

5. naloga – Molekularna dinamika

Jože Zobec

1 Uvod

Z Nosé-Hooverjevim modelom termostata spremljamo dinamiko čisto klasične verige. Vsak člen koordinato q_i in gibalno količino p_i . Skrajno levi člen je sklopljen s kopoljo, ki je na temperaturi T_L , skrajno desni člen pa s kopeljo ki je na fiksni temperaturi T_R .

Za verigo dolžine N imamo $2N + 2$ spremenljivk – 2 dodatni spremenljivki prideta iz termostatov. Gibalne enačbe se glase (v brezdimenzijskih količinah predpostavimo, da je $m_j = 1, \forall j$):

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

Potencial \tilde{V} je v našem primeru

$$\tilde{V}(\underline{q}) = \sum_{k=1}^{N-1} V(q_{k+1} - q_k) + \sum_{k=1}^N U(q_k),$$

kjer $V(q_{k+1} - q_k)$ predstavlja interakcijo med členi, $U(q_k)$ pa interakcijo s substratom.

$$V(x) = \frac{1}{2}x^2, \quad U(x) = \frac{1}{2}x^2 + \frac{\lambda}{4}x^4.$$

Odvod (gradient) potenciala \tilde{V} je torej

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

Parametra ζ_L in ζ_R predstavljata interakcijo s kopelmi. Parameter τ je časovna konstanta, s katero kopeli regulirata obnašanje na koncéh verige.

2 Račun

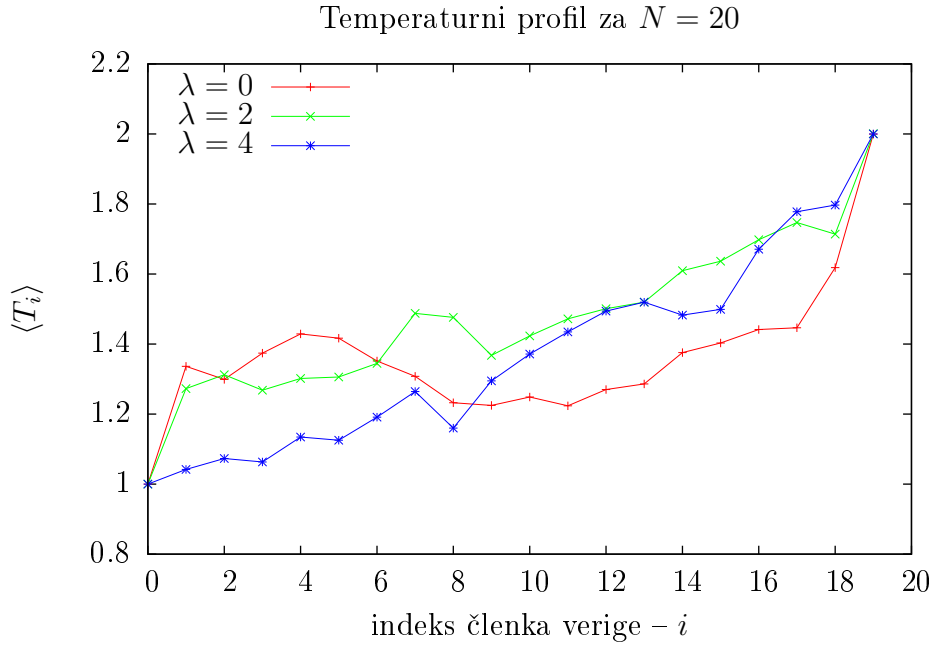
Zaradi interakcije s termostatom sistem ni več Hamiltonski (enačbe ne opišejo celotnega sistema, zaradi tega se energija verige ne ohranja). To pomeni, da ne bomo mogli uporabiti simplektičnih integratorjev. Uporabil sem metodo Runge-Kutta reda 8 iz numerične knjižnice `GSL`.

Po navodilih je $T_L = 1$ in $T_R = 2$. Časovni parameter τ sem postavil na 1. Najprej si pogledjmo temperaturni profil za različne dolžine in različne vrednosti anharmonskega parametra λ . Indeksi verižnih členov za verigo dolžine N tečejo od 1 do $N - 1$.

