

Simulazioni di Sistemi a Molti Corpi
A.A. 2019/2020

Giuli Samuele

Studio del Calore Specifico di un liquido di Lennard-Jones

Indice

1	Abstract	3
2	Brevi cenni teorici	4
2.1	Coefficiente di diffusione	5
2.2	Funzione di correlazione a due particelle	5
2.3	Informazioni sulla simulazione	7
3	Codici e programma	7
4	Ensemble Microcanonico	9
5	Ensemble Canonico	13
5.1	Validazione del termostato a riscaldamento di velocità	13
5.2	Validazione del termostato di Andersen	17
6	Calore Specifico nell'ensemble Canonico	23
6.1	Termostato a riscaldamento	23
6.1.1	Dipendenza da T e (N,L)	24
6.1.2	Dipendenza dal tempo di simulazione	25
6.2	Termostato di Andersen	26
6.2.1	Dipendenza da T e (N,L)	27
6.2.2	Dipendenza dal tempo di simulazione	28
7	Calore Specifico nell'ensemble Microcanonico	29
7.0.1	Dipendenza da T e (N,L)	30
7.0.2	Dipendenza dal tempo di simulazione	31
8	Confronto dei risultati e conclusioni	32

1 Abstract

L'obiettivo della presente simulazione è studiare la dipendenza del calore specifico di un liquido di Lennard-Jones dalla temperatura in un ensemble Microcanonico e in un ensemble Canonico. Ho studiato inoltre la convergenza del valore al variare della dimensione della cella periodica a densità costante e al variare della lunghezza della simulazione.

2 Brevi cenni teorici

Un liquido di Lennard-Jones è un modello fisico per la descrizione dell'interazione fra molecole o atomi neutri. Il potenziale, introdotto da John Lennard-Jones nel 1924, ha simmetria centrale ed è composto di una parte repulsiva e una attrattiva:

$$V_{LJ}(\vec{r}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.1)$$

Il termine attrattivo e più a lungo raggio $\propto r^{-6}$ descrive l'interazione di dipolo non nulla che esiste sempre fra due atomi o molecole neutre ed è anche detto *termine di Van Der Waals*. Il termine repulsivo $\propto r^{-12}$ descrive invece la repulsione a brevi distanze e venne introdotto per comodità di calcolo ed è rimasto storicamente per la ottima descrizione di alcuni elementi come i gas nobili.

Convenzionalmente è comodo riscalarle le grandezze introducendo delle unità di misura chiamate *unità ridotte*, o *unità di Lennard-Jones*, tali che ϵ, m, σ sono uguali all'unità, le unità così riscalate saranno:

Proprietà	Forma Ridotta
Lunghezza	$\tilde{r} = r/\sigma$
Tempo	$\tilde{t} = t\sqrt{\epsilon/m\sigma^2}$
Temperatura	$\tilde{T} = k_B T/\epsilon$
Energia	$\tilde{E} = E/\epsilon$
Densità	$\tilde{\rho} = \rho\sigma^3$

Tabella 2.1: Parametri fissi delle simulazioni in unità di Lennard-Jones

Il potenziale di Lennard-Jones è ben studiato in letteratura e si possiedono i diagrammi di fase dei sistemi simulati con esso come il seguente¹, d'ora in poi per semplicità chiamerò tutte le grandezze ridotte senza tilde come in questo grafico:

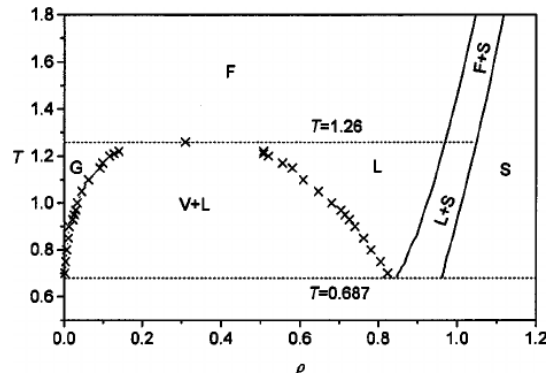


Figura 2.1: Phase Diagram from [1]

¹Questo diagramma è per un potenziale tagliato a $r = 3.5\sigma$, tuttavia non c'è motivo di pensare che per i miei calcoli di validazione sia eccessivamente differente poiché utilizzerò $L = 6.7\sigma$ e quindi $r = 3.35\sigma$

Nelle mie simulazioni cercherò quindi di trovarmi nelle coordinate (ρ, T) corrispondenti alla fase liquida, verificando ogni volta che il sistema si trova effettivamente in fase liquida attraverso il calcolo della diffusione e della funzione di correlazione a due particelle.

2.1 Coefficiente di diffusione

La diffusione in mezzi omogenei è regolata dalla *Legge di Fick*:

$$\vec{j} = -D\vec{\nabla}C \quad (2.2)$$

dove \vec{j} è il flusso di diffusione di una specie di particelle con concentrazione C . D è chiamato *coefficiente di diffusione* e può essere determinato in vari modi. Si può dimostrare che nel caso in cui ho una sola specie con un solo tipo di interazione dalla relazione di Einstein arrivo a:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r \rangle^2}{6t} \quad (2.3)$$

dove $\langle \Delta r \rangle^2 = \frac{1}{N} \sum_i (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0))^2$. Dall'equazione (2.3) si possono distinguere le tre fasi classiche della materia. Se calcolo il coefficiente di diffusione per un **gas** il suo scarto quadratico avrà la stessa dipendenza temporale di un moto libero, ovvero $\vec{r}(t) \propto t$ quindi $\langle \Delta r \rangle^2 \propto t^2$. Dalla definizione come limite:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r \rangle^2}{6t} \propto \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{t^2}{t} \sim t \quad (2.4)$$

Quindi per un gas avrò un coefficiente di diffusione che crescerà all'incirca linearmente. Se calcolo il coefficiente di diffusione di un **solido** invece mi aspetto che le particelle oscillino intorno alle loro posizioni di equilibrio e quindi che lo scarto quadratico sia limitato dalla dimensione della cella L_{cel} :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta r \rangle^2}{6t} \propto \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{NL_{cel}^2}{t} \sim \frac{1}{t} \quad (2.5)$$

Mi aspetto quindi un coefficiente di diffusione che si azzera con l'avanzare della simulazione. Verrebbe da pensare che per un coefficiente di diffusione costante quindi ci aspettiamo un **liquido** ma la realtà non è così semplice poiché possono presentarsi anche delle fasi miste nel sistema. Tuttavia le due considerazioni precedenti permettono di escludere con certezza i due casi limite in cui mi trovo sicuramente con un sistema gassoso o solido.

2.2 Funzione di correlazione a due particelle

Un'altra importante grandezza per la identificazione della fase del sistema fisico in studio è la *Funzione di correlazione di coppia* $g(r)$, o funzione di distribuzione radiale. Questa funzione ci dice quanto è affollato l'intorno di una particella. Considerando una sola specie chimica e equivalenza di tutte le posizioni atomiche, la funzione $g(r)$ è definita come il numero di atomi nel guscio sferico infinitesimo di raggio r , ovvero:

$$dn(r) = g(r)4\pi r^2 dr \quad (2.6)$$

Se il sistema si trova in **fase gassosa** la distribuzione di particelle sarà omogenea e uniforme, mi aspetto quindi che il numero di particelle sia proporzionale al volume del guscio sferico $dn(r) \propto 4\pi r^2 dr$ e quindi che la funzione di correlazione sia costante e uguale alla densità di particelle del mio sistema $g_g(r) = \rho$. Questo vale chiaramente per distanze superiori ad un certo valore r_{min} poiché, come si può intuire dalla forma del potenziale di Lennard-Jones che diverge rapidamente per $r \rightarrow 0$, avrò una zona non accessibile per piccoli valori di r che si ridurrà aumentando la temperatura poiché le particelle saranno più energetiche e avranno più energia per "avvicinarsi". Questo ragionamento vale per tutte e tre le fasi classiche del nostro sistema di Lennard-Jones, avrò sempre una zona esclusa a piccoli valori di r .

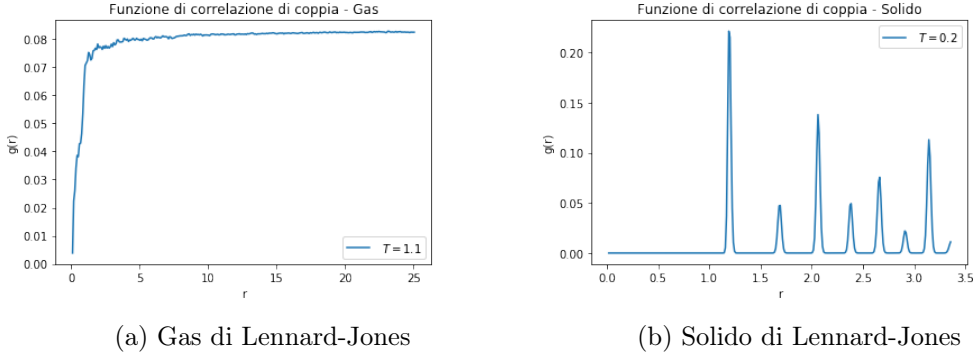


Figura 2.2: Funzioni di correlazione

Se ho un sistema **solido cristallino** allora le distanze interparticellari saranno fissate dalle distanze fra siti cristallini e la funzione di correlazione sarà uguale a una serie di funzioni deltiformi centrate nelle distanze reticolari. Tanto più la temperatura sarà alta tanto più le particelle nei siti reticolari oscilleranno intorno alle posizioni di equilibrio e avremo quindi delle delta "allargate". Per un sistema solido mi aspetto che fra le distanze reticolari ci siano delle zone escluse, a probabilità nulla, che aumentando la temperatura diventano accessibili poiché il solido fonderà.

Per un **liquido** non ci sarà una totale perdita di correlazione, in particolare mi aspetto di trovare nella $g_l(r)$ delle strutture per r uguale alle lunghezze di legame, mi aspetto inoltre che non ci siano più zone escluse, oltre a $r \rightarrow 0$.

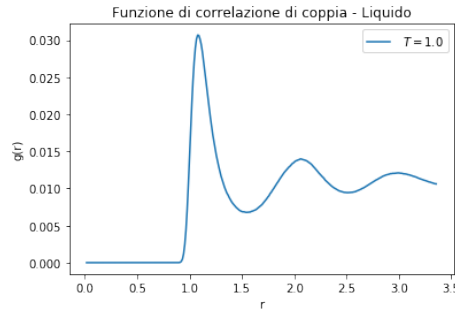


Figura 2.3: Funzione di correlazione di coppia per un liquido di Lennard-Jones

2.3 Informazioni sulla simulazione

Nelle simulazioni da me calcolate ho sempre effettuato calcoli su celle cubiche che rispettano le *Condizioni Periodiche al Contorno*, simulando quindi sistemi a volume costante. Per l'evoluzione temporale ho utilizzato il *Velocity Verlaish* (vedi Sezione 4).

3 Codici e programma

I programmi da me utilizzati sono più di uno. Il principale è il programma generato dal codice **LJ19.f90** e dai file sorgente **Const.f90**, **Funzioni.f90** e **Potenziale.f90**.

Come si può intuire dal nome il file **Const.f90** contiene le poche costanti da me utilizzate (solamente π e 2π), il kind e la funzione *gaus*(s, m) che genera una distribuzione gaussiana centrata in m e di deviazione standard s implementata con il metodo di Box-Muller (vedi Sezione (5.2)).

Il file **Funzioni.f90** contiene due subroutine che calcolano la Pressione e la Distribuzione delle velocità del sistema ma non sono state utilizzate nella mia simulazione.

Il file **Potenziale.f90** contiene la subroutine *interazione* che aggiorna l'array della forze f , calcola la *funzione di correlazione di coppia* e il contributo del viriale alla pressione.

