

Számítógépes szimulációk

IV.: Molekuladinamika

Pál Balázs*

*Eötvös Loránd Tudományegyetem

2019. március 25.

Abstract

A Számítógépes szimulációk laboratórium negyedik alkalmával körüljártuk a termodynamika és a statisztikus fizika, azok által a fizikában képviselt szemléletmódját. Ez jelen esetben azt jelentette, hogy a szimulációkban nagyszámú, egymással kölcsönható részecske mikroszkopikus mozgását tanulmányoztuk, melynek segítségével a vizsgált rendszer egyes makroszkopikus tulajdonságait szerettük volna feltérképezni. Ezek közé tartozott a rendszer egyensúlyi helyzetének vizsgálata, valamint az ilyen állapotban mérhető nyomás, a teljes energia, a kompresszibilitási faktor, valamint a hőkapacitás modellezése. Emellett megismertedtünk a Verlet- és a Velocity–Verlet-algoritmusokkal, valamint azok korrekciójával, melyeket gyorsaságuk miatt előszeretettel alkalmaznak molekuladinamikai szimulációkban.

1. BEVEZETŐ

A labor negyedik alkalmával a molekuladinamika témaörével foglalkoztunk. Általánosítva olyan rendszereket vizsgáltunk, melyekben nagyszámú, egymással kölcsönható részecske található. A natív, eddig megismert integráló módszerekkel ezek megoldása a mai technológia számára még túl sok időt és elérhetlenül nagy számítási teljesítményt igényelne, így azok helyett másokat kell alkalmaznunk.

A most újonnan tanult módszereket Loup Verlet, francia fizikus javasolta elhíresült papírjában (Verlet, 1967[1]). Ezek - numerikus hibákat javító korrekciókkal ellátott verziói - akár tízszer gyorsabb sebességre képesek, kvázi ugyanolyan pontossággal, mint a Runge-Kutta függvények. Mivel egy nagy részecskeszámú rendszerben a legtöbb idő a részecskék közti erők kiszámítására fordítók, ezért a Verlet-féle algoritmusok ismerete és használata nagy segítséget nyújt minden, ilyen fajta szimulációban.

2. FELADATOK

A kitűzött feladatokon történő munka megkezdése előtt meg kellett ismerkednünk az előzetesen kiadott három darab programkóddal. Ezek mindegyike egyedül a Velocity–Verlet-algoritmust implementálta, és a szimulációk során a továbbiakban is kizárolag én ezt az egy iteratív algoritmust használtam. Az egyes kódok a Velocity–Verlet-algoritmus újabb és újabb korrekciójával bővítik az előtte levőt, folyamatosan pontosítva és gyorsítva a molekuladinamikai szimuláció modellét.

Fel kellett ismernünk, hogy kezdetben mindegyik szimuláció egy adatfile-t generál, melyben a minden egyes lépésben kiszámított pillanatnyi hőmérősekletek listája volt található. Ezek alapján azt kellett vizsgálnunk, hogy azonos kezdőfeltételek mellett mennyi idő alatt relaxál a rendszer, annak egyensúlyi helyzetéhez.

Következő feladatunk a Verlet-féle szomszédsági listával és a távoli potenciálok levágásával operáló korrekciót megvalósító, valamint az enélkül integráló

módszerek futásidéjnek összehasonlítása volt. Az általam vizsgált karakterisztika a potenciálok levágási határának, valamint a szomszédsági lista frissítési intervallumának módosítására történő futásidőbeli változásokat foglalta magába. Mind a korrekciókkal ellátott, mind pedig az azok nélküli iteratív módszereket teljesen azonos paraméterekkel futtam, az egyes futások között folyamatosan változtatva a levágási hossz és a frissítési időköz nagyságát. Kellően sok párosítás segítségével kellően jól fel tudtam térképezni az kérdéses különbségeket. Utolsó előtti feladatként implementáltam a szimulált rendszer egyensúlyi pozíójában mérhető nyomást, teljes energiát, kompresszibilitási faktort és hőkapacitást kiszámító függvényeket. Végezetül a feladat a programkódok olyan átalakítása volt számunkra, ami egy keményfalú rendszer képes szimulálni az addigi határfeltétel nélküli, vagy periódikus módszerek mellett. Emellett opcionálisan az előző feladatban szereplő háromtest szimulációt ábrázolni képest programot kellett írnunk a molekuladinamika feladatai között megadott kód segítségével. Ezt az utóbbi már az előző feladat esetén megvalósítottam (lásd YouTube[2]), a keményfalú rendszerek dinamikáját pedig legelső lépésekben implementáltam mindegyik különböző módszerre. A fenti feladatokat is mind ezen zárt feltétel mellett vizsgáltam, többek között a nyomást is a falra kifejtett erőből számoltam.

3. ELMÉLETI ALAPOK

3.1. INTEGRÁLÓ MÓDSZEREK

Mind a sima Verlet-, mind pedig a Velocity–Verlet-algoritmusoknak megvannak a saját előnyei és hátrányai. Míg a Verlet-módszer majdnem olyan pontos, mint a negyedrendű Runge-Kutta integrálás (a hiba alig $\mathcal{O}(\tau^4)$ nagyságrendű, a Runge-Kutta $\mathcal{O}(\tau^5)$ hibája mellett, ahol τ a lépéshossz), addig a léptető szabálya miatt - mely a következő:

$$\vec{R}_{n+1} = 2\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1} + \tau^2 \vec{A}_n + \mathcal{O}(\tau^4) \quad (1)$$

$$\vec{V}_n = \frac{\vec{R}_{n+1} - \vec{R}_{n-1}}{2\tau} + \mathcal{O}(\tau^2) \quad (2)$$

nem indítható egy tetszőleges kezdeti feltételből: a helykoordináták léptetése két előző pontot használ fel, így azokat a szimuláció elején már ismerni kell. Emellett \vec{V} -ben csak $\mathcal{O}(\tau^2)$ pontosságú. Ezzel ellentétben a Velocity–Verlet-algoritmus \vec{R} -ben és \vec{V} -ben egyaránt csak $\mathcal{O}(\tau^3)$ hibával rendelkezik, de cserébe indítható egy általunk választott kezdőpontból. Léptető szabálya a következő:

$$\vec{R}_{n+1} = \vec{R}_n + \tau \vec{V}_n + \frac{\tau^2}{2} \vec{A}_n + \mathcal{O}(\tau^3) \quad (3)$$

$$\vec{V}_{n+1} = \vec{V}_n + \frac{\tau}{2} (\vec{A}_{n+1} + \vec{A}_n) + \mathcal{O}(\tau^3) \quad (4)$$

Ha csak a koordináták pontosságát és az energiamegmaradást tartjuk fontosnak, akkor megoldást nyújthat a kettő kombinálása, ahol az első két pontot a Velocity–Verlet-módszerrel, onnantól kezdve pedig minden a Verlet-algoritmussal határozzuk meg. Itt azonban most az egyszerűség kedvéért mindenhol a Velocity–Verlet-módszert alkalmaztam.

A szimuláció 3 különböző módon van megvalósítva, mindegyik mód az előtte levőnek egy bővített verziója. A legelső, `md1` indexű megvalósítás a legalapvetőbb Velocity–Verlet-algoritmust tartalmazza, mely a kezdeti sebességeket random módon választja meg, és a fent tárgyalt léptető szabállyal propagál. Emellett implementálva van itt is, valamint a másik két verzióban is, egy szabályozó alfüggvény is, mely 200 lépéseként ellenőri a sebességeket, és ha az azok segítségével, az ekvipartíció tételeből származtatott hőmérséklet nem felel meg a folyamatosan mért pillanatnyi hőmérsékletnek, újraskálázza őket. Ez az a lépés, aminek segítségevel a szimuláció erőltetetten propagál az egysúlyi állapot felé. Ez a mért mennyiségek grafikonján éles törések formájában jelenik meg. Emellett a részecskék mozgásáról készült animáció is drasztikusan szembetűnő az első újraskálázás hatására történő hirtelen sebességsökkenés[2].

A második, `md2`-vel jelzett szimulációban a kezdősebességeket már a Maxwell–Boltzmann-sebességeloszlás alapján választjuk, mely 3D-ben egyszerűen a Gauss-eloszlás:

$$P(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}} \quad (5)$$

Ahogy a gyakorlat leírásában is szerepel[3], a szimuláció a *Numerical Recipes*-ból átvett `gasdev()` függvény segítségével valósítja meg, mely 1 szórású véletlen számokat generál a Box–Müller-algoritmus felhasználásával[4]. Sajnos ez az algoritmus nem tökéletes, a kezdősebességek átlaga - tehát a tömegközéppont sebessége - nem 0. Hogy valóban Gauss-eloszlású sebességeket kapjunk, ahol ez a feltétel igaz, korrigálnunk kell a hibát. Előbb a tömegközéppont sebességét vonjuk le belőlük:

$$\mathbf{v}_i \rightarrow \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_{\text{TKP}} \quad (6)$$

Majd az így kapott új \mathbf{v}_i sebességeket egy konstans szorzással, létrehozzuk a kívánt, inicializálás-kor megadott T hőmérsékletet:

$$\mathbf{v}_i \rightarrow \lambda \mathbf{v}_i \quad (7)$$

Ahol a konstans szorzó:

$$\lambda = \sqrt{\frac{2(N-1)k_B T}{\sum_{i=1}^N m \mathbf{v}_i^2}} \quad (8)$$

Ahol az eddigiekben a gyakorlat leírásában is használt formalizmust és jelölést alkalmaztam[3].

A harmadik `md3` indexkel jelölt szimuláció a - majdnem - teljes Velocity–Verlet-algoritmust tartalmazza, melyben már a Verlet által javasolt *szomszédsági lista* is implementálva van, valamint a potenciálok *levágási határa* is értelmezett. Az utóbbi azt a közelítést hozza be a szimulációba, miszerint nagyobb távolságokon a részecskék közti kölcsönhatás elhanyagolhatóan apró. Így ahelyett, hogy a legtávolabbi részecskék közti hatást is kiszámolnánk, minden részecskére csak egy adott `rCutOff` sugarú gömbön belüli hatásokkal foglalkozunk. Hogy ezeket ne kelljen minden alkalommal keresgálni, létrehozunk egy szomszédsági listát. Ez a lista nyilvántartja minden egyes részecskéhez hozzárendelve a tőle `rMax` sugarú gömbön belül található összes többi részecskét. Ilyen esetben ha ki akarjuk számítani egy lépésben az egyik részecskére ható erőket, akkor egyszerűen csak a szomszédsági listán kell az iterációt elvégezni a rendszerben található összes molekula helyett.

Ezt a listát `updateInterval` lépésenként frissítjük. Verlet másik közelítése alapján azért nem kell ezt a frissítést minden lépésben megtennünk, mert a részecskék sebessége véges. Ha megfelelően választjuk meg `rMax` és `rCutOff` értékeit, akkor `updateInterval` lépésen belül azok helyzete nem változik annyira meg, hogy ez bármennyire is befolyással legyen a szimuláció pontosságára. Verlet javaslata alapján a fent tárgyalt paraméterek értékeit a következőképp kell megválasztanunk:

$$\mathbf{rCutOff} = 2.5r_0$$

$$\mathbf{rMax} = 3.2r_0$$

$$\mathbf{updateInterval} = 10$$

Az ezekben megjelenő r_0 jelentését és értékét a következő két részben tárgyalom.