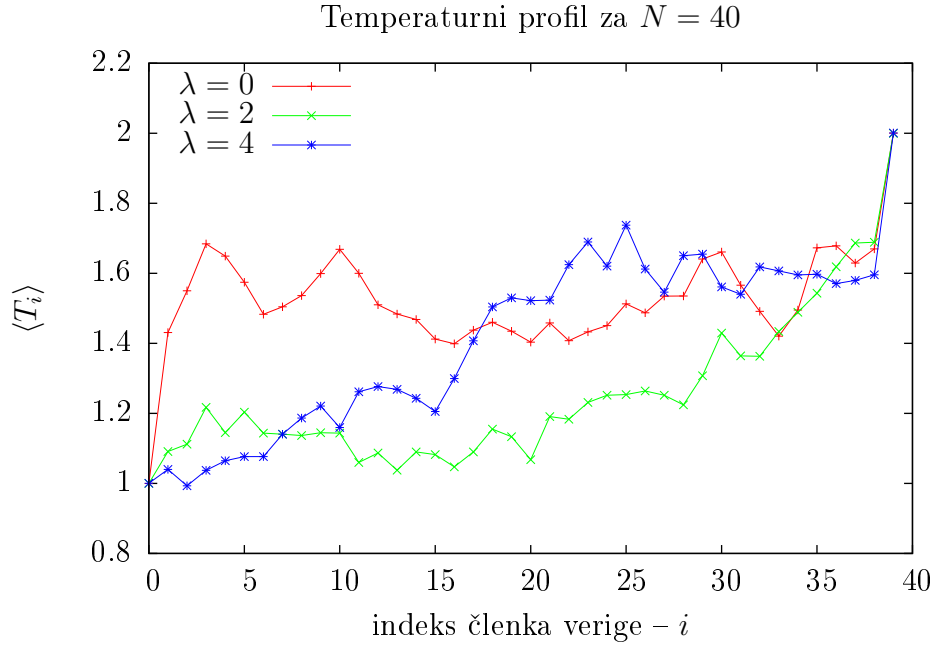
2.1 Temperaturni profil

Definiran je kot

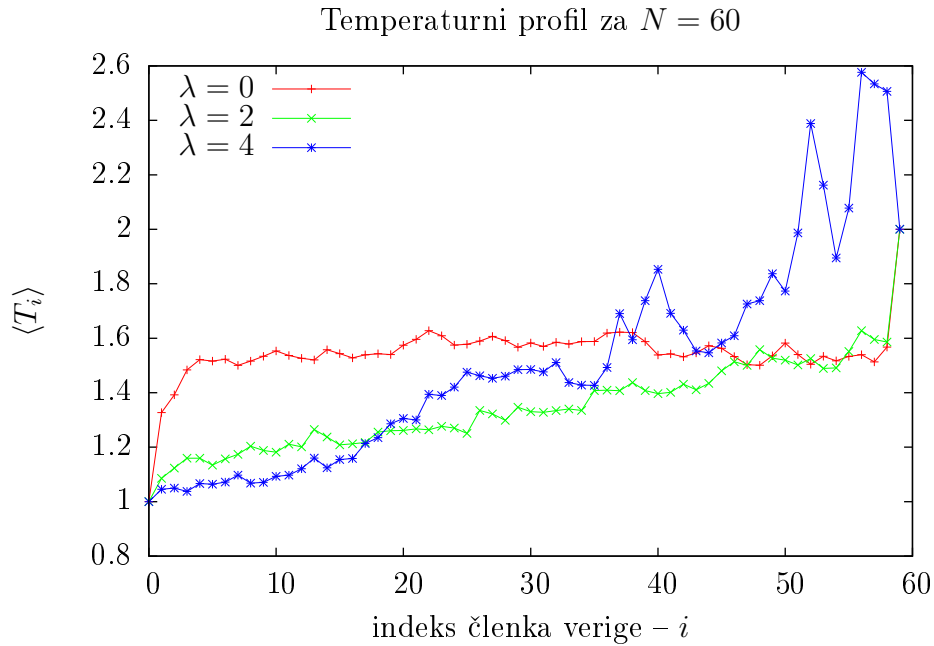
$$\langle T_i \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle p_i^2(t) \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' p_i^2(t')$$



