

D

---

# 7.VAJA: MOLEKULSKA DINAMIKA

---

Dominik Primožič

30. APRIL 2025

## 1. naloga

Napišite program, ki vam naredi molekulsko dinamiko za 1D, 2D ali 3D Lennard-Jonesove delce v NVT ansamblu. Temperaturo kontrolirajte tako, da reskalirate trenutno temperaturo. Naredite analizo kot pri 1. nalogi. Poglejte, kako se energija, temperatura, tlak in porazdelitvena funkcija spreminja kot funkcija časa. Poglej še povprečne vrednosti kot funkcije temperature. Poglejte si porazdelitve hitrosti. Naredite še filmček gibanja delcev v sistemu.

### Metode

V molekulski dinamiki opazujemo časovno evolucijo sistema v nekem določenem potencialu. Preprosti primer molekulske dinamike so Lennard-Jonesovi (LJ) delci, za katere velja LJ parski potencial:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

kjer sta  $\sigma$  in  $\varepsilon$  parametra,  $r$  pa razdalja med delcema. Potencial sistema je vsota vseh parskih potencialov. Za časovno evolucijo sistema rešujemo Newtonove enačbe gibanja za vsak delec:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i$$

pri čemer silo na delec dobimo iz parskih potencialov:

$$\vec{F}_i = -\nabla_i \sum_{j \neq i} V(r_{ij})$$

Za integracijo uporabimo Verletov algoritem:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2m_i} \vec{F}_i(t)\Delta t^2$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i} [\vec{F}_i(t) + \vec{F}_i(t + \Delta t)]\Delta t$$

Simulacijo lahko izvajamo v več načinih, pri konstantni energiji, temperaturi, tlaku, ... Dober približek realnim okoliščinam je NVT ansambel (konstantno število delcev, volumen in temperatura). V navadni MD se število delcev ne spreminja, volumen se ohranja prek periodičnih robnih pogojev, temperaturo pa je potrebno kontrolirati s prilagajanjem hitrosti, saj kinetična energija določa temperaturo. Najlažji termostat je preprosto skaliranje:

$$\lambda = \sqrt{\frac{T_{\text{ciljna}}}{T_{\text{trenutna}}}}, \quad \vec{v}_i \leftarrow \lambda \vec{v}_i$$

kjer trenutno temperaturo izračunamo kot:

$$T = \frac{1}{dNk_B} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2$$

kjer je  $d$  dimenzionalnost sistema.

Začetno konfiguracijo delcev sem postavil naključno na minimalni razdalji  $\sigma$ , ki je v Lennard-Jones potencialu razdalja, na kateri se začnejo odbojne interakcije. Začetne hitrosti sem naključno razporedil iz Maxwell-Boltzmanove porazdelitve. Sistem sem nato ekvilibriral toliko časa kot sem nato izvajal vzorčenje. Energijo sem izračunal kot vsoto potencialne in kinetične:

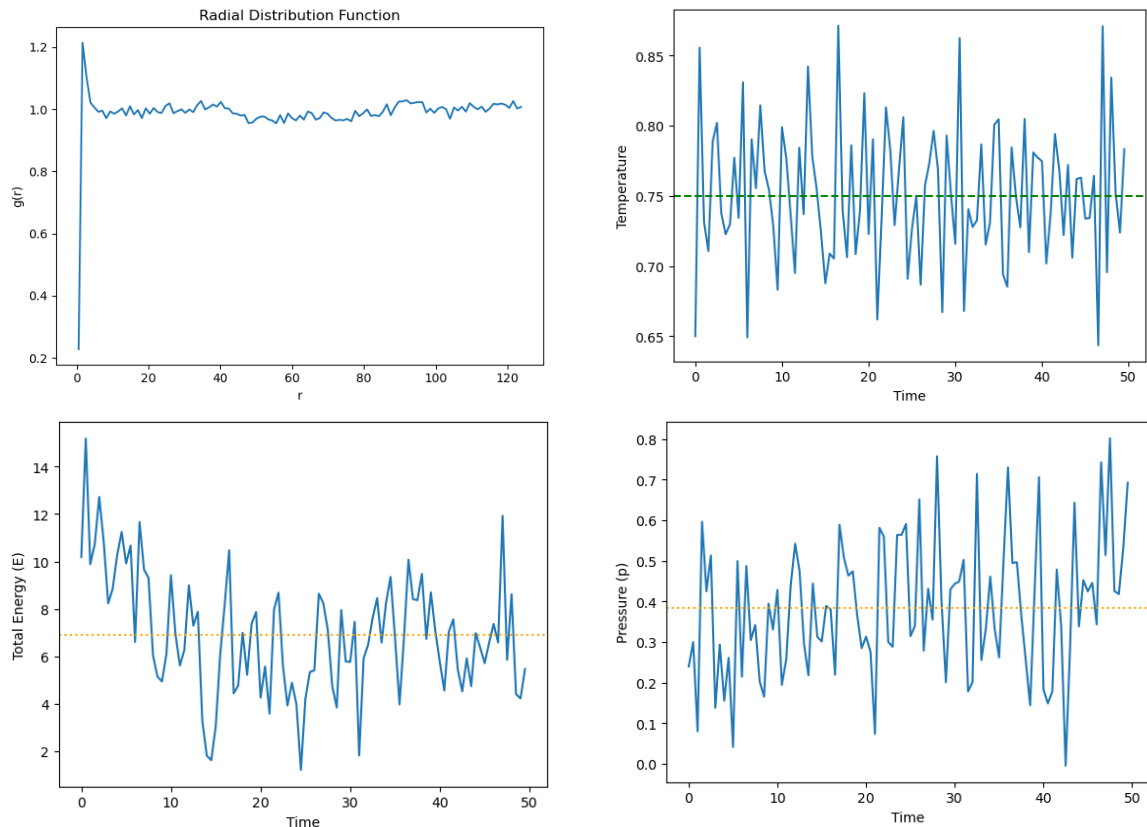
$$E_{\text{total}} = K + U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 + \sum_{i<j} V(r_{ij})$$

