

# Computational Physics

## Übungsblatt 8

Miriam Simm

miriam.simm@tu-dortmund.de

Katrin Bolsmann

katrin.bolsmann@tu-dortmund.de

Mario Alex Hollberg

mario-alex.hollberg@tu-dortmund.de

Abgabe: 26. Juni 2020

# Molekulardynamik-Simulation eines 2d-Lennard-Jones-Fluids

## Lennard-Jones-Wechselwirkung

Ziel dieser Aufgabe ist die Simulation der paarweisen Lennard-Jones-Wechselwirkung

$$V(r) = 4 \left[ \left( \frac{1}{r} \right)^{12} - \left( \frac{1}{r} \right)^6 \right]$$

für  $N$  identische Teilchen mit Masse  $m = 1$ . Bei dieser Form des Potentials werden Längen in Einheiten von  $\sigma$  und Energien und  $k_B T$  in Einheiten von  $\varepsilon$  gemessen. Für alle Rechnungen wird  $k_B = 1$  gesetzt. Es wird ein zweidimensionales System der festen Größe  $A = L \times L$  mit periodischen Randbedingungen mit  $N = 16$  Teilchen betrachtet. Die Simulation erfolgt für ein mikrokanonisches System, die Gesamtenergie muss daher erhalten sein.

## Initialisierung

Vor Beginn der Simulation erfolgt eine Initialisierung. Dazu werden die Teilchen mit gleichmäßigem Abstand auf Plätzen

$$\vec{r}(0) = \frac{L}{8} (1 + 2n, 1 + 2m) \quad m, n \in \{0, \dots, 3\}$$

in der Box  $[0, L] \times [0, L]$  verteilt. Für die Anfangsgeschwindigkeiten gilt die Bedingung, dass die Schwerpunktgeschwindigkeit zu Anfang gleich 0 ist, also

$$\sum_{i=1}^N \vec{v}_i(0) = \vec{0},$$

da nur die Relativgeschwindigkeiten der einzelnen Teilchen zueinander physikalisch interessant sind. Zudem wird eine Umskalierung  $\vec{v} \rightarrow \alpha \vec{v}$  der Geschwindigkeiten implementiert, damit bei einer beliebigen Anfangstemperatur  $T(t=0)$  begonnen werden kann. Dazu werden die Anfangsgeschwindigkeiten zuerst zufällig gewählt, wozu die **Eigen**-Funktion `MatrixXd::Random` verwendet wird, und dann die Schwerpunktgeschwindigkeit abgezogen

$$\vec{v}_i \rightarrow \vec{v}_i - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \vec{v}_j.$$

Zur Bestimmung des Skalierungsfaktors  $\alpha$  wird die Temperatur  $T$  betrachtet und der Zusammenhang zwischen Temperatur und mittlerer kinetischer Energie  $\hat{E}_{\text{kin}} = \frac{k_B T}{2}$  pro

Freiheitsgrad verwendet

$$\begin{aligned}
T &= 2 \left\langle \frac{\vec{p}^2}{2m} \right\rangle \\
&= \frac{2}{N_f} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \\
&= \frac{2}{N_f} \sum_{i=1}^N \frac{\alpha^2 \tilde{p}_i^2}{2m} \\
&= \alpha^2 \tilde{T},
\end{aligned}$$

wobei  $T$  die gewünschte Temperatur ist.  $\tilde{T}$  ist die Temperatur welche nach den zufälligen Anfangsgeschwindigkeiten vorliegen würde. Der Skalierungsfaktor ergibt sich dann durch

$$\alpha = \sqrt{\frac{T}{\tilde{T}}}$$

mit

$$\tilde{T} = \frac{1}{N_f} \sum_{i=1}^N m v^2$$

mit der Anzahl der Freiheitsgrade  $N_f = 2N - 2$  in einem zweidimensionalen System.

## Äquilibration

In der Äquilibrationphase geht das System in den thermodynamischen Gleichgewichtszustand über. Begonnen wird mit  $T(0) = 0$ . Die Lösung der Newton'schen Bewegungsgleichungen erfolgt mit dem Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus

$$\begin{aligned}
\vec{r}_{n+1} &= \vec{r}_n + \vec{v}_n + \frac{1}{2} \vec{a}_n h^2 \\
\vec{v}_{n+1} &= \vec{v}_n + \frac{h}{2} (\vec{a}_{n+1} + \vec{a}_n)
\end{aligned}$$

mit dem Zeitschritt  $h$  für den hier  $h \leq 0.01$  verwendet wird.