3.2. LENNARD–JONES-POTENCIÁL

A szimulációban van der Waals-közelítést használunk, mely esetén az egyástól r távolságra levő részecskék közti kölcsönhatást a Lennard–Jones-potenciál[5] írja le:

$$V(r) = 4V_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (9)$$

Ennek alakja könnyen megmagyarázható. A potenciál képletében az r^{-12} tag a Pauli-féle kicserélődési kölcsönhatás miatt fellépő faktor, mely rövid távolságokon érvényesül és nagyon erős tasztító erőt fejt ki. Míg az r^{-6} tag a nagyobb távolságokon fellépő van der Waals-erők miatt jön a képletbe, melyek

itt vonzó erőt hoznak létre. Egy karakterisztikus $r_m = 2^{1/6}r_0$ pontban a függvény eléri a minimumát, a vonzó erő itt a legnagyobb. Innentől r -t csökkentve a vonzás szintén csökken, majd egy adott ponton eléri a nullát. Ha a részecskék tovább közelednek még ezután, akkor egy tasztató erő lép fel, amely rendkívül gyorsan növekszik, és így a részecskéket ellöki egymástól.

Maga az erőt, mellyel a léptetési szabályokban felhasznált \vec{A} gyorsulásokat megadja, a potenciál graadiensből számíthatjuk legegyszerűbben:

$$\vec{F}(\mathbf{r}) = -\nabla V(r) = \frac{24V_0}{r^2} \left[2\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right] \mathbf{r} \quad (10)$$

3.3. MÉRT MENNYISÉGEK

Több különböző, a (2) részben már felsorolt mennyiség értékét kellett mérjük a szimuláció során. Hogy ezeket numerikusan vizsgálni tudjuk, javasolt volt számunkra úgy megválasztani az egyes összefüggésekben szereplő karakterisztikus mennyiségeket, hogy azok értékei mind 1-et vegyenek fel. Így a következő mértéket választottam a feladatok megoldása során:

$$V_0 = r_0 = m = 1 \quad (11)$$

Mivel a hőkapacitás kiszámításához szükségünk volt a teljes energia - közelítésben csak - időátlagára, ezért előbb az energiát kellett kiszámolnunk. A teljes energia egyszerűen felírható a Hamilton-függvény segítségével:

$$\mathcal{H} \equiv E = \frac{m}{2} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i^2 + \sum_{i \neq j} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (12)$$

Ahol $V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ az i és j indexű részecskék közti Lennard-Jones-potenciál, \mathbf{v}_i pedig az i -edik részecske sebessége.

Másodikként a moláris, konstans térfogaton mért hőkapacitást határoztam meg, melyet a gáz fundamentális egyenletéből, vagy a fluktuáció-disszipáció tételeből kaphatunk[6] a következő módon:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{k_B T^2} \left[\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right] \quad (13)$$

Ahol k_B a Boltzmann-állandó. Ezen fenti mennyiség mértékegysége $\frac{J}{K \cdot mol}$, nagyságrendje standard körülmények között általában $10^1 - 10^2$ között található[7]. Az

$$\left[\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right] \quad (14)$$

szórásban szereplő átlagokat időátlagokként közelítettem, ahogy az a feladat kiírásában is javasolva volt[3].

Végezetül a nyomást és a kompresszibilitási faktort a Viriál-tétel segítségével mértem, melyből felírható az alábbi összefüggés:

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \right\rangle \quad (15)$$

Melyből a kompresszibilitási faktor:

$$Z = \frac{PV}{Nk_B T} \quad (16)$$

Mely utóbbinak értéke ideális gázra $Z = 1$, míg nagy sűrűségű közegre $Z > 1$, kis sűrűség esetén pedig $Z < 1$.

4. MEGVALÓSÍTÁS

Előzetesen az (2)-es pontban már tisztázott funkcionálitású, C++ nyelven írt molekuladinamikai szimulációt megvalósító keretrendszer voltak számunkra megadva, melyeket szintén a (2)-es pontban ismertetett szempontok alapján, nekünk kellett bővítenünk.

A forráskódot az eddigiekhez hasonlóan egy saját batch file segítségével, benne a `clang` fordító felhasználásával fordítottam. Az eredeti kód módosításával elértem, hogy a lefordított `exe` program egy Jupyter Notebook-ban futó Python 3 kernel segítségével induljon. A szimuláció a kezdőfeltételeket szintén ebből a környezetből várja, bemenő paraméterek formájában.

Az eredeti integritást meghagyva, a három különböző szinten megvalósított MD szimuláció három `main` forrásfile alapján fordul. Az egyes lefordított `exe`-ket a kezdőfeltételek mellett megadott másik bemeneti paraméter segítségével lehet tetszőlegesen keményfalú, periodikus, vagy határfeltétel nélküli módokban lefuttatni. Ezek kimenete minden szimuláció esetében egy-egy `.dat` file, melyek minden sora egy-egy szimulációs lépésnek felel meg. Egy sor minden esetben tartalmazza az összes szimulált részecske 3 térkoordinátáját, az azokhoz tartozó sebesség- és gyorsuláskomponenseket, valamint sorrendben az összes többi vizsgálandó mennyiséget az adott lépés esetére. Ezek pontos sorrendjéért lásd a programkódot GitHub-on[8].

Az előző szimulációkhöz hasonlóan, most is készítettem néhány animációt a szimulált folyamatokról. Szintén az előzőekhez hasonlóan, ezt most is Pythonban valósítottam meg egy saját kód segítségével, ami a `matplotlib` és a `imageio` könyvtárat használva generál megadott paraméterek alapján `mp4` formátumú, kis méretű, de nagy felbontású videókat. Viszont ellentétben az eddigiekkel, most minden részfeladatról animációt készítettem, amik válogatva a YouTube-on megtekinthetők[2].

A végleges forráskódok és a programokat futtató Notebook file szintén minden elérhető GitHub-on[8].

5. KIÉRTÉKELÉS

Minden feladatot az (1)-es pontban is említetteknek megfelelően zárt, keményfalú rendszerekben vizsgáltam, amiről a részecskék tökéletesen rugalmas ütközéssel pattantak le. minden futtatás során 64 db részecske mozgását szimuláltam, az `md2` és `md3` esetében $\rho = 0.95$ sűrűségértékkal és $T = 1.0$ egyensúlyi hőmérsékettel. Az `md3` programban a Verlet-féle gyorsításokhoz a (3.1)-ben ismertetett, Verlet által javasolt paramétereket használtam. Első feladatként a különböző szimulációk közti különbségeket kellett feltárnunk, azon belül is a rendszer relaxációs idejét vizsgáltuk. Az (1)-es és (12)-es ábrán találhatóak az egyes `md` programok

alapértelmezett kimenetei, a pillanatnyi hőmérséklet értékek, $n = 12000$, valamint $n = 24000$ lépés esetére. A sebességkorrekció okozta - már említett - levágás egyértelműen látszódik minden 200. lépés esetén. Az első - legdrasztikusabb - ilyen levágás az (1), (3), (5), valamint (12), (14), (16) ábrák minden egyikén szaggatott, függőleges zöld vonallal jelölve is van.

Belenagyítva az egyensúlyi helyzet előtti pozícióra az egyes ábrákon, az md1 esetében csak az első, fentebb is említett levágás látható szemmel. Azonban az md2 esetén a 2. is, az md3 -nál pedig még a 7. ilyen korrekciójának is észrevehető egy éles törés. Mikor ez a karakterisztika a zajban már elveszik, akkor mondhatjuk, hogy a szimulált rendszer elérte az egyensúlyi helyzetét és sztochasztikus rendszer módjára akörül oszcillál. Ezeket az egyensúlyi pontokat manuálisan határoztam meg a kapott függvények képei alapján. Ezeket az előbb felsorolt ábrákon egy függőleges fekete vonal jelöli. Az $n = 12000$ lépéssel futtatott szimulációkban az egyensúly beállt az $n_e = 2000$. ponttól vettet, míg az $n = 24000$ lépésű szimulációban az $n_e = 4000$. lépéstől.

Az md1 esetében az előre beadott $T = 1.0$ K hőmérsékletet már az első levágás után eléri rendszer, míg a többinél - ahogy említettem - jóval később. Ez betudható annak a ténynek, hogy a két másik rendszer az elején elszálló viselkedést mutat, a Maxwell–Boltzmann–eloszlással választott sebességek jóval nagyobbak, mint a random módon választott egyensúlyi helyzet körüliek. Emiatt a rendszer összenergiája az elején még jóval nagyobb, és az újraskálázás csak több lépésben tudja azt az egyensúlyba propagálni. Megemlíteni, hogy az md2 és az md3 jelű szimulációk a bemeneti ρ paraméter változtatására - mely az egységtér fogatban található kezdeti részecske sűrűséget szabályozza - nagyon érzékenyek. $\rho > 1$ esetén rendkívüli sebességgel szállnak el, $\rho = 1.05$ esetén az md3 esetében elérve a 10^{24} nagyságrendet is. A jelentős kezdeti sebességkülönbséget az egyes szimulációkról készült animációk is mutatják[2].

Második feladatunk a futásidő vizsgálata volt, melyet a (6)-os - következő - részben tárgyaltam részletesebben, minden azzal kapcsolatos információ abban található.

A rá következő feladat különböző mennyiségek vizsgálatát foglalta magába, melyek elméleti megfontolásait a (3.3)-as részben tisztáztam. Azok alapján készítettem el a (3) - (12) és (15) - (26) ábrákat, melyek tartalma az A függelék elején olvasható részletesebben.

A teljes energia egy zárt rendszerben meg kell maradjon. Ez bizonyos értelemben - md3 kivételével - itt is így van, ami a (3)-as, (4)-es, (15)-es és (16)-os ábrák grafikonjain is láthatóak. Mikor a szimuláció 200 lépésenként korrigál, a teljes energia vele együtt változik, azonban ezen korrigációk között minden esetben állandó, fluktuációk nélkül. Az md3 ismert módon kivétel ez alól, ugyanis a Verlet-féle levágások elrontják az energiamegmaradást. Ez korrigációk közötti monoton felszálló szakaszokon látszik is, amely szakaszokon az energia nem marad

meg. A korrekciók segítségével azonban minden md2 , minden md3 beáll kb. -100 értékre. Az md3 szemre láthatóan még talán kisebb fluktuációkkal is, mint az md2 . Ellenben az md1 közelében sincs a másik kettőnek. Nem egy konkrét érték körül fluktuál, hanem folyamatosan, nagy határok között változik.