Tlak pa prek virialne enačbe:

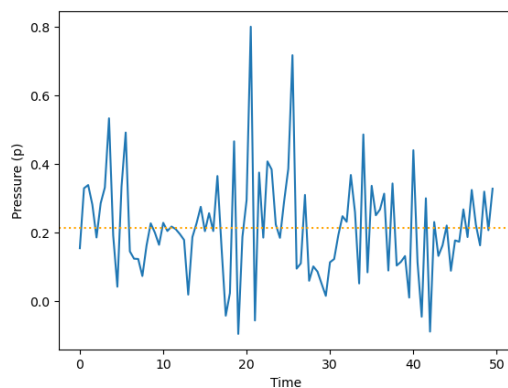
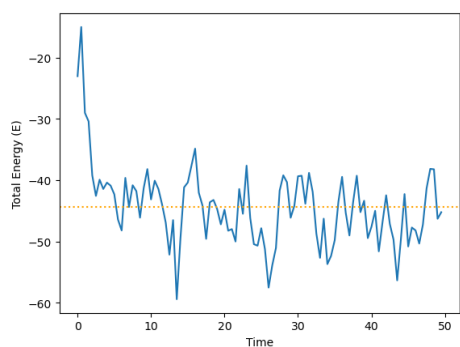
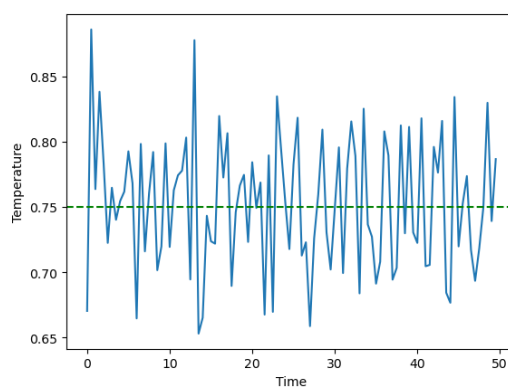
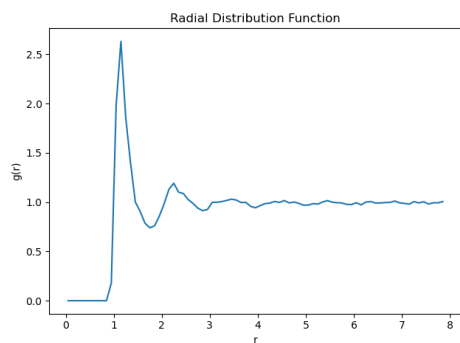
$$P = \rho k_B T + \frac{1}{dV} \left\langle \sum_{i<j} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij} \right\rangle$$

## Rezultati

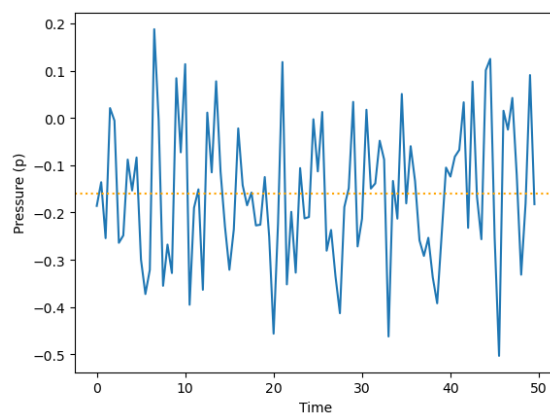
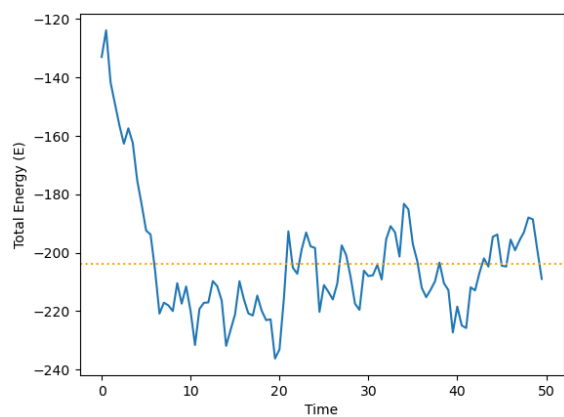
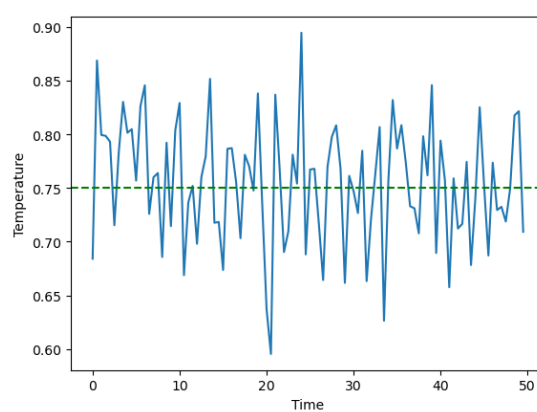
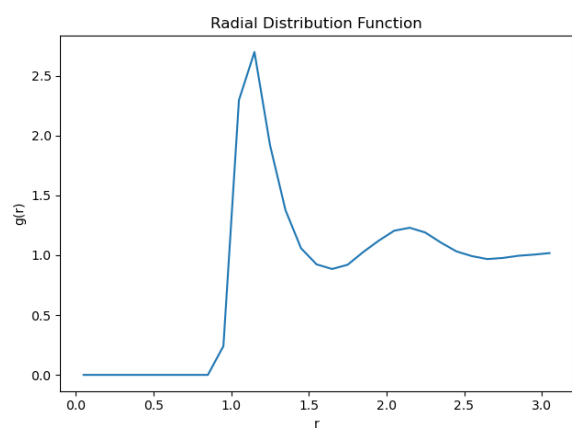
Najprej sem delovanje programa preveril za vse tri dimenzije pri parametrih  $\rho=0.4$ ,  $N=100$ ,  $\sigma=\epsilon=1$ ,  $T=0.75$ , 100000 ekvilibracijskih in produkcijskih korakov. Prikazane so povprečne vrednosti radialne porazdelitvene funkcije po ekvilibraciji in temperatura ter povprečna energija in povprečni tlak za celotno simulacijo. Vse enote so reducirane.



