

Ćwiczenie komputerowe z dynamiki molekularnej

Monika Seniut

09.11.2016

1 Wstęp teoretyczny

Cel ćwiczenia: Nauka tworzenia symulacji dynamiki molekularnej z użyciem algorytmu żabiego skoku, jak również obserwacja przejścia fazowego kryształ - gaz oraz zbadanie własności termodynamicznych charakteryzujących stan gazowy: temperatura, ciśnienie.

Przebieg ćwiczenia: Ćwiczenie polegało na zaimplementowaniu symulacji dynamiki molekularnej i wykonaniu eksperymentów/przetestowaniu działania programu dla układu atomów jednego rodzaju oddziaływujących siłami van der Waalsa (model gazu szlachetnego) dla różnych zestawów parametrów wejściowych:

- n - liczba atomów wzdłuż każdej krawędzi kryształu ($N = n^3$ - całkowita liczba atomów)
- L - promień naczynia w kształcie sfery
- a - odległość między atomami
- T_0 - temperatura początkowa kryształu
- τ - krok czasowy
- S_o - liczba kroków termalizacji
- S_d - liczba kroków właściwej dynamiki
- S_{out} - częstotliwość zapisu charakterystyk układu do głównego pliku wyjściowego
- S_{xyz} - częstotliwość zapisu położenia atomów do pliku XYZ

W programie uwzględnione zostało również oddziaływanie atomów ze ściankami naczynia (zachodziło odpychanie atomów od ścianek, dzięki czemu powstawało ciśnienie na atomy argonu). Dla uproszczenia wszystkie symulacje rozpoczynane były z kryształu romboidalnego o maksymalnym upakowaniu. W trakcie wykonywania symulacji rejestrowano chwilowe wartości temperatury, ciśnienia, hamiltonianu oraz energii (T, P, H, V) oraz aktualizowane położenia atomów - współrzędne x, y, z.

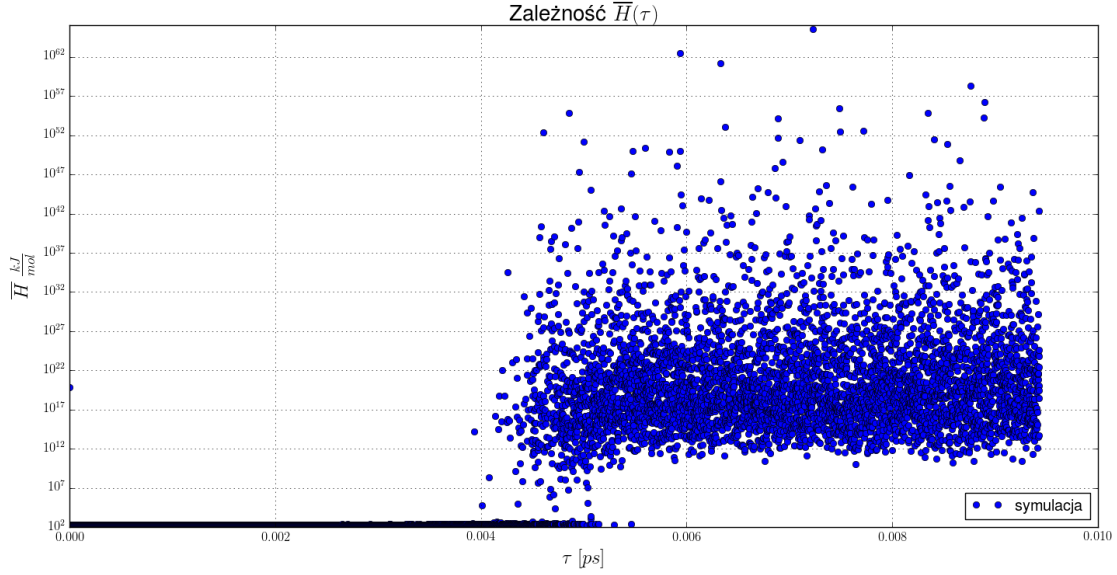
Program wykonano przy użyciu języka programowania *Python* z użyciem biblioteki *NumPy*. W celu wykonania animacji posłużono się językiem programowania *C++* z użyciem biblioteki *OpenGL*.