Következő feladatban a hőkapacitások értékeire a közel várt nagyságrendű eredményt kaptam, melyek tehát a 10^1 - 10^2 nagyságrendbe esnek és melyek a (10) és (22) ábrákon láthatóak. Ezekben végül a hőkapacitás, lépésszámoktól függő propagációját ábrázoltam. Az elmélet alapján a görbe legutolsó pontja reprezentálja a legfontosabb becslést a hőkapacitásra, a (3.3) pontban ismertetett módon. Mivel E érték szórásnégyzete egy mérés esetére egyetlen szám, így a hőkapacitás is egyetlen számeréket fog eredményül adni egy adatsor esetén. Itt minden egyes lépésre - az egyensúlyi helyzet beállta után - kiszámoltam ezt az átlagok, és ezen pontok mindegyikére ábrázolva hoztam létre fajta „hőkapacitás fejlődést”. A kapott utolsó pont helyességét, mint végeredményt, természetesen csak kellően nagy sokaság vizsgálata esetén lehetne, annak szórásának becslésével ellenőrizni. Most, a megfelelő nagyságrend elérése miatt az itt kapott eredményt elfogadom.

A rendszerben uralkodó nyomást szintén a (3.3) részben ismertetett módon mértem. A szimuláció minden léptetésénél kiszámoltam a $\sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij}$ átlagát, melyből megkaptam PV értéket. Ezekben értékeket a (11) és (25) ábrákon rajzoltam fel. Az eredmények között az md1 esetében egy negatív értéket kaptam, ami érthetően nem jó eredmény. Ez annak tudható be, hogy az (5) - (6) és (17) - (18) ábrák bal szélén is látható munkák - melytől a PV értékek függenek - átlagosan negatív értéket vesznek fel. Ez a PV függvény is a negatív értékek irányába súlyozza. Ennek a hibának a pontos magyarázatát a jegyzőkönyv ledaásáig nem tudtam megadni, ehhez további vizsgálatok lennének szükségesek.

A fenti PV értékből végül könnyen ki tudtam számítani a kompresszibilitási faktort, mely az ideális gáz konstans $Z = 1$ értékénél alacsonyabbat mutatott. Ebből arra következtethetünk, hogy a rendszer relatíve nagyon alacsony sűrűségű volt - alig 0.95 részecskével térfogategységenként.

6. FUTÁSIDŐ

Az md3 indexteljesítő programban több bemeneti paramétert változtatva tárképeztem fel a szimuláció futásidőjét. Ezek a paraméterek az `rCutOff` a - (3.1)-es részben tárgyalt - potenciálok levágási távolsága, `rMax` a szomszédsági lista nyilvántartási távolsága, valamint az `updateInterval`, a szomszédsági lista frissítései között eltelt intervallum voltak. Ezek során a vizsgált intervallumokon belül minden kombinációt végigpróbáltam, ez összesen végül 2310 variációt jelentett. Egymásba ágyazott ciklusok segítségével a lent felsorolt intervallumokat vizsgáltam meg.

A levágási távolság esetén:

$$r_{\text{CutOff}} \in [2.5, 3.5] \quad (17)$$

Ahol a léptetés 0.1-enként volt. Itt és r_{Max} esetén is az értékek (3.2) alapján $r_0 = 1$ mértékben vannak felírva. A szomszédsági lista nyilvántartási távolságának határa esetén:

$$r_{\text{Max}} \in [r_{\text{CutOff}} + 0.0, r_{\text{CutOff}} + 2.5] \quad (18)$$

Ahol a lépésköz az előzőhöz hasonlóan, szintén 0.1 volt. Az itt megjelenő `rCutOff` mennyiség azt jelentette, hogy értéke az `rCutOff` függvényében változott, annál sosem volt kisebb. Míg végül a szomszédsági lista frissítései között eltelt lépések száma a következők voltak:

$$\text{updateInterval} \in [5, 15] \quad (19)$$

Ahol `updateInterval` minden esetben egész, a ciklusok közti lépésköz tehát 1 volt.

Ezen fentiek segítségével a 3 változó függvényében meg tudtam határozni a futásidőket. Mivel ezek ábrázolásához egy 4 dimenziós függvényt kéne felrajzolnunk - amit sajnos nem lehet - ezért csak annak projekciót tudjuk megjeleníteni. Ezek a (27)-es ábrán olvashatóak, melyeken látható 3 grafikon minden különböző párosításban tartalmaz két-két változó mennyiséget és azok függvényében ábrázolt futásidőt. Az utána következő ábrák (28) - (??) ezen 3D grafikonok még további 2D projekciót tartalmazza. Róluk az olvasható le, hogy Verlet, (3.1)-

ben olvasható javaslata viszonylag helytálló, valóban alacsony értékek tartoznak a javasolt értékekhez, de jelen adatsor esetén több helyen is voltak jobb futásidők. Ilyen pl. az `rCutOff = 2.8`, valamint az `rMax = 3.1` feltételek.

Az `md2` programmal összehasonlítva a futásidő ellenben mindenkorral sokkal jobb volt, egyik esetben sem mint 1 s fölé, míg az `md2` átlagideje 1.3 s körül volt. Ez az ábrán nem szerepel, azonban a `difference.py` program futtatása során létrejövő kimeneti file első sora tartalmazza ezt az átlagos értéket az összes többi `md3` futásidővel egyetemben. Ezek mindegyike elérhető GitHubon[8].

7. DISZKUSSZIÓ

A laborgyakorlat során megismerkedtem egy újabb iteratív módszerrel, a Velocity–Verlet-algoritmussal és annak a molekuladinamikai szimulációkat meg-reformáló funkcionálitásával. Vizsgáltam az algoritmus különböző közelítései és felhasznált módsze-rei közötti futásidő különbségeket, valamint több különböző kezdőfeltételű molekuladinamikai rend-szert rendszert is szimuláltam azok felhasználásá-val. Végül egy konkrét kezdőfeltétel esetén esetén kimértem több, az adott rendszerre jellemző fizi-kai mennyiség értékét is, melyekre minden a valós ér-tékekkel megegyező nagyságrendű eredményt kap-tam.

A szimulációkról több animációt is készítettem, melyeken az egyes **md** módszerek működését ábrázoltam. Ezek megtekinthetőek a YouTube-on^[2].

- [1] Loup Verlet. "Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules". In: *Physical review* 159.1 (1967), p. 98.
 - [2] Pál Baláz's Channel — YouTube. [Online; opened at March 23, 2019]. 2019. URL: <https://www.youtube.com/channel/UCBDSB7PdQ3E919WSBsTy7cQ>.
 - [3] József Stéger, István Csabai. *Számítógépes szimulációk – Molekuladinamika*. [Online; opened at March 25, 2019]. 2019. URL: <https://stegerjozsef.web.elte.hu/teaching/szamszim/moldin.pdf>.
 - [4] William H Press et al. *Numerical recipes 3rd edition: The art of scientific computing*. Cambridge university press, 2007.
 - [5] J. E. Jones. "On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas". In: *Proceedings of the Royal Society of London Series A* 106 (Oct. 1924), pp. 463–477. DOI: [10.1098/rspa.1924.0082](https://doi.org/10.1098/rspa.1924.0082).
 - [6] Igor Vilfan. *Lecture Notes in Statistical Mechanics – Foundations*. [Online; opened at March 26, 2019]. 2000. URL: <http://www-f1.ijs.si/~vilfan/SM/ln1.pdf>.
 - [7] Stephen T. Thornton and Andrew Rex. *Modern physics for scientists and engineers*. Cengage Learning, 2012.
 - [8] Pál Baláz. *ELTE Computer Simulations 2019 — GitHub*. [Online; opened at March 23, 2019]. 2019. URL: https://github.com/masterdesky/ELTE_Comp_Simulations_2019.

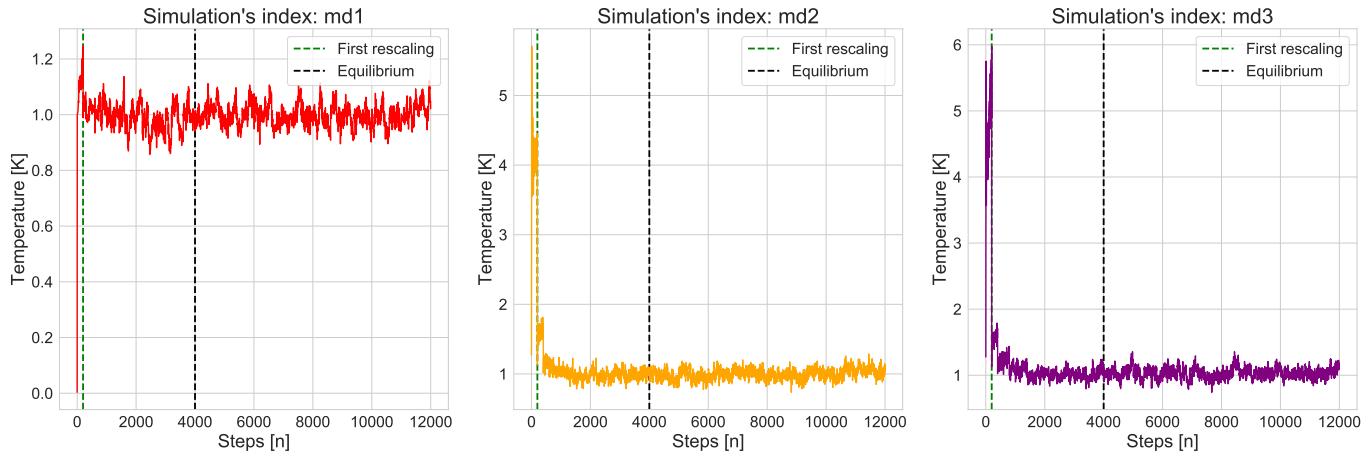
APPENDIX A

Az ábrákon szereplő adatok sorrendben a következőek:

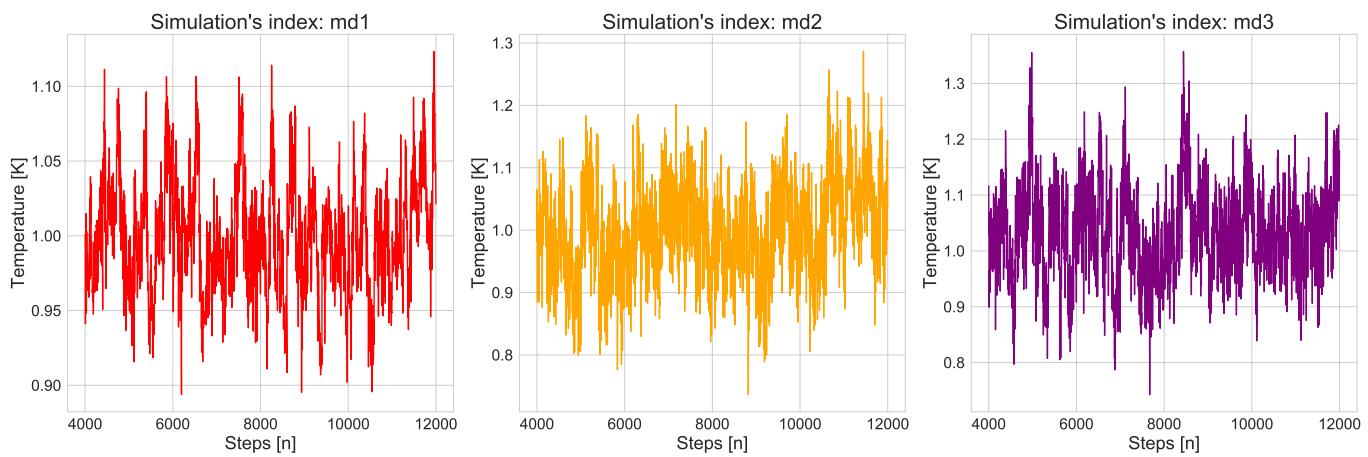
1. A pillanatnyi mért hőméréskéletek a teljes futtatás során: (1) és (13)
2. A pillanatnyi mért hőméréskéletek az egyensúly beállta után (2) és (14)
3. A rendszer teljes energiája a futtatás egésze során: (3) és (15)
4. A teljes energia az egyensúlyi helyzet után: (4) és (16)
5. A rendszerben mérhető $\sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij}$ munkák: (5) és (17)
6. Ugyanezen munkák az egyensúlyi állapotban: (6) és (18)
7. Az energia időátlagának fejlődése az egyensúlyi állapot után: (7) és (19)
8. Az energianégyzet időátlagának fejlődése: (8) és (20)
9. Az energia szórásnégyzete az egyensúlyi állapot után: (9) és (21)
10. Az egyensúly beállta után mért moláris hőkapacitás C_V : (10) és (22)
11. A PV függvény ábrázolása: (11) és (25)
12. A kompresszibilitási faktor (Z): (12) és (26)

A mennyiségekről készült ábrák a következő oldalon kezdődnek!