Infine il file che contiene il codice del programma è **LJ19.f90**. Al suo interno troviamo i due termostati nel modulo **modulo1**, l'evoluzione temporale, la generazione delle particelle e delle loro velocità distribuite uniformemente nelle tre direzioni in $[-vmax, vmax]$, il calcolo dei coefficienti di diffusione e la scrittura dei dati sulle unità di output.

Le variabili fondamentali sono le seguenti:

Grandezza	Nome	Grandezza	Nome
Num. di particelle	nbody	Posiz. step temporale	it
Num. di step temporali	nstep	Step temporale	dt
Num. di dati in output	nsave	En. Potenziale	mepot
Dimensione array $g(r)$	nh	En. Cinetica	mekin
Array $g(r)$	gr	L cella periodica	L
Array posizioni	pos	L reticolo	Lcella
Array posizioni PBC	pospbc	Temperatura target	Ttarget
Array posizioni iniziali	poszero	Frequenza Termostato	freq
Array velocità	vel	Tipo di cella iniziale	celltype

Tabella 3.1: Parametri fissi delle simulazioni in unità di Lennard-Jones

Alcuni dei parametri che nominerò in seguito sono quindi collegati alle variabili qui sopra scritte, ad esempio $\rho = nbody/L^3$, $\delta = dt$ e $t_{simul} = dt * nstep$. Se ciò non risulterà ovvio allora verrà specificato.

Fra i file che si possono considerare sorgenti ci sono anche numerosi file che corrispondono ai cristalli cubici (SC, BCC e FCC) di cui con lato della cella cubica 1 e di diverse dimensioni per effettuare varie simulazioni con varie dimensioni della cella periodica, ho infatti scelto come punto di partenza sempre cristalli FCC che hanno quinte celle ripetute di $4 * (\text{numero di atomi})$

per lato)**3. Nelle mie simulazioni ho utilizzato solamente celle FCC con 32,108,256 e 500 atomi. La variabile *Lcella* riscalda nel programma le dimensioni dei cristalli che vengono letti univocamente dalle variabili *celltype* e *nbody* essendo i nomi dei file uguali a "\$celltype \$nbody .d".

Il programma compilato è stato chiamato LJAnd.x e riporto di seguito un esempio di domande del programma con rispettivi dati in input:

```
Continuation run?f
dynamics?t
annealing?f
Do you want to obtain a fixed temperature?t
Which temperature do you want?1.0
Enter .t. for Temperature rescaling or .f. for Anderson Termostat .t.
Enter the frequency of the Termostat0.01
Lenght of periodic cubic side?6.7
n of bodies?256
Which type of cell?FCC
Lenght of the primitive cell1.675
Compute g(r)?t
How many hits for the g(r)?300
how many temporal step in output?2000
time step: 0.01
n.step: 10000
Return the atoms inside the periodic cell?f
Compute velocity distribution?f
Do you want to compute the Pressure?f
FCC256.dvmax? 2.5
```

Figura 3.1: Esempio di run di LJAnd.x

Parallelamente al programma di simulazione ho implementato alcuni semplici script bash per automatizzare il processo di simulazione nelle fasi finali per il calcolo del calore specifico dovendo effettuare più di 100 simulazioni per ognuna delle tre modalità.

Gli script **Sim_CV_E**, **Sim_CV_Scaling** e **Sim_CV_And** sono stati utilizzati per effettuare simulazioni rispettivamente dell'ensemble microcanonico, del canonico con termostato a scaling e del canonico con termostato di Andersen a diverse temperature, tempi di simulazioni e dimensioni della cella ripetuta.

4 Ensemble Microcanonico

L'ensemble microcanonico è l'ensemble statistico con numero di particelle, volume ed energia costanti. Essendo i primi due parametri costanti per costruzione della simulazione dovremo accertarci che anche l'energia sia conservata. Conoscendo la forma del potenziale, la velocità delle particelle e chiaramente la loro posizione, la conservazione dell'energia può essere verificata controllando che la somma dell'energia cinetica e dell'energia potenziale del sistema sia costante del tempo. Affinché ciò si verifichi è necessario scegliere un buon algoritmo di evoluzione temporale del sistema che dovrà essere time-reversible poiché sappiamo essere una importante caratteristica collegata alla conservazione dell'energia. L'algoritmo scelto per questa simulazione è il *Velocity Verlet* le cui equazioni del moto sono:

$$x_+ = x_0 + \frac{F_0 \delta^2}{2m} + v_0 \delta \quad (4.1)$$

$$v_+ = v_0 + \frac{\delta}{2m}(F_0 + F_+) \quad (4.2)$$

è semplice dimostrare che è un algoritmo time-reversible e chiaramente l'evoluzione del sistema dipende, oltre che dalla forma del potenziale, dal parametro δ che rappresenta la discretizzazione del passo di evoluzione temporale.

Per ottenere quindi una buona simulazione di un ensemble microcanonico è necessario scegliere un parametro δ opportuno. Prendendo δ molto piccoli si ottiene una simulazione più fedele al sistema che si cerca di ricreare ma i tempi di simulazione si dilatano. Per δ grandi la simulazione sarà più veloce ma poco fedele e l'energia può presentare dei drift. Un modo per scegliere un parametro in maniera opportuna è scegliere alcune grandezze come sanity check della nostra simulazione. Nell'ensemble microcanonico questa è come già sottolineato l'energia totale.

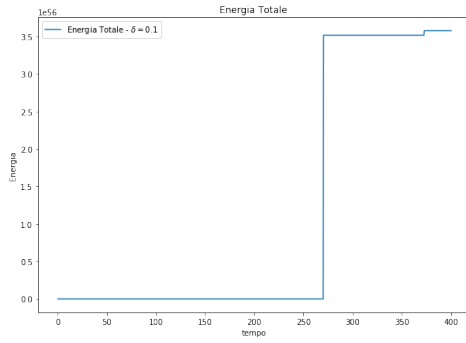
Per scegliere in maniera ottimale il parametro δ ho effettuato varie simulazioni di un liquido di Lennard-Jones al variare del parametro δ misurando l'energia totale del sistema con i seguenti parametri fissati

L	nbody	ρ	t_{simul}	$t_{Inizializ.}$	$Vmax$	Dati in Output
6.7	256	0.8512	40	2000	2.5	1000

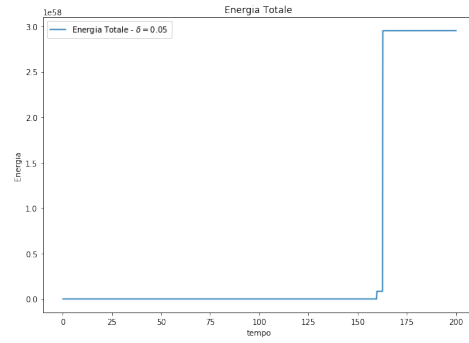
Tabella 4.1: Parametri fissi delle simulazioni in unità di Lennard-Jones

i valori scelti per le simulazioni sono $\delta \in \{0.1, 0.05, 0.02, 0.01, 0.008, 0.005, 0.002, 0.001\}$.

Notiamo che per i primi due valori abbiamo un chiaro drift dell'energia:



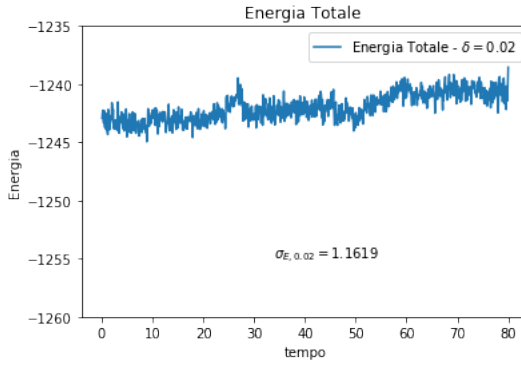
(a) Energia - $\delta = 0.1$



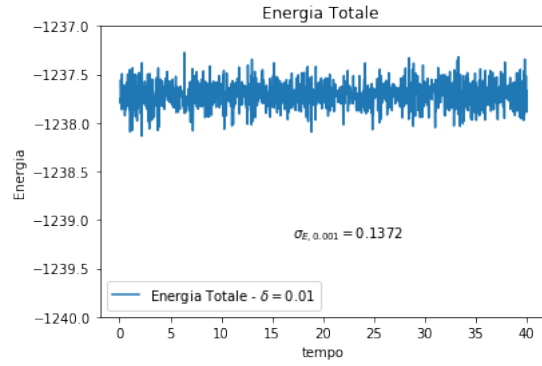
(b) Energia - $\delta = 0.05$

Figura 4.1: Drift energetici

Per valori inferiori invece si nota un leggero drift per $\delta = 0.02$ mentre per valori più piccoli non c'è più drift energetico.