Graf 1: 1D LJ delci



Graf 2: 2D LJ delci

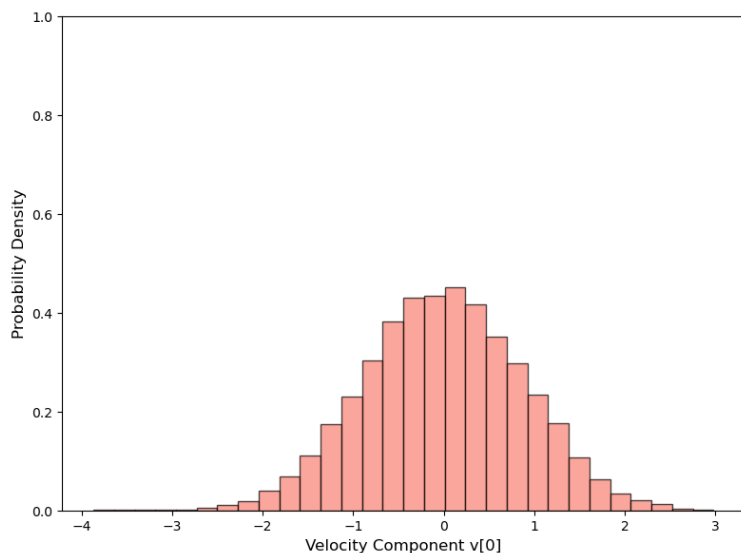


Graf 3: 3D LJ delci

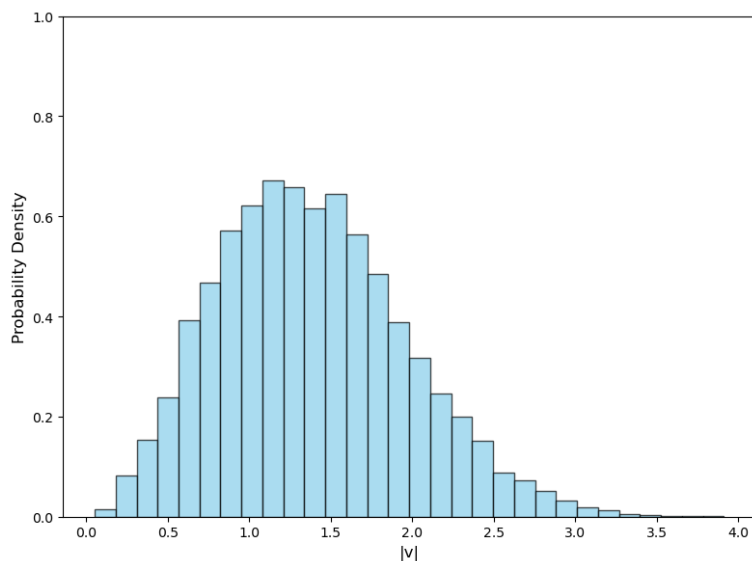
V vseh primerih temperatura malo niha okoli nastavljenе, kar nakazuje termostatiranje. Energija se med ekvilibracijo umirja, h konstantni vrednosti, najbolj očitno je to v treh dimenzijah. Tlak podobno niha okoli ravnotežne vrednosti. Porazdelitvena funkcija tudi ustreza pričakovanemu, v

eni dimenziji je le en vrh za bližnje urejene delce, v dveh dimenzijah je večja urejenost, v treh pa največja. Tlak v 3D primeru pride v negativno vrednost, kar je lahko posledica napake v virialni enačbi ali pa nefizikalnega termostatiranja.

Histograme hitrosti je najlažje preveriti za 3D primer. Naredil sem povprečje vseh vzorčenih hitrosti v x smeri in velikost hitrosti.



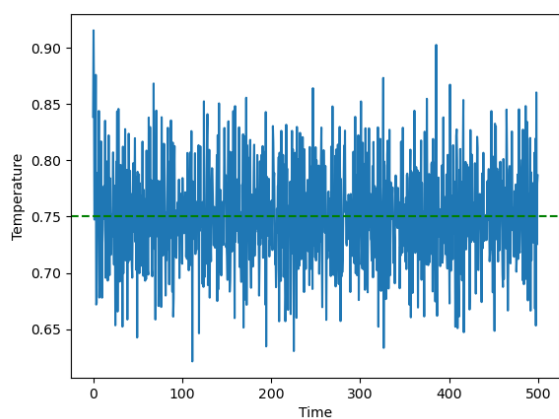
Graf 4: Porazdelitev hitrosti v x smeri



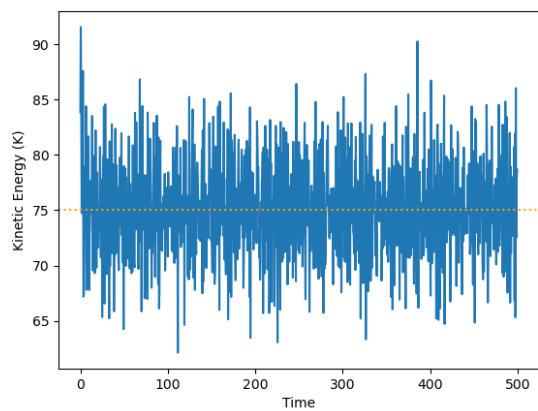
Graf 5: Porazdelitev velikosti hitrosti

Obe porazdelitvi se še vedno ujemata s teorijo, prva z Maxwellovo in druga s  $\chi$ -kvadrat, kar nakazuje da simulacija pravilno deluje.

