

# ПЕРВОЕ ЗАДАНИЕ

---

**Автор:** Маллаев Руслан

**От:** 30 марта 2023 г.

## Содержание

1	Теоретическое введение	2
2	Методы	3
3	Исследование вириального давления	4
4	Изучение энергии	5
5	Вероятности принятия шагов в методе Монте-Карло и сравнение МК с МД	6
6	Расчет теплоемкости	8
7	Выводы	10

# 1 Теоретическое введение

В качестве примера рассматривается система из 125 частиц, взаимодействующих со сглаженным потенциалом Леннарда-Джонса

$$U_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], & r \leq r_{in}, \\ ar^3 + br^2 + cr + d, & r_{in} < r \leq r_{out} \\ 0, & r > r_{out} \end{cases}$$

В работе рассмотрены 3 метода термостатирования и отдельно метод Монте-Карло

- **термостат Берендсена**

Идея заключается в перескаливании скоростей для поддержания нужной среднекинетической температуры. Коэффициент определяется как

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right)}$$

Использование термостата Берендсена позволяет адаптировать интенсивность теплообмена с большим тепловым резервуаром, изменяя  $\tau_T$

- **Ланжевеновская динамика.**

Заключается в том что к рассчитываемой силе добавляются сила трения и сила взаимодействия с частицами внешнего резервуара

$$F = F_c + F_f + F_r$$

где  $F_f = -\frac{m}{damp}v$  это член фрикционного сопротивления или вязкого демпфирования, пропорциональный скорости частицы, где  $m$  - масса частицы, а  $damp$  - коэффициент демпфирования, задаваемый пользователем.

$F_r \propto \sqrt{\frac{k_B T m}{dt \cdot damp}}$  это сила, обусловленная атомами растворителя при температуре  $T$ , случайным образом сталкивающимися с частицей, где  $k_B$  - постоянная Больцмана,  $T$  - желаемая температура,  $m$  - масса частицы,  $dt$  - размер временного шага, а  $damp$  - коэффициент затухания. Для рандомизации направления и величины этой силы используются случайные числа.

- **цепочка Нозе-Гувера**

Термостат Нозе-Гувера "стремится" воспроизвести каноническое распределение в фазовом пространстве. Это достигается путем включения дополнительной координаты в уравнения движения. Уравнение движения для новой координаты можно представить в виде

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{Q} \left( \sum mv^2 - (L+1)k_B T \right)$$

, где  $L$  количество степеней свободы, а  $Q$  эффективная массы "доп частицы".

А уравнения на координаты частиц в виде

$$\frac{dv}{dt} = \frac{F}{m} - \xi v$$

## 2 Методы

Симуляции проводились в `lammps`, результаты обрабатывались с использованием скриптов `python`.

В начале расчета система приводится к кинетической температуре  $T=1.4$  простым масштабированием скоростей, после чего запускаются равновесные расчеты с указанными термостатами для той же температуры  $T=1.4$ . Для всех термостатов задано характерное время установления температуры 0.2 LJ единицы. В качестве "эталонного" расчета также добавлено моделирование той же системы методом Монте-Карло (при помощи команды `fix gcmc`). Для сравнения методов вычисляется среднее значение вириального давления при заданной плотности и параметрах расчета. Количество циклов в методе Монте-Карло взято равным количеству шагов в методе молекулярной динамики. Давление усредняется по `nintervals` точкам, взятым с интервалом 500 шагов МД. Значением переменной `nintervals` во входном файле меняется число этих точек и, соответственно, длительность расчета.

Погрешность оценивается как

$$\Delta X = t_{\alpha,N} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \langle x \rangle)^2}{N(N-1)}}$$

, где  $t_{\alpha,N}$  коэффициент Стьюдента. В работе брал с надежностью 95%.

