

Approssimazione numerica di un problema di dinamica molecolare

Federico Berlanda e Matteo Pavan

Contents

1	Potenziale di Lennard-Jones	2
1.1	Sistema hamiltoniano associato	2
2	Störmer-Verlet	4
2.1	Interpretazione di Störmer-Verlet come metodo di composizione	4
2.2	Interpretazione di Störmer-Verlet come metodo di Splitting	5
2.3	Proprietà simplettiche	6
3	Primo Problema	7
3.1	Eulero esplicito	7
3.1.1	Convergenza Eulero	10
3.2	RK esplicito	10
3.2.1	Ordine di convergenza	12
3.3	Confronto metodi	13
3.4	RK embedded	14
4	Secondo Problema	16
4.1	Convergenza del metodo	18
4.2	Störmer Verlet modificato	18
4.2.1	Ordine di convergenza del metodo	20
4.3	Confronto metodi Störmer-Verlet	21
5	Problema tre	22
5.1	Energia potenziale	22
5.2	Passo reticolare 1.107	23
5.3	Passo reticolare 0.96	24
5.4	Passo reticolare 1.2	25
5.5	Reticolo di 10000 particelle	26
6	Problema quattro	28
6.1	Approssimare con funzioni lisce	28
6.2	Permeabilità della barriera	29
6.3	Determinare A	30
6.4	Rk a passo variabile	31
6.5	Modello con 16 molecole	32

1 Potenziale di Lennard-Jones

Il potenziale di Lennard-Jones descrive l'interazione fra una coppia di atomi o di molecole. I potenziali di questo tipo evidenziano principalmente tre comportamenti: quello repulsivo, a corte distanze, quello attrattivo, a medie distanze, e un effetto nullo, a grandi distanze.

L'espressione funzionale del potenziale è:

$$V(r) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right) \quad (1)$$

in cui r è la distanza fra due particelle interagenti, σ è il raggio della particella e ϵ è la profondità della buca di potenziale.

Studiando ulteriormente l'espressione, osserviamo che abbiamo un minimo in prossimità di $r_m = 2^{1/6}\sigma$ e in questo punto la funzione assume il valore di $V(r_m) = -\epsilon$. Graficamente otteniamo:

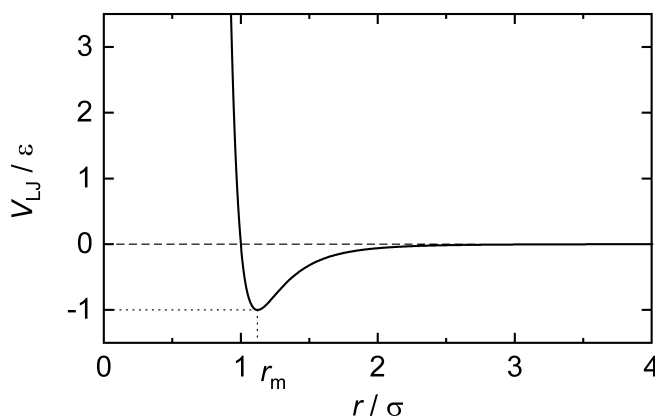


Figure 1: Potenziale di Lennard-Jones

Fisicamente un potenziale di questo tipo genera una forza repulsiva per $r < r_m$ e una attrattiva per $r > r_m$ che svanisce a grandi distanze. Osserviamo che la componente repulsiva discende dal principio di Pauli mentre quella attrattiva dalle forze di London. Inoltre, svolgendo i conti nell'ambito della fisica quantistica troviamo che il potenziale attrattivo è proporzionale a $\frac{1}{r^6}$, mentre che la componente repulsiva abbia una relazione del tipo $\frac{1}{r^{12}}$ è assunzione di natura empirica.

L'espressione per la forza risulta essere:

$$F(r) = -\nabla U(r) = 4\epsilon \left(\frac{12\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{6\sigma^6}{r^7} \right) \frac{q_i - q_j}{r} \quad (2)$$

in cui q_i e q_j sono le coordinate delle particelle e r la distanza fra esse.

Sperimentalmente si trova che il potenziale di Lennard-Jones approssima sufficientemente bene sistemi di fisica classica e in condizioni di fluido classico. In particolare le migliori previsioni si ottengono con i gas nobili o gas composti da molecole leggere come il metano. Consideriamo ora un sistema di N particelle, per conoscerne l'evoluzione del tempo dobbiamo calcolare la forza che agisce su ogni particella. Questa forza risulta essere la somma di tutte le interazioni (di Lennard-Jones) con tutte le altre particelle. Di conseguenza questo sistema risulta crescere estremamente di complessità all'aumentare delle particelle del sistema. In questo senso risultano fondamentali le simulazioni numeriche.

1.1 Sistema hamiltoniano associato

Consideriamo un sistema di N particelle descritte mediante lo spazio delle fasi $(q_i, p_i)_{i=1, \dots, N}$, ove $q_i, p_i \in \mathbb{R}^d$ rappresentano rispettivamente la posizione e il momento della i -esima par-

ticella. L'Hamiltoniano corrispondente all'energia totale del sistema risulta essere

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} p_i^T p_i + \sum_{1 \leq i < j \leq N} 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_i}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (3)$$

Possiamo studiare l'evoluzione temporale del sistema a partire dalle equazioni di Hamilton:

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases} \quad (4)$$

Avendo a disposizione il gradiente del potenziale di Lennard-Jones tali equazioni risultano essere della forma:

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \frac{p_i}{m_i} \\ \dot{p}_i = \sum_{j \neq i} 4\epsilon_{ij} \left(\frac{12\sigma_i^{12}}{r_{ij}^{13}} - \frac{6\sigma_i^6}{r_{ij}^7} \right) \frac{q_i - q_j}{r_{ij}} \end{cases} \quad (5)$$

Possiamo normalizzare i momenti p_i affinché \dot{q}_i non dipenda dalla massa m_i della particella. Chiamiamo \tilde{p}_i il momento normalizzato di ciascuna particella. A questo punto le equazioni del moto associate all'Hamiltoniana $H(\mathbf{q}, \tilde{\mathbf{p}})$ sono:

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \tilde{p}_i \\ \dot{\tilde{p}}_i = \sum_{j \neq i} 4\epsilon_{ij} \left(\frac{12\sigma_i^{12}}{r_{ij}^{13}} - \frac{6\sigma_i^6}{r_{ij}^7} \right) \frac{q_i - q_j}{r_{ij}} \end{cases} \quad (6)$$

Questa normalizzazione ci tornerà utile nell'applicazione di alcuni metodi numerici, in particolare per Störmer-Verlet.

2 Störmer-Verlet

Consideriamo l'equazione differenziale $\ddot{q} = f(q)$ definita nell'intervallo di tempo $[t_0, t_f]$. Fissato $h > 0$, discretizziamo il problema mediante la griglia $\{t_n = t_0 + n \cdot h\}$ e introduciamo la notazione $\ddot{q}_n = f(q_n)$ ove $q_n = q(t_n)$. Approssimiamo \ddot{q}_n usando il rapporto incrementale:

$$\ddot{q}_n = \frac{\frac{q_{n+1} - q_n}{h} - \frac{q_n - q_{n-1}}{h}}{h} = \frac{q_{n+1} - 2q_n + q_{n-1}}{h^2} \quad (7)$$