2 Symulacje

2.1 Test programu

Dla parametrów: $n = 3$, $a = 0.38 \text{ nm}$, $T_0 = 1000 \text{ K}$, $L = 1.2 \text{ nm}$ sprawdzono zachowanie energii przy kroku $10^{-6} \leq \tau \leq 10^{-2}$ i całkowitym czasie symulacji 5ps. Wyniki są przedstawione na rysunku 1.

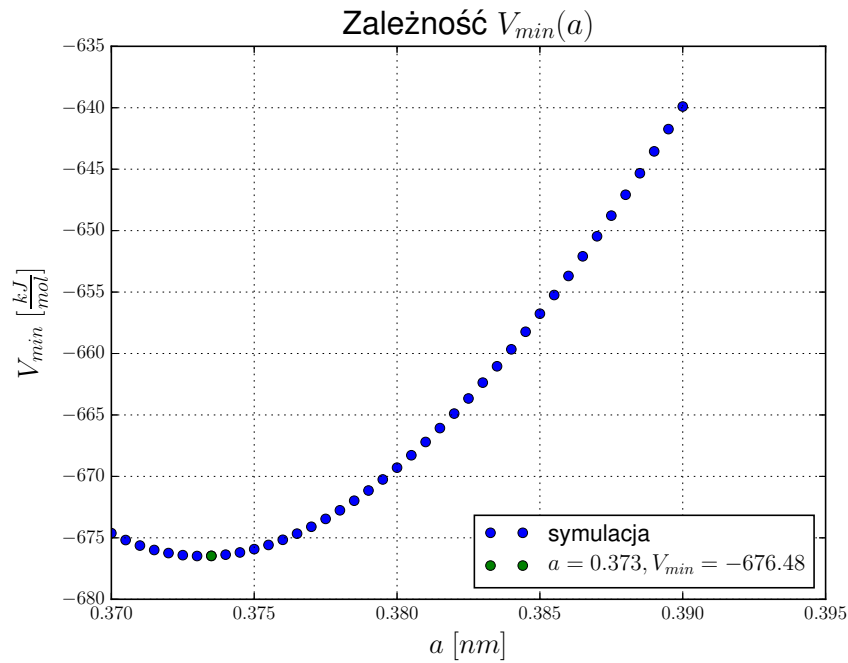
Z zależności $\bar{H}(\tau)$ wynika, iż algorytm jest stabilny dla $\tau \approx 0.004 \text{ ps}$ albo mniejszym. Przy czasach $\tau > 0.004 \text{ ps}$ wartości średniej energii układu są niefizyczne. Do wykonywania kolejnych symulacji wybrano czas: $\tau = 0.002 \text{ ps}$.



Rysunek 1: Zależność średniej energii \bar{H} od kroku τ

2.2 Krystal

Dla parametrów: $n = 5$, $a \approx 0.38 \text{ nm}$, $T_0 = 0 \text{ K}$, $L = 2.3 \text{ nm}$ wykonano obliczenia początkowej energii potencjalnej oraz wyznaczono minimum danej energii dla różnych wartości odległości między atomami \mathbf{a} w celu znalezienia najlepszego przybliżenia dla danej wartości, przy której początkowa energia potencjalna jest najniższa.