Дисперсия как

$$\delta X = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \langle x \rangle)^2}{N}}$$

### 3 Исследование вириального давления

Задание: В выходных файлах посмотреть усредненные величины вириального давления, полученные в разных методах. Насколько отличаются эти величины? С помощью программы постобработки или редактора таблиц оценить погрешность среднего значения вириального давления. Являются ли различия между разными методами термостатирования статистически значимыми?

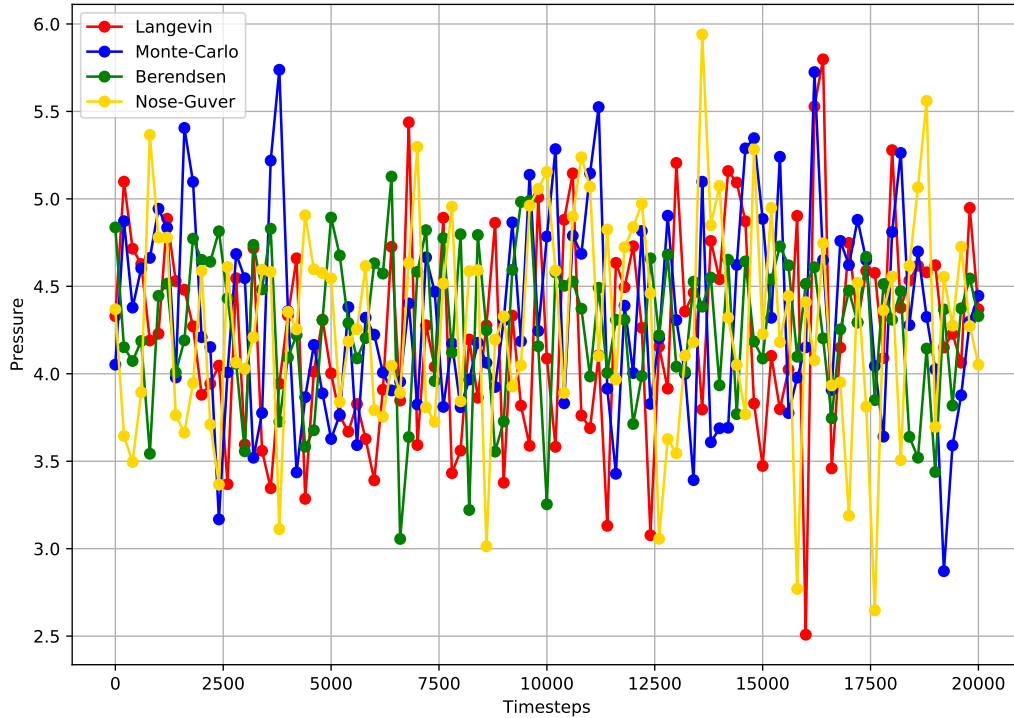


Рис. 1: Вириальное давление в разных схемах термостатирования

Значения получились:

- Монте-Карло  $p = 4.333 \pm 0.115$ , дисперсия  $\delta p = 0.578$
- Нозе-Гувер  $p = 4.290 \pm 0.120$ , дисперсия  $\delta p = 0.604$
- Беренсен  $p = 4.272 \pm 0.085$ , дисперсия  $\delta p = 0.28$
- Ланжевен  $p = 4.235 \pm 0.117$ , дисперсия  $\delta p = 0.589$

Различия минимальны и укладываются в погрешность.

Для статистического сравнения различий проведем двусторонний тест Манна-Уиттни. Посмотрим на получившиеся значения p-value при попарном сравнении распределений давлений для разных методов термостатирования:

	Berendsen	Nose-Hoover	Monte-Carlo	Langevin
Berendsen	0.5	0.42	0.39	0.25
Nose-Hoover	0.42	0.5	0.41	0.22
Monte-Carlo	0.39	0.41	0.5	0.15
Langevin	0.25	0.22	0.15	0.5

Таким образом, можно сказать, что статистических различий нет.

## 4 Изучение энергии

Задание: Для выходных файлов построить зависимости полной энергии от времени. Что можно сказать о различии флуктуаций энергии для термостатов Берендсена, Ланжевена и Нозе-Гувера?

