

Report: Molecular Dynamics

Δημήτριος Ψαρράς
AEM: 4407

Μάθημα: Εργαλεία Προγραμματισμού

Περίληψη

Η παρούσα αναφορά αποτελεί εργασία, η οποία πραγματοποιείται στο πλαίσιο του μαθήματος Εργαλεία Προγραμματισμού, του ΠΜΣ Υπολογιστικής Φυσικής, σχετικά με την εκμάθηση του MATLAB, και έχει ως θέμα τη μοριακή δυναμική. Η αναφορά αυτή περιλαμβάνει το σχολιασμό τεσσάρων (4) προγραμμάτων, που προσομοιώνουν την δυναμική ενός συστήματος ολοκληρώνοντας τις εξισώσεις κίνησης, ενώ στο τέλος παρουσιάζεται επιπρόσθετα η λύση μίας (1) άσκησης που δόθηκε προς επίλυση στο φοιτητή.

Εισαγωγή

Η μοριακή δυναμική αποτελεί μια βασική υπολογιστική μέθοδο για την ανάλυση των κινήσεων ατόμων και μορίων. Με την μέθοδο της μοριακής δυναμικής εξετάζεται η δυναμική του συστήματος των σωματιδίων από μία αρχική του συνθήκη. Η εργασία αυτή επικεντρώνεται σε 4 προγράμματα μοριακής δυναμικής και στο τέλος παρουσιάζεται μια άσκηση μοριακής δυναμικής που δόθηκε προς επίλυση στο φοιτητή. Το πρώτο παράδειγμα ακολουθεί την δυναμική ενός σωματιδίου εντός ενός διπλού πηγαδιού δυναμικού υπό συνθήκες σταθερής ενέργειας (NVE). Το δεύτερο παράδειγμα ακολουθεί την δυναμική σωματιδίων εντός ενός δυναμικού Lennard-Jones διατηρώντας σταθερή θερμοκρασία (NVT) χρησιμοποιώντας την θερμοστατική μέθοδο του Andersen. Το τρίτο πρόγραμμα, ακολουθεί την δυναμική διατομικών μορίων εντός δυναμικού Lennard-Jones. Το τελευταίο παράδειγμα αποτελεί μια προχωρημένη τεχνική όπου ακολουθείται η δυναμική ενός σωματιδίου εντός ενός δυναμικού διπλού πηγαδιού με χρήση Brownian Dynamics. Στο τέλος της εργασίας παρουσιάζεται η άσκηση που επιλύθηκε από το φοιτητή, η οποία αφορά την βελτιστοποίηση του προγράμματος του δεύτερου παραδείγματος.

Example Codes

1 NVE Verlet

Με το κώδικα, αυτού του προγράμματος, προσομοιώνεται η κίνηση ενός σωματιδίου εντός ενός διπλού πηγαδιού δυναμικού. Το σύστημα του σωματιδίου θεωρείται ότι βρίσκεται υπό κατάσταση σταθερής ενέργειας και όγκου (NVE) και οι εξισώσεις της κίνησης ολοκληρώνονται σύμφωνα με τον αλγόριθμο Verlet. Από την χρήση αυτού του αλγορίθμου υπολογίζονται η θέση και η ταχύτητα του σωματιδίου.

Προκειμένου να προσομοιωθεί το διπλό πηγάδι δυναμικού λαμβάνεται για το δυναμικό μια δίκλαδη συνάρτηση παραβολών.

$$V = \begin{cases} p(x-1)^2 & x \geq 0 \\ p(x+1)^2 & x < 0 \end{cases} \quad (1)$$

Κάθε κλάδος της συνάρτησης του δυναμικού είναι παραβολή με κορυφές τα σημεία 1 για τον δεξιό κλάδο και το -1 για τον αριστερό κλάδο. Η παράμετρος p καθορίζει την κλίση κάθε σημείου της παραβολής και επομένως το ύψος του δυναμικού ανάμεσα στα δύο πηγάδια.

Η δύναμη εντός του πεδίου δυναμικού που ασκείται στο σωματίδιο ισούται με την παράγωγο του δυναμικού ως προς τη θέση x . Επομένως και η δύναμη είναι μια δίκλαδη συνάρτηση.

$$\frac{dV}{dx} = F = \begin{cases} p2(x-1) & x \geq 0 \\ p2(x+1) & x < 0 \end{cases} \quad (2)$$

Έχοντας υπολογίσει την συνάρτηση της ασκούμενης δύναμης πάνω στο σωματίδιο είναι δυνατό να ολοκληρωθούν οι εξισώσεις κίνησης του Νεύτωνα. Όπως αναφέρθηκε ήδη για την υλοποίηση της προσομοίωσης χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος Verlet. Έτσι, για τον υπολογισμό της θέσης x του σωματιδίου λαμβάνεται το ανάπτυγμα Taylor του διανύσματος θέσης r για χρονικά διαστήματα $t + \Delta t$ και $t - \Delta t$.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{b(t)}{6}\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (3)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{b(t)}{6}\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (4)$$

Έτσι για τον υπολογισμό της θέσης x του σωματιδίου αθροίζονται οι σχέσεις 3 και 4.

$$r(t + \Delta t) = r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{2m} \Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (5)$$

Ενώ για τον υπολογισμό της ταχύτητας v του σωματιδίου αφαιρούνται οι σχέσεις 3 και 4.

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (6)$$

Έτσι με την χρήση των σχέσεων 5 και 6 για γνωστές αρχικές συνθήκες της θέσης για t και $t - \Delta t$ υπολογίζεται η θέση και η ταχύτητα του σωματιδίου την χρονική στιγμή $t + \Delta t$. Η διαδικασία αυτή που παρουσιάστηκε αποτελεί τον πρώτο κύκλο υπολογισμών. Ολοκληρώνοντας οι νέες αρχικές συνθήκες για τον επόμενο κύκλο υπολογισμών είναι η θέση την χρονική στιγμή $t + \Delta t$ και t , δηλαδή η παρούσα θέση την χρονική στιγμή t γίνεται η παλιά θέση και η καινούργια θέση για $t + \Delta t$ γίνεται η τωρινή θέση του σωματιδίου. Η διαδικασία αυτών των υπολογισμών επαναλαμβάνεται για n βήματα μέχρι το επιθυμητό χρονικό σημείο.

Το πρόγραμμα, λοιπόν, που δόθηκε αποτελείται από τρία (3) τμήματα. Το πρώτο τμήμα αφορά την αρχικοποίηση των παραμέτρων, το δεύτερο υλοποιεί τον αλγόριθμο Verlet και το τελευταίο εκτυπώνει τα ζητούμενα διαγράμματα θέσης και συνολικής ενέργειας.

Ειδικότερα, στο πρώτο κομμάτι του κώδικα αρχικοποιούνται τα ακόλουθα μεγέθη:

- Μάζα του σωματιδίου: $mass = 1$
- Χρονικό διάστημα βήματος: $\Delta t = 0.0001$
- Χρονικό διάστημα βήματος στο τετράγωνο: $\Delta t^2 = 0.0000001$
- Τιμή της παραμέτρου p της παραβολής: $p = dwPar = 1$
- Συνολικός αριθμός βημάτων: $nSteps = 100000$
- Συχνότητα λήψης τιμών θέσης και ταχύτητας: $sampleFreq = 1$
- Μετρητής δειγματοληψίας: $sampleCounter = 1$
- Πίνακας τιμών της θέσης του σωματιδίου διαστάσεων $1 \times \frac{nSteps}{sampleFreq}$: $xTraj$, όλες οι τιμές αρχικά είναι μηδέν
- Πίνακας τιμών της ταχύτητας του σωματιδίου διαστάσεων $1 \times \frac{nSteps}{sampleFreq}$: $vTraj$, όλες οι τιμές αρχικά είναι μηδέν
- Αρχική θέση του σωματιδίου για χρόνο t : $x = 0$
- Παλιά θέση του σωματιδίου για χρόνο $t - \Delta t$: $oldX = -0.001$

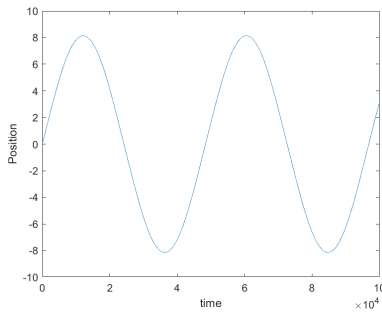
Στο επόμενο τμήμα του προγράμματος υλοποιείται ο αλγόριθμος Verlet με την χρήση ενός βρόχου επανάληψης For. Ο αριθμός των επαναλήψεων καθορίζεται από την μεταβλητή $nSteps$ και εντός του βρόχου επανάληψης υπολογίζεται η θέση και η ταχύτητα του σωματιδίου από τις σχέσεις 5 και 6. Ειδικότερα, αφού πρώτα αποθηκευτεί η τιμή της θέσης x για χρόνο t στην μεταβλητή $temp$ υπολογίζεται η θέση του σωματιδίου για χρόνο $t + dt$ με χρήση της συνάρτησης $Force(x, prm)$, αποθηκευμένη στο αρχείο $Force.m$. Μέσω αυτής υπολογίζεται η δύναμη που ασκείται στο σωματίδιο, η τιμή της οποίας επιστρέφεται από τη συνάρτηση. Στην συνάρτηση, αυτή μέσω μίας εντολής ελέγχου if ελέγχεται αν το σωματίδιο βρίσκεται στο δεξί ή αριστερό πηγάδι δυναμικού και χρησιμοποιείται η αντίστοιχη σχέση υπολογισμού της δύναμης από τη δίκλαδη συνάρτηση 2. Ακολούθως, η μεταβλητή $oldX$ λαμβάνει την τιμή μεταβλητής $temp$, δηλαδή της θέσης του σωματιδίου την χρονική στιγμή t . Ολοκληρώνοντας, υπολογίζεται η τιμή της ταχύτητας από την σχέση που λαμβάνεται από τον αλγόριθμο Verlet.

$$v = \frac{x - oldX}{dt} \quad (7)$$

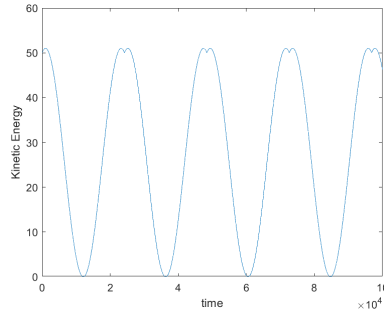
Στο τέλος κάθε επανάληψης πραγματοποιείται η δειγματοληψία, όπου αποθηκεύονται στους αντίστοιχους πίνακες η τιμή της θέσης και της ταχύτητας για την χρονική στιγμή $t + \Delta t$ και αυξάνεται κατά ένα ο μετρητής δειγματοληψίας. Η δειγματοληψία συμβαίνει όταν το υπόλοιπο της διαίρεσης του βήματος επανάληψης προς τη συχνότητα λήψης τιμών θέσης και ταχύτητας $sampleFreq$ είναι μηδέν και η συνθήκη αυτή ελέγχεται μέσω της εντολής ελέγχου if.

Στο τελευταίο τμήμα του προγράμματος σχεδιάζονται οι γραφικές παραστάσεις της χρονικής εξέλιξης της θέσης και της συνολικής ενέργειας του σωματιδίου. Πρώτα σχεδιάζεται το διάγραμμα θέσης - χρόνου. Ακολούθως υπολογίζεται η δυναμική ενέργεια του σωματιδίου με την χρήση της συνάρτησης $uEnergy(x, prm)$, αποθηκευμένη στο αρχείο $uEnergy.m$. Στη συνάρτηση αυτή υπολογίζεται η δυναμική ενέργεια για κάθε τιμή του πίνακα τιμών της θέσης του σωματιδίου x σύμφωνα με τη δίκλαδη συνάρτηση 1. Τέλος, σε ένα νέο πίνακα $energy$ ίδιων διαστάσεων με τον πίνακα $xTraj$ αποθηκεύονται οι τιμές της δυναμικής ενέργειας. Η θέση στην οποία αποθηκεύεται κάθε τιμή της δυναμικής ενέργειας αντιστοιχεί στην θέση της τιμής της θέσης του σωματιδίου στον πίνακα $xTraj$. Ο πίνακας $energy$ επιστρέφεται από την κλήση της συνάρτησης $uEnergy$. Στην συνέχεια, υπολογίζεται η κινητική ενέργεια σε κάθε θέση του σωματιδίου από την σχέση $T = \frac{1}{2} mass v^2$. Οι τιμές της δυναμικής και κινητικής ενέργειας του σωματιδίου αθροίζονται και σχεδιάζεται το διάγραμμα χρονικής εξέλιξης της συνολικής ενέργειας.

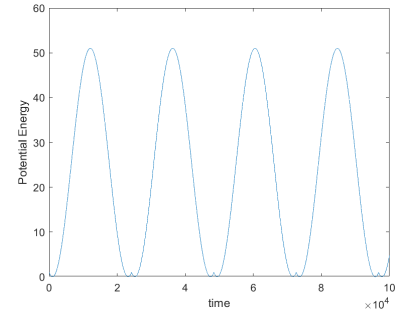
Επιπλέον, στις διαδικασίες που πραγματοποιεί το δοθέν πρόγραμμα ο φοιτητής σχεδιάζει και τα διαγράμματα χρονικής εξέλιξης της δυναμικής ενέργειας, της κινητικής ενέργειας και της ταχύτητας και το διάγραμμα δυναμικής ενέργειας - θέσης.