(a) Energia - $\delta = 0.02$



(b) Energia - $\delta = 0.01$

Figura 4.2: Energie

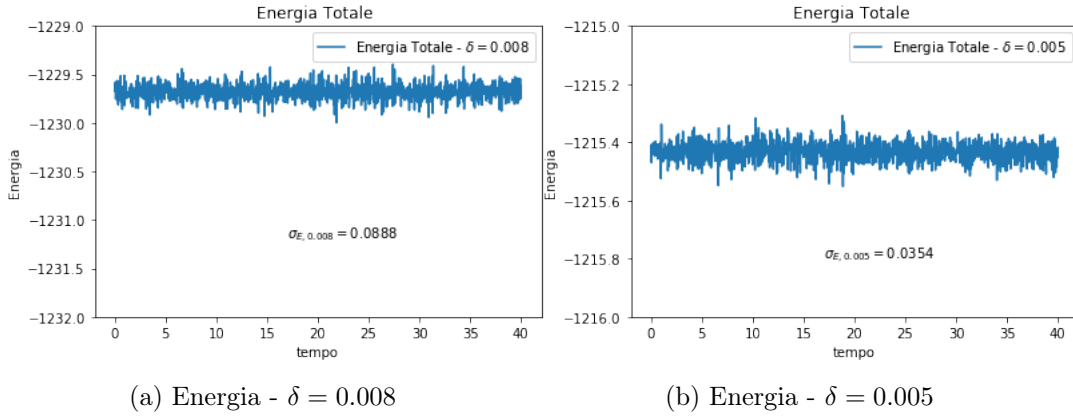


Figura 4.3: Energie

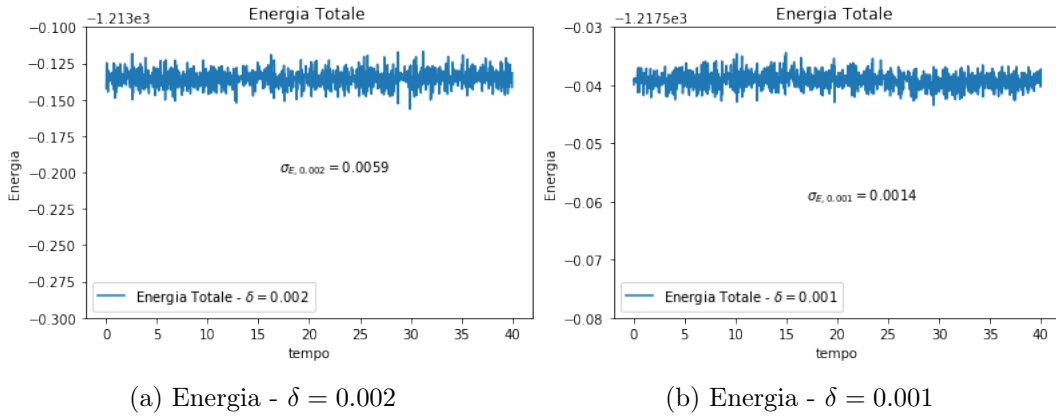
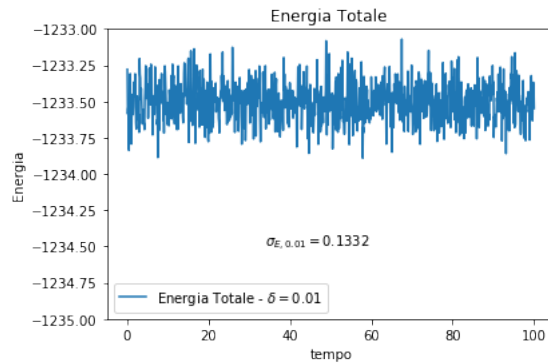
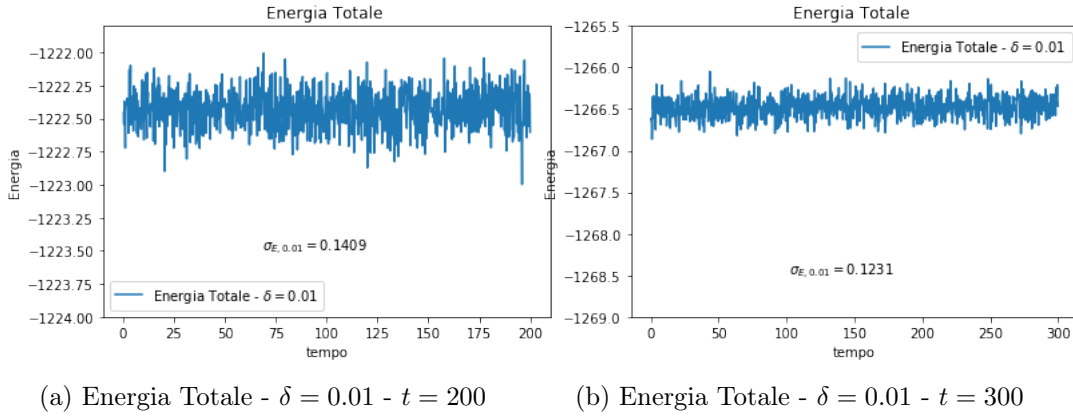


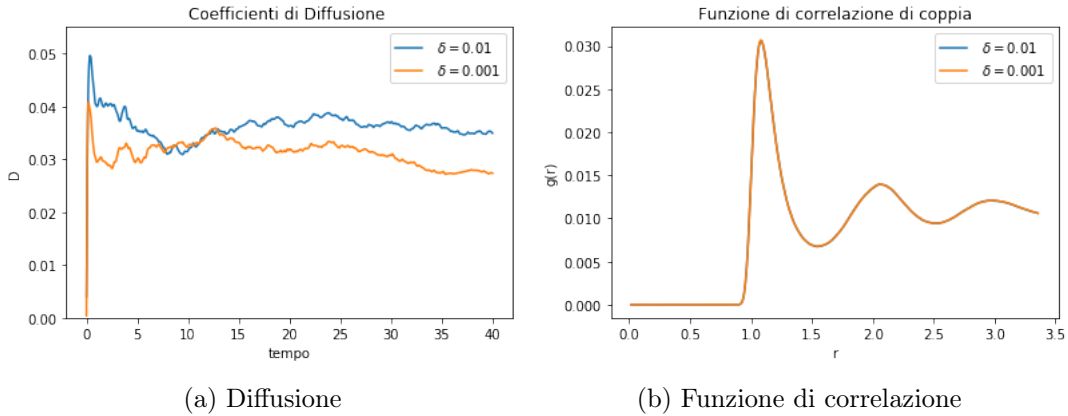
Figura 4.4: Energie

Ho scelto quindi di utilizzare $\delta = 0.01$ poichè le fluttuazioni, $\sigma_E \approx 10^{-1}$, sono piccole rispetto alle energie tipiche dei sistemi. Per verificare che non ci fosse un drift energetico su tempi più lunghi ho effettuato alcune simulazioni con tempi superiori $t = 100, 200, 300$ e non si sono verificati drift come mostrato dai seguenti grafici:

Figura 4.5: Energia Totale - $\delta = 0.01$ - $t = 100$

Figura 4.6: Valori per $\delta = 0.01$ e $t = 200, 300$

Durante le simulazioni ho verificato che il sistema si trovasse in forma liquida controllando la forma delle mie due grandezze di controllo, la funzione di correlazione di coppia e il coefficiente di diffusione. Di seguito ho riportato le due grandezze per $\delta = 0.01, 0.001$:

Figura 4.7: Valori per $\delta = 0.01$ e $\delta = 0.001$

Dai grafici risulta che il nostro sistema si trova in forma liquida avendo un coefficiente di diffusione costante e una funzione di correlazione di coppia praticamente coincidente per i due valori e che ricalca quella di un liquido di Lennard-Jones.

5 Ensemble Canonico

L'ensemble canonico è l'ensemble statistico (N,V,T) ovvero con numero di particelle, volume e temperatura costanti. Utilizzerò due algoritmi per fissare la temperatura, il **termostato a riscaldamento di velocità** e il **termostato di Andersen**. Per verificare che i termostati funzionano utilizzeremo l'energia cinetica come grandezza di controllo. Sappiamo infatti che l'energia cinetica totale essendo legata a gradi di libertà armonici nell'hamiltoniana è, per il teorema di equipartizione:

$$K_{tot}(T) = \frac{3}{2}NT \quad (5.1)$$

Posso quindi controllare il funzionamento dei termostati utilizzandoli per termalizzare un liquido di Lennard-Jones ad una temperatura T_{target} verificando che l'energia cinetica sia $K_{tot}(T_{target})$.

5.1 Validazione del termostato a riscaldamento di velocità

Il termostato a riscaldamento di velocità è probabilmente il più semplice algoritmo che permette di fissare la temperatura di un sistema fisico simulato. L'algoritmo prevede di riscaldare l'energia cinetica del sistema all'energia cinetica target riscaldando le velocità di tutte le particelle di un fattore α determinato come segue:

$$K \propto T, \quad K \propto \overline{v^2} \quad \rightarrow \quad \frac{v(T_{target})}{v(T_{sim})} = \sqrt{\frac{T_{target}}{T_{sim}}} = \alpha \quad (5.2)$$

Chiaramente riscaldare le velocità ad ogni step non avrebbe senso poiché otterrei un sistema troppo lontano dal sistema fisico che voglio simulare. Non mi aspetto chiaramente che questo meccanismo di termalizzazione riproduca un ensemble canonico poiché il meccanismo di rescaling è poco legato alla fisica dell'ensemble, rimane tuttavia un metodo semplice ed efficace per termalizzare un sistema alla temperatura voluta e mi aspetto che l'energia cinetica del sistema oscilli intorno a $K_{tot}(T)$ come prima definita. Dovrò scegliere di riscaldare le velocità con una frequenza ν_S opportuna tale da generare un sistema con la temperatura target. La scelta del parametro ν_S è fondamentale, un parametro troppo grande e vicino ad 1 genererà un sistema non fisico voglio quindi un ν più piccolo possibile. Voglio anche però un algoritmo che riesca a termalizzare il sistema in tempi sufficientemente brevi e che non sia troppo lento altrimenti tornerei ad una simulazione di un ensemble microcanonico. Per determinare il corretto valore di ν_S ho scelto di simulare un sistema con $\nu_S \in \{1, 0.5, 0.2, 0.1, 0.05, 0.02, 0.01\}$ e i seguenti parametri costanti:

L	N	ρ	t_{simul}	t_{term}	δ	Vmax	T_{target}	Dati in Output
6.7	256	0.8512	100	40	0.01	5.0	1.0	1000

Tabella 5.1: Parametri fissi delle simulazioni in unità di Lennard-Jones

Prima di ogni simulazione ho effettuato un run di termalizzazione lungo $t_{term} = 40$ per permettere al sistema di arrivare alla temperatura scelta. Mi aspetto che l'energia cinetica

dei sistemi termalizzato oscilli intorno a $K_{target} = \frac{3}{2}NT_{target} = 384$ che è segnata in azzurro. I grafici seguenti si riferiscono alla sola run di simulazione.