Da  $m = 1$  gewählt wird, ergibt sich die Beschleunigung  $\vec{a}$  direkt aus der berechneten Kraft  $\vec{F}$ . Als Cutoff wird  $r_c = L/2$  gewählt. Im hier vorliegenden Potential berechnet sich die Kraft auf ein Teilchen  $i$  gemäß

$$\vec{F}_i = - \sum_{i \neq j} \sum_{\vec{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{\vec{r}_{ij} + \vec{L}\vec{n}}{|\vec{r}_{ij} + \vec{L}\vec{n}|} U'(|\vec{r}_{ij} + \vec{L}\vec{n}|)$$

mit

$$\vec{L}(\vec{n}) = (n_x L_x, n_y L_y)^T$$

und

$$U'(\vec{r}) = 48 \frac{\vec{r}}{r} \left[ \left( \frac{1}{r} \right)^{13} - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r} \right)^7 \right].$$

In der Funktion `Kraft` wird ausgenutzt, dass der Betrag der Kraft symmetrisch ist, sodass die Kraft für Teilchen  $i$  und  $j$  zu  $i$  addiert und von  $j$  subtrahiert wird.

Mit den Randbedingungen werden Teilchen, die sich auf einer Seite aus dem Simulationsgebiet  $A$  herausbewegen, wieder auf der anderen Seite hineingeführt. Für die entsprechende Implementierung in `Randbedingungen` wird die `floor`-Funktion verwendet, mit der sich für die  $x$ - und  $y$ -Komponenten

$$\begin{aligned}x' &= x - L \cdot \text{floor}\left(\frac{x}{L}\right) \\ y' &= y - L \cdot \text{floor}\left(\frac{y}{L}\right)\end{aligned}$$

ergibt.

Während der Äquilibration werden nun verschiedene Observablen als Funktion der Zeit berechnet.

### Schwerpunktsgeschwindigkeit $\vec{v}$

Die Schwerpunktsgeschwindigkeit berechnet sich in jedem Zeitschritt gemäß

$$\vec{v} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i$$

sodass sich der folgende Verlauf ergibt.

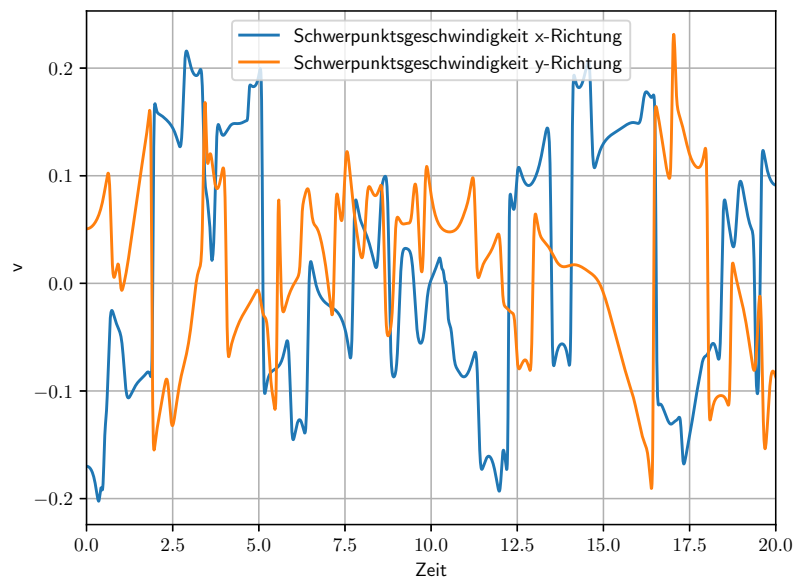


Abbildung 1: Verlauf der Schwerpunktsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit  $t$ .

Offenbar fluktuieren beide Komponenten der Schwerpunktschwindigkeit um den Wert 0. Dies entspricht der Erwartung, da die Schwerpunktschwindigkeit ja bei der Initialisierung auf Null gesetzt wurde.

### Potentielle Energie $E_{pot}$ und kinetische Energie $E_{kin}$

Der Verlauf der potentiellen Energie

$$E_{pot}(t) = \sum_{i < j-1}^N V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

ist zusammen mit dem Verlauf der kinetischen Energie

$$E_{kin}(t) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{v}_i^2}{2},$$

in Abbildung 2 dargestellt.