Inserendo questa espressione nell'equazione differenziale $\ddot{q}_n = f(q_n)$ otteniamo:

$$q_{n+1} - 2q_n + q_{n-1} = h^2 f(q_n) \quad (8)$$

La formula appena ottenuta ci consente di implementare un metodo a due passi esplicito. Tuttavia possiamo ricavare un metodo ad un passo riducendo l'equazione $\ddot{q} = f(q)$ ad un sistema differenziale del primo ordine:

$$\begin{cases} \dot{q} = p \\ \dot{p} = f(q) \end{cases} \quad (9)$$

Dall'approssimazione del rapporto incrementale $p_n = \frac{q_{n+1} - q_{n-1}}{2h}$ troviamo $q_{n-1} = q_{n+1} - 2hp_n$ e sostituendo questa espressione di q_{n-1} in (8) otteniamo:

$$q_{n+1} = q_n + h \left(p_n + \frac{h}{2} f(q_n) \right) \quad (10)$$

Ora q_{n+1} dipende solo dal passo n e non più dal passo $n-1$. Per trovare p_{n+1} serviamoci, oltre che della griglia originaria $\{t_n\}$, anche della subpartizione $\{\dots, t_{n-\frac{1}{2}}, t_{n+\frac{1}{2}}, \dots\}$ che comprende i punti medi degli intervalli $[t_n, t_{n+1}]$. Dalle approssimazioni del rapporto incrementale $\frac{p_{n+\frac{1}{2}} - p_{n-\frac{1}{2}}}{h} = f(q_n)$ e della media $\frac{p_{n+\frac{1}{2}} + p_{n-\frac{1}{2}}}{2} = p_n$ esplicitiamo il termine $p_{n-\frac{1}{2}}$ ed uguagliamo le formule, in modo da ottenere $p_{n+\frac{1}{2}} = p_n + \frac{h}{2} f(q_n)$. Quest'ultima uguaglianza ci è utile nel trasformare l'espressione $p_{n+1} = \frac{p_{n+\frac{3}{2}} + p_{n+\frac{1}{2}}}{2}$ scrivendo $p_{n+\frac{3}{2}}$ in funzione del passo $n+1$ e $p_{n+\frac{1}{2}}$ in funzione del passo n . Tramite semplici calcoli algebrici otteniamo l'espressione $p_{n+1} = p_n + \frac{h}{2} f(q_n) + \frac{h}{2} f(q_{n+1})$. Ricapitolando abbiamo ottenuto il seguente schema:

$$\begin{cases} q_{n+1} = q_n + h \left(p_n + \frac{h}{2} f(q_n) \right) \\ p_{n+1} = p_n + \frac{h}{2} f(q_n) + \frac{h}{2} f(q_{n+1}) \end{cases} \quad (11)$$

Questo sistema di equazioni prende il nome di metodo Störmer-Verlet. Si tratta di un metodo esplicito ad un passo e la formulazione qui presentata è la più conveniente a livello computazionale per l'implementazione ed è numericamente più stabile del metodo a due passi introdotto all'inizio.[1][2]

2.1 Interpretazione di Störmer-Verlet come metodo di composizione

Per risolvere numericamente il precedente sistema differenziale (9) possiamo servirci anche di alcuni metodi partizionati. Tra i più diffusi troviamo Eulero Simplettico A ed Eulero Simplettico B, abbreviati rispettivamente con (SEA) e (SEB). Applicando Eulero implicito alla prima equazione del sistema differenziale ed Eulero esplicito alla seconda, otteniamo (SEA), scambiando l'ordine invece otteniamo (SEB).

I due metodi possono così essere rappresentati:

$$\text{(SEA)} \begin{cases} q_{n+1} = q_n + hp_{n+1} \\ p_{n+1} = p_n + hf(q_n) \end{cases} \quad \text{(SEB)} \begin{cases} q_{n+1} = q_n + hp_n \\ p_{n+1} = p_n + hf(q_{n+1}) \end{cases} \quad (12)$$

Quello che vogliamo fare è applicare (SEA) e (SEB) alla griglia subpartizionata $\{\dots, t_{n-\frac{1}{2}}, t_n, t_{n+\frac{1}{2}}, \dots\}$. In particolare applichiamo (SEA) per il passo $(q_n, p_n) \mapsto$

$(q_{n+\frac{1}{2}}, p_{n+\frac{1}{2}})$ e (SEB) per il passo $(q_{n+\frac{1}{2}}, p_{n+\frac{1}{2}}) \mapsto (q_{n+1}, p_{n+1})$ e verifichiamo che il metodo Störmer-Verlet corrisponde proprio alla composizione dei due Eulero simplettici:

$$\begin{aligned} q_{n+1} &\stackrel{(SEB)}{=} q_{n+\frac{1}{2}} + \frac{h}{2} p_{n+\frac{1}{2}} \stackrel{(SEA)}{=} q_n + h p_{n+\frac{1}{2}} \stackrel{(SEA)}{=} q_n + h \left(p_n + \frac{h}{2} f(q_n) \right) \\ p_{n+1} &\stackrel{(SEB)}{=} p_{n+\frac{1}{2}} + \frac{h}{2} f(q_{n+1}) \stackrel{(SEA)}{=} p_n + \frac{h}{2} f(q_n) + \frac{h}{2} f(q_{n+1}) \end{aligned}$$

Abbiamo ritrovato esattamente le equazioni di Störmer-Verlet. Dunque Störmer-Verlet = (SEA) \circ (SEB).

2.2 Interpretazione di Störmer-Verlet come metodo di Splitting

Nel caso di equazioni differenziali della forma $\dot{z} = f_1(z) + f_2(z)$ può essere utile applicare alcuni metodi di splitting. Tale equazione viene scomposta nelle due equazioni differenziali $\dot{z} = f_1(z)$ e $\dot{z} = f_2(z)$ le quali, integrate in maniera esatta, restituiscono i flussi esatti ϕ_1 e ϕ_2 . Tra i metodi più diffusi troviamo il Lie-Trotter splitting che corrisponde al flusso discreto $\psi_h = \phi_2^h \circ \phi_1^h$ e lo Strang splitting che corrisponde al flusso discreto $\psi_h = \phi_2^{\frac{h}{2}} \circ \phi_1^h \circ \phi_2^{\frac{h}{2}}$, ove $\phi^{\frac{h}{2}}$ indica il flusso esatto ricavato dalle equazioni scomposte ma valutato dopo un passo di lunghezza $\frac{h}{2}$.

Vogliamo ora mostrare che il metodo Störmer-Verlet corrisponde esattamente al metodo Strang splitting applicato al sistema differenziale (9). Anzitutto scomponiamo il problema in due sistemi differenziali:

$$\begin{pmatrix} \dot{q} \\ \dot{p} \end{pmatrix} = g_1 \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} + g_2 \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} \quad \text{con } g_1 \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p \\ 0 \end{pmatrix} \text{ e } g_2 \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ f(q) \end{pmatrix} \quad (13)$$

Risolviamo separatamente le due equazioni differenziali, con condizioni iniziali (q_0, p_0) .

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \dot{q} \\ \dot{p} \end{pmatrix} &= g_1 \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{cases} \dot{q} = p \\ \dot{p} = 0 \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} q = p_0 t + q_0 \\ p = p_0 \end{cases} \\ \begin{pmatrix} \dot{q} \\ \dot{p} \end{pmatrix} &= g_2 \begin{pmatrix} q \\ p \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{cases} \dot{q} = 0 \\ \dot{p} = f(q) \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} q = q_0 \\ p = f(q_0)t + p_0 \end{cases} \end{aligned}$$

Otteniamo così i due flussi esatti:

$$\phi_{g_1}^{t_0, t} \begin{pmatrix} q_0 \\ p_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_0 t + q_0 \\ p_0 \end{pmatrix} \quad \phi_{g_2}^{t_0, t} \begin{pmatrix} q_0 \\ p_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_0 \\ f(q_0)t + p_0 \end{pmatrix} \quad (14)$$

Possiamo riscrivere tali flussi per il passo discreto $(q_n, p_n) \mapsto (q_{n+1}, p_{n+1})$:

$$\phi_{g_1}^h \begin{pmatrix} q_n \\ p_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_n + h p_n \\ p_n \end{pmatrix} \quad \phi_{g_2}^h \begin{pmatrix} q_n \\ p_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_n \\ p_n + h f(q_n) \end{pmatrix} \quad (15)$$

Combinando i flussi secondo lo Strang splitting otteniamo il flusso discreto ψ_h :

$$\psi_h = \phi_{g_2}^{\frac{h}{2}} \circ \phi_{g_1}^h \circ \phi_{g_2}^{\frac{h}{2}} \begin{pmatrix} q_n \\ p_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} q_n + h \left(p_n + \frac{h}{2} f(q_n) \right) \\ p_n + \frac{h}{2} f(q_n) + \frac{h}{2} f \left(q_n + h \left(p_n + \frac{h}{2} f(q_n) \right) \right) \end{pmatrix} \quad (16)$$

In forma più compatta, il flusso ψ_h corrisponde allo schema:

$$\begin{cases} q_{n+1} = q_n + h \left(p_n + \frac{h}{2} f(q_n) \right) \\ p_{n+1} = p_n + \frac{h}{2} f(q_n) + \frac{h}{2} f(q_{n+1}) \end{cases} \quad (17)$$

Tale sistema coincide proprio con le equazioni di Störmer-Verlet.

Per costruzione, si osserva facilmente che lo Strang splitting costituisce un metodo simmetrico, ossia $\psi_h = \psi_{-h}^{-1}$ e dunque ricaviamo la proprietà di simmetria anche per lo Störmer-Verlet.

