

Actividad 6 - Dinámica molecular

Exactas Programa

Verano 2019

Hoy modelaremos un sistema de partículas que interactúan entre sí a la vez que están contenidas en una caja.

1. Esquema general

Los pasos a seguir para hacer una **dinámica molecular** son los siguientes:

1. Definir los parámetros: Número de partículas; límites de la caja; constantes de fuerza (si las hubiere); cantidad de pasos; paso de tiempo (Δt); etc.
2. Definir las posiciones y velocidades iniciales.
3. Calcular las fuerzas para cada partícula.
4. Calcular las velocidades nuevas según (recordando que por considerar dos dimensiones, tiene un componente x y otro y):
$$V_x[i] = V_x[i] + \frac{F_x[i]}{m} * \Delta t$$
$$V_y[i] = V_y[i] + \frac{F_y[i]}{m} * \Delta t$$
5. Calcular las nuevas posiciones (MRU, ¡ya lo hicimos!).
$$x[i] = x[i] + V_x[i] * \Delta t$$
$$y[i] = y[i] + V_y[i] * \Delta t$$
6. Ver si chocan con las paredes. Si ocurre, tendré que considerar esta situación y corregir posiciones y velocidades, uno no se golpea contra una pared y sigue como si nada.
7. vuelvo al punto 3.

Teniendo en cuenta este esquema es un buen momento para preguntarse cuales de estos pasos convendría implementar en funciones, que parámetros necesitarán y cuales serán sus valores de retorno.

2. Primero lo primero, una partícula

Para comenzar simularemos una única partícula contenida en una caja, para eso tenemos que **integrar** la ecuación de movimiento, en este caso simple no hay aceleración ($F = 0$) por lo que la velocidad sólo cambiará si la partícula choca con la pared.

Esta partícula vivirá en una caja bidimensional (se puede hacer tridimensional también, pero es más lindo de ver en 2D). La caja estará definida por los valores máximos y mínimos que pueden tomar las variables x e y .

Si para la partícula que estoy evaluando, el valor de x es mayor que el x máximo, significa que llegó a una pared:

```
if X > xmax:
    Vx = -Vx
    X = X - 2 * (X - xmax)
```

Con esto se hace que la partícula *regrese*, lo mismo que ocurre cuando le pegamos a la pared con una pelota.

Queda para ustedes ver que es lo que hay que hacer cuando $X < x_{\text{minimo}}$ y con el otro eje.

Importante: Para que la visualización sea sencilla conviene que el tamaño de la caja esté entre 10 y 100 (después podrán probar otros valores).

Para ver la dinámica hay que imprimir a un archivo que luego interpretaremos con el programa VMD (más adelante se dan algunos conceptos de VMD).

Para poder ser interpretado por el VMD el archivo tiene que tener un formato específico de la siguiente forma:

En la primer línea tiene que estar el número de partículas.

La segunda línea no se lee (puede estar vacía)

Luego tiene que haber una línea por partícula con: un número entero menor a 110 (el número atómico) y tres números decimales con la coordenada x , y y z de la partícula.

Si queremos escribir una película (que es una sucesión de fotos) sólo tenemos que repetir esta secuencia para cada foto que se quiera incluir.

Primero abrimos el archivo para escritura:

```
salida=open("salida.xyz","w")
```

Y cuando queremos guardar una *foto* (va ejemplo para muchas partículas):

```
print(npart, file=salida)
print(" ", file=salida)
for jj in range(npart):
    print("6", x[jj], y[jj], "0", file=salida)
```

Importante: No queremos escribir TODOS los pasos de una dinámica (quedaría un archivo gigante), sino uno cada tanto (digamos cada 100 pasos), para ello podemos usar el práctico % (resto de la división).

```
if (paso % 100) == 0:
    print(npart, file=salida)
    print(" ", file=salida)
    for jj in range(npart):
        print("6", x[jj], y[jj], "0", file=salida)
```

Este archivo podemos mirarlo con un editor de texto (como el block de notas o el **gedit**) para corroborar que esté imprimiendo lo que queremos y después lo abrimos con el VMD.

3. Partículas que interactúan

Ahora vamos a modelar un sistema de muchas partículas, para ellos ahora necesitamos que las posiciones y velocidades sean listas (o numpy arrays), donde cada elemento es la posición (o velocidad) de una en particular.

Las interacciones entre las partículas son una parte fundamental del modelo. Si le pongo la interacción gravitacional puedo simular sistemas planetarios (¡¡y por que no hacerlo!!) si le pongo interacción Coulómbica veré comportamiento de partículas cargadas, etc.

Nota: Para que nuestra simulación no *explote*, hay que asegurarse que no haya posiciones superpuestas. Pueden analizar por qué.

En nuestro caso pondremos un potencial repulsivo de corto alcance (que modela muy bien el comportamiento de gases).