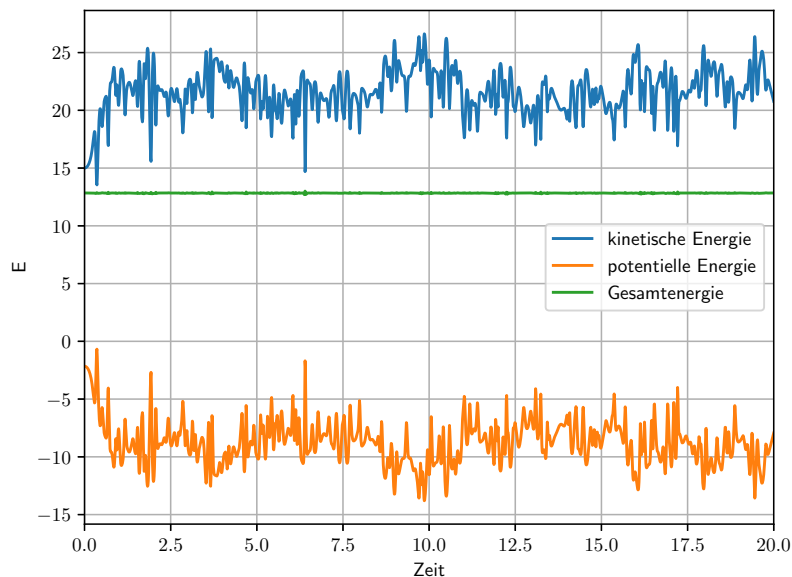


Abbildung 2: Verlauf der potentiellen und kinetischen Energie sowie der Gesamtenergie in Abhängigkeit von der Zeit  $t$ .

Am Verlauf der Kurve der Gesamtenergie, die hier zusätzlich eingetragen ist und die konstant ist, ist gut erkennbar, dass die Energie im System erhalten ist. Die in Abschnitt aufgestellte Forderung an die Simulation ist somit erfüllt. In den Abbildungen ist ebenfalls ersichtlich, dass das System innerhalb weniger Sekunden ( $\sim 1$ )s äquilibriert und anschließend um einen Gleichgewichtszustand schwankt.

## Temperatur $T$

Die Temperatur berechnet sich nach

$$T = \frac{2E_{kin}}{N_f}.$$

Ihr Verlauf ist in Abbildung 3 dargestellt.

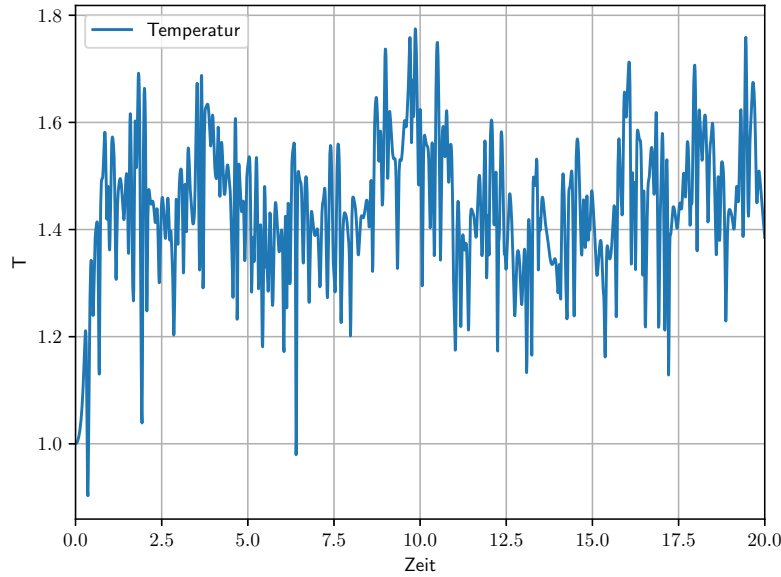


Abbildung 3: Verlauf der Temperatur  $T$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$ .

Im Vergleich mit Abbildung 2 ist zu erkennen, dass der Verlauf der Temperatur genau dem der kinetischen Energie entspricht, was zu erwarten ist, da sich die Temperatur ja aus  $E_{kin}$  berechnet. Zu Beginn ist, ausgehend vom Startwert  $T(0) = 1$ , ein schneller Temperaturanstieg zu beobachten und dann, wie auch in Abbildung 2, eine Fluktuation um einen Gleichgewichtszustand.