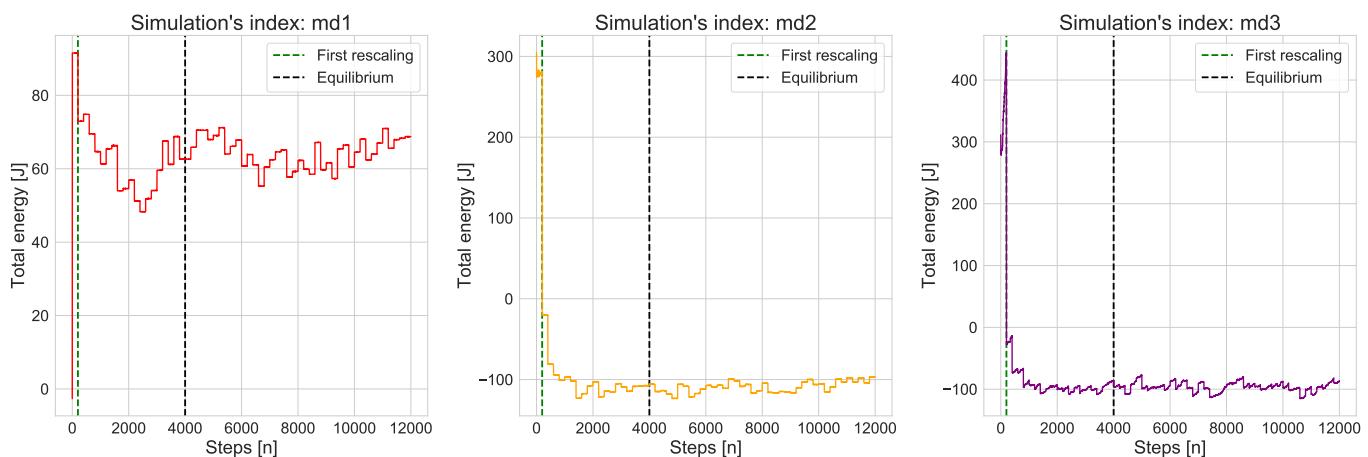
A.1.1 MÉRENDŐ MENNYISÉGEK ADATAI $N = 12000$ LÉPÉS ESETÉN



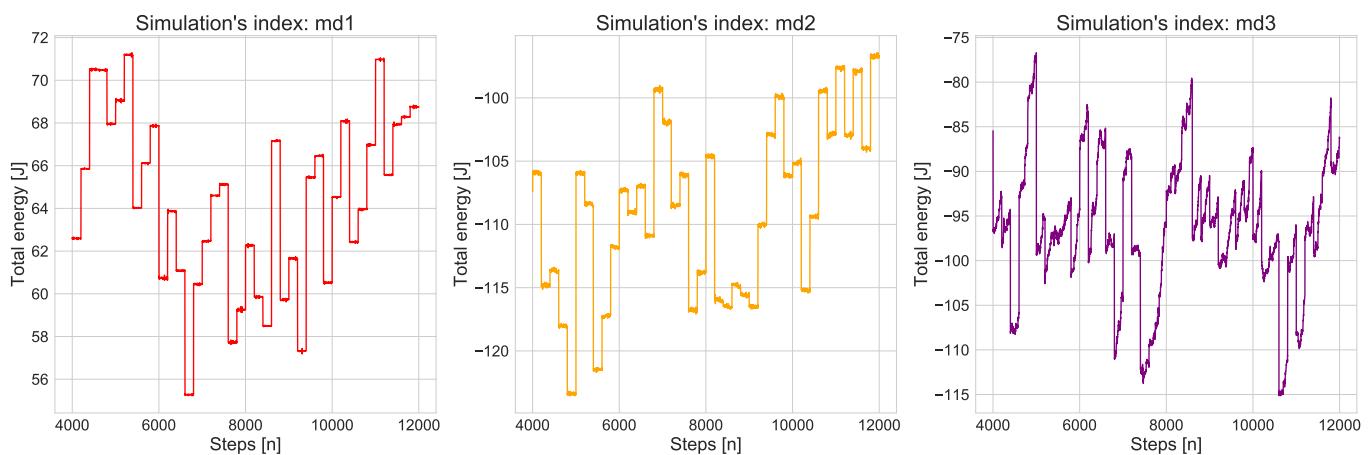
1. ábra. Pillanatnyi hőmérsékletek zárt rendszerben, $N = 64$ részecske esetén



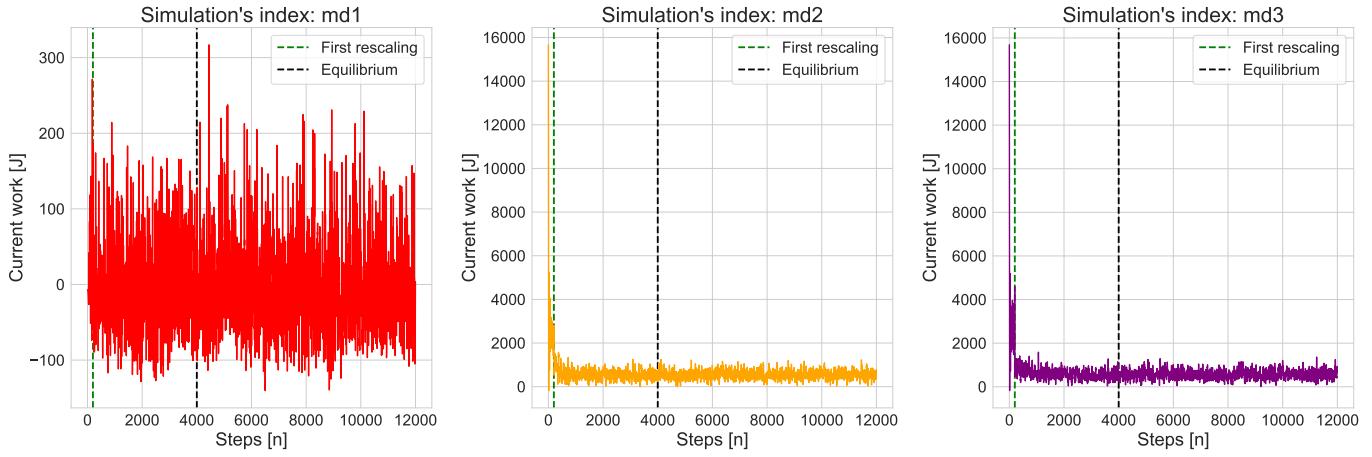
2. ábra. Pillanatnyi hőmérsékletek zárt rendszerben, az egyensúlyi állapotban, $N = 64$ részecske esetén



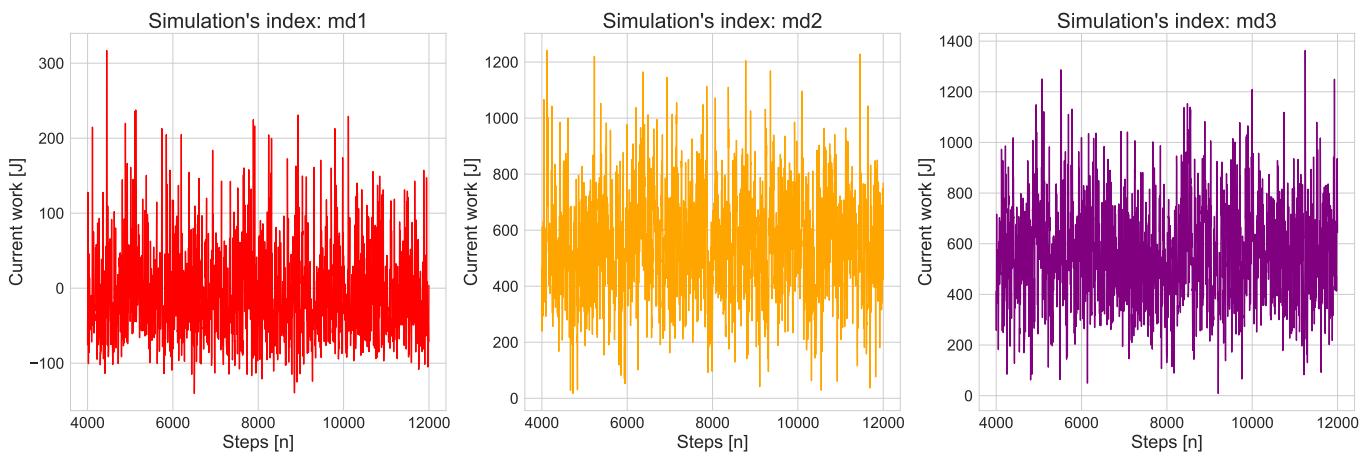
3. ábra. A zárt rendszer teljes energiája $N = 64$ részecske esetén



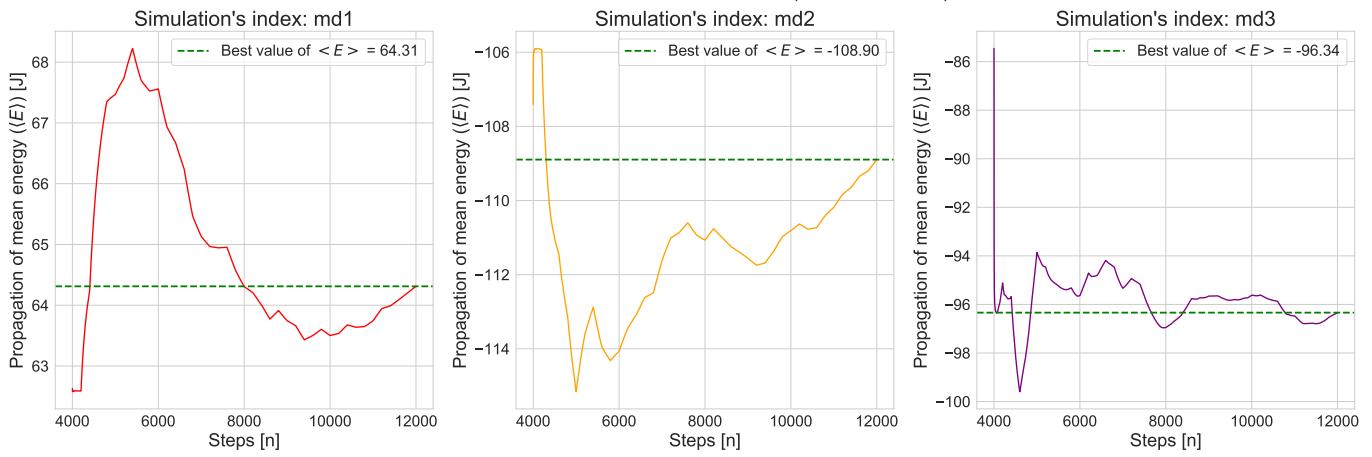
4. ábra. A zárt rendszer teljes energiája az egyensúlyi állapotban $N = 64$ részecske esetén