La energía se define según:

$$E = \sum_{i=1}^{npart} \sum_{j=i+1}^{npart} \frac{k}{|D_{ij}|^4} \quad (1)$$

y la fuerza en x para la partícula i ésima se puede calcular según:

$$F_x[i] = 4k \sum_{j \neq i} \frac{(x[i] - x[j])}{|D_{ij}|^6} \quad (2)$$

Recordemos que es más simple si escribimos todo en función de la distancia al cuadrado:

$$E = \sum_{i=1}^{npart} \sum_{j=i+1}^{npart} \frac{k}{|D2_{ij}|^2} \quad (3)$$

y la fuerza en x para la partícula i ésima se puede calcular según:

$$F_x[i] = 4k \sum_{j \neq i} \frac{(x[i] - x[j])}{|D2_{ij}|^3} \quad (4)$$

donde $D2_{ij} = D_{ij}^2 = (x[i] - x[j])^2 + (y[i] - y[j])^2$

Observen que la fuerza para cada partícula depende de la posición de todas las otras. Nada que con un par de buenos “**for**” no se pueda hacer.

NOTA: Hay que tener cuidado de no computar las interacciones consigo mismo.

Actividades: En base a lo planteado anteriormente implemente en las funciones adecuadas los pasos necesarios para realizar la simulación. Utilice valores de constante cercanos a 1, tamaños de caja entre 10 y 100 y número de partículas entre 10 y 50 (luego de comprobar que funciona puede probar con otros valores) el delta t deberá ser pequeño, comenzar con 0,001.

4. Cálculo de propiedades

Un requisito mínimo que debe cumplir un modelo es que la energía total se conserve. Para verificar esto, debemos calcular la energía cinética total según:

$$E_c = \sum_{npart} \frac{1}{2} m[i] |V[i]|^2 \quad (5)$$

donde $|V[i]|^2 = V_x[i]^2 + V_y[i]^2$

La energía potencial se calcula según la ecuación 3.

Para visualizar mejor la conservación de la energía puedo graficar usando las herramienta que ya vieron de Python o escribir los tres valores en un archivo:

```
print(paso, epot, ecin, epot+ecin, file=ener)
```

Luego podremos abrir el archivo así escrito mediante algún programa graficador (en linux tenemos el `xmgrace` por ejemplo, si tienen otros sistemas operativos pueden solucionarlo instalando Linux).

La ventaja de escribir a un archivo es que puedo analizar los resultados con herramientas más complejas e interesantes.

5. Si sobra tiempo

Como ya son grandes programadores es posible que les sobre tiempo y quieran hacer más cosas, aquí algunas ideas:

5.1. Atracciones

Se pueden poner atracciones que actúen a distancias no tan cortas. A la fuerza calculada anteriormente le agregamos un término atractivo:

$$F_x[i] = \sum_j^j 4k \frac{(x[i] - x[j])}{|D2_{ij}|^4} - 2k_2 \frac{(x[i] - x[j])}{|D2_{ij}|^2} \quad (6)$$

El primer término de la sumatoria es el repulsivo de antes y el segundo es el atractivo (pueden probar graficar en función de la distancia... ¡es re-cool!).

Manejando los valores de k , k_2 las velocidades iniciales y el número de partículas por unidad de área (o volumen en 3D) podemos ver gotitas de líquido o incluso sólido.

5.2. Diferentes partículas

Se pueden poner en la caja partículas distintas. Pueden tener distinta masa y/o distintas constantes de interacción (las constantes pueden ser distintas para partículas del mismo tipo y otra para interacciones entre las de distinto tipo).

Incluso se puede poner un potencial atractivo para partículas distintas y repulsivo para las igual (o a la inversa) y ver qué pasa.

5.3. Temperatura constante

Es muy común que uno quiera que la temperatura (energía cinética) sea constante (en vez de la energía total). Esto es particularmente útil cuando hay atracciones que pueden calentar a mi sistema demasiado (y porque en general vivimos a temperatura constante).

Esto se logra re-escalando las velocidades según $Vx[i] = Vx[i] \times factor$ (lo mismo para Vy) y

$$factor = \sqrt{Ecin^0 / Ecin} \quad (7)$$

donde $Ecin$ es la energía cinética que tiene mi sistema y $Ecin^0$ es la energía cinética que quiero que tenga.

5.4. Moléculas diatómicas

Los átomos pueden estar agrupado en pares formando moléculas diatómicas, para ello tenemos que agregar una interacción entre átomos de la misma molécula cómo:

$$E_{enlace} = \frac{1}{2}k(Dab - D^0)^2 \quad (8)$$

Ojo que acá los a y b son sólo los átomos de una misma molécula y D^0 es la distancia de equilibrio (un parámetro que hay que definir). La fuerza quedaría cómo:

$$Fx[a] = -k(D_{a-b} - D^0) \frac{(x_a - x_b)}{D_{a-b}} \quad (9)$$

Ojo que para cada partícula hay una sola con la que tiene enlace, al menos en diatómicas. ¡¡¡Con esto puedo simular gases diatómicos con un excelente acuerdo con los experimentos!!!