

Paweł Grochowski ICM UW
Paweł Daniluk IFD UW

Ćwiczenie komputerowe z dynamiki molekularnej

1 Wstęp

Ćwiczenie polega na zaimplementowaniu prostej symulacji dynamiki molekularnej i wykonaniu kilku eksperymentów dla układu atomów jednego rodzaju oddziaływujących siłami van der Waalsa (model gazu szlachetnego). W symulacjach będzie obserwowane przejście fazowe kryształ - gaz oraz będą badane niektóre własności termodynamiczne charakteryzujące stan gazowy (temperatura, ciśnienie). W ćwiczeniu wykorzystany będzie program VMD do trójwymiarowej wizualizacji i animacji.

2 Model matematyczny

2.1 Stan układu i warunki początkowe

Układ składa się z N atomów, których położenia opisywane są w kartezjańskim układzie odniesienia,

$$\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i), \quad i = 0, \dots, N-1. \quad (1)$$

Stan układu w danej chwili t opisany jest przez położenia, $\mathbf{r}_i(t)$, i pędy atomów,

$$\mathbf{p}_i(t) = m\dot{\mathbf{r}}_i, \quad i = 0, \dots, N-1, \quad (2)$$

gdzie m oznacza masę atomu.

Dla każdej symulacji określić należy warunki początkowe, czyli stan układu w chwili $t = 0$. Dla uproszczenia wszystkie symulacje będą rozpoczynane z kryształu romboidalnego o maksymalnym upakowaniu. Wzdłuż każdej krawędzi kryształu znajduje się n atomów odległych od siebie o a . Całkowita liczba atomów wynosi,

$$N = n^3. \quad (3)$$

Dla obliczenia początkowych położenia atomów w kryształach wygodnie posłużyć się wektorami wyznaczającymi krawędzie komórki elementarnej kryształu,

$$\mathbf{b}_0 = (a, 0, 0), \quad \mathbf{b}_1 = \left(\frac{a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{2}, 0\right), \quad \mathbf{b}_2 = \left(\frac{a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{6}, a\sqrt{\frac{2}{3}}\right). \quad (4)$$

Położenia początkowe atomów obliczamy ze wzoru:

$$\begin{aligned} i_0, i_1, i_2 &= 0, 1, \dots, n-1 \\ i &= i_0 + i_1 n + i_2 n^2 \\ \mathbf{r}_i(0) &= \left(i_0 - \frac{n-1}{2}\right) \mathbf{b}_0 + \left(i_1 - \frac{n-1}{2}\right) \mathbf{b}_1 + \left(i_2 - \frac{n-1}{2}\right) \mathbf{b}_2 \end{aligned} \quad (5)$$

Wzór ten zapewnia dodatkowo ustawienie kryształu w środku układu odniesienia.

Początkowe wartości pędów powinny spełniać rozkład Maxwella o zadanej temperaturze T_0 , tak, aby średnia energia kinetyczna przypadająca na jeden stopień swobody układu wynosiła $\frac{1}{2}kT_0$, gdzie k oznacza stałą Boltzmanna. Aby uzyskać ten rozkład wygodnie jest przeprowadzić losowanie energii kinetycznej dla każdego stopnia swobody według następującego wzoru,

$$E_{iq}^{\text{kin}} = -\frac{1}{2}kT_0 \ln \lambda_{iq}, \quad i = 1, \dots, N, \quad q = x, y, z. \quad (6)$$

gdzie $\{\lambda_{iq}\}$ są niezależnymi liczbami z generatora losowego z rozkładem jednorodnym w przedziale $(0, 1]$. Ze względu na małą liczebność próby, można spodziewać się, że wartość średnia z zespołu $\{E_{iq}^{\text{kin}}\}$ będzie nieco odbiegać od

wartości $\frac{1}{2}kT_0$, czemu można zapobiec przez renormalizację. Następnie obliczamy początkowe wartości pędów,

$$\mathbf{p}_i(0) = (\pm\sqrt{2mE_{ix}^{\text{kin}}}, \pm\sqrt{2mE_{iy}^{\text{kin}}}, \pm\sqrt{2mE_{iz}^{\text{kin}}}), \quad i = 1, \dots, N. \quad (7)$$