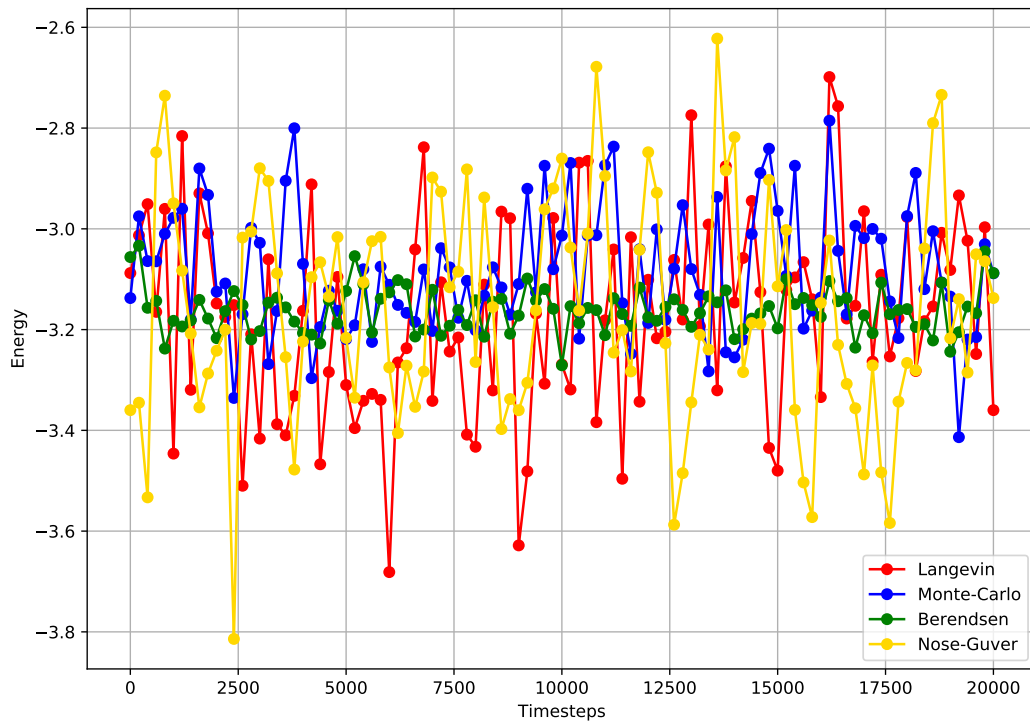


Рис. 2: Энергия в разных схемах термостатирования

Значения получились:

- Монте-Карло  $E = -3.083 \pm 0.025$ , флуктуации  $\delta E = 0.124$
- Нозе-Гувер  $E = -3.159 \pm 0.044$ , флуктуации  $\delta E = 0.220$
- Беренсден  $E = -3.162 \pm 0.009$ , флуктуации  $\delta E = 0.044$
- Ланжевев  $E = -3.171 \pm 0.039$ , флуктуации  $\delta E = 0.195$

## 5 Вероятности принятия шагов в методе Монте-Карло и сравнение МК с МД

Задание: Найти в лог-файлах столбец, соответствующий вероятности принятия шагов в методе Монте-Карло. Чему она равна для значений, установленных по умолчанию? Сравнить время расчета методом молекулярной динамики и методом Монте-Карло. Предложить возможные причины различия. Как меняется вероятность принятия шагов в методе Монте-Карло с изменением максимально допустимой величины пробного смещения?