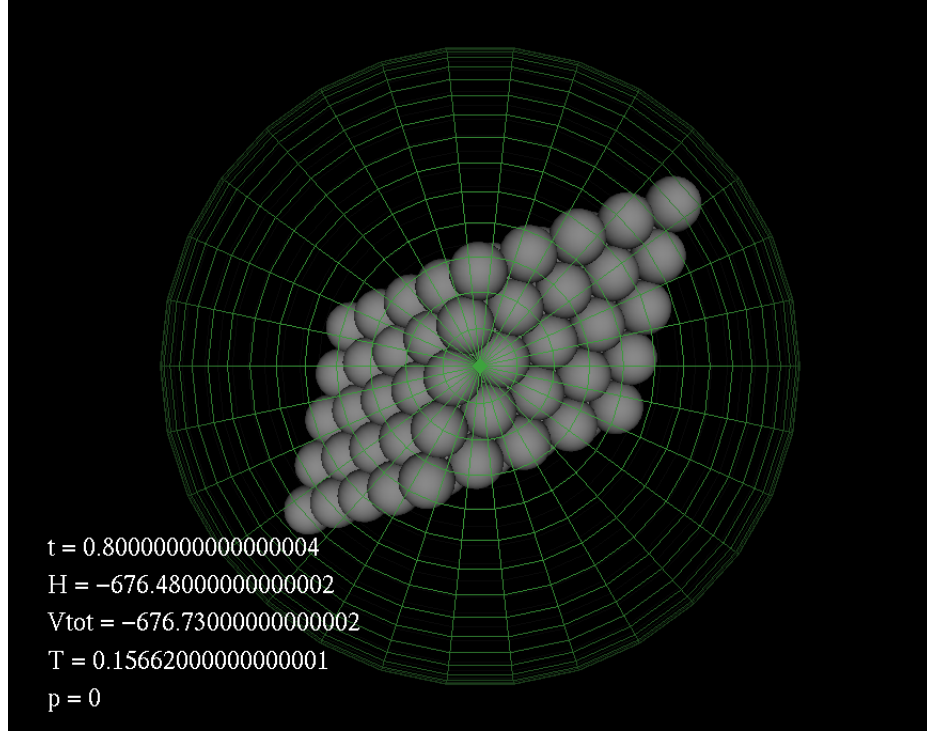
Rysunek 2: Zależność energii potencjalnej V od odległości międzyatomowej a

Symulację wykonano dla czasu równego 1 ps . Z wykresu 2 widać, iż energia potencjalna przyjmuje minimum dla wartości międzyatomowej $a = 0.373 \text{ nm}$, która została ustawiona jako paramter wejściowy do wykonywania

kolejnych symulacji w celu uzyskania możliwie najlepszych wyników. Sprawdzono również stabilność kryształu, co przedstawia rysunek 3. Średnia temperatura po wykonaniu całej symulacji (czasie 1 ps) wynosiła:

$$\bar{T} \approx 0.1412 \text{ K}$$

Średnia temperatura kryształu $\bar{T} > 0 \text{ K}$, ponieważ pomimo tego, iż atomy początkowo są w spoczynku, oddziałują one między sobą siłami van der Waalsa i na skutek tych oddziaływań energia potencjalna jest przekształcana w energię kinetyczną atomów, co można zaobserwować w postaci temperatury, która przyjmuje wartość niezerową.



Rysunek 3: Zdjęcie symulacji dla przypadku $n = 5$, $a = 0.373 \text{ nm}$, $T_0 = 0 \text{ K}$, $L = 2.3 \text{ nm}$