2.3 Proprietà simplettiche

Prendiamo in considerazione il flusso discreto $\psi_h : (q_n, p_n) \mapsto (q_{n+1}, p_{n+1})$ di un generico metodo ad un passo per la risoluzione del sistema differenziale di primo ordine (9). Tale flusso si dice simplettico se soddisfa l'uguaglianza

$$\psi'_h(q, p)^T J \psi'_h(q, p) = J^{-1} \quad \forall h > 0, \forall q, p \in \mathbb{R}^d \quad (18)$$

ove ψ'_h indica lo Jacobiano di ψ_h e J è la matrice canonica di struttura, definita su $\mathbb{R}^{2d \times 2d}$ nel seguente modo:

$$J = \begin{pmatrix} 0_d & I_d \\ -I_d & 0_d \end{pmatrix}$$

dove abbiamo indicato con 0_d la matrice nulla e I_d la matrice identità su $\mathbb{R}^{d \times d}$.

Uno degli aspetti più rilevanti degli integratori simplettici è che oltre a conservare esattamente gli invarianti geometrici per costruzione, conservano in media anche gli invarianti dinamici, cioè l'energia e quelli che il sistema possiede per le sue proprietà di simmetria in base al teorema di Noether. Essi vengono dunque solitamente utilizzati nel determinare l'evoluzione temporale a lungo termine di sistemi Hamiltoniani, ad esempio per problemi di Keplero o nella simulazione di dinamica molecolare.

La proprietà di preservazione del volume nello spazio delle fasi è facilmente osservabile: se il flusso ϕ^t di un sistema differenziale di primo ordine è simplettico allora per ogni insieme aperto e limitato Ω e per ogni tempo t per il quale $\phi^t(y)$ esiste per ogni $y \in \Omega$ allora si ha $vol(\phi^t(\Omega)) = vol(\Omega)$. L'analogo vale per il flusso discreto; da (18) si vede infatti che $|det \psi'_h(q, p)| = 1$ per ogni q, p e h e dunque tramite un cambio di variabili abbiamo:

$$vol(\phi^t(\Omega)) = \int_{\phi^t(\Omega)} dy = \int_{\Omega} |det \psi'_h(q, p)| d\tilde{y} = \int_{\Omega} d\tilde{y} = vol(\Omega) \quad (19)$$

Il metodo Störmer-Verlet è un metodo simplettico e vi sono vari modi per dimostrarlo [1]. Il modo più semplice è quello di verificare che Eulero Simplettico A (SEA) ed Eulero Simplettico B (SEB) siano effettivamente metodi simplettici mediante calcoli diretti dello Jacobiano e dell'uguaglianza (18); a quel punto Störmer-Verlet, in quanto composizione di metodi simplettici, risulta essere a sua volta simplettico.

3 Primo Problema

Consideriamo ora un sistema formato da tre particelle identiche in un sistema bidimensionale. Le coordinate iniziali delle particelle sono:

$$\begin{cases} q_1(0) = \frac{\sqrt{2}}{2}[-1, -1] \\ p_1(0) = [0, 0] \end{cases} \quad \begin{cases} q_2(0) = \frac{\sqrt{2}}{2}[1, 1] \\ p_2(0) = [0, 0] \end{cases} \quad \begin{cases} q_3(0) = \frac{\sqrt{2}}{2}[-1, 1] \\ p_3(0) = [0, 0] \end{cases} \quad (20)$$

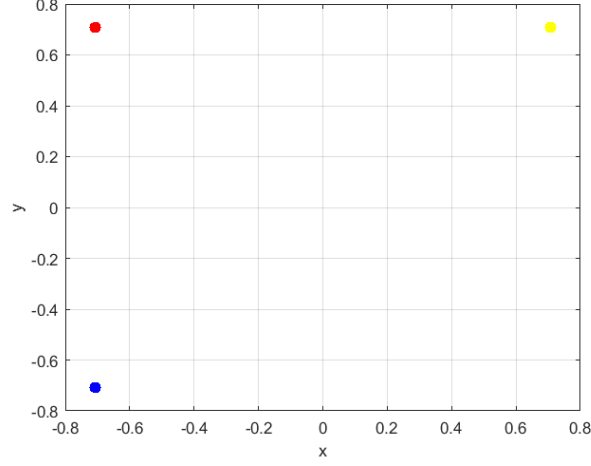


Figure 2: Posizioni al tempo iniziale

Prima di partire con l'analisi numerica, osserviamo che date le condizioni iniziali ci aspettiamo che il moto sia simmetrico rispetto alla bisettrice del II e IV quadrante. Facendo il diagramma delle forze troviamo che la forza totale che agisce sul punto rosso è diretta lungo la bisettrice. Inoltre ci aspettiamo che ad ogni istante i punti giallo e blu siano simmetrici rispetto alla bisettrice.

3.1 Eulero esplicito

In prima analisi proviamo ad applicare Eulero esplicito nell'intervallo di tempo $[0, 10]$. Scegliamo come passo $h=0.0001$ e otteniamo le seguenti traiettorie:

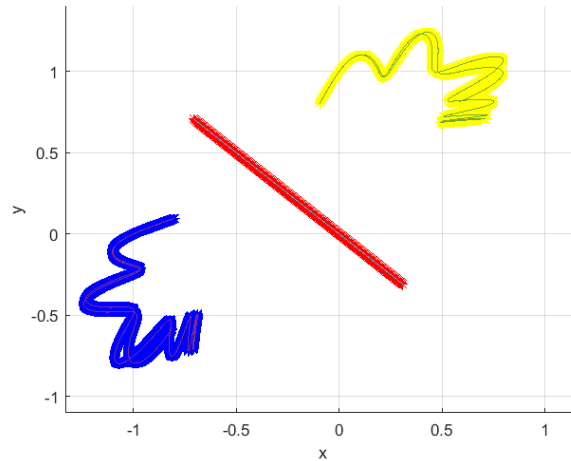


Figure 3: Approssimazione Eulero esplicito ($h=0.0001$)

Non conoscendo la soluzione esatta del problema, per valutare la bontà dell'approssimazione dobbiamo fare considerazioni di natura "fisica". In primis osserviamo che la soluzione

rispecchia la simmetria di cui abbiamo trattato nel paragrafo precedente. Tuttavia un discorso così qualitativo non è sufficiente; osserviamo allora che esiste una costante del moto (l'energia) e studiamo se viene conservata.

L'energia cinetica e potenziale totale del sistema sono:

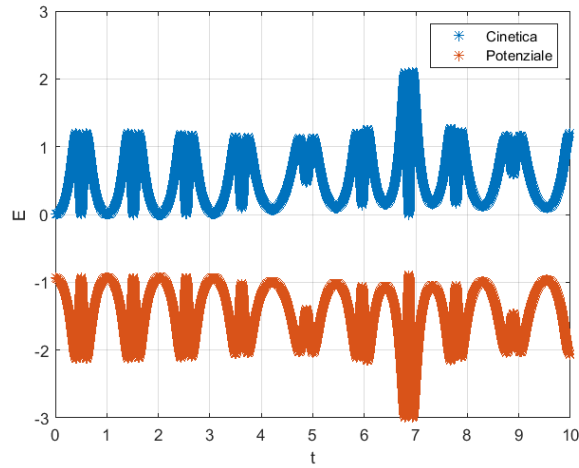


Figure 4: Energia con Eulero

Osserviamo che qualitativamente l'energia totale del sistema sembra conservarsi. Ad un'analisi più profonda, però, otteniamo che la $\Delta E(t) = E(t) - E(0)$ risulta:

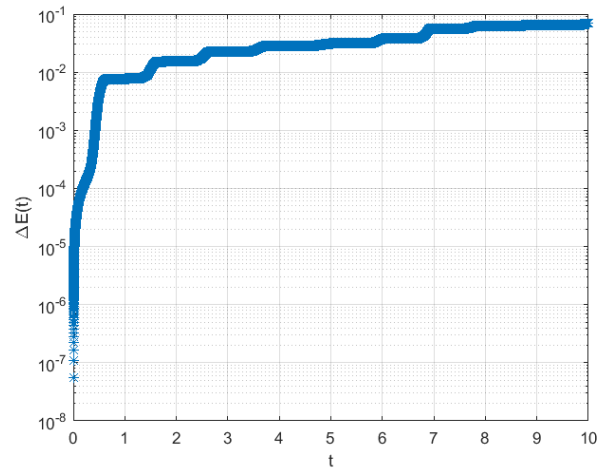


Figure 5: Variazione Energia totale con Eulero

In realtà il valore assoluto dell'energia è un dato relativamente significativo. Fisicamente risulta più interessante osservare che all'istante finale l'Energia totale del sistema si riduce del 7% ($\Delta E_{\%}(t) = \frac{E(t) - E(0)}{E(0)}$).

