

FYS4460
Molecular Dynamics

by

Ole Tobias B. Norli

Prosjekt 1

February 2013

1 Abstract

Vi skal modellere Argonatomer som beveger seg rundt hverandre og påvirker hverandre med et potensial.

2 Initialisere systemet

2.1 Posisjoner

Systemet vårt med argon atomer er satt sammen var latticer. En lattice er en samling av 4 argon atomer hvor de er posisjonert slik:

$$\mathbf{r}_1 = (0, 0, 0) \quad (1)$$

$$\mathbf{r}_2 = (0, b/2, b/2) \quad (2)$$

$$\mathbf{r}_3 = (b/2, b/2, 0) \quad (3)$$

$$\mathbf{r}_4 = (b/2, 0, b/2) \quad (4)$$

Så har vi plassert latticer symetrisk utover i systemet vårt med en lengde $1b$ imellom første atom i hver lattice. Vi bruker 3 dimensjoner så vi får en kube av lattiser.

2.2 Hastigheter

Vi putter hastighetene til atomene i x, y og z retning til å være normalfordelt etter en Boltzmann fordeling. Med forventningsverdi 0 og standardavvik $\sqrt{k_b T/m}$, der k_b er Boltzmann konstanten.

3 Tidsevolusjon

3.1 Algoritmen

Vi bruker Verlet algoritmen. Den er gitt slik:

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m} \Delta t \quad (5)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t/2) = \mathbf{r}_i + \mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) \Delta t \quad (6)$$

$$\mathbf{F}_i(t + \Delta t/2) = -\nabla_i U_i(\mathbf{r}(t + \Delta t/2)) \quad (7)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) + \frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t)}{2m} \Delta t \quad (8)$$

3.2 Grensebetingelser

Vi ønsker at systemet vi ser på skal være en del av et større system, som vi ikke ser på. Dette gjør vi ved at hvis en partikkel forlater systemet på en side av boksen vår, kommer akkurat den samme partikkelen inn igjen på den andre siden. Slik bør energien være bevart inne i boksen vi studerer.

3.3 Potensialet

Vi bruker Lennard-Jones potensialet. Som ser slik ut:

$$U(r) = 4\epsilon[(\frac{\sigma}{r})^{12} - (\frac{\sigma}{r})^6] \quad (9)$$

med $r_0 = \sigma = 3.405\text{\AA}$ og $T_0 = \frac{\epsilon}{kb} = 119.7\text{K}$ for vårt system. Dette trenger vi senere. r symboliserer $r_i - r_j$, altså avstanden mellom to atomer. Vi finner kreftene mellom atomene:

$$F(r) = m \frac{d^2 r}{dt^2} = -\nabla U(r) \quad (10)$$

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = 24\epsilon r r^{-2} [2(\frac{\sigma}{r})^{12} - (\frac{\sigma}{r})^6] \quad (11)$$

Så setter vi $r' = \frac{r}{r_0}$. Og $t' = \tau$. Dette gir oss:

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = \tau^2 24\epsilon \sigma^{-2} \mathbf{r} r^{-8} [2r^{-6} - 1] \quad (12)$$

Setter τ slik at konstantene foran forsvinner og vi har en dimensjonsløs ligning.

$$F = 24 \frac{\mathbf{r}}{r^8} [2r^{-6} - 1] \quad (13)$$

3.4 Minimal Image Convention

Siden vi sender atomene inn på andre siden når de går ut må vi ta høyde for dette i kraftutregninga. Vi må finne minste avstand mellom atomene. Dette gjøres ved å ta minimum av $x_i - x_j + \delta L$ i x, y og z komponentene av \mathbf{r} . Her er δ -1, 0, +1.

4 Innfører celler for raskere program

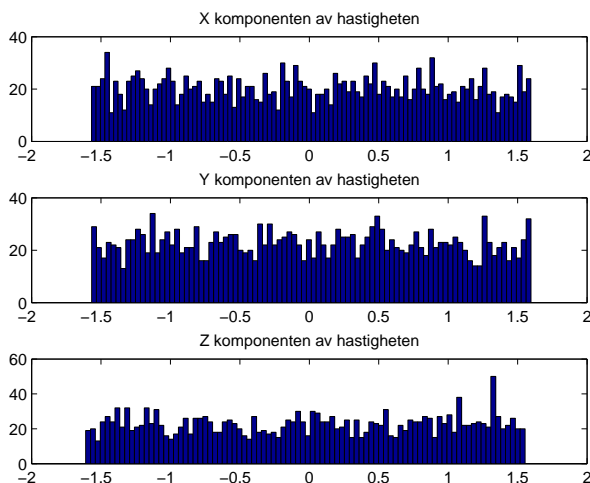
Vi innfører nå celler for å gjøre utregninga av kraft kjappere. Vi ser vi har r^{-8} i beregningen av kraft så denne synker veldig fort med økende r. Vi putter en r_{cut} der F er ca 0. Regner ikke på krefter når atomene er lenger fra hverandre enn denne.

