

Univerza v Ljubljani
Fakulteta *za matematiko in fiziko*



Molekularna dinamika, toplotne kopeli in simulacija neravnovesne termodinamike

Avtor: Simon Perovnik

Predavatelj: prof. dr. Tomaž Prosen

Asistent: Jaš Bensa

Peta domača naloga pri Višjih računskih metodah

Ljubljana, marec 2023

1 Nosé-Hooverjev termostat

En izmed postopkov obravnave molekularne verižice v termostatu je t.i. Nosé-Hooverjev termostat. Zamislimo si N delcev, ki jim pripišemo pare generaliziranih koordinat ter impulzov (q_i, p_i) , z medsebojnim harmoničnim potencialom

$$V(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} (q_i - q_{i+1})^2 \quad (1)$$

Celotna veriga se nahaja v substratu, ki anharmonično deluje na verigo kot

$$U(q_j) = \frac{1}{2} q_j^2 + \lambda q_j^4$$

za nek parameter λ . Krajna delca verige sta potopljena v termostata s temperaturo T_L in T_R . Tedaj se za izbrani relaksacijski čas τ sistem zapišem kot

$$\begin{aligned} \frac{dq_j}{dt} &= p_j, \\ \frac{dp_j}{dt} &= -\frac{\partial \tilde{V}}{\partial q_j} - \zeta_L \delta_{j,1} p_i - \zeta_R \delta_{j,N} p_N, \\ \frac{d\zeta_L}{dt} &= \frac{1}{\tau} (p_1^2 - T_L), \\ \frac{d\zeta_R}{dt} &= \frac{1}{\tau} (p_N^2 - T_R), \end{aligned} \quad (2)$$

kjer je

$$\frac{\partial \tilde{V}}{\partial q_j} = \frac{d}{dq_j} \left[\sum_{k=1}^{N-1} V(q_{k+1} - q_k) + \sum_{k=1}^N U(q_k) \right] = \begin{cases} 3q_j - q_{j-1} - q_{j+1} + \lambda q_j^3, & 1 < j < N \\ 2q_1 - q_2 + \lambda q_1^3, & j = 1 \\ 2q_N - q_{N-1} + \lambda q_N^3, & j = N \end{cases} \quad (3)$$

Sistem rešimo z integratorjem tipa Runge-Kutta preko funkcije `scipy.integrate.solve_ivp` programskega jezika `Python`.

Zanimata nas lokalna efektivna temperatura, kjer $\langle \cdot \rangle$ označuje časovno povprečje, in toplotni tok

$$\begin{aligned} \langle T_j \rangle &= \langle p_j^2 \rangle, \\ J_j &= -\frac{1}{2} \left(q_{j+1} - q_{j-1} \right) p_j, \end{aligned} \quad (4)$$

kjer je toplotni tok definiran zgolj za $j \in [2, N-1]$, torej za delce, ki niso na robu.

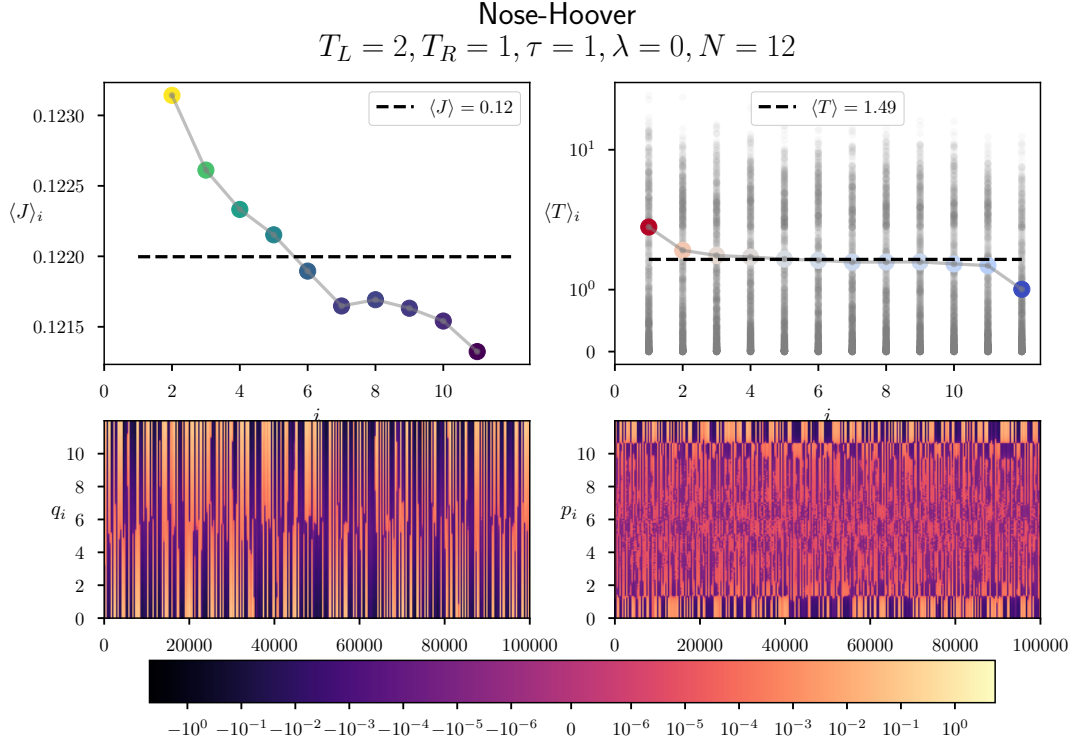
Ker nas zanima stanje po dolgem času, začetni pogoji niso bistvenega pomena. Postavimo jih kar na $q_i(t=0) = 0$ in $p_i(t=0) = 1$. Ti začetni pogoji bodo pri vseh simulacijah enaki.