Znak każdej współrzędnej wybierany jest losowo i niezależnie od pozostałych znaków (do tego celu ponownie wykorzystywany jest generator liczb losowych). Wskazane jest także wyeliminowanie ruchu środka masy, tak aby początkowy kryształ spoczywał w środku układu odniesienia

$$\mathbf{p}_i(0)' = \mathbf{p}_i(0) - \frac{1}{N}\mathbf{P}, \quad \mathbf{P} = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i(0). \quad (8)$$

2.2 Potencjały i siły

Każda para atomów oddziałuje siłami van der Waalsa, opisanymi za pomocą potencjału,

$$V^P(r_{ij}) = \varepsilon \left[\left(\frac{R}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|. \quad (9)$$

Parameter R wyznacza odległość międzyatomową, dla której potencjał ma minimum wartości, $V^P(R) = -\varepsilon$.

Aby zapobiec ewentualnej ucieczce atomów poza skończony obszar oraz uzyskać efekt ciśnienia gazu wprowadzamy prosty model naczynia w kształcie sfery o promieniu L i ściankach o współczynniku elastyczności f . Każdy atom utrzymywany jest w naczyniu za pomocą potencjału,

$$V^S(r_i) = \begin{cases} 0 & r_i < L \\ \frac{1}{2}f(r_i - L)^2 & r_i \geq L \end{cases}, \quad r_i = |\mathbf{r}_i|. \quad (10)$$

Całkowita energia potencjalna układu wynosi

$$V = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=0}^{i-1} V^P(r_{ij}) + \sum_{i=0}^{N-1} V^S(r_i). \quad (11)$$

Przy obliczaniu sił działających na atomy korzystamy ze wzorów:

$$\mathbf{F}_i = \sum_{\substack{0 \leq j < N \\ j \neq i}} \mathbf{F}_{i(j)}^P + \mathbf{F}_i^S, \quad (12)$$

oraz:

$$\mathbf{F}_{i(j)}^P = -\frac{\partial V^P(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} = 12\varepsilon \left[\left(\frac{R}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{R}{r_{ij}} \right)^6 \right] \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{r_{ij}^2}, \quad (13)$$

$$\mathbf{F}_i^S = -\frac{\partial V^S(r_i)}{\partial \mathbf{r}_i} = \begin{cases} 0 & r_i < L, \\ f(L - r_i)\mathbf{r}_i/r_i & r_i \geq L. \end{cases} \quad (14)$$

$\mathbf{F}_{i(j)}^P$ oznacza wkład do siły działającej na atom i i wynikający z oddziaływania z atomem j . \mathbf{F}_i^S oznacza siłę odpychania atomu od ścianki. Siły te mogą posłużyć dodatkowo do obliczania chwilowego ciśnienia wywieranego na ścianki:

$$P = \frac{1}{4\pi L^2} \sum_{i=0}^{N-1} |\mathbf{F}_i^S|. \quad (15)$$

2.3 Równania ruchu

Równania ruchu całkowane będą w reprezentacji hamiltonowskiej. Hamiltonian wyrażający całkowitą energię układu dany jest wzorem:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + V. \quad (16)$$

Równania ruchu mają postać:

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m} \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{F}_i \end{cases}, \quad i = 1, \dots, N. \quad (17)$$

Całkowanie numeryczne równań ruchu wykonywane będzie z krokiem czasowym τ . Znając położenia i pędy atomów w chwili t obliczamy położenia i pędy w chwili $t + \tau$ za pomocą następującego algorytmu (dla każdego $i = 0, \dots, N-1$):

$$\mathbf{p}_i(t + \frac{1}{2}\tau) = \mathbf{p}_i(t) + \frac{1}{2}\mathbf{F}_i(t)\tau \quad (18a)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \tau) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{1}{m_i}\mathbf{p}_i(t + \frac{1}{2}\tau)\tau \quad (18b)$$

$$\mathbf{p}_i(t + \tau) = \mathbf{p}_i(t + \frac{1}{2}\tau) + \frac{1}{2}\mathbf{F}_i(t + \tau)\tau \quad (18c)$$

Wartości pędów obliczane w (18a) mają charakter pomocniczy. W równaniach powyższych występują siły $\mathbf{F}(t)$ obliczane według wzoru (12) dla atomów w położeniach $\mathbf{r}(t)$ oraz siły $\mathbf{F}(t + \tau)$ obliczane w położeniach $\mathbf{r}(t + \tau)$. Dla efektywnego wykorzystania tego algorytmu należy zwrócić uwagę, że siły występujące w (18a) w bieżącym kroku algorytmu są identyczne z siłami występującymi w (18c) w kroku poprzednim. W rezultacie w każdym kroku siły muszą być obliczane tylko raz.