## Messung

Nach der Äquilibrationphase wird eine Mittelung über  $10^4$  Zeitschritte durchgeführt und die Temperatur  $T$  sowie die Paarkorrelationsfunktion  $g(r)$  gemessen. Die Messung der Paarkorrelationsfunktion erfolgt über ein Histogramm der Paarabstände für  $0 \leq r \leq \frac{L}{2}$ . Dieser Bereich wird in  $N_H$  Bins der Länge

$$\Delta r = \frac{L}{2N_H}$$

eingeteilt. Zu jedem Zeitpunkt  $t$  wird dann für jeden Bin  $L$  die Anzahl  $P_L(t)$  der Teilchen, die sich in diesem Bin befinden, ermittelt. Die Paarkorrelationsfunktion berechnet sich dann gemäß

$$g(\vec{r}_L) = \frac{\langle P_L \rangle}{N\rho\Delta V_L}$$

mit  $\rho = \frac{N}{V}$ . In unserem Programm ist sie in der Funktion **Paarkorrelationsfunktion** implementiert. Mit Hilfe der Funktion **TeilchenInBin** wird die Anzahl der Teilchen in einem Bin ermittelt, wobei auch Bildteilchen berücksichtigt werden.

Die Messung wird nun für  $N = 16$  und  $L = 8\sigma$  für die drei verschiedenen Anfangstemperaturen

$$T(0) = 1$$

$$T(0) = 0,01$$

$$T(0) = 100$$

durchgeführt. Der Verlauf der Paarkorrelationsfunktion für die verschiedenen Anfangstemperaturen ist in Abbildungen 4, 5 und 6 dargestellt.

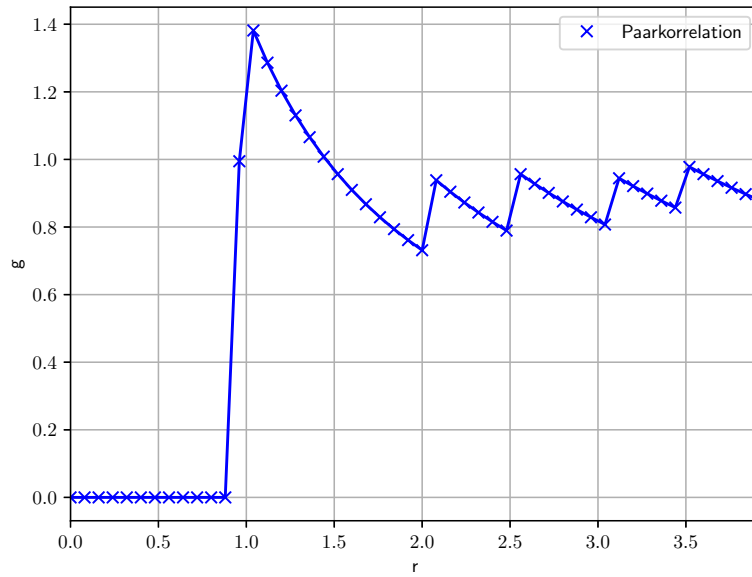


Abbildung 4: Verlauf der Paarkorrelationsfunktion  $g(\vec{r})$  für die Anfangstemperatur  $T(0) = 1$ .

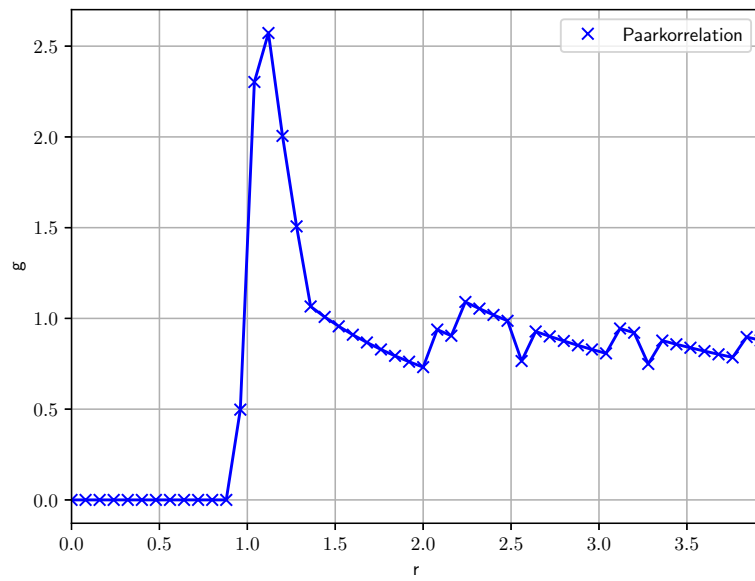


Abbildung 5: Verlauf der Paarkorrelationsfunktion  $g(\vec{r})$  für die Anfangstemperatur  $T(0) = 0,01$ .