1.1 Odsotnost anharmonskega potenciala ($\lambda = 0$)

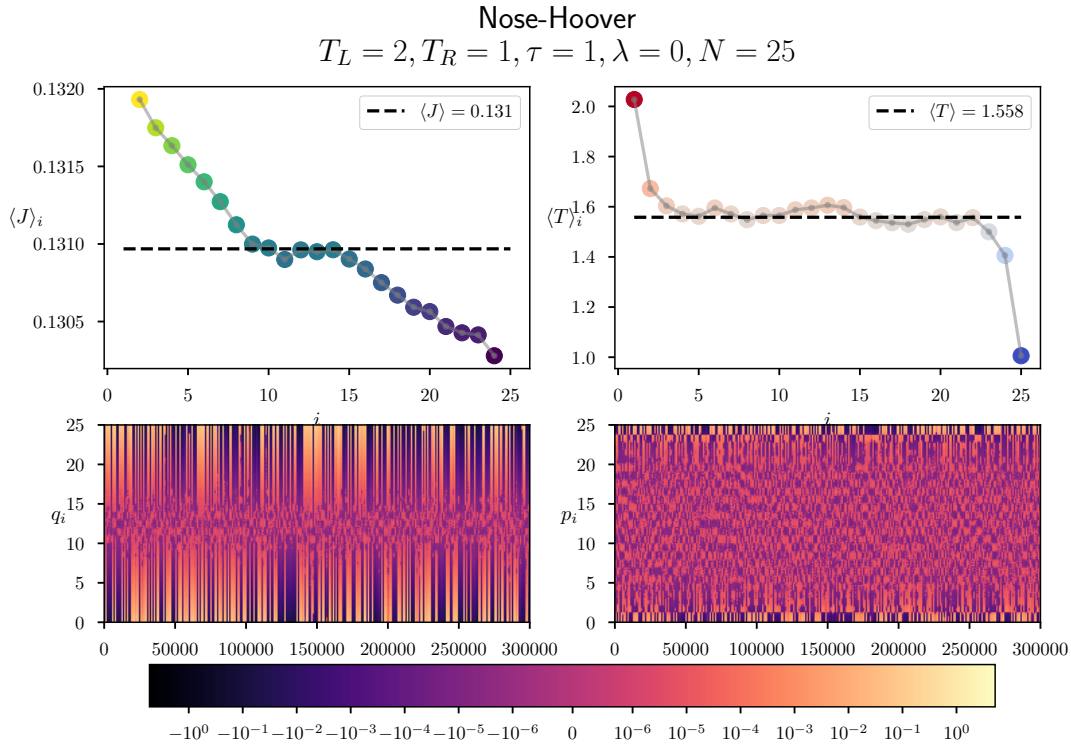
Sistem bomo simulirali do časa $t_{\max} = 10^5$ pri $T_L = 2$ in $T_R = 1$, pravtako pa bo τ vseskozi enak 1. Poglejmo si kako se sistem obnaša, ko ni prisotne anharmonske motnje v potencialu. Na sliki (1) je prikazana simulacija za $N = 12$. Opazimo lahko, da se sistem še ni povsem relaksiral, saj je še vedno prisoten neolikšen trend toka vzdolž molekule (V limiti $t \rightarrow \infty$ pričakujemo, da je tok čez vse gradnike enak). Kljub vsemu nas dejstev, da je ta tok majhen in smiselna povprečna temperatura sistema, ki ustreza skoraj povsem točno pričakovani $\frac{1}{2}(T_L + T_R) = 1.5$, daje vedeti, da smo v bližini asimptotskega obnašanja sistema. Opazimo lahko, da se koordinate delcev razmeroma sunkovito spreminjajo vseskozi simulacijo, zdi pa se, da so njihove oscilacije s časom vse hitrejšje, kar se vidi kot hitrejša izmenjava rumenih in vijoličnih pasov - ni prisotnih večjih pasov enake barve, kot

jih lahko vidimo recimo pri $t = 20000$. S slike, ki prikazuje generalizirane impulze, lahko jasno vidimo, kako se impulza robnih gradnikov sunkovito spreminjata zaradi sklopitve s termostatom. medtem ko se ostali momenti spreminjajo z bistveno manjšo amplitudo.

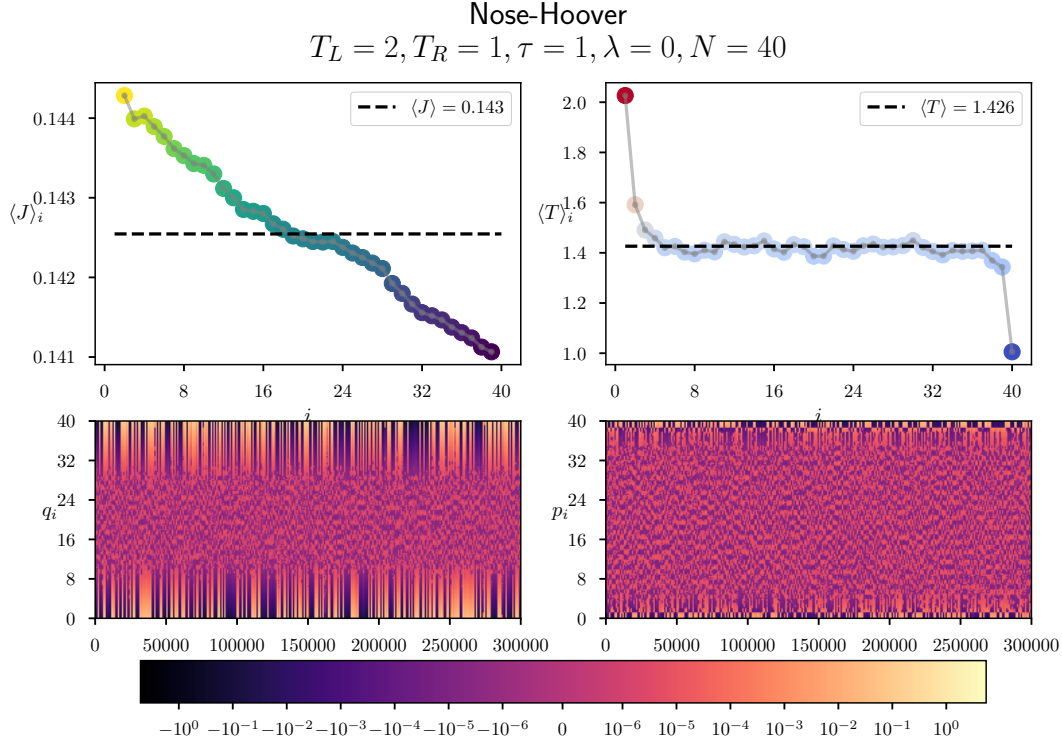
Pogledamo si lahko, kako se sistem obnaša pri različnih dolžinah verige N . Nekaj primerov simulacij je prikazanih na slikah (2) in (3).



Slika 1: Simulacija v Nose-Hooverjevi toplotni kopeli pri $T_L = 2$ in $T_R = 1$, ter $\tau = 1$. Molekularna verižica je bila sestavljena iz 12ih gradnikov, sistem pa smo razvili do $t_{\max} = 10^5$. V legendi da sta prikazani ansambelski povprečji. Na grafu temperature so s sivo vrisane temperature posameznega gradnika med simulacijo. Na spodnjem delu slike je prikazano kako so se spreminjale generalizirane koordinate ter impulzi posameznih delcev.