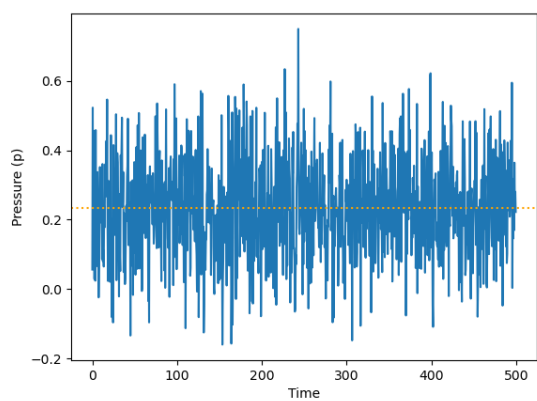
V nadaljevanju pa sem se osredotočil na 2D primer, ker je najlažja vizualizacija. Najprej sem pognal simulacijo za milijon korakov in sledil povprečnim vrednostim.



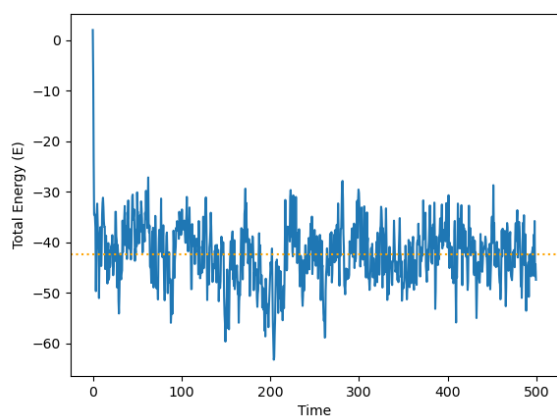
*Graf 6: Temperatura skozi simulacijo*



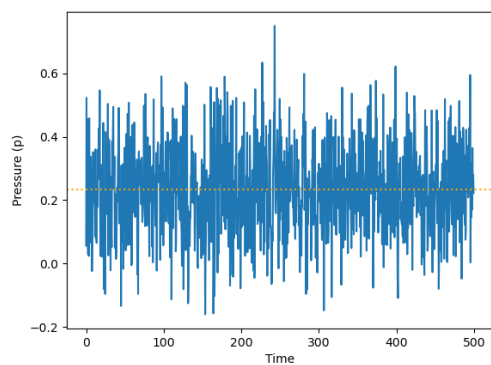
*Graf 7: Kinetična energija skozi simulacijo*



*Graf 8: Potencialna energija skozi simulacijo*



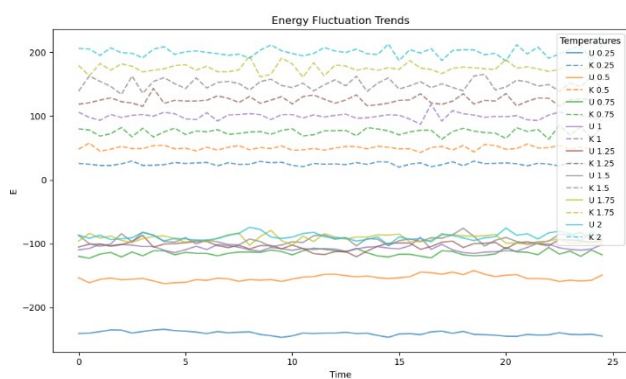
Graf 9: Celotna energija skozi simulacijo



Graf 10: Tlak skozi simulacijo

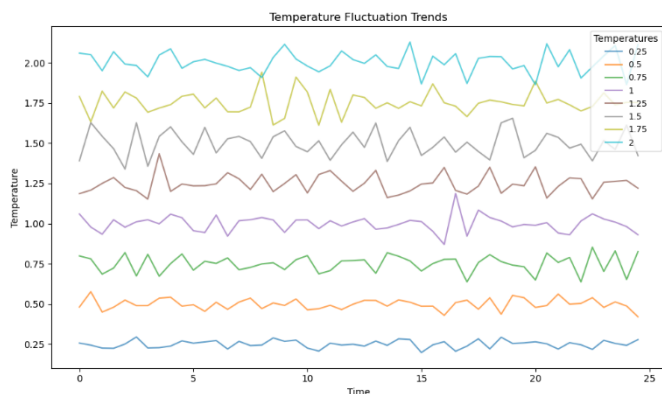
Vse vrednosti so se po ekvilibraciji ustalile in nihajo okoli povprečne vrednosti, kot je pričakovano v danem sistemu.

Potem sem preveril še vpliv termostatirane temperature na te povprečne vrednosti.