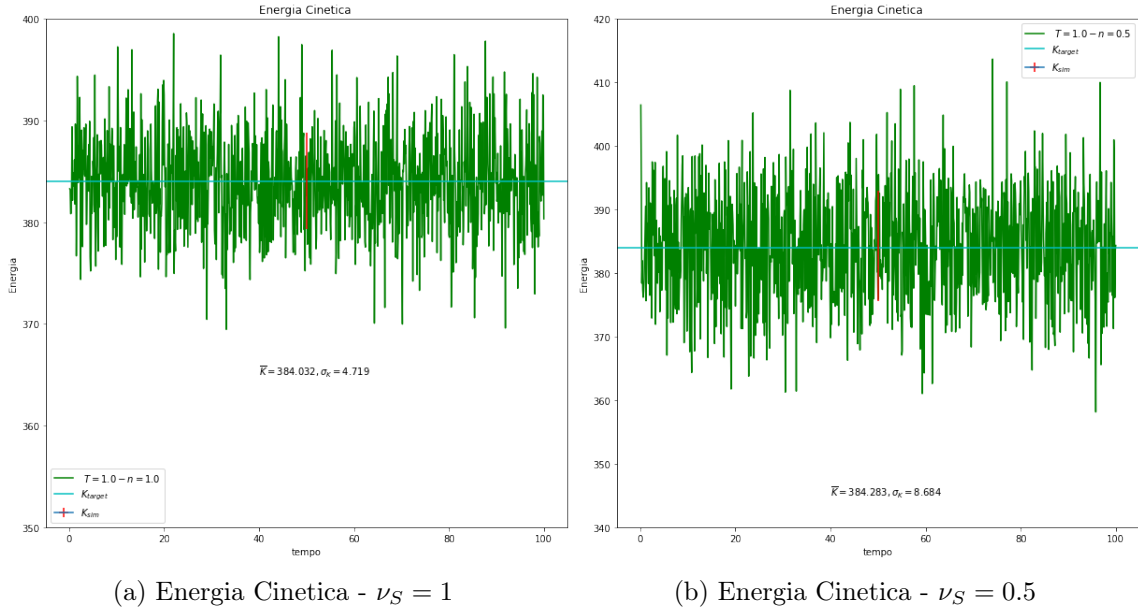


Figura 5.1: Energie Cinetiche

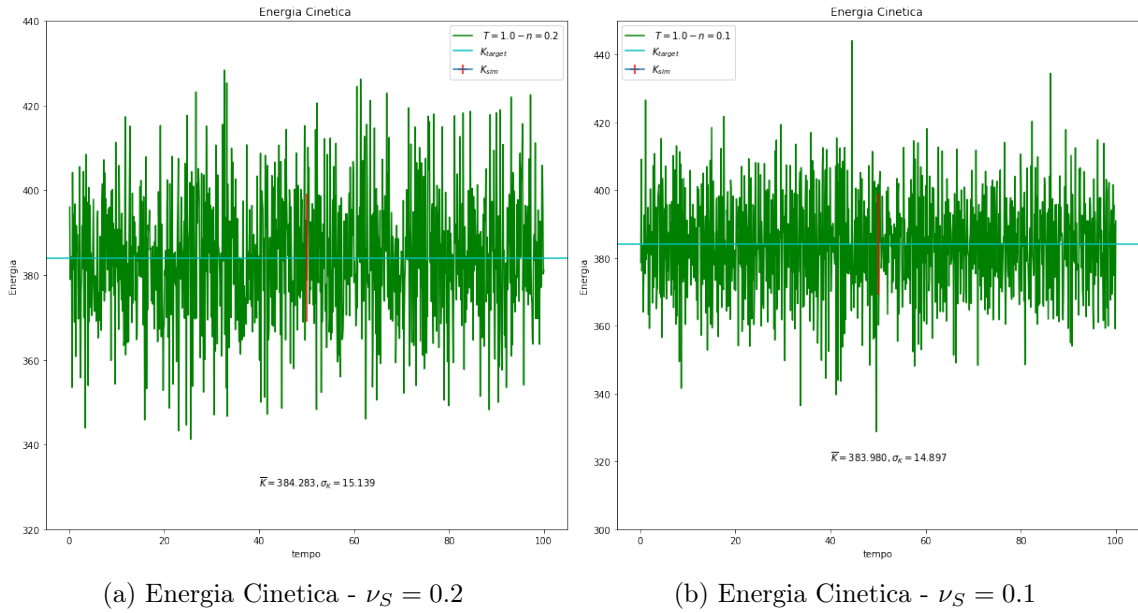


Figura 5.2: Energie Cinetiche

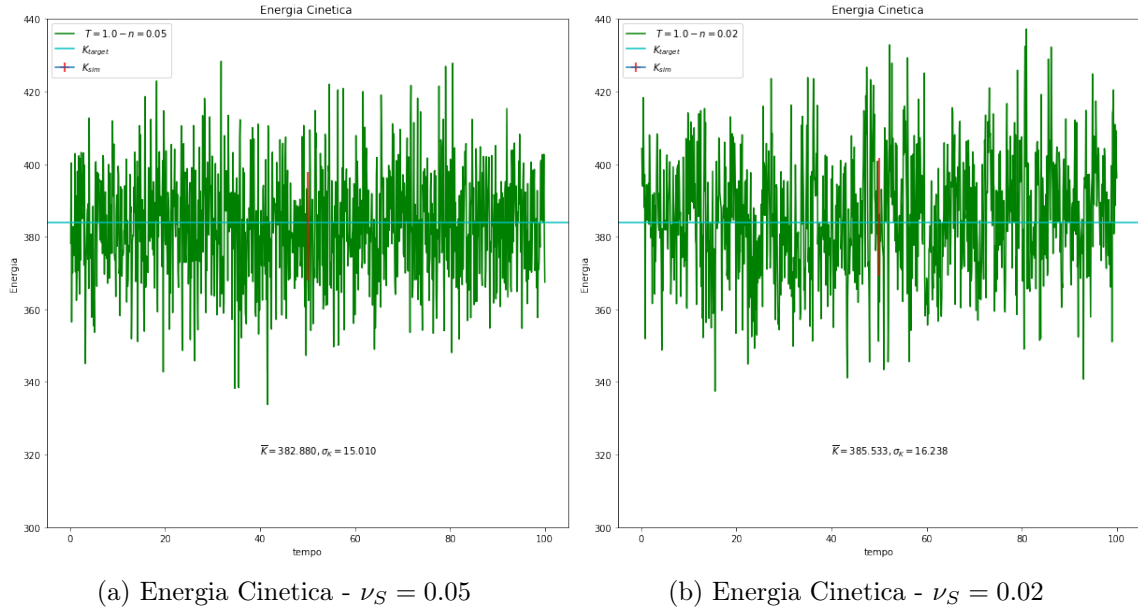


Figura 5.3: Energie Cinetiche

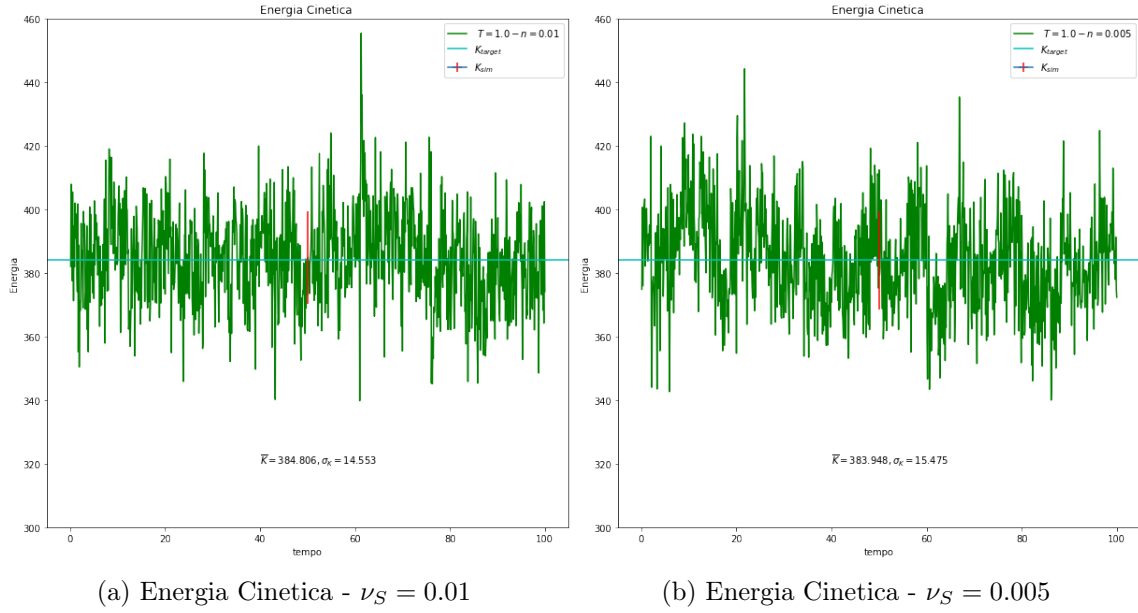


Figura 5.4: Energie Cinetiche

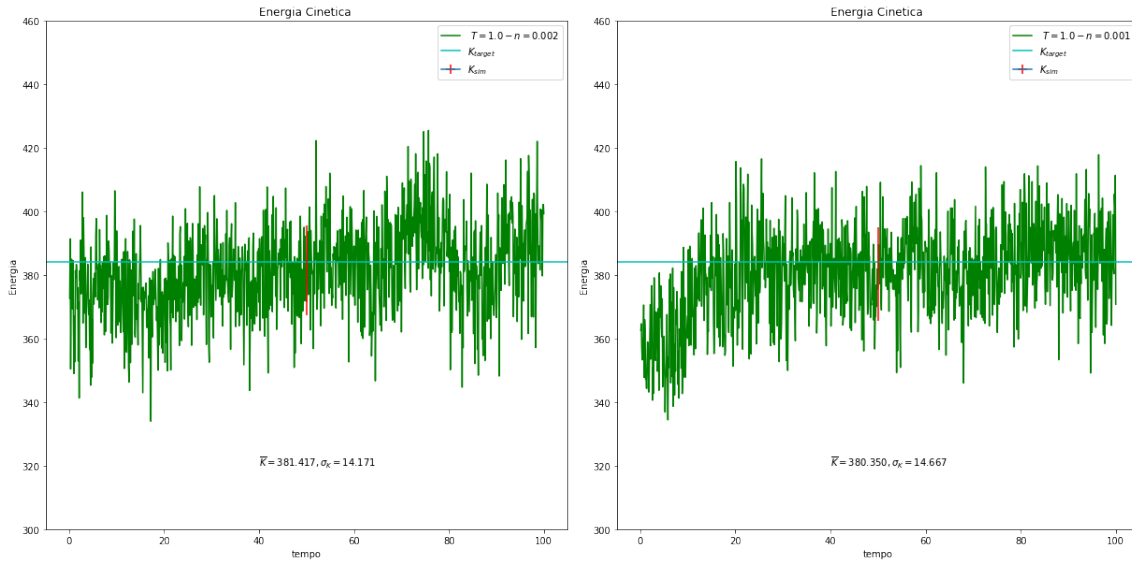
(a) Energia Cinetica - $\nu_S = 0.002$ (b) Energia Cinetica - $\nu_S = 0.001$

Figura 5.5: Energie Cinetiche

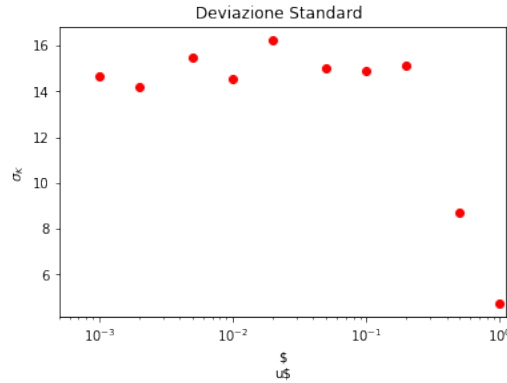


Figura 5.6: Deviazione Standard

Per valori di ν_S compresi fra 0.2 e 0.001 le oscillazioni sono all'incirca costanti come si vede nel grafico delle deviazioni standard.

Notiamo che per $\nu_S = 0.001, 0.002$ il valore medio si discosta più degli altri dal valore voluto di 384. Questo probabilmente perché il sistema termalizza troppo lentamente o perché il termostato non riesce a creare un sistema isoterma. Ho scelto quindi di utilizzare come valore per le mie simulazioni $\nu_S = 0.01$ così da avere un sistema sicuramente termalizzato in un tempo $t_{term} = 40$ e piccolissimo da non perturbare troppo il sistema.

Durante le simulazioni ho verificato che il sistema si trovasse in forma liquida controllando la forma delle mie due grandezza di controllo, la funzione di correlazione di coppia e il coefficiente di diffusione.

Di seguito ho riportato le due grandezze per $\nu_S = 0.1, 0.01, 0.001$:

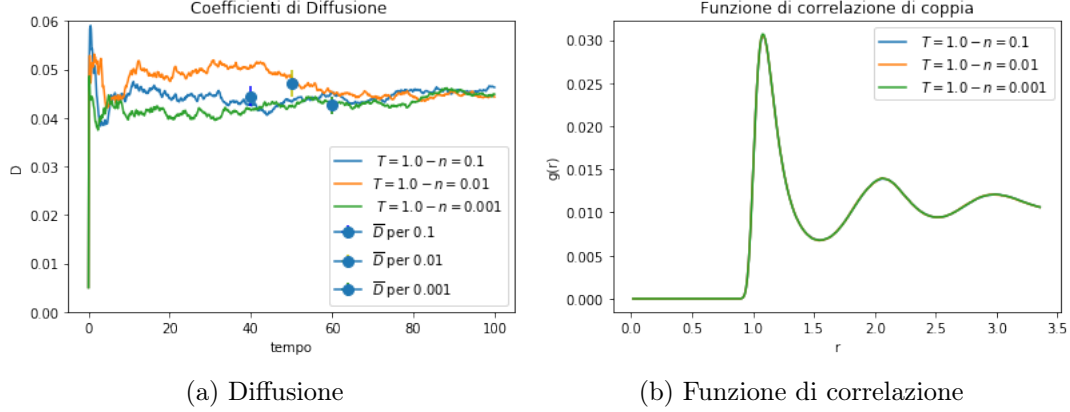


Figura 5.7: Valori per $\nu_S = 0.1, 0.01, 0.001$

5.2 Validazione del termostato di Andersen

Il termostato di Andersen è un metodo proposto dal fisico *Hans C. Andersen* in un famoso articolo del 1980 [2] che prevede di sostituire la velocità di una particella con una velocità estratta dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann con un certa frequenza ν_A . Andersen ha dimostrato che le media calcolate in un sistema fluido così termostatato sono uguali a quelle di un ensemble canonico. Anche qui la determinazione del parametro ν_A è fondamentale per validare l'algoritmo e la validazione dello stesso passerà per la scelta di un parametro opportuno. La *distribuzione di Maxwell-Boltzmann* è isotropa e dipende solo dal modulo della velocità:

$$dN(\vec{v}, T) = f(v, T)dv = 4\pi \left(\frac{1}{2\pi T} \right)^{3/2} v^2 e^{-v^2/2T} dv \quad (5.3)$$

Tuttavia per le generazioni di una velocità 3-dimensionale è più comodo riscriverla in coordinate cartesiane:

$$dN(\vec{v}, T) = \left(\frac{1}{2\pi T} \right)^{1/2} e^{-v_x^2/2T} dv_x \cdot \left(\frac{1}{2\pi T} \right)^{1/2} e^{-v_y^2/2T} dv_y \cdot \left(\frac{1}{2\pi T} \right)^{1/2} e^{-v_z^2/2T} dv_z \quad (5.4)$$

Da qui vediamo che le distribuzioni delle velocità nelle 3 direzioni cartesiane sono indipendenti e uguali, come ci aspettavamo essendo una distribuzione isotropa. In particolare sono hanno forma gaussiana con media nulla e $\sigma = \sqrt{T}$. Possiamo quindi generare facilmente le tre componenti con un algoritmo di generazione pseudo-casuale gaussiana. L'algoritmo scelto è *l'algoritmo di Box-Muller* che genera due variabili indipendenti, che seguono la distribuzione normale con media nulla e $\sigma = 1$, partendo da due variabili casuali, c_1 e c_2 , distribuite uniformemente in $[0,1]$:

$$Z_1 = \sqrt{-2 \ln(c_1)} \cos(2\pi c_2) \quad (5.5)$$

$$Z_2 = \sqrt{-2 \ln(c_2)} \sin(2\pi c_2) \quad (5.6)$$

Nel mio algoritmo ho scelto di utilizzare la definizione di Z_1 per generare le componenti delle velocità delle particelle.