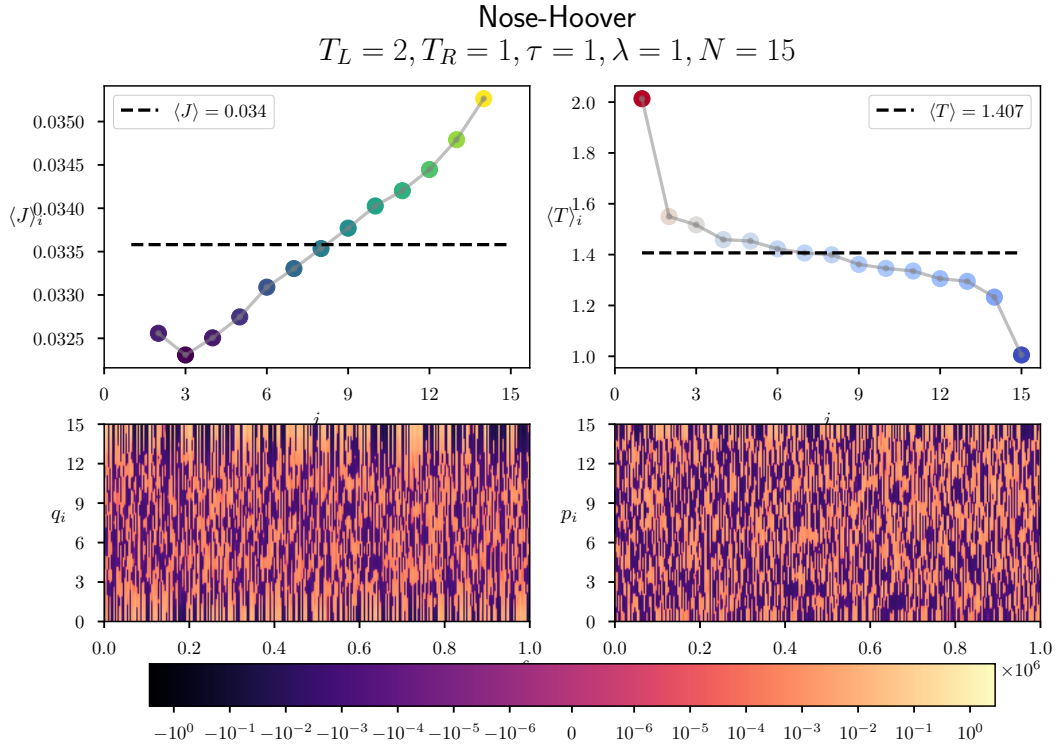
Slika 2: Simulacija v Nose-Hooverjevi toplotni kopeli pri $T_L = 2$ in $T_R = 1$, ter $\tau = 1$. Molekularna verižica je bila sestavljena iz 25ih gradnikov, sistem pa smo razvili do $t_{\max} = 3 \cdot 10^5$. V legendi da sta prikazani ansambelski povprečji. Na grafu temperature so s sivo vrisane temperature posameznega gradnika med simulacijo. Na spodnjem delu slike je prikazano kako so se spreminjale generalizirane koordinate ter impulzi posameznih delcev.



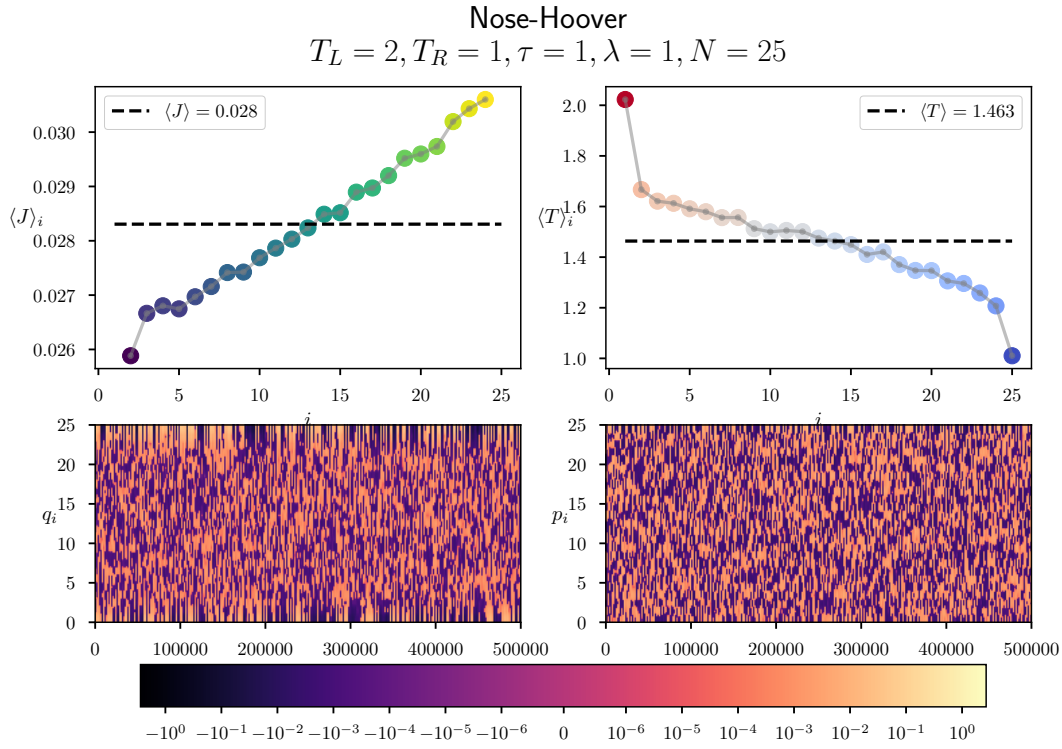
Slika 3: Simulacija v Nose-Hooverjevi toplotni kopeli pri $T_L = 2$ in $T_R = 1$, ter $\tau = 1$. Molekularna verižica je bila sestavljena iz 40ih gradnikov, sistem pa smo razvili do $t_{\max} = 3 \cdot 10^5$. V legendi da sta prikazani ansambelski povprečji. Na grafu temperature so s sivo vrisane temperature posameznega gradnika med simulacijo. Na spodnjem delu slike je prikazano kako so se spreminjale generalizirane koordinate ter impulzi posameznih delcev.

1.2 Anharmonski potencial ($\lambda = 1$)

Sistem lahko simuliramo tudi ob "vklopitvi" anharmonske motnje. Podobno kot prej si pogledamo kako se sistem razvija pri dveh različnih dolžinah molekulske verižice, kar je prikazano na slikah (4) in (5).



Slika 4: Simulacija v Nose-Hooverjevi toplotni kopeli pri $T_L = 2$ in $T_R = 1$, ter $\tau = 1$. Molekularna verižica je bila sestavljena iz 15ih gradnikov, sistem pa smo razvili do $t_{\max} = 10^5$. V legendi da sta prikazani ansambelski povprečji. Na grafu temperature so s sivo vrisane temperature posameznega gradnika med simulacijo. Na spodnjem delu slike je prikazano kako so se spreminjale generalizirane koordinate ter impulzi posameznih delcev.



