALGORITMOS DE VERLET Y LEAP-FROG **23**

3.1. Verlet 24

3.2. Leap-Frog 25

3.3. Métodos para evaluar la integración 27

4. ANÁLISIS DE LAS SIMULACIONES **28**

4.1. Descripción general de los algoritmos 29

4.2. Dinámica de dos partículas 31

4.3. Dinámica de tres partículas 42

4.4. Resultados de dos simulaciones de tres partículas 51

5. SIMULACIÓN DE PARTÍCULAS DE ARGÓN **55**

6. CONCLUSIONES **57**

BIBLIOGRAFÍA **60**

ANEXOS **63**

A. Main 63
B. Valores iniciales 63
C. Cálculo de Aceleraciones 64
D. Cálculo de Fuerzas 65
E. Fronteras Periódicas 65
F. Algoritmos de Integración 66

Índice de figuras

2.1. Gráfica del potencial de Lennard-Jones U(r) en función de la distancia r. 14
2.2. Potencial de Lennard-Jones y la fuerza en función de la distancia. . . 15
2.3. Representación de las condiciones de fronteras periódicas en dos dimensiones. 19
2.4. Diagrama de recurrencia de la dinámica molecular. 22

4.1. Celda para dos partículas. 30
4.2. Celda para tres partículas. 30
4.3. (a) Posición de las partículas en la dirección x en función del tiempo. (b) Distancia entre las partículas en la dirección x en función del tiempo. 32
4.4. (a) Posición de las partículas en la dirección y en función del tiempo. (b) Distancia entre las partículas en la dirección y en función del tiempo. 34
4.5. (a) Posición de las partículas en la dirección z en función del tiempo. (b) Distancia entre las partículas en la dirección z en función del tiempo. 36
4.6. Gráfica de la distancia entre dos partículas en el transcurso del tiempo. 37
4.7. Gráfica del valor absoluto entre las distancias calculadas en la Fig. 4.6. 38
4.8. Gráfica de la velocidad obtenida mediante el método de Verlet y Leap-Frog. 38
4.9. Gráfica de la velocidad obtenida mediante el método de Verlet y Leap-Frog calculada en lo nodos. 39
4.10. (a) Distancias euclideanas en función del tiempo obtenidas por el método de Verlet. (b) Distancias euclideanas en función del tiempo obtenidas por el método de Leap-Frog. 43

4.11. (a) Posición en el eje y por el método de Verlet. (b) Posición en el eje y por el método de Leap-Frog. 45
4.12. (a) Posición en el eje x por el método de Verlet. (b) Posición en el eje x por el método de Leap-Frog. 46
4.13. Celda unitaria. 47
4.14. Condiciones de frontera periódicas para tres dimensiones. 48
4.15. (a) Posición de las partículas por el método de Leap-Frog en t =0.06 u. (b) Posición de las partículas por el método de Leap-Frog en t =0.07 u. (c) Posición de las partículas por el método de Leap-Frog en t =0.08 u. 49
4.16. (a) Distancias euclideanas en función del tiempo obtenidas por el método de Verlet. (b) Distancias euclideanas en función del tiempo obtenidas por el método de Leap-Frog. 53

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

La simulación computacional tiene como objetivo resolver modelos teóricos en su total complejidad, mediante la resolución numérica de las ecuaciones haciendo uso de computadoras.

En el área de la física la simulación computacional ha sido una importante herramienta desde la década de los 50's, a partir de que el matemático, físico y computólogo, Nicolas Metrópolis, escribió una publicación en el año de 1953. En dicha publicación, conocida como trabajo Metrópolis [1], utilizó la simulación para estudiar sistemas de N partículas, basándose en un método probabilístico. Más tarde, se le dio credibilidad a dicho método cuando empezaron a salir resultados que describían apropiadamente problemas relacionados con mecánica estadística clásica y poco tiempo después en temas tan diversos como lo son: física de fluidos, relatividad general, física del plasma, materia condensada y física nuclear.

Hoy en día, la simulación computacional es una herramienta esencial en diversas áreas de las ciencias naturales y exactas como de ingeniería, pues permite aceptar o rechazar modelos teóricos existentes y probar dicho modelo con condiciones imposibles de implementar en experimentos de laboratorio o que resultan ser muy costosos.

Los dos métodos de simulación más usados en la física son el la de dinámica mole-

cular (DM) [2], que es de carácter determinístico, y el de Montecarlo (MC) [2], que es de carácter probabilístico. Ambos se pueden utilizar como métodos para simular el movimiento de diferentes sistemas de partículas, permitiendo conocer la configuración de cada partícula en cualquier instante de tiempo. Tanto la DM, como MC han sido utilizados para simular el movimiento de partículas de gases, líquidos y sólidos [3].

El método a utilizar en esta investigación es el de la dinámica molecular, que genera información tanto de la posición como de la velocidad de las partículas en cualquier tiempo. Ésto, se logra por la integración de las ecuaciones de movimiento que rigen al conjunto de partículas que se encuentran interactuando en un sistema dado.

Históricamente, el primer trabajo publicado sobre dinámica molecular fue escrito por Alder y Wainwright en 1957, con el propósito de investigar el diagrama de fase de un sistema de esferas sólidas [4]. En 1960, un artículo publicado titulado "Dynamics of radiation damage" por J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram y G. H. Vineyard, fue el primer ejemplo de dinámica molecular basada en diferencias finitas [5]. En 1964, Aneesur Rahman en su famoso "Correlations in the motion of atoms in liquid argon" estudió diversas propiedades del líquido utilizando dinámica molecular [6].

Actualmente la dinámica molecular desempeña un papel muy importante, a continuación se mencionan algunos ejemplos de las áreas donde mediante la DM se han realizado importantes contribuciones.

- Fluidos.- Análisis de viscosidad y el flujo de calor.
- Cristalografía.- Defectos en cristales.
- Superficies.- Reconstrucción, difusión.
- Biomoléculas.- Dinámica de biomoléculas, incluyendo sistemas biológicos como proteínas y membranas. También se utiliza en la industria farmacéutica para probar propiedades de moléculas.
- Propiedades eléctricas.- Transporte electrónico y magneto-electrónicos.

La investigación tiene como objetivo hacer uso de la dinámica molecular para describir a groso modo el comportamiento de un sistema de partículas que se encuentran en el vacío. Particularmente en determinar la configuración y el comportamiento de un sistema de dos y tres partículas en el vacío, mediante los métodos de Verlet y Leap-Frog. La simulación será una descripción lagrangiana del movimiento de las partículas, que consiste en el seguimiento de forma individual de cada una de ellas y el estudio de su posición y velocidad en función del tiempo.

La presente tesis en Matemática Aplicada consiste en un análisis de los esquemas de diferencias finitas que pueden ser útilies para la simulación de la dinámica de partículas. Los métodos de Verlet y de Leap-Frog serán estudiados, comparados y validados, para brindarle una perspectiva del posible uso de los métodos y la aplicación de éstos en la simulación de moléculas de Argón, sin ahondar en los detalles de los aspectos físicos y químicos del comportamiento de las partículas, ya que no es el objetivo de este trabajo.

Capítulo 2

DINÁMICA MOLECULAR

Un sistema de partículas es un conjunto de dos o más partículas con masa que interactúan entre ellas, donde la posición y el movimiento de cada partícula depende de la posición y del movimiento de las demás.

El método de la dinámica molecular es una herramienta que permite explorar características que conlleva el movimiento de un sistema de partículas que se encuentran confinadas en un espacio determinado. La idea básica es hacer uso de las componentes del sistema formado por: posición, velocidad y aceleración inicial, energía potencial y ecuación de cada una de las partículas; de tal forma que permitan obtener computacionalmente las coordenadas respectivas de cada uno de los componentes del sistema en intervalos de tiempos posteriores.

En este capítulo se analizarán las componentes esenciales de la dinámica molecular, iniciando con la ecuación de movimiento y el potencial interatómico a utilizar. Además, se presentará el diagrama de flujo que sigue la dinámica molecular, describiendo el proceso iterativo que realizan los métodos de Verlet y Leap-Frog. Por último, se presentarán las características computacionales que se deben de considerar al realizar la simulación, tomando en cuenta aspectos como unidades adimensionales y errores de truncamiento.

2.1. Ecuaciones de movimiento

Las leyes de Newton son tres principios a partir de los cuales se explican la mayor parte de los problemas planteados por la dinámica, entre éstos, el movimiento de los cuerpos. Hay que considerar que la dinámica de Newton, también llamada dinámica clásica, sólo es posible aplicarla para cierto tipo de sistemas. Es por esto que se introdujeron formulaciones más generales de la mecánica clásica como la mecánica lagrangiana y la mecánica hamiltoniana. A continuación se definirán las ecuaciones que describen la mecánica lagrangiana, demostrando que para éste caso, son equivalente a las formulaciones de Newton.

En mecánica clásica la función lagrangiana es denotada mediante L, siendo simplemente la diferencia entre la energía cinética, T, y la energía potencial, U, del sistema, el cual debe obedecer las ecuaciones de Euler-Lagrange [7]. De acuerdo a esto, la función lagrangiana está dada por

$$L = T - U. \tag{2.1}$$

La energía cinética se calcula mediante

$$T = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{m_i}{2} \right) q'^2_i \tag{2.2}$$

donde q_i y $q'_i = \dfrac{d}{dt} q_i$, corresponden a la posición y la velocidad de la i-ésima partícula con masa m_i, teniendo en total N partículas en el sistema. Las ecuaciones de movimiento de la mecánica lagrangiana dadas por las ecuaciones de Euler-Lagrange son

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial q'_i} = 0, \qquad i = 1, \ldots, N \tag{2.3}$$

o bien, al sustituir la ec. (2.1) en la (2.3) se tiene

$$\frac{\partial (T-U)}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial (T-U)}{\partial q'_i} = 0, \qquad i = 1, \ldots, N. \tag{2.4}$$

Dado que el objetivo del presente trabajo es describir el comportamiento de la dinámica de N partículas en el vacío, el sistema se caracterizará como sigue:

1. Será aislado, esto es, no actúan fuerzas externas sobre los cuerpos que conforman el sistema.

2. El trabajo realizado por las partículas al trasladarse de un lugar a otro, depende de la posición inicial y final de los cuerpos, y no de su trayectoria.

Para un sistema con las características señaladas, y en coordenadas rectangulares, se tiene que la energía cinética depende tan sólo de la velocidad, así como la energía potencial sólo depende de la posición [7], es decir

$$\frac{\partial T}{\partial q_i} = 0 \tag{2.5}$$

y

$$\frac{\partial U}{\partial q'_i} = 0 \tag{2.6}$$

de modo que, la ecuación (2.4) se reescribe de la siguiente forma

$$-\frac{\partial U}{\partial q_i} - \frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial q'_i} = 0, \tag{2.7}$$

reacomodando los términos en la ecuación anterior tenemos

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial q'_i} = -\frac{\partial U}{\partial q_i} \tag{2.8}$$

Al sustituir la ec.(2.2) en el lado izquierdo de la igualdad de (2.8), se tiene que

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial q'_i} = \frac{d}{dt}\frac{\partial}{\partial q'_i}\left(\sum_{k=1}^{N}\frac{m_k}{2}q'^2_k\right) \tag{2.9}$$

de donde se observa que la derivada parcial es solamente con respecto a q'_i, entonces el único término en la sumatoria distinto de cero es el que contiene a q'_i, siendo la ec. (2.9) equivalente a

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial q'_i} = \frac{d}{dt}(m_i q'_i) = m_i\frac{d}{dt}q'_i. \tag{2.10}$$

Al ser q'_i la velocidad de la i-ésima partícula, la derivada con respecto del tiempo es la aceleración (denotada por a_i), obteniendo entonces que (2.10) es

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial T}{\partial q'_i} = m_i a_i. \tag{2.11}$$

Sustituyendo la ec. (2.11) en la (2.8), reescribimos la ecuación de lagrange como

$$m_i a_i = -\frac{\partial U}{\partial q_i}. \tag{2.12}$$

De la segunda ley de movimiento de Newton tenemos que $F_i = m_i a_i$, por lo tanto

$$F_i = -\frac{\partial U}{\partial q_i}, \tag{2.13}$$

es decir

$$\mathbf{F} = -\nabla U. \tag{2.14}$$

De acuerdo a esto, se observa que estas fuerzas son calculadas como el gradiente de la función potencial, que depende solamente de las posiciones relativas entre las partículas del sistema. Entonces, la manera en que las partículas se agrupan e interactúan depende principalmente de las fuerzas de interacción.

2.2. Potencial de Interacción

Un potencial de iteracción consta de dos partes, una parte atractiva que hace que las partículas se acerquen las unas a las otras, y otra parte repulsiva (o de corto alcance), que evita que dos partículas ocupen el mismo lugar y que la materia se colapse. Para poder entender la interacción entre partículas, es necesario determinar la forma del potencial U que actúa entre ellas.

La energía potencial de un sistema de N partículas puede expresarse si conocemos la posición de cada una y la distancia relativa que tiene cada una con respecto a las otras, esto es, debemos conocer las coordenadas del sistema total. En la siguiente ecuación se tiene a la energía potencial expresada como una sumatoria de las energías potenciales debido a las interacciones entre cada par de partículas.

$$U = \sum_{i=1}^{N} \nu_1(r_i) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \nu_2\left(r_i, r_j\right) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>1}^{N} \sum_{k>j>i}^{N} \nu_3\left(r_i, r_j, r_k\right) + \ldots \tag{2.15}$$

donde r_i representa la distancia entre las partículas, el término ν_1 es el potencial de interacción de una partícula, ν_2 el de dos partículas, y así sucesivamente. Cabe

mencionar que existen diversos potenciales de interacción que nos permiten predecir el comportamiento de distintos tipos de partículas, el presente trabajo se basa en el de Lennard-Jones [8].

2.2.1. Potencial de Lennard-Jones

El potencial de Lennard-Jones (LJ), es una función en el que la atracción y la repulsión dependen de la separación entre las partículas. Además, éste potencial es aplicable a gases nobles y de fácil implementación computacional, motivos por los cuales se utilizará en este trabajo.

El potencial de Lennard-Jones, está dado por la expresión:

$$LJ(\varepsilon, \sigma) = U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{6} \right]. \tag{2.16}$$

donde r es la distancia media que hay entre dos partículas, el parámetro ε =1.654 $\times 10^{-21}$J es la fuerza de la energía potencial y σ = 3,405$\times$ 10^{-10} $\dot{A}$ es el valor de la distancia cuando las partículas se encuentran en equilibrio, es decir, cuando la energía es igual a cero. El término r^{-6} constituye la parte atractiva, que es débil pero de largo alcance, y es llamado potencial de Van der Waals-London. En cambio, el término r^{-12}, modela la repulsión y domina a cortas distancias. En la Figura 2.1 se puede apreciar el comportamiento del potencial de Lennard-Jones, el cuál es atractivo para valores grandes de r y repulsivo para r pequeños [8]. Se observa que el mínimo se produce en $R/\sigma = 2^{1/6}$=1.12 con un valor de $U(1.12)$=-ε y $U(\sigma) = 0$.