Proviamo ora ad estendere l'approssimazione in un intervallo di tempo $[0, 100]$, mantenendo lo stesso passo. Otteniamo una traiettoria non limitata:

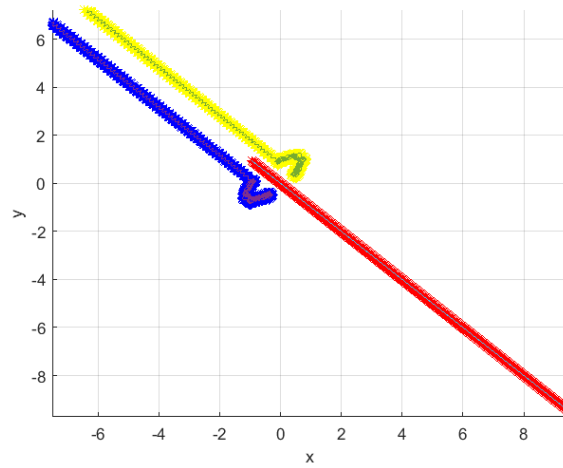


Figure 6: Traiettoria Eulero in $[0, 100]$

Anche in questo caso la perdita di energia risulta essere significativa e questo ci fa dubitare della bontà dell'approssimazione:

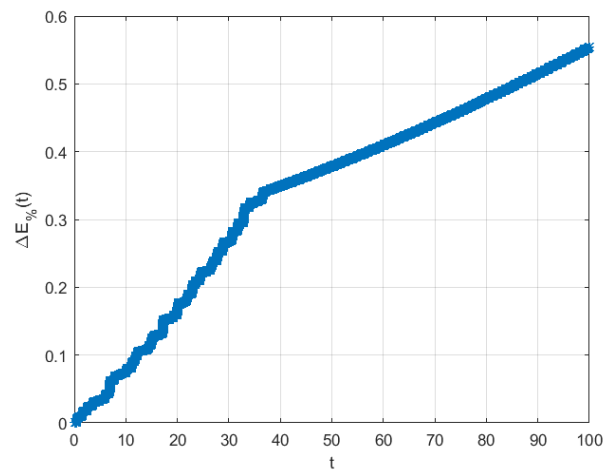


Figure 7: Energia Eulero in $[0, 100]$

3.1.1 Convergenza Eulero

Studiando il valore massimo che assume ΔE (nell'intervallo di tempo $[0,20]$) al variare di h , troviamo l'ordine di convergenza del metodo di Eulero. Per far questo è necessario lavorare con passi molto piccoli $h = [0.01, 0.001, 0.0001, 0.00001, 0.000001]$.

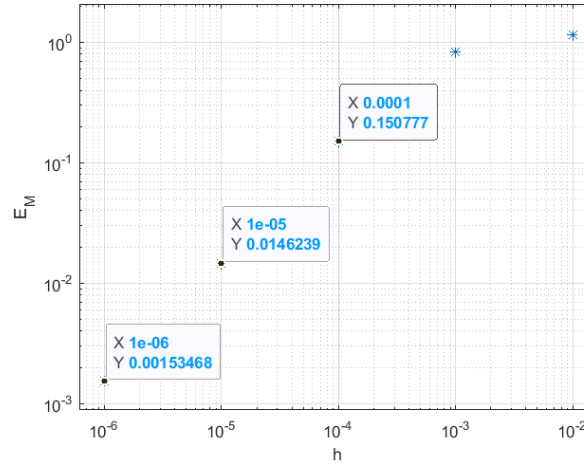


Figure 8: Ordine convergenza Eulero

3.2 RK esplicito

Proponiamo ora l'analisi con un Runge Kutta esplicito di ordine basso (Heun3) e uno di ordine più alto (Verner6). Come nel caso precedente, consideriamo l'intervallo di tempo $[0,100]$ con passo $h = 0.0001$. Le traiettorie che otteniamo sono:

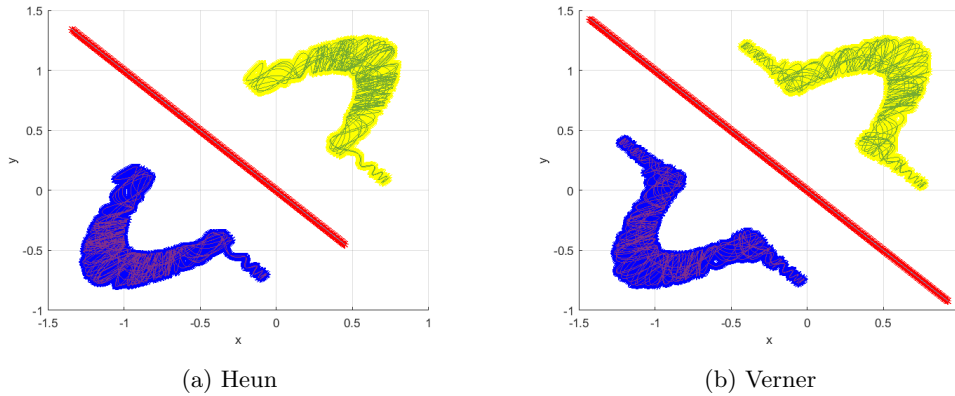


Figure 9: Traiettorie RK espliciti

Osserviamo che con questi metodi in entrambi i casi otteniamo dei moti limitati. Tuttavia le traiettorie risultano essere differenti. Per un'analisi più precisa, come nel caso precedente, osserviamo l'energia meccanica al variare nel tempo, in particolare $\Delta E(t)$: l'energia risulta essere meglio descritta dal metodo a ordine più alto.

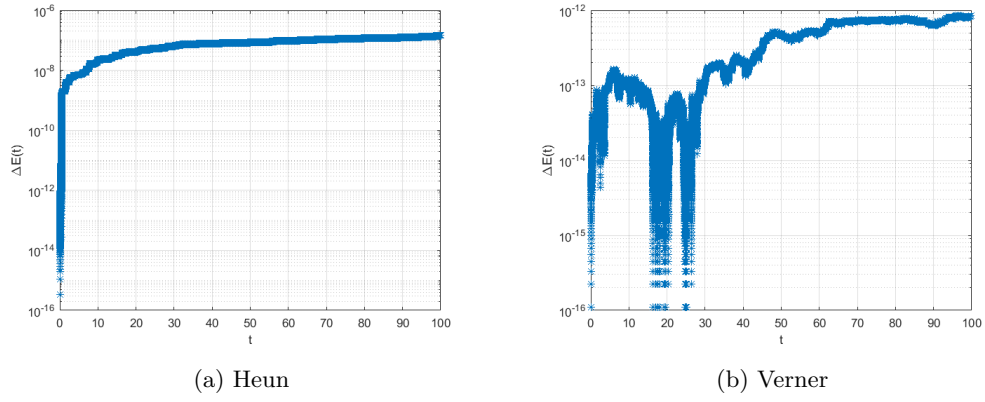


Figure 10: Energia Meccanica RK espliciti

Proponiamo ora l'analisi nell'intervallo $[0,200]$. La traiettoria in questo caso risulta essere limitata solo per il metodo con grado maggiore:

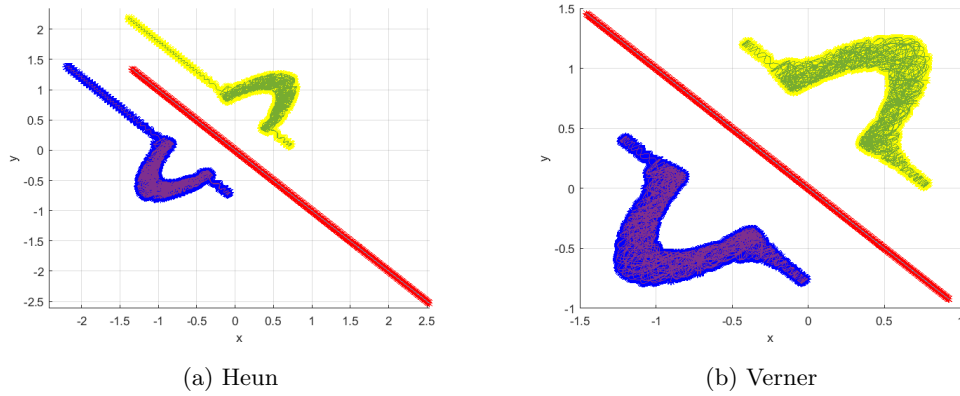


Figure 11: Traiettorie RK espliciti $[0,200]$

L'energia è descritta ancora con un ottimo livello di precisione.

