

# HOMEWORK 2

ALICE SCHIRINÀ

4 giugno 2018

Consideriamo un sistema di molecole monoatomiche che interagiscono tramite un potenziale accoppiato così definito:

$$V(r) = A \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - B \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6$$

quando  $r < r_c$ , dove  $r_c$  è detto raggio di *cut-off*, e  $V(r) = 0$  per  $r > r_c$ . Fissiamo  $A/B = 1$ ,  $\rho\sigma^3 = 0.5$  e utilizziamo unità ridotte, ovvero in ogni simulazione calcoliamo  $E^* = E/k_B T$  e  $P^* = P\sigma^3/k_B T$ .

Inizialmente le molecole sono uniformemente distribuite in maniera casuale in una scatola cubica di lato  $L/\sigma$ . Spostiamo poi le molecole sequenzialmente utilizzando l'algoritmo di Metropolis, proponendo quindi lo spostamento

$$\begin{aligned} x' &= x + \Delta(r_1 - 0.5) \\ y' &= y + \Delta(r_2 - 0.5) \\ z' &= z + \Delta(r_3 - 0.5) \end{aligned}$$

dove gli  $r_i$  con  $i = 1, 2, 3$  sono numeri distribuiti uniformemente in  $[0, 1]$ .

## Role of $\Delta$

Consideriamo un sistema di  $N$  molecole confinate in una scatola cubica di lato  $L/\sigma$  fissato in maniera tale che sia  $\rho\sigma^3 = 0.5$ . Eseguiamo una simulazione che consiste di 5000 passi Montecarlo per ogni valore di  $\Delta$  e stabiliamo quale sia il suo range ottimale, cioè quei valori che minimizzano l'errore.

Dalle simulazioni osserviamo che l'energia si stabilizza generalmente dopo circa 90 iterazioni, per questo motivo scartiamo le prime 100, potendo così osservare valori all'equilibrio per energia e pressione.

Le correzioni di coda (in unità ridotte) sono:

$$\begin{aligned} \Delta V_t &= \pi \left( \frac{N}{L^3} \right) \left( \frac{1 - 3r_c^6}{9r_c^9} \right) \\ \Delta P_t &= -2\pi \left( \frac{N}{L^3} \right)^2 \left( \frac{3r_c^6 - 2}{9r_c^9} \right) \end{aligned}$$

Per  $r_c = L/2$  otteniamo i valori riportati in tabella, dove  $N$  è il numero di molecole,  $\tau$  il tempo di autocorrelazione e  $\sigma$  l'errore sulle stime di energia e pressione.

$\Delta$	$\langle A \rangle$	$\langle E \rangle$	$\Delta E_T$	$\tau_E$	$\sigma_E$	$\langle P \rangle$	$\Delta P_T$	$\tau_P$	$\sigma_P$
1/8	0.89	-0.1748	-0.0348	13.446	0.0046	1.0225	-0.0349	20.056	0.0143
1/4	0.78	-0.1818	-0.0348	3.246	0.0021	0.9984	-0.0349	4.755	0.0067
1/2	0.61	-0.1789	-0.0348	2.335	0.0018	1.0092	-0.0349	3.005	0.0051
1	0.37	-0.1768	-0.0348	2.099	0.0017	1.0154	-0.0349	2.156	0.0045
2	0.18	-0.1786	-0.0348	3.645	0.0023	1.0103	-0.0349	3.533	0.0059
$L/2$	0.14	-0.1746	-0.0348	4.408	0.0025	1.0210	-0.0349	4.365	0.0065

Da questi possiamo dedurre che i valori ottimali di  $\Delta$  sono 1/2 e 1. Ricordiamo che i valori sono espressi in unità di  $\sigma$  e che i valori di  $\langle P \rangle$  contengono già il contributo ideale  $P_{id}^* = 0.5$ .

## Role of the cute-off

Prendiamo nuovamente un sistema con  $N = 60$  molecole. Fissiamo ora  $\Delta = 1$  ed eseguiamo due simulazioni con differenti valori di  $r_c$ .

$r_c$	$\langle E \rangle$	$\Delta E_T$	$\langle P \rangle$	$\Delta P_T$
$3L/8$	-0.1294	-0.0821	1.0618	-0.0814
$L/4$	0.0439	-0.2528	1.2232	-0.2263

Come ci aspettavamo la correzione di coda diventa sempre più rilevante man mano che  $r_c$  diminuisce.

## Size effects

Infine consideriamo due sistemi con numero di molecole diverso ed eseguiamo le simulazioni fissando  $r_c = L/2$  e nuovamente  $\Delta = 1$ .