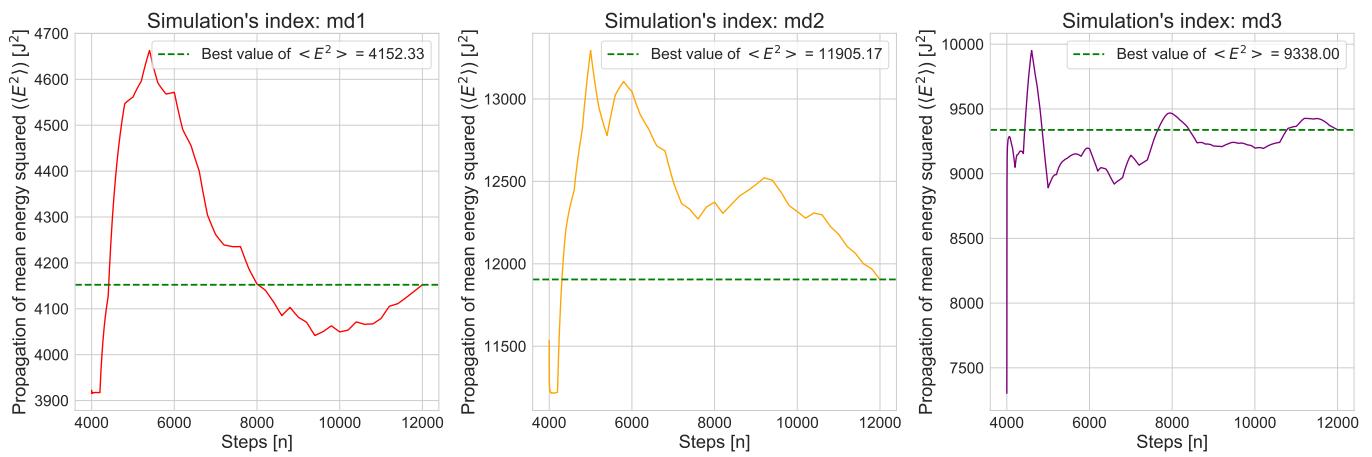
5. ábra. A mérhető munka időátlaga ($\langle \sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \rangle$) $N = 64$ részecske esetén



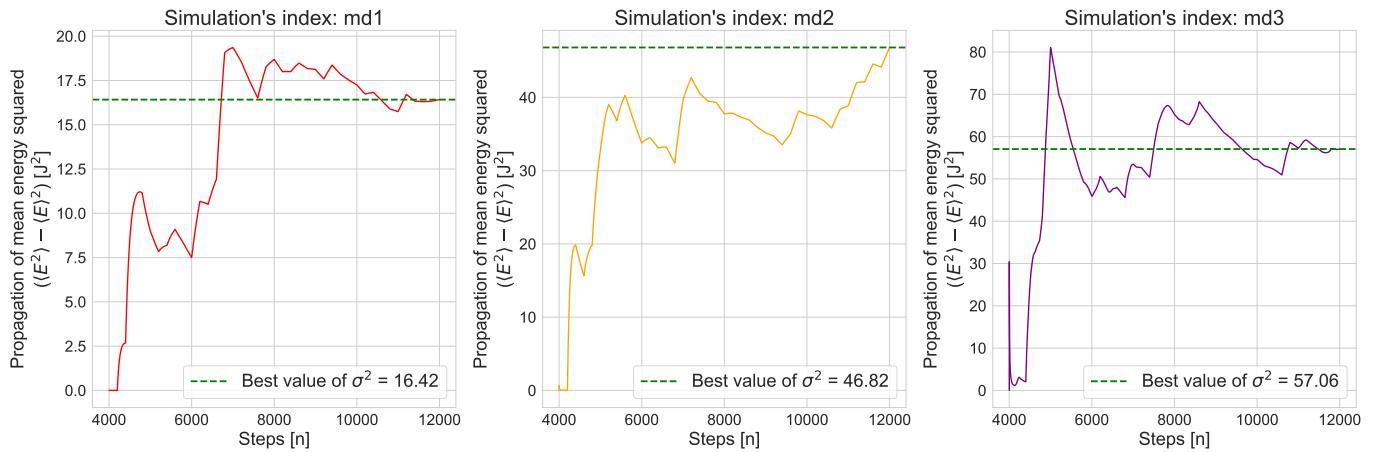
6. ábra. A mérhető munka időátlaga az egyensúlyi állapotban ($\langle \sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \rangle$) $N = 64$ részecske esetén



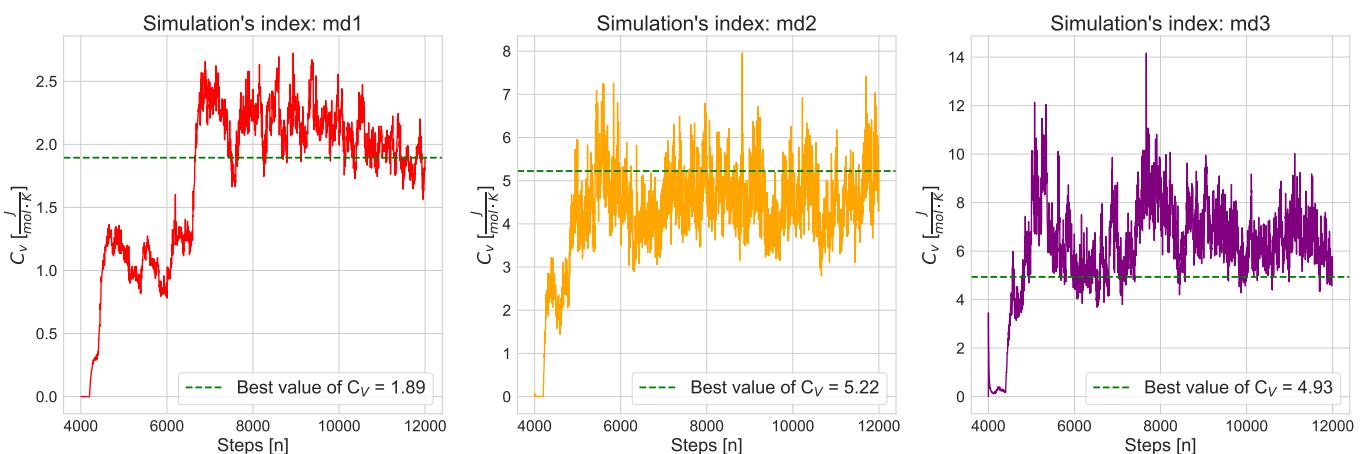
7. ábra. A mérhető energia időátlaga az egyensúlyi állapotban ($\langle E \rangle$) $N = 64$ részecske esetén



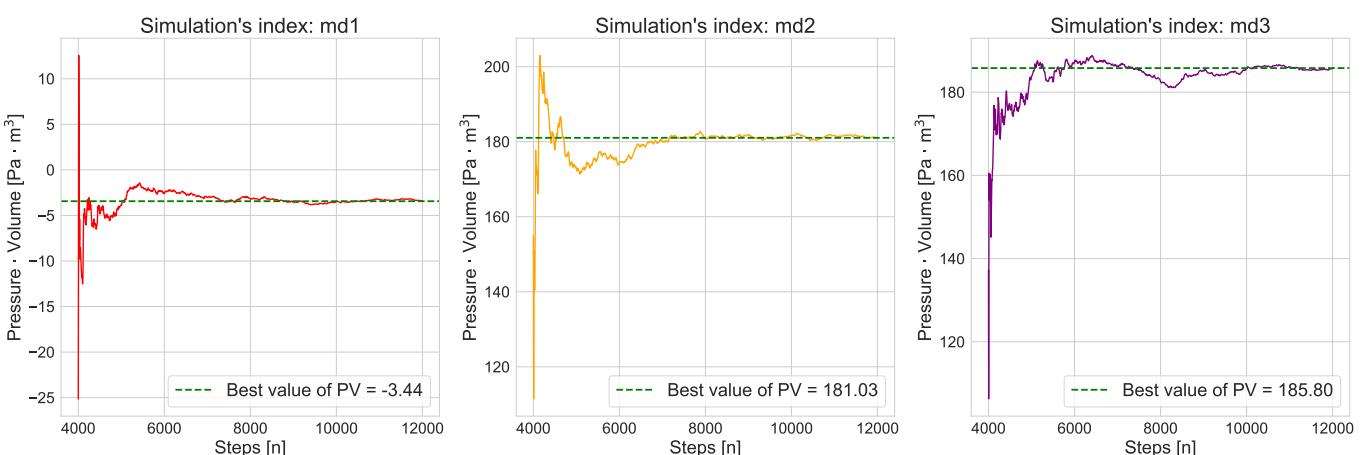
8. ábra. A mérhető energia négyzetének időátlaga az egyensúlyi állapotban ($\langle E^2 \rangle$) $N = 64$ részecske esetén



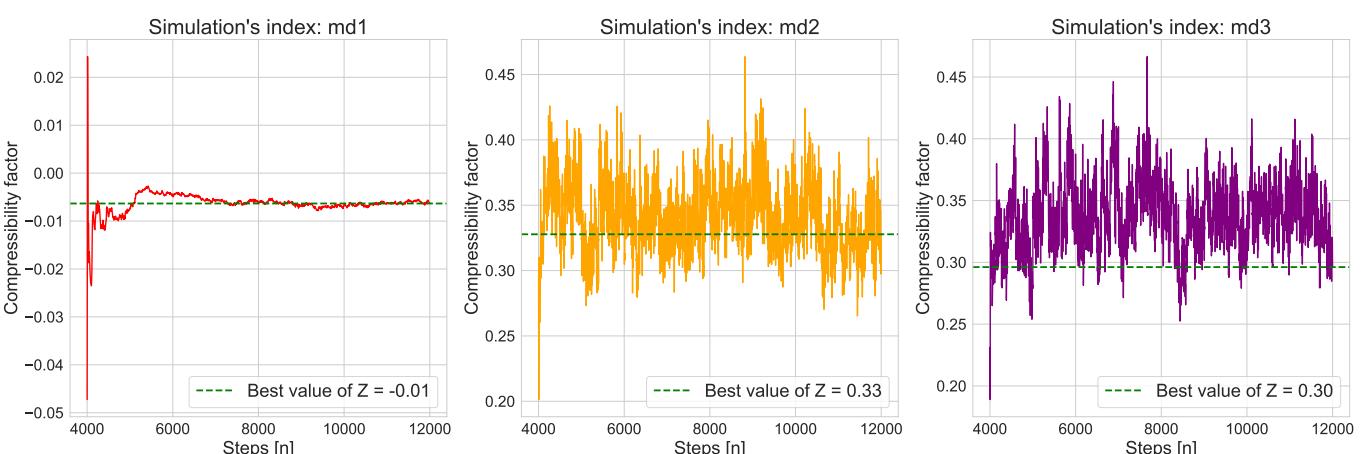
9. ábra. Az energia fluktuációja egyensúlyi állapotban $(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)$ $N = 64$ részecske esetén