Por definición, r_i es la distancia media entre las partículas q_i y q_j, esto es $r = \frac{\sqrt{(q_i - q_j)^2}}{2}$ por lo que al usar el potencial (2.16), la ecuación (2.13) se reescribe como

$$F_i = -\frac{\partial}{\partial q_i}\left[4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{\sqrt{(q_i-q_j)^2}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\sqrt{(q_i-q_j)^2}}\right)^{6}\right] = \frac{24\varepsilon}{\sigma}\left[2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{7}\right] \quad (2.17)$$

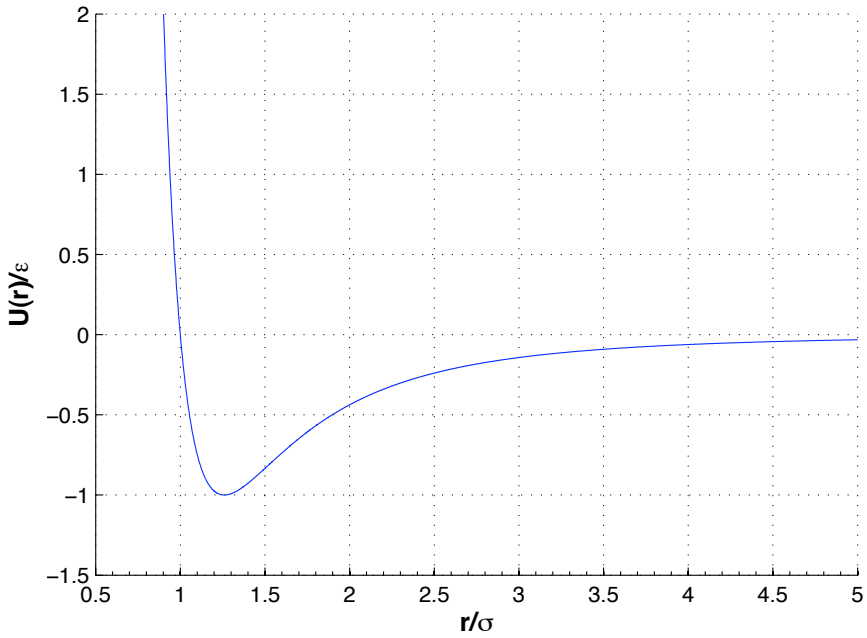


Figura 2.1: Gráfica del potencial de Lennard-Jones U(r) en función de la distancia r.

En la Figura 2.2, se presenta la gráfica de la energía potencial y la fuerza en función de la distancia, en donde se muestra la relación que hay entre estas, siendo la fuerza el negativo del gradiente de potencial.

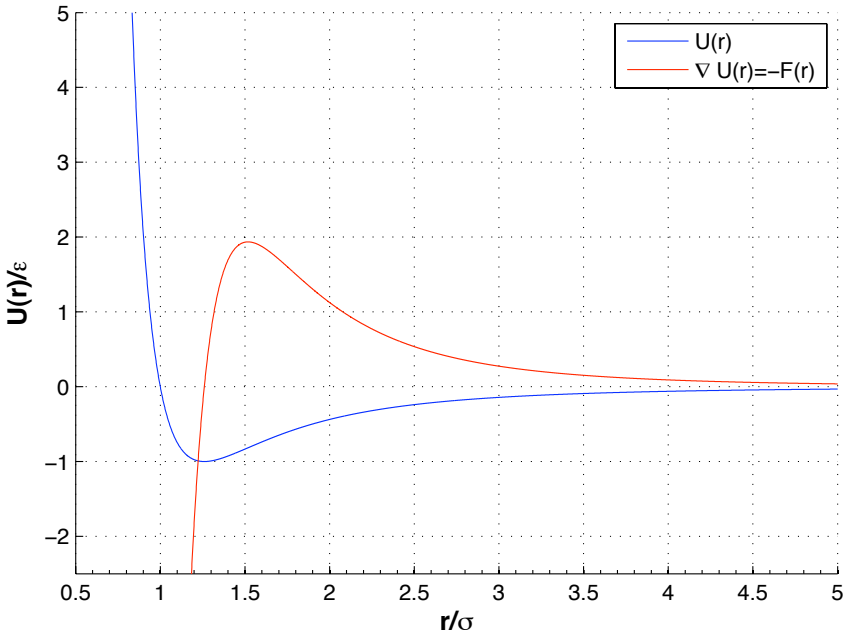


Figura 2.2: Potencial de Lennard-Jones y la fuerza en función de la distancia.

2.3. Unidades Adimensionales

Al ser la dinámica molecular un método que aproxima las ecuaciones de movimiento de un sistema de partículas, hay errores asociados a dicha aproximación. Además de esto, al utilizar una computadora para realizar los cálculos numéricos, ésta solamente almacena en su memoria un número de dígitos finitos, teniendo la necesidad de redondear o truncar los números [9].

Es por esta razón, por la que podemos clasificar lo errores de la siguiente manera:

1. Errores de truncamiento: Se deben a la implementación de un algoritmo numérico. En general se basan en desarrollos de Taylor truncados a cierto orden y no dependen de la implementación computacional.

2. Errores de redondeo: Debidos a la implementación particular del algoritmo, por ejemplo, el número finito de dígitos usado en las computadoras.

Las unidades adimensionales constituyen una parte muy importante a la hora de tratar de disminuir dichos errores. Éstas unidades, también llamadas reducidas, vienen dadas por factores de conversión de las diferentes magnitudes físicas que se utilizan. En la siguiente tabla se especifican las unidades dimensionales de acuerdo al potencial de Lennard-Jones y sus correspondientes unidades adimensionales. En la Tabla (2.1) se observa que las últimas tres unidades se construyen a partir de la masa, longitud y energía.

Propiedad	**Unidad dimensional**	**Unidad reducida**
Longitud	$\sigma \simeq 3{,}40\ \dot{A}$	$X_{Red} = \frac{X_{Real}}{\sigma}$
Energía	$\varepsilon \simeq 10{,}2578$ meV	$E_{Red} = \frac{E_{Real}}{\varepsilon}$
Masa	$m = 6{,}63352(3)\text{x}10^{-23} g$	$\text{M}_{Red} = \frac{M_{Real}}{m}$
Velocidad	$v = \sqrt{\frac{\varepsilon}{m}} \simeq 157{,}4\text{m/s}$	$v_{Red} = \sqrt{\frac{mE_{Real}}{\varepsilon M_{Real}}}$
Tiempo	$t = \sigma\sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} \simeq 2{,}160 \text{ x } 10^{-12}$ s	$t = \frac{X_{Real}}{\sigma}\sqrt{\frac{\epsilon M_{Real}}{mE_{Real}}}$

Tabla 2.1: Tabla de las propiedades del sistema.

En este nuevo sistema de unidades, el potencial de Lennard-Jones, (2.16), y la fuerza,(2.17), se reescriben como

$$U(r) = 4\left[\left(\frac{1}{r}\right)^{12} - \left(\frac{1}{r}\right)^{6}\right], \tag{2.18}$$

$$F(r) = 24\left[2\left(\frac{1}{r}\right)^{14} - \left(\frac{1}{r}\right)^{8}\right]. \tag{2.19}$$

Como se ha mencionado, el uso de unidades adimensionales reduce la magnitud del

error producido por la computadora, pues evita trabajar con cantidades muy pequeñas o muy grandes, que al ser utilizadas para diversas operaciones algebraicas en los distintos cálculos, el efecto de redondeo y de truncamiento puede llegar a ser exagerado [9]. Además, el empleo de éstas unidades no conlleva ningún inconveniente. Lo anterior se debe a que los resultados de una simulación obtenidos en unidades reducidas siempre pueden ser redefidos o reescalados a sus valores en unidades reales.

2.4. Planteamiento del problema

Habiendo presentado las ecuaciones que rigen el movimiento de las partículas y el potencial de interacción, es necesario definir las condiciones de frontera y los valores iniciales.

2.4.1. Condiciones de frontera

Las partículas estarán confinadas en una caja cúbica, a la cuál se le llamará unidad o red y sus dimensiones están dadas a partir de la densidad, ρ, definida como

$$\rho = \frac{N}{V} \tag{2.20}$$

donde N es el número de partículas y V el volumen. Debido a que el volumen de un cubo se define como L^3, siendo L la longitud del lado, se tiene que

$$\rho = \frac{N}{L^3} \tag{2.21}$$

entonces, L en términos de la densidad está dada por

$$L = \left(\frac{N}{\rho}\right)^{1/3} \tag{2.22}$$

lo que implica que el tamaño de la red, además de depender de la densidad, también depende del número de partículas en interacción.

Una vez determinado el tamaño de la unidad, las condiciones que ésta presenta en la frontera dependen del objetivo de la simulación. En este trabajo, lo que se pretende es simular la dinámica de dos y tres partícuas y posteriormente lograr simular el comportamiento de un gas macroscópico. Para esto, lo ideal es utilizar unas condiciones de frontera que imiten a dichos sistemas. Las condiciones de fronteras periódicas (CFP) hacen que el sistema de un número finito de partículas pueda convertirse en un sistema virtualmente infinito. Ésto se logra al tomar una imagen de la unidad cúbica y trasladarla en las 6 direcciones del cubo, repitiendo el proceso tantas veces sea necesario.

La Figura 2.3 muestra un ejemplo de una red bidimensional [10]. La parte sombreada de la figura representa la red cuadrada con magnitud de lado L. El sistema dibujado es de un número finito de partículas, y al copiar la unidad y trasladarla en todas sus direcciones, se obtiene un sistema con un número mayor de partículas. Como se puede ver, los cuadrados que no están sombreados son una réplica exacta de la unidad. De igual forma como se construyó el nuevo cuadrado de largo $3L$ a partir de la unidad, se contempla a su vez que existen más cuadrados contiguos.

Otro punto importante, y que está representado por las flechas en la Figura 2.3, tiene que ver con la situación de que una o más partículas tengan una ubicación fuera de la unidad. Las condiciones de fronteras periódicas establecen que las partículas siempre estén contenidas en la red. De manera que en la simulación siempre tendremos la interacción de dos partículas, aunque éstas no necesariamente sean las mismas. Considerando una red en 2D y su centro como el origen del sistema de coordenadas, una partícula ubicada en el interior de la unidad, estaría confinada dentro del intervalo $[-L/2,\, L/2]$ en el eje x. Ahora, Si a la partícula le corresponde una posicin fuera del intervalo mencionado, las condiciones de frontera periódicas redefinen sus coordena-

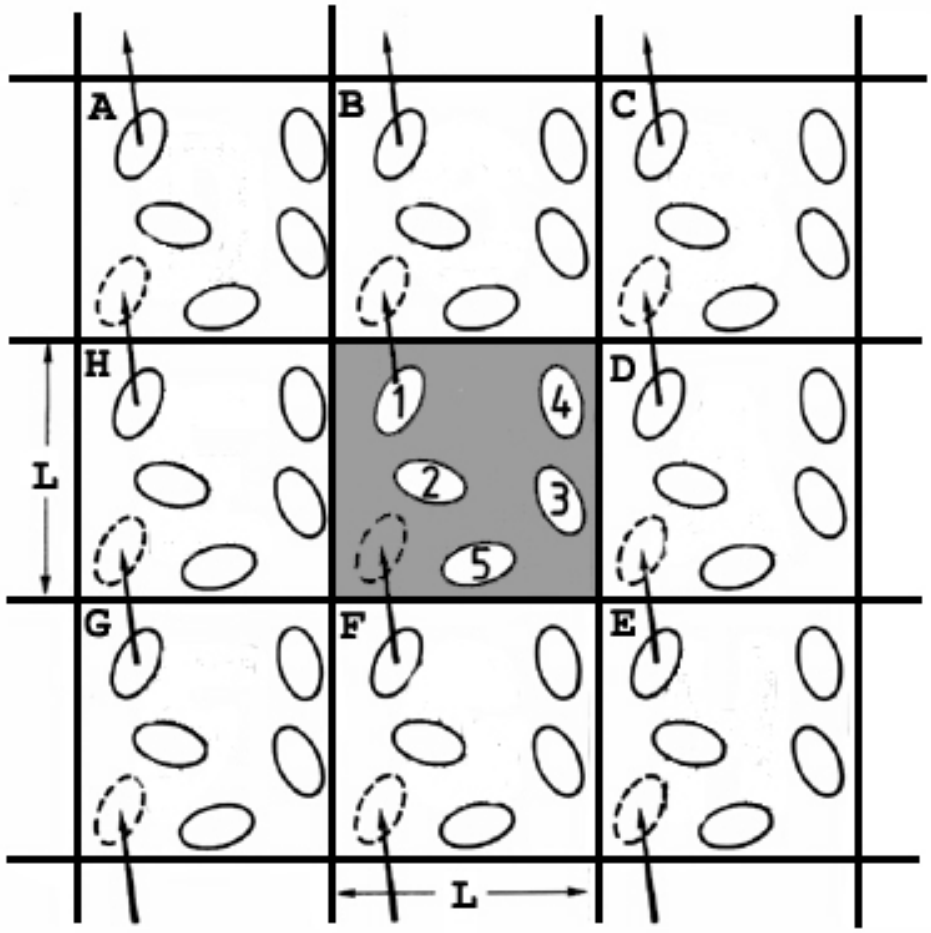


Figura 2.3: Representación de las condiciones de fronteras periódicas en dos dimensiones.

das de tal forma que la partícula quede de nueva cuenta dentro del intervalo. En la Figura 2.3, la partícula 1 tiene una nueva posición fuera de la red (cuadro B), pero tiene una nueva ubicación en el interior de la unidad, entrando por el lado contrario (cuadro F).

La función que cumple con las condiciones anteriores, y por lo tanto la que define las condiciones de fronteras periódicas es

$$x = \begin{cases} x - L, & \text{si } x > L/2; \\ x + L, & \text{si } x < -L/2. \end{cases} \tag{2.23}$$

Aunque sólo se muestre para el eje x, la función para los demás ejes de coordenadas es equivalente.

