

0.1 OSNOVNA ANALIZA PODATAKA IZ PROGRAMA MOLEKULARNE DINAMIKE

Ova vježba uvodi osnovne tehnike pri analizi podataka koji dobijamo kao izlaz iz programa za simulaciju molekularne dinamike, u ovom slučaju simulaciju Lennard-Jones sustava - program LJMD. Računat ćemo:

1. Računanje radijalne distribucijske funkcije
2. Statistička analiza termodinamičkih podataka
3. Vremenska analiza termodinamičkih fluktuacija
4. Srednji slodobni put
5. Autokorelacijske funkcije brzine

0.1.1 PROGRAM LJMD

Skupite program LJMD. Pogledajte kod i pokušajte razumjeti su kordinani slijedeći koraci:

- generiranje početne strukture - FCC rešetka
- definiranje početnih brzina
- računanje medumolekularnih sila
- računanje radijalne distribucijske funkcije, koja je uključene u dio gdje se računa sila.
- računanje jednadžba gibanje preko algoritma Verlet po brzinama.
- korištenje periodičkih uvjeta

Kompajlirajte program ljmd.f (gfortran ljmd.f -o ljmd). Ulazna datoteka je MDIN. Pogledajte šta ta datoteka sadrži. Pogledajte koje jedinice se koriste u programu i zašto? Pokrenite program: (ljmd i MDIN).

Program će odmah pokazati vrijednosti kontrolnih varijabla na ekranu. Znači za određeni vremenski interval ispisivat će se: energija sustava, temperatura i tlak. Na kraju programa se ispisuju srednja energija, temperatura i tlak za ravnotežni sustav. Pratite ispis na ekranu i primjetite da imamo ekvilibraciju za prvih 1000 koraka, te da nakon toga imamo dobro očuvanje energije. LJMD generira slijedeće datoteke:

- STA - vrijeme, energija, temperatura i tlak za svaki vremenski korak;
- RDF - radijalna distribucijska funkcija;
- TRJ - history file - sadrži konfiguracije sustava za neki vremenski interval;
- XYZ - xyz koordinate zadnje konfiguracije - za vizualizaciju konfiguracije (program VMD).

0.1.2 RADIJALNA DISTRIBUCIJSKA FUNKCIJA

Radijalna distribucijska funkcija je jedna od najjednostavnijih i najkorisnijih funkcija. Povezana je sa srednjim brojem čestica u ljusci debljine dr na udaljenosti r od centralnog atoma podjeljena sa očekivanim brojem čestica ako pretpostavimo da imamo uniformnu gustoću.

$$g(r) = \frac{\langle n(r) \rangle}{4\pi r^2 \rho \delta r} \quad (1)$$

gdje je $g(r)$ RDF, a $\langle n(r) \rangle$ srednji broj čestica u ljusci dr , a ρ uniformna gustoća.

Nacrtajte RDF iz datoteke RDF. Komentirajte dobivenu krivulju. Pokušajte promijeniti ulazne parametre i ponovo diskutirati dobivene funkcije.

Napišite program koji računa integral:

$$U_c = 2\pi\rho N \int g(r)u(r)r^2 dr \quad (2)$$

gdje je broj atoma $N = 108$ a $u(r)$ je bezdimenzionalna Lennard-Jones funkcija:

$$u(r) = 4(r^{-12} - r^{-6}) \quad (3)$$

Dodajte kinetičku energiju što je $1.5TN$. Zašto? Usporedite srednju energiju s dobivenom energijom.

0.1.3 STATISTIČKA ANALIZA TERMODINAMIČKIH PODATAKA

Program LJMD zapisuje termodinamičke podatke u datoteku STA. Ovi podaci sadrže energiju, temperaturu i tlak. U ovoj vježbi koristit ćemo standardne metode statistike da nademo prosječne vrijednosti i fluktuacije. Procjenit ćemo točnije mjerenja greške prosječne vrijednosti korištenjem metode koja se zove "bloking". Znači korist ćemo vremenske korelacijske funkcije da se analizira vremenska ovisnost fluktuacija.