2.3 Topnienie kryształu

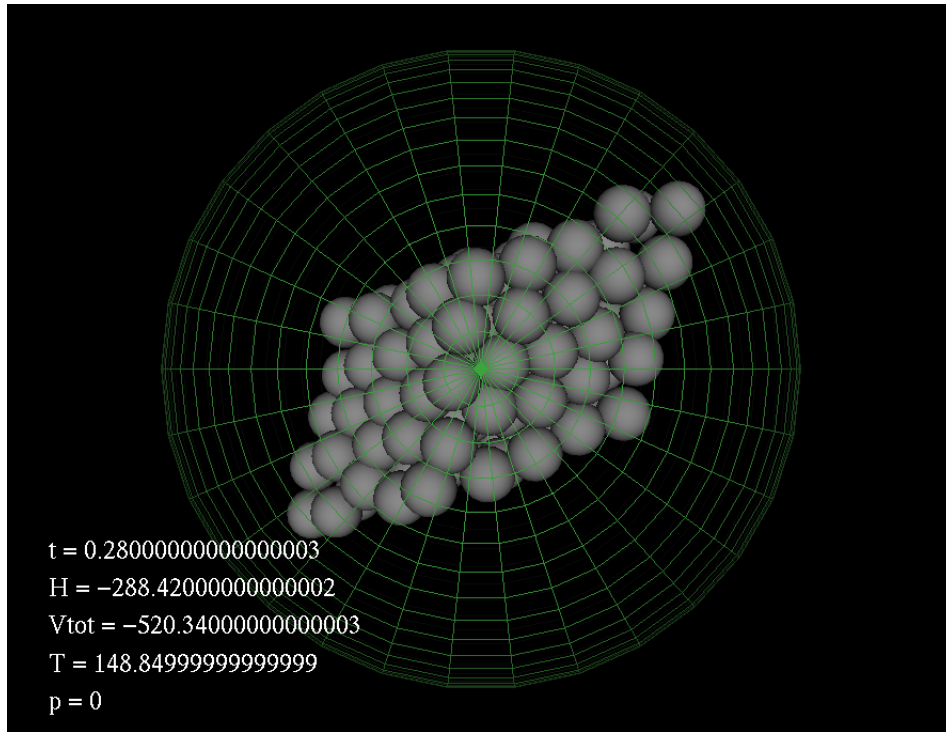
Dla parametrów: $n = 5$, $a = 0.373 \text{ nm}$, $L = 2.3 \text{ nm}$ oraz przy różnych ustawieniach początkowej temperatury T_0 : 200 K, 250 K, 350 K, 400 K oraz całkowitym czasie symulacji 6 ps na podstawie obserwacji symulacji oszacowano temperaturę topnienia kryształu. Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

T_0 [K]	T_{top} [K]
150	41
250	57
350	110
450	210

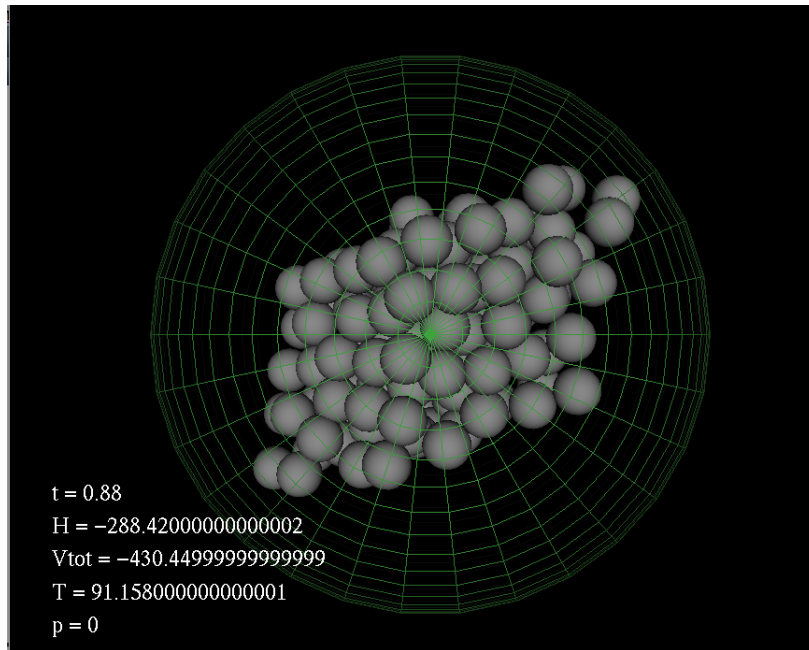
Tablica 1: Oszacowanie temperatury topnienia kryształu dla różnych temperatur T_0

Jak wynika z tabeli 1 temperatura topnienia kryształu zależy od temperatury początkowej kryształu. Przy temperaturze początkowej $T_0 = 250 \text{ K}$ temperaturę topnienia z grubsza można oszacować na $55 - 75 \text{ K}$.