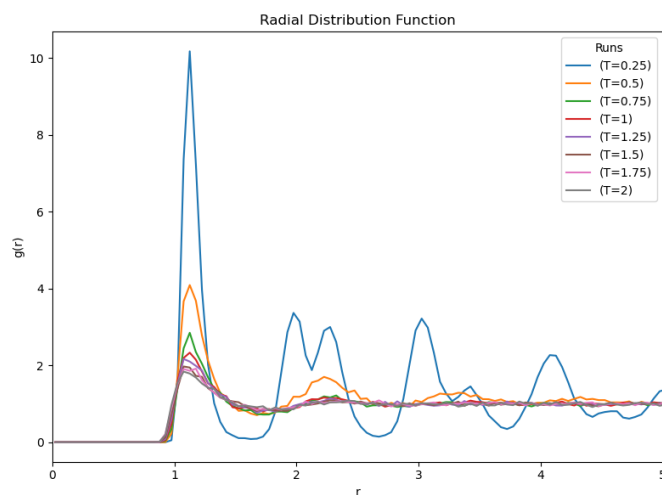
Graf 11: Vpliv temperature na potencialno (polne črte) in kinetično energijo (črtkane črte)

V obeh primerih je pri nižji temperaturi nižja energija, kar je v skladu s pričakovanim. Delci se manj gibljejo, zato imajo manj kinetične energije in so bližje skupaj, zato je tudi bolj ugodna potencialna energija.



Graf 12: Nihanje temperature

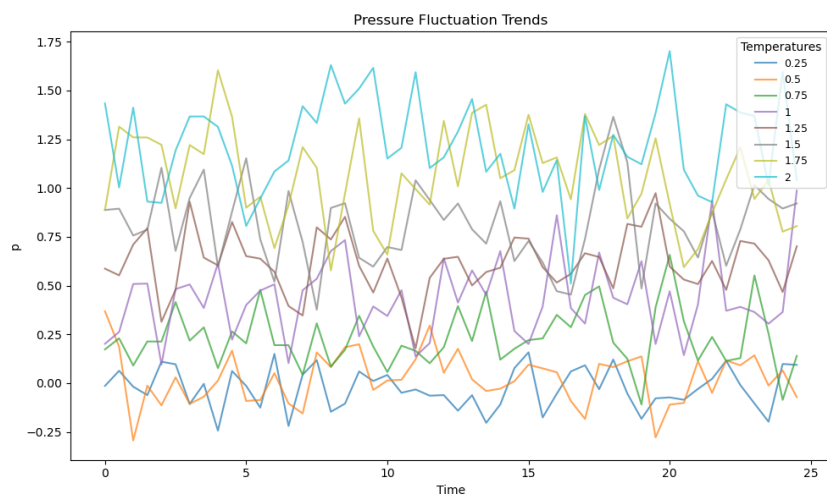
Preveril sem tudi nihanje temperature glede na nastavljeno, pri višjih temperaturah je nihanje večje kot pri nižjih. To je pričakovano, saj imajo tam delci večjo kinetično energijo, zato se bolj gibajo in pride do večjih nihanj v kinetični energiji, ki pa določa temperaturo delcev.



Graf 13: Vpliv temperature na radialno funkcijo

Pri nižjih temperaturah je urejenost delcev večja in ima radialna funkcija več vrhov. Delci imajo malo kinetične energije zato tvorijo velik skupek, iz katerega ne morejo oditi, ker imajo premalo energije. Pri visoki temperaturi je urejenost le na prvi lupini.

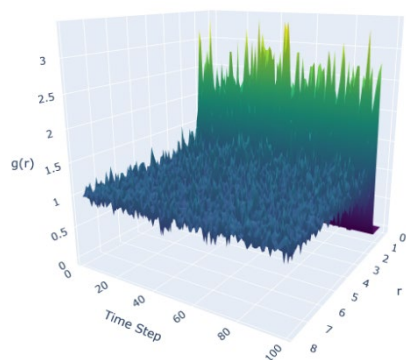




Graf 14: Vpliv temperature na tlak

Nazadnje sem preveril še vpliv na tlak, tu ni opaznega nobenega posebnega vzorca.

Preveril sem tudi obnašanje porazdelitvene funkcije kot funkcije časa.



Graf 15: Časovno spreminjanje radialne porazdelitvene funkcije

Za radialno funkcijo nisem opazil nobenega izrazitega vzorca.

Naredil sem tudi prikaz konfiguracij skozi čas, teh ne morem naložiti v datoteko, so pa dostopne na: [Modeliranje](#)

V teh snapshotih je opazno, da se pogosto tvorijo skupki, ki potem ostanejo skupaj kot velik delec. V nekaterih primerih je ta efekt tako izrazit, da je polovica delcev večino časa v enem skupku.

## 2. naloga

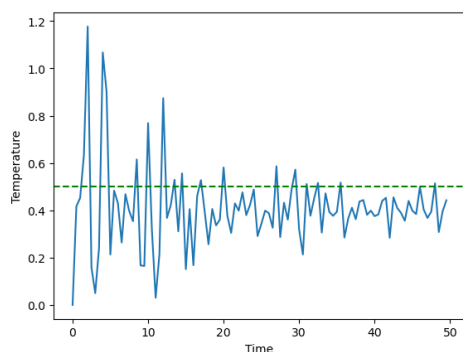
Napišite program za preučitev energijske ploskve majhnega skupka Lennard-Jonesovih delcev (npr. 5 ali 10 delcev) v vakuumu. Poizkušajte določiti lokalni in globalni energetski minimum pri različnih temperaturah. Preučite dinamiko izhlapevanja s postopnim višanjem temperature. Analizirajte porazdelitev kinetične energije in stabilnost skupka delcev.

### Metode

Uporabil sem skoraj enak program kot v prejšnji nalogi, le da sem odstranil pogoj periodične škatle, torej delci so svobodni. Začetno hitrost sem nastavil na 0, da se je sistem razvijal v skladu z začetno potencialno energijo. Termostatiranje sem še vedno izvajal z reskaliranjem.