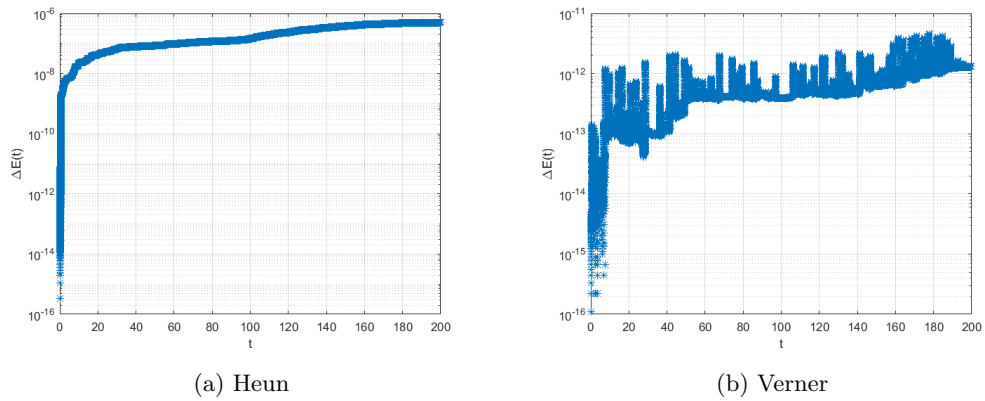


Figure 12: Energia Meccanica RK espliciti $[0,200]$

In questi grafici vediamo che l'energia risulta ancora ben conservata per Verner mentre l'errore di approssimazione cresce per l'ordine minore.

3.2.1 Ordine di convergenza

Studiamo l'ordine di convergenza di questi metodi, osservando il valore massimo che assume ΔE in funzione del passo h che scegliamo.

Fissando alcuni $h = [0.1, 0.05, 0.01, 0.005, 0.001, 0.0001]$ per l'intervallo di tempo $[0, 20]$, per Verner6 otteniamo:

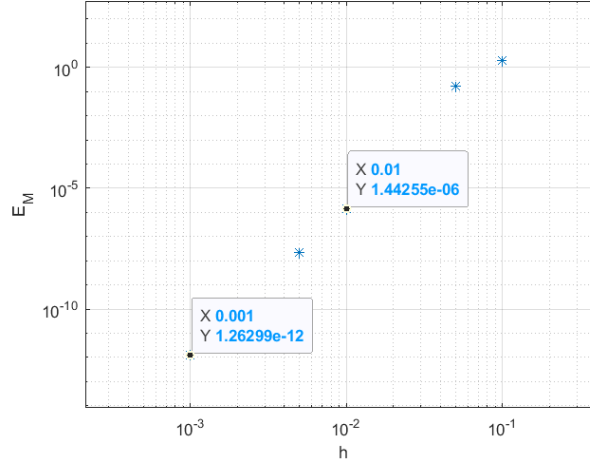


Figure 13: Ordine convergenza

Osserviamo che con h sufficientemente piccolo il metodo converge con ordine 6. Analogamente per Heun3 otteniamo:

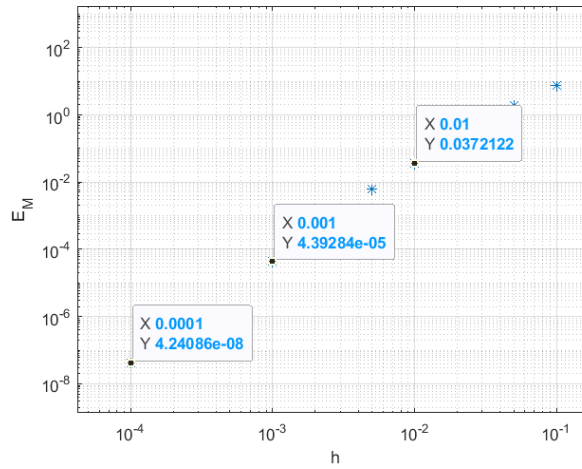


Figure 14: Ordine convergenza

Osserviamo che con h sufficientemente piccolo, il metodo converge con ordine 3.

3.3 Confronto metodi

Proponiamo un confronto sul costo computazionale dei tre metodi. Confrontiamo al variare del passo $h = [0.1, 0.05, 0.01, 0.005, 0.001, 0.0001]$, il numero di volte che la funzione viene valutata:

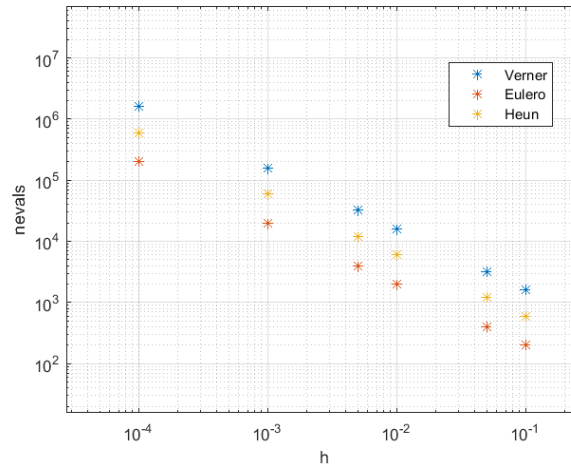


Figure 15: Costo computazionale dei tre metodi

Come ci aspettavamo, i metodi a ordine maggiore risultano anche computazionalmente più dispendiosi.

Confrontiamo ora la convergenza dei tre metodi:

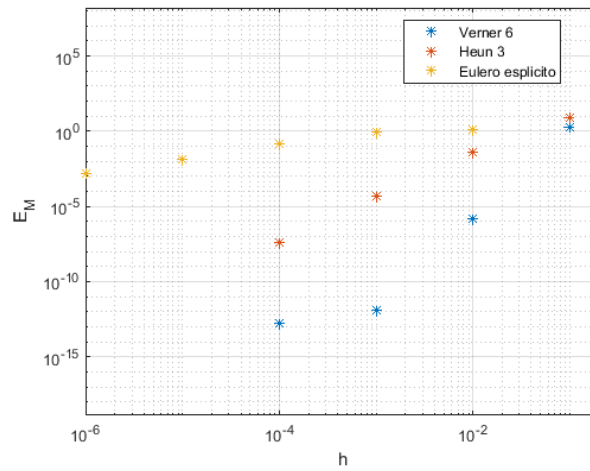


Figure 16: Confronto convergenza dei tre metodi

Vediamo che Eulero converge con ordine 1, Heun con ordine 3 e Verner con ordine 6.

3.4 RK embedded

Proponiamo ora l'analisi utilizzando due metodi RK-embedded. Il primo è di ordine 2-3 (RK2and3) e lo studiamo con tolleranza 10^{-6} , mentre il secondo è di ordine 4-5 (Fehlberg4and5) e lo studiamo con tolleranza 10^{-2} . La traiettoria che osserviamo nell'intervallo di tempo $[0, 200]$ è:

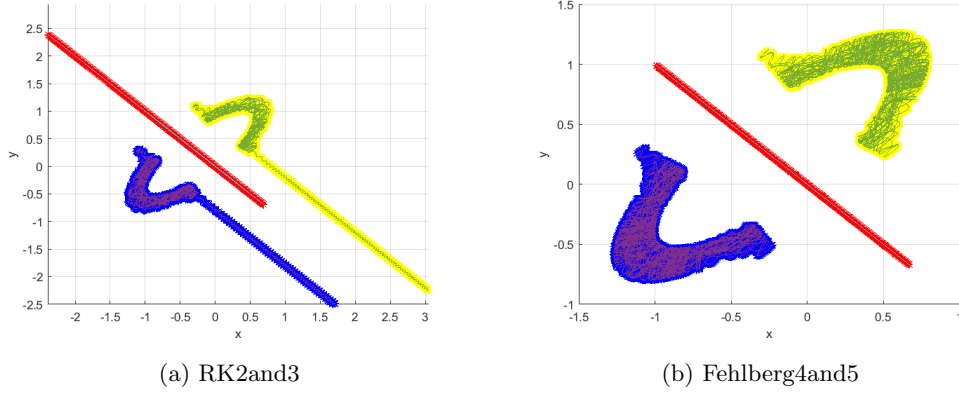


Figure 17: Traiettorie RK embedded

Nel primo caso il moto non è limitato mentre lo è nella seconda approssimazione. Studiamo ora la differenza di energia in funzione del tempo.