Metoda szacowania temperatury topnienia kryształu: na podstawie wizualizacji symulacji notowano moment, w którym nie da się już zaobserwować żadnych fragmentów sieci krystalicznej. Taki moment przedstawia rysunek 6.

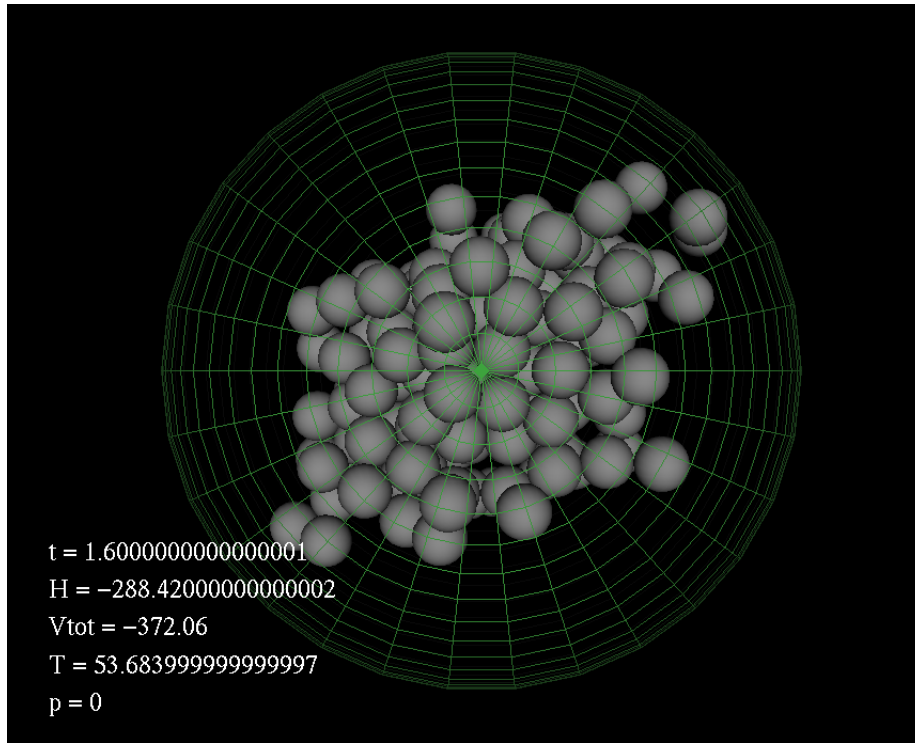


Rysunek 4: Początek symulacji dla przypadku $n = 5$, $a = 0.373 \text{ nm}$, $T_0 = 250 \text{ K}$, $L = 2.3 \text{ nm}$



Rysunek 5: Moment przed topnieniem kryształu: symulacja dla przypadku $n = 5$, $a = 0.373 \text{ nm}$, $T_0 = 250 \text{ K}$, $L = 2.3 \text{ nm}$