Det vi gjør er å dele opp systemet vårt i bokser med lengde, bredde og høyde r_{cut} . Så plasserer vi atomene basert på posisjon i disse boksene. Til slutt regner vi bare krefter for atomer i en gitt boks med atomer i samme boks eller i en boks rett ved siden av. I våre 3 dimensjoner blir et atom i en boks altså bare på virket av sin egen boks og sine 26 nabobokser.

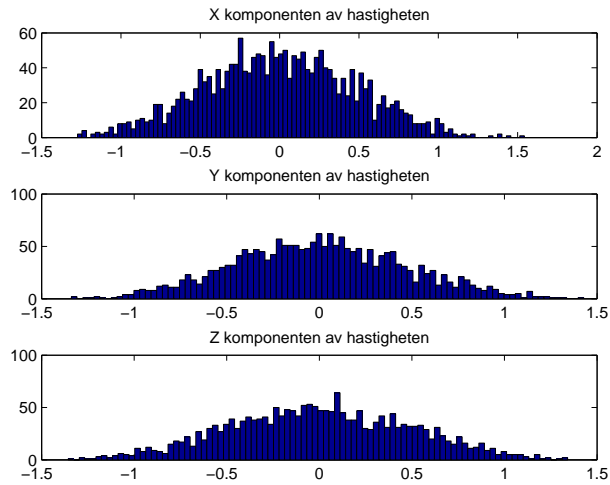
5 Kjører programmet. Fysiske størrelser

5.1 Hastighetsfordeling

La oss først studere hvordan potensialet vårt påvirker hastighetsfordelingen. Vi starter med en normalfordeling og den beholder en normalfordeling, men hva hvis vi starter med en uniform fordeling? Vi sjekker, med $T_{initial} = 100K$ og standardavvik for hastigheten med uniform fordeling lik $\sqrt{\frac{k_b T}{m}}$. Et tidssteg er $4.3 \times 10^{-15}s$, altså 0.002τ . Det tar ca 30 tidssteg før vi får normalfordeling.