Slika 5: Simulacija v Nose-Hooverjevi toplotni kopeli pri $T_L = 2$ in $T_R = 1$, ter $\tau = 1$. Molekularna verižica je bila sestavljena iz 25ih gradnikov, sistem pa smo razvili do $t_{\max} = 5 \cdot 10^5$. V legendi sta prikazani ansambelski povprečji. Na grafu temperature so s sivo vrisane temperature posameznega gradnika med simulacijo. Na spodnjem delu slike je prikazano kako so se spreminjale generalizirane koordinate ter impulzi posameznih delcev.

2 Maxwellov termostat

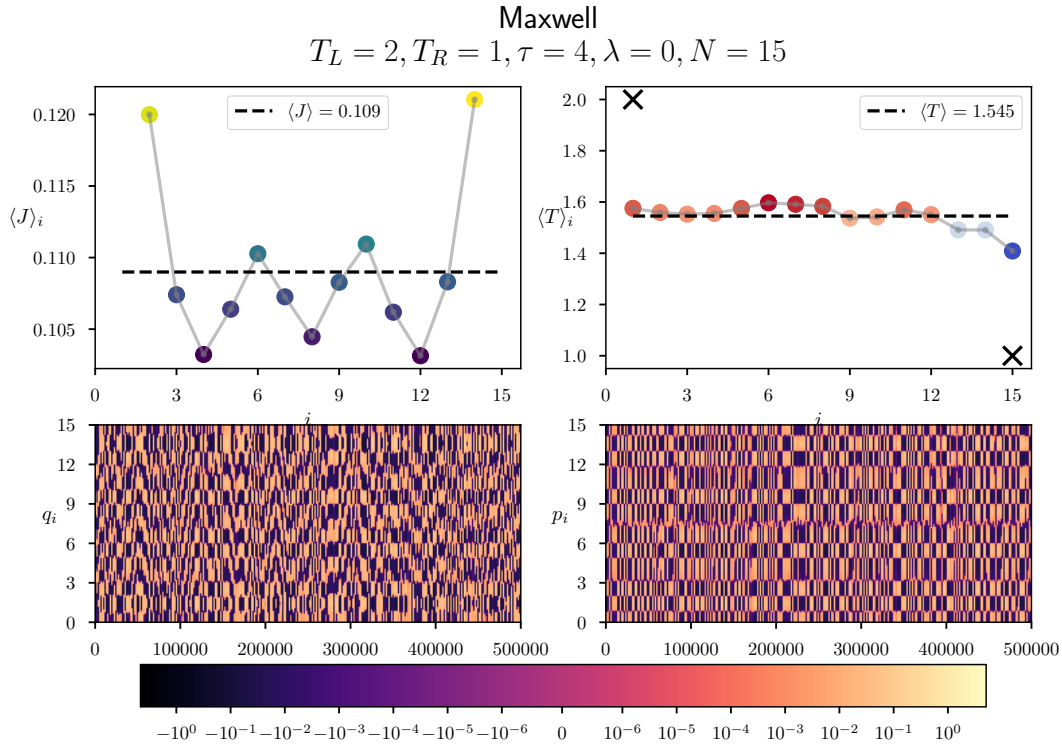
Drug pristop k reševanju našega problema je stohastična slika Maxwellove kopeli. Namesto dodatnih prostostnih stopenj ($\zeta_{\{L,R\}}$), sistem rešujemo do nekega časa τ , ob katerem gibalno količino delcev v v termostatu 'resetiramo' na način, da jo ponovno določimo z žrebom iz normalne porazdelitve; $p_j(t = n\tau) \sim \mathcal{N}(0, \sqrt{T_j})$, če p_j v enem izmed obeh termostatov. Rešujemo torej sistem (do časa τ):

$$\begin{aligned} \frac{dq_j}{dt} &= p_j, \\ \frac{p_j}{dt} &= -\frac{\partial V}{\partial q_j}. \end{aligned} \tag{5}$$

Sam potek simulacije bo sličen opisanemu pri Nose-Hooverjevem termostatu.

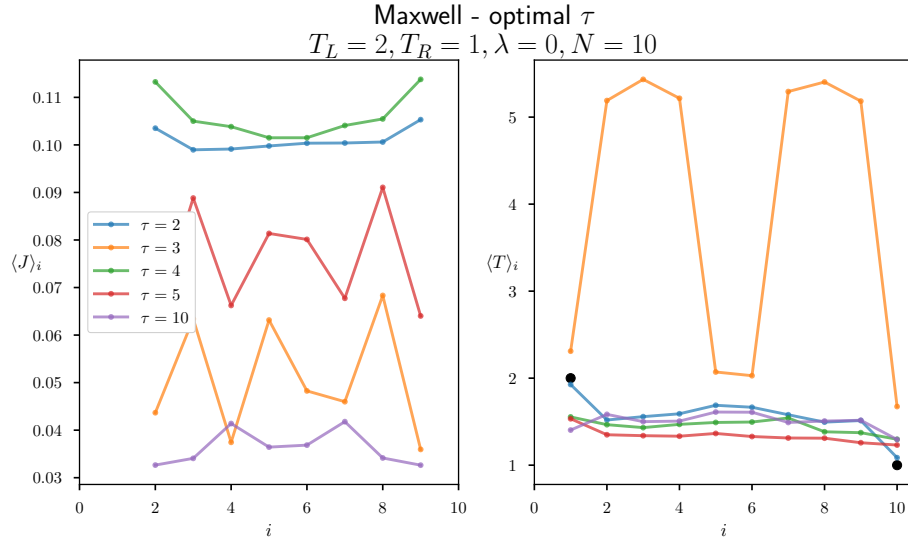
2.1 Odsotnost anharmonskega potenciala ($\lambda = 0$)

Tu ima τ kvalitativno nekoliko drugačno vlogo, kot v prejšnjem primeru. Za začetek si pogledjmo kakšne rezultate dobimo pri $\tau = 4$, prikazni so na sliki (6).