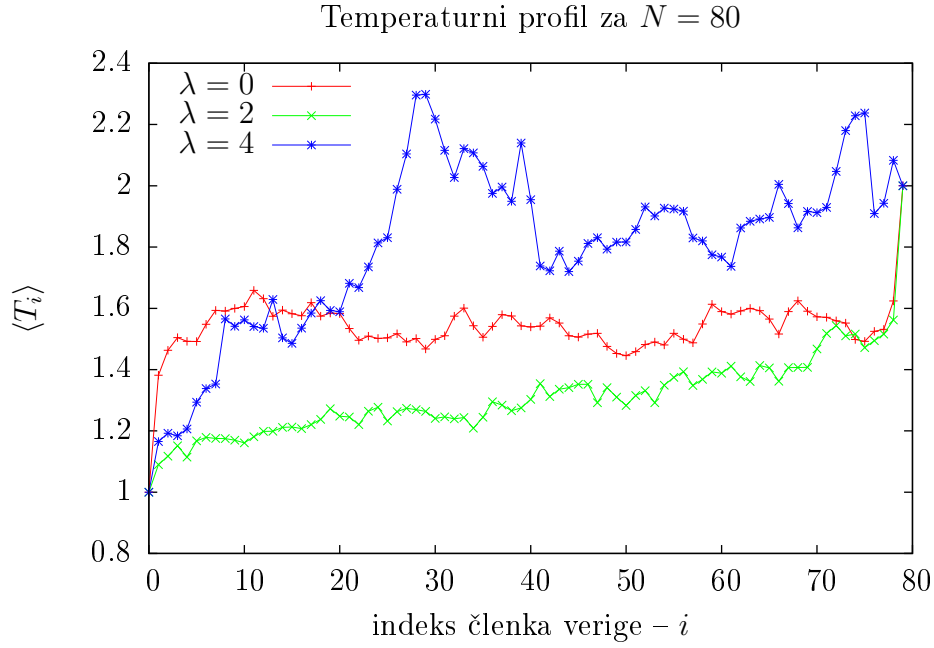
Slika 1: Vidimo, da je v primeru $\lambda = 0$ res profil nekoliko izravnane, v $\lambda \neq 0$ pa ne. Kljub temu preveč fluktuiira, da bi lahko zanesljivo rekli.



Slika 2: Profil za $\lambda = 0$ zelo izravnal, zadržuje se med $\frac{1}{2}(T_L + T_R)$.
Ko $\lambda \neq 0$ imamo tudi obnašanje premice ki je na robovih $T_{L,R}$.



Slika 3: Mrtvi čas in čas vzorčenja sta morala biti že zelo dolga ($t_{\text{mrtvi}} = 20000$ in $t_{\text{vzorčenja}} = 5000$). Imamo pa zato zelo dobro izpolnjen pogoj Fourierovih fenomenoloških zakonov. Vidimo, da kljub temu graf za $\lambda = 4$ pobežlja.



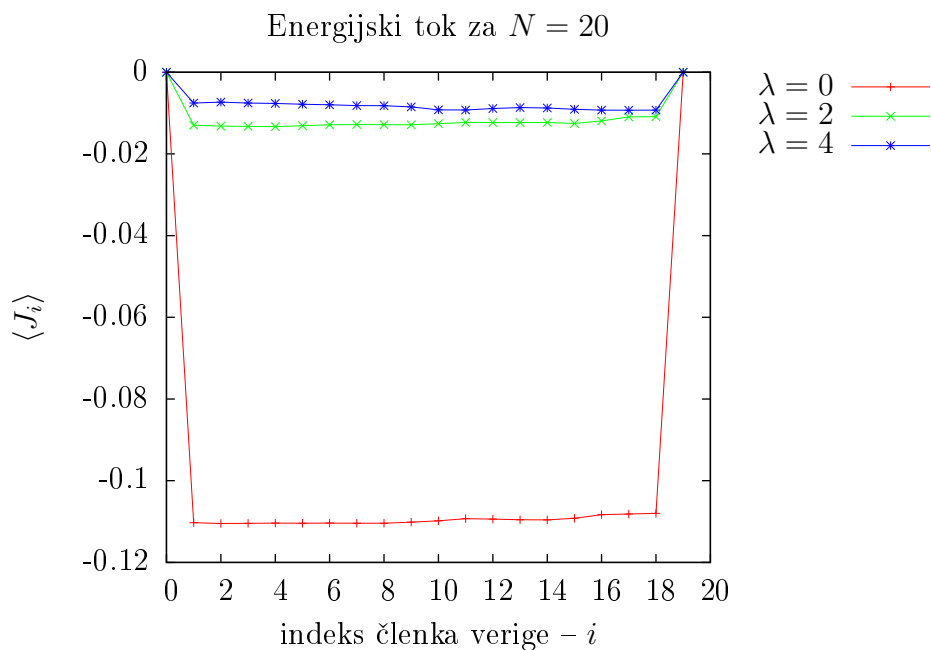
Slika 4: Mrtvi čas in čas vzorčenja je bilo treba še dodatno priviti.
Rezultati se bistveno ne razlikujejo od tistih za $N = 60$.