2.4 Temperatura

Chwilowa temperatura układu, $T(t)$, zdefiniowana jest poprzez aktualną wartość całkowitej energii kinetycznej, na podstawie równania,

$$T = \frac{2}{3Nk} \sum_{i=0}^{N-1} E_i^{\text{kin}}, \quad E_i^{\text{kin}} = \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m}, \quad (19)$$

gdzie k , jak poprzednio, oznacza stałą Boltzmanna. Wartość chwilowej temperatury fluktuuje ze względu na przemiany energii kinetycznej w potencjalną i odwrotnie. Fluktuacje te odbywają się wokół ustalonej wartości średniej \bar{T} , którą uzyskać można przez obliczenie,

$$\bar{T} = \frac{1}{S_d} \sum_{s=S_o}^{S_o+S_d-1} T(t_s). \quad (20)$$

gdzie s numeruje kroki dynamiki, S_o oznacza liczbę wstępnych kroków potrzebnych na doprowadzenie układu do stanu równowagi termodynamicznej (tzw. termalizacja) oraz S_d oznacza liczbę kroków właściwej dynamiki. Ponieważ warunki początkowe mogą odbiegać znacznie od stanu równowagi, temperatura T_0 nadana w chwili początkowej może być różna od \bar{T} .

Wzór analogiczny do (20) stosujemy do obliczania ciśnienia \bar{P} na podstawie ciśnienia chwilowego (15). Podobnie, w celu uzyskania wartości energii całkowitej uśrednionej po fluktuacjach numerycznych, obliczamy \bar{H} z energii chwilowej (16).

3 Jednostki, dane fizyczne

W obliczeniach używać będziemy następujących jednostek podstawowych (są one wygodne ze względu na skalę modelowanych procesów):

- długość: 1 nm ($= 10^{-9}$ m)
- czas: 1 ps ($= 10^{-12}$ s)
- masa: 1 u ($= 1.6605402 \times 10^{-27}$ kg)
- temperatura: 1 K

Wszystkie pozostałe jednostki są wyznaczone przez jednostki podstawowe. W szczególności jednostką energii jest

$$1 \text{ u nm}^2 \text{ ps}^{-2} = 1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}, \quad (21)$$

Mol oznacza tu (bezwymiarową) liczbę Avogadra równą stosunkowi mas g/u. Jednostką ciśnienia jest

$$1 \text{ u nm}^{-1} \text{ ps}^{-2} \approx 16.6 \text{ atm}. \quad (22)$$

Stała Boltzmanna wyrażona w naszych jednostkach wynosi,

$$k \approx 8.31 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ K}^{-1}. \quad (23)$$

Symulacje będą wykonane dla argonu, dla którego

$$m = 40 \text{ u}, \quad R = 0.38 \text{ nm}, \quad \varepsilon = 1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}. \quad (24)$$

Dla potencjału odpychania od ścianek przyjmujemy orientacyjną wartość $f = 10^4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ nm}^{-2}$. Promień naczynia powinien być tak dobrany, aby swobodnie zmieścić w nim początkowy kryształ, którego maksymalna średnica wynosi $|\mathbf{r}_0(0) - \mathbf{r}_{N-1}(0)| = a(n-1)\sqrt{6}$, czyli

$$L > \frac{1}{2}a(n-1)\sqrt{6} \approx 1.22 \times a(n-1). \quad (25)$$

Wartość $a \approx R$ powinna być szczegółowo dobrana tak, aby zminimalizować energię potencjalną początkowego kryształu (w przeciwnym razie kryształ może eksplodować na samym początku symulacji z powodu silnych naprężeń).