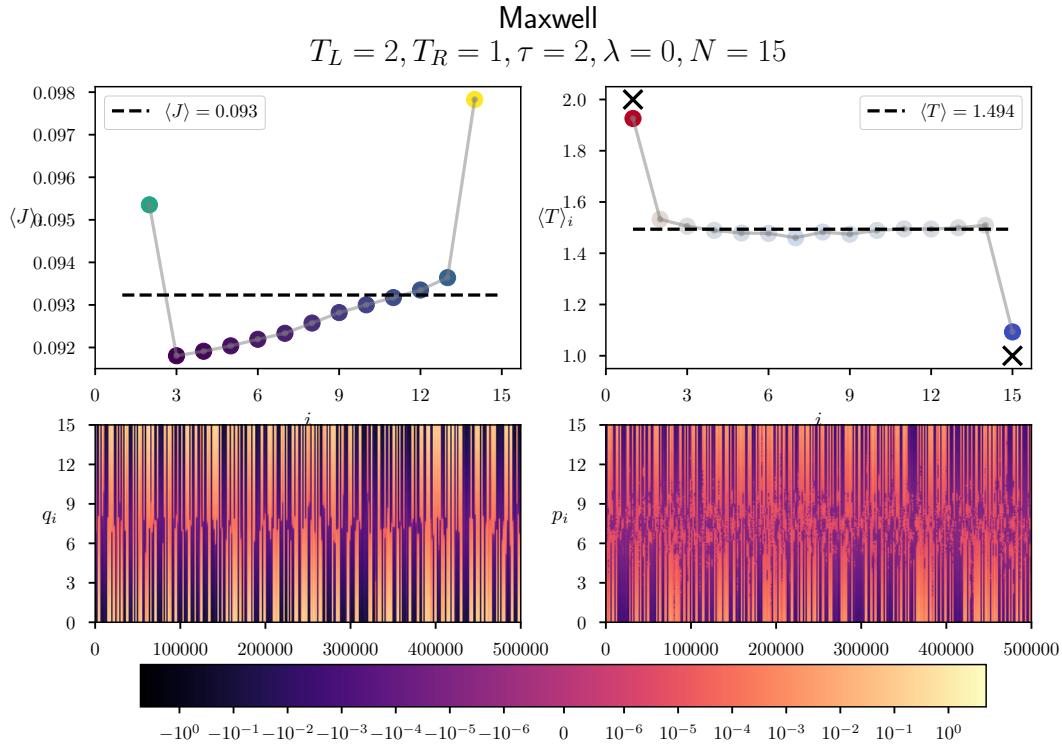
Slika 6: Simulacija v Maxwellovi toplotni kopeli pri $T_L = 2$ in $T_R = 1$, ter $\tau = 4$. Molekularna verižica je bila sestavljena iz 15ih gradnikov, sistem pa smo razvili do $t_{\max} = 5 \cdot 10^5$. V legendi da sta prikazani ansambelski povprečji. Na spodnjem delu slike je prikazano kako so se spreminjale generalizirane koordinate ter impulzi posameznih delcev.

Jasno je, da nismo izbrali pravega τ , saj so rezultati precej nesmiselni. Da bi bolje razumeli kako vpliva parameter τ na končne rezultate, si lahko pogledamo, kako se spreminjata temperatura in toplotni tok pri dolžini molekulske verižice $N = 10$ za različne vrednosti τ . To je prikazano na sliki (7)

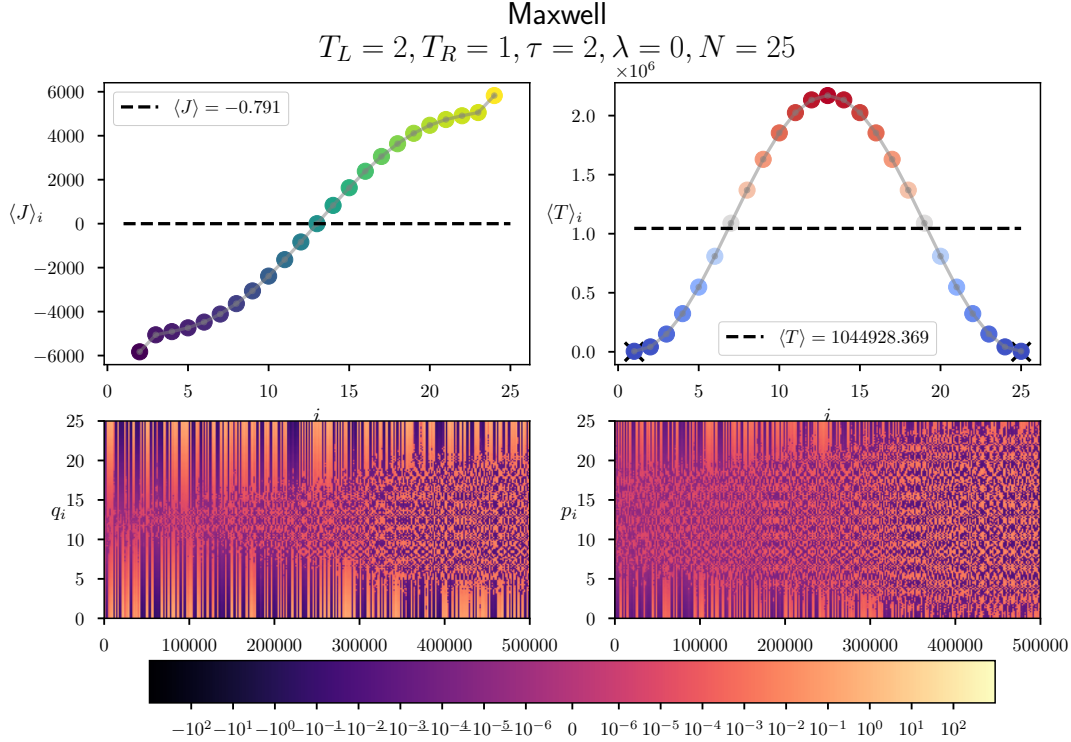


Slika 7: Končni toplotni tokovi in temperatura gradnikov ob različnih izbirah parametra τ molekule, katere konca se nahajata v Maxwellovem potencialu.

Vidimo lahko, da je vpliv parametra τ bistven, kot optimalen pa se izkaže $\tau = 2$. To nam, da precej boljše rezultate simulacije, ki je bila narejena na sliki (6) in je ponovljena s $\tau = 2$ na sliki (8). Vidimo pa lahko, da imamo pri večjih verigah lahko spet težave, kako izbrati pravi τ , kar je prikazano na sliki (9). Ponovili smo več simulacij (nekaj jih je prikazanih v razdelku "Dodatne simulacije"), a prav dobrih rezultatov nismo uspeli generirati.