Figur 1: $t = 0$, hastighetsfordeling x y og z komponentene

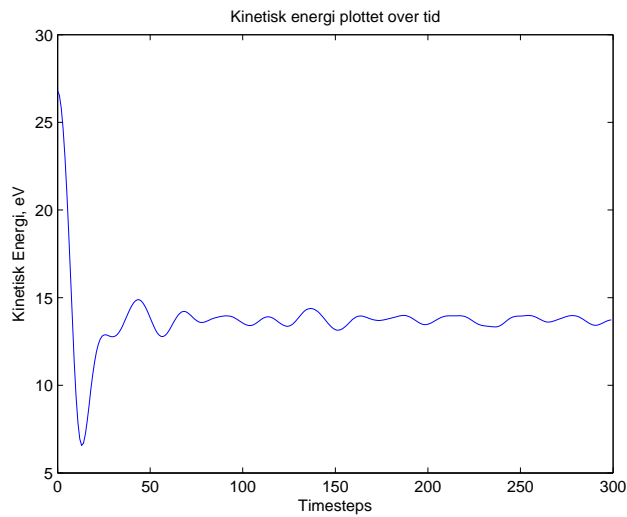


Figur 2: $t = 30$, hastighetsfordeling x y og z komponentene

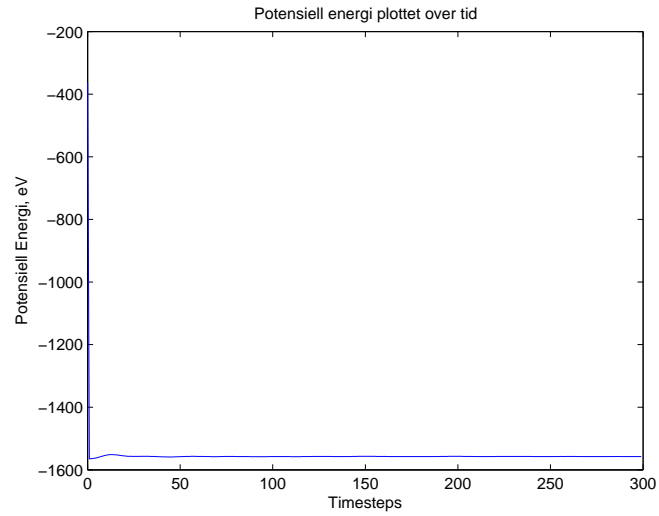
5.2 Energi

Vi ser på energien for dette systemet, $T_{initial} = 100K$, $dt = 0.005\tau$, 300 tidssteg totalt og 2048 atomer.

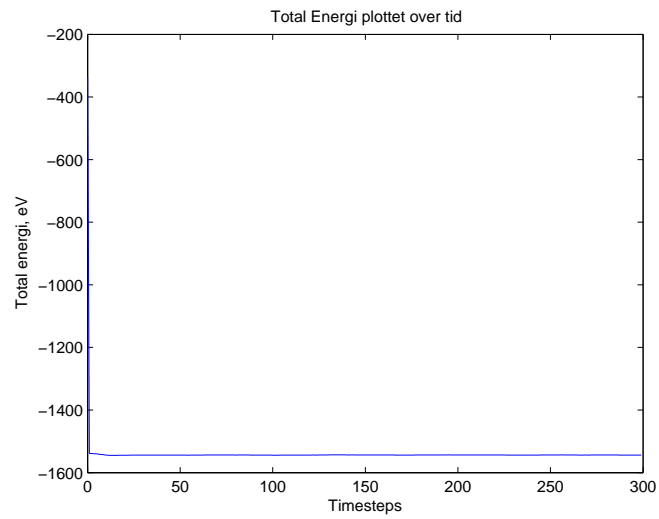
Vi ser kinetisk energi dropper i starten samtidig som potensiell energi øker. Potensiell energi begynner tilnærmet lik 0. Vi ser at totalenergien øker dramatisk de første tidsstegene, men stabiliserer seg raskt. Vi får altså energi ut fra ingenting helt i starten, men etter dette er det tilnærmet bevaring.



Figur 3: Kinetisk energi



Figur 4: Potensiell energi



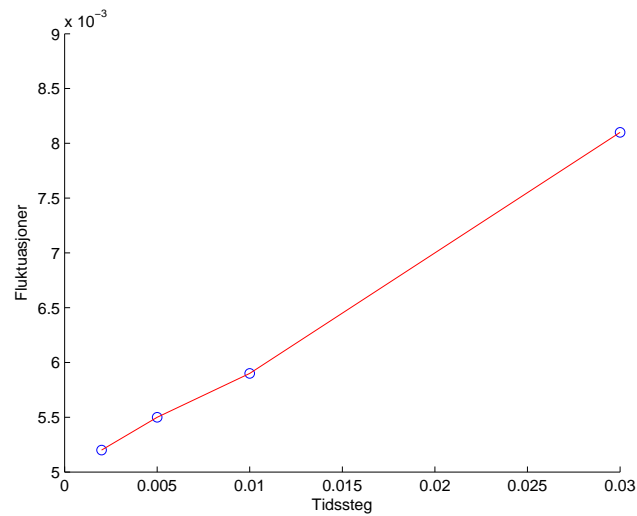
Figur 5: Total energi

5.3 Energien i forhold til dt

La oss se hvor mye avhenger energisvingningene av dt. Definerer fluktuasjonene i energi = F og std = standardavviket i energien.

$$F = \frac{std^2}{\langle E^2 \rangle} \quad (14)$$

Hvis ser på tilfellet der modellen vår ikke kolapser pga for stor dt vil fluktuasjonene minke med mindre dt , men det er ikke så mye. 1000 prosent økning i dt gir 50 prosent økning i fluktuasjoner.