$N$	$\langle E \rangle$	$\Delta E_T$	$\langle P \rangle$	$\Delta P_T$
100	-0.1901	-0.0210	1.0048	-0.0208
200	-0.1961	-0.0105	0.9941	-0.0105

In particolare consideriamo il sistema con  $N = 200$  molecole e calcoliamo la funzione di distribuzione accoppiata come segue:

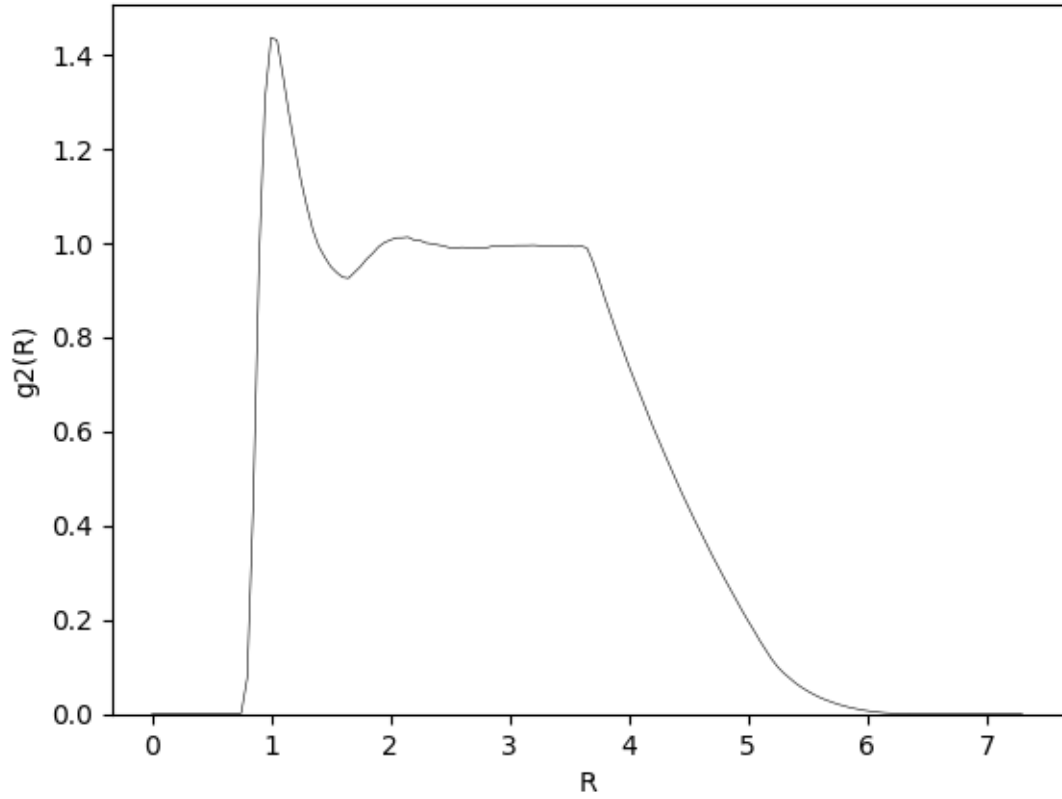
$$g^{(2)}(R) = V \langle \delta(R - r_{ij}) \rangle$$

da cui otteniamo per  $R = n\epsilon$  l'espressione

$$g^{(2)}(n\epsilon) = \frac{2V}{N(N-1)V_s(n, \epsilon)} h(n)$$

dove  $\epsilon$  è un numero sufficientemente piccolo che rappresenta lo spessore di un guscio sferico  $V_s$ . La funzione  $h(n)$  conta le coppie di particelle tali che  $R < r_{ij} < R + \epsilon$ .

Fissiamo, quindi,  $\epsilon = 1/20$  (unità ridotte) e calcoliamo e mediamo la  $g^{(2)}(n\epsilon)$  sulle iterazioni all'equilibrio.



## Physical units

Siano ora  $A/k_B = 150K$  e  $\sigma = 0.30nm$ . Utilizziamo i valori trovati nella simulazione con  $N = 200$  della precedente sezione e calcoliamo la densità molare, l'energia per particella e la pressione:

$$\rho_{mol} = \frac{1}{2\sigma^3 N_A} = 3.75 \times 10^{-2} \text{ mol/cm}^3$$

$$E = \frac{E^*}{kT} = -4.8 \times 10^{-3} \text{ eV}$$

$$P = P^* \frac{kT}{\sigma^3} = 1.52 \times 10^8 \text{ Pa}$$