10. ábra. A hőkapacitás közelítése egyensúlyi helyzetben $N = 64$ részecske esetén

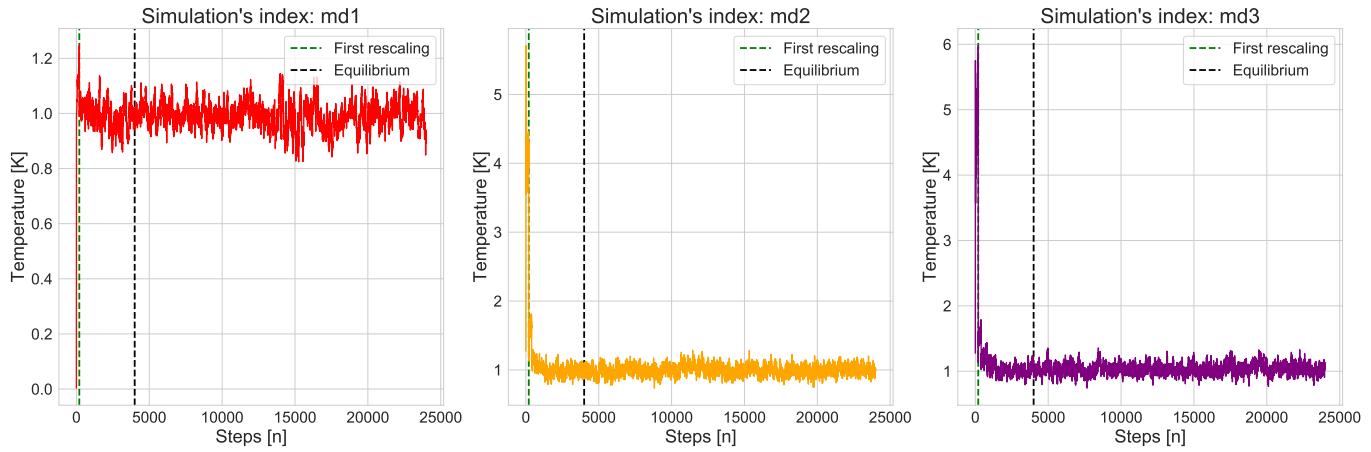


11. ábra. A PV nyomás \times térfogat érték ábrázolása, $N = 64$ részecske esetén

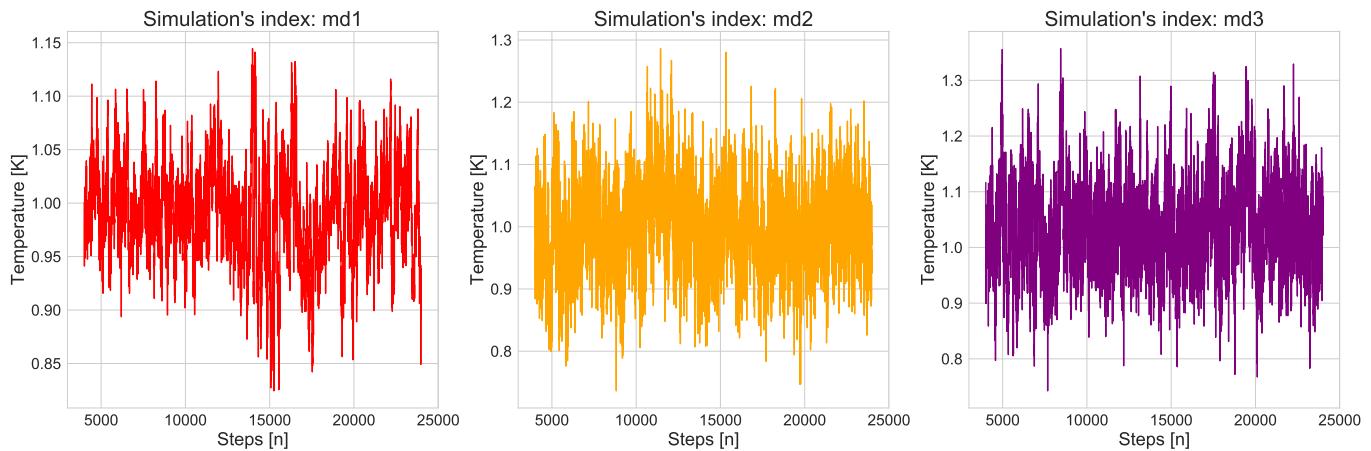


12. ábra. A kompresszibilitási faktor közelítése $N = 64$ részecske esetén

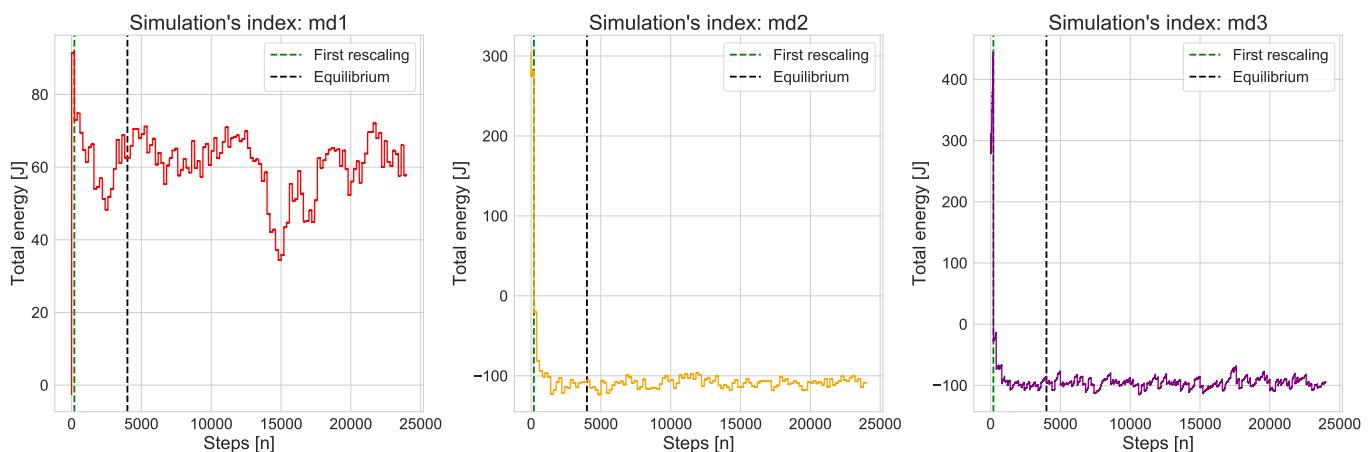
A.1.2 MÉRENDŐ MENNYISÉGEK ADATAI $N = 24000$ LÉPÉS ESETÉN



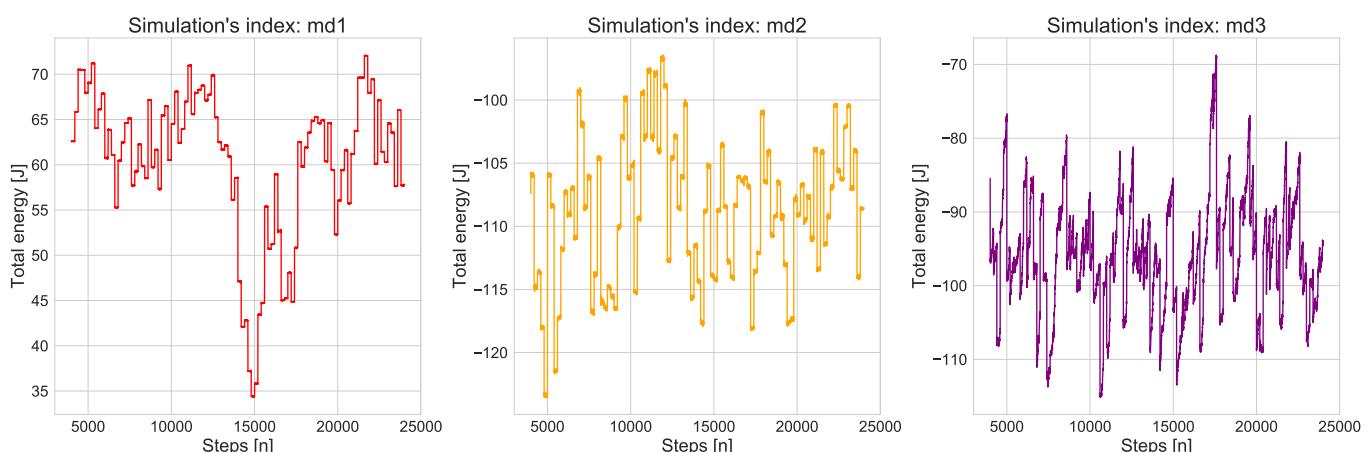
13. ábra. Pillanatnyi hőmérsékletek zárt rendszerben, $N = 64$ részecske esetén



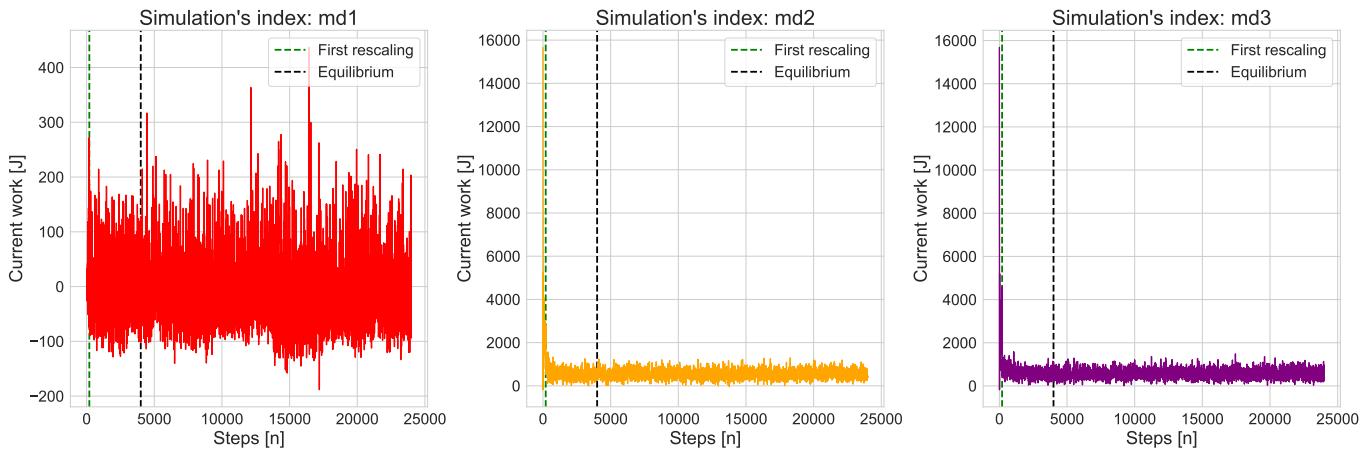
14. ábra. Pillanatnyi hőmérsékletek zárt rendszerben, az egyensúlyi állapotban, $N = 64$ részecske esetén