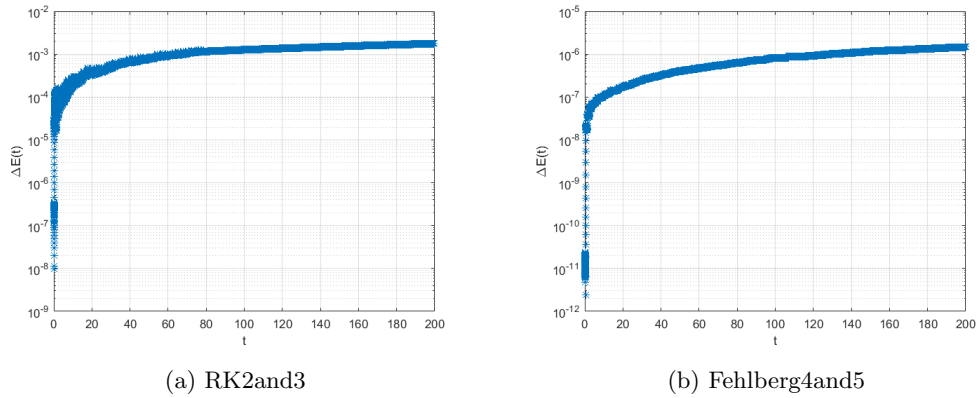


Figure 18: Energie RK embedded

L'algoritmo con ordine maggiore approssima meglio l'energia, nonostante la tolleranza.

Infine osserviamo l'ampiezza del passo in funzione del tempo e la stima dell'errore locale data la tolleranza

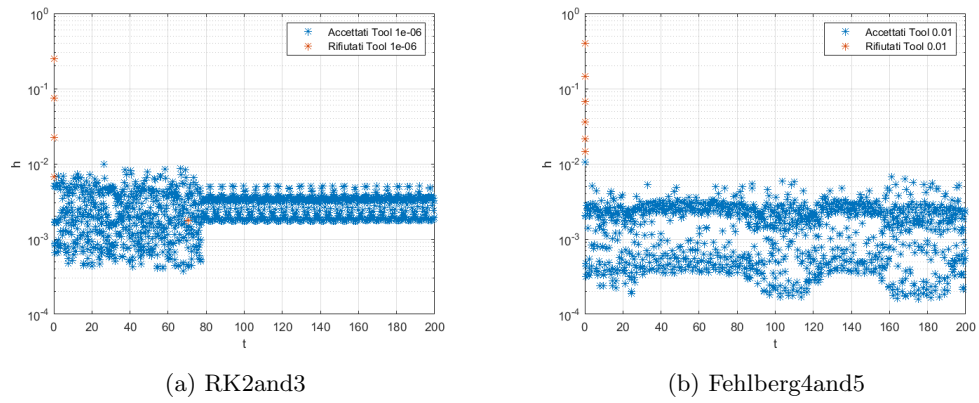


Figure 19: Passo RK embedded

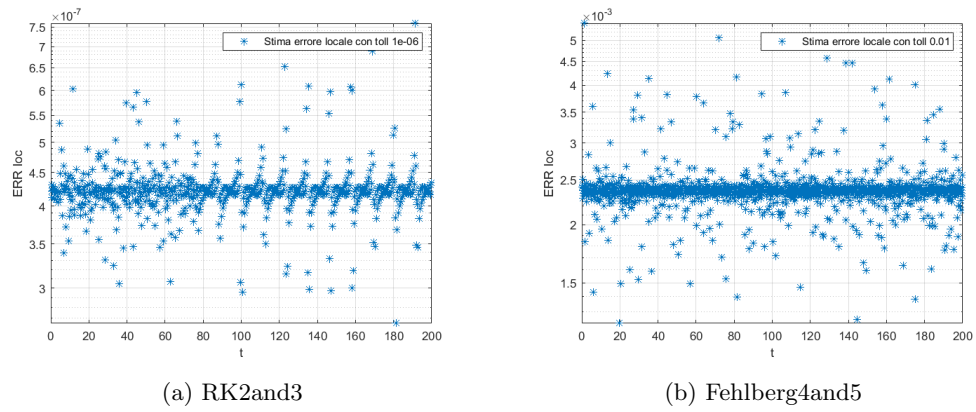


Figure 20: Stima errore locale RK embedded

4 Secondo Problema

Consideriamo ora un sistema in cui disponiamo 100 molecole disposte in un reticolo quadrato con momento iniziale nulle e ne studiamo l'evoluzione nel tempo.

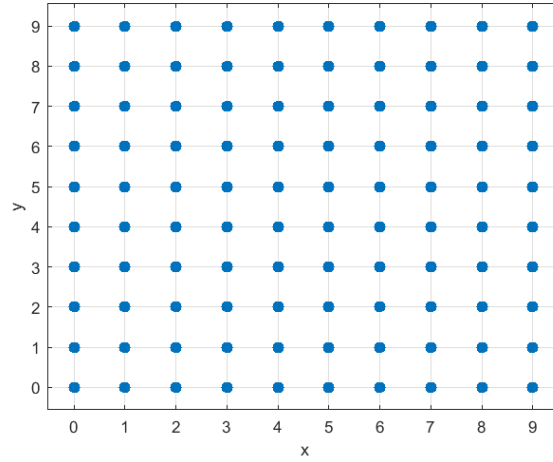


Figure 21: Posizioni al tempo iniziale

Osserviamo che date le condizioni iniziali ci aspettiamo che il moto sia simmetrico rispetto al centro del quadrato.

Per studiare il sistema utilizziamo l'algoritmo di Störmer-Verlet che abbiamo introdotto nei paragrafi precedenti. Risolvendo in un intervallo $t = [0, 5]$ con passo $h = 0.001$, otteniamo come traiettorie:

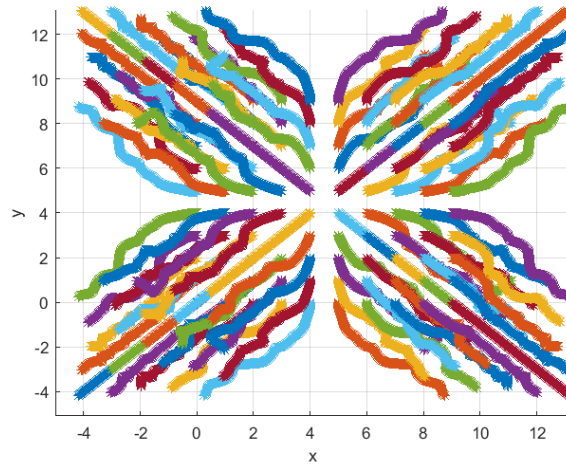


Figure 22: Traiettorie

Analogamente a prima, calcoliamo l'energia cinetica e potenziale totale del sistema e otteniamo:

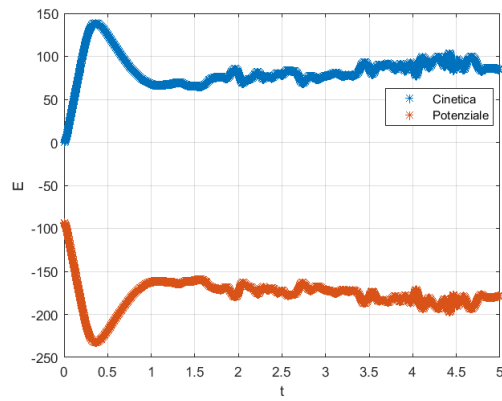


Figure 23: Energia

Per osservare se l'energia risulta conservata, calcoliamo $\Delta E(t) = E(t) - E(0)$ e otteniamo:

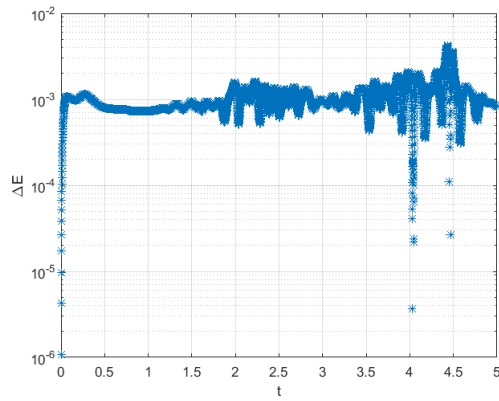


Figure 24: variazione totale energia

Osserviamo che a livello percentuale l'errore è molto piccolo:

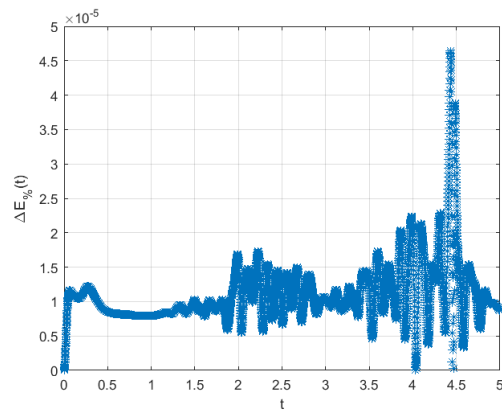


Figure 25: Variazione percentuale di energia

4.1 Convergenza del metodo

Studiamo l'ordine di convergenza di questo metodo, osservando il valore massimo che assume ΔE in funzione del passo h che scegliamo.