Napravite run sa LJMD programom da se dobije datoteka STA za 10 000 vremenskih koraka. LJMD kod će dati prosječnu vrijednost termodinamičkih varijabla tijekom ekvibracijskog perioda. (Zapamtite ovo!!) Skupite program block.f i kompajlirajte ga. Pokrenite program. Block program će čitati datoteku STA i prema odabiru ulaznog parametra 1-energija; 2-temperatura; 3-tlak.

Odaberite prvo energiju. Vrlo brzo program daje prosječnu energiju i seriju procjena standardne greške i grešku standardne greške. Ovi podaci bit će prikazani na ekranu i u datoteci ERR. Provjerite srednje vrijednosti iz programa LJMD i programa block. One se razlikuju. Zašto? Trebalo bi promijeniti STA datoteku da se ovo popravi. Napravi to i ponovi program block. Sada bi srednje vrijednosti trebale biti iste.

Prva procjena greške je σ/\sqrt{n} , gdje je σ standardna devijacija od n energija na kojima se usrednjuje. Ova vrijednost je vrlo mala - i to se očekuje za energiju u simulacijama (zašto?). Ali ovo nije dobra procjena greške,

zato što su podaci koje usrednjujemo visoko korelirani (iako ovo ne utječe na srednju vrijednost).

Slijedeće procijenjite standardnu grešku korištenjem “blocking transition” podataka. Pogledajte kako se računaju greške u programu block. Raspraviti da se ustvari koristi polovina podataka i greška je puno veće. Ponovite program više puta i vidite kako se ponaša greška. Idealno nakon više “block transition” greška treba konvergirati prema standardnoj grešci. Trik je uzeti računati grešku na skupu što različitijih podataka (podataka sa što više šuma).

Najbolja procjena greške se može dobiti crtanjem procjene standardne greške kao funkcije “blocking” broja. Nacrtajte datoteku ERR. Kako bi najbolje mogli procijeniti konvergenciju greške, najbolje je uzeti najveću grešku, kao najbolju procjenu. Iako je ova greška puno veće od prvotne koju smo dobili iz programa LJMD. Ovo je najvažnija poruka ove vježbe.

Ponovite vježbu sa temperaturu i tlak. Ovo su stvarne termodinamičke fluktuacije, a ne samo slučajni šum iz integracijskih algoritama i trebali bi dati bolju konvergenciju.

0.1.4 VREMENSKA ANALIZA TERMODINAMIČKIH PODATAKA

Molekularna dinamika daje simulacijski podatke koje prate vremensku evoluciju, i preko njih računa srednje vrijednosti. U ovoj vježbi računat ćemo vremensku ovisnost termodinamičkih podataka preko korelacijskih funkcija, točnije računat ćemo autokorelacijske funkcije (ili “self correlation”).

Autokorelacijska funkcija neke termodinamičke veličine a definira se:

$$c(t) = \langle (a(0) - \langle a \rangle)(a(t) - \langle a \rangle) \rangle \quad (4)$$

u kojoj $c(t)$ je autokorelacijska funkcija, $a(t)$ je varijabla čiju korelaciju računamo, a $\langle a \rangle$ je njena srednja vrijednost. Zgrade $\langle \rangle$ označavaju srednju vrijednost preko ansambla ili srednju vrijednost preko svih replika sistema u istom termodinamičkom stanju. U molekularnoj dinamici autokorelacijska funkcija se računa preko vremenskog usrednjenja:

$$c(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T (a(u) - a_{av})(a(t+u) - a_{av}) du \quad (5)$$

Integral preko vremenske varijable u je integracija preko različitih vremenskih centara, a a_{av} je srednja vrijednost na čitavom intervalu $0 - T$. Preko diskretnih vrijednosti ova formula postaje suma:

$$c(t) = \frac{\Delta t}{N - k} \sum_{n=0}^{N-k-1} (a_n - a_{av})(a_{n+k} - a_{av}) \quad (6)$$

gdje je N broj vremenskih koraka, a n je indeks za svaki korak. Veličina a_{av} je sad srednja vrijednost od N uzorkovanih varijabla a .