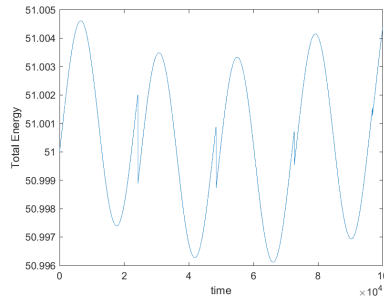
(α')



(β')

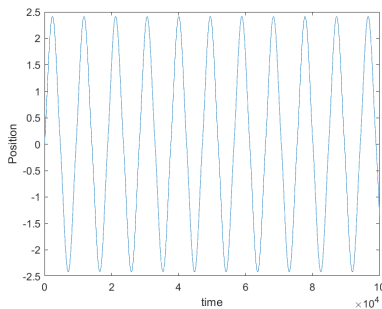


(γ')

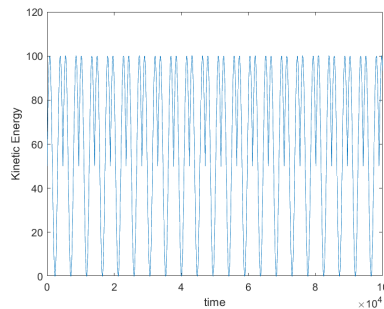


(δ')

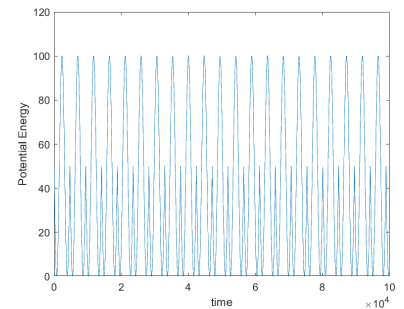
Σχήμα 1: Διαγράμματα που λήφθηκαν από την εκτέλεση του προγράμματος NVEVerlet για τιμές παραμέτρων $nSteps = 100000$, $mass = 1$ και $dwPar = 1$. (α') Χρονική εξέλιξη της θέσης του σωματιδίου. (β') Χρονική εξέλιξη της κινητικής ενέργειας του σωματιδίου. (γ') Χρονική εξέλιξη της δυναμικής ενέργειας του σωματιδίου. (δ') Χρονική εξέλιξη της συνολικής ενέργειας του σωματιδίου.



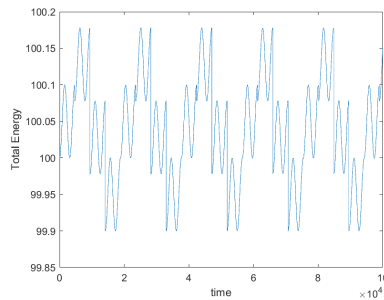
(α')



(β')



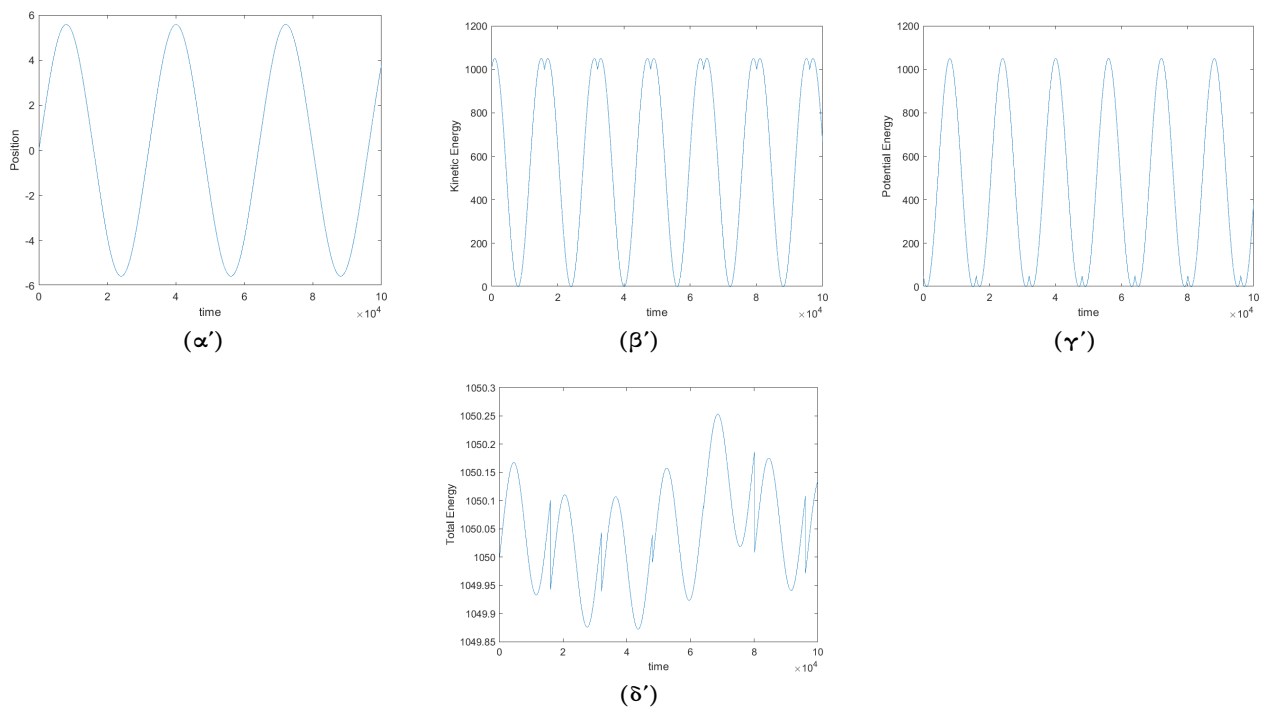
(γ')



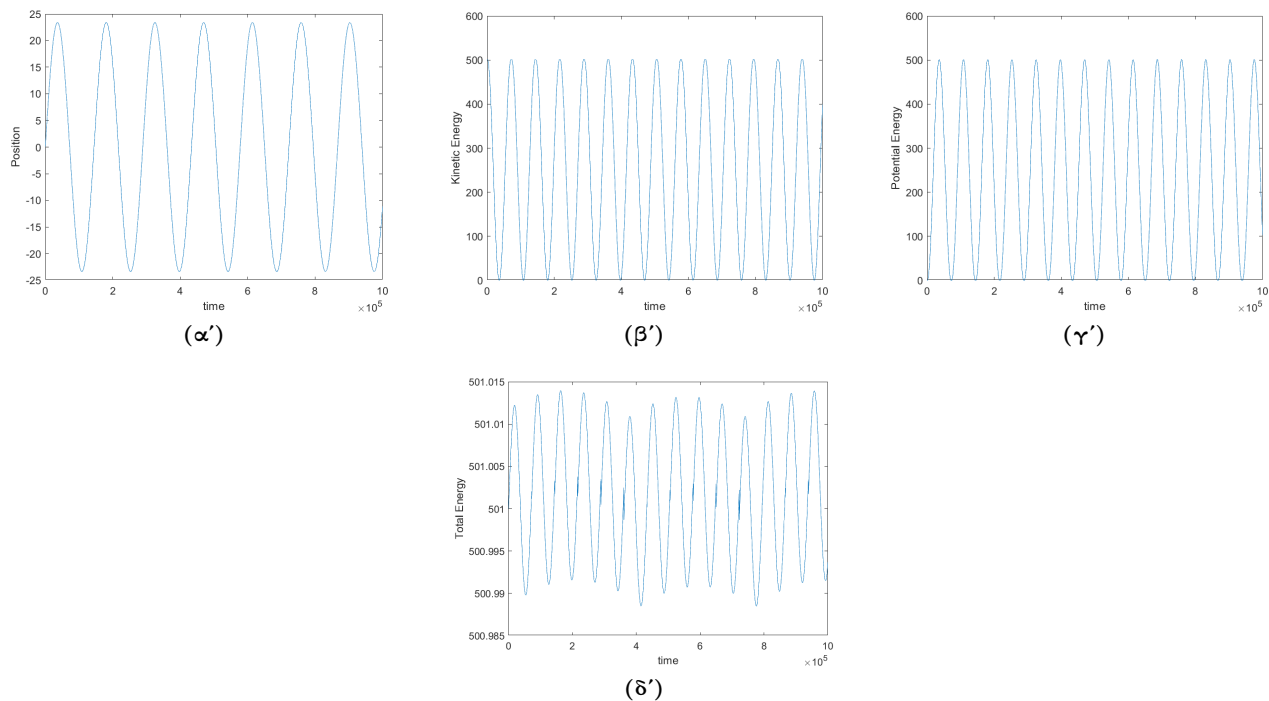
(δ')

Σχήμα 2: Διαγράμματα που λήφθηκαν από την εκτέλεση του προγράμματος NVEVerlet για τιμές παραμέτρων $nSteps = 100000$, $mass = 1$ και $dwPar = 50$. (α') Χρονική εξέλιξη της θέσης του σωματιδίου. (β') Χρονική εξέλιξη της κινητικής ενέργειας του σωματιδίου. (γ') Χρονική εξέλιξη της δυναμικής ενέργειας του σωματιδίου. (δ') Χρονική εξέλιξη της συνολικής ενέργειας του σωματιδίου.

Το πρόγραμμα αυτό εκτελέστηκε πολλαπλές φορές διαφορετικές αρχικές τιμές των παραμέτρων. Ειδικότερα, οι παράμετροι στις οποίες έγινε αλλαγή των τιμών τους είναι: η μάζα του σωματιδίου $mass$, η τιμή της παραμέτρου p



Σχήμα 3: Διαγράμματα που λήφθηκαν από την εκτέλεση του προγράμματος NVEVerlet για τιμές παραμέτρων $nSteps = 100000$, $mass = 20$ και $dwPar = 50$. (α') Χρονική εξέλιξη της θέσης του σωματιδίου. (β') Χρονική εξέλιξη της κινητικής ενέργειας του σωματιδίου. (γ') Χρονική εξέλιξη της δυναμικής ενέργειας του σωματιδίου. (δ') Χρονική εξέλιξη της συνολικής ενέργειας του σωματιδίου.



Σχήμα 4: Διαγράμματα που λήφθηκαν από την εκτέλεση του προγράμματος NVEVerlet για τιμές παραμέτρων $nSteps = 1000000$, $mass = 100$ και $dwPar = 1$. (α') Χρονική εξέλιξη της θέσης του σωματιδίου. (β') Χρονική εξέλιξη της κινητικής ενέργειας του σωματιδίου. (γ') Χρονική εξέλιξη της δυναμικής ενέργειας του σωματιδίου. (δ') Χρονική εξέλιξη της συνολικής ενέργειας του σωματιδίου.

$dwPar$ της παραβολής και ο συνολικός αριθμός βημάτων $nSteps$. Τα διαγράμματα που λήφθηκαν παρουσιάζονται στα σχήματα 1, 2, 3 και 4.

Από τα διαγράμματα αυτά, λοιπόν, είναι αρχικά εμφανές ότι αύξηση του όρου $dwPar$ συνεπάγεται και αύξηση του βάρους των δύο πηγαδιών του δυναμικού. Επιπλέον, παρατηρείται ότι ενώ η αύξηση του $dwPar$ μειώνει σημαντικά την περίοδο της θέσης του σωματιδίου η αύξηση της μάζας του την μειώνει. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι η αύξηση του $dwPar$ αυξάνει την δύναμη που ασκείται στο σωματίδιο και επομένως μεταβάλλει ταχύτητα την θέση του σωματιδίου ενώ αντίθετα η αύξηση της μάζας του αυξάνει την αδράνεια του και επομένως η θέση του μεταβάλλεται με αργό ρυθμό. Τέλος γίνεται αντιληπτό ότι η συνολική ενέργεια του σωματιδίου διατηρείται σταθερή καθ' όλη την διάρκεια της εκτέλεσης του προγράμματος. Ωστόσο, η συνολική ενέργεια παρουσιάζει διακύμανση η οποία οφείλεται σε υπολογιστικά σφάλματα, τα οποία είναι αναπόφευκτα, κατά την εκτέλεση των αριθμητικών πράξεων.

2 Lennard-Jones Particles in NVT

Σε αντίθεση με την μικροκανονική κατανομή NVE που μελετήθηκε στην προηγούμενη παράγραφο 1, στο δεύτερο πρόγραμμα που δόθηκε προς μελέτη χρησιμοποιήθηκε η κανονική κατανομή NVT. Στην κατανομή αυτή το σύστημα βρίσκεται υπό συνθήκες σταθερού αριθμού ατόμων, σταθερού όγκου και σταθερής θερμοκρασίας. Η σταθερή θερμοκρασία από την πλευρά της στατιστικής μηχανικής είναι δυνατό να επιτευχθεί φέρνοντας σε θερμική επαφή το σύστημα με μια μεγάλη δεξαμενή θερμότητας (πολύ μεγάλη θερμοχωρητικότητα). Υπό τις συνθήκες αυτές, η πιθανότητα να βρεθεί το σύστημα σε μια δεδομένη ενέργεια δίνεται από την κατανομή Boltzmann, για κλασσικό σύστημα, από την κατανομή ταχυτήτων Maxwell - Boltzmann. Συγκεκριμένα, η θερμοκρασία του συστήματος συσχετίζεται με την κινητική ενέργεια ανά σωματίδιο από τη σχέση:

$$k_B T = m \langle u_a^2 \rangle \quad (8)$$

Στο πρόγραμμα που εξετάστηκε σε αυτή την ενότητα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος σταθερής θερμοκρασίας που προτάθηκε από τον Andersen, στην οποία το σύστημα είναι συνδεδεμένο με μια δεξαμενή θερμότητας επιθυμητής θερμοκρασίας. Στην μέθοδο του Andersen, η σύνδεση του συστήματος στη δεξαμενή θερμότητας αντιπροσωπεύεται από μια στοχαστική αυθόρμητη δύναμη η οποία ενεργεί περιστασιακά σε τυχαία επιλεγμένα σωματίδια. Αυτές οι στοχαστικές συγκρούσεις με την δεξαμενή θερμότητας είναι δυνατό να θεωρηθούν ως κινήσεις Monte Carlo που μεταφέρουν το σύστημα σε διαφορετικές καταστάσεις σταθερής ενέργειας. Ανάμεσα σε κάθε στοχαστική σύγκρουση το σύστημα βρίσκεται σε σταθερή ενέργεια. Τέλος, η ισχύς της σύνδεσης του συστήματος με την δεξαμενή θερμότητας καθορίζεται από την συχνότητα των στοχαστικών συγκρούσεων ν .