2.2 Toplotni tok

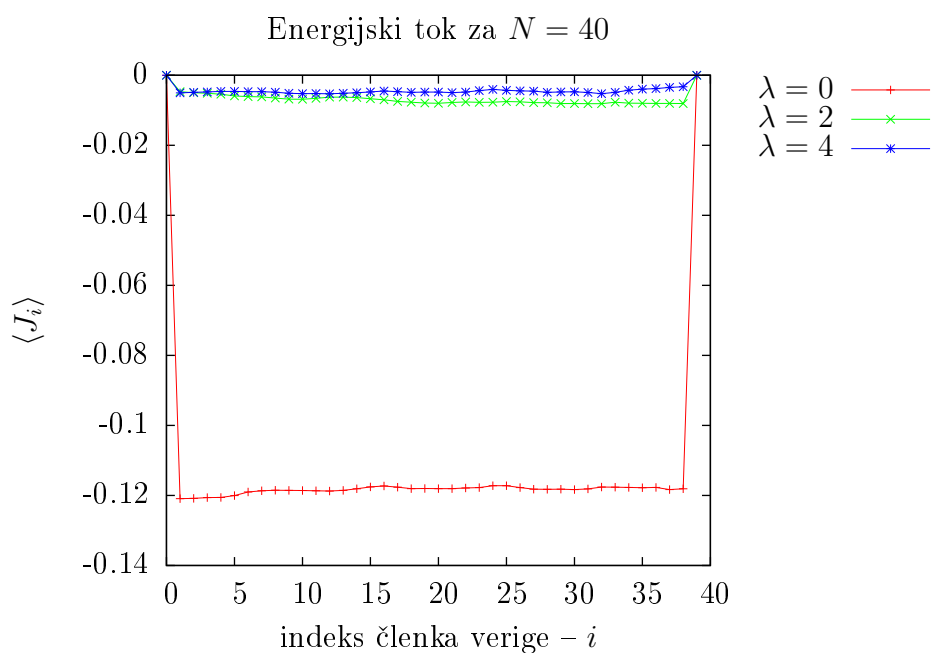
Tok J_j je definiran kot

$$J_j = -\frac{1}{2} \left(q_{j+1} - q_{j-1} \right) p_j.$$

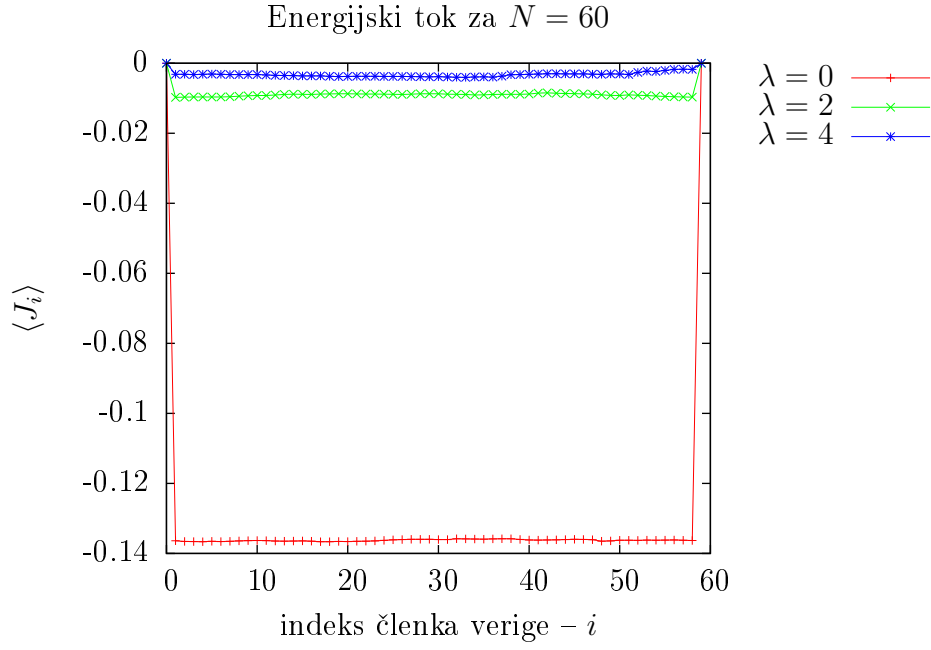
Kaj to pomeni za robove ne vemo, zaradi tega sem ga pustil na 0. Rezultati so predstavljeni na sledečih grafih.