La scelta del parametro ν_A come già detto è fondamentale, un parametro troppo grande e vicino ad 1 genererà un sistema troppo lontano dalla realtà fisica. L'ideale è un ν_A più piccolo possibile ma non troppo altrimenti rientro nella simulazione di un sistema microcanonico. Voglio inoltre un algoritmo che riesca a termalizzare il sistema in tempi sufficientemente brevi. Per determinare il corretto valore di ν_A ho scelto di simulare un sistema con $\nu_A \in \{0.5, 0.2, 0.1, 0.05, 0.02, 0.01, 0.005, 0.002, 0.001, 0.0001\}$ e i seguenti parametri costanti:

L	N	ρ	t_{simul}	t_{term}	δ	Vmax	T_{target}	Dati in Output
6.7	256	0.8512	100	50	0.01	5.0	1.0	1000

Tabella 5.2: Parametri fissi delle simulazioni in unità di Lennard-Jones

Prima di ogni simulazione ho effettuato un run di termalizzazione lungo $t_{term} = 50$ per permettere al sistema di arrivare alla temperatura scelta. Mi aspetto che l'energia cinetica dei sistemi termalizzato oscilli intorno a $K_{target} = \frac{3}{2}NT_{target} = 384$ che è segnata in azzurro. I grafici seguenti si riferiscono alla sola run di simulazione.