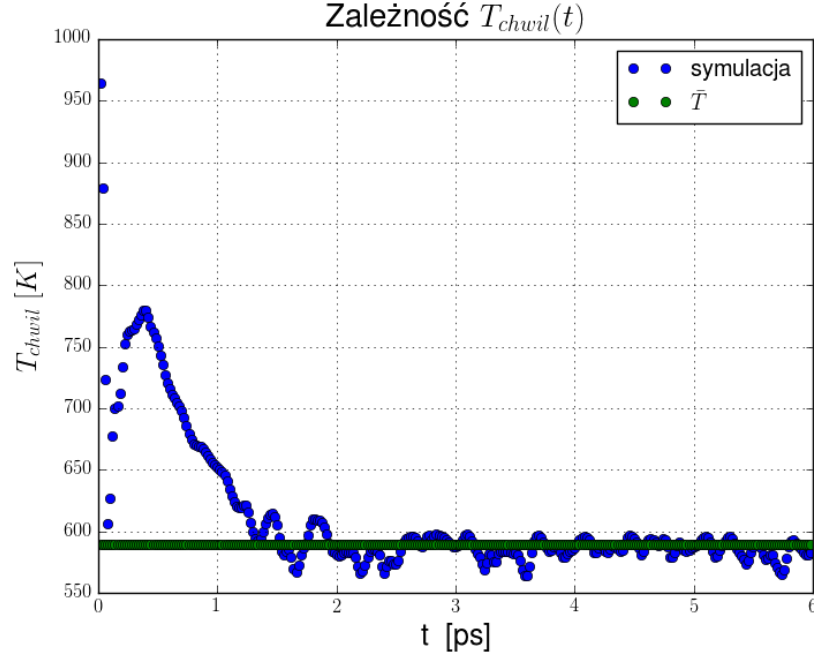
Na rysunku 5 jeszcze nie zaszło topnienie kryształu, ponieważ pomimo braku widoczności wyraźnych krawędzi kryształu, widoczne jest jednak kierunkowe ułożenie jego atomów.



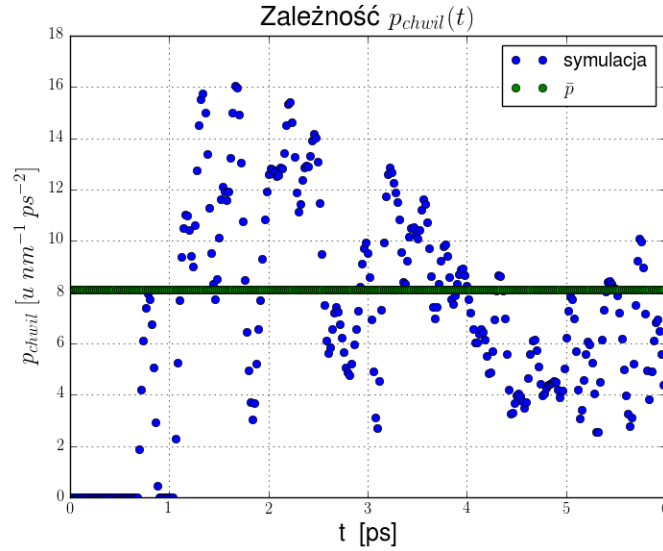
Rysunek 6: Krzyształ po stopieniu: symulacja dla przypadku $n = 5$, $a = 0.373 \text{ nm}$, $T_0 = 250 \text{ K}$, $L = 2.3 \text{ nm}$

2.4 Gaz

Dla parametrów: $n = 5$, $a = 0.373 \text{ nm}$, $L = 2.3 \text{ nm}$, $T_0 = 1000 \text{ K}$ wykonano symulację o całkowitym czasie trwania 6 ps . Sprawdzono zachowanie temperatury oraz ciśnienia chwilowego, co przedstawiają wykresy 7 oraz 8.