4 Program

Poniżej opisana jest struktura prostego programu (dotyczy C, ale większość rozwiązań może być wykorzystana także w Fortranie albo Javie) do obliczeń według przyjętego modelu matematycznego. Nagłówki funkcji i deklaracje struktur danych zapisane są w pliku `argon.h`, funkcja `main()` znajduje się w pliku `argon.c`, pozostałe funkcje mogą być umieszczone w pliku `argon.c` lub w plikach pomocniczych `argon_nazwa.c`. Program akceptuje trzy parametry wywołania:

1. nazwa pliku z parametrami
2. nazwa głównego pliku wyjściowego ("-“ oznacza standardowe wyjście)
3. nazwa pliku, w którym zostaną zapisane w formacie XYZ współrzędne atomów

W pliku `argon.h` są zdefiniowane następujące struktury:

1. **parameters** - zawierająca dane o eksperymencie wczytane z pliku wejściowego: $N, m, \varepsilon, R, f, L, a, \tau, S_o, S_d$
2. **state** - zawierająca informacje o stanie układu: V, P, H, T , tablice $\{\mathbf{r}_i\}$, $\{\mathbf{p}_i\}$, $\{\mathbf{F}_i\}$

W pierwszej kolejności generowane są początkowe współrzędne i pędy atomów (wzory (3), (4), (5), (6), (7), (8)). Następnie obliczane są siły i energia potencjalna (wzory (12) (11)). Właściwa symulacja polega na aktualizowaniu pędów i położeń atomów według wzorów (18a - 18c). Po wykonaniu S_o kroków przeznaczonych na wstępną termalizację rozpoczyna się kumulowanie chwilowych wartości temperatury, ciśnienia i energii w celu obliczenia średniej. Co S_{out} kroków do pliku wyjściowego zapisywane są chwilowe wartości t, H, V, T, P , a co S_{xyz} kroków aktualne położenia atomów.

Obliczanie sił (12) oraz potencjału (11) odbywa się metodą akumulacji, która minimalizuje liczbę działań i ilość niezbędnej pamięci (por. algorytm 2).

Algorytm 1 Algorytm symulacji

- 1: Załadowanie parametrów ze zbioru wejściowego:
 1. Parametry układu: $n, m, \varepsilon, R, f, L$
 2. Parametry stanu początkowego: a, T_0 .
 3. Parametry dynamiki: τ , liczba kroków termalizacji S_o , liczba kroków właściwej dynamiki S_d .
 4. Parametry wyjścia: częstotliwość S_{out} zapisu charakterystyk układu do głównego pliku wyjściowego, oraz częstotliwość S_{xyz} zapisu położenia atomów do pliku XYZ.
 - 2: Określenie stanu początkowego układu - kolejno wzory: (3), (4), (5), (6), (7), (8).
 - 3: Obliczenie potencjału, sił oraz ciśnienia w stanie początkowym (patrz algorytm 2)
 - 4: Otworzenie plików wyjściowych
 - 5: Wyzerowanie wartości uśrednianych w pętli dynamiki: $\bar{T}, \bar{P}, \bar{H}$.
 - 6: **for** $s = 1, \dots, S_o + S_d$ **do**
 - 7: Modyfikacja pędów (18a)
 - 8: Modyfikacja położenia (18b)
 - 9: Obliczenie nowego potencjału, sił oraz chwilowego ciśnienia (patrz algorytm 2)
 - 10: Modyfikacja pędów (18c)
 - 11: Obliczenie chwilowych charakterystyk: temperatury (19), całkowitej energii (16),
 - 12: **if** s jest wielokrotnością S_{out} **then**
 - 13: Zapis chwilowych charakterystyk do zbioru; (za każdym razem od nowej linii kolejno wartości t, H, V, T, P najlepiej w formacie wykładniczym np 5e18.9).
 - 14: **end if**
 - 15: **if** s jest wielokrotnością S_{xyz} **then**
 - 16: Zapis współrzędnych atomów oraz ich energii kinetycznych do zbioru `avs.dat` (dla każdego atomu od nowej linii kolejno $x_i, y_i, z_i, E_i^{\text{kin}}$)
 - 17: **end if**
 - 18: **if** $s \geq S_o$ **then**
 - 19: akumulacja wartości uśrednianych, $\bar{T}, \bar{P}, \bar{H}$
 - 20: **end if**
 - 21: **end for**
 - 22: Normalizacja i zapis wartości.
 - 23: Zamknięcie zbiorów outputowych.
-