Επιπλέον, θεωρείται ότι τα σωματίδια βρσίζονται εντός ενός δυναμικού Lennard - Jones. Επομένως, η σχέση της δυναμικής ενέργειας είναι η ακόλουθη:

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (9)$$

Στην παραπάνω σχέση της δυναμικής ενέργειας 9 τίθενται το σίγμα και το έψιλον ίσα με τη μονάδα, $\sigma=1$ και $\epsilon=1$ (με μονάδες μέτρου και ενέργειας αντίστοιχα). Επομένως, η δυναμική ενέργεια λαμβάνει την νέα ακόλουθη μορφή $U(r) = 4 \left[\left(\frac{1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r} \right)^6 \right]$ και η δύναμη ως η χωρική παράγωγος της δυναμικής ενέργειας.

$$F_x(r) = 48x \left(\frac{1}{r} \right)^8 \left[\left(\frac{1}{r} \right)^6 - 0.5 \right] \quad (10)$$

$$F_y(r) = 48y \left(\frac{1}{r} \right)^8 \left[\left(\frac{1}{r} \right)^6 - 0.5 \right] \quad (11)$$

$$F_z(r) = 48z \left(\frac{1}{r} \right)^8 \left[\left(\frac{1}{r} \right)^6 - 0.5 \right] \quad (12)$$

Από την υλοποίηση του θερμοστατικού μοντέλου του Andersen στο πρόγραμμα σχεδιάζεται η κατανομή ταχυτήτων των σωματιδίων.

Το πρόγραμμα, λοιπόν, αποτελείται από 3 τμήματα. Το πρώτο τμήμα αποτελεί την αρχικοποίηση των παραμέτρων της προσομοίωσης, στο δεύτερο υλοποιείται το θερμοστατικό μοντέλο του Andersen και στο τέλος σχεδιάζεται η κατανομή των ταχυτήτων στα σωματίδια.

Ειδικότερα, στο πρώτο κομμάτι του κώδικα αρχικοποιούνται τα ακόλουθα μεγέθη:

- Αριθμός σωματιδίων: $nPart = 125$
- Πυκνότητα σωματιδίων: $density = 0.85$
- Μάζα των σωματιδίων: $mass = 1$
- Αριθμός Διαστάσεων του συστήματος: $nDim = 3$
- Χρονικό διάστημα βήματος: $dt = 0.0001$
- Χρονικό διάστημα βήματος στο τετράγωνο: $dt^2 = 0.0000001$

- Θερμοκρασία προσομοίωσης: Temp=5.0
- Θερμοστατική παράμετρος - Συχνότητα συγκρούσεων με την δεξαμενή θερμότητας: nu=0.1
- Θερμοστατική παράμετρος - Τυπική απόκλιση της ταχύτητας: velSTD=sqrt(Temp/mass)=2.236
- Συνολικός αριθμός βημάτων: nSteps = 10000
- Συχνότητα λήψης τιμών θέσης και ταχύτητας: sampleFreq = 10
- Μετρητής δειγματοληψίας: sampleCounter = 0
- Συχνότητα εκτύπωσης: printFreq = 100

Επιπλέον, με τα παραπάνω μεγέθη έγινε παραμετροποίηση των αρχικών τιμών της θέσης, της ταχύτητας και της ορμής των σωματιδίων του συστήματος, θέτοντας της αρχική κινητική ενέργεια ίση με $nDim * KbT / 2$. Τέλος, υπολογίστηκε η αρχική τιμή της δύναμης που ασκείται σε κάθε σωματίδιο και εκκινήθηκε ένα κενό ιστόγραμμα, το οποίο θα ακολουθεί την ταχύτητα των σωματιδίων του συστήματος.

Για την παραμετροποίηση των αρχικών τιμών της θέσης των σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε η συνάρτηση **initCubicGrid**. Ως ορίσματα στην συνάρτηση δίνονται ο αριθμός των σωματιδίων και η πυκνότητα τους. Κάθε σωματίδιο του συστήματος θεωρείται ότι καταλαμβάνει μια θέση εντός ενός κυβικού πλέγματος, κουτιού. Πρώτα αρχικοποιείται ο πίνακας των συντεταγμένων **Coords**, διαστάσεων τριών γραμμών (αριθμός διαστάσεων χώρου) και 125 στηλών (αριθμός σωματιδίων), όπου κάθε στήλη αντιστοιχεί στις συντεταγμένες ενός σωματιδίου και η κάθε γραμμή αντιστοιχεί στη θέση του σωματιδίου στη αντίστοιχη διάσταση. Ακολούθως σύμφωνα με την τιμή της πυκνότητας υπολογίζεται το μέγεθος του κουτιού στο οποίο περιέχεται κάθε σωματίδιο. Οι διαστάσεις του κουτιού στο οποίο περιέχονται τα σωματίδια δίνονται από την κυβική ρίζα του λόγου του αριθμού των σωματιδίων προς την πυκνότητα $L = (\frac{nPart}{density})^{1/3} = 5.2783$, όπου **L** αντιστοιχεί στην μία διάσταση του κύβου, ακμή. Επομένως, για συνθήκη πυκνότητας ίση με την μονάδα, όπου κάθε σωματίδιο θα καταλαμβάνει όγκο μονάδα (1), η ακμή του κύβου που περιέχει όλα τα σωματίδια θα ισούται με το ακέραιο κομμάτι της κυβικής ρίζας του αριθμού των σωματιδίων. Άρα, η ακμή του κουτιού για πυκνότητα ένα (1), ισούται με $nCube = (nPart)^{1/3} = 5$ και ονομάζεται **nCube**. Έτσι, οι θέσεις των σωματιδίων εντός του κουτιού είναι δυνατό να υπολογισθούν. Θεωρώντας, λοιπόν, ότι για πυκνότητα 1 το κάθε σωματίδιο καταλαμβάνει όγκο 1 και βρίσκεται στο κέντρο του όγκου αυτού οι συντεταγμένες του σωματιδίου δίνονται από το άθροισμα των διανυσμάτων **index**+ $[0.5, 0.5, 0.5]$, όπου **index** σηματοδοτεί τον αριθμό του σωματιδίου. Ειδικότερα, τα σωματίδια εντός του κουτιού είναι κατανεμημένα στο χώρο και καταλαμβάνουν όγκο μονάδα, εντός του κουτιού, με αποτέλεσμα κατά μήκος κάθε ακμής βρίσκονται **nCube** σε αριθμό σωματίδια. Έτσι, το διάνυσμα **index** σε κάθε συντεταγμένη του λαμβάνει τιμές από 0 έως **nCube**-1. Επομένως, η θέση του κάθε σωματιδίου για πυκνότητα **density** = 0.85 ισούται με την θέση του σωματιδίου στη περίπτωση πυκνότητας ένα (1) πολλαπλασιασμένη με τον λόγο $L/nCube$, που αποτελεί την μετάβαση από το κουτί πυκνότητας 1 στο κύβο με **nPart** σωματίδια και πυκνότητα 0.85. Οι συντεταγμένες αυτές της θέσης του κάθε σωματιδίου αποθηκεύονται στον πίνακα **Coords** και μετά από κάθε υπολογισμό λαμβάνεται μέσω εντολών ελέγχου if το επόμενο σωματίδιο μεταβάλλοντας τις τιμές του διανύσματος **index**. Από την συνάρτηση επιστρέφεται ο πίνακας συντεταγμένων **Coords** και το μήκος της ακμής **L** του κουτιού.

Έχοντας υπολογίσει την αρχική θέση των σωματιδίων εντός του κουτιού, ακολουθεί η αρχικοποίηση του πίνακα των ταχυτήτων των σωματιδίων. Ο υπολογισμός των αρχικών ταχυτήτων αποτελείται από τέσσερα (4) τμήματα. Αρχικά, ορίζεται ο πίνακας των ταχυτήτων **vels** διαστάσεων **nDim**×**nPart** (αριθμός γραμμών **nDim**=3 αριθμός διαστάσεων του συστήματος και αριθμών στηλών **nPart**=125 συνολικός αριθμός σωματιδίων), στον οποίο όλες οι τιμές του είναι μηδενικές. Ακολούθως, επιλέγεται κάθε στήλη του πίνακα **vels**, που αντιστοιχεί σε ένα σωματίδιο, μέσω ενός βρόχου επανάληψης, και με την χρήση της συνάρτησης **randGauss** τίθενται τυχαίες τιμές από κανονική κατανομή σε κάθε συντεταγμένη της ταχύτητας του σωματιδίου. Η συνάρτηση **randGauss** δέχεται ως ορίσματα την μέση τιμή της κανονικής κατανομής **mu**=0, την τυπική απόκλιση της ταχύτητας **velSTD** και τον αριθμό των διαστάσεων του συστήματος **nDim**. Έτσι, μέσω της built-in συνάρτησης του Matlab **randn** λαμβάνονται 3 τυχαίες τιμές κανονικής κατανομής οι οποίες ακολουθώντας πολλαπλασιάζονται με την τυπική απόκλιση της ταχύτητας **velSTD** και προστίθενται στην μέση τιμή της ταχύτητας **mu**. Έτσι, για κάθε συντεταγμένη της ταχύτητας κάθε σωματιδίου λαμβάνεται μια τιμή που προέρχεται από κανονική κατανομή με την επιθυμητή μέση τιμή και τυπική απόκλιση. Στη συνέχεια, μετασχηματίζονται κατάλληλα οι τιμές των ταχυτήτων προκειμένου η συνολική αρχική ορμή του κέντρου μάζας να είναι μηδέν. Το σύστημα των σωματιδίων αρχικά θεωρείται ακίνητο και επομένως είναι απαραίτητο το κέντρο μάζας να χαρακτηρίζεται από μηδενική ορμή. Έτσι, υπολογίζεται η μέση τιμή της ταχύτητας για κάθε συντεταγμένη του κέντρου μάζας και με την χρήση ενός βρόχου επανάληψης for σε κάθε ένα από τους τρεις άξονες αφαιρείται η αντίστοιχη μέση τιμή της ταχύτητας του κέντρου μάζας από την ταχύτητα του κάθε σωματιδίου. Ολοκληρώνοντας, οι ταχύτητες των σωματιδίων πολλαπλασιάζονται (μέσω βρόχου επανάληψης for) με ένα κατάλληλο συντελεστή προκειμένου η αρχική κινητική ενέργεια του συστήματος να έχει τιμή που να αντιστοιχεί στην θερμοκρασία του συστήματος **Temp**. Ο συντελεστής αυτός (**velScale**) προκύπτει από την σχέση 8 και ισούται με τη ρίζα του λόγου της θερμοκρασίας **Temp** πολλαπλασιασμένη με τον αριθμό των διαστάσεων **nDim** προς τη μέση τιμή του τετραγώνου της ταχύτητας **totV2** (σχέση 13 και η μέση τιμή του τετραγώνου της ταχύτητας **totV2** από την σχέση 14).

$$velScale = \sqrt{\frac{nDim * Temp}{totV2}} \quad (13)$$

$$totV2 = \frac{\sum vels * vels}{nPart} \quad (14)$$

Ολοκληρώνοντας το πρώτο τμήμα του προγράμματος (αρχικοποίηση) υπολογίστηκε η αρχική τιμή των δυνάμεων που δέχονται τα σωματίδια εξαιτίας του δυναμικού Lennard-Jones. Για την επίτευξη του σκοπού αυτού χρησιμοποιήθηκε η συνάρτηση **LJ_Force**. Τα ορίσματα της συνάρτησης αυτής είναι ο πίνακας συντεταγμένων **Coords** και το μήκος της ακμής του κουτιού **L**. Αρχικά, ορίζεται ο πίνακας των δυνάμεων **forces**, ίδιων διαστάσεων με τον πίνακα **Coords**, στον οποίο αποθηκεύεται, για κάθε σωματίδιο, η δύναμη κατά μήκος όλων των αξόνων. Στη συνέχεια, ο αριθμός των σωματιδίων εντός της συνάρτησης (στα ορίσματα της συνάρτησης δεν συμπεριλαμβάνεται ο αριθμός των σωματιδίων με αποτέλεσμα να μην συμπεριλαμβάνεται στις τοπικές μεταβλητές) λαμβάνεται από τον αριθμό των στηλών του πίνακα **forces**. Ειδικότερα, οι δυνάμεις ασκούνται μεταξύ ζευγαριών σωματιδίων. Επομένως, χρησιμοποιούνται δύο (2) εμφωλευμένοι βρόχοι επανάληψης, όπου ο δείκτης **nPartA** του εξωτερικού βρόχου λαμβάνει τιμές για εύρος 1 έως **nPart-1** και ο εσωτερικός δείκτης **nPartB** από **nPartA+1** έως **nPart**, προκειμένου να μην λαμβάνεται δύο φορές το ίδιο ζευγάρι σωματιδίων. Συγκεκριμένα η τιμή των δεικτών αντιστοιχεί στη θέση του σωματιδίου εντός των πινάκων **Coords** και **forces**. Έτσι, με τους δύο εμφωλευμένους βρόχους επανάληψης for λαμβάνεται ένα ζευγάρι σωματιδίων το οποίο αντιστοιχίζεται στις τιμές των μεταβλητών **nPartA** και **nPartB**. Με την χρήση, λοιπόν, των δύο δεικτών λαμβάνεται η μεταξύ τους απόσταση των δυο σωματιδίων, διάνυσμα **dr**, ως η διαφορά της αντίστοιχων τιμών θέσης του πίνακα **Coords**. Ακολούθως, υπολογίζεται το τετράγωνο του διανύσματος **dr** καθώς και το αντίστροφο διάνυσμα του τετραγώνου του **dr**. Τέλος, μέσω των σχέσεων 10, 11 και 12 υπολογίζεται η δύναμη που ασκείται μεταξύ των σωματιδίων και λόγω του τρίτου νόμου του Νεύτωνα δράσης - αντίδρασης η υπολογισθείσα δύναμη προστίθεται στη δύναμη του σωματιδίου **nPartA** και αφαιρείται από την δύναμη του σωματιδίου **nPartB**. Ωστόσο στην υλοποίηση του προγράμματος εντός των βρόχων η δύναμη που υπολογίζεται δεν έχει πολλαπλασιασθεί με τον σταθερό όρο 48. Αυτό συμβαίνει για λόγους απόδοσης και μετά την ολοκλήρωση των επαναλήψεων κάθε στοιχείο του πίνακα δυνάμεων **forces**, στον οποίο είναι αποθηκευμένες οι τιμές των δυνάμεων κάθε σωματιδίου για όλους τους άξονες, πολλαπλασιάζεται με τον σταθερό όρο 48. Από την συνάρτηση **LJ_Force** επιστρέφεται ο πίνακας **forces**.