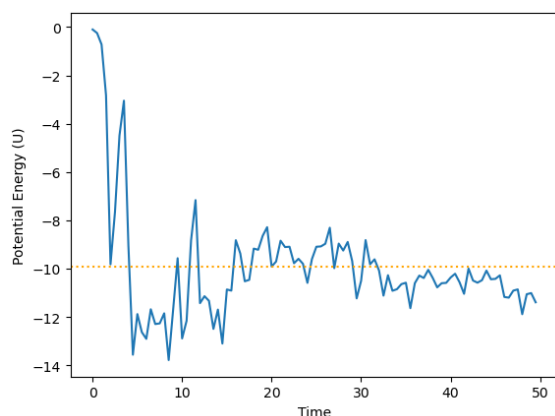
### Rezultati

Sprva sem preveril delovanje programa s simulacijo skupka 9 delcev pri reducirani temperaturi 0.5, simulacijo sem izvedel v milijon korakov brez ekvilibracije, da sem lahko spremljal dinamiko skupka, ki pri tej temperaturi že delo razpade (del izhlapi). Sledil sem povprečnim energijam in temperaturi.



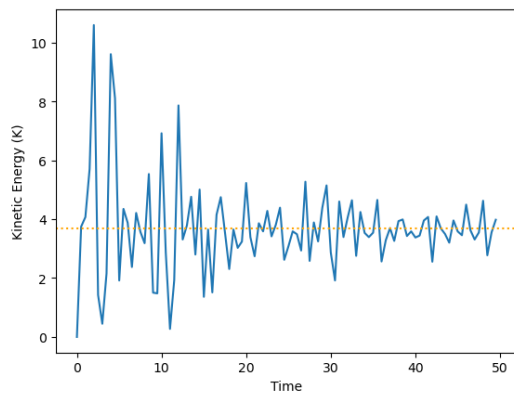
Graf 16: Temperatura skupka

Temperatura se konstantno znižuje pod nastavljeno in tam niha, kar je verjetno zaradi majhnega števila delcev.



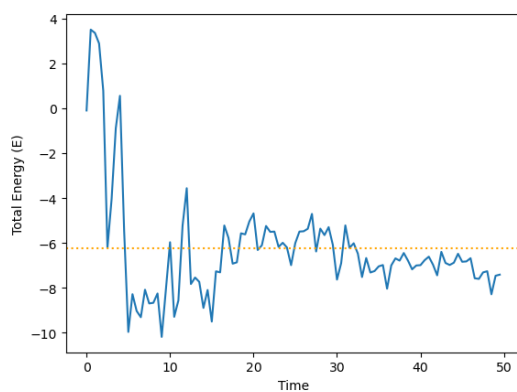
Graf 17: Potencialna energija skupka

Potencialna energija skupka je na začetku velika, ker so postavljeni preblizu skupaj, nato se zniža, nakar se poviša, tukaj najverjetneje pride do odcepa delca iz začetnega skupka (okoli 10s).

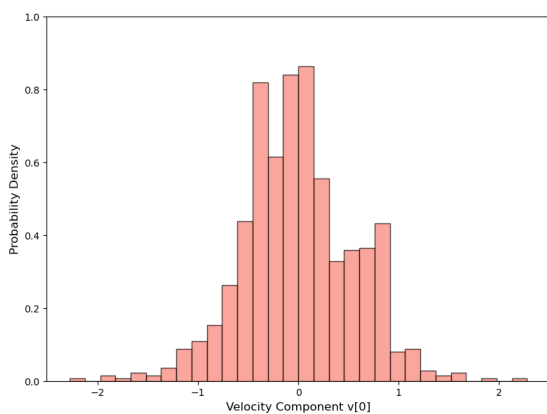


Graf 18: Kinetična energija skupka

Kinetična energija je približno konstantna vseskozi.

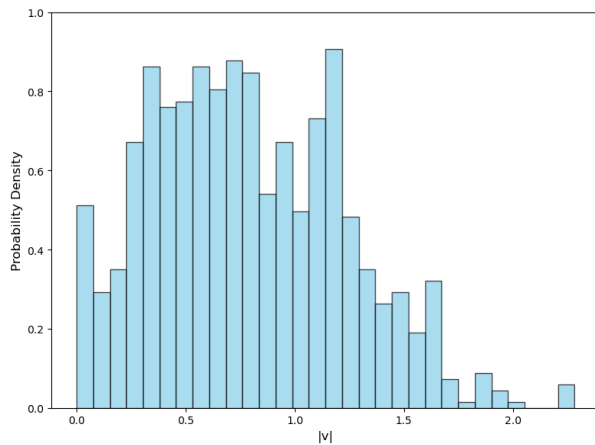


Graf 19: Celotna energija skupka

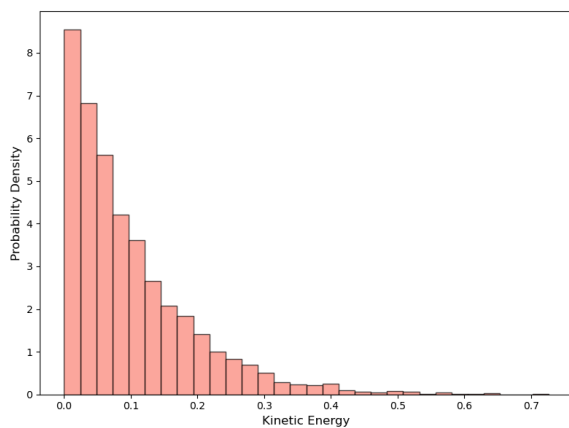


Graf 20: Porazdelitev hitrosti skupka v x smeri

Tudi skupek sledi Maxwell-Boltzmanovi statistiki, histogram je popačen, ker je tako malo delcev v sistemu in ker se gibajo kot skupek. Histogram je za povprečno hitrost skozi vse konfiguracije.