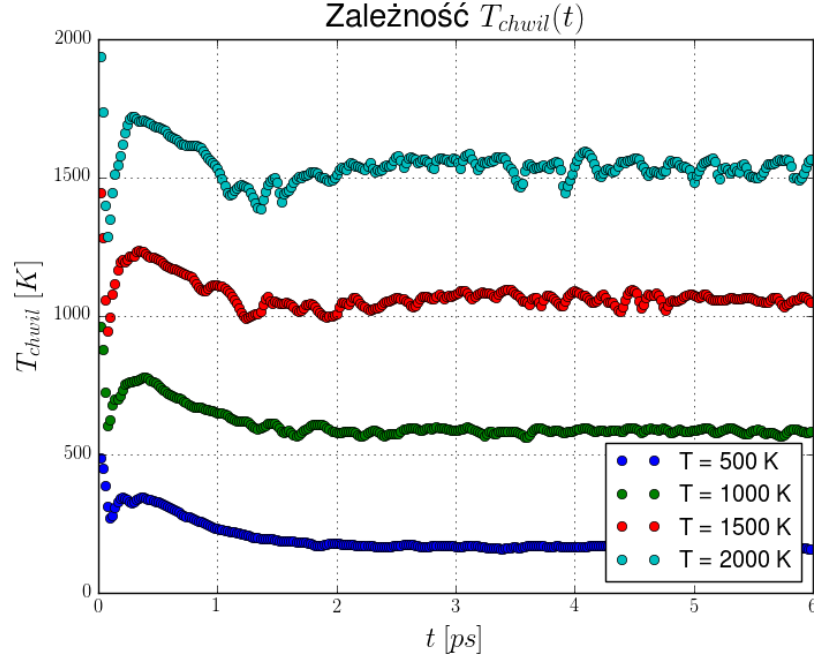
Rysunek 7: Zależność temperatury chwilowej od czasu symulacji dla przypadku $n = 5$, $a = 0.373 \text{ nm}$, $T_0 = 1000 \text{ K}$, $L = 2.3 \text{ nm}$



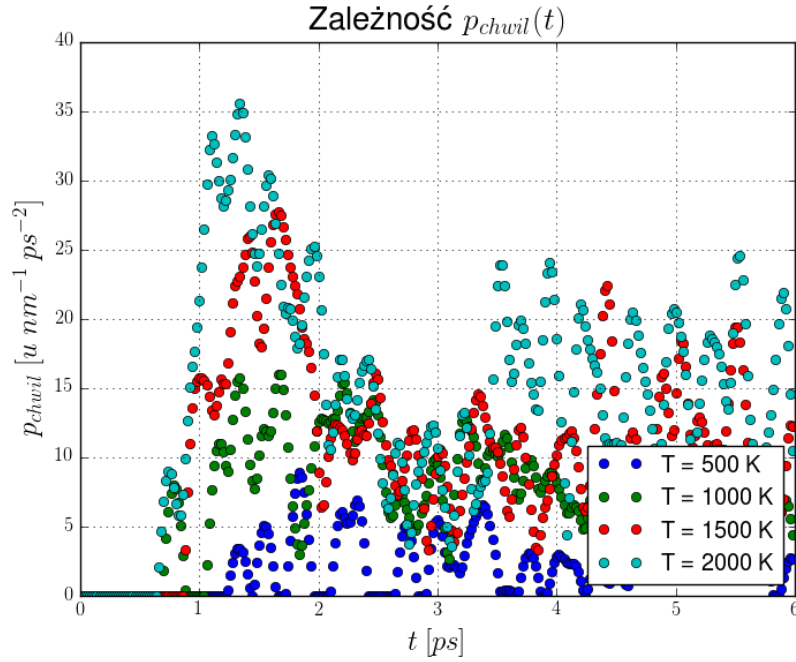
Rysunek 8: Zależność ciśnienia chwilowego od czasu symulacji dla przypadku $n = 5$, $a = 0.373 \text{ nm}$, $T_0 = 1000 \text{ K}$, $L = 2.3 \text{ nm}$

Z wykresów 7 oraz 8 dla układu o temperaturze początkowej $T_0 = 1000 \text{ K}$ i całkowitym czasie trwania symulacji 6 ps wynika, że czas potrzebny na termalizację układu jest nieco większy niż 1 ps - wtedy widzimy, że wartości temperatury, jak również ciśnienia stabilizują się i mają tylko nieduże odchylenia wokół swoich wartości średnich.