Ολοκληρώνοντας, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι εντός των εμφωλευμένων βρόχων επανάληψης for της συνάρτησης **LJ_Force** χρησιμοποιήθηκε η συνάρτηση **distPBC3D**. Σκοπός της συνάρτησης αυτής είναι να κάνει έλεγχο συνοριακών συνθηκών καθώς το διάνυσμα απόστασης **dr** μεταξύ δύο σωματιδίων θα πρέπει να βρίσκεται εντός των ορίων $[-\frac{L}{2}x, \frac{L}{2}x]$, $[-\frac{L}{2}y, \frac{L}{2}y]$ και $[-\frac{L}{2}z, \frac{L}{2}z]$. Οι συνθήκες αυτές είναι αναγκαίο να ισχύουν καθώς διασφαλίζουν ότι το ζευγάρι των σωματιδίων βρίσκεται εντός του κουτιού, που αποτελεί το σύστημα. Τα ορίσματα της συνάρτησης είναι το διάνυσμα απόστασης του ζεύγους σωματιδίων **dr** και το μήκος της ακμής του κουτιού **L**. Έτσι, με την χρήση ενός βρόχου επανάληψης for λαμβάνονται μια - μια οι διαστάσεις του συστήματος και μέσω μια εντολής ελέγχου if - elseif εξετάζεται η περίπτωση όπου η τιμή της απόστασης **dr** κατά μήκος της αντίστοιχης διάστασης είναι μεγαλύτερη του $\frac{L}{2}$, όπου αν αληθεύει τότε αφαιρείται από την τιμή της απόστασης το μήκος **L**, ενώ στην περίπτωση που είναι μικρότερη του $-\frac{L}{2}$, τότε προστίθεται ο όρος **L**. Τέλος, από την συνάρτηση **distPBC3D** επιστρέφεται το νέο διάνυσμα **dr**.

Το τμήμα της αρχικοποίησης του προγράμματος ολοκληρώνεται με την εκκίνηση ενός κενού ιστογράμματος το οποίο ενημερώνεται καθ' όλη την εκτέλεση του προγράμματος και ακολουθεί τις τιμές των ταχυτήτων των σωματιδίων. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιείται η συνάρτηση **hisdotgram**. Η συνάρτηση αυτή επιστρέφει ένα structure **h** για το οποίο κατά την αρχικοποίηση ο μετρητής **count** των δεδομένων που έχουν εισαχθεί στο ιστόγραμμα τίθεται ίσος με μηδέν, το εύρος των τιμών του άξονα **x** **range** αρχικοποιείται σε τιμές **[-10,10]** και το βήμα του εύρους αυτού **increment** ισούται με 0.1. Τέλος, τα δεδομένα του ιστογράμματος αποθηκεύονται σε ένα αρχείο **LJvel_hist.dat** με συχνότητα **outFreq** η οποία τίθεται ίση με 1000.

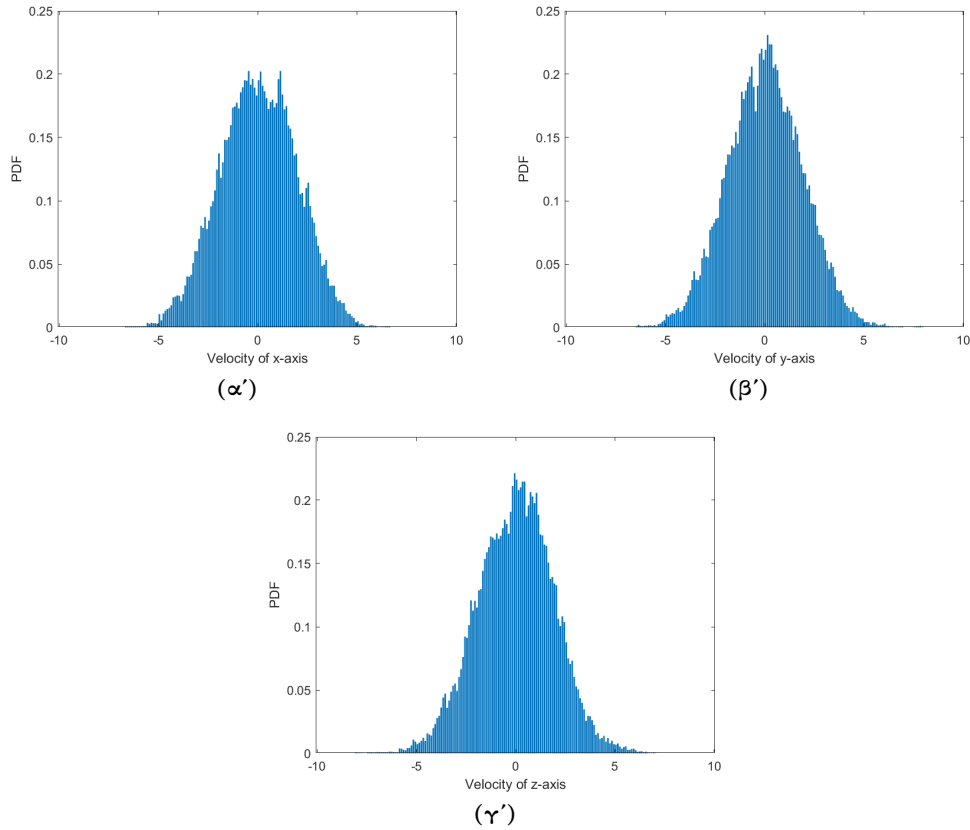
Στη συνέχεια ακολουθεί το δεύτερο τμήμα του προγράμματος, η μοριακή δυναμική, στο οποίο υλοποιείται το θερμοστατικό μοντέλο του Andersen. Το μοντέλο αυτό είναι βηματικό και ο συνολικός αριθμός βημάτων καθορίζεται από την μεταβλητή **nSteps**. Ειδικότερα, με την χρήση ενός βρόχους επανάληψης for λαμβάνονται με βήμα ένα όλα τα βήματα, όπου για κάθε ένα πραγματοποιείται ένα σύνολο υπολογισμών, οι οποίοι θα περιγραφούν στη συνέχεια. Καθ' όλη την διάρκεια του βρόχου επανάληψης χρησιμοποιείται η μεταβλητή **time**, η τιμή της οποίας αντιστοιχεί στο χρονικό διάστημα που συμβαίνει κάθε βήμα του βρόχου επανάληψης και για κάθε επανάληψη αυξάνεται κατά **dt=0.0001**.

Σε κάθε βήμα του βρόχου επανάληψης for της μοριακής δυναμικής πραγματοποιείται ο υπολογισμός των νέων συντεταγμένων θέσης και ταχυτήτων των σωματιδίων και των νέων τιμών των δυνάμεων που ασκούνται σε κάθε ένα σωματίδιο. Στη συνέχεια εφαρμόζεται το θερμοστατικό μοντέλο και τέλος λαμβάνεται το δείγμα ταχυτήτων των σωματιδίων που εισάγεται στο ιστόγραμμα.

Ειδικότερα, η ενημέρωση των συντεταγμένων θέσης των σωματιδίων γίνεται σύμφωνα με την σχέση:

$$\vec{r} = \vec{r} + dt * \vec{u} + \frac{1}{2} * \vec{F} * dt^2 \quad (15)$$

Στη σχέση 15 το διάνυσμα θέσης **r** αντιστοιχεί στον πίνακα θέσεων **Coords**, το διάνυσμα ταχύτητας **u** στο πίνακα ταχυτήτων **vels** και το διάνυσμα της δύναμης **F** στον πίνακα των δυνάμεων κάθε σωματιδίου **forces**. Οι σταθεροί όροι **dt** και **dt²** έλαβαν τιμές κατά την αρχικοποίηση. Ωστόσο, ο υπολογισμός αυτός δεν είναι επαρκής και είναι αναγκαίο να πραγματοποιηθεί έλεγχος συνοριακών συνθηκών για τον πίνακα συντεταγμένων θέσης **Coords**, καθώς κάθε συντεταγμένη του διανύσματος θέσης του σωματιδίου θα πρέπει να βρίσκεται εντός των ορίων **[0, L]** προκειμένου το σωματίδιο να βρίσκεται εντός του συστήματος. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η συνάρτηση **PBC3D**, η οποία λαμβάνει ως όρισμα το διάνυσμα θέσης ενός σωματιδίου και το μήκος της ακμής του κουτιού του συστήματος. Έτσι, με την χρήση ενός βρόχου επανάληψης for λαμβάνονται μια - μια οι διαστάσεις του συστήματος και μέσω μια εντολής ελέγχου if - elseif εξετάζεται η περίπτωση όπου η τιμή της θέσης **Coords** κατά μήκος της αντίστοιχης διάστασης είναι μεγαλύτερη του **L**, όπου αν αληθεύει τότε αφαιρείται από την τιμή της θέσης το μήκος **L**, ενώ στην περίπτωση που είναι μικρότερη του 0, τότε προστίθεται ο όρος **L**.



Σχήμα 5: Διαγράμματα που λήφθηκαν από την εκτέλεση του προγράμματος Lennard-Jones Particles in NVT για συχνότητα στοχαστικών συγκρούσεων $\nu=0.1$. (α') Ιστόγραμμα των ταχυτήτων όλων των σωματιδίων κατά τον άξονα x. (β') Ιστόγραμμα των ταχυτήτων όλων των σωματιδίων κατά τον άξονα y. (γ') Ιστόγραμμα των ταχυτήτων όλων των σωματιδίων κατά τον άξονα z.

Η ενημέρωση των τιμών της ταχύτητας των σωματιδίων γίνεται σύμφωνα με την σχέση:

$$\vec{u} = \vec{u} + \frac{1}{2} * \vec{F} * dt \quad (16)$$

Επίσης, στη σχέση 16 το διάνυσμα το διάνυσμα ταχύτητας \vec{u} στο πίνακα ταχυτήτων **vels** και το το διάνυσμα της δύναμης \vec{F} στον πίνακα των δυνάμεων κάθε σωματιδίου **forces**. Επιπλέον, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι στις δύο εξισώσεις κίνησης 15 και 16 ο όρος του διανύσματος δύναμης είναι διαιρεμένος με την μάζα του σωματιδίου, προκειμένου να ισούται με την επιτάχυνση του σωματιδίου, ωστόσο επειδή η μάζα των σωματιδίων είναι μονάδα (1) παραλείπεται.

Ακολούθως, υπολογίζονται οι νέες τιμές των συντεταγμένων των δυνάμεων κάθε σωματιδίου με την συνάρτηση **LJ_Force**, η οποία περιγράφηκε αναλυτικά κατά την ανάλυση της αρχικοποίησης του προγράμματος. Επιπρόσθετα, για τις νέες τιμές των δυνάμεων του πίνακα **forces** επανυπολογίζονται οι συντεταγμένες της ταχύτητας κάθε σωματιδίου του πίνακα **vels** από την σχέση 16.

Επόμενο κομμάτι του τμήματος της μοριακής δυναμικής του προγράμματος είναι η εφαρμογή του θερμοστατικού μοντέλου του Andersen. Στο συγκεκριμένο σημείο του προγράμματος ο φοιτητής άλλαξε τον τρόπο υλοποίησης προκειμένου αυτό το κομμάτι του κώδικα να γίνει αποδοτικότερο. Ειδικότερα, για κάθε σωματίδιο λαμβάνεται μια τυχαία τιμή από κανονική κατανομή και οι τιμές αυτές αποθηκεύονται σε ένα διάνυσμα **randCollision** (αριθμός στηλών ίσος με τον αριθμό των σωματιδίων). Ακολούθως, εξετάζεται ποιες από τις τυχαίες τιμές του πίνακα **randCollision** είναι μικρότερες του γινομένου $\nu * dt$, όπου ν η θερμοστατική παράμετρος αναφορικά με την συχνότητα συγκρούσεων με την δεξαμενή θερμότητας. Έτσι αποθηκεύεται σε διάνυσμα **partCollision** με την χρήση λογικών τελεστών 1 και 0 σε ποια σωματίδια η τυχαία τιμή που λήφθηκε επαληθεύει την ανισότητα. Η διαδικασία αυτή προσομοιώνει η περιστασιακή τυχαία επιλογή σωματιδίων πάνω στα οποία δρουν οι στοχαστικές δυνάμεις, που αντιπροσωπεύουν την σύνδεση του συστήματος σωματιδίων με την δεξαμενή θερμότητας. Η ταχύτητα, λοιπόν, των σωματιδίων πάνω στα οποία δρουν οι στοχαστικές δυνάμεις αντικαθίστανται από μια τυχαία τιμή κανονικής κατανομής με μέση τιμή $\mu=0$ και τυπική απόκλιση $\nu_{STD}=2.236$.