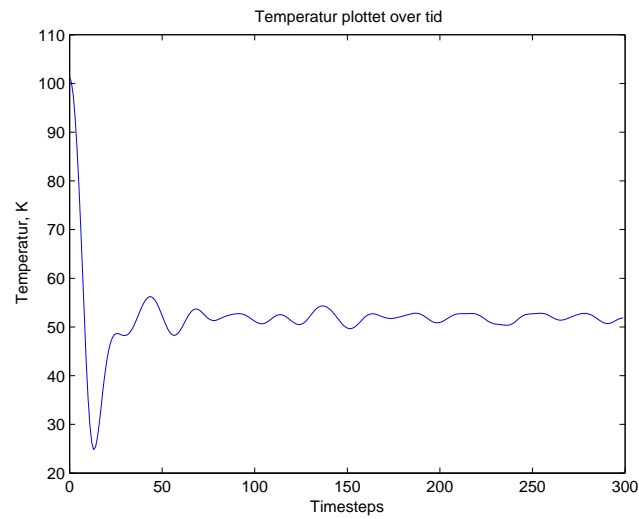
Figur 6: Fluktuasjoner fra dt

5.4 Temperatur

Vi regner ut temperaturen

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} N k_b T \quad (15)$$

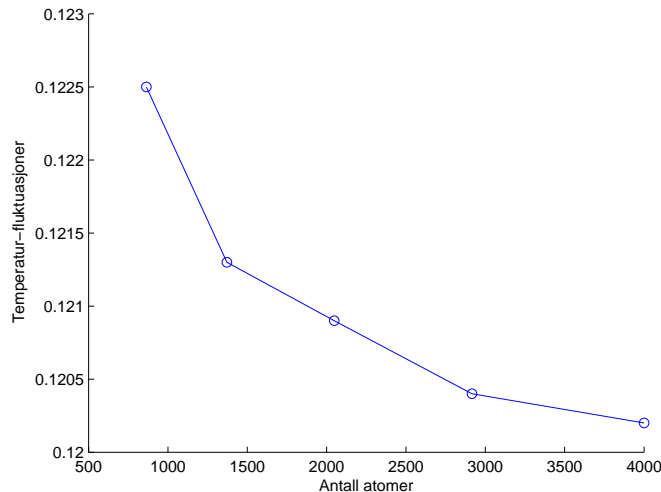
Vi plotter temperaturen for samme system som vi hadde ista. Ser at temperaturen halveres fra $T_{initial}$ før vi er i equilibrium. Kan ha noe å gjøre med at E_p starter på 0.



Figur 7: Temperatur

5.5 Temperatursvingninger og antall atomer

Hvordan påvirker antall atomer temperatursvingningene? Vi plottet svingningene i temperaturen på samme måte som vi gjorde for dt , men nå basert på antall atomer. Ser klart at større antall atomer gir mindre fluktuasjoner i temperatur.



Figur 8: Temperaturfluktuasjoner fra antall atomer

5.6 Trykk

Trykk beregner vi slik:

$$P = pk_b T + \frac{1}{3V} \sum_{i < j} \mathbf{F}_{i,j} \mathbf{r}_{i,j} \quad (16)$$

Vi skal se på trykket senere når vi tar liquid.

5.7 Diffusion konstanten

Vi definerer Mean Square Displacement:

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_{initial})^2 \quad (17)$$

Diffusion konstanten er definert ved denne:

$$D = \frac{\langle r^2(t) \rangle}{6t} \quad (18)$$

Senere vi skal se på denne med liquid Argon.

6 Termostater

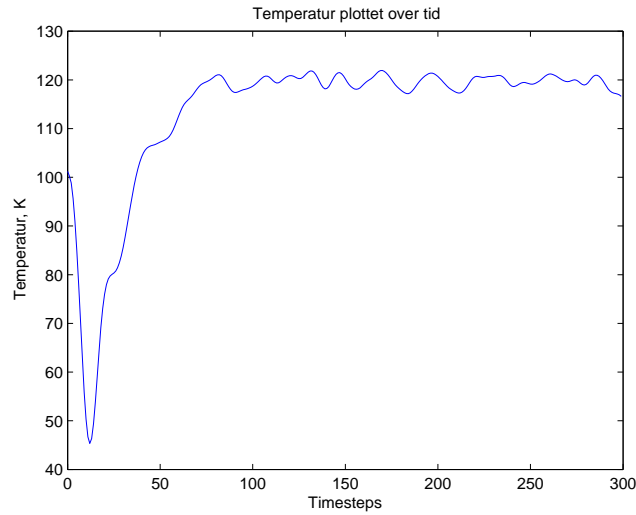
La oss introdusere termostater. Dette er et varmebad som vi putter systemet oppi. Må ha to nye størrelser, T_{bath} som er temperaturen i varmebadet, og τ som er relakseringstiden. Altså hvor effektiv termostaten er.