Kompajlirajte program `auto.f`: `gfortran auto.f -o auto`. Pokrenite program (`./auto`). Program čita STA datoteku i možete odabrati računanje korelacija za tri termodinamičke veličine: temperaturu, energiju i tlak. Odaberite temperaturu (2) ili tlak (3). Izlaz programa je datoteka COR. Nacrtajte podatke iz datoteke COR. Primjetite da je korelacijska funkcija normalizirana na vrijednosti između 1.0 i 0.

Autokorelacijske funkcije se koriste u više slučajeva. Najjednostavniji je da one daju mjeru relaksacijskog vremena varijable: koliko dugo treba da fluktuacije (ili neka nametnuta smetnja) od neke trenutne srednje varijable se vrati na prosječnu varijablu. Je li možete otprilike procijeniti relaksacijsko vrijeme za temperaturu i tlak? Je li simulaciju ima dovoljno dugo vremena da možete dobiti ovu informaciju? Ako, ne, promijenite parametar `ndiv` u `auto.f` na nešto veći i ponovite analizu. Je li možete naći metodu za dobivanje relaksacijskog vremena točnije, npr. koristeći integraciju ili fitovanje?

Pokrenite program LJMD ponovo s različitim gustoćama i temperaturama. Kako se mijenja oblik relaksacijske krivulje?

Sad zamislite, da je vaša pretpostavka da fluktuacije u temperaturi i tlaku su nekako komplementarne, možda flutuacije u tlaku prate fluktuacije u temperaturi u nekom kraćem vremenskom intervalu. Da provjerite ovu pretpostavku, možete konstruirati među-korelacijsku funkciju ("cross-correlation") u kojoj varijablu a množimo s varijablom b za različiti vremenski korak. Promijeniti program `auto.f` da računa među-korelacije. Nazovite novi program `cross.f`.

Pogledajte program `acft.f`. Ovaj program računa autokorelacijske funkcije korištenjem diskretnog Fourierovog transformata. Osnova programa jest da je Fourierov transform od korelacijske funkcije produkt dvije funkcije koje su uključene u račun.

$$c(t) = \int A(f)A(f)^* \exp(2\pi i f t) df \quad (7)$$

gdje je $A(f)$ Fourierov transform (FT) od $a(t)$ a $A(f)^*$ kompleksno konjugirani broj.

Kompajlirajte i pokrenite program `acft.f`. Usporedite rezultate `auto.f` i `acft.f`. Zašto koristimo FT pristup? Dva su razloga: FT je brz i točan i može se koristiti za velik broj podataka i drugi, FT od korelacijske funkcije, još se naziva spektralna gustoća ("power spectrum") je fizikalna varijabla koja opisuje fluktuacijski doprinos u frekvencijskom području i ovim načinom dobivamo još tu dodatnu veličinu.

0.1.5 SREDNJI SLOBODNI PUT

Računanje srednjeg slobodnog puta ili kvadrata srednjeg slobodnog puta ("mean squared displacement"-MSD) je jedna od najčešćih i najvažnijih analiza u molekularnoj dinamici i koristi se za računanje difuzije. Definicija za sistem od N čestica

preko usrednjenja po ansamblu:

$$R(t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t_0)|^2 \right\rangle \quad (8)$$

U ovoj vježbi izračunati ćemo MSD za Lennard Jones sustav. Program `msd.f` čita podatke atomskih koordinata iz datoteke `TRJ` i računa MSD.