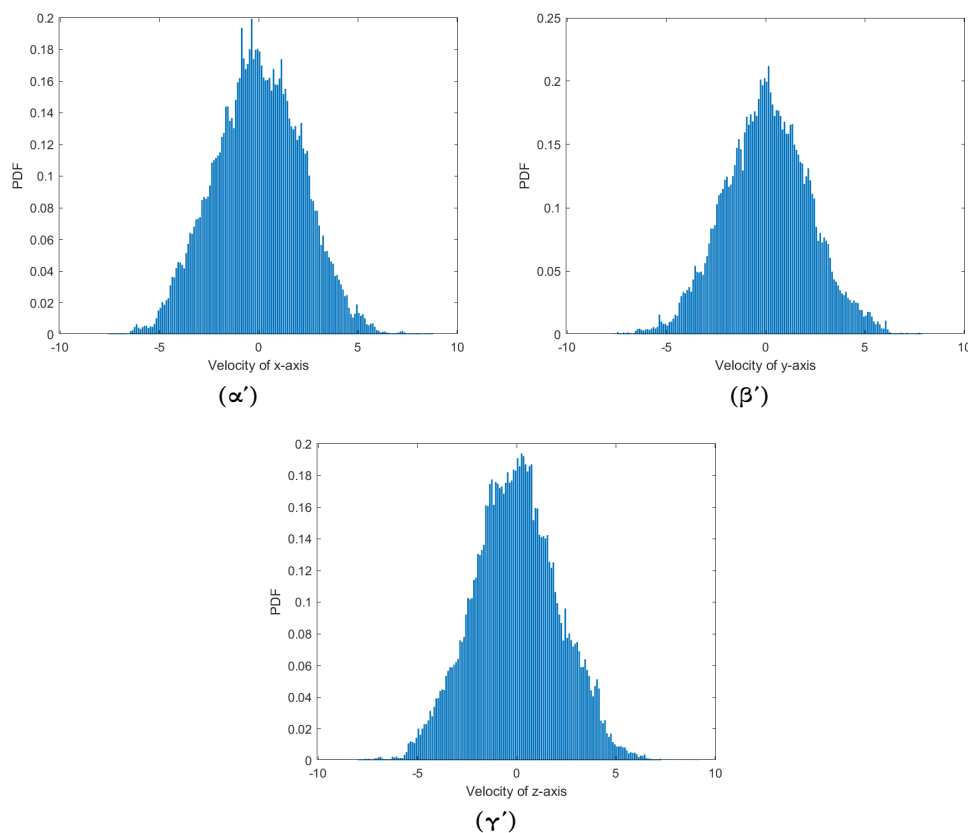
Ολοκληρώνοντας, η τιμή του χρόνου αυξάνεται κατά dt για την επόμενη επανάληψη και στη συνέχεια λαμβάνονται οι τιμές των ταχυτήτων για το ιστόγραμμα. Συγκεκριμένα, δείγμα ταχυτήτων λαμβάνεται όταν το υπόλοιπο της διαίρεσης του αριθμού των βημάτων προς το **sampleFreq** (συχνότητα λήψης τιμών θέσης και ταχύτητας) είναι μηδέν τότε ο

μετρητής δειγματοληψίας **sampleCounter** αυξάνεται κατά ένα (1) και προστίθεται στο ιστόγραμμα μια συντεταγμένη της ταχύτητας (στο πρόγραμμα που δόθηκε στο φοιτητή επιλέχθηκε ο άξονας x) κάθε σωματιδίου με χρήση της εντολής **histogram**. Επιπλέον, εντός της συνάρτησης πραγματοποιείται έλεγχος αν η τιμή της ταχύτητας είναι εντός του εύρους που ορίστηκε το ιστόγραμμα και στην περίπτωση που είναι εκτός η συνάρτηση επιστρέφει μήνυμα σφάλματος.

Ειδικότερα, στο τέλος κάθε βρόχου επανάληψης εκτυπώνεται στο Command window το βήμα της επανάληψης στο οποίο βρίσκεται η προσομοίωση κάθε φορά που το υπόλοιπο της διαίρεσης του βήματος επανάληψης με τη συχνότητα εκτύπωσης **printFreq** είναι μηδέν.

Το τελευταίο τμήμα του προγράμματος αποτελείται από δύο εντολές. Στην πρώτη εντολή γίνεται κανονικοποίηση του ιστογράμματος προκειμένου το εμβαδόν του να ισούται με τη μονάδα (1). Στην επόμενη πραγματοποιείται εκτύπωση του ιστογράμματος με την built-in εντολή της Matlab, **bar**. Το πρόγραμμα εκτελέστηκε 3 φορές από τον φοιτητή, όπου κάθε φορά εκτυπώνεται το ιστόγραμμα για διαφορετικό άξονα. Ακολουθούν, λοιπόν, τα εκτυπωμένα ιστόγραμμα των ταχυτήτων στους άξονες x , y και z .

Γίνεται, λοιπόν, αντιληπτό από το σχήμα 5 ότι το θερμοστατικό μοντέλο του Andersen παράγει όντως κανονική κατανομή ταχυτήτων σε όλους τους άξονες. Επιπλέον, το πρόγραμμα εκτελέστηκε ξανά για 3 φορές με αυξημένη την συχνότητα των στοχαστικών συγκρούσεων με την δεξαμενή θερμότητας και ίση με **nu=10** (αρχική τιμή της προηγούμενης εκτέλεσης 0.1). Τα ιστογράμματα παρουσιάζονται στα σχήματα 5 και 6.



Σχήμα 6: Διαγράμματα που λήφθηκαν από την εκτέλεση του προγράμματος Lennard-Jones Particles in NVT για συχνότητα στοχαστικών συγκρούσεων **nu=10**. (α') Ιστόγραμμα των ταχυτήτων όλων των σωματιδίων κατά τον άξονα x . (β') Ιστόγραμμα των ταχυτήτων όλων των σωματιδίων κατά τον άξονα y . (γ') Ιστόγραμμα των ταχυτήτων όλων των σωματιδίων κατά τον άξονα z .

Από το σχήμα 6, λοιπόν, γίνεται αντιληπτό ότι η επιθυμητή κανονική κατανομή των ταχυτήτων είναι ανεξάρτητη της συχνότητας στοχαστικών συγκρούσεων των σωματιδίων με την δεξαμενή θερμότητας.

3 Diatomic Lennard - Jones Molecules

Το πρόγραμμα αυτού του παραδείγματος σχετίζεται με τη χρήση του αλγόριθμου MTS (Multiple Time Step) για την ολοκλήρωση ως προς τον χρόνο. Συγκεκριμένα, προσομοιώνεται στο χώρο η μοριακή δυναμική διατομικών μορίων εντός δυναμικού Lennard-Jones. Επομένως, η δύναμη που ασκείται σε κάθε άτομο διαχωρίζεται σε μικρής και μεγάλης εμβέλειας.

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_{short} + \mathbf{F}_{long} \quad (17)$$

Ο διαχωρισμός αυτός αν και αυθαίρετος επιτρέπει να διαιρεθεί το δυναμικό σε μικρής εμβέλειας αλληλεπιδράσεις, οι οποίες είναι υπεύθυνες για τις δονήσεις του μοριακού δεσμού των δύο ατόμων, και σε μεγάλης εμβέλειας ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων. Ο διαχωρισμός αυτός βασίζεται στο γεγονός ότι στο χρονικό διάστημα των δονήσεων των ατόμων το δυναμικό μεγάλης εμβέλειας δεν μεταβάλλεται σημαντικά και επομένως δεν είναι απαραίτητος ο εκ νέου υπολογισμός του για τα χρονικά διαστήματα που υπολογίζεται το μικρής εμβέλειας δυναμικό. Επιπλέον, ο υπολογισμός των αλληλεπιδράσεων μεγάλης εμβέλειας είναι περισσότερο χρονοβόρος από τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μικρής εμβέλειας. Όλα τα παραπάνω συντελούν στη χρήση πολλαπλών χρονικών βημάτων, ένα μικρό για τις δονήσεις των ατόμων και ένα αρκετά μεγαλύτερο για τις απομένουσες αλληλεπιδράσεις.

Επιπλέον, στο πρόγραμμα μαζί με το δυναμικό μικρής εμβέλειας λαμβάνεται υπόψη και το δυναμικό του δεσμού του κάθε μορίου. Ειδικότερα, λαμβάνεται μοντέλο μεταβλητού μήκους δεσμού το οποίο δίνεται από το δυναμικό

$$U_{bond}(l) = \frac{1}{2} k_b (l - l_0)^2 \quad (18)$$

$$F_{bond} = k_b (l - l_0) \quad (19)$$

όπου l είναι η απόσταση ανάμεσα στα δύο άτομα του μορίου.

Έτσι, για το μικρό χρονικό βήμα στο δυναμικό αθροίζεται και το δυναμικό του δεσμού με αποτέλεσμα η νέα δύναμη που υπολογίζεται να είναι το άθροισμα των δυνάμεων των δύο δυναμικών.

$$U_{LJ} = U_{bond} + U_{short} \quad (20)$$

$$F = F_{bond} + F_{short} = k_b (l - l_0) + F_{LJ} \quad (21)$$

Ολοκληρώνοντας το θεωρητικό υπόβαθρο του προγράμματος είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι η προσομοίωση πραγματοποιήθηκε για μικροκανονική κατανομή NVE.

Το πρόγραμμα, λοιπόν, που δόθηκε αποτελείται και αυτό από τρία (3) τμήματα. Το πρώτο τμήμα αφορά την αρχικοποίηση των παραμέτρων, το δεύτερο υλοποιεί τον αλγόριθμο της **script_LJ_Diatomic** και το τελευταίο εκτυπώνει τα ζητούμενα διαγράμματα θέσης και της κατανομής των ταχυτήτων των ατόμων σε κάθε για κάθε άξονα.

Ειδικότερα, στο πρώτο κομμάτι του κώδικα αρχικοποιούνται τα ακόλουθα μεγέθη: Ειδικότερα, στο πρώτο κομμάτι του κώδικα αρχικοποιούνται τα ακόλουθα μεγέθη:

- Αριθμός διατομικών μορίων: $nMols = 125$
- Συνολικός αριθμός ατόμων: $nPart = 2 * nMols = 250$
- Πυκνότητα μορίων: $density = 0.365$
- Μάζα των σωματιδίων: $mass = 1$
- Μέγεθος περιοχής αλλαγής δύναμης από μικρής σε μεγάλη εμβέλεια: $lambda = 0.3$
- Εξωτερική ακτίνα της περιοχής αλλαγής δύναμης: $Rm = 1.7$
- Ακτίνα αποκοπής για τον υπολογισμό της δύναμης Lennard - Jones: $Rc = 3.0$
- Ακτίνα αποκοπής στο τετράγωνο: $Rc2 = Rc^2$
- Απόσταση ατόμων ενός μορίου: $lBond = 1$
- Ισχύς δεσμού: $kBond = 50000$
- Χρονικό διάστημα βήματος για την δύναμης μεγάλης εμβέλειας: $dt = 0.001$
- Αριθμός επαναλήψεων υπολογισμού της δύναμης μικρής εμβέλειας πριν τον νέο υπολογισμό της δύναμης μεγάλης εμβέλειας: $nRepeat = 10$
- Χρονικό διάστημα βήματος για την δύναμης μικρής εμβέλειας: $dtShort = dt / nRepeat$
- Θερμοκρασία προσομοίωσης: $Temp = 3.0$
- Συνολικός αριθμός βημάτων: $nSteps = 10000$
- Συχνότητα λήψης τιμών θέσης και ταχύτητας: $sampleFreq = 10$
- Μετρητής δειγματοληψίας: $sampleCounter = 0$
- Συχνότητα εκτύπωσης: $printFreq = 100$

Επιπλέον, με τα παραπάνω μεγέθη έγινε παραμετροποίηση των αρχικών τιμών της θέσης, της ταχύτητας και της ορμής των σωματιδίων του συστήματος, θέτοντας της αρχική κινητική ενέργεια ίση με $nDim * KbT/2$. Τέλος, υπολογίσθηκαν οι αρχικές τιμές των δυνάμεων που ασκείται σε κάθε σωματίδιο και εκκινήθηκαν τρία κενά ιστογράμματα, τα οποία θα ακολουθούν την ταχύτητα σε κάθε άξονα των σωματιδίων του συστήματος.

Για την παραμετροποίηση της αρχικής διάταξης των μορίων και των ατόμων στο χώρο χρησιμοποιήθηκε η συνάρτηση **initDiatomicConfig**. Ως ορίσματα στη συνάρτηση δίνονται ο αριθμός των μορίων **nMols**, η πυκνότητα τους **density** και η απόσταση των ατόμων εντός των μορίων **lBond**. Εντός της συνάρτησης καλείται η συνάρτηση **initCubicGrid** προκειμένου να τοποθετηθούν τα κέντρα μάζας των μορίων εντός ενός κυβικού πλέγματος. Η συνάρτηση αυτή περιγράφηκε και εξηγήθηκε η λειτουργία της κατά την ανάλυση του προγράμματος του δεύτερου παραδείγματος **Lennard-Jones Particles in NVT**. Έτσι από την συνάρτηση αυτή επιστρέφεται ένας ένας πίνακας που περιέχει

τις συντεταγμένες των θέσεων των κέντρων μαζών των μορίων, **coordsCOM** και την ακμή **L** του κουτιού (κυβικού πλέγματος) εντός των οποίων βρίσκονται τα μόρια και τα άτομα. Στην συνέχεια, αρχικοποιείται ένας κενός πίνακας **coords** διαστάσεων $3 \times \mathbf{nMol} \times 2$, όπου τρεις (3) είναι οι διαστάσεις του χώρου και $\mathbf{nMol} \times 2$ ο αριθμός των ατόμων. Ακολούθως, μέσω ενός βρόχου επανάληψης **for** λαμβάνονται βηματικά τα άτομα των μορίων και τοποθετούνται σε μια τυχαία διεύθυνση γύρω από τον κέντρο μάζας του μορίου που συνιστούν και η τιμή της θέσης τους αποθηκεύεται στον πίνακα των συντεταγμένων θέσης των ατόμων **coords**. Τέλος, με την χρήση της συνάρτησης **PBC3D**, η λειτουργία της οποίας επίσης περιγράφηκε στο δεύτερο παράδειγμα **Lennard-Jones Particles in NVT**, διορθώνεται η τιμή της συντεταγμένης της θέσης για όσα άτομα βρίσκονται εκτός των ορίων του κουτιού.

Έχοντας υπολογίσει την αρχική θέση των ατόμων και των μορίων εντός του κουτιού ακολουθεί η αρχικοποίηση του πίνακα των ταχυτήτων των ατόμων. Ο υπολογισμός των αρχικών ταχυτήτων αποτελείται από τέσσερα (4) τμήματα. Αρχικά ορίζεται ο πίνακας των ταχυτήτων **vels**, στη συνέχεια δίνονται τυχαίες τιμές από κανονική κατανομή στα άτομα και τέλος η τιμή των ταχυτήτων μεταβάλλεται κατάλληλα προκειμένου η συνολική ορμή του κέντρου μάζας να είναι μηδέν και η συνολική κινητική ενέργεια να δίνεται από την σχέση $3 * kBT/2$, η οποία σχετίζεται με τη θερμοκρασία του συστήματος των ατόμων. Η διαδικασία αυτή αρχικοποίησης των ταχυτήτων των ατόμων περιγράφεται αναλυτικά στο δεύτερο παράδειγμα **Lennard-Jones Particles in NVT**.