6.1 Berendsen termostat

Berendsen termostaten i programmet vårt reskalerer alle atomenes hastigheter med en faktor γ .

$$\gamma = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_{bath}}{T} - 1 \right)} \quad (19)$$

Denne termostaten er effektiv, la oss prøve $T_{bath} = T_0$ og $\tau = 15\Delta t$. Ser på temperaturen. Ser den svinger mindre og mindre omkring T_{bath} .



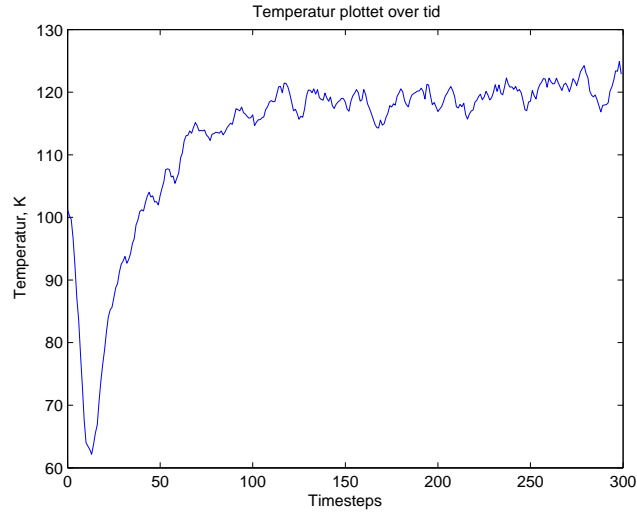
Figur 9: Temperatur med Berendsen termostat slått på

6.2 Andersen termostat

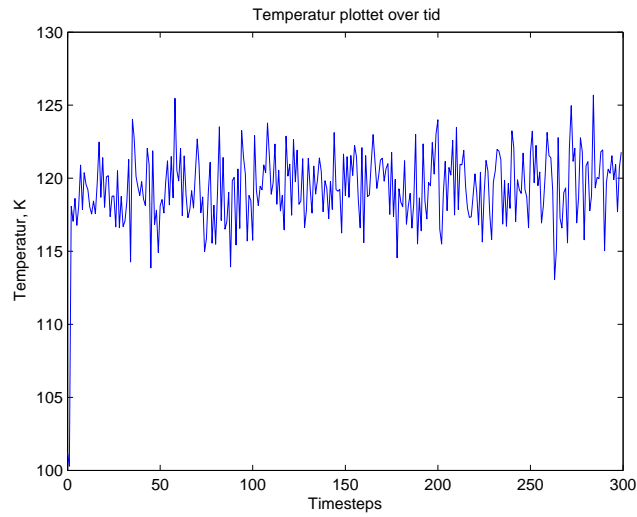
Andersens termostat simulerer at bare noen atomer reagerer med termostaten hvert tidssteg. Denne termostaten finner et tilfeldig tall mellom 0 og 1 og hvis dette er mindre enn $\frac{\Delta t}{\tau}$ får atomet en ny hastighet i x, y og z retning som følger en normalfordeling med standardavvik $\sqrt{k_b T_{bath} m}$.

Problemet her er at termostaten ikke bryr seg om hva hastigheten var før, bare tenker på varmebadet sin temperatur og τ . Setter vi $\tau = \Delta t$ går vi rett til $T = T_{bath}$ i teorien. La oss prøve Andersen med $\tau = 15\Delta t$ og $T_{bath} = T_0$. Vi ser den går rett til T_{bath} men systemet er ustabil.

La oss også se med $\tau = \Delta t$ og $T_{bath} = T_0$.



Figur 10: Temperatur med Andersen termostat slått på



Figur 11: Temperatur med Andersen og $\tau = \Delta t$.

7 Liquid Argon

Når vi bruker termostat tvinger vi temperaturen. Da blir det vanskelig å måle fysiske størrelser. La oss bruke Berendsen termostaten og putte systemet i en liquid tilstand. Deretter skru av termostaten. Vi bruker initialbetingelser:

$$dt = 0.005\tau$$

$$\text{timesteps} = 1000$$

hvor 500 med Berendsen termostat og 500 uten termostat

$$T_{bath} = 0.851T_0$$

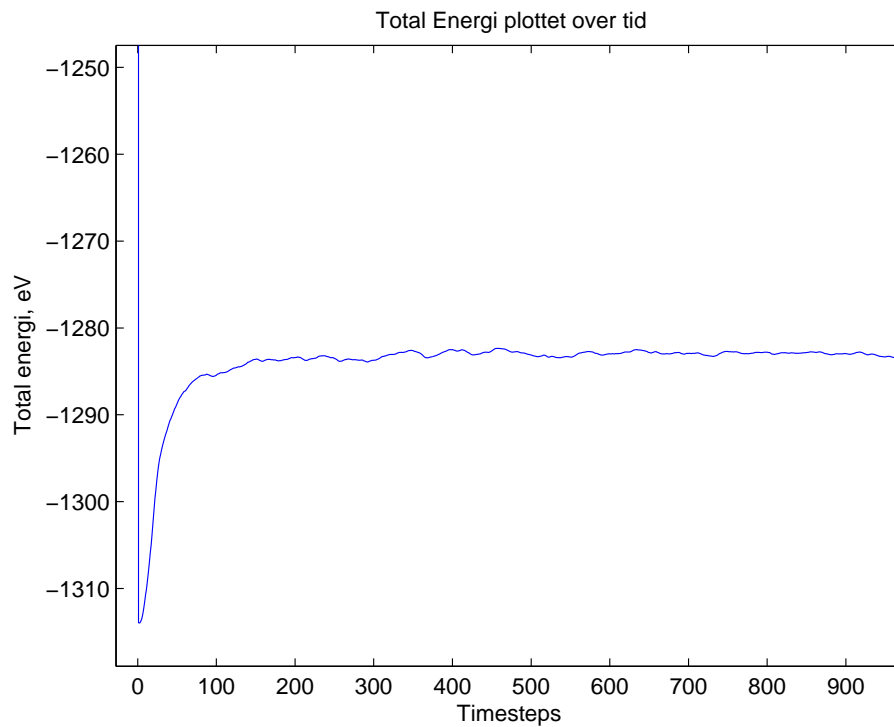
$b = 5.72$

$T_{initial} = 100\text{K}$

$N = 2048$ atomer

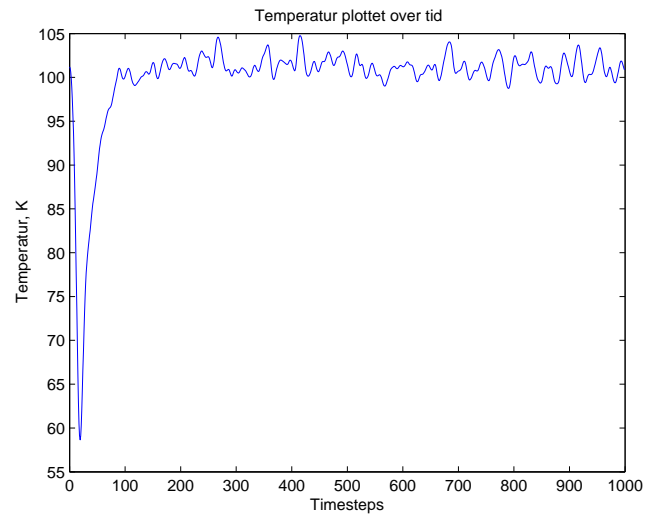
Vi vet temperatur og kinetisk energi ser likt ut, så la oss studere E_{tot} , T , P , displacement, D og $g(r)$.

Zoomer inn for å se fluktuasjonene bedre i E_{tot} . Verdiene er interessante etter $t=500$ da vi skruer av termostaten.



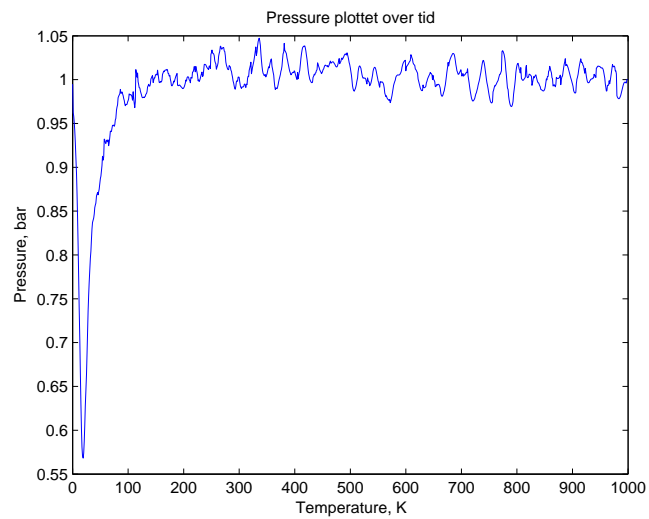
Figur 12: Total energi med liquid Argon

Ser energien ganske konstant. Små fluktuasjoner etter termostaten er slått av.