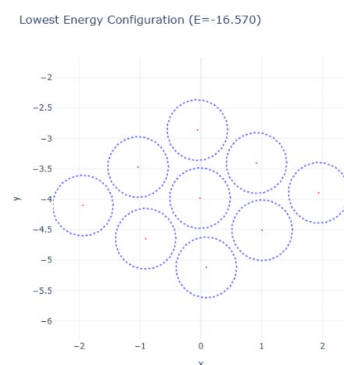
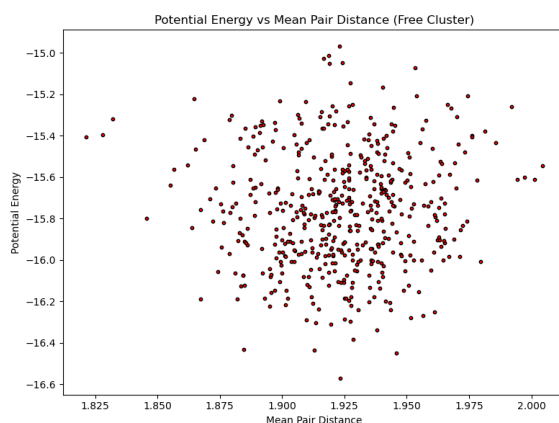
Graf 21: Porazdelitev hitrosti skupka



Graf 22: Porazdelitev kinetične energije skupka

Največja verjetnostna gostota je za kinetično energijo blizu ničle, kot kaže se stabilen skupek le malo premika, večino h kinetični energiji prinesejo delci, ki se odcepijo od skupka.

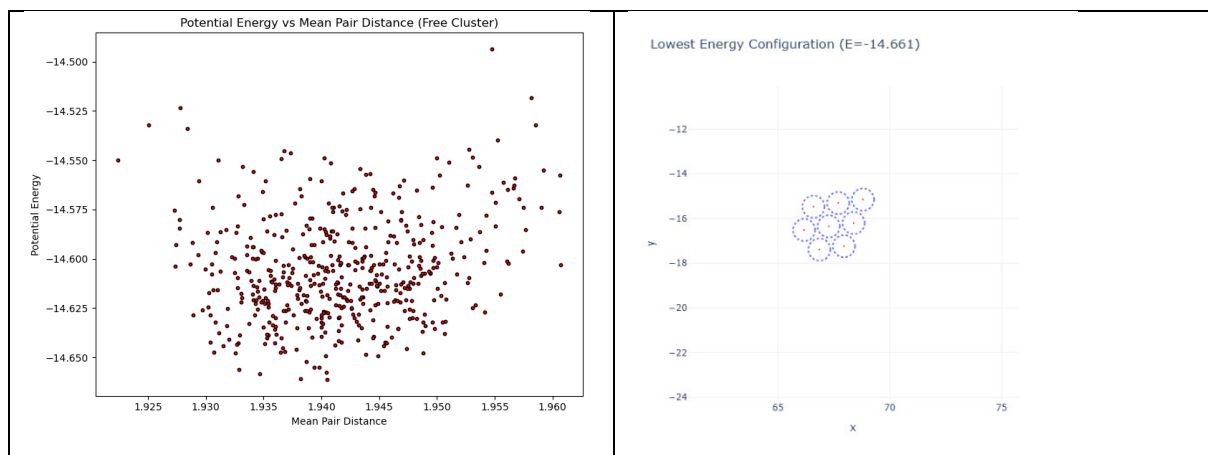
Nato sem poskusil narediti nekaj energijskih ploskev za različne temperature. Tega sem se lotil, da sem gledal odvisnost potencialne energije od srednje meddelčne razdalje.



Graf 23: Potencialna energijska ploskev in najbolj ugodna konfiguracija ( $T=0.1$ )

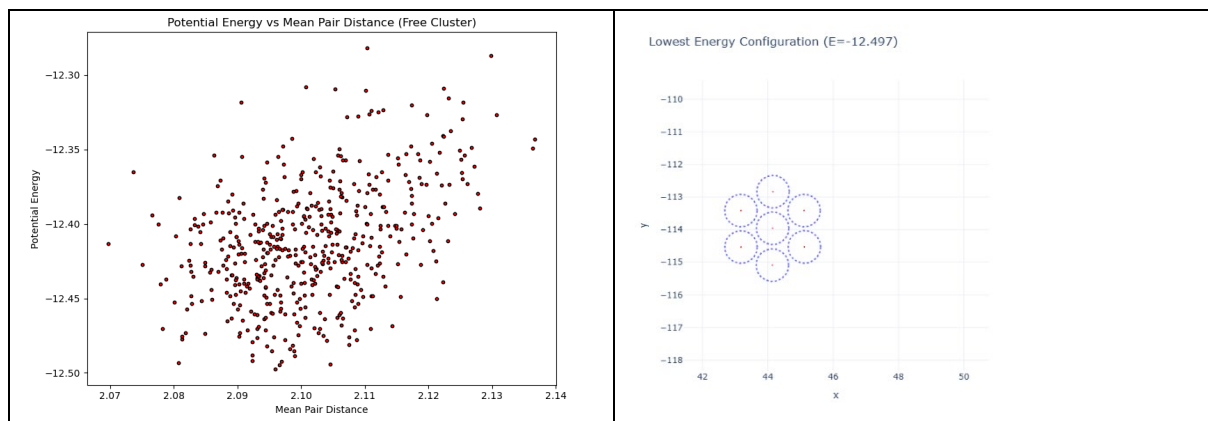
Najbolj ugodna energija je pri zelo urejenem skupku, kjer so vsi delci v tem skupku. Večina konformacij ima podobne energije, so pa skoraj vse druge izrazito manj ugodne.

Enako sem storil še za druge temperature.