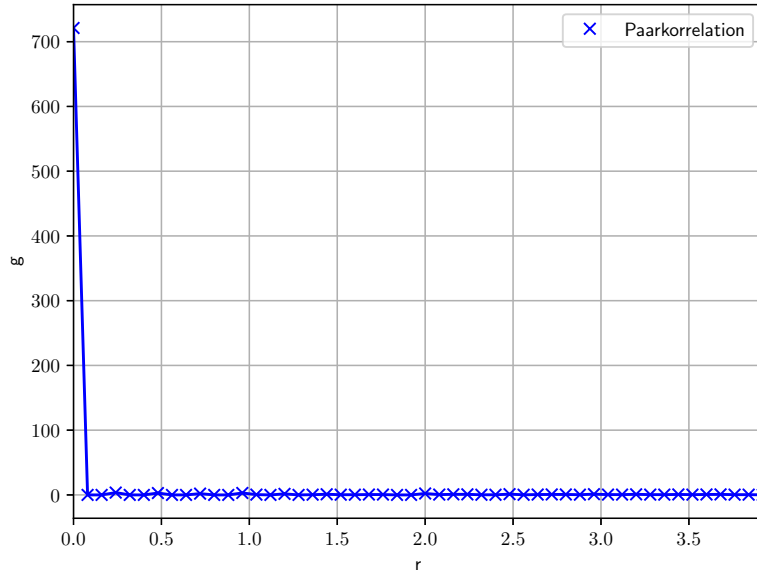


Abbildung 6: Verlauf der Paarkorrelationsfunktion  $g(\vec{r})$  für die Anfangstemperatur  $T(0) = 100$ .

Für den Startwert  $T = 0,01$  sind viele Maxima zu beobachten, was auf eine festen Zustand schließen lässt. Die Korrelationsfunktion für  $T = 1$  weist weniger Maxima auf, was auf eine flüssige Phase hinweist.

Der Verlauf der Temperatur für die verschiedenen Anfangstemperaturen während der Äquilibrationsphase ist in Abbildungen 7, 8 und 9 abgebildet.

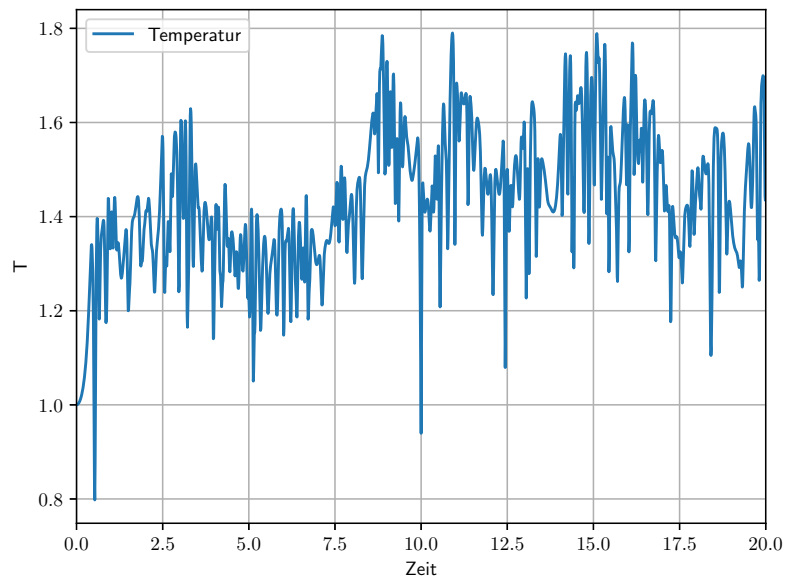


Abbildung 7: Verlauf der Temperatur  $T$  während der Äquilibrationsphase für die Anfangstemperatur  $T(0) = 1$ .