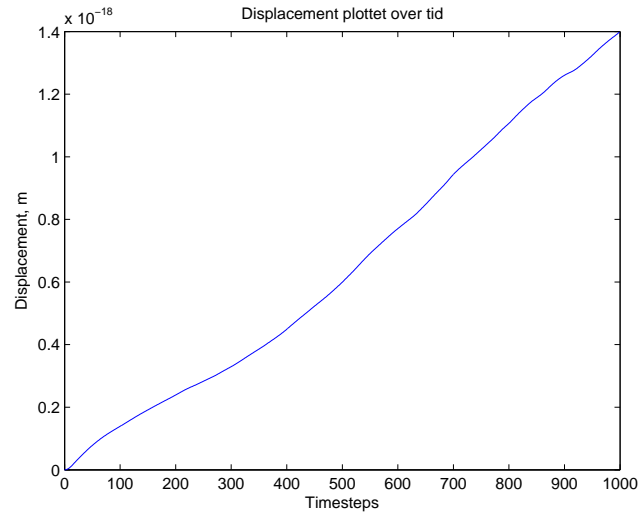
Figur 13: Temperatur med liquid Argon

Ser temperaturen fluktuerer med ca like store fluktuasjoner etter vi skrur av termostaten som rett før vi skrudde den av.



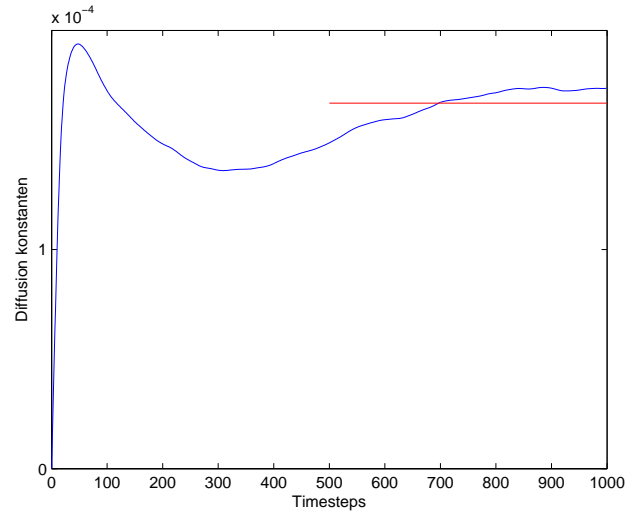
Figur 14: Trykk med liquid Argon

Trykket er ganske konstant også.



Figur 15: Displacement med liquid Argon

Ser en ganske lineær utvikling etter $t=500$.

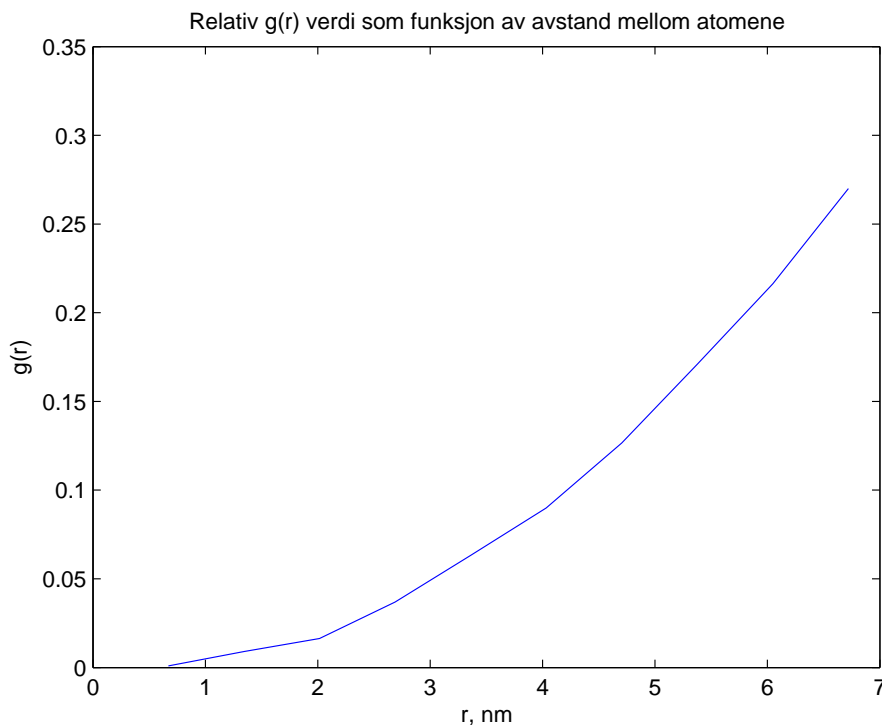


Figur 16: Diffusion konstanten med liquid Argon

Vet at D skal være en konstant, og ser den er ca $1.44 \times 10^{-4} \frac{m^2}{s}$.