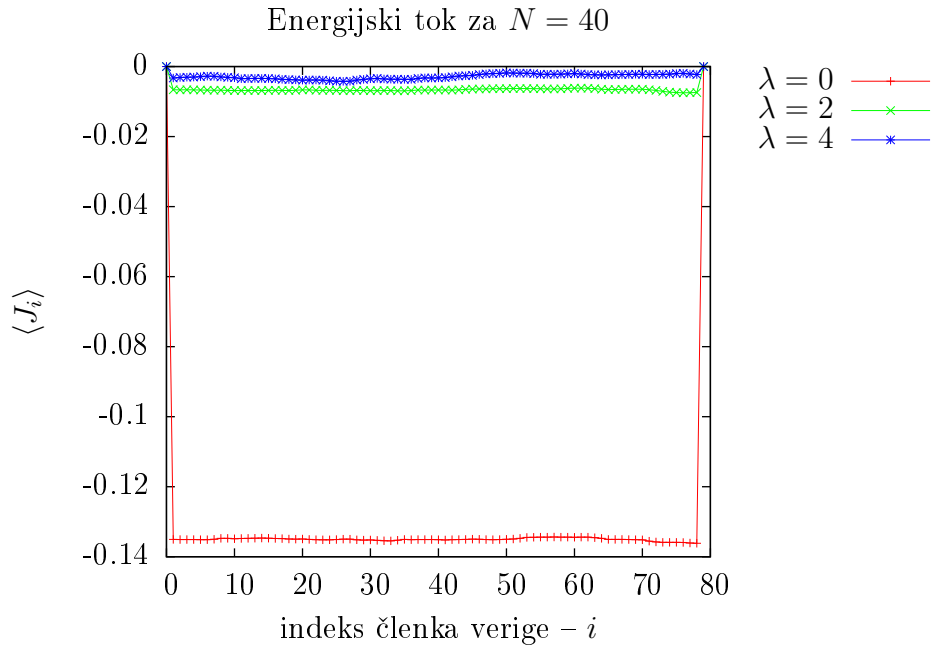
Slika 5: Vidimo, da se z večanjem parametra λ tok hitro spreminja in da Fourierov zakon kar dobro drži.



Slika 6: Isto kot prej. Z večanjem N zakon bolje drži.



Slika 7: Isto kot prej. Z večanjem N zakon bolje drži.



Slika 8: Isto kot prej. Z večanjem N zakon bolje drži.

Fourierov zakon napoveduje, da za $\lambda > 0$ z večanjem N J_j pada kot $1/N$, oz.

$$\langle J \rangle = \kappa \frac{T_R - T_L}{N}.$$

Tu sem si vzel

$$\langle J \rangle = \frac{1}{N} \sum_j \langle J_j \rangle,$$

kar je isto kot dalj časa povprečen $\langle J_j \rangle$, saj je slednji neodvisen od J . Poiščimo κ , oz. pogledjmo, če ga je moč poiskati. Mrtvi čas sem vzel 60000, čas merjenja pa 15000, da bi se res znebil čim več fluktuacij in dobil karseda natančno meritev. Meril sem tudi napako

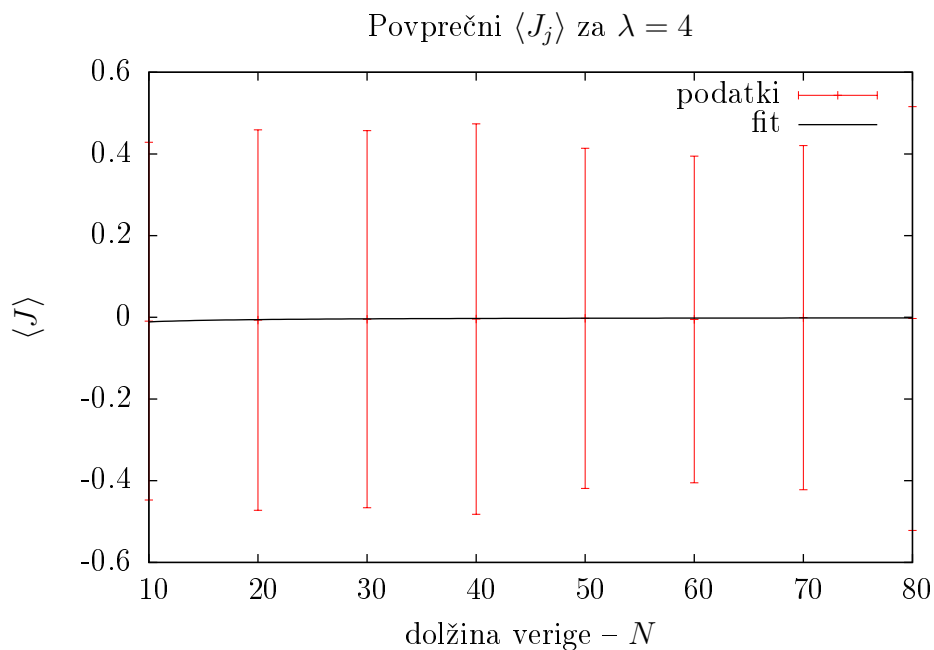
$$\sigma_{\langle J_j \rangle}^2 = \langle J_j^2 \rangle - \langle J_j \rangle^2.$$