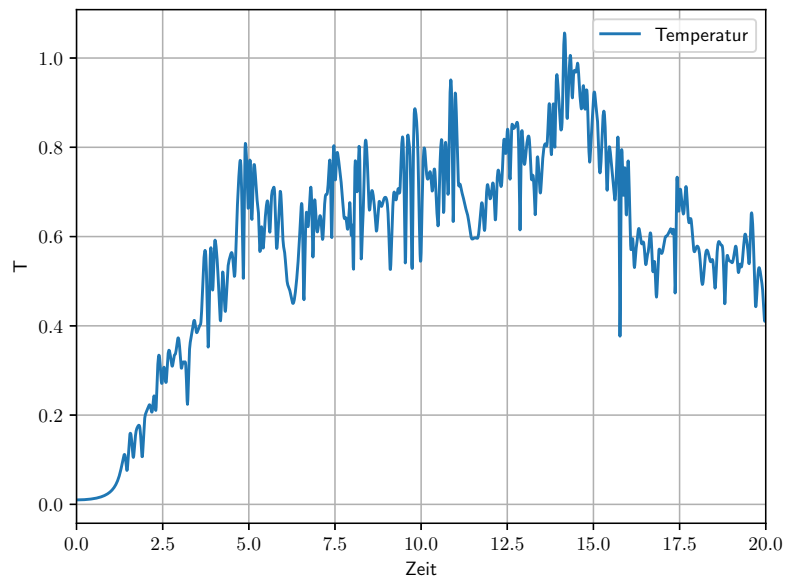


Abbildung 8: Verlauf der Temperatur  $T$  während der Äquilibrationsphase für die Anfangstemperatur  $T(0) = 0,01$ .

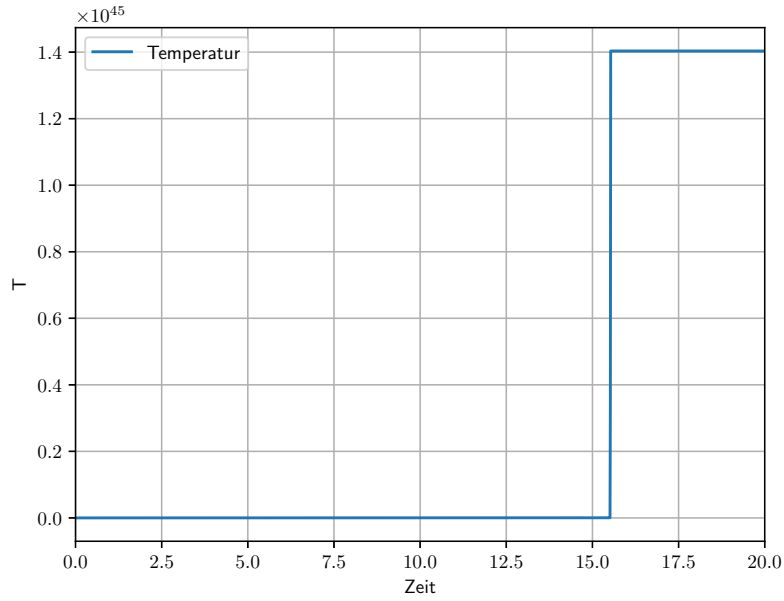


Abbildung 9: Verlauf der Temperatur  $T$  während der Äquilibrationsphase für die Anfangstemperatur  $T(0) = 100$ .

Nach der Äquilibrationsphase schwankt die Temperatur um einen Mittelwert. Für die über den oben genannten Zeitraum gemittelten Temperaturen ergeben sich die Werte

$$\begin{aligned}\hat{T}_{0.01} &= 0,71 \\ \hat{T}_1 &= 1,49 \\ \hat{T}_{100} &= 2,42 \cdot 10^{45}.\end{aligned}$$

Da die Gesamtenergie des Systems erhalten ist und stets eine Erhöhung der Temperatur zu beobachten ist, scheint die kinetische Energie in der Äquilibrationsphase zuzunehmen, während die potentielle Energie abnimmt. Wie zu erwarten ist dies auch in den folgenden Plots 10 und 11 zu sehen, in welchen der Energieverlauf während der Äquilibrationsphase für die ersten beiden Starttemperaturen dargestellt ist.