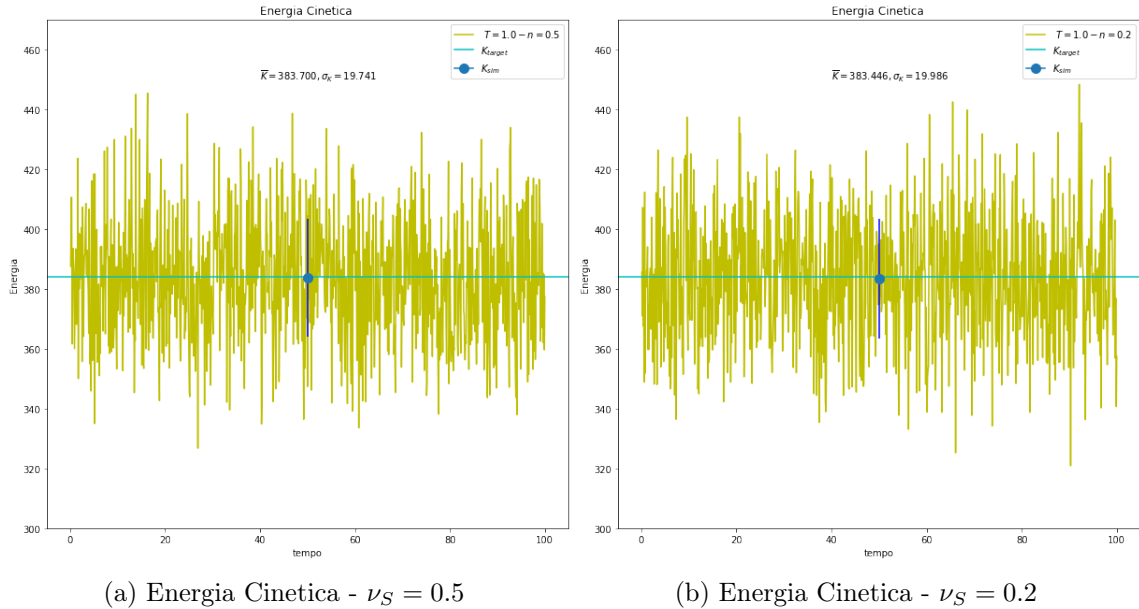


Figura 5.8: Energie Cinetiche

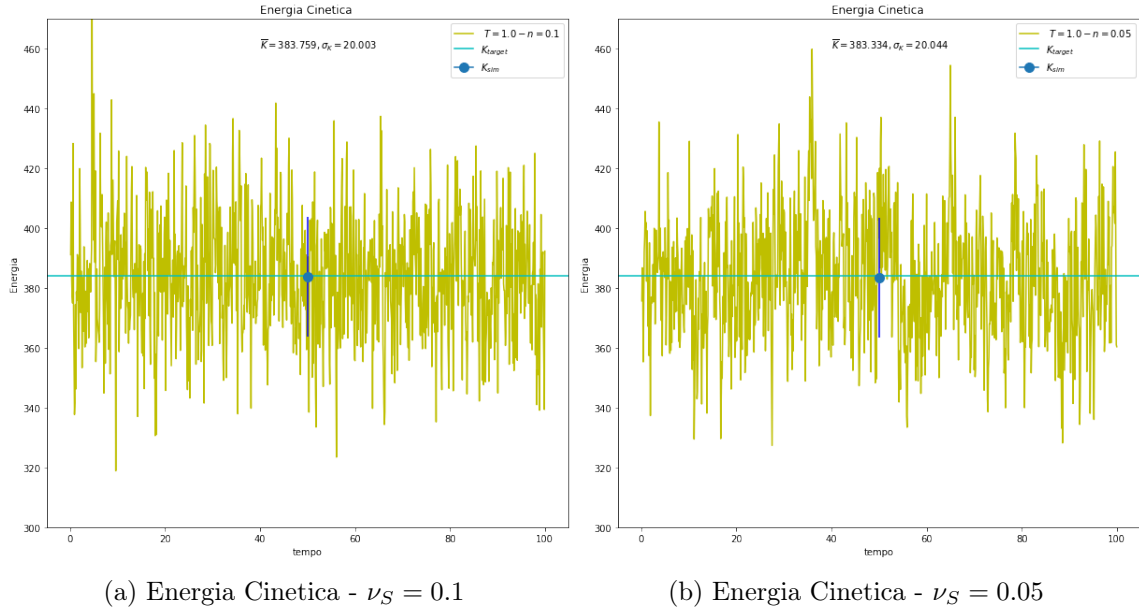


Figura 5.9: Energie Cinetiche

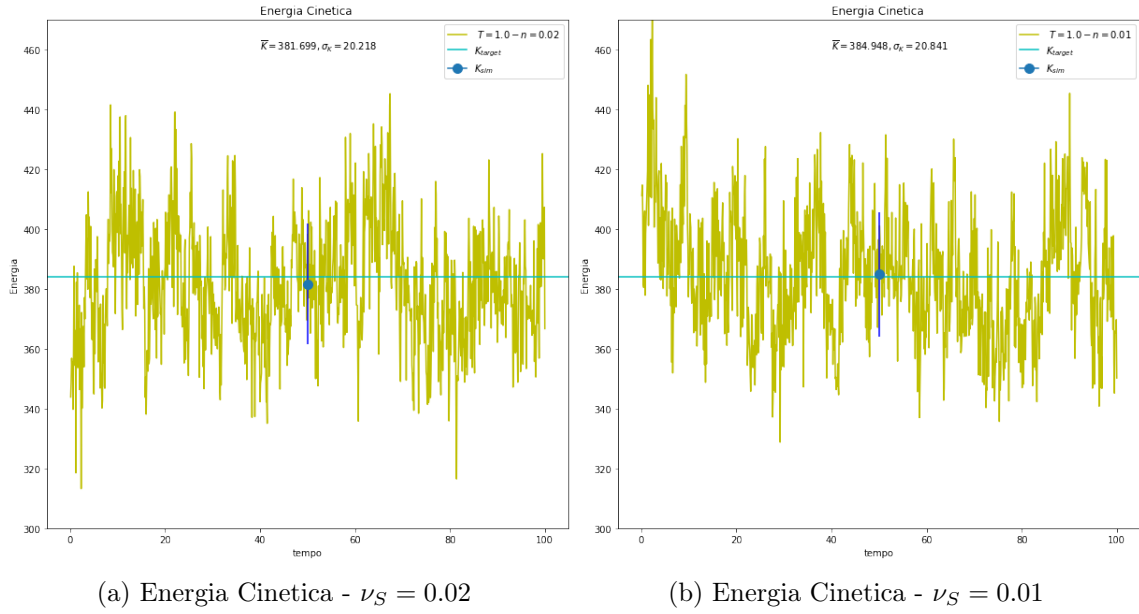


Figura 5.10: Energie Cinetiche

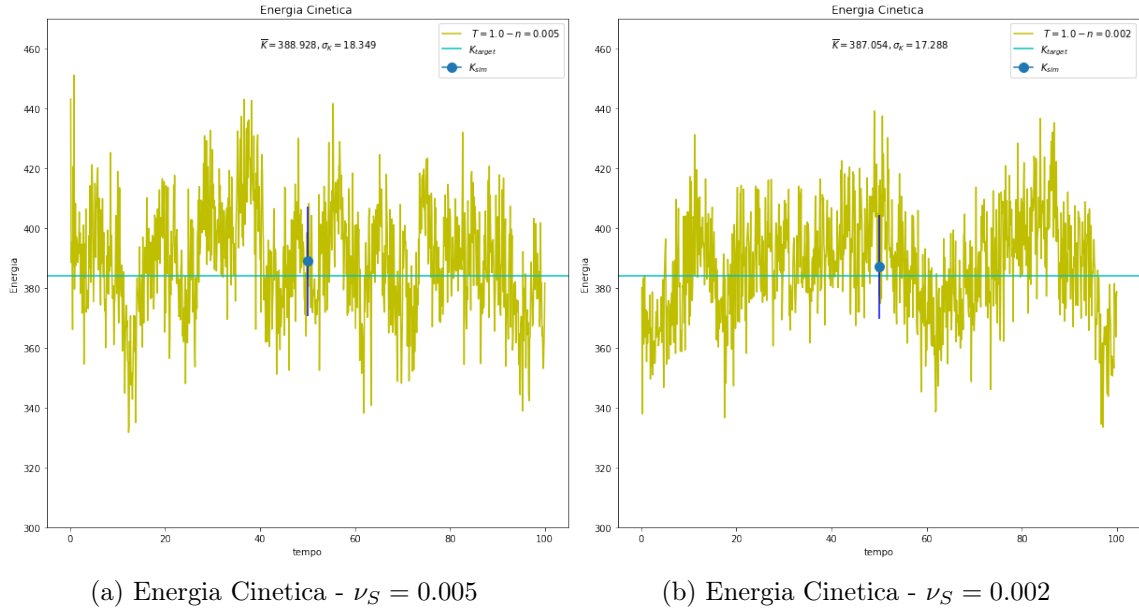


Figura 5.11: Energie Cinetiche

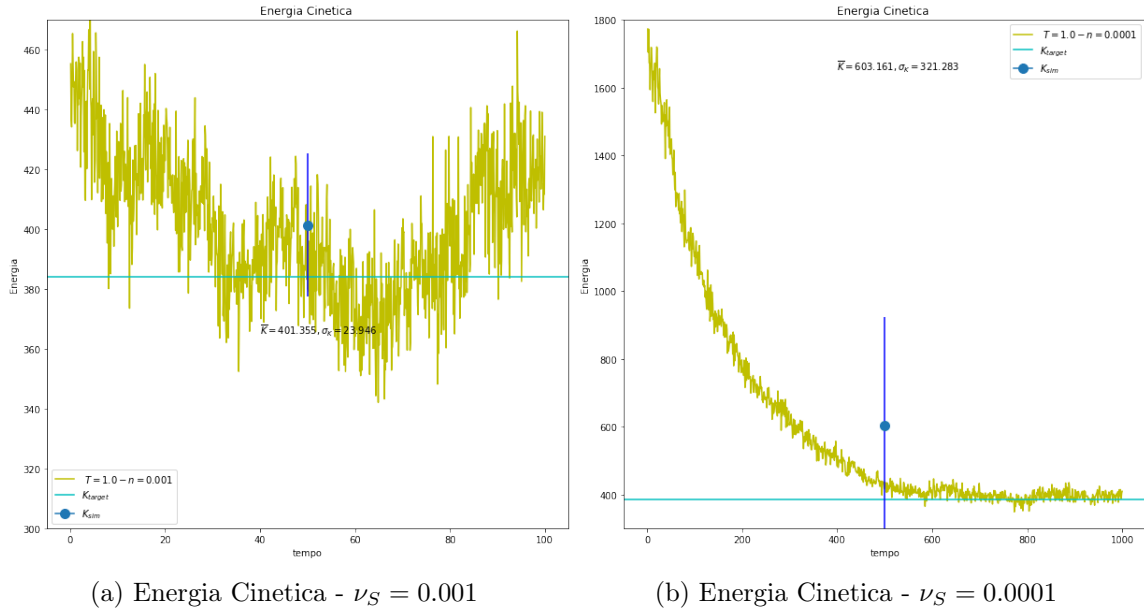


Figura 5.12: Energie Cinetiche

Le simulazioni con $\nu_A = 0.001, 0.002, 0.005$ presentano tutte una K_{sim} superiore alla K_{target} questo potrebbe significare che il sistema non termalizza abbastanza velocemente. Ho effettuato il run con $\nu_A = 0.0001$ in un tempo superiore per verificare che i tempi di termalizzazione risultano essere troppo lunghi per valori troppo piccoli di ν_A . Come valore piccolo che garantisca una veloce termalizzazione ho scelto $\nu_A = 0.01$. Per validare la mia scelta ho effettuato anche più simulazioni con questa frequenza, di lunghezza $t = 200, 300$:

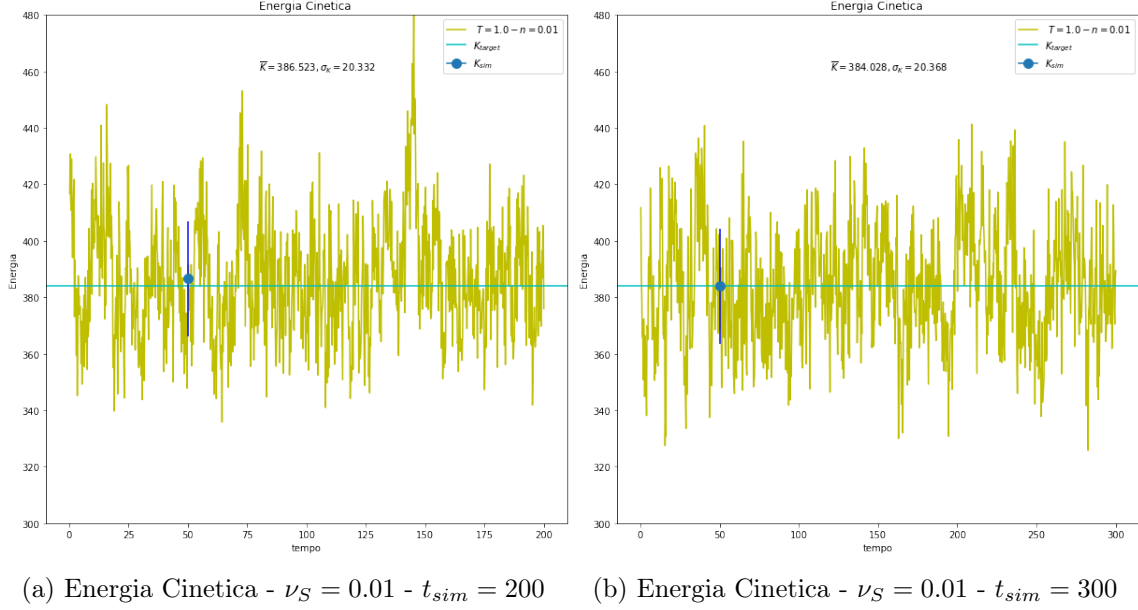


Figura 5.13: Energie Cinetiche

Si nota dai grafici e dai valori delle oscillazioni che il sistema effettivamente termalizza in $t_{term} = 50$ e non si notano variazioni nelle oscillazioni per la frequenza scelta in un intorno abbastanza largo di valori di ν_A .

Durante le simulazioni ho verificato che il sistema si trovasse in forma liquida controllando la forma delle mie due grandezze di controllo, la funzione di correlazione di coppia e il coefficiente di diffusione. Di seguito ho riportato le due grandezze per $\nu_S = 0.1, 0.01, 0.001$:

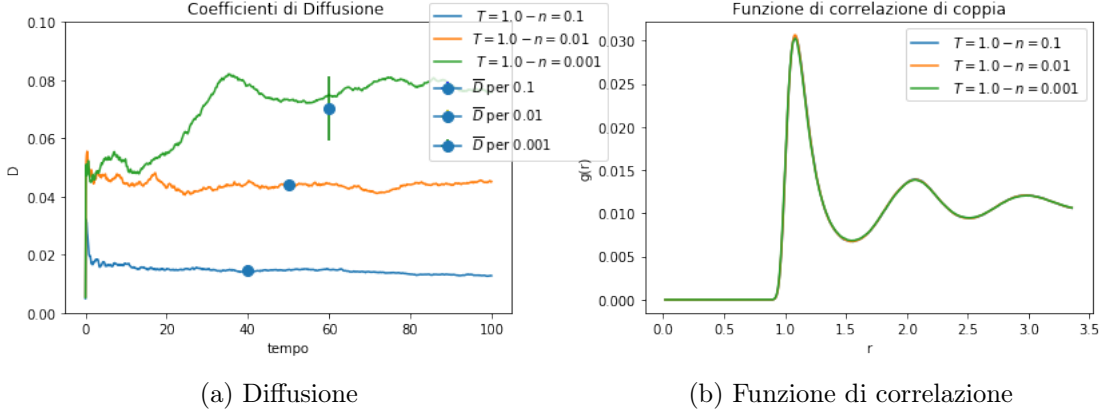


Figura 5.14: Valori per $\nu_S = 0.1, 0.01, 0.001$

Il grafico della diffusione potrebbe far pensare che c'è qualche problema nella simulazione perché il coefficiente non è lo stesso nelle tre simulazioni. Il problema sta nel fatto che la diffusione non è una buona proprietà per studiare un sistema termalizzato "alla Andersen" poiché è strettamente collegato con la funzione di autocorrelazione della velocità. Una particella che subisce un "urto casuale" dal termostato di Andersen perde tutta l'informazione sulla sua velocità iniziale, questo diminuisce la funzione di autocorrelazione e quindi il coefficiente di diffusione misurato. Il valore reale del coefficiente di diffusione sarà quindi sicuramente più vicino al coefficiente della simulazione con frequenza di urti minore. Notiamo inoltre che il coefficiente di diffusione per $\nu = 0.001$ sembra diventare costante solo dopo un certo punto della simulazione. Questo potrebbe voler dire ancora che il sistema non è completamente termalizzato validando di nuovo la scelta di $\nu = 0.01$ come parametro per le future simulazioni.

6 Calore Specifico nell'ensemble Canonico

Il calore specifico per un *Ensamble Canonico* è legato alle fluttuazioni dell'energia totale dell'ensemble. Ricordando la definizione di Calore Specifico a volume costante $C_V = \left. \frac{1}{N} \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_V$ nell'ensemble canonico possiamo calcolarlo come:

$$\begin{aligned} C_V &= \left. \frac{1}{N} \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{1}{N} \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{1}{N} \frac{d\beta}{dT} \frac{dE}{d\beta} \right|_V = \frac{\beta^2}{N} \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2} = \frac{\beta^2}{N} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \Big|_V \\ &= \frac{\beta^2}{N} \left(- \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right) = \frac{\beta^2}{N} \left(- \langle E \rangle^2 + \langle E^2 \rangle \right) = \frac{\beta^2}{N} \sigma_E^2 \end{aligned} \quad (6.1)$$

Le medie nella equazione precedente che sono medie di ensemble e nelle simulazioni molecolari ciò si può calcolare sono solo medie temporali. Tuttavia sotto ipotesi di ergodicità i due valori tendono a coincidere quindi si possono calcolare le medie di ensemble come medie temporali. Il calore specifico dipende dalla temperatura sia attraverso le fluttuazioni dell'energia totale sia tramite il coefficiente $\beta = \frac{1}{T}$. Quest'ultimo può essere ricavato invertendo l'equazione (5.1), $\beta = \frac{3}{2} \frac{N}{K}$, ottenendo quindi:

$$C_V = \frac{9}{4} N \frac{\sigma_E^2}{K^2} \quad (6.2)$$

6.1 Termostato a riscaldamento

Per il termostato a riscaldamento ho effettuato delle simulazioni fissando la densità $\rho = 0.8512$, il tempo di temralizzazione $t_{term} = 50$ e variando i seguenti parametri:

- **Tempo di simulazione:** $t_{sim} = 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400$
- **Temperatura:** $T = 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3$
- **Numero di atomi e Lunghezza della cella:** $(N, L) = (32, 3.35), (108, 5.025), (256, 6.7), (500, 8.375)$

ho analizzato i dati di tutte queste simulazioni e riporto di seguito i risultati correlati da grafici.

6.1.1 Dipendenza da T e (N,L)

Per studiare la dipendenza dalla temperatura e dalla dimensione della simulazione ho scelto di utilizzare i dati con tempo di simulazione maggiore $t_{sim} = 300$. Ho utilizzato per il calcolo del calore specifico le due definizioni di C_V dipendente da T o da K per verificare che fossero equivalenti:

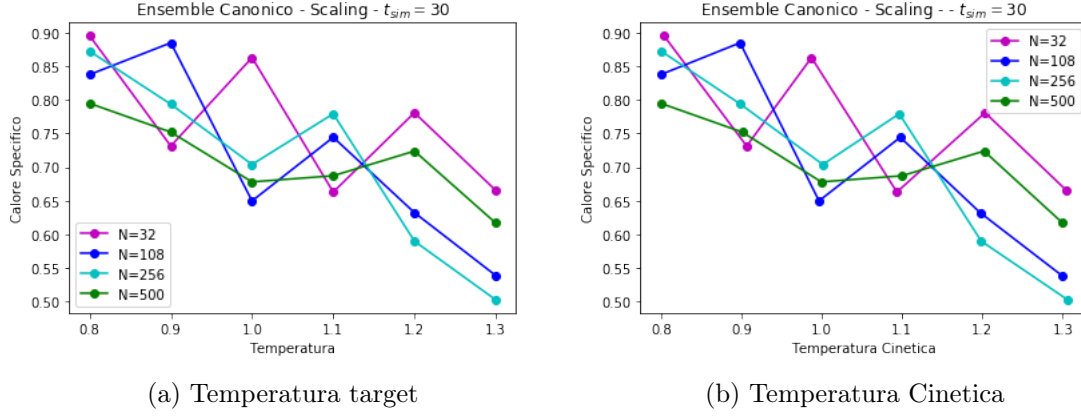


Figura 6.1: Calore Specifico - Termostato a Scaling

I due grafici sono corrispondenti, al più di qualche piccola fluttuazione della temperatura, e mostrano apparentemente che il calore specifico diminuisce con la temperatura. Ho effettuato una regressione lineare per calcolare l'andamento del Calore Specifico e ho trovato il seguente risultato:

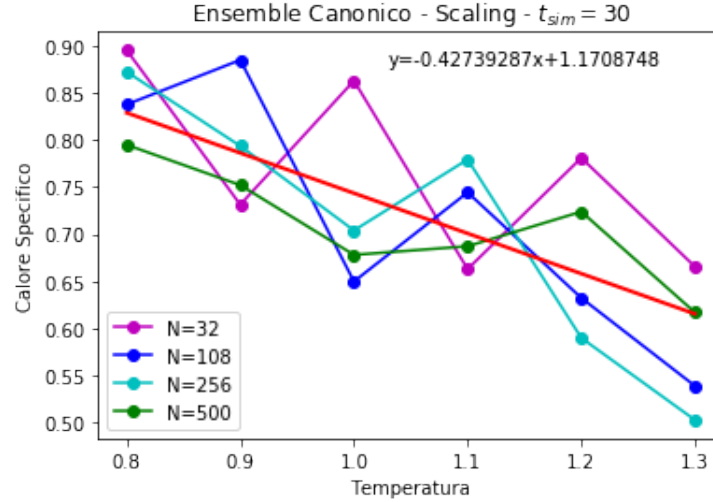


Figura 6.2: Dipendenza da T e N e retta di regressione

La retta di regressione $y = -0.42739287x + 1.1708748$ sembra ricalcare abbastanza bene i dati. Con una quantità maggiore di dati e tempi di simulazioni più lunghi sarebbe stato possibile anche calcolare l'errore sul calore specifico e un valore più preciso dello stesso.

6.1.2 Dipendenza dal tempo di simulazione

Per verificare la dipendenza dal tempo di simulazione ho preso le simulazioni con 500 particelle e le ho graficate in funzione di T e t_{sim} :

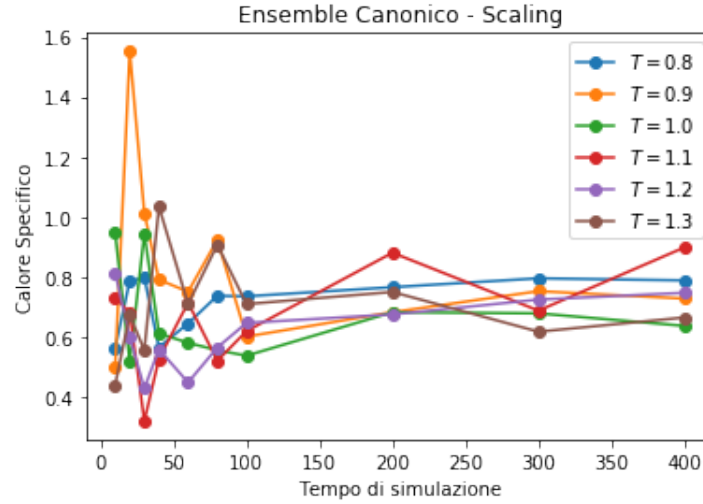


Figura 6.3: Misure con $N=500$

Sembra che i valori tendano a fluttuare molto anche con tempi di simulazione dell'ordine di 100. Non possiamo quindi essere certi di trovarci in una zona in cui il calcolo è indipendente dal tempo di simulazione tuttavia possiamo immaginare di ottenere un valore sufficientemente buono mediando i dati su tutti i tempi. Così facendo ottengo il seguente risultato:

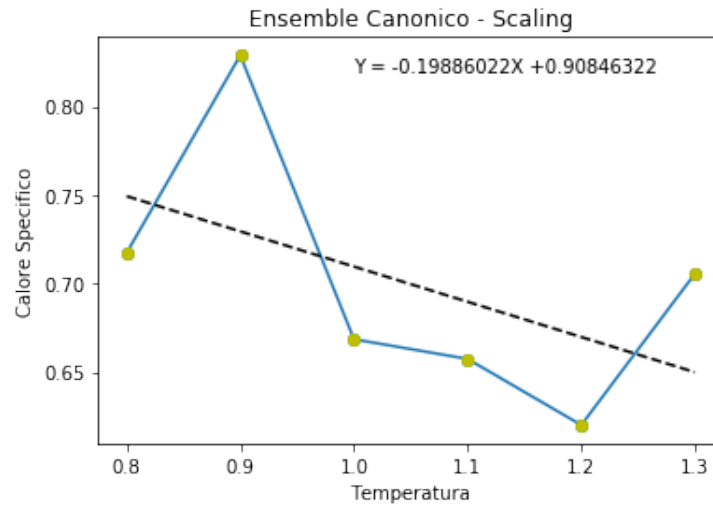


Figura 6.4: Dipendenza da T

La retta $Y = -0.19886022X + 0.90846322$ rispecchia l'andamento precedentemente misurato ma ancora una volta siamo limitati da tempi di evoluzione non abbastanza lunghi che non ci permettono di determinare una funzione precisa per il calore specifico.

6.2 Termostato di Andersen

Per il termostato di Andersen ho effettuato delle simulazioni fissando la densità $\rho = 0.8512$, il tempo di temralizzazione $t_{term} = 50$ e variando i seguenti parametri:

- **Tempo di simulazione:** $t_{sim} = 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400$
- **Temperatura:** $T = 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3$
- **Numero di atomi e Lunghezza della cella:** $(N, L) = (32, 3.35), (108, 5.025), (256, 6.7), (500, 8.375)$

ho analizzato i dati di tutte queste simulazioni e riporto di seguito i risultati correlati da grafici.

6.2.1 Dipendenza da T e (N,L)

Per studiare la dipendenza dalla temperatura e dalla dimensione della simulazione ho scelto di utilizzare i dati con tempo di simulazione maggiore $t_{sim} = 300$. Ho utilizzato per il calcolo del calore specifico le due definizioni di C_V dipendente da T o da K per verificare che fossero equivalenti:

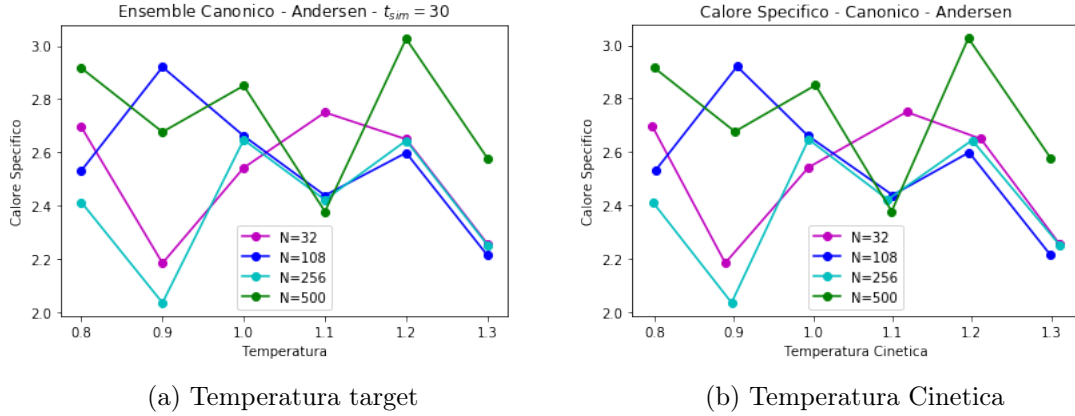


Figura 6.5: Calore Specifico - Termostato di Andersen

I due grafici sono corrispondenti, al più di qualche piccola fluttuazione della temperatura. Dai grafici non si intuisce una chiara relazione fra calore specifico e temperatura e, cosa più importante, il valore del calore specifico differisce di molto dalla simulazione con scaling di temperatura. Non sembra esserci una dipendenza dalla dimensione della simulazione quindi ho effettuato una regressione utilizzando tutti i dati e ho trovato il seguente risultato:

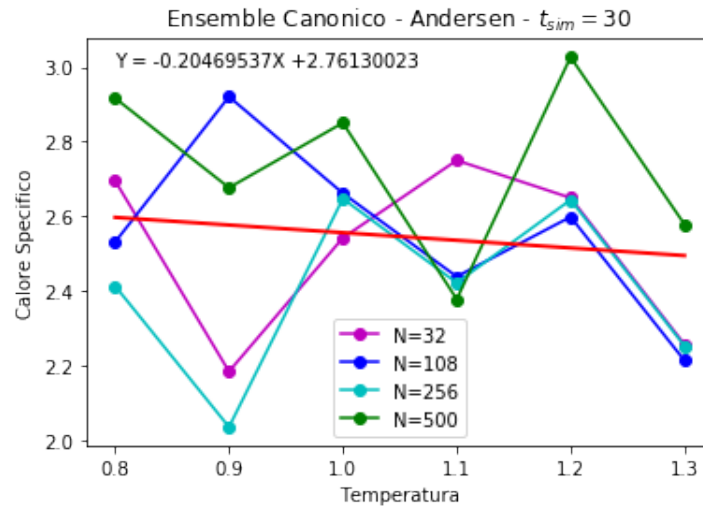


Figura 6.6: Dipendenza da T e N

La retta di regressione $Y = -0.20469537X + 2.76130023$ sembra indicare un andamento simile a quella del termostato di scaling per la pendenza della retta ma con calori specifici maggiori.

Con una quantità maggiore di dati e simulazioni sarebbe stato possibile anche calcolare l'errore sul calore specifico e un valore medio su più simulazioni.

6.2.2 Dipendenza dal tempo di simulazione

Per verificare la dipendenza dal tempo di simulazione ho preso le simulazioni con 500 particelle e le ho graficate in funzione di T e t_{sim} :

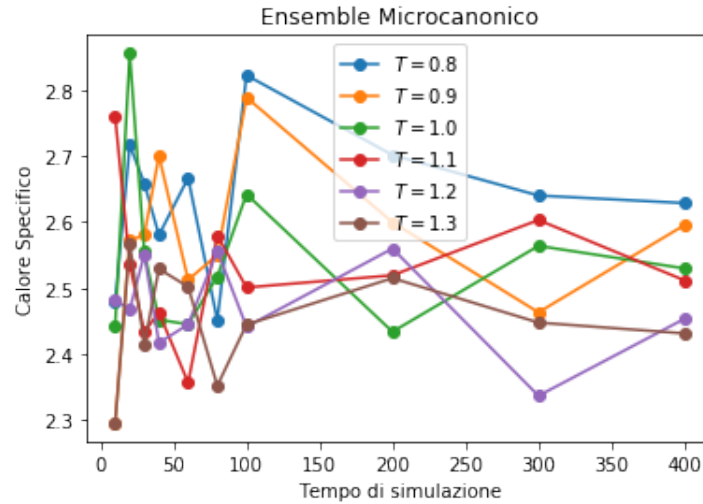


Figura 6.7: Misure con $N=500$

I dati sembrano oscillare molto intorno agli stessi valori. Probabilmente la lunghezza delle simulazioni non è sufficiente a far convergere i valori del calore specifico. Ho deciso quindi di media i valori a tempi differenti per vedere se è possibile estrapolare una dipendenza dalla temperatura. Il risultato è il seguente:

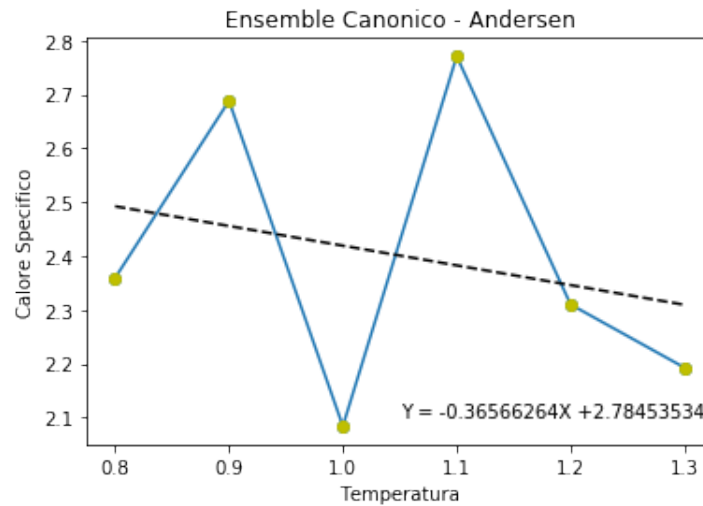


Figura 6.8: Dipendenza da T

La retta di regressione calcolata con i minimi quadrati $Y = -0.36566264X + 2.78453534$ sembra confermare che il calore specifico diminuisca all'aumentare della temperatura ma non ci permette di identificare bene una funzione di dipendenza.