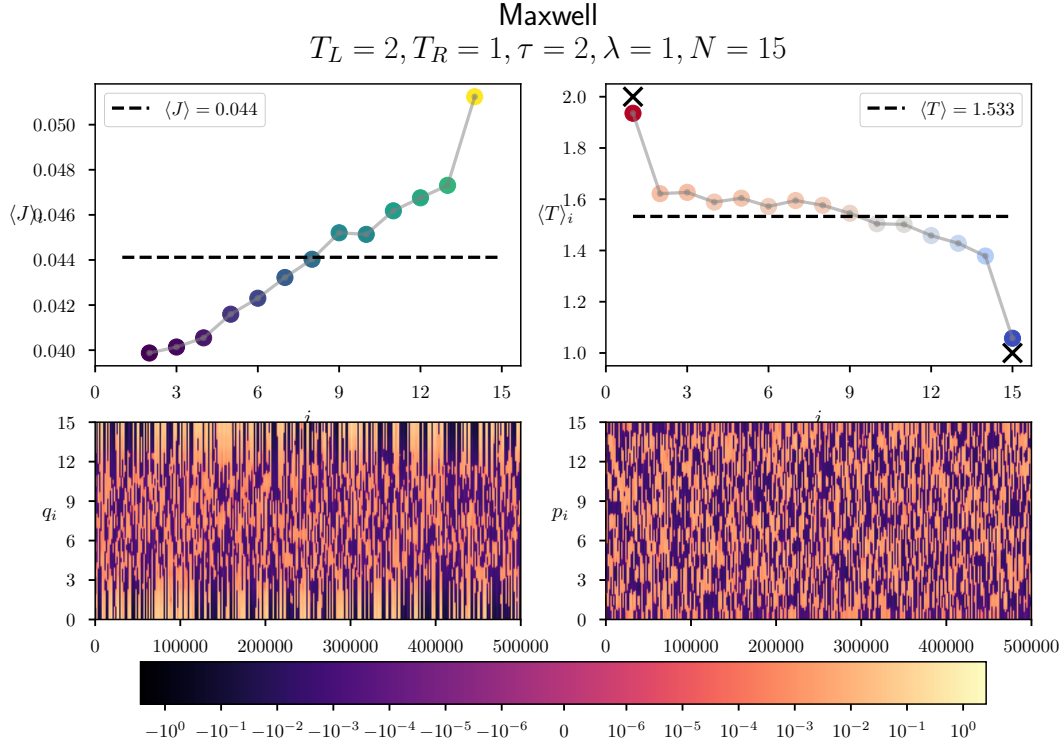
Slika 8: Simulacija v Maxwellovi toplotni kopeli pri $T_L = 2$ in $T_R = 1$, ter $\tau = 4$. Molekularna verižica je bila sestavljena iz 15ih gradnikov, sistem pa smo razvili do $t_{\max} = 5 \cdot 10^5$. V legendi da sta prikazani ansambelski povprečji. Na spodnjem delu slike je prikazano kako so se spreminjale generalizirane koordinate ter impulzi posameznih delcev.



Slika 9: Simulacija v Maxwellovi toplotni kopeli pri $T_L = 2$ in $T_R = 1$, ter $\tau = 4$. Molekularna verižica je bila sestavljena iz 15ih gradnikov, sistem pa smo razvili do $t_{\max} = 5 \cdot 10^5$. V legendi da sta prikazani ansambelski povprečji. Na spodnjem delu slike je prikazano kako so se spreminjale generalizirane koordinate ter impulzi posameznih delcev.

2.2 Anharmonski potencial ($\lambda = 1$)

Ponovno si lahko pogledamo, kako se spremenita toplotni tok, če je prisotna še anharmonska motnja, kar je prikazano na sliki (10)



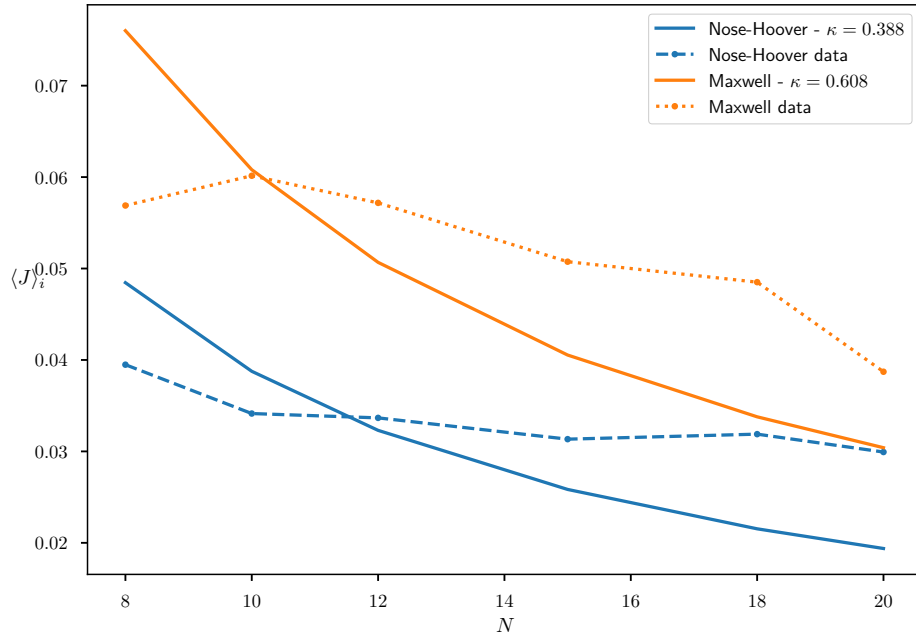
Slika 10: Simulacija v Maxwellovi toplotni kopeli pri $T_L = 2$ in $T_R = 1$, ter $\tau = 4$. Molekularna verižica je bila sestavljena iz 15ih gradnikov, sistem pa smo razvili do $t_{\max} = 5 \cdot 10^5$. V legendi sta prikazani ansambelski povprečji. Na spodnjem delu slike je prikazano kako so se spreminjale generalizirane koordinate ter impulzi posameznih delcev.

3 Konstanta toplotne prevodnosti κ

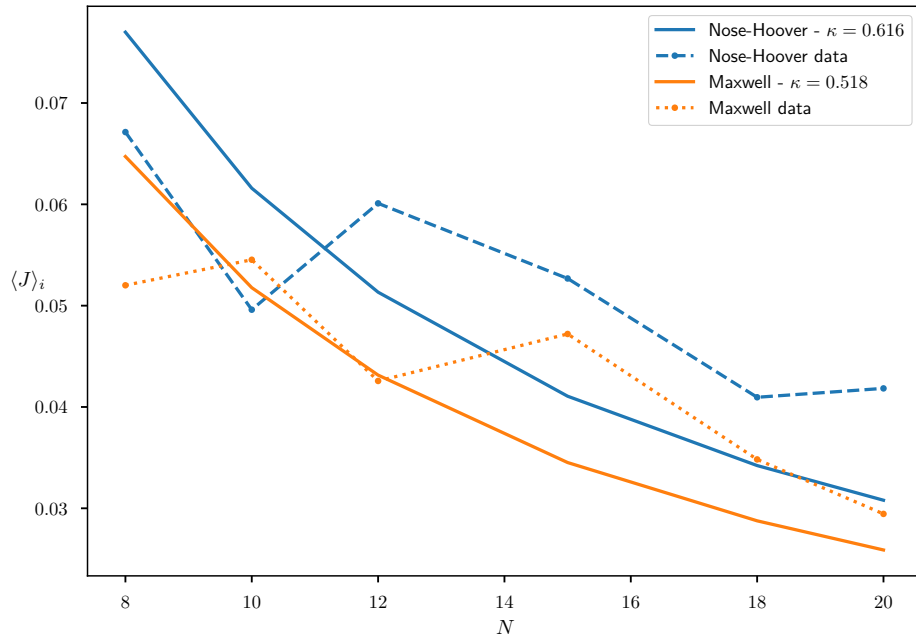
Nazadnje lahko preverimo veljavnost empiričnega Fourierjevega zakona, ki pravi

$$\langle J \rangle \simeq \kappa \frac{T_R - T_L}{N}, \quad (6)$$

kjer torej iz končnega povprečnega toka in znanih robnih pogojev, lahko preko "fittanja" izračunamo konstanto toplotne prevodnosti κ . Do pojava pride v primeru anharmonične verige, kjer pride do sipanja fononskih ekscitacij. Na sliki (11) sta prikazani prileganji dveh modelskih krivulj za dve vrsti kopeli. Pri Maxwellovih simulacijah smo vseskozi uporabili $\tau = 2$, pri Nose-Hooverjevih pa $\tau = 1$. Na sliki (12), pa je prikazan primer določevanje κ , kjer je bil za obe kopeli $\tau = 2$. T_L in T_R sta bila enaka 2 in 1.