Το τμήμα της αρχικοποίησης του προγράμματος ολοκληρώνεται με την εκκίνηση τριών κενών ιστογραμμάτων τα οποία ενημερώνονται καθ' όλη την εκτέλεση του προγράμματος και ακολουθούν τις τιμές των ταχυτήτων των ατόμων για κάθε άξονα αντίστοιχα. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιείται η συνάρτηση **hisdotgram**. Η συνάρτηση αυτή επιστρέφει **structure h1, h1, h1**, για κάθε ιστόγραμμα αντίστοιχα, για τα οποία κατά την αρχικοποίηση ο μετρητής **count** των δεδομένων που έχουν εισαχθεί στο ιστόγραμμα τίθεται ίσος με μηδέν, το εύρος των τιμών του άξονα x **range** αρχικοποιείται σε τιμές $[-100,100]$ και το βήμα του εύρους αυτού **increment** ισούται με 0.1. Τέλος, τα δεδομένα του ιστογράμματος αποθηκεύονται σε τρία αρχεία **LJvel_hist1.dat**, **LJvel_hist2.dat** και **LJvel_hist3.dat** με συχνότητα **outFreq** η οποία τίθεται ίση με 1000.

Επείτα, ακολουθεί το δεύτερο τμήμα του προγράμματος, η μοριακή δυναμική. Αρχικά, υπολογίζονται οι δυνάμεις μικρής και μεγάλης εμβέλειας και του μοριακού δεσμού μέσω τριών (3) συναρτήσεων **LJ_ForceLong**, **LJ_ForceShort** και **bondForce**. Ειδικότερα, η συνάρτηση **LJ_ForceLong** τον πίνακα των συντεταγμένων θέσης των ατόμων, την ακμή του κουτιού, το τετράγωνο της ακτίνας αποκοπής **Rc2**, την εξωτερική ακτίνα της περιοχής αλλαγής δύναμης από μικρής σε μεγάλης εμβέλειας **Rm** και το μήκος της περιοχής αυτής **lambda**. Αρχικά, στη συνάρτηση ορίζεται ένας πίνακας **forces**, στον οποίο αποθηκεύεται η τιμή της δύναμης που ασκείται σε κάθε άτομο από την μεγάλης εμβέλειας δύναμης Lennard - Jones, και στη συνέχεια υπολογίζεται ο αριθμός των ατόμων, η εσωτερική ακτίνα της περιοχής αλλαγής δύναμης **Rs** και το τετράγωνο της εσωτερικής και εξωτερικής ακτίνας της περιοχής μετάβασης. Ειδικότερα, για αποστάσεις ατόμων μικρότερες της εσωτερικής ακτίνας **Rs** λαμβάνουμε υπόψη μόνο τη δύναμη Lennard - Jones μικρής εμβέλειας ενώ για αποστάσεις μεγαλύτερες της εξωτερικής ακτίνας **Rm** θεωρείται ότι η μοναδική δύναμη είναι αυτής της μεγάλης εμβέλειας Lennard - Jones. Για την αποστάσεις εντός της περιοχής μετάβασης από τη μια δύναμη στην άλλη χρησιμοποιείται η δύναμη μεταβολής (switching), η οποία ισούται με

$$force = \frac{6 * delta * (delta - 1) * energyLJ}{lambda * dr} - delta^2 * (2 * delta - 3) * forceLJ \quad (22)$$

όπου

$$delta = \frac{(dr - Rs)}{lambda} \quad (23)$$

$$energyLJ = U(r) = 4 \left[\left(\frac{1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r} \right)^6 \right] \quad (24)$$

$$forceLJ = 48r \left(\frac{1}{r} \right)^8 \left[\left(\frac{1}{r} \right)^6 - 0.5 \right] \quad (25)$$

Ακολούθως, στη συνάρτηση **LJ_ForceLong** λαμβάνονται διαδοχικά ζευγάρια ατόμων μέσω δύο (2) βρόχων επανάληψης **for**, όπου αφού πρώτα ελεγχθεί ότι δεν ανήκουν στο ίδιο μόριο υπολογίζεται η μεταξύ τους απόσταση. Τέλος, εξετάζεται αν η απόσταση των δύο ατόμων μικρότερη της ακτίνας αποκοπής της μεγάλης εμβέλειας **Rc** και μεγαλύτερη της εσωτερικής ακτίνας **Rs**. Στην περίπτωση που έλεγχος αυτός είναι ψευδής δεν υπολογίζεται δύναμη αλληλεπίδρασης των δύο ατόμων ενώ αν είναι αληθής τότε υπολογίζεται η δύναμη Lennard - Jones, όπως περιγράφηκε στη συνάρτηση **ForceLJ** του δεύτερου προγράμματος. Στη συνέχεια, εξετάζεται αν η απόσταση των δύο σωματιδίων είναι μεγαλύτερη της εξωτερικής ακτίνας όπου για αληθή συνθήκη η δύναμη ισούται με την υπολογισμένη δύναμη Lennard - Jones ενώ για ψευδή συνθήκη υπολογίζεται η δύναμη μετάβασης από τις σχέσεις 22, 23, 24 και 25. Ολοκληρώνοντας, η υπολογισμένη δύναμη προστίθεται στο ένα άτομο και στο άλλο αφαιρείται καθώς εφαρμόζεται ο νόμος Δράσης - Αντίδρασης του Νεύτωνα. Η ίδια διαδικασία ακολουθείται και στην συνάρτηση για τον υπολογισμό της δύναμης μικρής εμβέλειας **LJ_ForceShort** με την διαφορά ωστόσο ότι για τον υπολογισμό της δύναμης πρέπει να αληθεύει η συνθήκη ότι η απόσταση των δύο ατόμων να είναι μικρότερη της εξωτερικής ακτίνας και επίσης για την επιλογή της δύναμης μικρής εμβέλειας ή δύναμης μετάβασης ελέγχεται η συνθήκη για τον αν είναι μικρότερη ή μεγαλύτερη η απόσταση των ατόμων από την εσωτερική ακτίνα. Η τελευταία συνάρτηση που χρησιμοποιείται στην αρχικοποίηση των δυνάμεων είναι η **bondForce** μέσω της οποίας υπολογίζεται η δύναμη του δεσμού που ασκείται σε κάθε άτομο του μορίου. Η συνάρτηση δέχεται ως ορίσματα τον πίνακα συντεταγμένων θέσης των ατόμων **coords**, την ακμή **L**

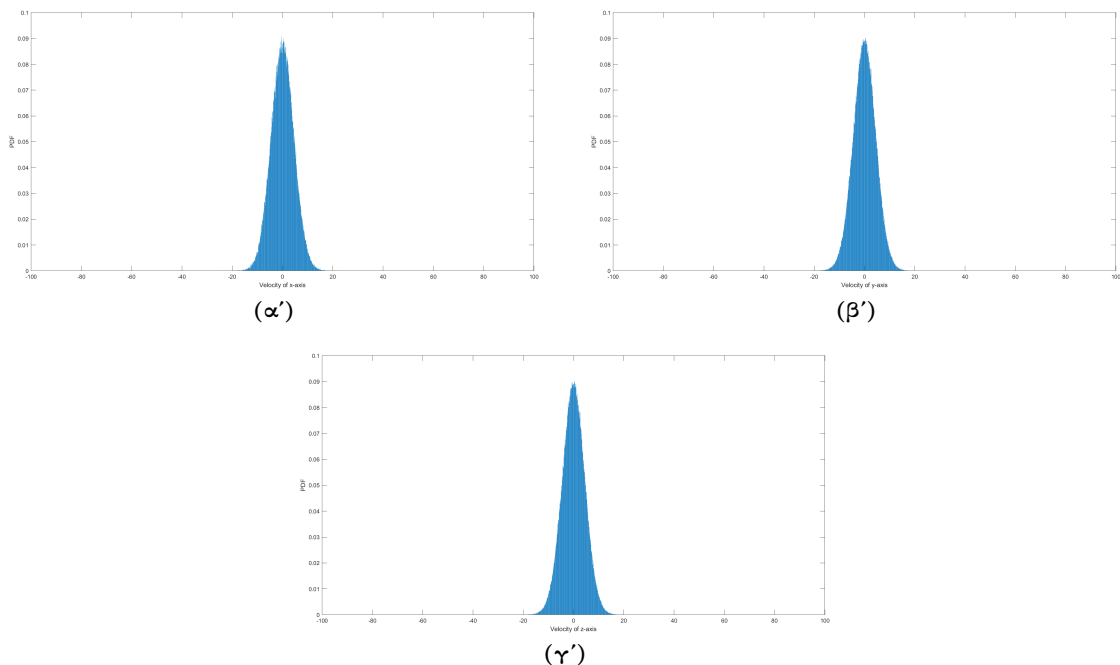
του κουτιού, το μήκος του δεσμού των μορίων **IBond** και την ισχύ του δεσμού **kBond**. Αρχικά ορίζεται ο πίνακας **forces** στον οποίο αποθηκεύεται η τιμή της δύναμης που ασκείται σε κάθε σωματίδιο. Ακολούθως, με την χρήση ενός βρόχου επανάληψης for λαμβάνεται κάθε ζευγάρι ατόμων που συνιστούν ένα μόριο και από υπολογίζεται η μεταξύ τους απόσταση και η δύναμη του δεσμού από την σχέση 19. Η δύναμη αυτή προστίθεται στο ένα άτομο και αφαιρείται από το άλλο, λόγω του τρίτου νόμου του Νεύτωνα δράσης - αντίδρασης. Η συνάρτηση, τέλος, επιστρέφει τον πίνακα **forces**.

Στη συνέχεια του τμήματος της μοριακής δυναμικής υλοποιείται η προσομοίωση του προγράμματος. Το μοντέλο αυτό είναι βηματικό και ο συνολικός αριθμός βημάτων καθορίζεται από την μεταβλητή **nSteps**. Ειδικότερα, με την χρήση ενός βρόχου επανάληψης for λαμβάνονται όλα τα βήματα, όπου για κάθε ένα πραγματοποιείται ένα σύνολο υπολογισμών, οι οποίοι θα περιγραφούν στη συνέχεια. Καθ' όλη την διάρκεια του βρόχου επανάληψης χρησιμοποιείται η μεταβλητή time, η τιμή της οποίας αντιστοιχεί στο χρονικό διάστημα που συμβαίνει κάθε βήμα του βρόχου επανάληψης και για κάθε επανάληψη αυξάνεται κατά το χρονικό διάστημα βήματος της δύναμης μεγάλης εμβέλειας $dt=0.001$. Σε κάθε βήμα πρώτα ενημερώνονται οι τιμές των συντεταγμένων της ταχύτητας του πίνακα **vels** σύμφωνα με την σχέση 16. Ακολούθως μέσω ενός δεύτερου βρόχου επανάληψης for πραγματοποιούνται τα επαναληπτικά βήματα για υπολογισμό της δύναμης μικρής εμβέλειας κατά το χρονικό διάστημα **dt**. Για τον υπολογισμό της μικρής εμβέλειας δυνάμεων Lennard - Jones και μοριακού δεσμού πραγματοποιούνται **nRepeat** (10) υποβήματα. Το κάθε υποβήμα έχει χρονική διάρκεια **dtShort**. Έτσι οι υπολογισμοί που γίνονται σε κάθε υποβήμα είναι η ενημέρωση των τιμών των συντεταγμένων της ταχύτητας του πίνακα **vels** σύμφωνα με την σχέση 16, ακολούθως υπολογίζονται οι τιμές των νέων συντεταγμένων θέσεις των ατόμων στο πίνακα **coords** και τέλος εφαρμόζονται οι συναρτήσεις **LJ_ForceShort** και **bondForce** και ενημερώνονται εκ νέου οι τιμές των συντεταγμένων της ταχύτητας του πίνακα **vels**. Η προσομοίωση ολοκληρώνεται με την εφαρμογή των τριών συναρτήσεων **LJ_ForceLong**, **LJ_ForceShort** και **bondForce** για την ενημέρωση των πινακών των συντεταγμένων των δυνάμεων για κάθε άτομο και την ενημέρωση των τιμών των συντεταγμένων της ταχύτητας του πίνακα **vels** σύμφωνα με την σχέση 16. Επιπλέον, στο τέλος κάθε βήματος της προσομοίωσης ο χρόνος αυξάνεται κατά **dt** για την επόμενη επανάληψη και λαμβάνονται οι τιμές των ταχυτήτων για τα τρία ιστογράμματα κάθε φορά που το υπόλοιπο της διαίρεσης του αριθμού του βήματος προς το **sampleFreq** είναι μηδέν.

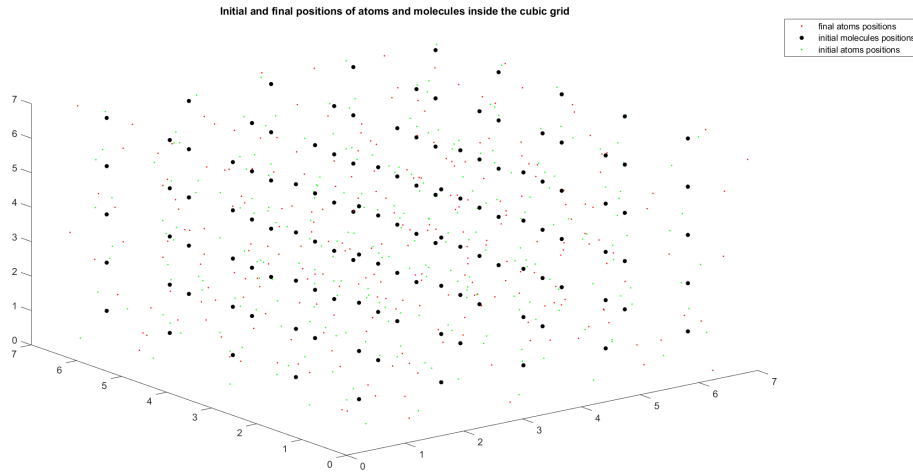
Το τελευταίο τμήμα του προγράμματος αποτελείται από τις εντολές για εκτύπωση τεσσάρων διαγραμμάτων. Ειδικότερα, γίνεται κανονικοποίηση και εκτύπωση των τριών ιστογραμμάτων για τις ταχύτητες και τέλος το τέταρτο διάγραμμα αποτελεί μια τρισδιάστατη απεικόνιση των θέσεων των μορίων και των ατόμων στην αρχή και στο τέλος της προσομοίωσης.

Επιπρόσθετα, στο πρόγραμμα που δόθηκε ο φοιτητής πραγματοποίησε debugging και επιπλέον έγραψε τον κώδικα για την εκκίνηση και εκτύπωση των διαγραμμάτων που σχεδιάζονται κατά την εκτέλεση του προγράμματος.

Στη συνέχεια ακολουθούν τα 4 διαγράμματα που σχεδιάστηκαν.