Pogledajte kako radi program. Primjetite da se ne koristi samo jedan vremenski početak, već da se svaka nova konfiguracija koristi s novim vremenskim početkom tako da efektivno računa više MSD-a u isto vrijeme. Ovo ima efekta na ugladivanja konačne prosječne vrijednosti i smanjuje efekt fluktuacija.

Pokrenite LJMD program koristeći opciju za ispisivanje `TRJ` datoteke u koju ćete spremati položaje atoma, a ne brzine. Dobro je povećati vrijeme uzorkovanja na (recimo) 50 vremenskih koraka. Koristite gustoću oko 0.7 i temperaturu 1.0 (Zašto?) i pokrenite program za 100000 koraka. Kompajlirate i pokrenite `msd.f` program. Izlazna datoteka `msd.f` programa je MSD, nacrtajte izlazne podatke. Ako je program LJMD imao dovoljno dugu simulaciju, graf mora izgledati kao pravac za dovoljno dugo vremena i blizu centra mora sličiti na kratku paraboličnu krivulju, prije linearnosti. (Ako ovo ne dobivate, prilagodite parametre i ponovite simulaciju.) Linearni dio znači da je ponašanje čestice nasumični hod (“random walk”), znači da imamo difuziju. Koeficijent smjera u tom slučaju je povezan s difuzijskim koeficijentom D , preko Einstenove relacije:

$$R(t) = 6Dt + C \quad (9)$$

gdje je C neka konstanta.

Kad imate “dobar” graf izračunajte preko funkcija za fitovanje gnuplota difuzijski koeficijent. Ponovite postupak za različite fazne točke. Koju razliku očekujete za sustav u krutom stanju, a koju za plinovitu fazu. Korisno je razmisliti o rezultatu uz rezultate za RDF ovih sustava.

0.1.6 AUTOKORELACIJSKE FUNKCIJE BRZINE

Autokorelacijska funkcija brzine (“velocity autocorrelation function“-VACF) se računa kao jedno od osnovnih analiza svojstava atomskih sustava. Ona opisuje relaksacijske procesu u atomskoj dinamici i može se koristiti za procjenu difuzijskog koeficijenta. Spektralna gustoća (Fourierov transform) se koristi za interpretaciju u spektroskopskim eksperimentima. Formalno se definira za sustav N čestica:

$$Z(t) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N |\vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(t_0)| \right\rangle \quad (10)$$

Pogledajte kod programa `vcor.f`. Ovaj program čita `TRJ` datoteku za više vremenskih centara računa izlaznu funkciju (kao i `msd.f`). Kompajlirajte i pokrenite program, provjerite prije da `TRJ` datoteka sadrži brzine, a ne položaje atoma, znači pokrenite program LJMD za temperaturu 1.0, gustoću 0.7, interval uzorkovanja 5 i sa opcijom da u `TRJ` datoteci se upisuju brzine.

Nacrtajte podatke iz izlazne datoteke VAF. Graf bi trebao biti padajuća funkcija od vrijednosti 1.0 prema negativnim vrijednostima i ove oscilacije bi se trebale smanjivati na nulu. Točka gdje graf ide u negativne vrijednosti određuje vrijeme sudara dvaju čestica. Graf pokazuje da na česticu koja se giba vrlo brzo utječu susjedne čestice i značajno mijenjaju početnu količinu gibanja čestice. Ponovite račun za više točaka faznog prostora i upoznajte se s ponašanjem $\langle v^2 \rangle$ u različitim uvjetima, npr. koja je razlika između manjih i većih gustoća.

Neki od eksperimenata:

Integrirajte $\langle v^2 \rangle$ numerički da dobijete difuzijski koeficijent $D = \int_{t=0}^{\infty} \langle v^2 \rangle dt$ i usporedite rezultate dobivene drugim metodama. Nemojte zaboraviti pomnožiti rezultat sa srednjom brzinom, jer smo $\langle v^2 \rangle$ normalizirali na 1.0 za početno vrijeme. Primjetite da ovo vrijedi samo ako imamo relaksaciju brzine za vrijeme koje računamo.