Podatki, ki sem jih tako dobil sicer imajo res trend $1/N$, vendar so napake ogromne:

Tabela 1: Meritve povprečnih tokov za $\lambda = 4$ pri različnih dolžinah verige N . Napake so v primerjavi s povprečnimi vrednostmi ogromne. Menim, da so prevelike za našo oceno parametra κ .

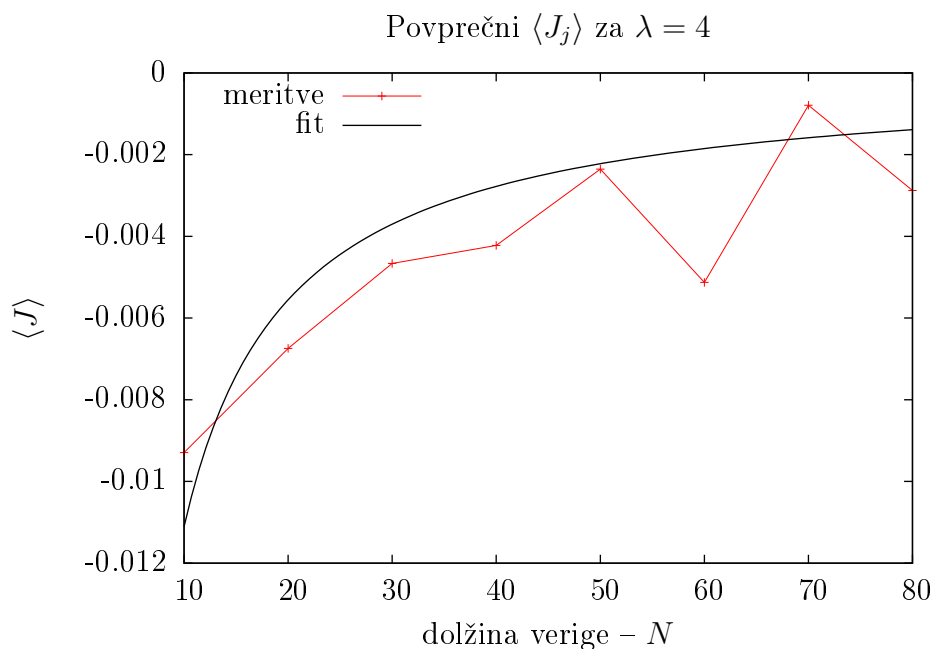
N	$\langle J \rangle$	$\sigma_{\langle J \rangle}$
10	-0.009294	0.437881
20	-0.006743	0.465594
30	-0.004664	0.461505
40	-0.004223	0.477830
50	-0.002353	0.416358
60	-0.005125	0.399880
70	-0.000791	0.421343
80	-0.002877	0.518759

Kljub vsemu bomo poiskali krivuljo, ki se s trendom κ/N najbolj ujema. Za prilaganje sem uporabil kar isto orodje, ki ga uporabljam za izris, tj. `gnuplot`.



Slika 9: Napaka je res velika. Težko je videti rezultat. Numerično je program vrnil, da je $\kappa = -0.11106 \pm 0.01464 = -0.11106 \cdot (1 \pm 0.1318)$.

Sumljivo se mi zdi, da bi bila napaka tako majhna, kljub temu, da je fit upošteval tudi napake v tabeli. Graf narišimo še enkrat brez napak.



Slika 10: Merske napake so očitno upoštevane, sicer bi fit teklen nižje. Vendar pa verjetno niso upoštevane v izračunu napake κ .