Σχήμα 7: Διαγράμματα που λήφθηκαν από την εκτέλεση του προγράμματος script LJ_Diatomic. (α') Ιστόγραμμα των ταχυτήτων όλων των σωματιδίων κατά τον άξονα x. (β') Ιστόγραμμα των ταχυτήτων όλων των σωματιδίων κατά τον άξονα y. (γ') Ιστόγραμμα των ταχυτήτων όλων των σωματιδίων κατά τον άξονα z.



Σχήμα 8: Τρισδιάστατη αναπαράσταση των θέσεων των μορίων και των ατόμων στην αρχή και στο τέλος της προσο-
μοίωσης του προγράμματος script_LJ_Diatomic.

4 Brownian Dynamics

Μία από τις προχωρημένες τεχνικές της μοριακής δυναμικής παρουσιάζεται σε αυτή την ενότητα. Ειδικότερα, είναι δυ-
νατό να μελετηθεί η κίνηση και δυναμική ενός σωματιδίου εντός δυναμικού διπλού πηγαδιού. Στη Brownian Dynamics
χρησιμοποιείται η συντηρητική δύναμη του δυναμικού συνδυαστικά με μία τυχαία δύναμη, η οποία αντιπροσωπεύει τις
συγκρούσεις των σωματιδίων με την δεξαμενή θερμότητας.

Από την πρώτη ενότητα **NVE Verlet** λαμβάνονται οι σχέσεις τόσο για το διπλό πηγάδι δυναμικού αλλά και για
την δύναμη εντός του πεδίου του δυναμικού. Και τα δύο μεγέθη ισούνται με μια δίκλαδη συνάρτηση και παρουσιάζονται
αντίστοιχα το δυναμικό και η δύναμη στις σχέσεις 1 και 2.

Το πρόγραμμα, λοιπόν, που δόθηκε αποτελείται και αυτό από τρία (3) τμήματα. Το πρώτο τμήμα αφορά την
αρχικοποίηση των παραμέτρων, το δεύτερο υλοποιεί τον αλγόριθμο της **Brownian Dynamics** και το τελευταίο
εκτυπώνει τα ζητούμενα διαγράμματα θέσης και της δυναμικής ενέργειας. Ειδικότερα, στο πρώτο κομμάτι του κώδικα
αρχικοποιούνται τα ακόλουθα μεγέθη:

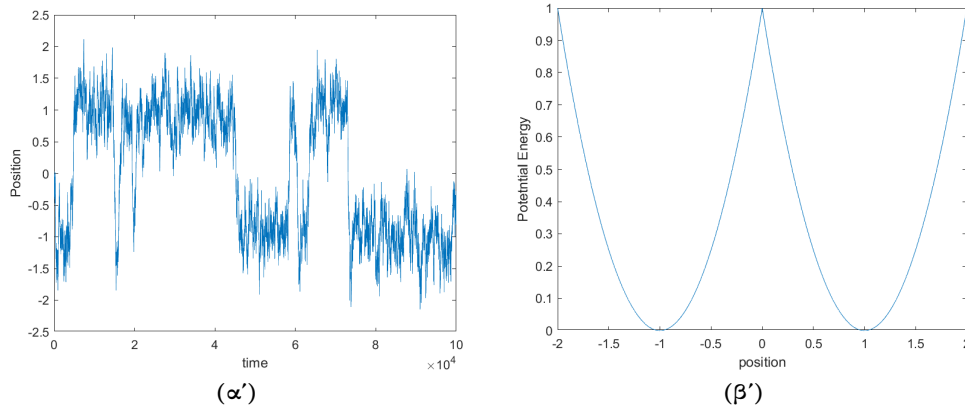
- Γινόμενο συντελεστή διάχυσης D με το χρονικό διάστημα βήματος dt : $Ddt = 0.001$
- Τετραγωνική ρίζα του γινομένου του συντελεστή διάχυσης D με το χρονικό διάστημα βήματος dt : $\sqrt{Ddt} = 0.00001$
- Αντίστροφη θερμοκρασία: $\beta = 2$
- Παράμετρος που θέτει σε κλίμακα το δυναμικό διπλού πηγαδιού: $dwPar = 1$
- Συνολικός αριθμός βημάτων: $nSteps = 100000$
- Συχνότητα λήψης τιμών θέσης και ταχύτητας: $sampleFreq = 1$
- Μετρητής δειγματοληψίας: $sampleCounter = 1$
- Πίνακας τιμών της θέσης του σωματιδίου διαστάσεων $1 \times \frac{nSteps}{sampleFreq}$: $xTraj$, όλες οι τιμές αρχικά είναι μηδέν
- Αρχική θέση του σωματιδίου για χρόνο t : $x = 0$

Στο επόμενο τμήμα του προγράμματος υλοποιείται ο αλγόριθμος της δυναμικής Brown με την χρήση ενός βρόχου
επανάληψης For. Ο αριθμός των επαναλήψεων καθορίζεται από την μεταβλητή $nSteps$ και εντός του βρόχου επανάληψης
υπολογίζεται η θέση του σωματιδίου από λαμβάνοντας υπόψη τόσο την δύναμη που του ασκείται εντός του δυναμικού
όσο και την τυχαία δύναμη, λόγω συγκρούσεων με την δεξαμενή θερμότητας. Ειδικότερα, στον υπολογισμό θέσης
του σωματιδίου χρησιμοποιείται η συνάρτηση $Force(x, prm)$, αποθηκευμένη στο αρχείο $Force.m$, μέσω της οποίας
υπολογίζεται η δύναμη που ασκείται στο σωματίδιο, η τιμή της οποίας επιστρέφεται από τη συνάρτηση. Η συνάρτηση
αυτή περιγράφηκε στην πρώτη ενότητα **NVE Verlet**. Συγκεκριμένα, η νέα θέση του σωματιδίου σε κάθε βήμα
ισούται με το άθροισμα της θέσης του στο προηγούμενο βήμα και του όρου της δύναμης του δυναμικού και της
τυχαίας δύναμης. Ο όρος του δυναμικού είναι το γινόμενο της δύναμης, που επιστρέφεται από τη συνάρτηση **Force**,
της σταθεράς **beta** (αντίστροφη θερμοκρασία) και της σταθεράς **Ddt**. Ολοκληρώνοντας, ο όρος της τυχαίας δύναμης
είναι το γινόμενο του \sqrt{Ddt} και ενός τυχαίου αριθμού που λαμβάνεται από κανονική κατανομή με μέση τιμή μηδέν (0)
και τυπική απόκλιση μονάδα (1). Έτσι, η νέα θέση του σωματιδίου υπολογίζεται μετά την εφαρμογή μιας συντηρητικής
και μιας τυχαίας δύναμης.

Στο τέλος κάθε επανάληψης πραγματοποιείται η δειγματοληψία, όπου αποθηκεύονται στους αντίστοιχους πίνακες
η τιμή της θέσης για την χρονική στιγμή $t + \Delta t$ και αυξάνεται κατά ένα ο μετρητής δειγματοληψίας. Η δειγματο-
ληψία συμβαίνει όταν το υπόλοιπο της διαίρεσης του βήματος επανάληψης προς τη συχνότητα λήψης τιμών θέσης και
ταχύτητας $sampleFreq$ είναι μηδέν και η συνθήκη αυτή ελέγχεται μέσω της εντολής ελέγχου if.

Στο τελευταίο τμήμα του προγράμματος σχεδιάζονται οι γραφικές παραστάσεις της χρονικής εξέλιξης της θέσης και της συνολικής ενέργειας του σωματιδίου συναρτήσει της θέσης. Πρώτα σχεδιάζεται το διάγραμμα θέσης - χρόνου. Ακολούθως υπολογίζεται η δυναμική ενέργεια του σωματιδίου, για το εύρος τιμών x από -2 έως 2 με βήμα 0.01, με την χρήση της συνάρτησης `uEnergy(x, prm)`, αποθηκευμένη στο αρχείο `uEnergy.m`. Η λειτουργία της συνάρτησης `uEnergy(x, prm)` εξηγήθηκε στην πρώτη ενότητα **NVE Verlet**. Έτσι, έχοντας πραγματοποιήσει όλους τους παραπάνω υπολογισμούς σχεδιάζεται η γραφική παράσταση της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει της θέσης του σωματιδίου.

Παρακάτω ακολουθούν τα τέσσερα διαγράμματα που λήφθηκαν.



Σχήμα 9: Διαγράμματα που λήφθηκαν από την εκτέλεση του προγράμματος `script_Brownian_Dynamics`. (α') Διάγραμμα χρονικής εξέλιξης της θέσης του σωματιδίου x . (β') Διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας συναρτήσει της θέσης του σωματιδίου x .

Άσκηση

Στον φοιτητή δόθηκαν 2 ασκήσεις εκ των οποίων έπρεπε να επιλεγεί μια για να επιλυθεί. Η άσκηση, λοιπόν, που επιλέχθηκε ήταν η δεύτερη με τίτλο **Cell List**. Ειδικότερα, στόχος της άσκησης αυτής είναι να μέσω της χρήσης **cell list** και **cutoff radius** να γίνει αποδοτικότερο το πρόγραμμα του δεύτερου παραδείγματος `script_LJ_AndersenThermostat`.

Οι **cell lists** αποτελούν μια δομή δεδομένων στις προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής για την εύρεση όλων των ζευγών σωματιδίων των οποίων η απόσταση δεν ξεπερνάει μια συγκεκριμένη ακτίνας αποκοπής. Η ακτίνα αποκοπής θεωρείται η μέγιστη απόσταση στην οποία η αλληλεπίδραση των δύο σωματιδίων είναι ικανή να μεταβάλλει σημαντικά την κινητική κατάσταση του υπό μελέτη σωματιδίου. Έτσι, τα ζεύγη σωματιδίων χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των δυνάμεων αλληλεπίδρασης μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, ο αλγόριθμος για την εφαρμογή των **cell lists** ακολουθεί τα εξής βήματα. Αρχικά, το κουτί στο οποίο περιέχονται τα σωματίδια χωρίζεται σε κελιά (cells) εντός των οποίων τοποθετούνται τα αντίστοιχα σωματίδια που βρίσκονται σε εκείνη την περιοχή του κουτιού. Στην συνέχεια, υπολογίζεται η δύναμη της αλληλεπίδρασης για τα ζεύγη σωματιδίων των γειτονικών κελιών με απόσταση μικρότερη ή ίση της ακτίνας αποκοπής.

Ο φοιτητής υλοποίησε για την επίλυση αυτής της άσκησης, δύο προγράμματα τα οποία βασίζονται στον κώδικα του αρχείου `script_LJ_AndersenThermostat`.

Στο πρώτο πρόγραμμα ο φοιτητής δημιούργησε 2 νέες συναρτήσεις. Η πρώτη με όνομα **Cell_list** λαμβάνει ως είσοδο των πίνακα με τις συντεταγμένες θέσεις των σωματιδίων **coords** και την ακμή του κουτιού **L** και επιστρέφει ένα cell με όνομα **cell.bins**. Έτσι, δημιουργείται ένα Cell List ολοκληρώνοντας το πρώτο τμήμα του αλγορίθμου. Η δεύτερη συνάρτηση που δημιουργήθηκε με όνομα **LJ_Force.cell_list.cutoff** λαμβάνει ως είσοδο τον πίνακα με τις συντεταγμένες θέσεις των σωματιδίων **coords** και την ακμή του κουτιού **L** και επιστρέφει τον πίνακα των δυνάμεων που ασκούνται στα σωματίδια **forces**. Έτσι, μέσω των δύο αυτών συναρτήσεων υλοποιείται ο αλγόριθμος για την μέθοδο cell list της μοριακής δυναμικής.

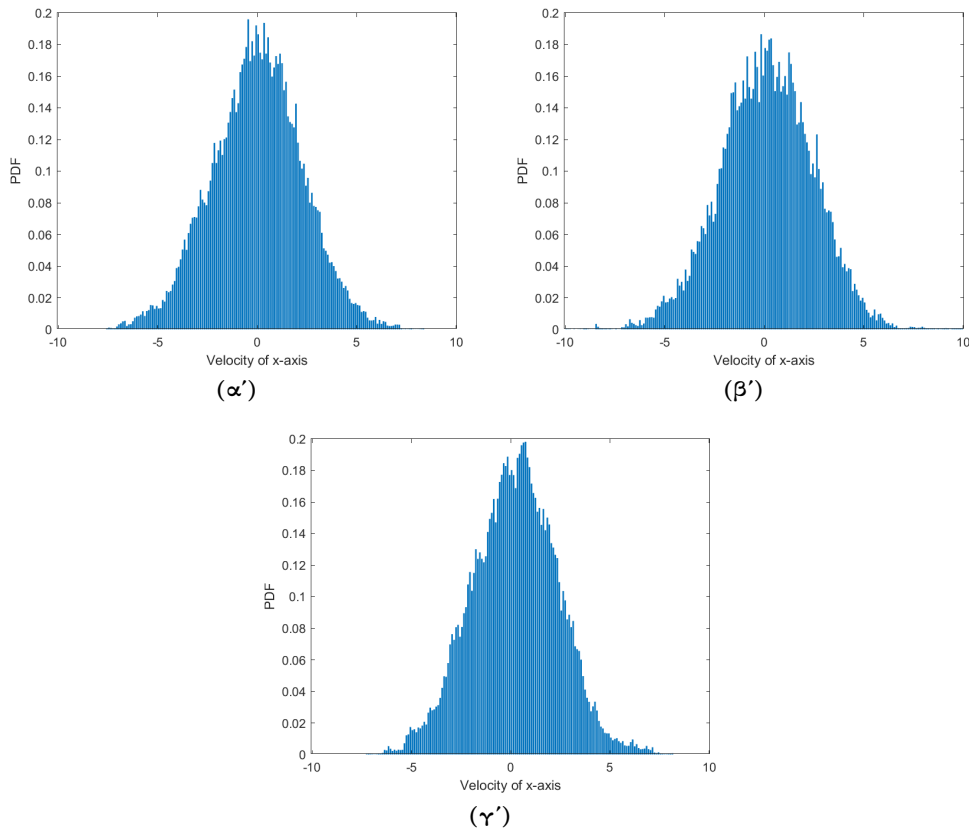
Ειδικότερα, η συνάρτηση **Cell_list** μέσω 3 βρόχων επανάληψης και μια εντολή ελέγχου τοποθετεί τα σωματίδια σε bins ενός cell και επιστρέφει την δομή αυτή. Στη συνέχεια, η συνάρτηση **LJ_Force.cell_list.cutoff** καλεί την αρχική συνάρτηση **Cell_list** και για κάθε ένα κέλι της δομής cell υπολογίζει την αλληλεπίδραση των σωματιδίων του υπό μελέτη κελιού με τα σωματίδια των γειτονικών κελιών. Έτσι, για όσα ζεύγη η απόσταση είναι μικρότερη της ακτίνας αποκοπή υπολογίζεται η τιμή της δύναμης, όπου στη συνάρτηση αυτή η ακτίνα αποκοπής είναι ίση με $r_c = \frac{L}{4}$.