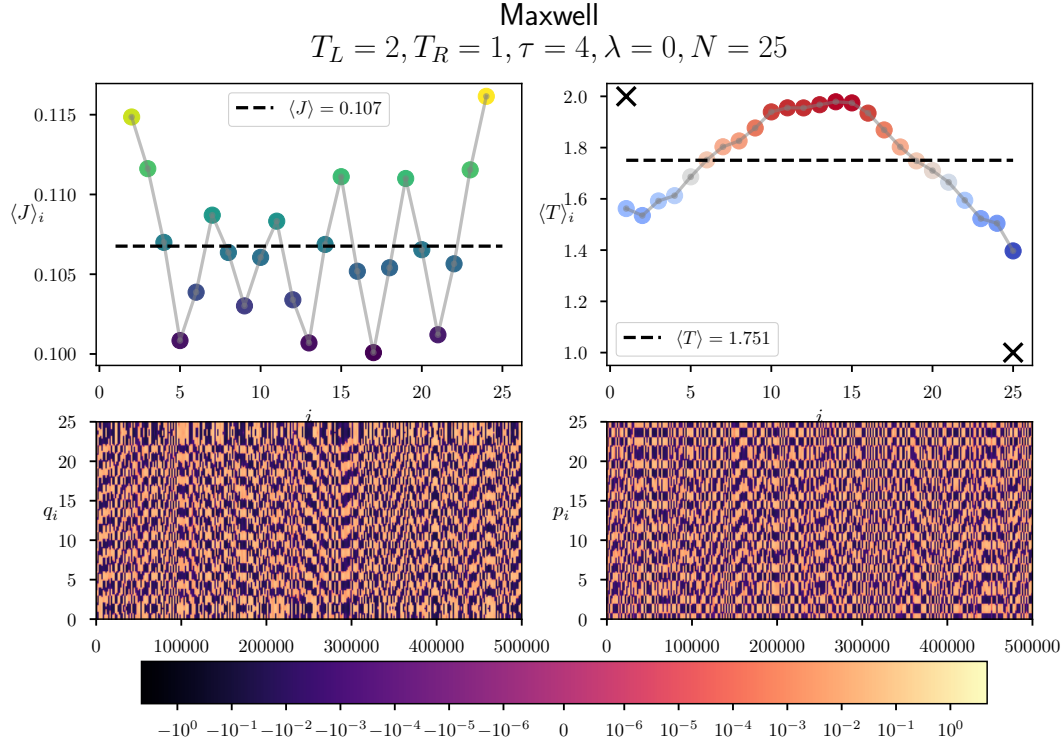


Slika 11: Modeliranje Fourierjevega zakona za oba tipa termostata. Vse simulacije so bile izvedene do $t_{\max} = 5 \cdot 10^5$ in pri $\lambda = 1$ ter τ za NH termostat enak 1.

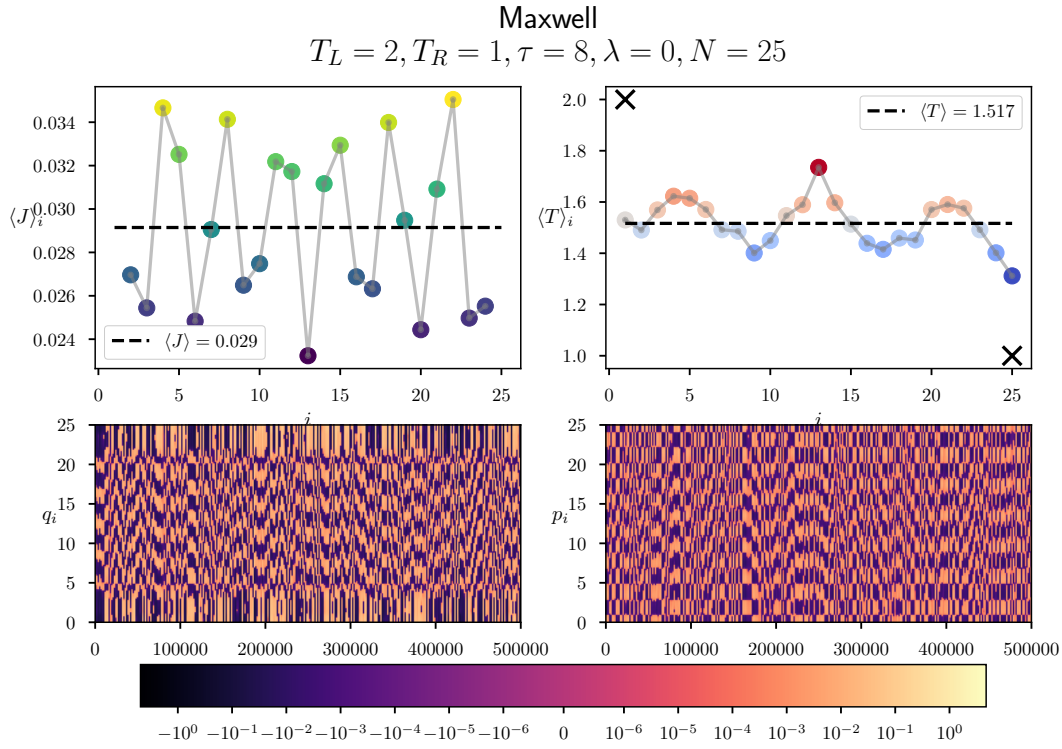


Slika 12: Modeliranje Fourierjevega zakona za oba tipa termostata. Vse simulacije so bile izvedene do $t_{\max} = 5 \cdot 10^5$ in pri $\lambda = 1$ ter τ za NH termostat enak 2.