Fissando alcuni $h = [0.01, 0.005, 0.001, 0.0005, 0.0001]$ e concentrandoci sull'intervallo $t = [1, 2]$, otteniamo:

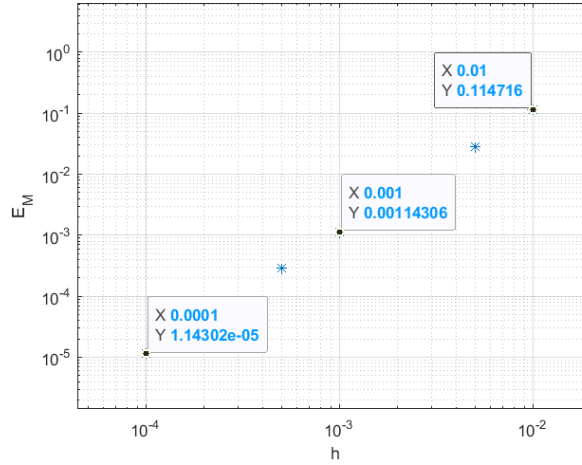


Figure 26: Ordine convergenza

Osserviamo che otteniamo un ordine di convergenza pari a due, in accordo a quanto visto nei primi paragrafi.

4.2 Störmer Verlet modificato

Quando il numero di particelle inizia a crescere, risulta fondamentale trovare una formulazione dell'algoritmo che permetta di ottimizzare i tempi. Per questa ragione abbiamo sviluppato un algoritmo che calcola la forza considerando solo le particelle che si trovano a una distanza inferiore alle 5σ . Quindi per ogni molecola consideriamo solo quelle più vicino:

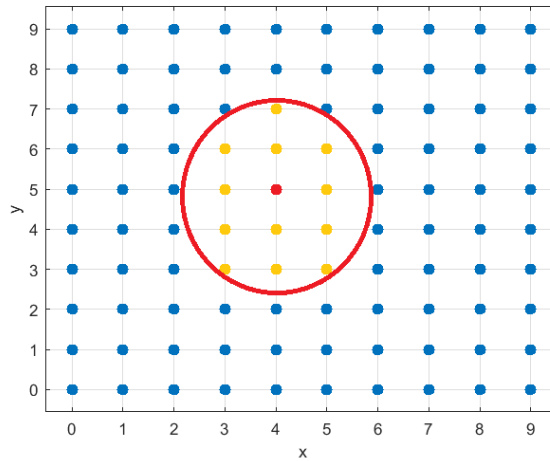


Figure 27: Störmer-Verlet modificato

Valutiamo ora i risultati che otteniamo con questo secondo metodo:

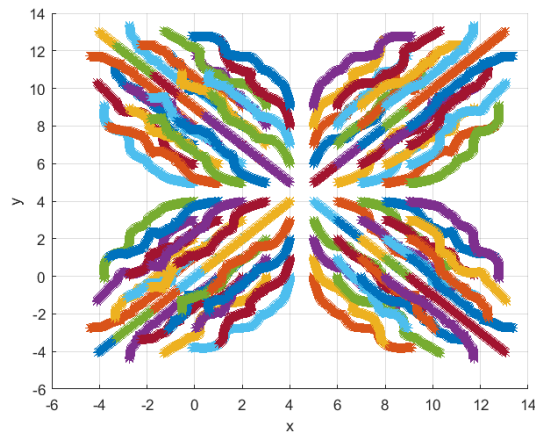


Figure 28: Traiettorie

Osserviamo che la simmetria che ci aspettavamo è rispettata. I livelli di energia invece sono riportati nel seguente grafico:

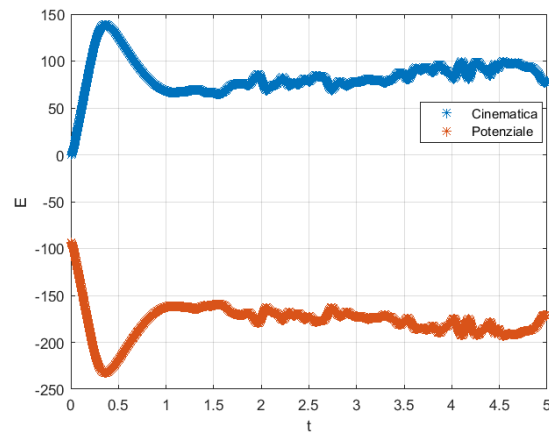


Figure 29: Energia

Per osservare se l'energia risulta conservata, calcoliamo $\Delta E(t) = E(t) - E(0)$ e otteniamo:

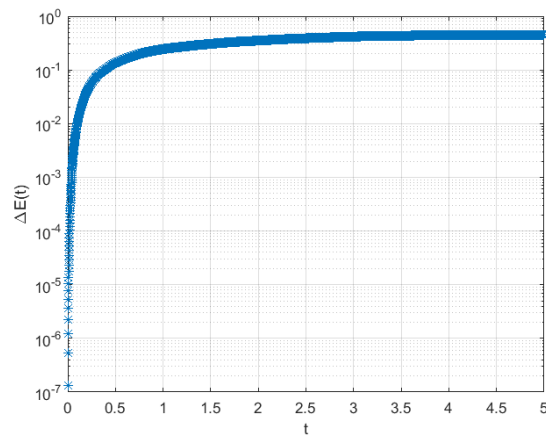


Figure 30: variazione totale energia

Osserviamo anche l'errore a livello percentuale:

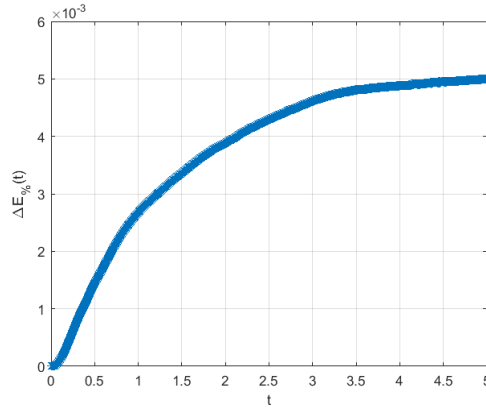


Figure 31: Variazione percentuale di energia

Rispetto al primo caso notiamo che l'energia è meno precisa (come potevamo aspettarci), tuttavia la conosciamo con un livello di precisione ragionevole (come si vede in 31).

4.2.1 Ordine di convergenza del metodo

Come abbiamo già fatto nei paragrafi precedenti, studiamo l'ordine di convergenza del metodo, osservando il valore massimo che assume ΔE in funzione del passo h che scegliamo. Fissiamo alcuni $h = [0.005, 0.001, 0.0005, 0.0001]$:

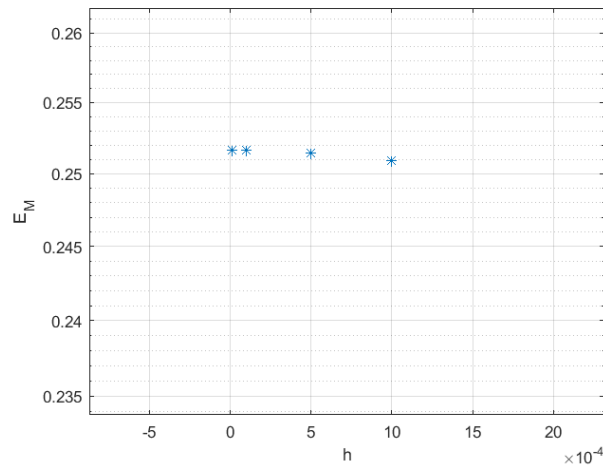


Figure 32: Convergenza

Osserviamo che anche al diminuire di h il metodo non converge come gli altri, poiché è un'approssimazione inesatta.