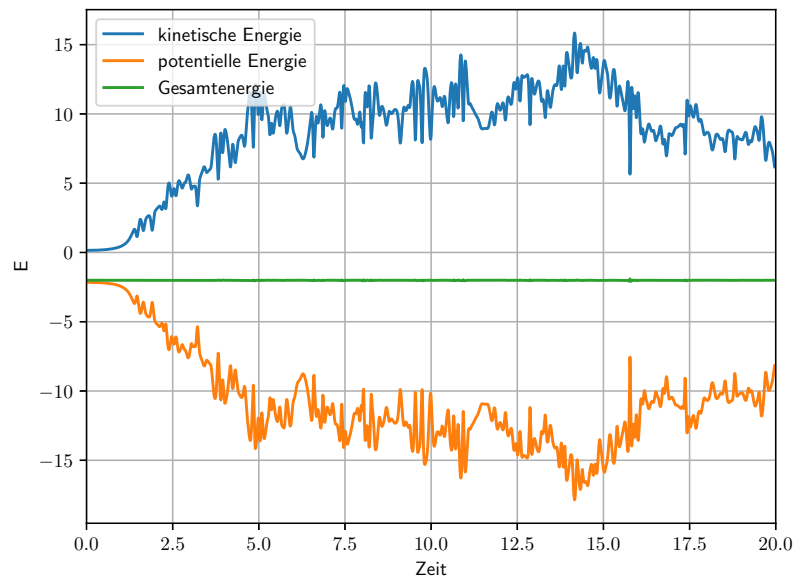


Abbildung 10: Verlauf der potentiellen und kinetischen Energie sowie der Gesamtenergie in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  für  $T(t=0) = 0,01$ .

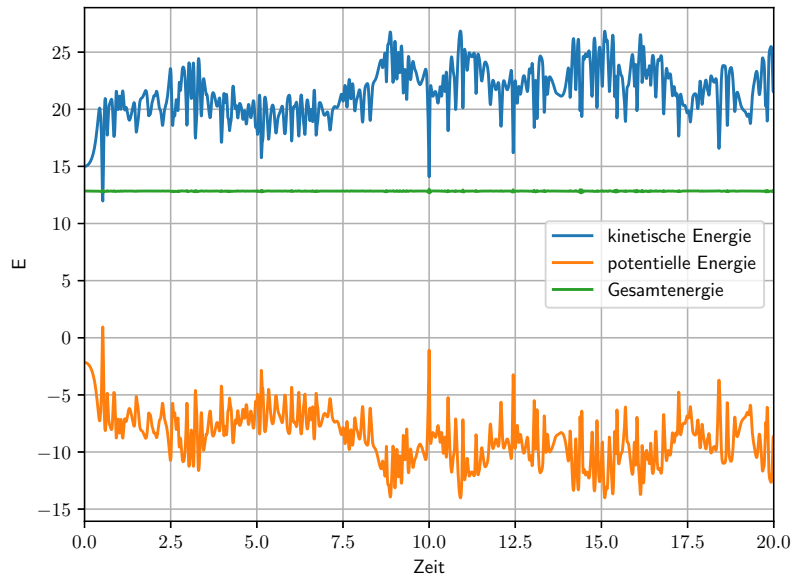


Abbildung 11: Verlauf der potentiellen und kinetischen Energie sowie der Gesamtenergie in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  für  $T(t = 0) = 1$ .

Offensichtlich gibt es für den Startwert  $T = 100$  einige Probleme. Dies kann an Fehlern in der Implementierung liegen, womöglich kommt es dort für hohe Temperaturen zu numerischen Problemen. Ein weiterer möglicher Grund könnten die Randbedingungen sein. Angenommen, der Zustand befindet sich für  $T = 100$  in einer gasförmigen Phase, dann ist der Abstand zwischen den Teilchen entsprechend groß. Allerdings sind die Maße der betrachteten Fläche lediglich acht mal so groß wie der Durchmesser der Teilchen, was das Auseinanderstreben der Teilchen verhindert, da diese dem System wieder hinzugefügt werden, wenn sie es auf einer Seite verlassen. Somit ist dieses System möglicherweise nicht für diese Starttemperatur anwendbar.

# Index der Kommentare

---

- 4.1      Etwas sehr groß bei euch. Ich gehe mal davon aus, dass die y-Achse einen anderen Skalierungsfaktor (etwa  $e^{-14}$  oder so) hat.