7 Calore Specifico nell'ensemble Microcanonico

Similmente a come calcolato in precedenza il calore specifico in un ensemble canonico, il calore specifico di un *Ensamble Microcanonico* è legato alle fluttuazioni dell'energia cinetica dell'ensemble ² dalla relazione:

$$\sigma_K^2 = \frac{3}{2}NT^2\left(1 - \frac{3}{2C_V}\right) \quad (7.1)$$

Invertendo e ricordando che $T = \frac{2}{3}\frac{K}{N}$ ottengo:

$$C_V = \left(\frac{2}{3} - N\frac{\sigma_K^2}{K^2}\right)^{-1} \quad (7.2)$$

Da notare che per un gas non interagente, dove $\sigma_K = 0$ ottengo $C_V = \frac{3}{2}$ che è proprio il calore specifico per un gas perfetto in unità di Lennard-Jones.

Ho effettuato delle simulazioni fissando la densità $\rho = 0.8512$ e variando i seguenti parametri:

- **Tempo di simulazione:** $t_{sim} = 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 200, 300, 400$
- **Temperatura:** $T = 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3$
- **Numero di atomi e Lunghezza della cella:** $(N, L) = (32, 3.35), (108, 5.025), (256, 6.7), (500, 8.375)$

ho analizzato i dati di tutte queste simulazioni e riporto di seguito i risultati correlati da grafici.

²Vedere per esempio il capitolo 2 di [3]

7.0.1 Dipendenza da T e (N,L)

Per studiare la dipendenza dalla temperatura e dalla dimensione della simulazione ho scelto di utilizzare i dati con tempo di simulazione maggiore $t_{sim} = 300$.

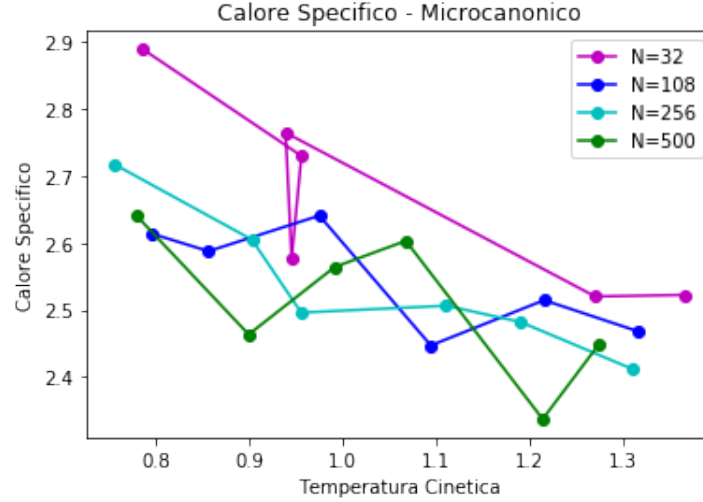


Figura 7.1: Dipendenza da T e N

Da grafico risulta chiara ancora una volta che il calore specifico diminuisce all'aumentare della temperatura e i valori non sono molto distanti da quelli del termostato a scaling. Effettuando come in precedenza una regressione utilizzando solamente i dati per $T = 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2$ e $N = 108, 256, 500$ ho trovato il seguente risultato:

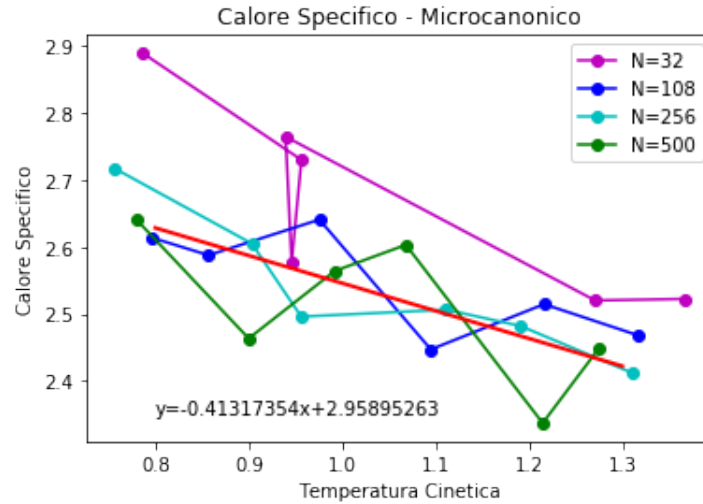


Figura 7.2: Dipendenza da T e N e retta di regressione

La retta di regressione calcolata con i minimi quadrati $y = -0.41317354x + 2.95895263$ sembra ricalcare abbastanza bene i dati. Con una quantità maggiore di dati e simulazioni

sarebbe stato possibile anche calcolare l'errore sul calore specifico e un valore medio su più simulazioni.

7.0.2 Dipendenza dal tempo di simulazione

Per verificare la dipendenza dal tempo di simulazione ho preso le simulazioni con 500 particelle e le ho graficate in funzione di T e t_{sim} :

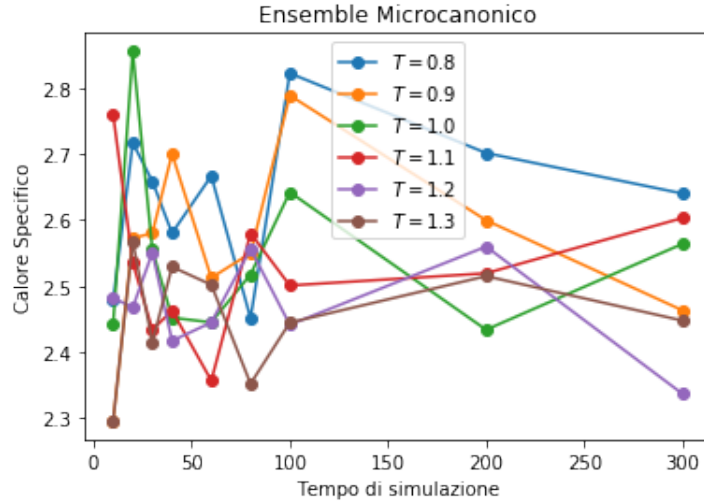


Figura 7.3: Misure con $N=500$

Da questi dati non si evince una chiara convergenza ad uno specifico valore. Questo potrebbe significare che anche per $t_{sim} = 400$ il calore specifico oscilla intorno al suo valor vero e quindi sono necessari tempi di simulazione più lunghi. In tal caso posso pensare di mediare i valori a tempi differenti e ottenere il calore specifico in dipendenza della sola temperatura. Il risultato è:

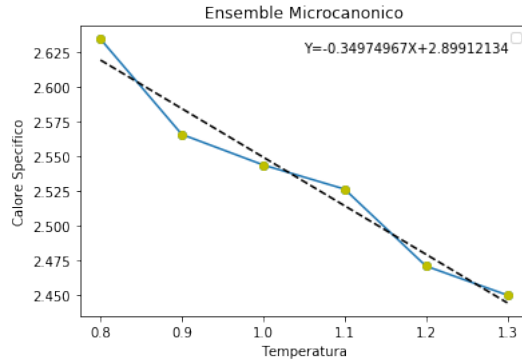


Figura 7.4: Regressione lineare

la retta di regressione calcolata con i minimi quadrati, $Y = -0.34974967X + 2.89912134$, conferma la tendenza trovata in precedenza.

8 Confronto dei risultati e conclusioni

Dalle simulazioni da me condotte appare che il calore specifico diminuisca con l'aumentare della temperatura. Tuttavia non avendo potuto effettuare simulazioni più lunghe non ho potuto isolare l'errore casuale sulle σ_K e σ_E che porta a oscillazioni dei valori simulati intorno al valor vero.

Il valore meno affidabile è quello del *termostato a scaling* essendo il processo di riscaldamento della temperatura totalmente non-fisico, le fluttuazioni dell'energia cinetica smorzate dal re-scaling probabilmente attutiscono le fluttuazioni dell'energia totale e quindi portano ad una sottostima del calore specifico.

Il calore specifico misurato nell'*ensemble microcanonico* invece dovrebbe essere il più affidabile poiché oltre alla discretizzazione del passo temporale non entrano in gioco altre approssimazioni o fonti di errore. Risulta infatti anche il più coerente nel fit lineare effettuato.

Il calore specifico misurato con il *termostato di Andersen*, poiché derivato da medie d'ensemble di quantità termodinamiche, dovrebbe essere equivalente al calore specifico calcolato nell'*ensemble canonico* e la retta di regressione ottenuta mediando tempi differenti conferma che il valore coincide con quello misurato nell'ensemble microcanonico.

I dati sono coerenti con quelli trovati in letteratura³. Plottando i dati ottenuti nell'ensemble microcanonico con quelli dell'articolo citato con $\rho = 0.85$ otteniamo:

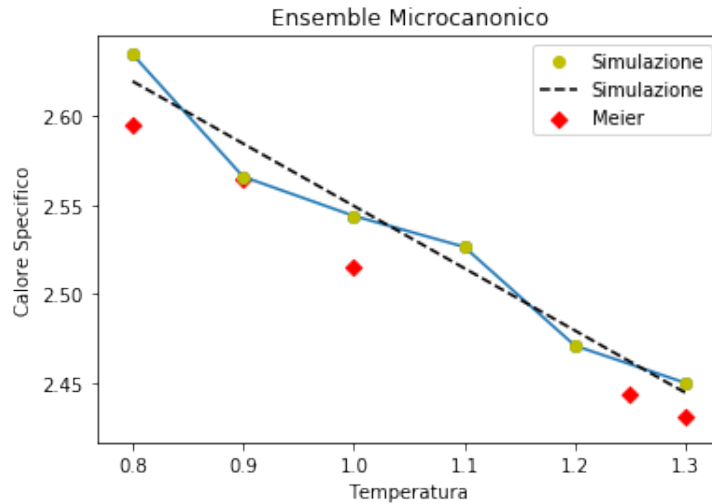


Figura 8.1: Confronto dati con [4]

I valori simulati da me sembrano essere leggermente superiori, tuttavia il sistema non è perfettamente poiché ha una densità leggermente superiore che in questo range di temperature aumenta il calore specifico⁴ e poiché l'oscillazione della temperatura può portare a risultati differenti.

Nel complesso la simulazione sembra confermare le misure in letteratura in modo soddisfacente.

³Vedi Tabella D.1 di [4]

⁴ Vedi sempre [4]

Riferimenti bibliografici

- [1] Jialin Ge et al. “Scaling behavior for the pressure and energy of shearing fluids”. In: *Physical Review E* 6.67 (2003).
- [2] Hans C. Andersen. “Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature”. In: *The Journal of Chemical Physics* 2384.72 (1980).
- [3] D. J. Tildesley M. P. Allen. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press- Oxford, 1987.
- [4] Karsten Meier. “Computer Simulation and Interpretation of the Transport Coefficients of the Lennard-Jones Model Fluid”. In: *PhD dissertation - Univ of Hamburg* (2002).