Dynamikę powtórzono dla 4 wartości T_0 : 500 K , 1000 K , 1500 K , 2000 K . Na wykresach 9 oraz 10 przedstawiono zależność temperatury chwilowej oraz ciśnienia chwilowego dla danych ustawień temperatury początkowej.



Rysunek 9: Zależność temperatury chwilowej od czasu symulacji dla różnych ustawień T_0

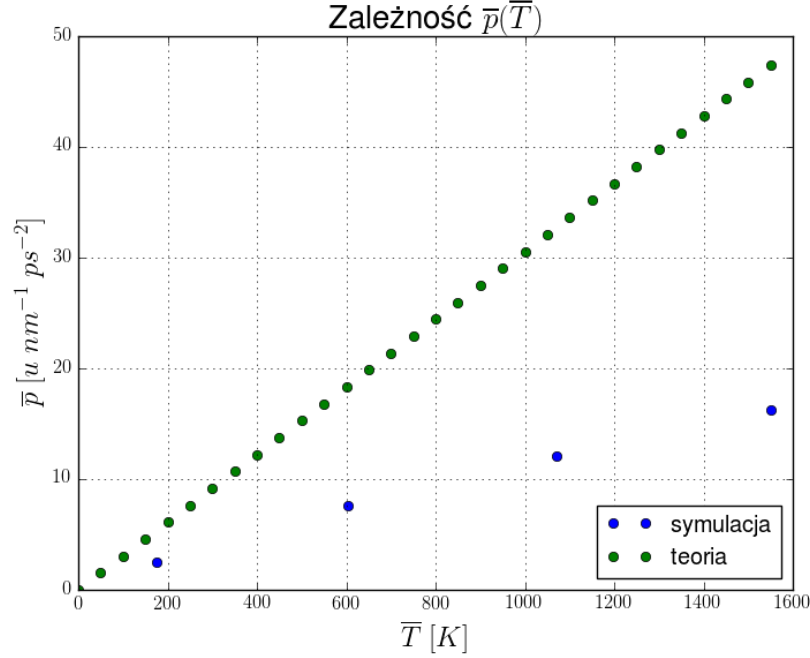


Rysunek 10: Zależność ciśnienia chwilowego od czasu symulacji dla różnych ustawień T_0

Z zależności ciśnienia chwilowego lub też zależności temperatury chwilowej od czasu symulacji dla różnych ustawień temperatury początkowej wynika, iż minimalny czas potrzebny na termalizację gazu jest inny - zależny od temperatury początkowej. Im niższa jest dana temperatura, tym więcej czasu układ potrzebuje na termalizację. Np. przy temperaturze $T_0 = 2000 \text{ K}$ czas ten jest zdecydowanie krótszy niż 1 ps , natomiast w przypadku $T_0 = 500 \text{ K}$ czas potrzebny na termalizację jest wyraźnie większy niż 1 ps .

Wniosek: minimalny czas potrzebny na stopnienie kryształu i termalizację gazu jest tym dłuższy im niższa jest temperatura początkowa kryształu.

W celu porównania modelu z gazem doskonałym zbadano zależność średniego ciśnienia gazu od średniej temperatury tego gazu i porównano ją z odpowiednią zależnością dla gazu doskonałego. Porównanie przedstawiono na wykresie zależności $\bar{P}(\bar{T})$: 11. Wyniki symulacji odbiegają od prostej teoretycznej dla gazu doskonałego tym więcej, im wyższa jest średnia temperatura. Spodziewamy się rozbieżności z powodu skończonych możliwości obliczeń numerycznych oraz założeń modelu. Jednak w danym przypadku rozbieżności są zbyt duże, ale, niestety, przyczyna jest nieznana.



Rysunek 11: Zależność ciśnienia średniego od średniej temperatury gazu