2.4.2. Valores de las propiedades físicas del sistema en unidades adimensionales (u)

La dinámica molecular se simulará utilizando los métodos de Verlet y Leap-Frog, los cuales utilizan las mismas propiedades físicas como la densidad y la velocidad máxima, así como también utilizan las mismas condiciones iniciales. En la Tabla 2.2 se muestran los valores de las propiedades físicas del sistema en unidades adimensionales (u). Cabe remarcar la importancia de conocer éstos valores iniciales de las propiedades, pues como se mencionó con anterioridad, la densidad es necesaria para determinar el tamaño de la celda y la velocidad máxima interviene en la elección de la velocidad inicial.

Propiedad	**Valor adimensional**
Densidad	10,53x10^{-4} u
Velocidad máxima	2,033 u

Tabla 2.2: Tabla de valores iniciales en unidades adimensionales.

2.5. Proceso de recurrencia

El proceso iterativo computacional de la dinámica molecular se representa en el diagrama de flujo de la Figura 2.4. Como primer paso se tiene que proporcionar la información sobre las posiciones y velocidades iniciales del sistema de partículas. Después, se calculan las fuerzas y las aceleraciones a partir del potencial de Lennard-Jones

(paso 2), para en el siguiente paso integrar las ecuaciones de movimiento correspondientes (paso 3). La integración puede ser por el método de Verlet o el de Leap-Frog, y ambos darán como resultado nuevas posiciones y velocidades relativas de las partículas (paso 4). A las nuevas posiciones se les aplican las condiciones de frontera, con el objetivo de que las partículas estén ubicadas en un espacio determinado (paso 5). Cada vez que las partículas cambian de posición, las fuerzas sobre ellas también cambian produciendo un proceso cíclico de interacción y movimiento. Es decir, del paso 5 se regresa al paso 3, repitiendo este proceso hasta haber completado el tiempo de simulacin que se haya indicado.

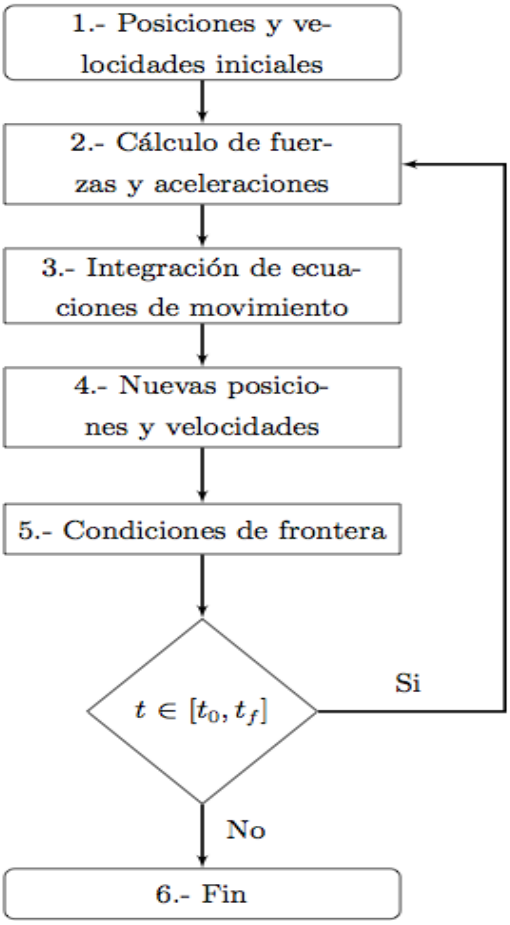


Figura 2.4: Diagrama de recurrencia de la dinámica molecular.

Capítulo 3

ALGORITMOS DE VERLET Y LEAP-FROG

La simulación computacional por dinámica molecular, parte de conocer la posición y la velocidad de un sistema de partículas para así, en tiempos posteriores poder determinar los cambios en estas variables, de acuerdo a la integración numérica de las ecuaciones de movimiento. El método de diferencias finitas es un algoritmo de dinámica molecular, en donde la idea es que la integración se realice en intervalos de tiempos pequeños Δt, remplazando su correspondiente ecuación de movimiento en una aproximación puramente algebraica.

Existen diversos métodos que se basan en el de diferencias finitas, entre los más usados están Verlet y Leap-Frog [2, 11, 12], y todos ellos asumen que la posición en el tiempo t, denotada por $r(t)$, y las propiedades dinámicas como la velocidad, $v(t)$, y la aceleración, $a(t)$, se pueden aproximar mediante las siguientes series de Taylor

$$r(t+\Delta t) = r(t) + \Delta t v(t) + \frac{1}{2!}\Delta t^2 a(t) + \frac{1}{3!}\Delta t^3 b(t) + O(\Delta t^4), \tag{3.1}$$

$$r(t-\Delta t) = r(t) - \Delta t v(t) + \frac{1}{2!}\Delta t^2 a(t) - \frac{1}{3!}\Delta t^3 b(t) + O(\Delta t^4), \tag{3.2}$$

$$v(t+\Delta t) = v(t) + \Delta t a(t) + \frac{1}{2!}\Delta t^2 b(t) + \frac{1}{3!}\Delta t^3 c(t) + O(\Delta t^4), \tag{3.3}$$

$$a(t+\Delta t) = a(t) + \Delta t b(t) + \frac{1}{2!}\Delta t^2 c(t) + O(\Delta t^3) \tag{3.4}$$

donde $b(t)$ es la tercera derivada con respecto al tiempo.

El término $O(\Delta t^n)$, $n \in N$, representa el error de truncamiento de la serie de Taylor. Cuando se tiene $O(\Delta t)$ se dice que la serie tiene un error de truncamiento lineal, si es $O(\Delta t^2)$ es cuadrático y para $O(\Delta t^n)$ el truncamiento es de orden n [13].

3.1. Verlet

El método de Verlet hace uso de las posiciones $r(t)$, $r(t-\Delta t)$ y de la aceleración $a(t)$, para calcular la ubicación posterior de la partícula, es decir $r(t+\Delta t)$, a partir de las sumas de las ecs. (3.1) y (3.2), esto es

$$r(t+\Delta t) + r(t-\Delta t) = 2r(t) + a(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4), \tag{3.5}$$

la cual se aproxima como

$$r(t+\Delta t) \approx 2r(t) + a(t)\Delta t^2 - r(t-\Delta t). \tag{3.6}$$

El método de Verlet no genera directamente las velocidades, ya que al realizar la suma de las ec. (3.1) y (3.2), el término que las contenia fue eliminado. Sin embargo, la velocidad se puede calcular a partir de la diferencia entre las mismas ecuaciones, tal como se muestra a continuación

$$r(t+\Delta t) - r(t-\Delta t) = 2v(t)\Delta t + O(\Delta t^2), \tag{3.7}$$

y la velocidad se calcula reacomodando apropiadamente los términos de la ec. (3.7), obteniendo así

$$v(t) = \frac{r(t+\Delta t) - r(t-\Delta t)}{2\Delta t}. \tag{3.8}$$

En resumen, las ecuaciones de recurrencia del método de Verlet determinan de forma separada la posición y la velocidad de las partículas, donde la velocidad es obtenida a partir de haber ya encontrado la nueva posición.

3.2. Leap-Frog

El método de Leap-Frog, también conocido como el método del salto de rana, genera las posiciones a partir de definir las velocidades en tiempos intermedios de los intervalos de integración como se muestra a continuación

$$v(t+\frac{\Delta t}{2}) = \frac{r(t+\Delta t) - r(t)}{\Delta t}, \tag{3.9}$$

$$v(t-\frac{\Delta t}{2}) = \frac{r(t) - r(t-\Delta t)}{\Delta t}. \tag{3.10}$$

Entonces, tomando la diferencia de las ecuaciones anteriores, se tiene

$$v(t+\frac{\Delta t}{2}) - v(t-\frac{\Delta t}{2}) = \frac{r(t+\Delta t) - 2r(t) + r(t-\Delta t)}{\Delta t}, \tag{3.11}$$

y del algoritmo de Verlet para la posición, ec.(3.6), tenemos que la aceleración la podemos escribir después de reacomodar los términos como

$$a(t)\Delta t = \frac{r(t+\Delta t) - 2r(t) + r(t-\Delta t)}{\Delta t} \tag{3.12}$$

por lo que el término del lado derecho de la igualdad en la ec.(11) se reescribe

$$v(t + \frac{\Delta t}{2}) - v(t - \frac{\Delta t}{2}) = a(t)\Delta t, \tag{3.13}$$

entonces, la velocidad en el tiempo $t + \frac{\Delta t}{2}$, la podemos calcular de la siguiente manera

$$v(t + \frac{\Delta t}{2}) = v(t - \frac{\Delta t}{2}) + a(t)\Delta t. \tag{3.14}$$

De la ec.(3.9), tenemos que la posición de la partícula en $t + \Delta t$ está dada por

$$r(t + \Delta t) = v(t + \frac{\Delta t}{2})\Delta t + r(t) \tag{3.15}$$

en la cual se sustituye la ec.(3.14), obteniendo así la siguiente ecuación recursiva de la posición en función de la velocidad y la aceleración

$$r(t + \Delta t) = v(t - \frac{\Delta t}{2})\Delta t + a(t)\Delta t^2 + r(t). \tag{3.16}$$

Como se puede observar, para obtener la siguiente posición de una partícula, es decir en $t + \Delta t$, es necesario conocer la posición en el tiempo actual t y la velocidad en un tiempo intermedio $t - \frac{\Delta t}{2}$. Este método permite conocer de manera explícita la velocidad, aunque no en los instantes de tiempos en los que se conocen las posiciones. Sin embargo, se puede aproximar la velocidad al tiempo de la posición realizando lo siguiente

$$v(t) = \frac{1}{2}\left[v(t - \frac{\Delta t}{2}) + v(t + \frac{\Delta t}{2})\right]. \tag{3.17}$$

La ecuación anterior representa la velocidad media o velocidad promedio, y calcula

las velocidades de las partículas en el mismo tiempo que las obtenidas en el algoritmo de Verlet a partir de las velocidades en tiempo intermedio $t - \frac{\Delta t}{2}$.

En resumen, tanto el método de Verlet como el de Leap-Frog, construyen la misma configuración de partículas, con la diferencia de que lo generan en tiempos desfasados. Para Verlet, las ecuaciones de recurrencia son

$$r(t + \Delta t) = 2v(t)\Delta t + -r(t - \Delta t), \tag{3.18}$$

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \tag{3.19}$$

Y, para Leap-Frog, se tiene

$$r(t + \Delta t) = v(t - \frac{\Delta t}{2})\Delta t + a(t)\Delta t^2 + r(t), \tag{3.20}$$

$$v(t + \frac{\Delta t}{2}) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t)}{\Delta t}. \tag{3.21}$$

3.3. Métodos para evaluar la integración

Existen varias razones para llevar a cabo la integración de forma numérica. La principal puede ser la imposibilidad de realizar la integración de forma analítica. Sin embargo es importante considerar los siguientes puntos, los cuales nos permiten evaluar y comparar los métodos:

1. Rapidez en que se emiten los resultados.
2. Memoria de almacenamiento de la computadora.
3. Estabilidad de los algoritmos.
4. Errores intrínsecos de los algoritmos.

Capítulo 4

ANÁLISIS DE LAS SIMULACIONES

Los procesos iterativos de Verlet y Leap-Frog se implementaron en Matlab, software que facilita el procesamiento de los datos, su visualización y su graficación. En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos de las simulaciones, acompañados de gráficas y análisis.

El capítulo está dividido en 4 secciones, la primero es una descripción general de los algoritmos, donde la idea principal no es hablar sobre la propia construcción del programa, sino de algunos aspectos particulares y presentar la forma en que Matlab emite los resultados, de manera que de ahí en adelante sean entendibles los resultados mostrados. En la segunda y tercera sección, se presenta el análisis de las soluciones numéricas para dos y tres partículas, respectivamente. En la última sección se comparan los resultados entre dos simulaciones de tres partículas.

Los programas de los algoritmos que se mencionan a lo largo de este capítulo se han anexado al final del documento.

4.1. Descripción general de los algoritmos

Los algoritmos, que fueron implementados en Matlab (ver anexos), permiten que cada ejecución de la simulación trabaje con distintas posiciones y velocidades iniciales, de manera que sean más flexibles y generales, para así poder analizar más de un recorrido de las partículas. En el programa, los valores iniciales de la posición y velocidad de cada una de las partículas del sistema se generan de manera aleatoria.

Dado que ambos métodos necesitan de las dos primeras posiciones de las partículas (de acuerdo a sus respectivas reglas de correspondencia), es necesario obtener la segunda posición, puesto que la primera (a la cual llamaremos posición inicial) se infiere de las condiciones iniciales del problema. La segunda posición es generada usando la expansión en serie de Taylor

$$r(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t v_i(t) + \frac{1}{2}\Delta t^2 a_i(t) \tag{4.1}$$

donde $r_i(t)$ y $v_i(t)$ son respectivamente la posición y velocidad inicial de la partícula, conocidas de las condiciones iniciales del problema. La aceleración inicial a_i está definida en función de la posición, por lo que se tienen todos los valores para poder calcular la ec. (4.1). De acuerdo a esto, las primeras dos posiciones de las partículas serán las mismas para ambos métodos.

La velocidad, posición, aceleración y fuerza de un sistema de partículas, se definen determinando los valores en las coordenadas x, y y z correspondientes. Por ejemplo, las coordenadas (0.5420, -0.4066, -0.8033), representa la posición de una partícula en el tiempo t, por lo tanto, para un sistema de N partículas se tendrán N tripletas por cada tiempo, las cuales se almacenan en una matriz donde cada renglón representa la posición de cada una de las partículas en dicho tiempo t. De igual forma como se presenta la posición, también se tendrán matrices que describen la velocidad, acelaración y fuerza para cada paso de tiempo.

Además de generar los valores de las propiedades físicas del sistema, el algoritmo realiza una simulación dinámica del problema, donde la celda es representada por un cubo y las partículas por asteriscos, como se muestra en la Figura 4.1 y 4.2. Ambas gráficas pueden parecer iguales, sin embargo hay una pequeña diferencia en el tamaño de la red, ya que como se mencionó en la seción 2.4, el tamaño de la celda depende de la densidad y del número de partículas. Para un sistema con dos partículas, la celda tendrá lados de longitud de 12.3842 u y en caso de que se lleve a cabo la simulación para tres, las celdas aumentarán de tamaño por lado a 14.1763 u.

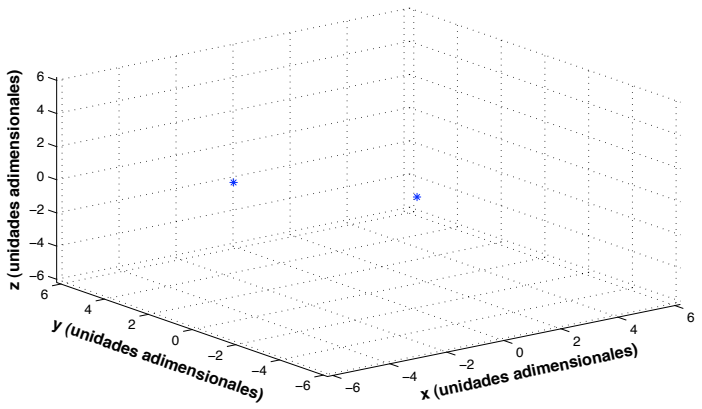


Figura 4.1: Celda para dos partículas.