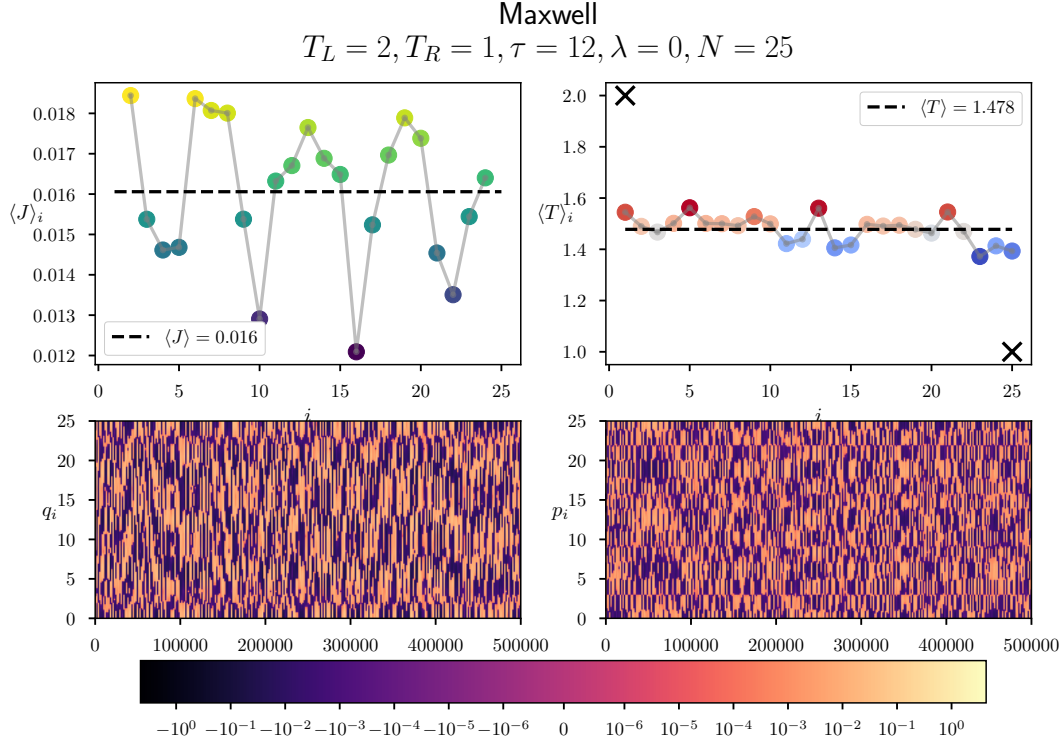
4 Dodatne simulacije



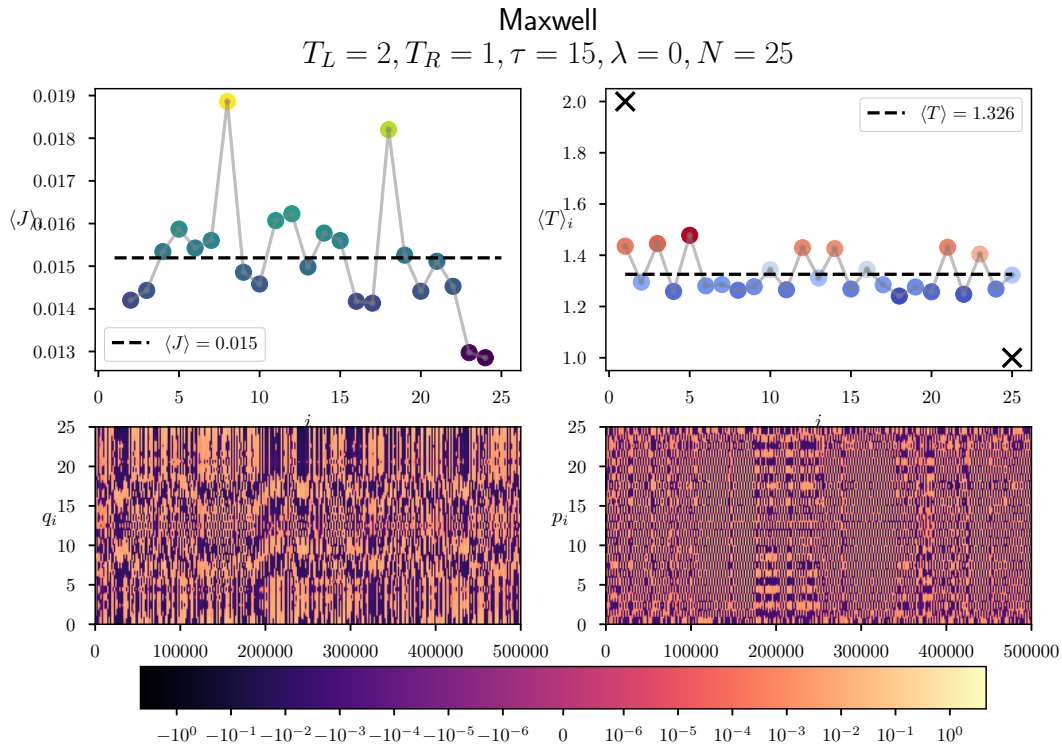
Slika 13: Simulacija v Maxwellovi toplotni kopeli pri $T_L = 2$ in $T_R = 1$, ter $\tau = 2$. Molekularna verižica je bila sestavljena iz 15ih gradnikov, sistem pa smo razvili do $t_{\max} = 5 \cdot 10^5$. V legendi da sta prikazani ansambelski povprečji. Na spodnjem delu slike je prikazano kako so se spreminjale generalizirane koordinate ter impulzi posameznih delcev.



Slika 14: Simulacija v Maxwellovi toplotni kopeli pri $T_L = 2$ in $T_R = 1$, ter $\tau = 8$. Molekularna verižica je bila sestavljena iz 25ih gradnikov, sistem pa smo razvili do $t_{\max} = 5 \cdot 10^5$. V legendi da sta prikazani ansambelski povprečji. Na spodnjem delu slike je prikazano kako so se spreminjale generalizirane koordinate ter impulzi posameznih delcev.



Slika 15: Simulacija v Maxwellovi toplotni kopeli pri $T_L = 2$ in $T_R = 1$, ter $\tau = 12$. Molekularna verižica je bila sestavljena iz 25ih gradnikov, sistem pa smo razvili do $t_{\max} = 5 \cdot 10^5$. V legendi da sta prikazani ansambelski povprečji. Na spodnjem delu slike je prikazano kako so se spreminjale generalizirane koordinate ter impulzi posameznih delcev.



Slika 16: Simulacija v Maxwellovi toplotni kopeli pri $T_L = 2$ in $T_R = 1$, ter $\tau = 15$. Molekularna verižica je bila sestavljena iz 25ih gradnikov, sistem pa smo razvili do $t_{\max} = 5 \cdot 10^5$. V legendi da sta prikazani ansambelski povprečji. Na spodnjem delu slike je prikazano kako so se spreminjale generalizirane koordinate ter impulzi posameznih delcev.