

Molekuladinamika

Tuhári Richárd

2018. április 15.

Tartalomjegyzék

1. Bevezető	2
2. Elmélet	2
2.1. Analitikus tárgyalás	2
2.1.1. Az ekvipartíció tétele 1.	2
2.1.2. Az ekvipartíció tétele 2.	3
2.1.3. Nyomás	3
2.1.4. Hőkapacitás	3
2.1.5. Kompresszibilitási faktor	4
2.2. Numerikus tárgyalás	5
2.2.1. A Verlet-algoritmus	5
2.2.2. A velocity-Verlet-algoritmus	5
3. 1. feladat:md és md2 összehasonlítása	5
4. 2. feladat:md3 vizsgálata	6
5. 3. feladat:Energia,nyomás,hőkapacitás,kompresszibilitási együttható md3-al	9
6. 4. feladat:kemény fal	12
7. Diszkusszió	15
8. Hivatkozások	16
9. Függelék	16
9.1. A módosítás az md3.cpp-ben	16

1. Bevezető

Ebben a jegyzőkönyvben a molekuladinamika modellezése a feladatunk. Maga a forráskód a tárgy honlapján megtalálható, a változtatások pedig fel lesznek tüntetve a jegyzőkönyvben. Célunk minél több részecske minél pontosabban való szimulálása. Ez nem lehetséges egyenként, nagy számok esetén. Az ezen problémákat orvosolni kívánó módszereket fogjuk most vizsgálni.

2. Elmélet

2.1. Analitikus tárgyalás

Vizsgáljuk meg jobban, a feledat leírásán felül azokat a mennyiségeket, amiket majd a program megfelelő módosítása után kell kihoznunk.

2.1.1. Az ekvipartíció tétele 1.

Indulunk ki a kinetikus gázelméletből. Képzeljük el, hogy az ideális gáz repülő golyók halmaza, melyekre a kövezkező feltételek érvényesek:

- A részecskék μ tömegű tömegpontok.
- A részecskék között nincs kölcsönhatás.
- Mindegyik részecske v sebességgel mozog, valamelyik fallal párhuzamosan.
- A részecskék rugalmasan ütköznek a fallal,
- A térfogat legyen V és ebben legyen N részecske.
- A részecskék egyenletesen töltik ki a teret és nincs közük korreláció.

Számolhatnánk sebességet a Maxwell-Boltzmann sebességeloszlásból, vagy ami jóval egyszerűbb:

$$F_x = \frac{\Delta I_x}{\Delta t} \quad (1)$$

egy részecske impultusváltozása: $2\mu v$

$$\Delta I_x = 2\mu v \cdot v \Delta t A \cdot \rho \frac{1}{6} \quad (2)$$

$$p = \frac{F_x}{A} = \frac{1}{3} \mu v^2 \rho = \frac{2}{3} \frac{1}{2} \mu v^2 \quad (3)$$

Ahol egy részecske kinetikus energiája: $\epsilon_{kin} = \frac{1}{2} \mu v^2$

Így a teljes dobozra:

$$pV = \frac{2}{3} N \epsilon_{kin} \quad (4)$$

Stacionárius esetben. (ha ϵ_{kin} és V állandó)
illetve tudjuk még, hogy $pV = nRT = Nk_B T$

Tehát:

$$\frac{2}{3}N\epsilon_{kin} = Nk_B T \rightarrow \epsilon_{kin} = \frac{3}{2}k_B T \quad (5)$$

Így az ekvipartíció tétele:

$$E = \frac{f}{2}Nk_B T \quad (6)$$

f a szabadsági fok:

- Egy atomos gázra f=3
- Két atomos gázra f=5 (f=7 nagy, f=3 kis hőmérséklet esetén)
- Szilárd testekre f=6

2.1.2. Az ekvipartíció tétele 2.

Akiknek a fentebbi tárgyalás esetleg túl bagatellnek tűnik, vagy szeretnék elegánsab módszert a meghatározásra, azok kiindukhatnak a fundamentális egyenletből:

$$E(S, V, n) = \Phi e^{\frac{2S}{fnR}} \cdot V^{-\frac{2}{f}} \cdot n^{\frac{f+2}{f}}, \quad \Phi = const. \quad (7)$$

Alábbi módon pedig egy egyszerű deriválással és átrendezéssel meg is kaphatjuk az ekvipartíció tételét:

$$T = \frac{\partial E}{\partial S} \Big|_{V,n} = E(S, V, n) \cdot \frac{2}{fnR} \Rightarrow E = \frac{f}{2}nRT \quad (8)$$

2.1.3. Nyomás

$$-p = \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_{S,V} = -\frac{2}{f} \cdot \frac{E(S, V, n)}{V} \quad (9)$$

2.1.4. Hőkapacitás

Izochor folyamat esetén: V=áll. $\rightarrow dV=0 \rightarrow \delta W=0$

Amit minden felírhatunk E(V,T)-re:

$$dE = \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T dV + \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V dT \quad (10)$$

Állandó V miatt:

$$dE = \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V dT = \delta Q \quad (11)$$

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} = \frac{1}{n} \frac{\partial E}{\partial T} \quad (12)$$

2.1.5. Kompresszibilitási faktor

Egyszerű matekból indulunk ki. Ismeretes az alábbi öszefüggés:

$$\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z \cdot \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x \cdot \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_y = -1 \quad (13)$$

Most vezessük be p-t, v-t és t-t:

Legyen:

- $p=P(t,v)$
- $v=V(p,t)$
- $t=T(p,v)$

Ekkor a $V((P(t,v)),t)=v$ minden t-re igaz.

$$\frac{\partial}{\partial v} [V((P(t,v)),t)] = 1 \quad (14)$$

jobban kibontva:

$$\frac{\partial V}{\partial p} \Big|_t (P(t,v),t) \cdot \frac{\partial P}{\partial v} \Big|_t (t,v) = 1 \quad (15)$$

rendezzük át és írjuk be p-t:

$$\frac{\partial V}{\partial p} \Big|_t (p,t) = \frac{1}{\frac{\partial P}{\partial v} \Big|_t (t,v)} \Rightarrow \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_t = \frac{1}{\frac{\partial P}{\partial v} \Big|_t} \quad (16)$$

Ezen kívül felíthatjuk még az eredeti kiindulásból, hogy

$$\frac{\partial}{\partial t} [V((P(t,v)),t)] = 0 \quad (17)$$

$$\frac{\partial V}{\partial p} \Big|_t \frac{\partial P}{\partial t} \Big|_v + \frac{\partial V}{\partial t} \Big|_p = 0 \rightarrow \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_t \frac{\partial P}{\partial t} \Big|_v = -\frac{1}{\frac{\partial T}{\partial v} \Big|_p} \quad (18)$$

$$\frac{\partial V}{\partial p} \Big|_t \cdot \frac{\partial P}{\partial t} \Big|_v \cdot \frac{\partial T}{\partial v} \Big|_p = -1 \quad (19)$$

Innen a \dots -al elválasztott tagok lentebb is így elválasztva:

$$-V\kappa \cdot p\gamma \cdot \frac{1}{V\beta} = -1 \quad (20)$$

ahol κ a kompresszibilitási, γ a feszültségi és β a térfogati hőtágulási együttható.
Így a fentiekből a kompresszibilitás:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T \quad (21)$$

2.2. Numerikus tárgyalás

2.2.1. A Verlet-algoritmus

$$\vec{R}_{n+1} = 2\vec{R}_n - \vec{R}_{n-1} + \tau^2 \vec{A}_n + \mathcal{O}(\tau^4), \quad (22)$$

$$\vec{V}_n = \frac{\vec{R}_{n+1} - \vec{R}_{n-1}}{2\tau} + \mathcal{O}(\tau^2) \quad (23)$$