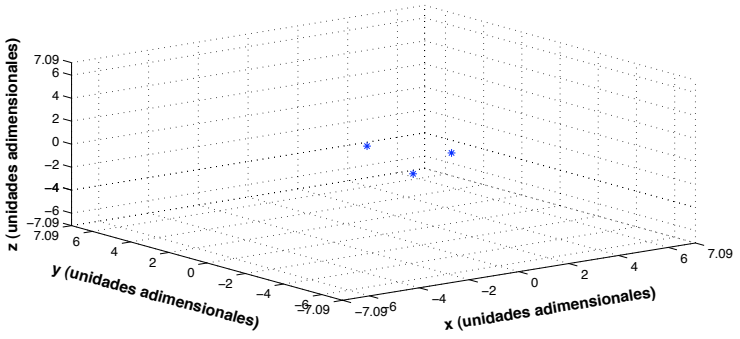


Figura 4.2: Celda para tres partículas.

4.2. Dinámica de dos partículas

A manera de ejemplo, el análisis se realizó de acuerdo a los valores iniciales de la posición, velocidad y aceleración presentados en la Tabla 4.1. El tamaño de paso utilizado es de 0.01 u en el tiempo, es decir, $\Delta t = 0.01$.

	Partícula 1	**Partícula 2**
Posición	(0.2660, -0.7635, 0.5906)	(-0.6369, 1.0339, -0.5720)
Velocidad	(-2.33750, 1.6137, 2.3931)	(2.3750,-1.6137, -2.3931)
Aceleración	(-0.4935, 1.2670, 0.1336)	(-0.6069, 1.7851, 1.5286)

Tabla 4.1: Tabla de valores iniciales en unidades adimensionales.

Las partículas presentan una distancia inicial de 2.3232 u entre sí, y de acuerdo al potencial de Lennard-Jones, ésta sería una distancia repulsiva, por lo que se esperaría que las partículas tendieran a separarse.

Para tener un mejor panorama del comportamiento de las partículas, se construyeron gráficas que muestran la posición de cada una de ellas a lo largo de cada eje de coordenadas. En éstas, se observan las posiciones obtenidas por los métodos de Verlet y Leap-Frog en el transcurso de un periodo de tiempo de 0.25 u. Así mismo, se presentan gráficas de la distancia entre ambas partículas a lo largo de los mismos ejes, con la finalidad de saber si las partículas se repelan o si en algún momento colisionarán. Las gráficas están construidas con respecto al tiempo en unidades adimensionales, sin embargo, también pudieron haberse construido con respecto al número de iteraciones realizadas por las ecuaciones de recurrencia, pues se tiene una iteración cada 0.01 u (como lo indica el valor de Δt). De acuerdo a esto, se tienen 26 iteraciones entre el tiempo inicial y el tiempo final. Los resultados generados por el método de Verlet se han señalado con rojo, y los emitidos por el método de Leap-Frog con azul. Cabe señalar que durante el proceso, no se hace distinción entre las partículas 1 y 2, esto es, no se pretende nombrar a las partículas para identificarlas.

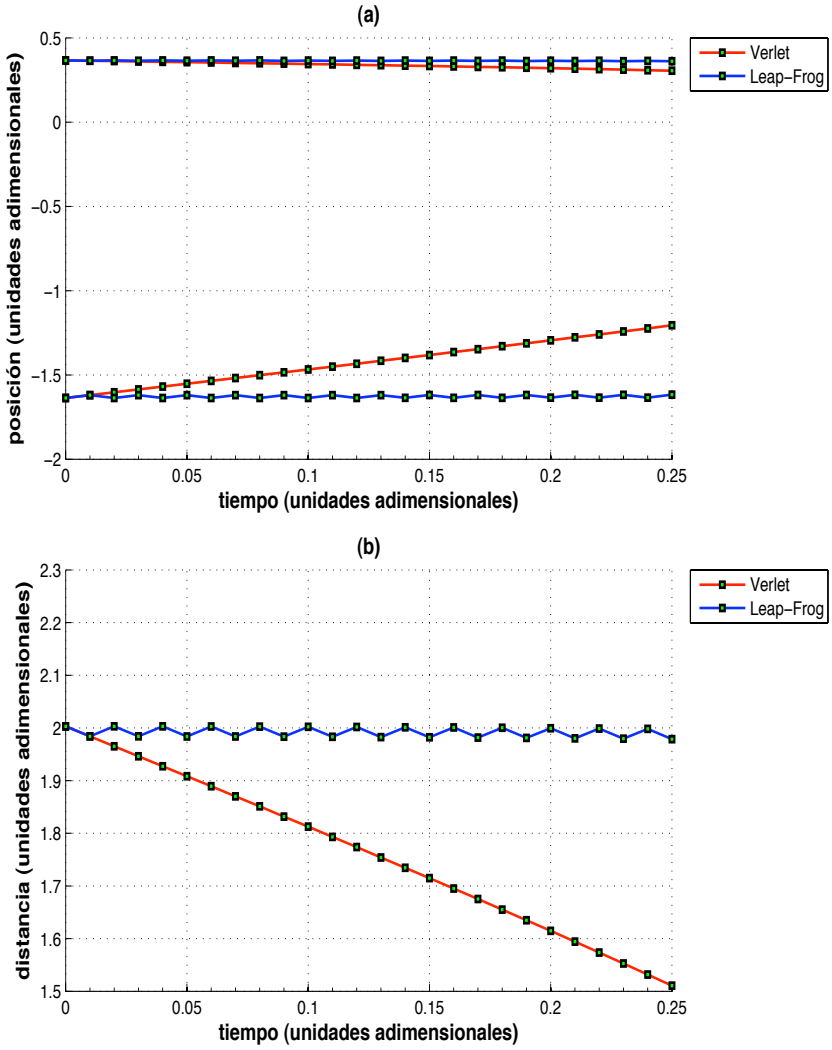


Figura 4.3: (a) Posición de las partículas en la dirección x en función del tiempo. (b) Distancia entre las partículas en la dirección x en función del tiempo.

En la Figura 4.3 (a) se observa que en el eje x de coordenadas, la posición de las partículas, calculadas por el método de Leap-Frog no cambian en el transcurso del tiempo, mientras que por Verlet las partículas sí cambian de posición, tendiéndose a acercarse conforme avanza el tiempo. En la Figura 4.3 (b) se observa que efectivamente la distancia entre las partículas, mediante Verlet, va disminuyendo, teniendo un comportamiento lineal con una pendiente con valor de -0.01. Por otra parte, los resultados obtenidos por el algoritmo de Leap-Frog, muestran que sí existe un cambio de posición, en el que las partículas (al igual que en Verlet) se acercan de forma lineal, sin embargo este cambio es mínimo, teniendo una pendiente de tan sólo -0.0002. Entonces, en las 26 iteraciones hubo un ligero acercamiento de 0.0048 u. Ambos métodos presentan las mismas posiciones en t=0 y t=0.01, pero a partir de la tercera iteración ($t = 0.02$), la diferencia entre ambos va creciendo, siendo esta de 0.4663 u en el tiempo final.

La Figura 4.4 (a), presenta la gráfica de las posiciones de las partículas en el eje y, donde al igual que en la Figura 4.3 (a), los puntos que genera el método de Leap-Frog parecen no cambiar de posición durante las 26 iteraciones. Por otra parte, se observa que la posición de las partículas por Verlet sí cambian conforme transcurre el tiempo, sin embargo, no se aprecia si éstas tienden a juntarse, a separarse o incluso si mantienen la misma distancia durante el recorrido. En la Figura 4.4 (b), se puede apreciar que la distancia entre las partículas va aumentando linealmente al usar el algoritmo de Verlet, y se tiene una pendiente con valor de 0.002, lo que indica que las partículas tienden a separase. Sin embargo, por el método de Leap-Frog la distancia entre las partículas oscila entre 5.7774 y 5.7802 u. De acuerdo a los resultados, la distancia euclideana entre las dos partículas es descrita por una función seno con amplitud de 0.0014 u y con periodo de 2 u. Para el tiempo final, los resultados señalan que ambos métodos tienen una diferencia en el eje y de 0.0669 u.

El comportamiento de las partículas en el eje z, se presenta en la Figura 4.5. El desplazamiento de las partículas, según el método de Verlet (Fig. 4.5 (a)), tiende a acercarse en $0 \leq t \leq 0.05$, y después a alejarse. Por su parte el algoritmo de Leap-Frog

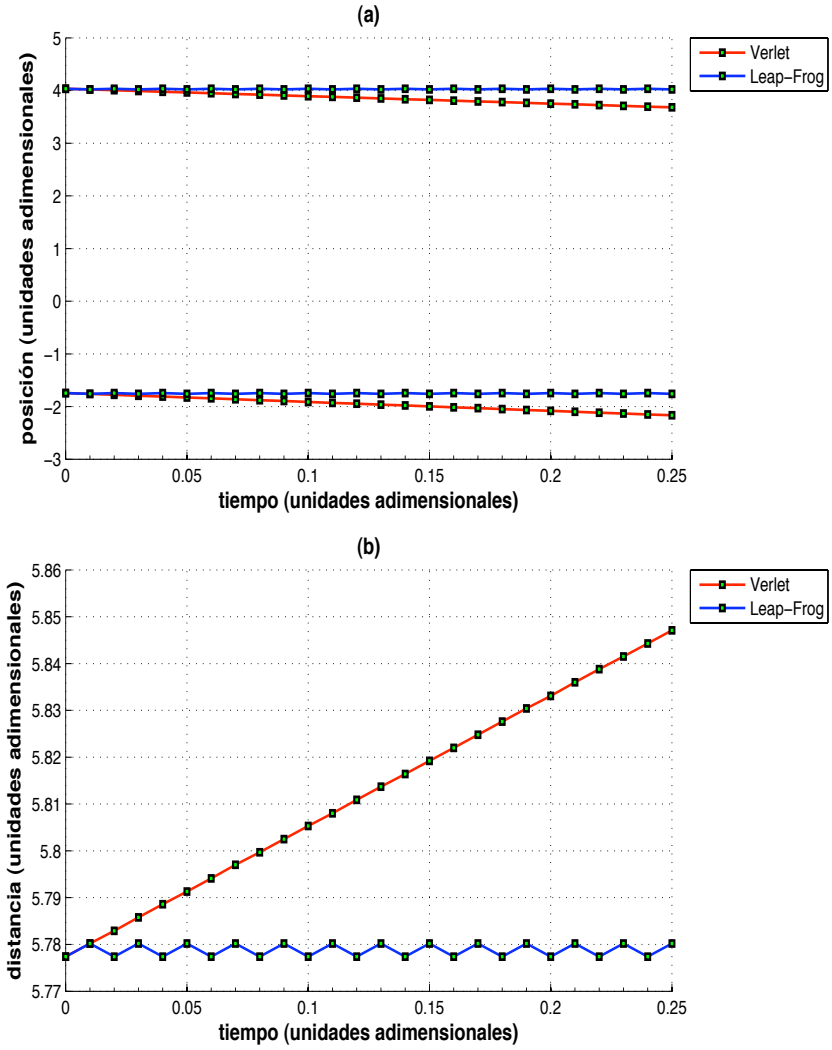


Figura 4.4: (a) Posición de las partículas en la dirección y en función del tiempo. (b) Distancia entre las partículas en la dirección y en función del tiempo.

no señala un comportamiento de repulsión entre las partículas. La Figura 4.5 (b) permite ver con mayor claridad que el método de Verlet, tiene un comportamiento no lineal, con un valor mínimo de la distancia de 0.9792 unidades en t=0.05 u, y un valor máximo de 1.3737 unidades para el t=025 u. Se observa que aunque con los resultados de Leap-Frog se tiene una tendencia creciente, los obtenidos por Verlet aumentan más unidades en cada paso de tiempo a partir de t=0.06 u.

Notamos, que aunque ambos métodos no tienen exactamente el mismo comportamiento, los dos conllevan a resultados que presentan la misma tendencia, ya sea de aumentar la distancia entre las partículas (como en el eje y), o bien, disminuyendo su distancia (eje x). En cuanto al comportamiento en el eje z, el algoritmo de Verlet presenta un comportamiento atractivo en las primeras 0.05 unidades de tiempo y después repulsivo, y el método de Leap-Frog un rechazo entre las partículas de 1.1874 unidades del tiempo inicial al final.

Hasta este momento, no se ha podido determinar si efectivamente es repulsivo el comportamiento de las partículas. Para esto, se calculó la distancia euclidiana entre las partículas, y los resultados se muestran en la Figura 4.6. Como se observa, ambos métodos presentan las mismas distancias únicamente en las primeras dos posiciones. El método de Verlet muestra que las partículas se comportan de forma atractiva para $t \leq$0.09 u, y de repulsión para $t \geq$0.1 u, mientras que el método de Leap-Frog, señala que las partículas se rechazan. De acuerdo a esto, se puede pensar que el alejamiento en el eje y fue mayor al acercamiento que tuvieron en el eje x. Los resultados en el eje z, donde más discrepancia existe entre ambos métodos, determina la razón por la que la distancia euclidiana entre las posiciones de las partículas generadas por el método de Verlet es mayor a la del método de Leap-Frog.