Στο δεύτερο πρόγραμμα ο φοιτητής όρισε μέσω μιας εντολής ελέγχου την ακτίνα αποκοπής εντός της συνάρτησης **LJ_Force**. Ειδικότερα, η νέα συνάρτηση ονομάστηκε **LJ_Force.cutoff** και οι γραμμές του κώδικα στις οποίες πραγματοποιούνταν ο υπολογισμός της δύναμης που ασκείται σε κάθε σωματίδιο του υπό μελέτη ζεύγους, τοποθετήθηκε εντός μιας εντολής ελέγχου **if**. Μέσω της εντολής αυτής ελέγχεται αν η απόσταση των σωματιδίων είναι μικρότερη ή ίση με την ακτίνα αποκοπής και, αν η συνθήκη αυτή αληθεύει, υπολογίζεται η δύναμη της αλληλεπίδρασης. Σε διαφορετική περίπτωση παραλείπεται ο υπολογισμός της δύναμης για το ζεύγος σωματιδίων εξοικονομώντας έτσι χρόνο κατά την εκτέλεση του προγράμματος. Για τη συνάρτηση ο φοιτητής έθεσε την ακτίνα αποκοπής ίση με το

ένα τέταρτο της ακμής του κουτιού, $\frac{L}{4}$. Με τον τρόπο αυτό το κελί, εντός του οποίου βρίσκονται τα αλληλεπιδρώντα ζεύγη σωματιδίων, ορίζεται ως μια σφαίρα ακτίνας ίσης με την ακτίνα αποκοπής $r_c = \frac{L}{4}$.

Τέλος, δημιουργήθηκε ένα νέο αρχείο `script_LJ_AndersenThermostat_cell_list`, βασιζόμενο στο αρχικό αρχείο `script_LJ_AndersenThermostat` του δεύτερου προγράμματος, στο οποίο η δύναμη υπολογίζεται με μια από τις δύο συναρτήσεις `LJ_Force_cutoff` και `LJ_Force_cell_list_cutoff`. Η αλλαγή των συναρτήσεων γίνεται χειροκίνητα από το φοιτητή.

Έχοντας, δημιουργήσει τις συναρτήσεις και το νέο πρόγραμμα θα συγκριθεί η απόδοση του προγράμματος του φοιτητή με το αρχικό πρόγραμμα. Αρχικά ο αριθμός των σωματιδίων τέθηκε ίσος με 125 και εκτελέστηκαν τα τρία προγράμματα (το αρχικό και το νέο στο οποίο χρησιμοποιήθηκαν οι δύο συναρτήσεις του φοιτητή για τον υπολογισμό του πίνακα των δυνάμεων). Το αρχικό πρόγραμμα του παραδείγματος χρειάστηκε 39.144033 δευτερόλεπτα για να εκτελεστεί. Το πρόγραμμα του φοιτητή στο οποίο χρησιμοποιήθηκαν οι συναρτήσεις `Cell_list` και `LJ_Force_cell_list_cutoff` χρειάστηκε 20.958713 δευτερόλεπτα ενώ όταν χρησιμοποιήθηκε η συνάρτηση `LJ_Force_cutoff` το πρόγραμμα εκτελέστηκε για 14.415669 δευτερόλεπτα. Φαίνεται, λοιπόν, αρχικά ότι και τα δύο προγράμματα που δημιουργήθηκαν από το φοιτητή ήταν αποδοτικότερα του αρχικού. Ωστόσο το αποδοτικότερο πρόγραμμα είναι αυτό στο οποίο χρησιμοποιήθηκε η συνάρτηση `LJ_Force_cutoff`. Στη συνέχεια ακολουθούν τα ιστογράμματα της ταχύτητας κατά τον άξονα x που προέκυψαν από την εκτέλεση των τριών προγραμμάτων.

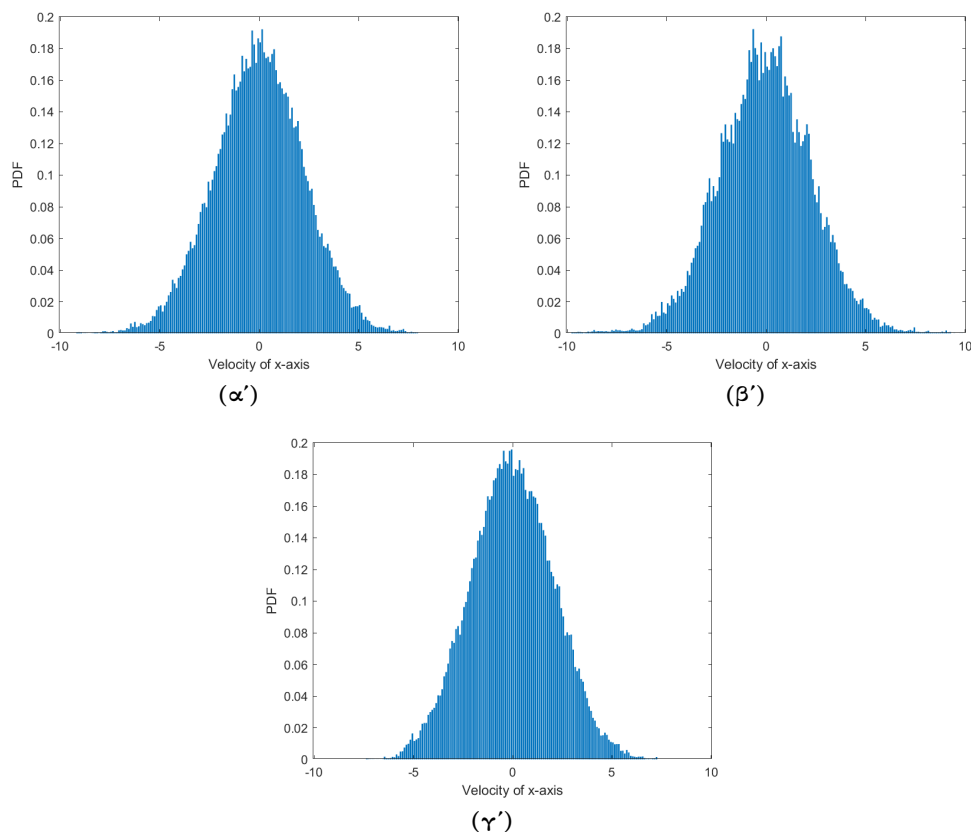


Σχήμα 10: Ιστογράμματα που λήφθηκαν από την εκτέλεση του προγράμματος `script_LJ_AndersenThermostat` και `script_LJ_AndersenThermostat_cell_list` για αριθμό σωματιδίων 125. (α') Ιστόγραμμα της ταχύτητας του σωματιδίου κατά τον άξονα x από το αρχικό πρόγραμμα του παραδείγματος `script_LJ_AndersenThermostat`. (β') Ιστόγραμμα της ταχύτητας του σωματιδίου κατά τον άξονα x από το πρόγραμμα του φοιτητή `script_LJ_AndersenThermostat_cell_list` με τις συναρτήσεις `Cell_list` και `LJ_Force_cell_list_cutoff`. (γ') Ιστόγραμμα της ταχύτητας του σωματιδίου κατά τον άξονα x από το πρόγραμμα του φοιτητή `script_LJ_AndersenThermostat_cell_list` με την συνάρτηση `LJ_Force_cutoff`.

Στην συνέχεια, ο αριθμός των σωματιδίων αυξήθηκε στα 216 και χρονομετρήθηκε ξανά ο χρόνος εκτέλεσης των προγραμμάτων. Το αρχικό πρόγραμμα του παραδείγματος χρειάστηκε 109.672126 δευτερόλεπτα για να εκτελεστεί. Το πρόγραμμα του φοιτητή στο οποίο χρησιμοποιήθηκαν οι συναρτήσεις `Cell_list` και `LJ_Force_cell_list_cutoff` χρειάστηκε 54.528585 δευτερόλεπτα ενώ όταν χρησιμοποιήθηκε η συνάρτηση `LJ_Force_cutoff` το πρόγραμμα εκτελέστηκε για 40.841040 δευτερόλεπτα. Είναι εμφανές και αναμενόμενο ότι η αύξηση του αριθμού των σωματιδίων αύξησε τον χρόνο εκτέλεσης των προγραμμάτων καθώς όλοι οι υπολογισμοί είναι αναγκαίο να πραγματοποιηθούν σχεδόν διπλάσιες φορές. Επιπλέον, για την περίπτωση των 216 σωματιδίων το ταχύτερο πρόγραμμα ήταν αυτό στο οποίο χρησιμοποιήθηκε η συνάρτηση `LJ_Force_cutoff` ενώ το πιο αργό ήταν το αρχικό πρόγραμμα του παραδείγματος.

Στη συνέχεια ακολουθούν τα ιστογράμματα της ταχύτητας κατά τον άξονα x που προέκυψαν από την εκτέλεση

των τριών προγραμμάτων.



Σχήμα 11: Ιστογράμματα που λήφθηκαν από την εκτέλεση του προγράμματος `script_LJ_AndersenThermostat` και `script_LJ_AndersenThermostat_cell_list` για αριθμό σωματιδίων 216. (α') Ιστόγραμμα της ταχύτητας του σωματιδίου κατά τον άξονα x από το αρχικό πρόγραμμα του παραδείγματος `script_LJ_AndersenThermostat`. (β') Ιστόγραμμα της ταχύτητας του σωματιδίου κατά τον άξονα x από το πρόγραμμα του φοιτητή `script_LJ_AndersenThermostat_cell_list` με τις συναρτήσεις `Cell_list` και `LJ_Force_cell_list_cutoff`. (γ') Ιστόγραμμα της ταχύτητας του σωματιδίου κατά τον άξονα x από το πρόγραμμα του φοιτητή `script_LJ_AndersenThermostat_cell_list` με την συνάρτηση `LJ_Force_cutoff`.

Επιπρόσθετα, ο λόγος των χρόνων εκτέλεσης είναι για το αρχικό πρόγραμμα 2.8017, για το πρώτο πρόγραμμα του φοιτητή 2.6017 και για το δεύτερο πρόγραμμα του φοιτητή 2.8331. Φαίνεται, λοιπόν, ότι ο χρόνος εκτέλεσης σχεδόν τριπλασιάζεται για αύξηση των σωματιδίων από 125 στα 216. Γίνεται, λοιπόν, αντιληπτό ότι αύξηση των σωματιδίων του κουτιού οδηγεί σε ταχύτερη αύξηση του χρόνου εκτέλεσης των προγραμμάτων.

Συμπερασματικά, λοιπόν, το αποδοτικότερο πρόγραμμα όσο αφορά τον χρόνο εκτέλεσης είναι το πρόγραμμα του φοιτητή `script_LJ_AndersenThermostat_cell_list` με χρήση της συνάρτησης `LJ_Force_cutoff`.

Ολοκληρώνοντας την άσκηση είναι σημαντικό να σημειωθούν 2 πράγματα. Πρώτον η χρονομέτρηση των προγραμμάτων επιτεύχθηκε μέσω των συναρτήσεων της matlab `tic` και `toc`. Δεύτερον, γίνεται αντιληπτό και από τα ιστογράμματα 10 και 11 ότι το πρόγραμμα της περίπτωση 11β' (πρόγραμμα του φοιτητή `script_LJ_AndersenThermostat_cell_list` με τις συναρτήσεις `Cell_list` και `LJ_Force_cell_list_cutoff`) δεν εκτελείται ιδανικά. Η υλοποίηση των συναρτήσεων εμπεριέχουν bugs τα οποία αναγνωρίστηκαν από τον φοιτητή αλλά ήταν ανέφικτο να αντιμετωπισθούν όλα. Συγκεκριμένα, κατά την εκτέλεση του προγράμματος οι ταχύτητες ορισμένων σωματιδίων ξεπερνούν τα όρια που τέθηκαν για τα ιστογράμματα $[-10, 10]$. Το πρόβλημα αυτό πιθανός προκύπτει από λάθη στην υλοποίηση του υπολογισμού της δύναμης από το cell που περιέχει τα κελιά των σωματιδίων. Μάλιστα, υπήρξαν περιπτώσεις όπου το πρόβλημα αυτό οδήγησε και σε λανθασμένο υπολογισμό των συντεταγμένων της θέσης των σωματιδίων. Οι υπολογισμοί που παρουσιάστηκαν για την άσκηση προέρχονται από εκτέλεση του προγράμματος όπου το πρόβλημα αυτό δεν επηρέασε σημαντικά τους υπολογισμούς.

Συμπεράσματα

Η αναφορά αυτή αποτελεί εργασία στο πλαίσιο του μαθήματος "Εργαλεία Προγραμματισμού" του ΠΜΣ "Υπολογιστικής Φυσικής". Μέσα από την εργασία επιτεύχθηκε η περαιτέρω εξοικείωση του φοιτητή με το προγραμματιστικό περιβάλλον της Matlab και αποκομίσθηκαν νέες γνώσεις σχετικά με τον προγραμματισμό, την δημιουργία περίπλοκων συναρτήσεων και τον σχεδιασμό διαγραμμάτων και κυρίως ιστογραμμάτων στο περιβάλλον της Matlab. Επιπλέον,

ο φοιτητής ασχολήθηκε με το πεδίο της μοριακής δυναμικής και παράλληλα έλαβε σημαντικές γνώσεις σχετικά με τις μεθόδους παρομοίωσης προβλημάτων μοριακής δυναμικής τόσο κατανοώντας ήδη ολοκληρωμένο κώδικα όσο και κάνοντας debugging αλλά και λύνοντας μια άσκηση πάνω στο θέμα αυτό.