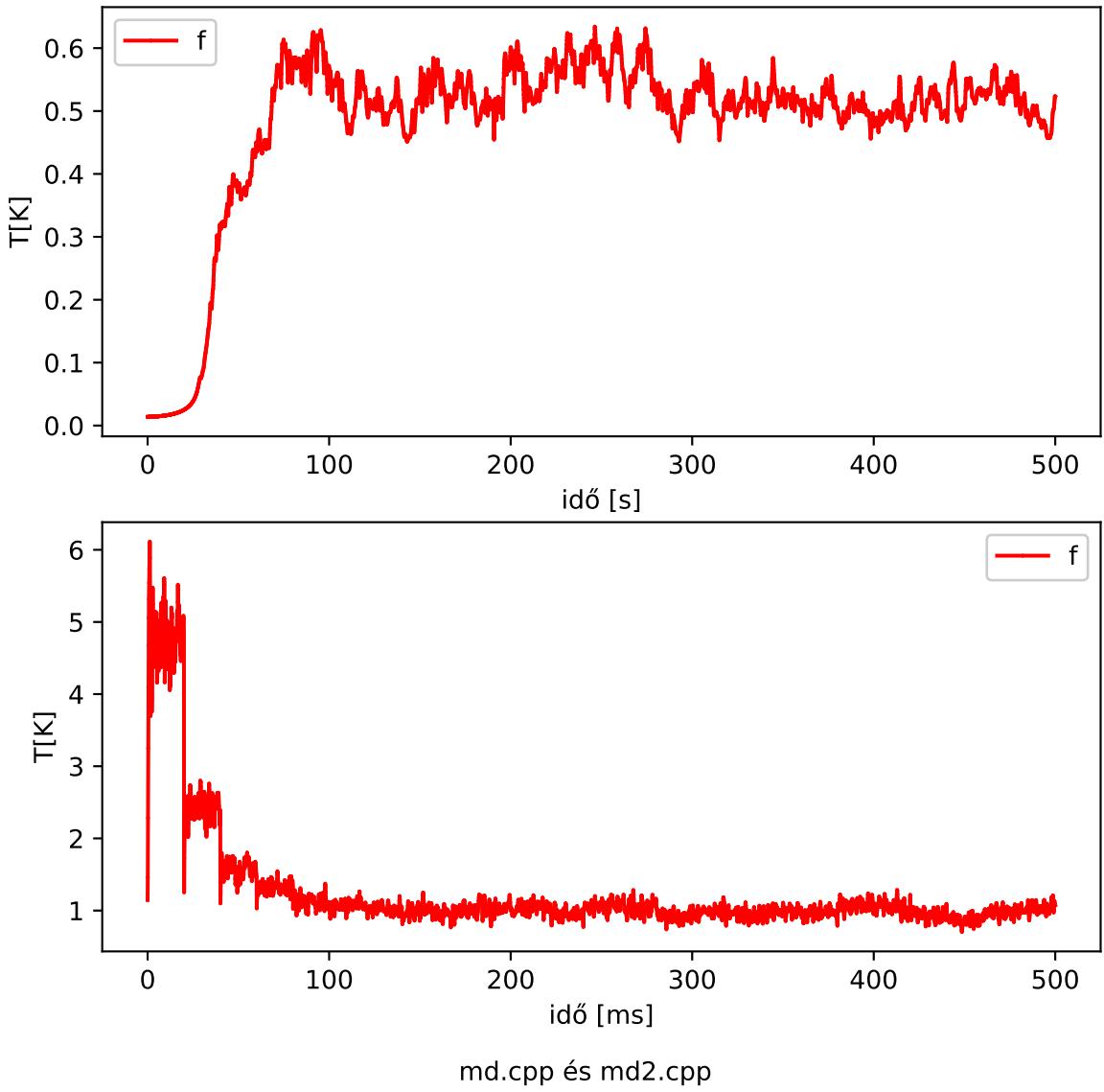
2.2.2. A velocity-Verlet-algoritmus

$$\vec{R}_{n+1} = \vec{R}_n + \tau \vec{V}_n + \frac{\tau^2}{2} \vec{A}_n + \mathcal{O}(\tau^3), \quad (24)$$

$$\vec{V}_n = \vec{V}_n + \frac{\tau}{2} (\vec{A}_{n+1} + \vec{A}_n) + \mathcal{O}(\tau^3) \quad (25)$$

3. 1. feladat:md és md2 összehasonlítása

A feladat során az md.bin és md2.bin -ek által generált eredményeket kell összehasonlítani, melyeket egymás alatt ábrázoltam a jobb demonstrálás végett. Leolvasható, hogy a paraméterek pontosabb megadásának következtében md2 relaxációs ideje közel $\frac{2}{3}$ -a md-ének viszont ne tévesszen meg minket a skálázás, nagyobb a fluktuáció. A Maxwell-boltzmann eloszlással számolt sebbességek és a Hőmérséklet újraskálázás következtében nyertünk magunknak futási időt.