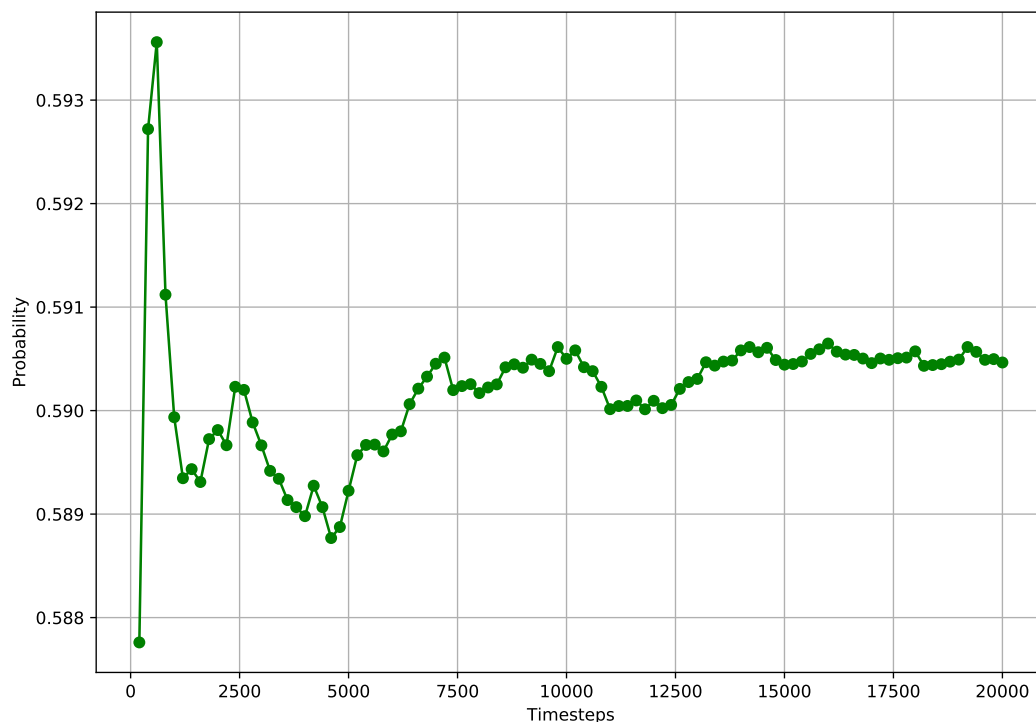


Рис. 3: Поведение вероятности принятия шага от времени

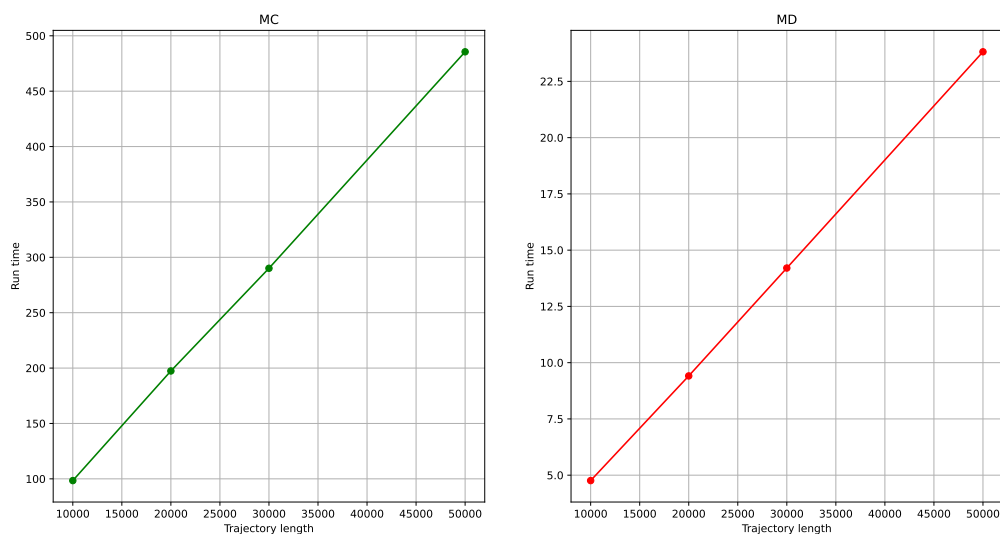


Рис. 4: Время работы программы от длины траектории

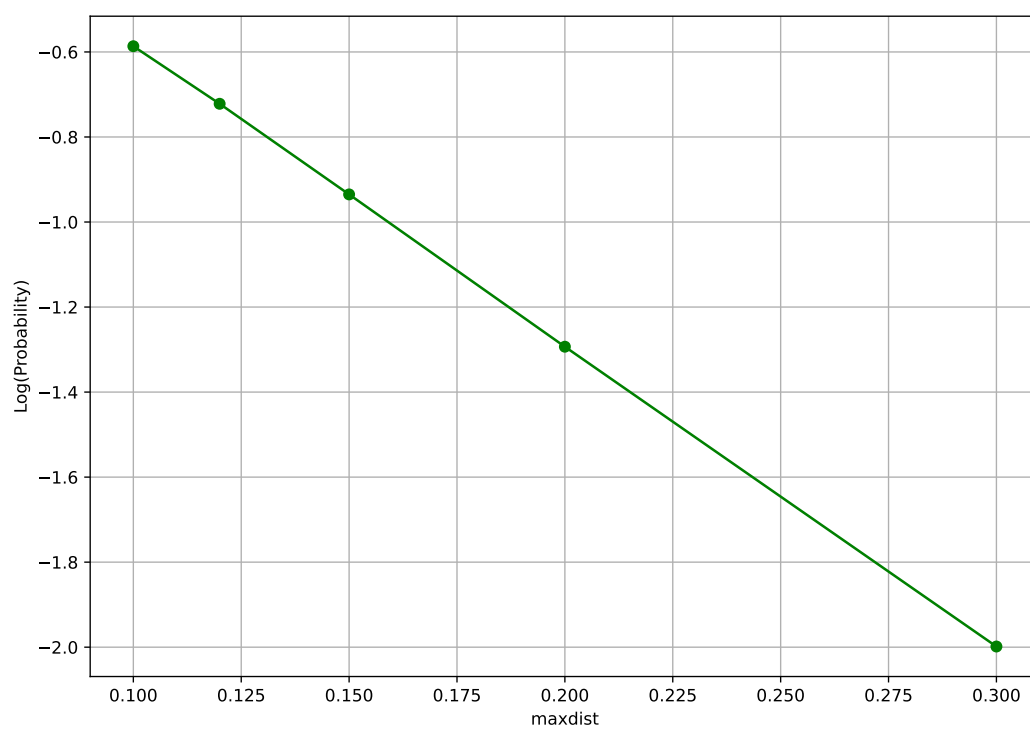


Рис. 5: Вероятность принятия решений в зависимости от максимально допустимой величины пробного смещения

## 6 Расчет теплоемкости

Задание: Рассчитать теплоёмкость системы при постоянном объёме через флуктуации энергии и через дифференцирование зависимости энергии от температуры.