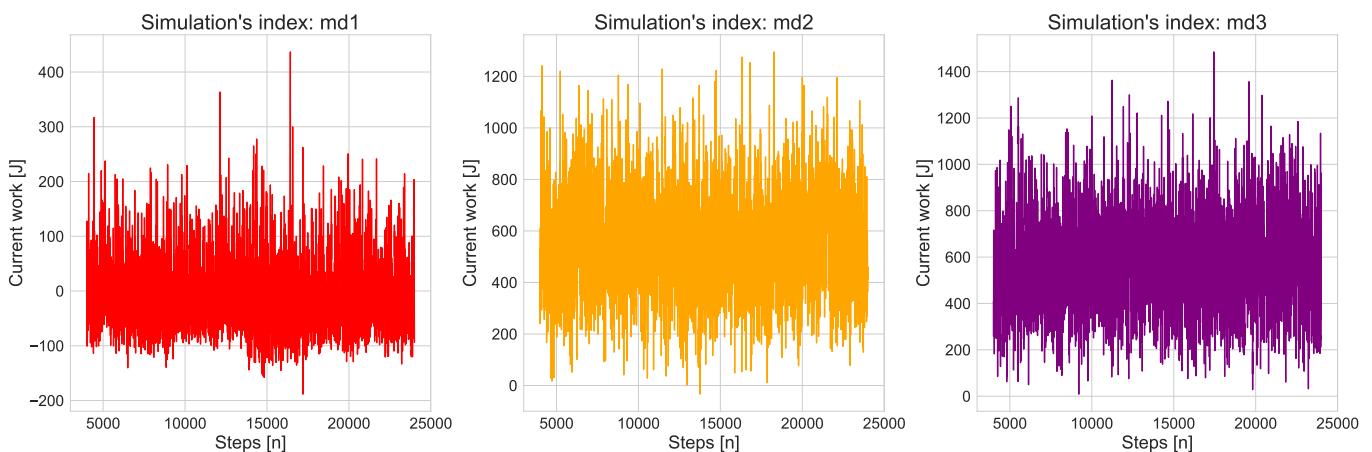
15. ábra. A zárt rendszer teljes energiája $N = 64$ részecske esetén



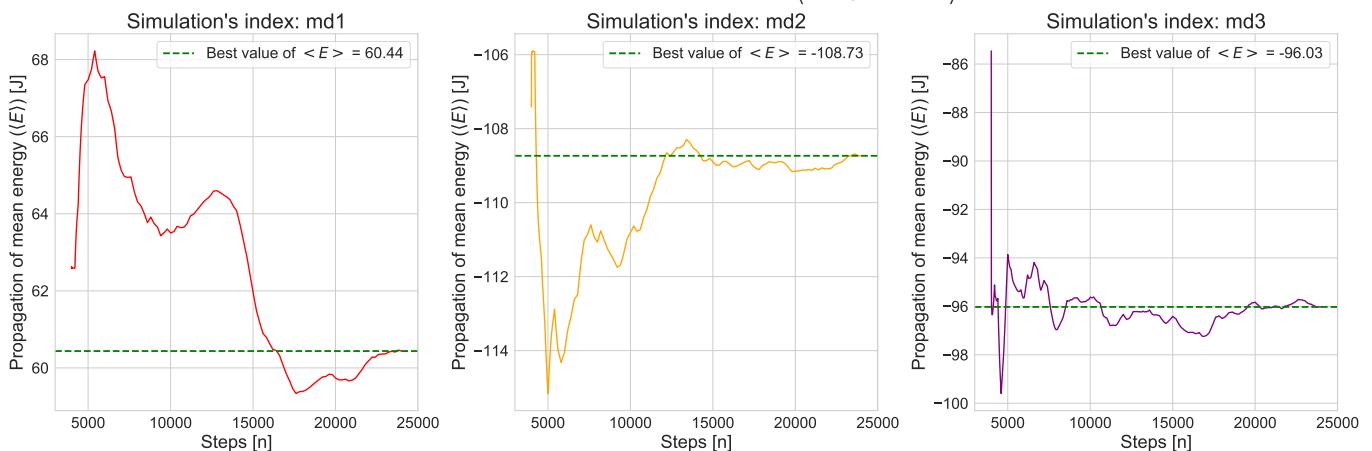
16. ábra. A zárt rendszer teljes energiája az egyensúlyi állapotban $N = 64$ részecske esetén



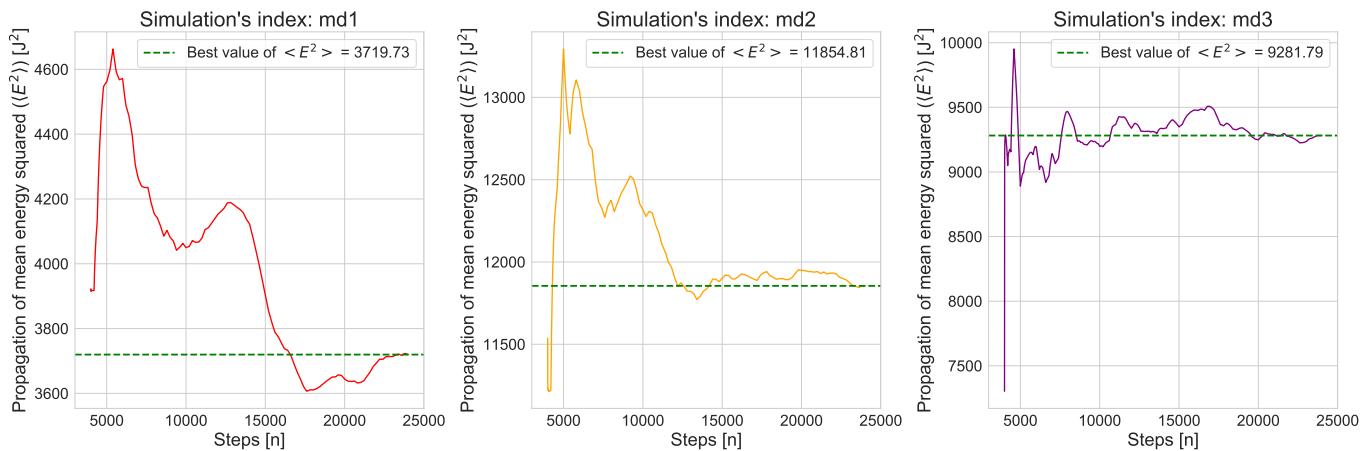
17. ábra. A mérhető munka időátlaga ($\langle \sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \rangle$) $N = 64$ részecske esetén



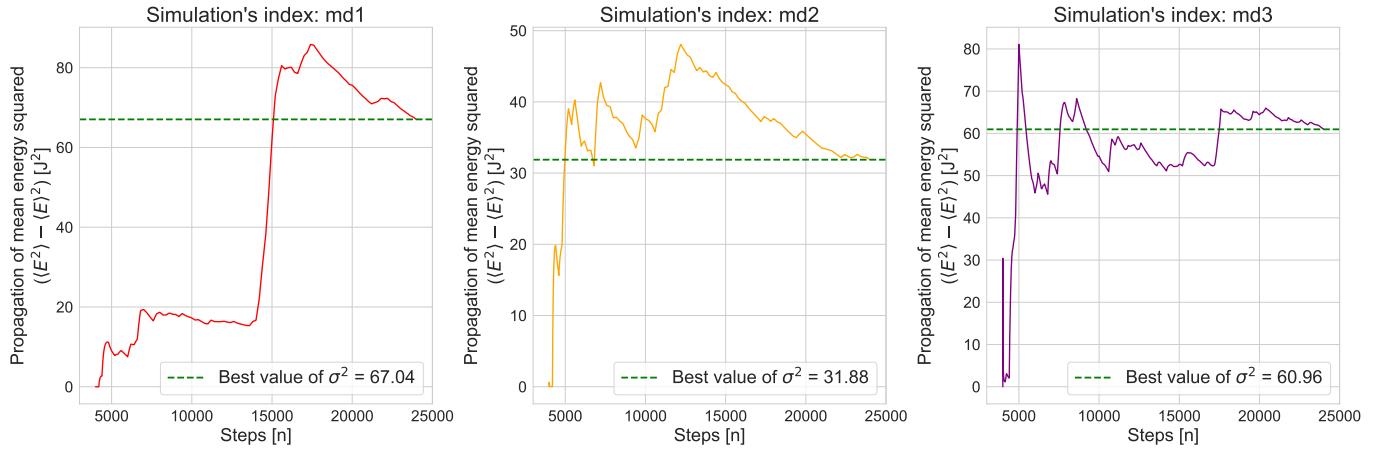
18. ábra. A mérhető munka időátlaga az egyensúlyi állapotban ($\langle \sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \rangle$) $N = 64$ részecske esetén



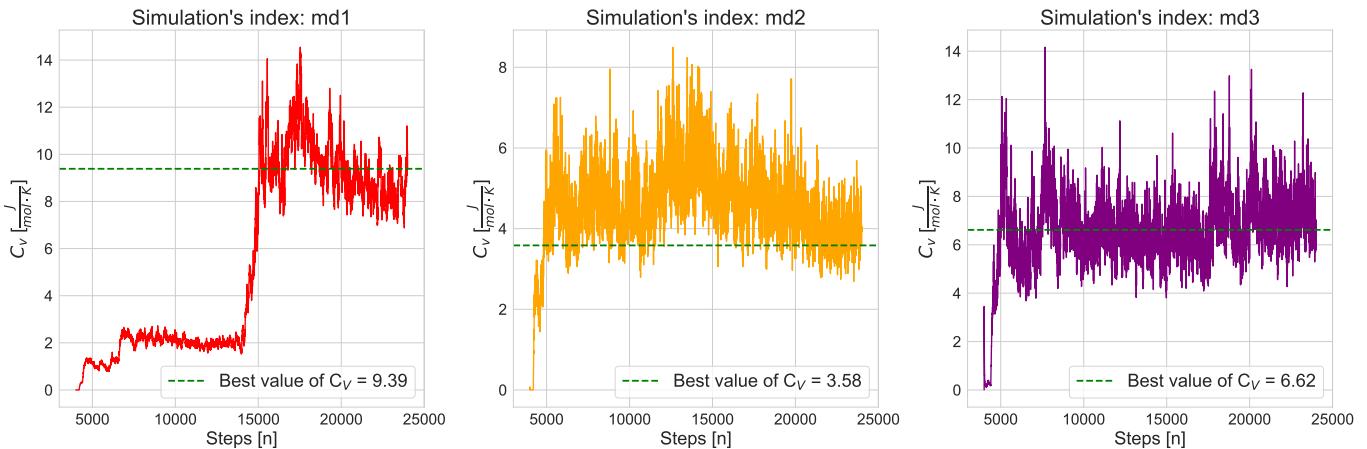
19. ábra. A mérhető energia időátlaga az egyensúlyi állapotban ($\langle E \rangle$) $N = 64$ részecske esetén