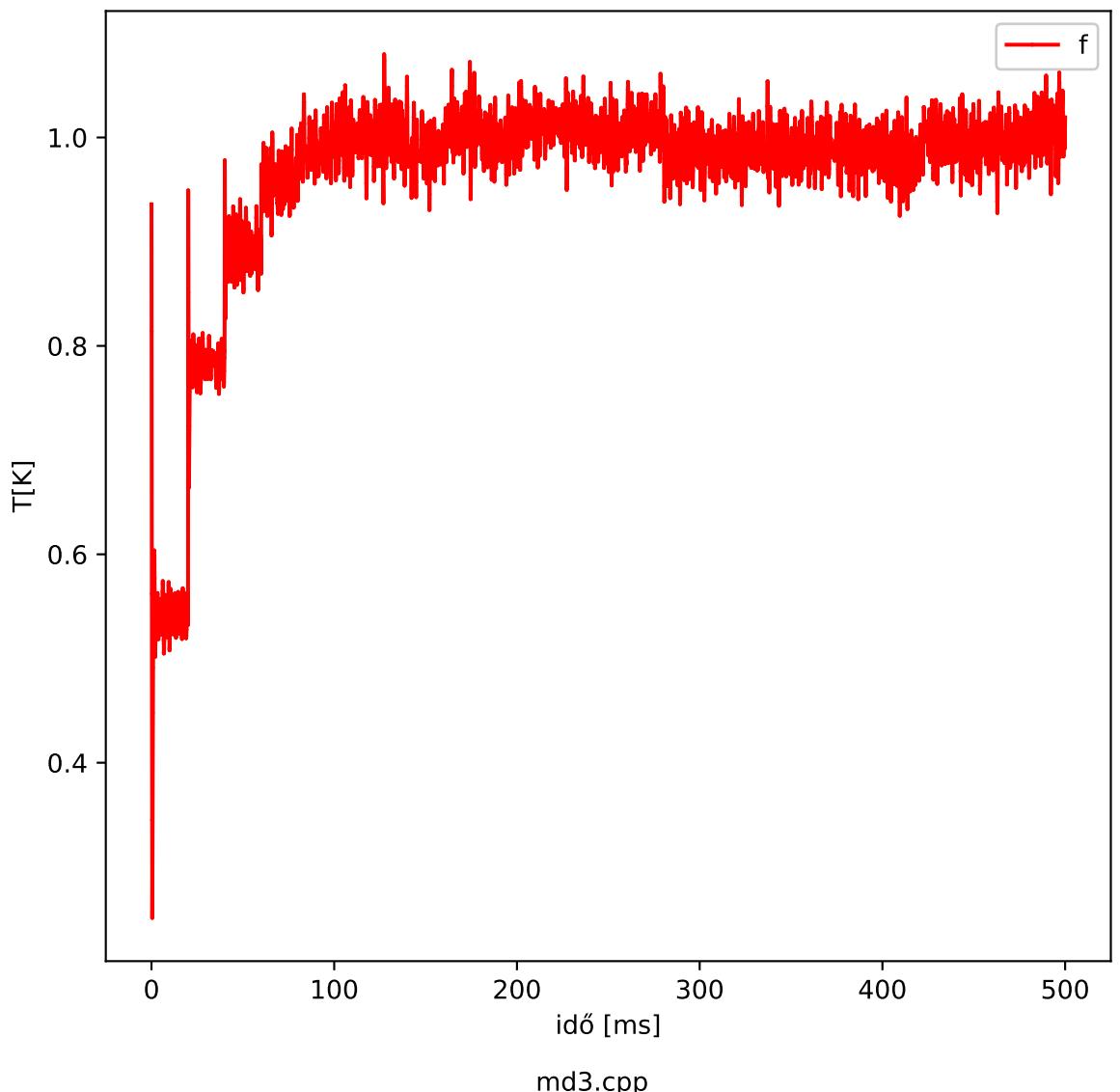


1. ábra. Hőmérsékletváltozás

4. 2. feladat:md3 vizsgálata

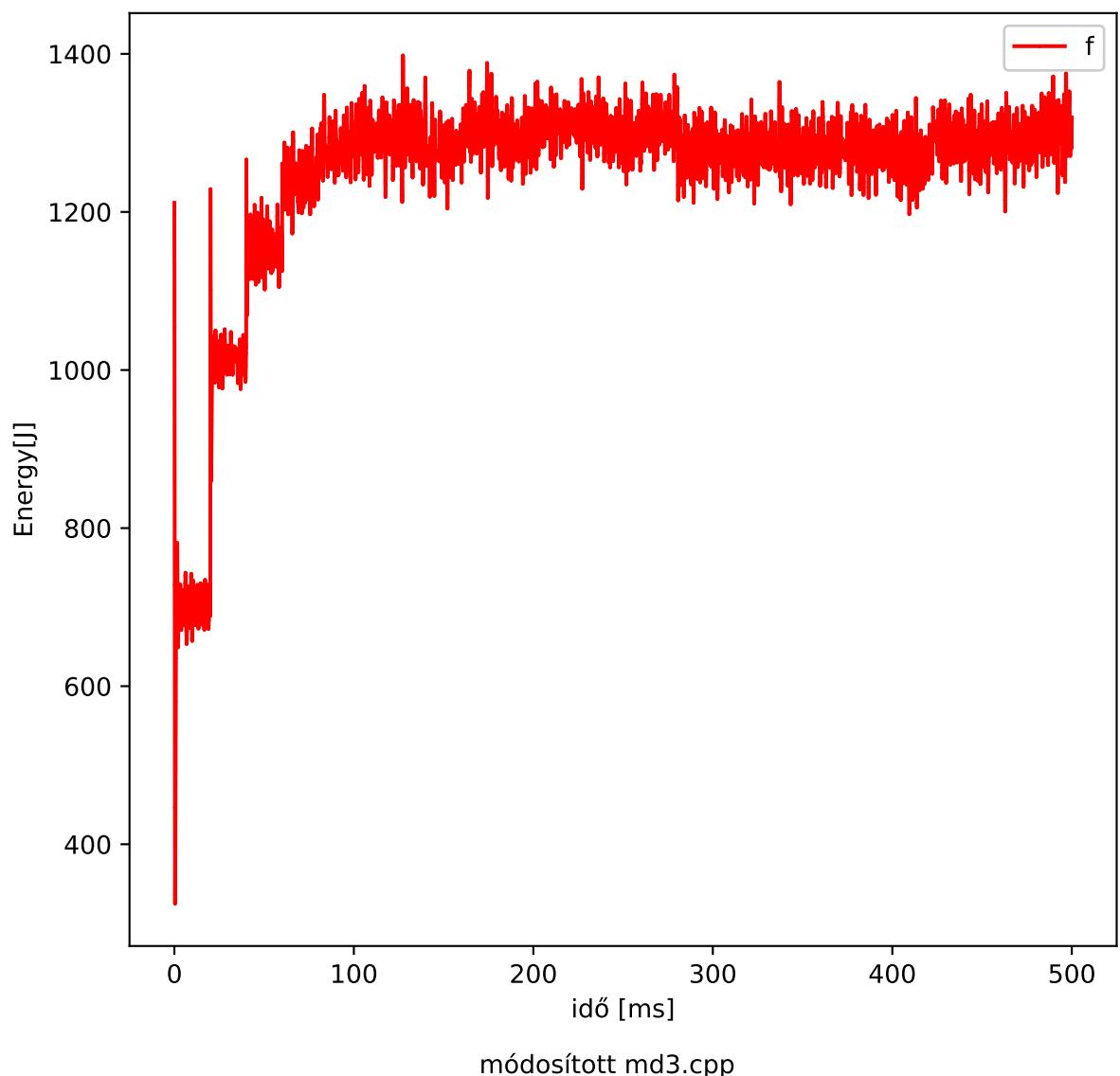
Ez a megoldás a potenciál egyszerűsítésével operál. Ez annyit takar, hogy r_{cutoff} levágási hossz után, nullává teszi a potenciál értékét illetve csak egy r_{max} távolságon belül veszi figyelembe a

többi részecske hatását. Vizsgálhatva a programot, azt tapasztalhatjuk, ami várható , minden r_{cutoff} , minden r_{max} csökkentésével gyorsul a program, pesze mint velejáró, megkapjuk, hogy egyre kevésbé validak a legenerált értékek. Az időt a clock-al mértem a <ctime>-ból. Mivel ez tick-ben ad értéket, szemléletesebb ha százalékosan írok eredményeket: r_{cutoff} 20-os csökkentésénél csupán 8-os sebességnövekedést értem el, így láthatjuk, hogy nem éri meg nyerni időt a pontosság rovására. Na de mi a helyzet md2-vel való összehasonlítás esetén? md3 futási ideje cirka 20 md2 futási idejhez viszonyítva. Ez elég jelentékeny változás.