Para calcular cuánto difieren los resultados de ambos métodos, en la Figura 4.7 se muestra el valor absoluto de la diferencia de las distancias de la Figura 4.6. En dicha

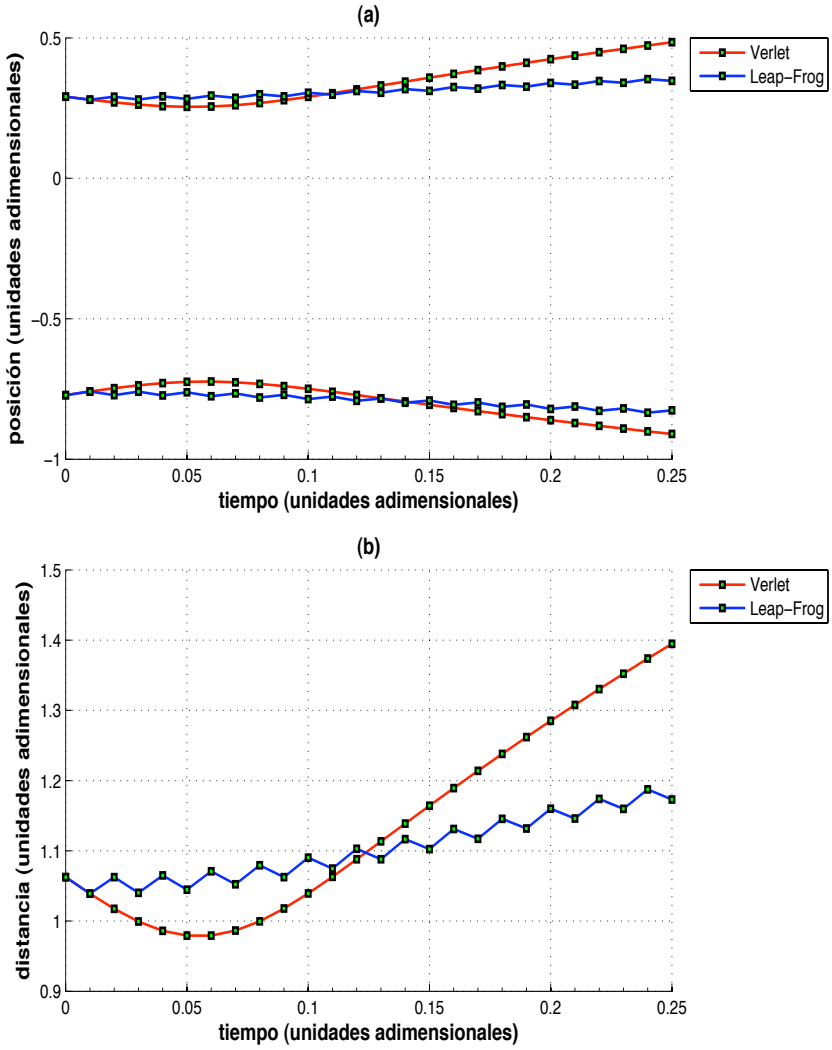


Figura 4.5: (a) Posición de las partículas en la dirección z en función del tiempo. (b) Distancia entre las partículas en la dirección z en función del tiempo.

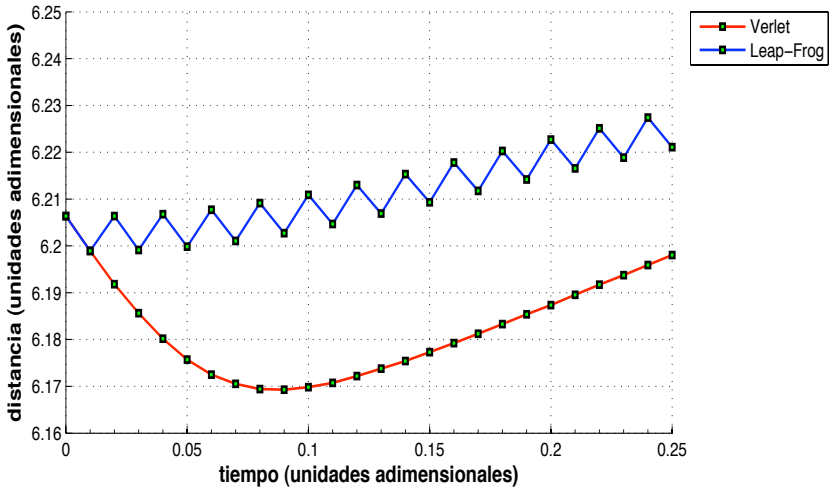


Figura 4.6: Gráfica de la distancia entre dos partículas en el transcurso del tiempo.

gráfica se observa que para $t \leq 0.1$ u la discrepancia entre los resultados aumenta, ya que un método indica un proceso atractivo y el otro uno repulsivo. Para tiempos posteriores, la diferencia tiende a disminuir.

Ahora, dadas las posiciones de las partículas mediante los métodos de Verlet y Leap-Frog, corresponde conocer sus respectivas velocidades. La Figura 4.8 presenta la gráfica de las velocidades con respecto al tiempo, y se observa claramente que los resultados emitidos por los métodos son muy distintos entre sí. Lo primero que sobresale es que las velocidades obtenidas por el algoritmo de Verlet están evaluadas en los nodos del intervalo, es decir cada 0.01 unidades de tiempo. Mientras tanto, las velocidades generadas por Leap-Frog están calculadas en la mitad de dos nodos consecutivos. La razón es la propia construcción del método, aunque esas mismas velocidades se pueden utilizar para calcularla en los nodos usando la ec. (3.17), como se presenta en la Figura 4.9. Otra cuestión a observar está en que las velocidades obtenidas a partir de Verlet tienen un comportamiento practicamente lineal, donde el valor de la velocidad va en aumento con respecto al tiempo. Las velocidades resultantes de utilizar el algoritmo de Leap-Frog presentan un comportamiento oscilatorio, en donde los

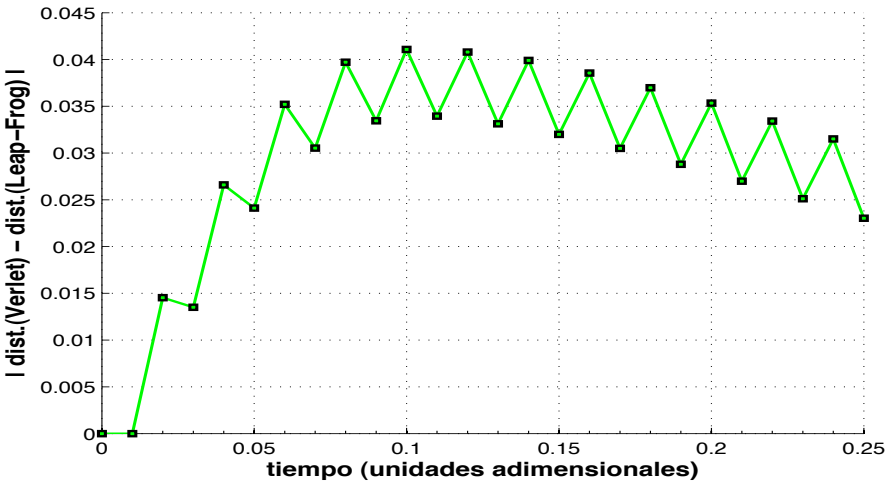


Figura 4.7: Gráfica del valor absoluto entre las distancias calculadas en la Fig. 4.6.

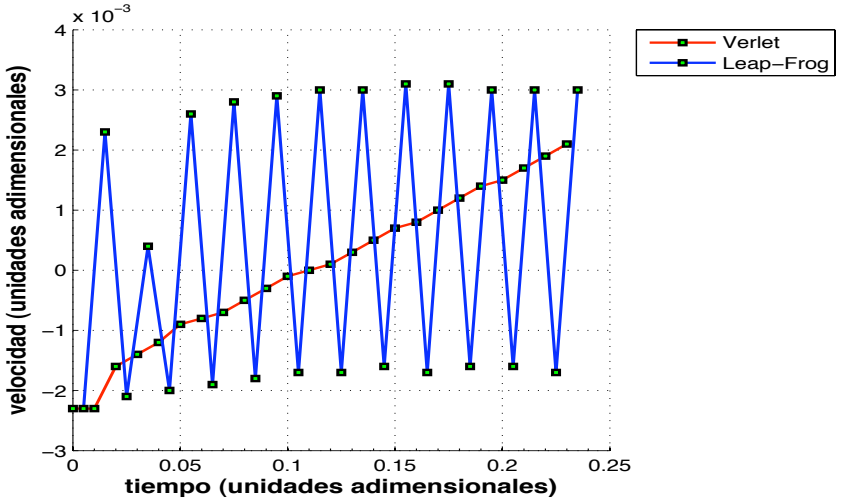


Figura 4.8: Gráfica de la velocidad obtenida mediante el método de Verlet y Leap-Frog.

puntos “brincan” grandes valores que van de positivos a negativos, y de hecho, por esta propiedad es por la cual se le designó el nombre de “salto de rana”. En la Figura 4.9 se observa que el comportamiento de la velocidad calculada por el método de Verlet es estable en el periodo de tiempo de estudio. Caso contrario para Leap-Frog, donde los resultados oscilan considerablemente para $0 \leq t \leq 0.06$ u. Sin embargo, para $t > 0.06$ u los valores de la velocidad mediante el método de Verlet tienen un comportamiento lineal creciente y los de Leap-Frog son casi constantes.

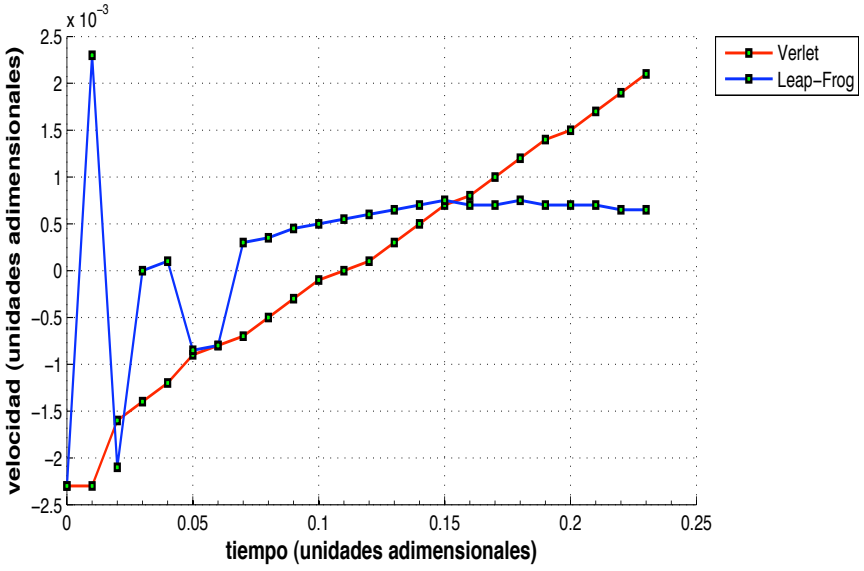


Figura 4.9: Gráfica de la velocidad obtenida mediante el método de Verlet y Leap-Frog calculada en lo nodos.

Es evidente que ambos algoritmos no presentan la misma trayectoria y aunque tanto el algoritmo de Verlet como el de Leap-Frog parten de la misma ubicación de las partículas y sus velocidades, así como de la misma densidad y espacio, la discrepancia radica en las diferencias en el proceso de su construcción, implementación y los errores intrínsecos que conllevan los algoritmos. Todo esto, tiene como consecuencia, posiciones y distancias diferentes entre las partículas, con valores que varían hasta en

0.042 u. Es importante remarcar que dado que no se conoce la solución analítica del problema, no es posible determinar que método de aproximación es mejor. Entonces se generan las siguientes incógnitas, ¿cómo saber si los resultados son el reflejo de un comportamiento real?, ¿qué método es más recomendable utilizar para mi problema?, ¿en qué casos es más conveniente usar un método? Para responder dichas cuestiones, es necesario compararlos.

El método de Verlet, que determina la posición, tiene un error de truncamiento asociado de $4to.$ orden, sin embargo, el error de truncamiento asociado a la velocidad es de $2do.$ orden. Por su parte, el método de Leap-Frog genera al mismo tiempo las coordenadas de posición y de velocidad, con error de $2do.$ orden. Hasta este punto se podría pensar que el método de Verlet proporciona una solución más cercana a la solución analítica, sin embargo, en su contrucción tiene más operaciones que el método de Leap-Frog. Esto indica que existe un error de redondeo mayor en el método de Verlet.

El hecho de que el método Leap-Frog realice menos operaciones, además de un menor error de redondeo, implica que es computacionalmente más económico, es decir, que requiere menos almacenamiento en la computadora. Ésta puede ser una gran ventaja, especialmente cuando se trabaja con números a gran escala.

Otra de las diferencias entre los métodos analizados, es que Verlet no incorpora los valores de la velocidad de forma explícita, mientras que Leap-Frog sí. Ahora bien, aunque Leap-Frog calcule explícitamente las velocidades, éstas son evaluadas en los puntos intermedios de cada intervalo, mientras que las posiciones son evaluadas en los nodos y esta situación no permite hacer una descripción Lagrangiana de las partículas para los mismos tiempos. Las velocidades descritas por el método de Leap-Frog se redefinen para que sean evaluados en los nodos, aproximando la curva por el punto intermedio. En otras palabras, el valor de la velocidad por el método de Leap-Frog, es el promedio entre la velocidad obtenida medio paso adelante y la de medio paso atrás. El método de Verlet, como se mencionó en sección 3.1, obtiene de forma separada la velocidad, y a diferencia de Leap-Frog, es evaluada en los mismos nodos que la posición.

Los algoritmos de Leap-Frog y de Verlet tienen la desventaja de que se pueden ejecutar conociendo solamente las condiciones iniciales de posición y de velocidad. Para Leap-Frog es necesario conocer la velocidad anterior a la inicial, y para Verlet la posición anterior a la inicial. El valor requerido para Verlet es obtenido por la serie de Taylor hacia atrás como se expresa en la siguiente ecuación

$$r(t - \Delta t) = r(t) - \Delta t v(t) + O(\Delta t^2) \tag{4.2}$$

una vez obtenida tal posición, se puede generar la velocidad a partir de la ec. (3.10).

A manera de recopilación, la Tabla 4.2 muestra las diferencias mencionadas entre ambos métodos.

Verlet	**Leap-Frog**
Posición con error de $4to.$ orden	Posición con error de $2do.$ orden
No genera directamente la velocidad	Genera directamente la velocidad
Velocidad con error de $2do.$ orden	Velocidad con error de $2do.$ orden
Inicia con valores de $r(t = -\Delta t)$	Inicia con valores de $v(t = -\Delta t)$
Más operaciones algebraicas	Menos operaciones algebraicas

Tabla 4.2: Tabla de diferencias entre Verlet y Leap-Frog.

De acuerdo a lo mencionado en los párrafos anteriores, no se ha logrado determinar cuál de los métodos es el más conveniente a utilizar. Esto se debe a que Verlet es mejor en algunos aspectos, mientras que Leap-Frog sobresale en otros. Esta situación conlleva a deducir que el método debe ser elegido de acuerdo a la finalidad que se tenga. Por ejemplo, en caso de que lo que se pretenda sea analizar solamente las posiciones de las partículas, es preferible utilizar el método de Verlet, pues con un error de $4to.$ orden se encuentran las coordenadas de posición, además de que se evita realizar operaciones extras en la búsqueda de velocidades que induzcan errores de redondeo. En cambio, si lo que se busca es analizar posición y velocidad de partículas,

lo más conveniente es elegir el método de Leap-Frog, ya que los genera de forma simultánea y mas rápido, lo que implica menos costo computacional.