20. ábra. A mérhető energia négyzetének időátlaga az egyensúlyi állapotban ($\langle E^2 \rangle$) $N = 64$ részecske esetén



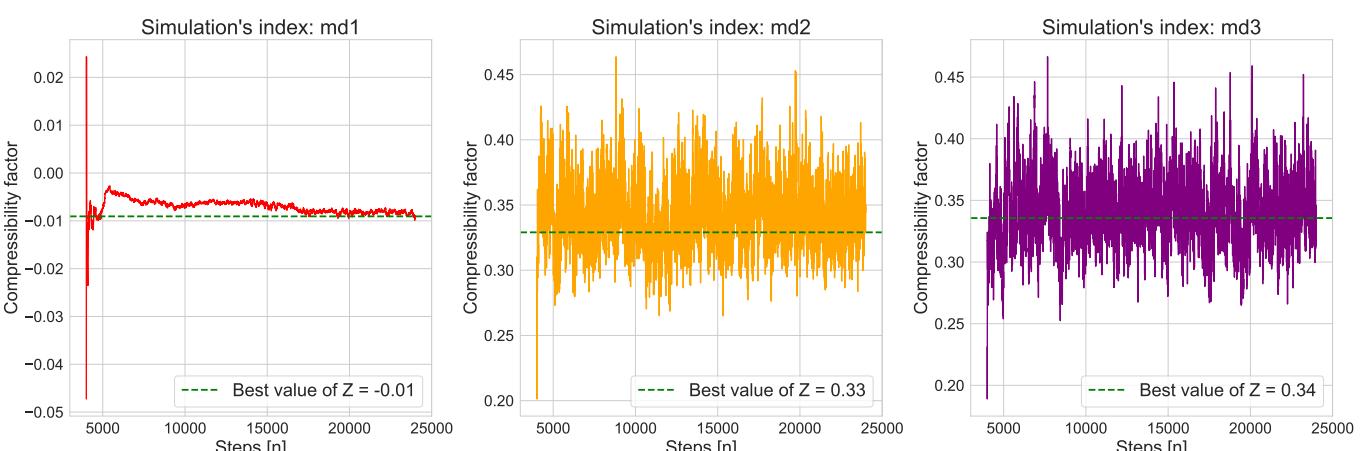
21. ábra. Az energia fluktuációja egyensúlyi állapotban ($\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$) $N = 64$ részecske esetén



22. ábra. A hőkapacitás közelítése egyensúlyi helyzetben $N = 64$ részecske esetén

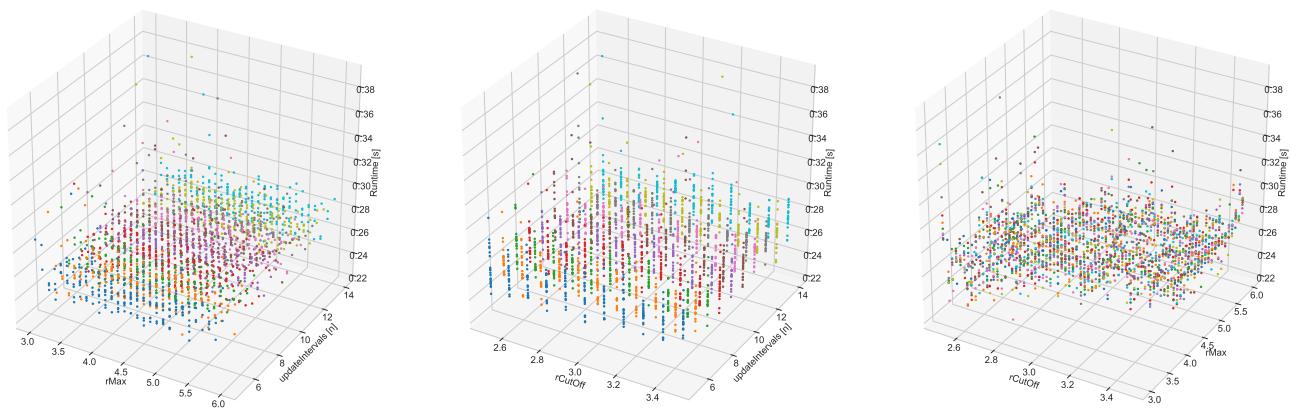


23. ábra. A PV nyomás \times térfogat érték ábrázolása, $N = 64$ részecske esetén



24. ábra. A kompresszibilitási faktor közelítése $N = 64$ részecske esetén

A.1.3 FUTÁSIDŐK

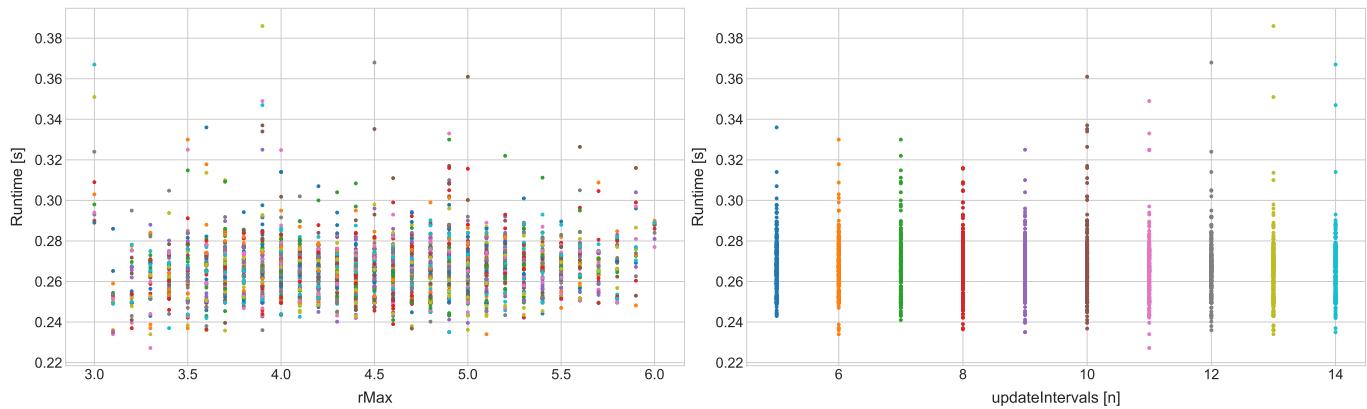


25. ábra. A futásidők teljes 4D terének 3D projekciói. Az azonos szimulációk minden képen azonos színekkel vannak jelölve.

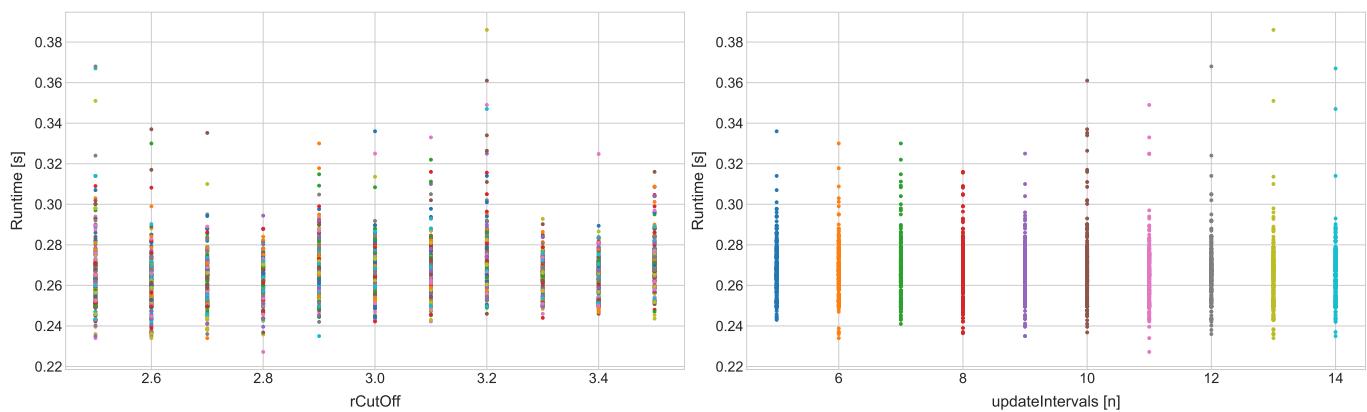
Bal szélső ábra: Az egyes szimulációk futásideje az $rMax$ és az $updateInterval$ függvényében

Középső ábra: A futásidők az $rCutOff$ és $updateInterval$ függvényében

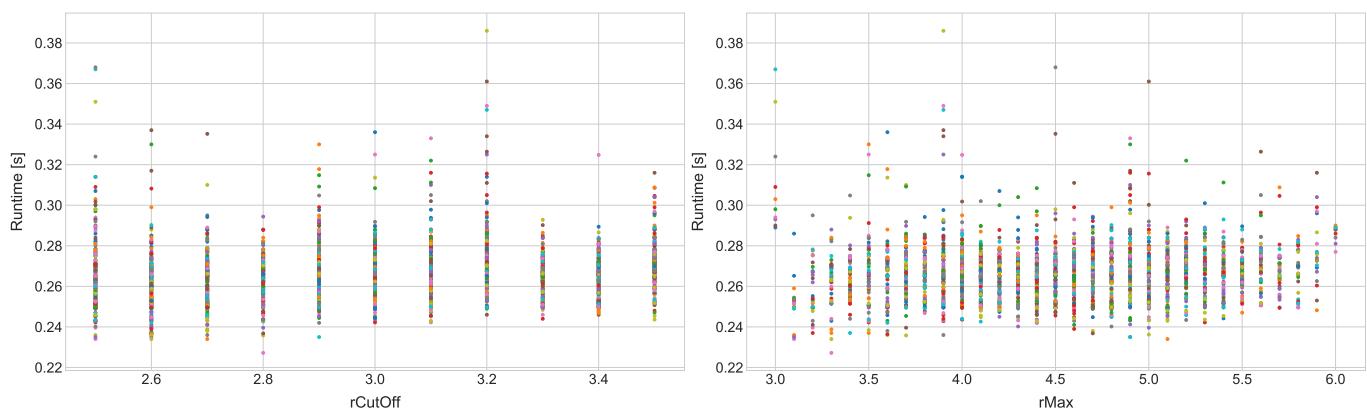
Jobb szélső ábra: A futásidők az $rCutOff$ és $rMax$ függvényében



26. ábra. A futásidők első további 2D projekciói. Itt azok az $rMax$ és $updateInterval$ paraméterek függvényében vannak ábrázolva.



27. ábra. A futásidők második további 2D projekciói. Itt azok az $rCutOff$ és $updateInterval$ paraméterek függvényében vannak ábrázolva.



28. ábra. A futásidők harmadik további 2D projekciói. Itt azok az $rCutOff$ és $rMax$ paraméterek függvényében vannak ábrázolva.