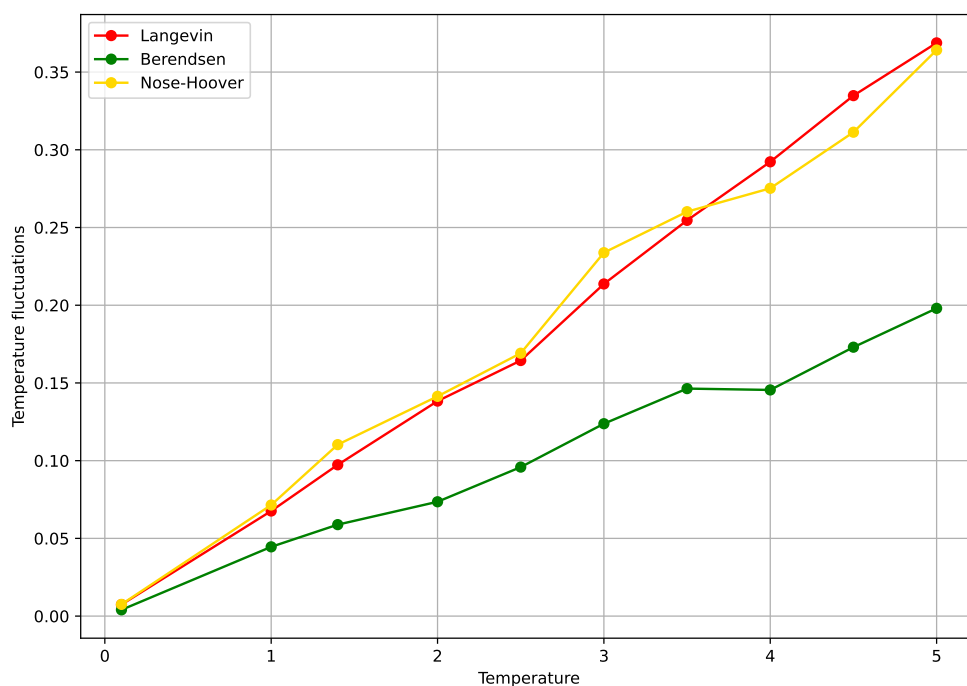


Рис. 6: Флуктуации температуры от температуры системы

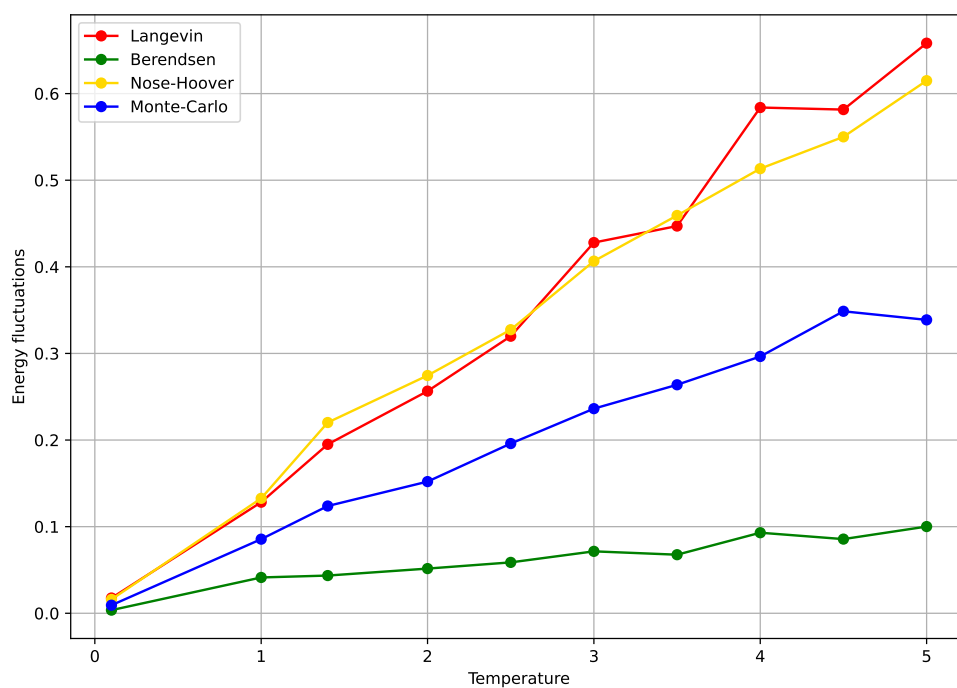


Рис. 7: Флуктуации энергии от температуры системы



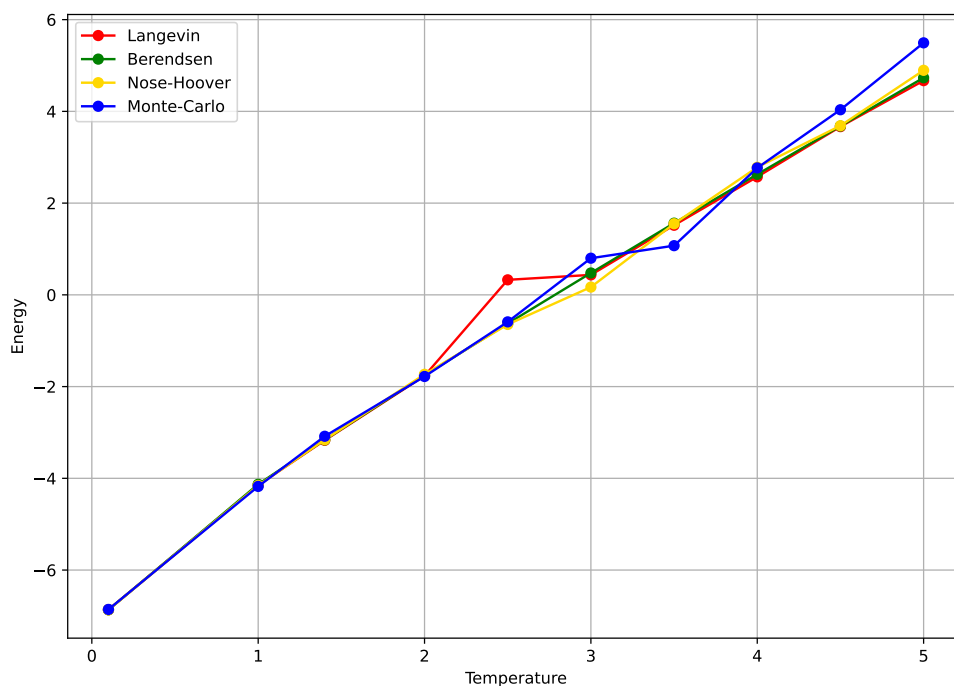


Рис. 8: Энергия системы от температуры системы

Будем исходить из формулы

$$E = C \cdot T$$

Для температур выше  $T = 1.0$  в единицах LJ, линейная зависимость выполняется хорошо для всех термостатов, результаты на картинке выше. Для низких температур, наверное стоит учитывать квантовые эффекты и использовать закон Дебая или Эйнштейна. Однако график закругляется в правильную сторону))

Связь флуктуаций температуры и энергии с теплоемкостью:

$$\delta E = \sqrt{kT^2 C_v}$$

$$\delta T = \sqrt{\frac{kT^2}{C_v}}$$

Результаты расчета теплоемкостей можно посмотреть в таблице:

	Теплоемкость из Энергии	Теплоемкость из флуктуаций T	Теплоемкость из флуктуаций E
Berendsen	2.31	5.42	0.04
Nose-Hoover	2.33	1.59	1.82
Monte-Carlo	2.41	-	0.61
Langevin	2.29	1.43	2.23

## 7 Выводы

- Мы посмотрели зависимость вириального давления от термостатов. Получили что различия между значениями статистически не значимы, однако у Беренсдена самая маленькая дисперсия, а у Нозе-Гувера самая большая. Также установили, что средние значения не приближаются друг к другу с длиной расчета.
- Примерно так же дела обстоят с энергией.
- Время расчета методом Монте-Карло в 20 раз больше времени МД (Нозе-Гувером), остальные почти одинаково с ним (МД). Это возможно объясняется тем, что для одного шага методом Монте-Карло нужно совершить во первых больше операций из-за того, что мы с некоторой вероятностью их не принимаем и переделываем, а во вторых они сложнее, т.к. нужно искать изменение полной энергии, что сложнее чем силу.
- Посмотрели на зависимость средней энергии от температуры. Она линейна вплоть до очень маленьких температур для всех термостатов, что хорошо согласуется с теорией. По ней определили теплоемкость  $C \approx 2.35$ . Однако попытки связать флуктуации температуры и энергии с температурой дали противоречащие результаты.
- Также увидели, что вероятность принятия шага в методе Монте-Карло экспоненциально падает с ростом максимальной его длины.