4.3. Dinámica de tres partículas

El análisis del movimiento e interacción de tres partículas, por los métodos de Verlet y Leap Frog, se realizarán utilizando los valores de la posición inicial presentados en la Tabla 4.3, y tomando un tamaño de paso de 0.01 unidades adimensionales en el tiempo.

	Partícula 1	**Partícula 2**	**Partícula 3**
Posición	(1.3960. -1.7435, 0.2991)	(-0.6369, 0.0339, 0.7920)	(-0.7660, -2.5435, -0.3904)

Tabla 4.3: Posición inicial de partículas en unidades adimensionales.

Para tener una visión general del comportamiento del sistema, se midieron las distancias euclideanas entre las partículas, por lo tanto se obtuvieron 3 distancias: la que corresponde a las partículas 1-2, otra para las partículas 2-3 y una más para las partículas 1-3.

En la Figura 4.10 se presentan las distancias euclideanas, las gráficas (a) y (b) corresponden al método de Verlet y Leap-Frog, respectivamente. Hago la aclaración de que los colores azul, verde y rojo son sólamente para distinguir la mayor, mediana y menor distancia euclideana obtenida. No implica, por ejemplo, que la línea roja represente la distancia entre las partículas 1 y 2. Como se ha mencionado, el trabajo está enfocado en utilizar y validar los métodos mencionados en la aplicación del comportamiento de un sistema de partículas, sin hacer distinción entre ellas o etiquetarlas.

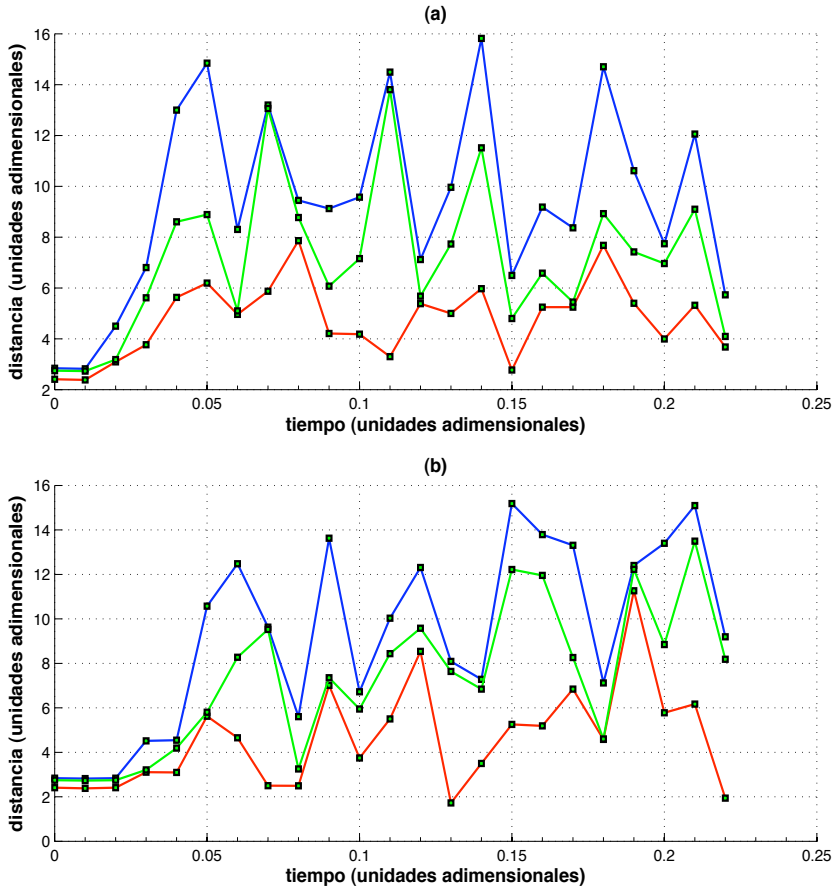


Figura 4.10: (a) Distancias euclideanas en función del tiempo obtenidas por el método de Verlet. (b) Distancias euclideanas en función del tiempo obtenidas por el método de Leap-Frog.

La Figura 4.10 (a) señala que la menor distancia euclideana presente entre las partículas es alrededor de 2.5 u, presentándose al inicio de la simulación. Además se tiene un valor máximo de la distancia de 16 u, el cual ocurre en t =0.14 u. Los resultados por el método de Leap-Frog, Figura 4.10 (b), muestran el mismo valor para la menor distancia euclideana, sin embargo, su mayor distancia se tiene en t=0.15 u con un valor de 15 u. En ambas gráficas, para $t \leq$0.05, se tiene que las 3 distancias euclideanas aumentan, lo que nos indica que el sistema de tres partículas tiene un comportamiento repulsivo en ese periodo de tiempo. Para tiempos posteriores, no es posible distinguir un determinado comportamiento, ya que en algunos casos dos distancias

aumentan mientras otra disminuye, o bien, dos disminuyen mientras otra aumenta. Sin embargo, es necesario analizar cómo es que los métodos de Verlet y Leap-Frog han arrojado tales resultados, y cuál es la razón por la que no parece que los métodos tengan resultados similares. Para esto, se hizo un análisis de las posiciones de las partículas en el transcurso del tiempo en algunos de los ejes de coordenadas, para así determinar la razón de los resultados obtenidos, llegando a una muy interesante explicación. En la figura 4.11, que corresponde a las posiciones de las partículas en el eje y, se observa que no muestran un comportamiento caótico, además de que ambos métodos tienen un comportamiento similar. Para el eje x, Figura 4.12, los resultados señalan que las partículas realizan cambios bruscos en las posiciones. Sin embargo, lo que está sucediendo es que los métodos de Verlet y Leap -Frog están implementando las condiciones de frontera periódicas.

Las condiciones de fronteras periódicas, descritas en la sección 2.4, nos dicen que si a alguna (o algunas) partícula le corresponde un lugar fuera de la celda, se le asigna una nueva posición dentro de la misma. Este reacomodo de partículas se realiza de acuerdo a las reglas mencionadas en la misma sección. Siendo así, se podría pensar que ninguna de las posiciones de las partículas en el eje y se salió de la celda unitaria, mientras que para el eje x es otra la situación. De la Figura 4.12 se puede decir que las partículas tienen posiciones fuera de la celda, y que posteriormente las condiciones de frontera las reintegran a la celda. Si observamos, se tienen valores entre -7.09 y 7.09, siendo éstos los límites de la celda.

Para observar la forma en que las condiciones de fronteras periodicas actúan y modifican la dinámica del sistema de las partículas, se presentan las Figuras 4.13, 4.14 y 4.15. En la Figura 4.13 se tiene el cubo celda, también llamada unidad o red, el cual tiene una longitud de 14.18 u. Se han coloreado dos partículas de azul y una de rojo, con el objetivo de ubicar facilmente la partícula roja, ya que ésta será la que más adelante nos ayudará en la explicación. La celda, es copiada y trasladada en sus 6 direcciones, de manera que se tenga un cubo de mayor dimensión con réplicas exactas de la unidad. Esta representación se tiene en la Figura 4.14, donde el cubo

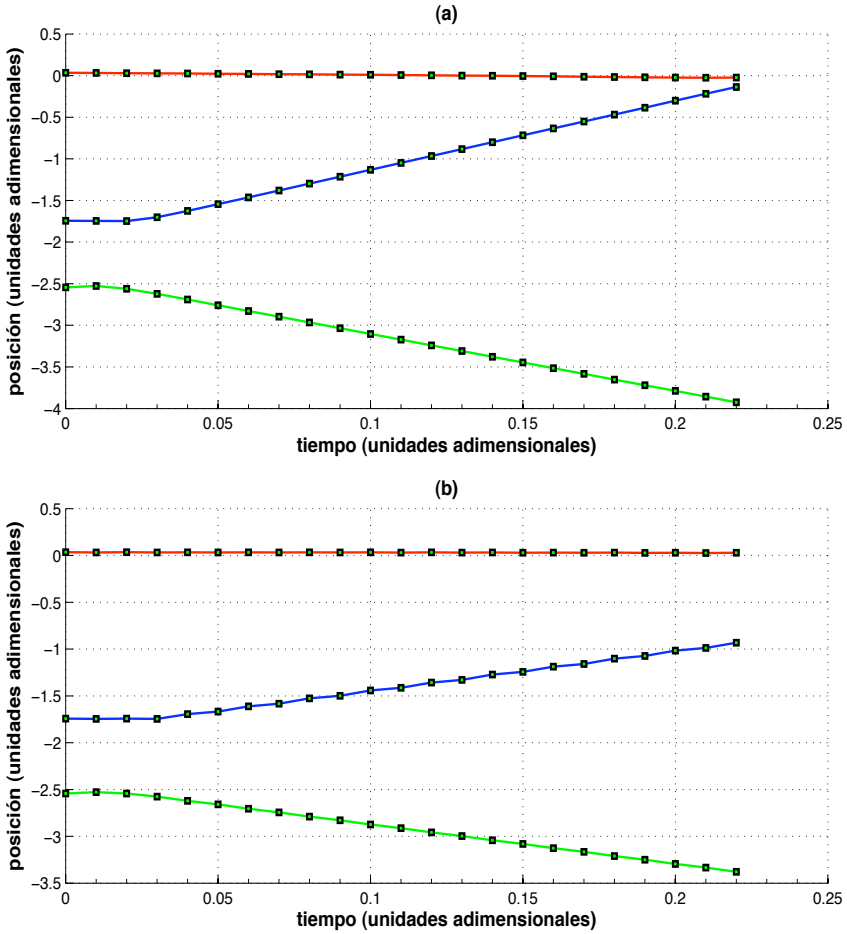


Figura 4.11: (a) Posición en el eje y por el método de Verlet. (b) Posición en el eje y por el método de Leap-Frog.

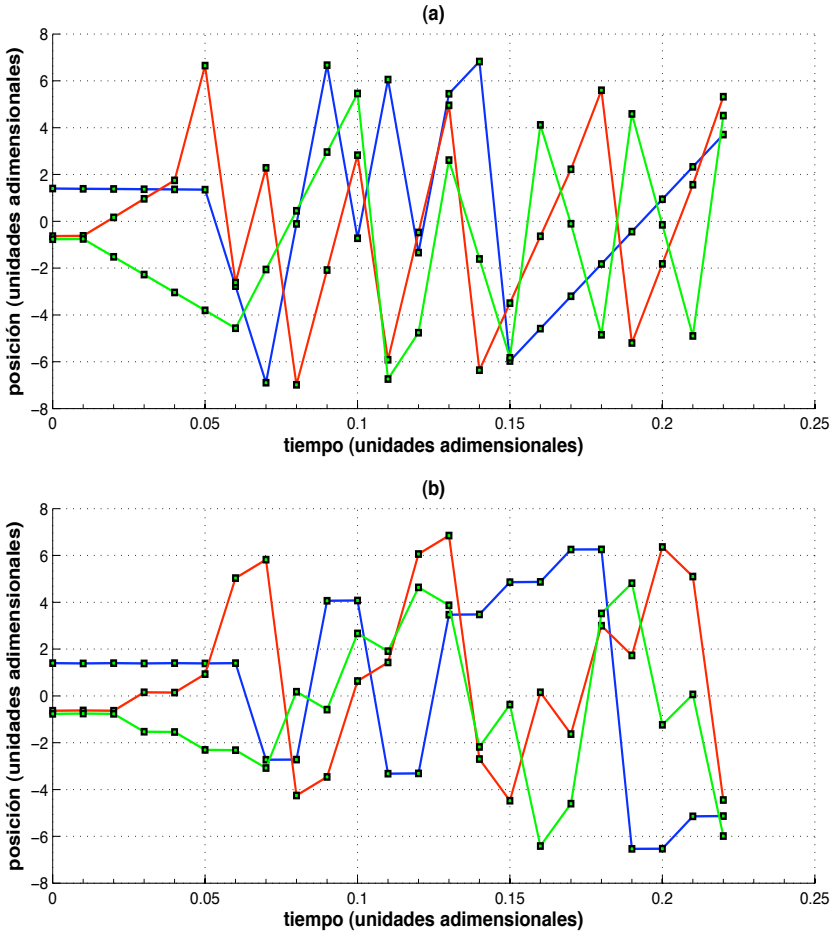


Figura 4.12: (a) Posición en el eje x por el método de Verlet. (b) Posición en el eje x por el método de Leap-Frog.

interior resaltado es la unidad. Esta figura, es la representación de las condiciones de fronteras periódicas para tres dimensiones, en comparación con la Figura 2.3 donde se tenía para dos dimensiones.

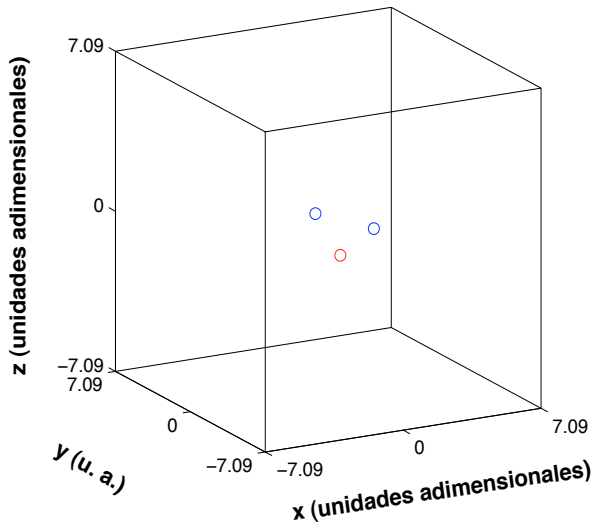


Figura 4.13: Celda unitaria.

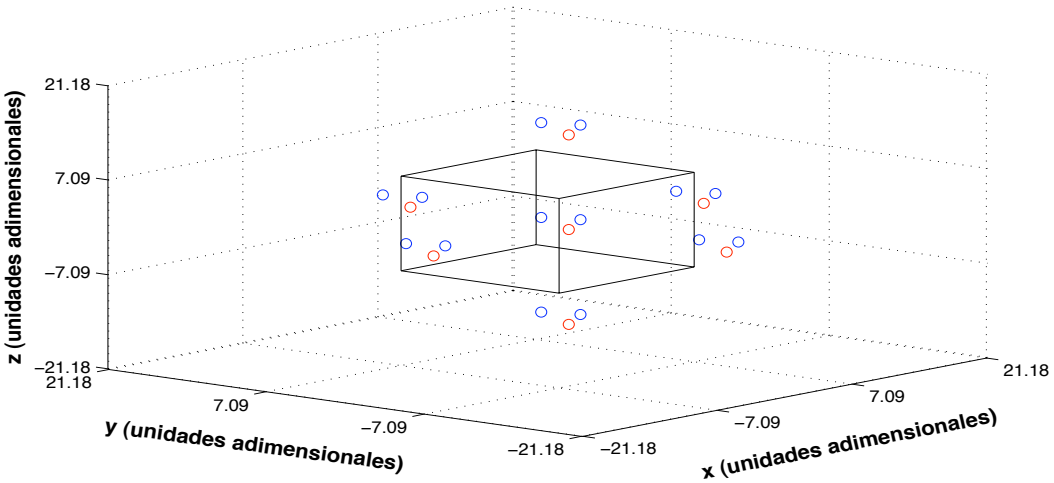


Figura 4.14: Condiciones de frontera periódicas para tres dimensiones.