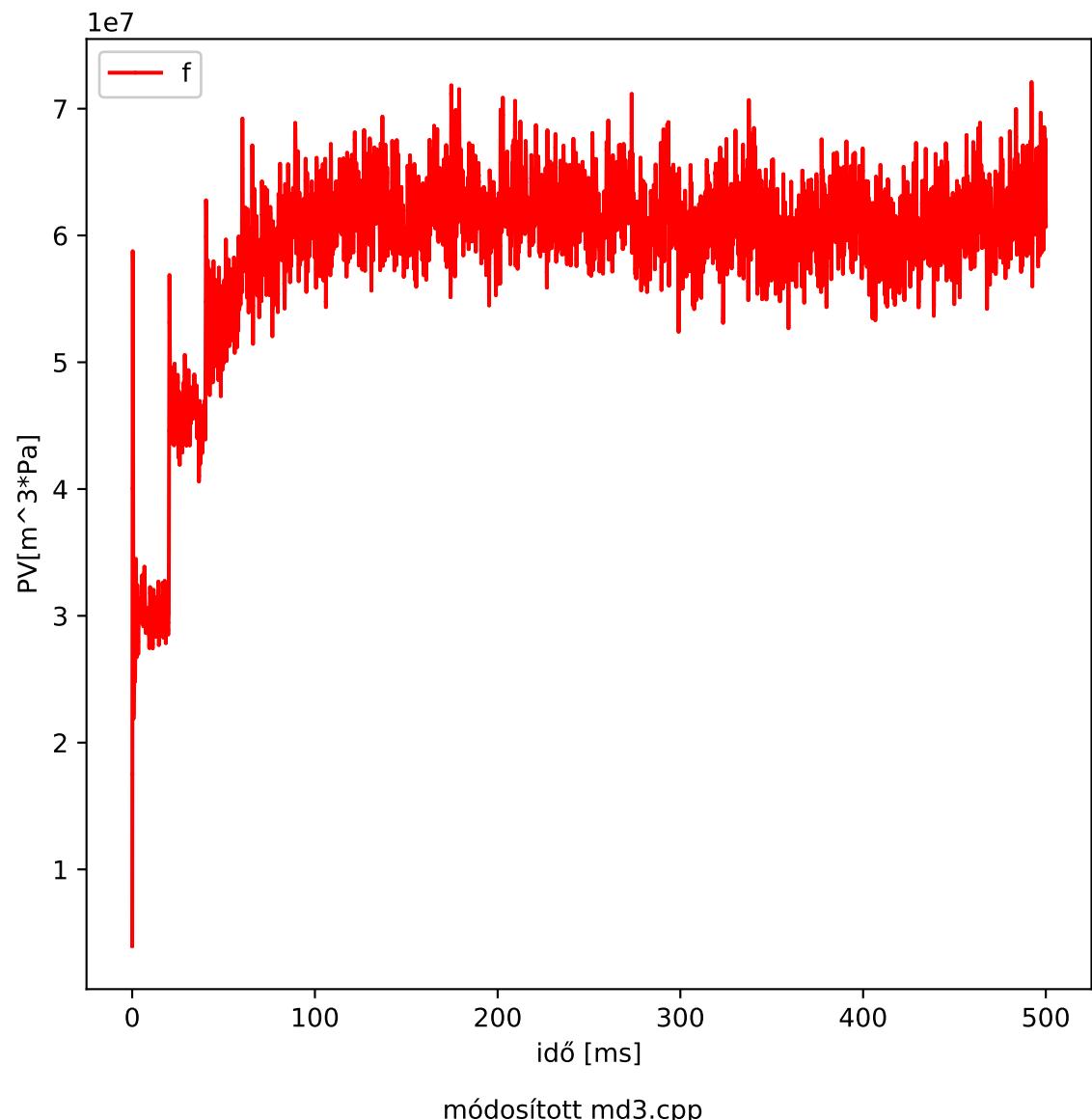


2. ábra. Hőmérsékletváltozás

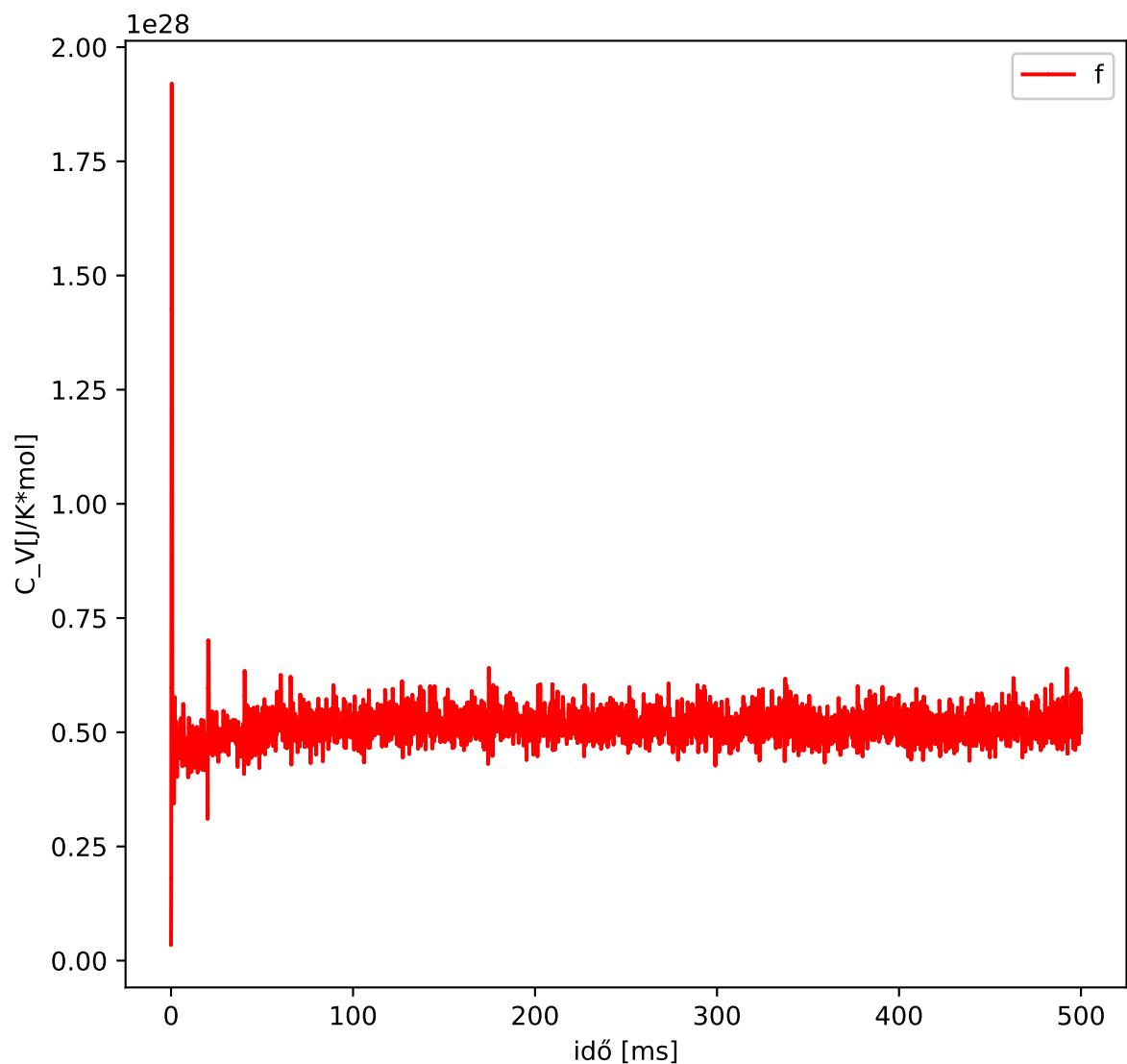
5. 3. feladat:Energia,nyomás,hőkapacitás,kompresszibilitási együtt-ható md3-al



3. ábra. Energia

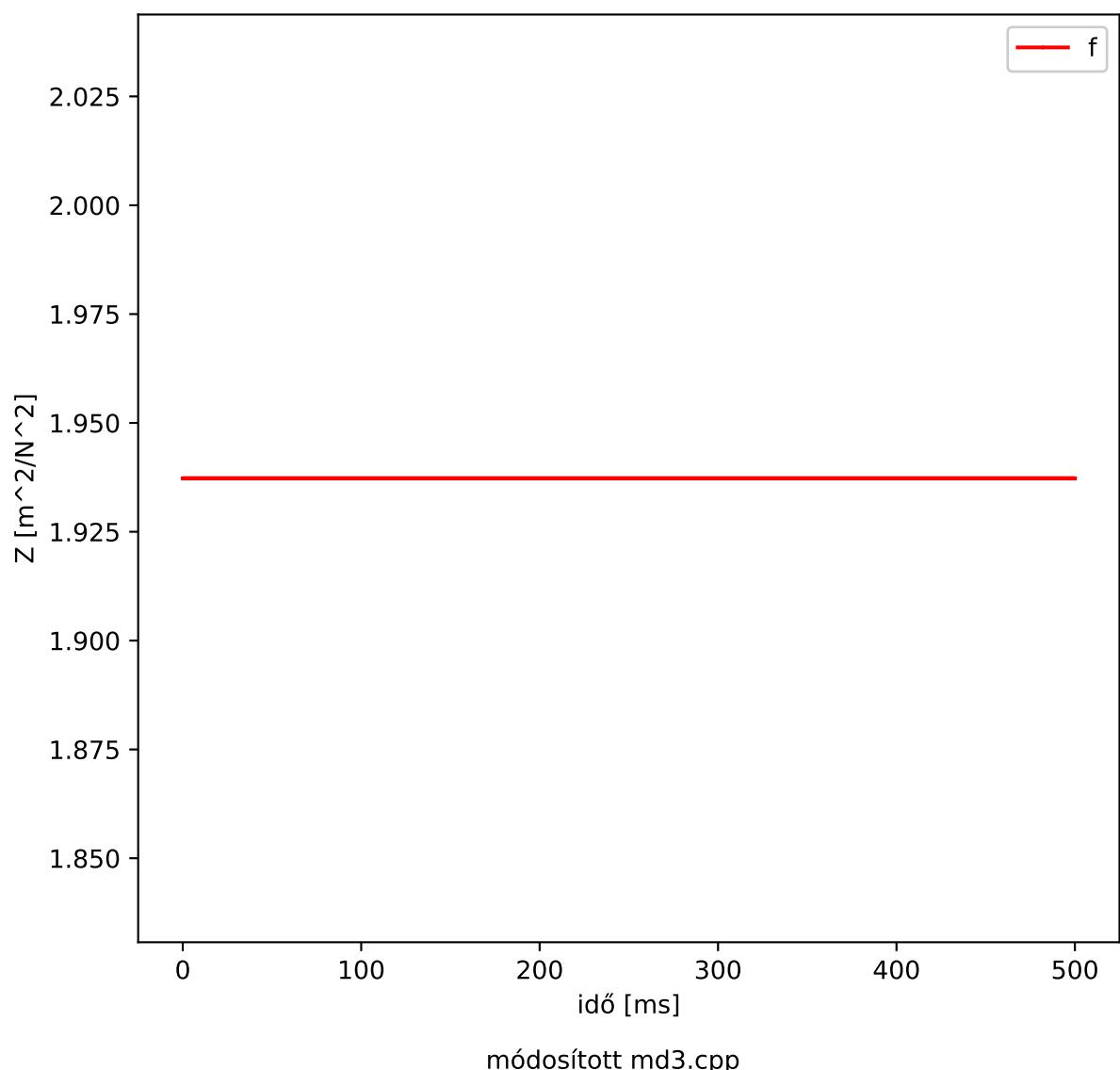


4. ábra. Nyomás (állandó V-n)