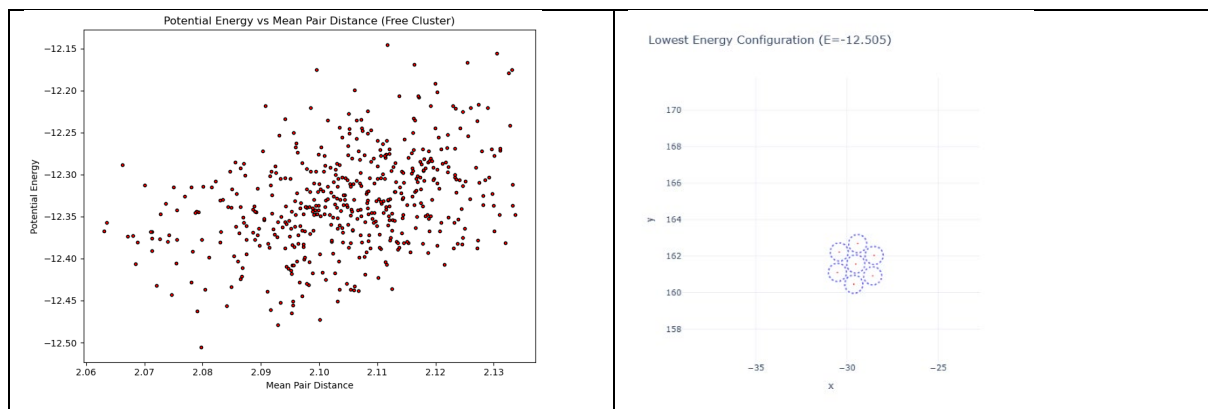
Graf 24: Potencialna energijska ploskev in najbolj ugodna konfiguracija ( $T=0.2$ )

Pri tej temperaturi je skupek že urejen v drugačno strukturo z višjo energijo, prišlo pa je tudi do izgube enega delca.

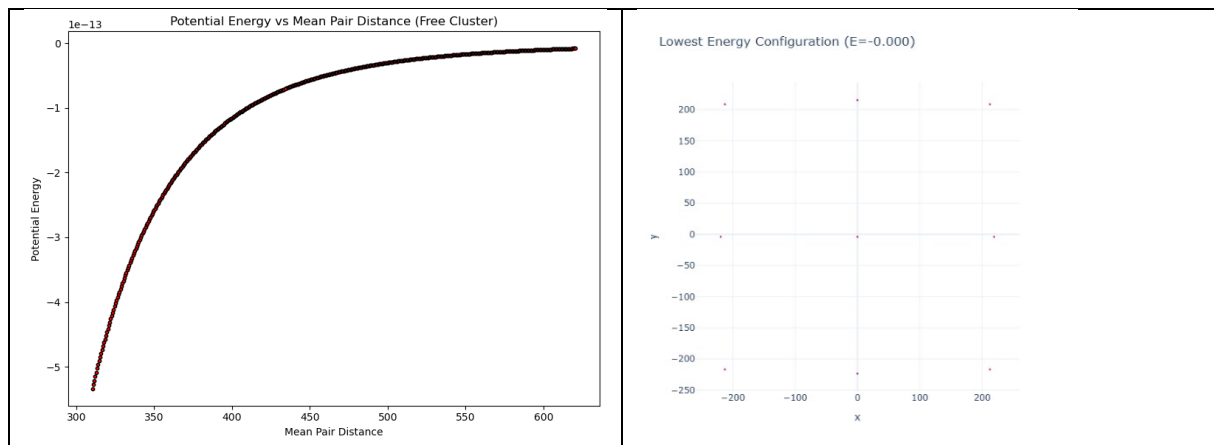


Graf 25: Potencialna energijska ploskev in najbolj ugodna konfiguracija ( $T=0.3$ )

Sedaj je skupek izgubil že dva delca. Zasedel je najbolj ugodno konformacijo za 7 delcev. Iz grafa je razvidno tudi, da je skupek zelo občutljiv na meddelčne razdalje. Vidna je nekakšna trikotna oblika. Manjše in večje razdalje od najmanjše so vedno manj ugodne.



Graf 26: Potencialna energijska ploskev in najbolj ugodna konfiguracija ( $T=0.4$ )

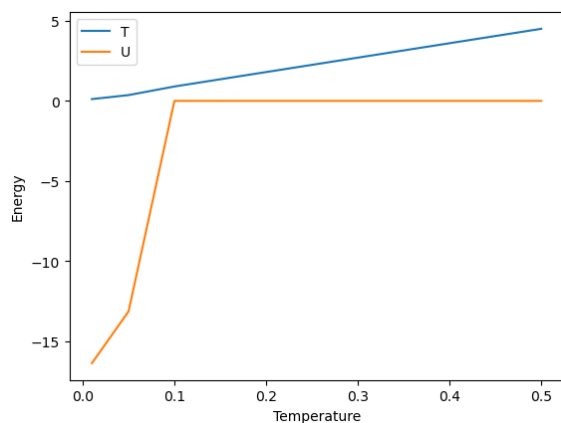


Graf 27: Potencialna energijska ploskev in najbolj ugodna konfiguracija ( $T=0.5$ )

S postopnim višanjem temperature skupek začne izgubljati delce dokler pri  $T=0.5$  ne pride do popolne disociacije, kar je razvidno tudi iz odvisnosti potencialne energije od srednje meddelčne razdalje.

Dinamiko skupka sem zajel v datoteke dostopne na: [Modeliranje](#)

Nato sem preveril še sam postopek izhlapevanja.



Graf 28: Izhlapovanje skupka

V teh simulacijah do razpada skupka pride že mnogo prej kot v prejšnjih, kar je zanimiv pojav, to pomeni, da je skupek zares stabilen le pri nizkih temperaturah, potem pa je odvisno ali najde pravo stabilno konfiguracijo za obstoj ali ne. Do popolne disociacije skupka pride, ko postane potencialna energija zanemarljiva, kinetična pa se poveča, ker se vsak delec posebej giba.