De acuerdo a las gráficas de la Figura 4.11, y la conclusión de que las posiciones de las partículas no rebasan los límites en el eje y, el siguiente análisis se basará en la Figura 4.15, donde sólo se grafica el comportamiento a lo largo de los ejes x y z. Las gráficas (a), (b) y (c) corresponden a las posiciones del sistema de partículas para los tiempos 0.06, 0.07 y 0.08 u presentadas por el método de Leap-Frog. La razón por la que se han elegido estos instantes de la simulación es debido a que en la Figura 4.12 (b), se observa que la línea roja pasa de tener una distancia de 6 a casi -4 u en esos tiempos. Las gráficas están divididas en cuadrantes, los cuales están señalados por una letra en la parte inferior derecha de cada uno, excepto el cuadrante central, que es la celda unitaria.

De la Figura 4.15 (a) y (b) se tiene que la partícula roja tiene un cambio de posición, pasando de una coordenada de (5.0305, 4.2676) a (5.8209,5.9950), por lo tanto recorrió una distancia de 1.8996 u en dirección al límite de la unidad con los cuadrantes B y E. Para tiempo siguiente la partícula roja tiene una posición de (-4.2550, 6.0054), recorriendo una distancia de 10.0759 u. La partícula que en tiempos anteriores tenía una tendencia hacia los cuadrantes A y B, ahora se encuentra en el cuadrante unidad. En un principio parecería que este comportamiento no es coherente, sin embargo, se

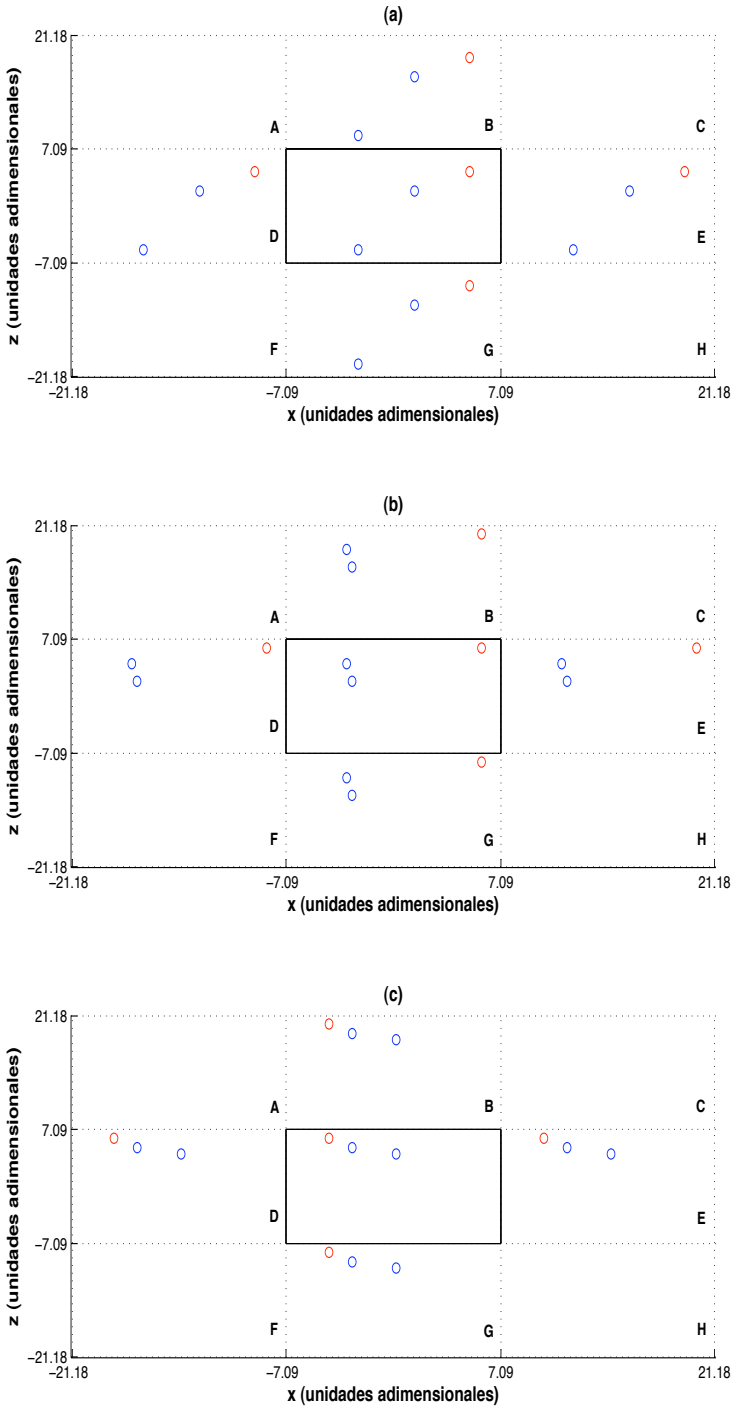


Figura 4.15: (a) Posición de las partículas por el método de Leap-Frog en t =0.06 u. (b) Posición de las partículas por el método de Leap-Frog en t =0.07 u. (c) Posición de las partículas por el método de Leap-Frog en t =0.08 u.

encontró que la posición que el método de Leap-Frog le designa para t=0.08 u es de (9.925, 6.0054) que se localiza en el cuadrante E. Tras aplicar las condiciones de fronteras periódicas, a la partícula se le designa una nueva posición dentro de la unidad. Debido a que la partícula sólo rebasó los límites por el eje x, no presenta ningún cambio en eje z. Ahora bien, como los cuadrantes B, D, E, y G son réplicas exactas de la celda unitaria, parecería que la partícula sí se encuentra en el cuadrante E, así como a su vez, la partícula roja del cuadrante D se encontrase en la unidad.

Al igual que como a la partícula roja se le aplicaron las condiciones de fronteras periódicas, éstas condiciones actúan las 26 iteraciones del intervalo $0 \leq t \leq 0.25$, en todas las partículas y en ambos métodos. Es por esta razón, por la que la Figura 4.10 muestra un comportamiento que parece inestable, lo cual sucede cada que una partícula es reubicada dentro de la celda unitaria. De acuerdo a la Figura 4.10 (a) y (b), para $t \leq 0.05$ u se presenta un comportamiento similar en ambos métodos, y es a partir de $t > 0.05$ u que hay grandes diferencias. Si observamos, es en t=0.06 u donde el método de Verlet realiza la primera aplicación de las condiciones de frontera periódicas, mientras que en el método de Leap-Frog se usan hasta t=0.07 u. Es este hecho lo que conlleva a resultados tan diferentes, pues como se ha demostrado, Verlet y Leap-Frog son métodos iterativos donde cada posición depende de las anteriores.

Toda esta explicación nos conduce a la siguiente pregunta, ¿por qué aplicar condiciones de fronteras periódicas en lugar de enfocarnos en el comportamiento de dos y tres partículas confinadas en la caja sin la posibilidad de salir, así como las condiciones de frontera de rebote?

Como respuesta a las preguntas, se argumenta que las condiciones de fronteras periódicas permiten estudiar un sistema mayor al de dos y tres partículas. Por ejemplo, en la Figura 4.15, se presenta la posición de quince partículas, cuando en un principio sólo se plantea un sistema de tres cuerpos. Ahora, si cada uno de los cuadrantes se considerara a su vez como celda unitaria, se tendría un número de partículas tan grande como se desee. La importancia recae en que si lo que se busca es simular el

comportamiento real de una unidad de átomos, por más grande que sea el número de cuerpos a simular, nunca será tan grande como el número de átomos contenidos en una pieza macroscópica (del orden de 10^{23}). Utilizando condiciones de fronteras periódicas, no sólo hemos eliminado virtualmente todos tipo de frontera, sino que incluso los límites de las celdas ya no tienen ningún efecto en el comportamiento del sistema de partículas. En conclusión, las condiciones usadas permiten simular un sistema macroscópico a partir de modelar una pequeña parte del total.

4.4. Resultados de dos simulaciones de tres partículas

Las condiciones iniciales juegan un papel primordial en la dinámica molecular. En general, las condiciones iniciales y los algoritmos de integración constituyen las dos partes esenciales de cualquier simulación. Resulta sencillo imaginar que la variación del número de partículas y tamaño de paso utilizado, generan resultados diferentes. Pero, ¿qué sucede en la simulación si no se varía ningún parámetro? La pregunta surge al momento de intentar encontrar una tendencia del movimiento de tres partículas, ya que aunque se conozcan los resultados y las razones por las cuales las ecuaciones recursivas los arrojen, es muy importante conocer en qué medida los algoritmos de Verlet y Leap-Frog pueden ser utilizados como métodos determinísticos.

Para conocer si los métodos son determinísticos, se compararon los resultados de las distancias euclideanas por Verlet y Leap-Frog utilizando las condiciones iniciales de la Tabla 4.4, con los resultados de otra simulación donde únicamente se varió la posición inicial de la partícula 1 como se muestra en la Tabla 4.5. Como se observa, la posición de la partícula 1 varía solamente 0.01 u en la coordenada x.

	Partícula 1	**Partícula 2**	**Partícula 3**
$\mathbf{r_0}$	(1.3960. -1.7435, 0.2991)	(-0.6369, 0.0339, 0.7920)	(-0.7660, -2.5435, -0.3904)
$\mathbf{v_0}$	(-0.5, -1.0502, -0.3906)	(-1.6407, -1.4964, 1.7975)	(1.8547, 0.3059, -1.7899)
$\mathbf{a_0}$	(-0.18, 0.0001, 6.1089)	(0.1799, -0.0001, -6.1089)	(0.1799, -0.0001, -6.1089)

Tabla 4.4: Posición ($\mathbf{r_0}$), velocidad ($\mathbf{v_0}$) y aceleración ($\mathbf{a_0}$) inicial de las partículas en unidades adimensionales.

	Partícula 1	**Partícula 2**	**Partícula 3**
$\mathbf{r_0}$	(1.2960. -1.7435, 0.2991)	(-0.6369, 0.0339, 0.7920)	(-0.7660, -2.5435, -0.3904)

Tabla 4.5: Posición inicial ($\mathbf{r_0}$) de las partículas en unidades adimensionales.

La Figura 4.16 presenta los resultados de las distancias obtenidas por ambos métodos usando los datos de las Tablas 4.5 y 4.6. La simulación con los valores de la Tabla 4.4 está señalada con los colores azul, verde y rojo, al igual como se utilizó en la sección anterior. Por otra parte, al usar los datos de la Tabla 4.5 se ha utilizado el negro, con la finalidad de poderlas distinguir.

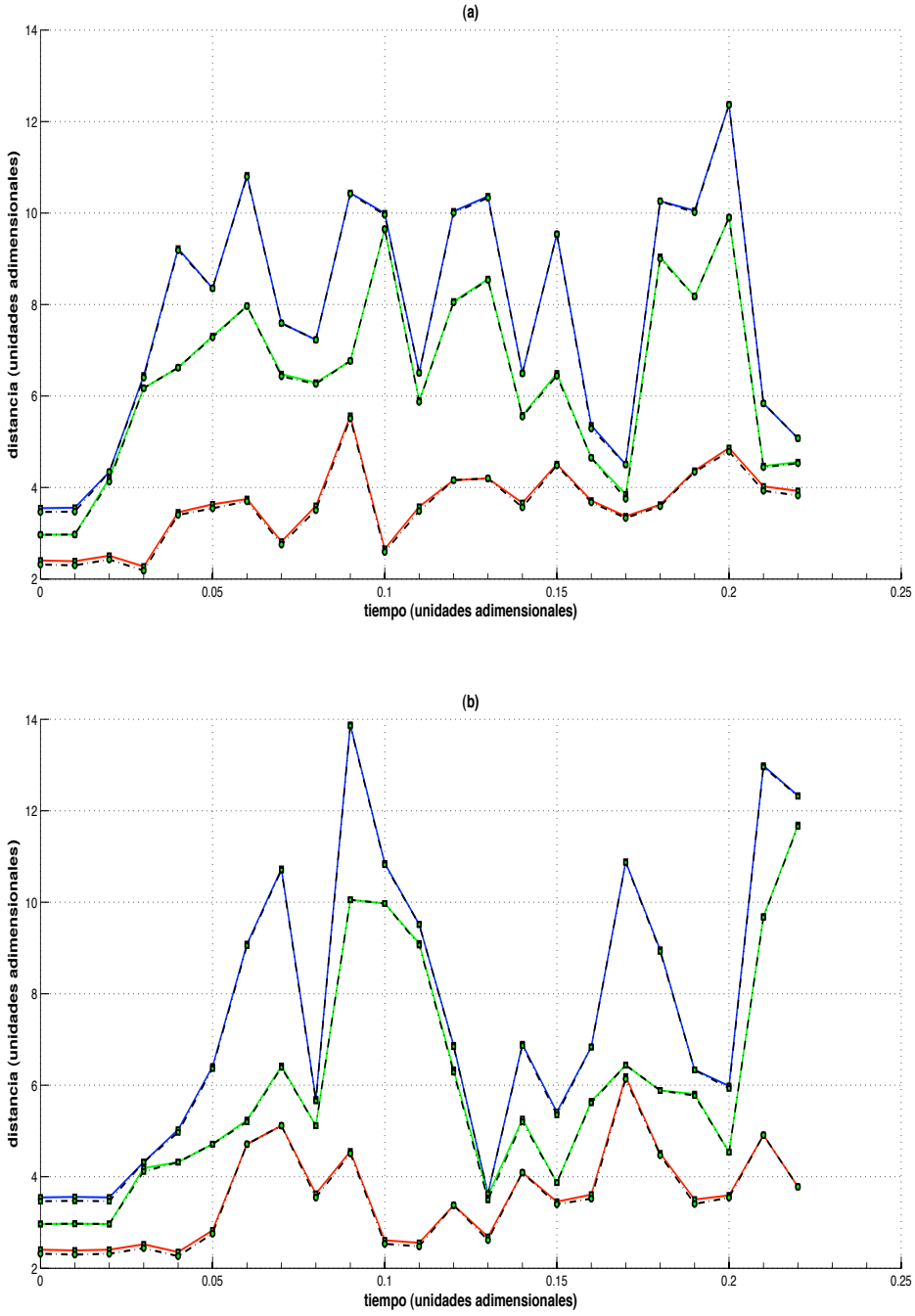


Figura 4.16: (a) Distancias euclideanas en función del tiempo obtenidas por el método de Verlet. (b) Distancias euclideanas en función del tiempo obtenidas por el método de Leap-Frog.