módosított md3.cpp

5. ábra. Hőkapacitás



6. ábra. Kompresszibilitás

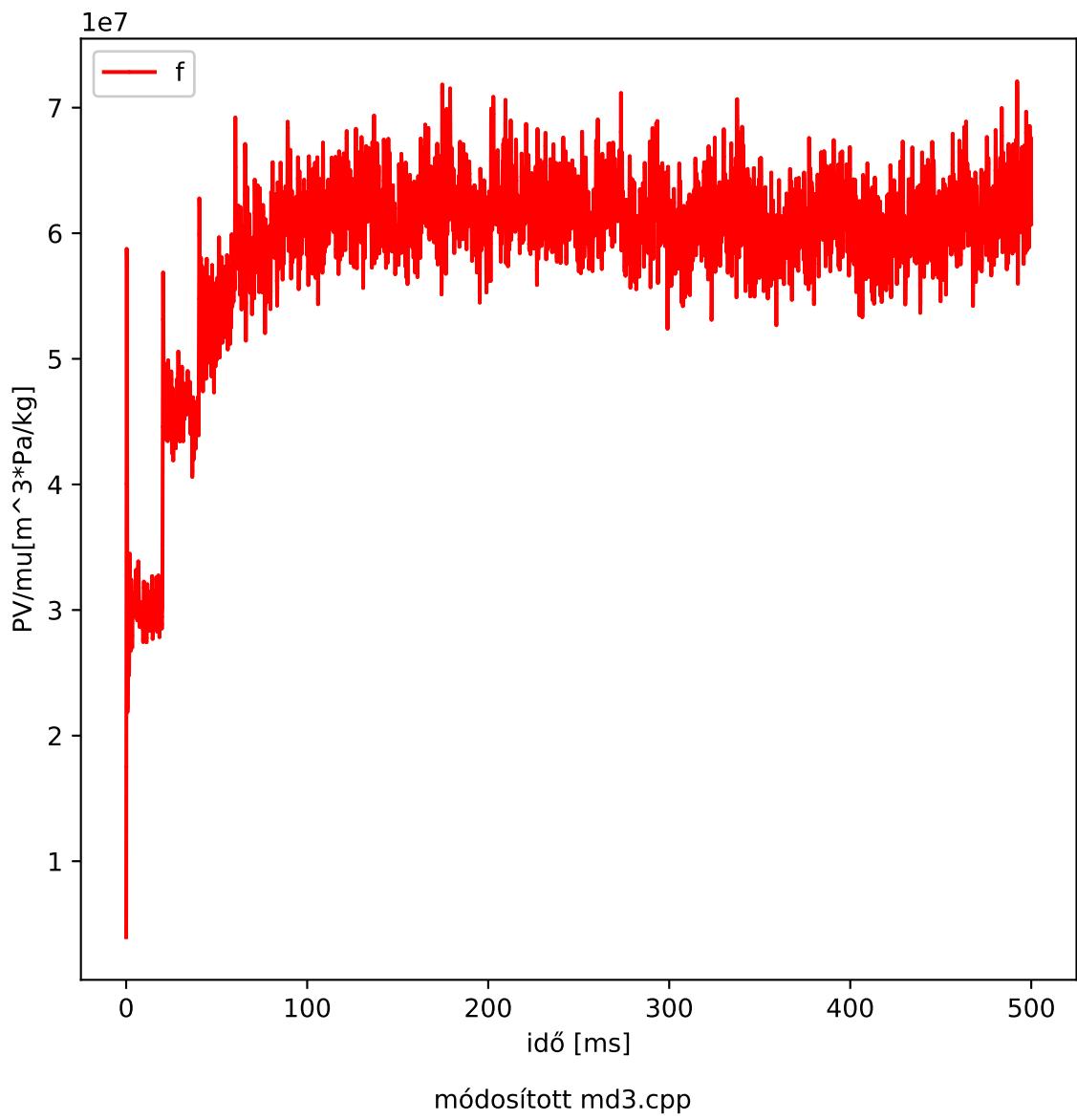
6. 4. feladat:kemény fal

Itt az olcsóbb megoldást alkalmaztam:

// use hard wall

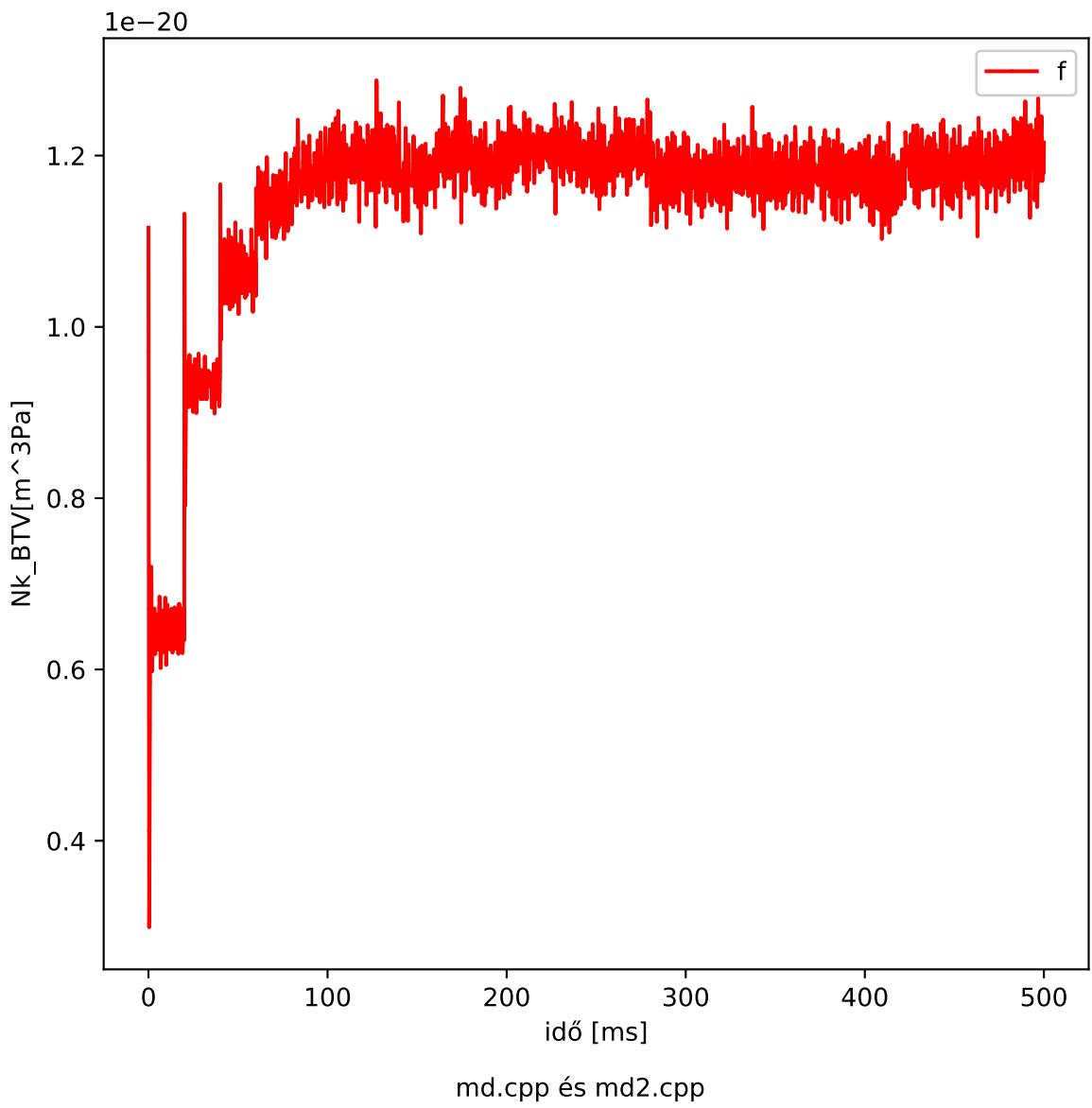
```
if (r[i][k] < 0)
    v[i][k] = -v[i][k];
if (r[i][k] >= L)
    v[i][k];
```

A nyomás itt így alakul kinetikus enerviából számolva:



7. ábra. Kompresszibilitás

Hőmérsékletből számolva pedig így:



8. ábra. Kompresszibilitás

7. Diszkusszió

Fentebbi jegyzőkönyvben megtapasztalhattuk, hogy nem szükséges még évtizedeket várunk komolyabb számítógépekre, hogy elég jól lemodellezhetünk a molekulák dinamikáját (bár nagyon menő

lesz), hanem elég a programokhoz felhasznált módszereket alkalmaznunk.

8. Hivatkozások

<https://stegegerjosef.web.elte.hu/teaching/szamszim/moldin.pdf>

9. Függelék

9.1. A módosítás az md3.cpp-ben

```
int main() {
    start=clock();
    initialize();
    updatePairList();
    updatePairSeparations();
    computeAccelerations();
    double Energy=0;
    double Energy2=0;
    double dt = 0.01;
    double C_V;
    double PV;
    double Tag_Z;
    double T_ki;
    double Z;
    ofstream file("T3.data");
    for (int i = 0; i < 5000; i++) {
        Energy=0;
        Tag_Z=0;
        velocityVerlet(dt);
        cout << i << '\n';
        for (int db = 0; db < N; db++){
            Energy+=0.5*(v[db][0]*v[db][0]+v[db][1]*v[db][1]+v[db][2]*v[db][2]);
            Energy2=Energy*Energy;
        }
        T_ki=instantaneousTemperature();
        C_V(((Energy2/N)-(Energy/N)*(Energy/N))/(pow(T_ki, 2)));
        for (int db = 0; db < N; db++){
            Tag_Z+=(r[db][0]*r[db][0]+r[db][1]*r[db][1]+r[db][2]*r[db][2])*(a[db][
        }

        PV=(N*T_ki*1.38e-23+(1.0/3)*(Tag_Z));
        Z=(PV)/(N*T_ki*1.38e-23);

        file << Energy << '\t' << PV << '\t' <<instantaneousTemperature() << '\t' << C
        if (i % 200 == 0)
```

```
    rescaleVelocities();
    if (i % updateInterval == 0) {
        updatePairList();
        updatePairSeparations();
    }
    file.close();
}

cout << (clock() - start);
```