8 $g(r)$

La oss se på $g(r)$. $g(r)$ er en funksjon som beskriver hvor langt atomene ligger fra hverandre. Området rundt hvert atom deles inn i equally spaced kuleskall, og antall atomer inni hvert kuleskall telles opp. Vi vet siden radiusen er equally spaced vil arealet på kuleskallet være økende ved økende radius. Vi bør forvente ved jevn tetthet av atomene at $g(r)$ går som arealet til kuleskallene. Når vi bruker minimum imaging convention blir maks avstand mellom atomene $r = \frac{L}{2}$. Atomeneavstandene fordeles i intervallet $(0, \frac{L}{2}]$. Vi kvantiserer dette intervallet i bins, og normaliserer $g(r)$. La oss bruke 10 bins for liquid Argon og sjekke ut hva som skjer.

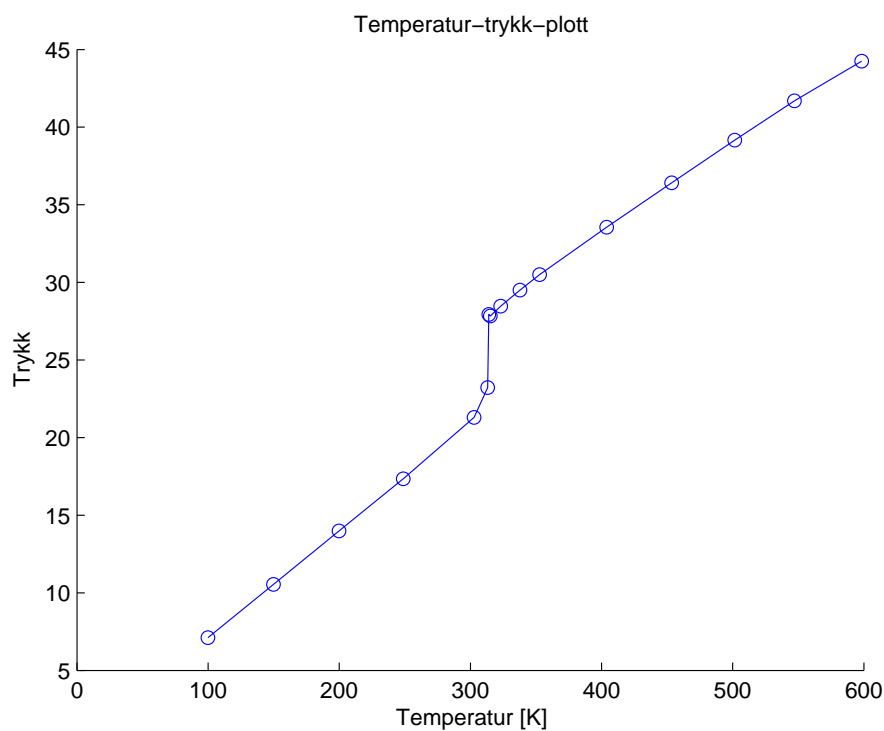


Figur 17: $g(r)$ med liquid Argon

Vi ser den øker eksponensielt, som vi forventet. Integralet under kurven er lik 1. $g(r)$ er en mer interessant funksjon når tettheten ikke er jevnt fordelt. Altså når vi har oppklumpning av atomer. Neste prosjekt kanskje.

9 Trykket som funksjon av temperatur

La oss til slutt se på trykket som funksjon av temperatur. Vi kjører mange simuleringer ved forskjellige temperaturer. Vi bruker termostat til å få riktig temperatur også slår vi den av og måler trykket.



Figur 18: Trykk plottet mot temperatur. Hver prikk representerer gjennomsnittstrykk over en hel simulering.

Vi ser en liten knekk i plotten. Her er faseovergangen. Det er i to tilstander samtidig og da blir trykket rart.