Como se observa en la Figura 4.16, los resultados son casi idénticos. Es importante destacar que el hecho de que no se generen grandes cambios en los resultados, indica que los modelos numéricos son estables. Dicho ejemplo también nos permite ver que si alguna o algunas de las condiciones iniciales son modificadas, se producirán distintos resultados. Es por esta razón, por la que la elección de las condiciones iniciales, determinan la trayectoria final de un sistema de partículas.

Al final de este trabajo, se han anexado los códigos que se implementaron en Matlab para la realización de las simulaciones. Como se podrá observar, la condición inicial de posición es determinada por el usuario, sin embargo, las condiciones iniciales de velocidad y de aceleración se generan de forma pseudoaleatoria. La elección pseudoaleatoria se realizó cuidando que los valores elegidos concuerden con una velocidad y una aceleración posibles para las partículas, teniendo la finalidad de que en cada ejecución de la simulación se generen distintos recorridos posibles. Sin embargo, así como en los ejemplos utilizados, también se pueden especificar la aceleración y la velocidad de manera arbitraria.

Capítulo 5

SIMULACIÓN DE PARTÍCULAS DE ARGÓN

Una vez comprendidos los métodos de Verlet y Leap-Frog, así como los resultados númericos obtenidos en la simulación de la dinámica de dos y tres partículas, lo que continúa es averiguar si dicha simulación se apega o es una representación de la realidad.

Se debe tomar en cuenta que en el nivel atómico no se considera de manera explícita el hecho de que los átomos están formados por protones y electrones, sino que se supone a los átomos como esferas (modelo puntual), y por lo tanto la interacción entre protones y electrones (interacción intramolecular) no es de nuestro interés. En otras palabras, es la interacción intermolecular la que se simula al tomar los átomos como esferas. Tal interacción se clasifica de acuerdo a su potencial, y a aquellos que se modelan mediante el potencial de Lennard-Jones, se les denominan gases nobles. Los cuales son: Helio, Neón, Argón, Kriptón, Xenón y Radón.

Todos los elementos del grupo 0 de la tabla periódica o el de los gases nobles, tienen el último nivel electrónico completo lo que los vuelve muy poco reactivos. Son entonces moléculas monoatómicas ya que no se combinan ni consigo mismos (aunque en determinadas condiciones se han sintetizado varios compuestos de Kriptón y Xenón).

Por lo tanto, el potencial de interacción para las partículas que están ubicadas dentro del grupo, se puede considerar que es predominantemente del tipo dispersivo.

En las simulaciones del capítulo 4 se utilizó el potencial de Lennard Jones para regir el comportamiento de las partículas (esferas), por lo que los resultados corresponden a los gases nobles, entre los que se encuentra el Argón. La importancia que tiene dicho elemento es que éste es una parte bastante considerable del total de los gases que conforman la atmósfera, con un 0.94 % por volumen y 1.3 % por masa. Esto nos hace considerar que lo que se ha simulado en el desarrollo de esta investigación es una pequeña y muy simplificada parte del comportamiento de la atmósfera terrestre.

Aunque en este trabajo sólo se ha contemplado la aplicación de los métodos de Verlet y Leap-Frog para el Argón, también se podría aplicar a otras moléculas que se encuentran en la atmósfera como el nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, entre otros. Sin embargo, hay que tomar en cuenta el potencial bajo el cual se rige su interacción.

Capítulo 6

CONCLUSIONES

En el estudio de sistemas de partículas, la relación a partir de la cual es posible plantear las ecuaciones de movimiento es la 2^{da} ley de Newton que establece que $F = ma$. Esta ecuación es la base para los modelos matemáticos que describen a los sistemas físicos en movimiento, sin embargo, su expresión se complica con la fuerza que actúa sobre las partículas del sistema a estudiar. Este hecho nos lleva, en la mayoría de los casos no triviales, a la formulación de problemas para los cuales es imposible obtener una expresión que prediga la trayectoria de los cuerpos, es decir, que carecen de solución analítica. Es en estos casos donde es indispensable el empleo de los métodos numéricos para dar una solución aproximada a un problema específico, definido por sus condiciones iniciales.

La aproximación numérica a la solución de estos problemas, consiste en obtener las posiciones de las partículas correspondientes en determinados intervalos de tiempo. En el presente trabajo se hizo uso del método de diferencias finitas para la descripción aproximada del movimiento de un sistema de dos y tres partículas. Estos, como su nombre lo indica, reemplazan los operadores diferenciales, tales como dx, dt, por el correspondiente operador de diferencias Δt, Δx.

Dos de los algoritmos que emplean dichas diferencias, son el de Verlet, y el de Leap-Frog, los cuales, a partir de valores iniciales para un tiempo t, aproximan la posición

y la velocidad para tiempos posteriores $t + n\Delta t$ de un sistema de partículas. Así, iterando las ecuaciones de recurrencia se puede seguir la evolución del sistema hasta un tiempo determinado. La estabilidad o inestabilidad recae en los errores, ya sea de truncamiento (generados por el método), o por los errores de redondeo (generados por la implementación del mismo). Además, al trabajar con problemas que tratan de reproducir un fenómeno físico, es necesario imponer condiciones de frontera que se adapten mejor a la situación real a simular y manejar unidades adimensionales que ayuden a evitar errores de redondeo mayores.

Los métodos de Verlet y Leap-Frog no presentan los mismos resultados numéricos, y al no tener una solución analítica, no se puede declarar en general que un método es mejor que el otro. Aún cuando ambos métodos tienen ventajas y desventajas, se propone que la elección del algoritmo se realice de acuerdo a la intención que tiene una investigación. El método de Verlet genera resultados de posiciones con menor error de truncamiento, y aunque la velocidad no se obtenga directamente, se puede calcular en los mismos nodos del intervalo de tiempo. El método de Leap-Frog genera posiciones y velocidades de manera simultánea pero las velocidades están calculadas en la mitad de cada dos nodos consecutivos. Este último método realiza menos operaciones algebraicas, por lo que es más rápido y menos costoso computacionalmente.

El presente trabajo muestra que mediante los métodos de Verlet y Leap-Frog es posible determinar la posición y la velocidad de dos y tres partículas interactuando. Además, se hace incapie en la importancia que tienen las condiciones de frontera y las condiciones iniciales a la hora de realizar la simulación. Entendiendo la computación científica como una herramienta general para resolver problemas numéricos en distintas disciplinas como la Física, Química, Biología e Ingeniería, se utilizó los modelos numéricos para la simulación de las moléculas de Argón, las cuales se rigen por las propiedades físicas, tales como la densidad, potencial y velocidad media.

La importancia del empleo de modelos numéricos para el estudio de algún sistema radica en la posibilidad de trabajar con una representación alternativa e indirecta de

la realidad, es decir, tener la posibilidad de contar con algo que se comporte, parezca o reaccione como el sistema que deseamos estudiar y comprender sin la necesidad de reproducirlo.

BIBLIOGRAFÍA

[1] N. Metropolis. (1953). *Equations of state calculations by fast computational machine*. J. Chem. Phys. 21, 1087–1091.

[2] M. P. Allen. (2004) *Introduction to Molecular Dynamics Simulation.* Johnvon Neumann Institute for Computing, J ulich, NIC-Series, Vol. 23, ISBN3-00-012641-4, pp. 1-28.

[3] J. Terrones. (2007). *Dinámica Molecular 2D con un Potencial de Interacción tipo Lennard-Jones*. Universidad Iberoamericana. http://www.astro.inin.mx/mar/teaching/MecanicaEstadistica_I_2007/reporte_blj_jtp_o2007.pdf

[4] B.J. Alder and T. E. Wainwright. (1957). *Phase transition for a hard sphere system. J. Chem. Phys.* 27, 1208-1209.

[5] J.B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram and G. H. Vineyard. (1960) *Dynamics of radiation damage*, Phys. Rev. 120.1229.

[6] A. Rahman. (1964) *Correlations in the motion of atoms in liquid argon.*Physical Review, vol. 136, Issue 2A, pp. 405-411

[7] J. B. Marion. (2003)*Dinámica clásica de las partículas y sistemas.* Editorial Reverté. Reimpresión. pp. 238-245

[8] C. Kittel. (1997)*Introducción a la física del estado sólido.* Editorial Reverté. 3ra. edición. pp. 70-77

[9] R. L. Burden and J. Douglas. (2002) *Análisis Numérico.* Editorial International Thomson . 7ma. edición. pp. 18-26

[10] M. P. Allen,D. J. Tildesley. (2004) *Computer simulation of liquids.* Oxford Science Publications. pp. 18-26

[11] R. J. Sadus. (2002) *Molecular Simulation of Fluids: Theory, Algorithms and Object-Orientation.* Elsevier Science. 2da Impresión. pp. 18-26

[12] M. A. Cuendet and W. F. van Gunsteren. (2007) *On the calculation of velocity-dependent properties in molecular dynamics simulations using the leap-frog integration algorithm.* J. Chem. Phys 127.

[13] S. Solorza, C. Yee-Romero, A. Jordan-Aramburo y S. Cardeña. (2010) *El término de error en los esquemas de diferencias finitas.* Lat. Am. J. Phys. Educ. Vol. 4, No. 1. pp. 168-173.

ANEXOS

Se presentan los códigos que fueron implementados en Matlab para la realización de este trabajo. Comentarios y observaciones están escritas en morado.

A. Main

Aquí se declaran las variables, tales como número de partículas, densidad, velocidad y tamaño de paso, as como se le pide que obtenga la posición, y aceleración inicial, para as, dar comienzo con los algoritmos de integración.

```
clear all
clc
clear figures

N=2; % número de partículas
rho=10.53*(10^-4);%densidad
vMax=2.033; %velocidad promedio
dt=0.01;%tamaño de paso de las diferencias finitas

[r0, v0,a0,L]=initializevane(N,rho,vMax);
[RV,r,av,RL,al] = ccc(N, r0,a0,v0,dt,rho,h);
```

B. Valores iniciales

```
function [r,v,a,L]=initializevane(N,rho,vMax)

n = round(N^(1/3));
L = (N/rho)^(1/3); % longitud de la celda unitaria
L_2 = L/2
lattice_contant = L/n;
```

```
RAND_MAX=40000;
ramdom=ceil(RAND_MAX.*rand);
p = 1;

for p = 1: N %inicializar las velocidades
      for ii = 1:3
      v(p,ii) = vMax * (2.0*ramdom/RAND_MAX - 1.0);
      ramdom=ceil(RAND_MAX.*rand);
      end
end

a=computeAccelerationsvane(N,r,L_2); % inicia las aceleraciones
```

C. Cálculo de Aceleraciones

```
function a=computeAccelerationsvane(N,r0,L_2)

a = zeros(N,3);

for ii = 1: N-1 % bucle sobre todas las partículas i
      for jj = ii+1:N % subbucle sobre todas las partículas j
      rSqd = 0;
            for kk = 1:3
            rSqd = 0;
            rij(kk) = r0(ii,kk)- r0(jj,kk); % distancia de i relativa a j
            rij(kk) = pbcvane(rij(kk),L_2);
            rSqd = rSqd+rij(kk) * rij(kk);
            f(kk) = computeForcevane(rSqd);
            end
            for kk = 1:3
            a(ii,kk) = a(ii,kk)+rij(kk) * f(kk); % componentes de la fuerza en i devido
```

```
a j
            a(jj,kk) = a(jj,kk)-rij(kk) * f(kk); % segunda ley de Newton (fuerza en j)
            end
        end
end
```

D. Cálculo de Fuerzas

```
function F=computeForcevane(r2)
%Fuerza entre dos particulas separadas una distancia r
ir = sqrt(1.0/r2); %gradiente del potencial LJ
F=24*(2*ir^(14)-ir^(8));
```

E. Fronteras Periódicas

```
function x_pbc=pbcvane(x,L_2) %Se checa que la coordenada esta dentro de la caja
sino esta se aplica CFP
L=2*L_2;

if (x>=0)
        while (x>L_2)
        x=(x - L);
        end
        x_pbc=x;

elseif(x<=0)
      while (x<-L_2)
      x=(x+L);
      end
      x_pbc= x;
```

```
else
x_pbc =x;
end
```

F. Algoritmos de Integración

```
function [RV,r,av,RL,al]=ccc(N, r0,a0,v0,dt,rho,h)

L = (N/rho)^(1/3);
L_2 = L/2;

for ii = 1: N
    for kk = 1:3
     RV(ii,kk,1)=r0(ii,kk);
     VV(ii,kk,1)=v0(ii,kk);
     RL(ii,kk,1)=r0(ii,kk);
     VL(ii,kk,1)=v0(ii,kk);
    end
end

for ii = 1: N
    for kk = 1:3
     r(ii,kk)=r0(ii,kk)+ dt* v0(ii,kk)+ (dt^2)*a0(ii,kk)/2;
     r(ii,kk) = pbcvane(r(ii,kk),L_2);
     RV(ii,kk,2)=r(ii,kk);
     RL(ii,kk,2)=r(ii,kk);
    end
end

av=computeAccelerationsvane(N,r,L_2);
al=computeAccelerationsvane(N,r,L_2);
```

```
for ii = 1: N
    for kk = 1:3
     R(ii,kk) = 2*r(ii,kk)+ al(ii,kk) * dt^2 −r0(ii,kk);
     R(ii,kk) = pbcvane(R(ii,kk),L_2);
     RL(ii,kk,3)=RL(ii,kk);
    end
end

al=computeAccelerationsvane(N,RL,L_2)

for jj=3:h+1
    for ii = 1: N
        for kk = 1:3

         RV(ii,kk,jj) = 2*RV(ii,kk,jj−1)+ av(ii,kk) * dt^2 −RV(ii,kk,jj−2);
         RV(ii,kk,jj) = pbcvane(RV(ii,kk,jj),L_2);

         VL(ii,kk,jj−1)= [RL(ii,kk,jj)−RL(ii,kk,jj−1)] / dt;
         VL(ii,kk,jj)= [RL(ii,kk,jj−1)−RL(ii,kk,jj−2)] / dt;

         RL(ii,kk,jj+1)=VL(ii,kk,jj)*dt+ al(ii,kk)*(dt^2) + RL(ii,kk,jj);
         RL(ii,kk,jj+1) = pbcvane(RL(ii,kk,jj+1),L_2);

        end
    end
     av=computeAccelerationsvane(N,RV(:,:,jj),L_2);
     al=computeAccelerationsvane(N,RL(:,:,jj),L_2);
     jj=jj+1;
end
```