Algorytm 2 Algorytm obliczania potencjału, sił i ciśnienia chwilowego

```
1: Zerowanie wartości sił  $\{\mathbf{F}_i\}$  oraz  $P$  i  $V$ .
2: for  $i = 1, \dots, N$  do
3:   Obliczanie potencjałów od ścianek (10) i akumulacja do  $V$ .
4:   Obliczanie sił odpychania od ścianek (14) i akumulacja do  $\mathbf{F}_i$ 
5:   Akumulacja ciśnienia chwilowego (15)
6:   for  $j = 1, \dots, i - 1$  (dla  $i > 1$ ) do
7:     Obliczanie potencjału par atomowych (9) i akumulacja do  $V$  (11),
8:     Obliczanie sił międzyatomowych (13) i akumulacja do  $\mathbf{F}_i$  oraz  $\mathbf{F}_j$  (na-
       leży wykorzystać fakt, że  $\mathbf{F}_{j(i)}^P = -\mathbf{F}_{i(j)}^P$ ),
9:   end for
10: end for
```

5 Symulacje

Uwaga: wartości S_{out} oraz S_{avs} powinny być dobierane odpowiednio do wartości $S_o + S_d$ tak, aby plik wyjściowy nie przekraczał kilku tysięcy linii, a zbiór ze współrzędnymi kilkuset "kompletów" współrzędnych atomowych.

5.1 Test programu

Parametry: $n = 3$, $a = 0.38$ nm, $T_0 = 1000$ K, $L = 1.2$ nm. Sprawdzić zachowanie energii przy kroku τ w granicach od 10^{-6} do 10^{-2} ps i całkowitym czasie symulacji min 1 ps. Algorytm powinien być stabilny przy $\tau = 0.002$ ps lub mniejszym, tak aby dalsze symulacje można było prowadzić z bezpiecznym ale nie za krótkim krokiem, np $\tau = 0.001$ ps.

5.2 Kryształ

Parametry: $n = 5$, $a \approx 0.38$ nm, $L = 2.3$ nm, $T_0 = 0$ K. Wykonać obliczenia początkowej energii potencjalnej i znaleźć najlepsze przybliżenie dla wartości a , przy której energia potencjalna jest najniższa. Wykonać symulację 1 ps, sprawdzić średnią temperaturę (>0 K, dlaczego?) oraz stabilność kryształu.

5.3 Topienie kryształu

Parametry: $n = 5$, a wyznaczone j.w., $L = 2.3$ nm, Wykonać próbne symulacje o długości min 1 ps każda przy różnych temperaturach T_0 i na podstawie obserwacji symulacji w programie AVS oszacować temperaturę topienia kryształu.

5.4 Gaz

Parametry: $n = 5$, a wyznaczone j.w., $L = 2.3$ nm, $T_0 = 1000$ K. Sprawdzić zachowanie temperatury i ciśnienia chwilowego oraz ich wartości średnie w

symulacji ok 5 ps. Wyznaczyć minimalny czas dynamiki potrzeby na stopienie kryształu i termalizację gazu. Powtórzyć dynamikę dla 4 wartości T_0 (500, 1000, 1500 i 2000 K), z uprzednio dobranym czasem termalizacji oraz czasem właściwej dynamiki min 5 ps. Zbadać zależność wartości średnich temperatury i ciśnienia. Porównać z gazem doskonałym, dla którego:

$$\bar{P}v = \frac{3}{2}Nk\bar{T}, \quad (26)$$

gdzie $v \approx \frac{4}{3}\pi L^3$ oznacza objętość gazu. Porównanie najlepiej przedstawić na wykresie $\bar{P}(\bar{T})$.

A Przykładowy plik parametrów

```
3      # n
1      # m
1      # e
0.38   # R
1e4    # f
1.2    # L
0.38   # a
1000   # T_0
2e-3   # tau
100    # S_o
2000   # S_d
10     # S_out
10     # S_xyz
```

B Format XYZ

```
N
atom1 x y z
atom2 x y z
...
atomN x y z
atom1 x y z
atom2 x y z
...
atomN x y z
...
...
...
atom1 x y z
atom2 x y z
...
atomN x y z
```