4.3 Confronto metodi Störmer-Verlet

Störmer-Verlet modificato risulta essere molto utile quando il numero di particelle del sistema diventa grande. Non è però facile determinare quanto "grande" deve essere. Consideriamo ora un reticolo quadrato (come nel problema preso in esame) nel quale variamo la lunghezza del lato, quindi il numero di particelle. Valutiamo quante volte dobbiamo calcolare l'interazione fra due particelle e otteniamo:

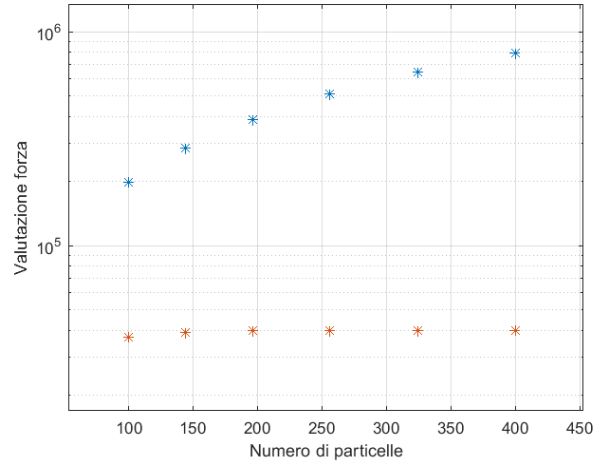


Figure 33: Confronto costo computazionale

Osserviamo una crescita repentina di qualche ordine di grandezza, semplicemente quadruplicando il numero di particelle. Se ora pensiamo che per fare una buona simulazione dovremmo considerare un numero molto più elevato di particelle (una mole di gas sono $6 \cdot 10^{23}$ particelle) ci rendiamo conto della necessità di ideare strategie come questa. Confrontiamo infine la convergenza dei due metodi:

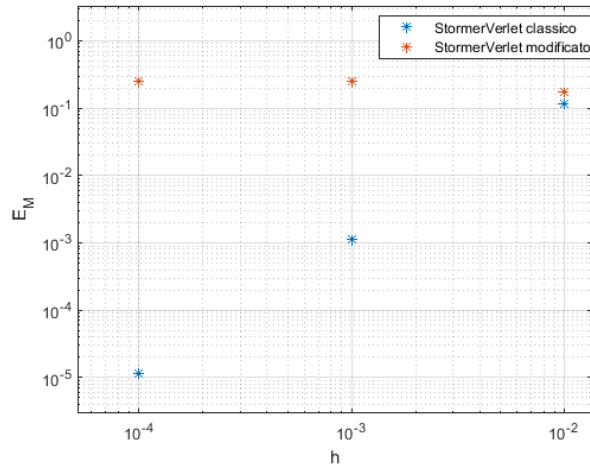


Figure 34: Confronto convergenza

Störmer Verlet classico converge con ordine 2 mentre quello modificato non converge non essendo un metodo esatto.

5 Problema tre

Consideriamo ora una configurazione esagonale piana, come quella del grafene. Scriviamo un programma che dato il numero di particelle e la lunghezza del lato, restituisce le posizioni delle particelle. Consideriamo ora 100 particelle distribuite in un reticolo esagonale con lato $l = 0.5$ e $l = 1.5$:

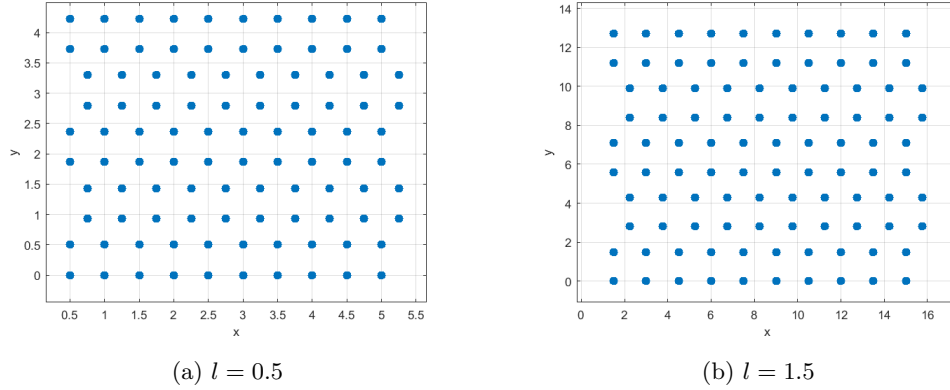


Figure 35: Reticolo esagonale

5.1 Energia potenziale

Ora siamo interessati a trovare la configurazione ad energia minore. Per far questo valutiamo l'energia potenziale a diversi valori del passo reticolare l :

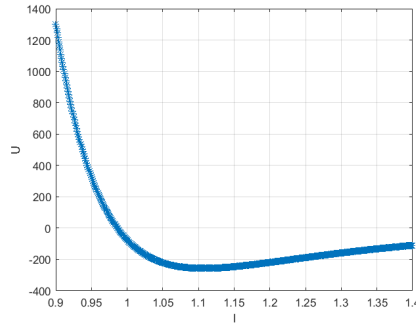


Figure 36: Energia potenziale reticolo in funzione del passo

Osserviamo che l'Energia ha un minimo nell'intorno di $l = 1.1$. Osserviamo anche che il potenziale assume un valore negativo e che quindi la configurazione dovrebbe essere stabile (in corrispondenza del minimo esatto $l = 1.107$).

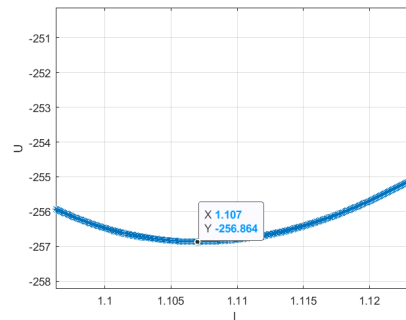


Figure 37: Minimo del potenziale

5.2 Passo reticolare 1.107

Utilizzando Störmer-Verlet studiamo l'evoluzione del nostro sistema. Nell'intervallo di tempo $[0,10]$, con $h = 0.001$ e $l = 1.107$, otteniamo:

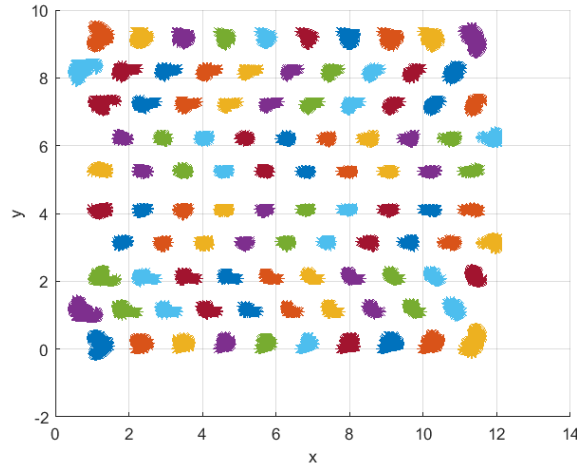


Figure 38: Traiettorie $[0,10]$ con $l = 1.107$

Osserviamo che le particelle risultano essere abbastanza localizzate. Studiando l'energia del sistema otteniamo:

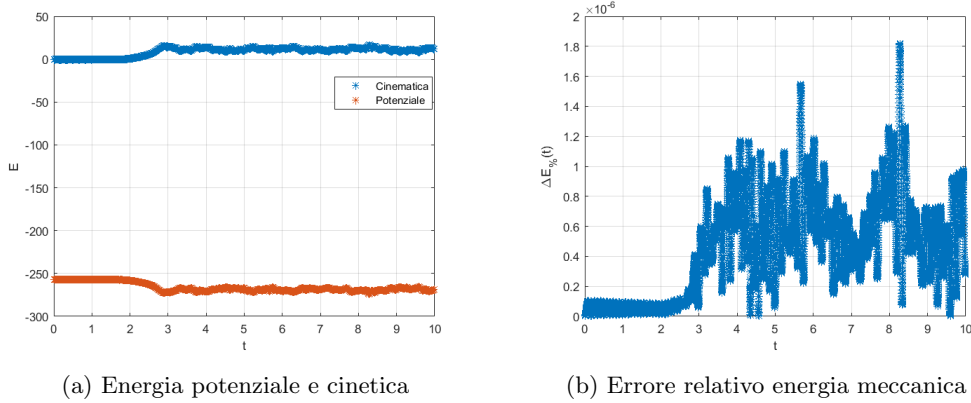


Figure 39: Energia $[0,10]$ con $l = 1.107$

Dalla seconda figura possiamo dedurre che la stima dell'energia con cui conosciamo il sistema sia ragionevolmente buona, inoltre osserviamo che il sistema si configura in una condizione quasi statica (ossia con valori bassi di energia cinetica). Questo è il comportamento che dall'analisi preliminare avevamo previsto. Ovviamente il sistema non è completamente fermo per via degli effetti al bordo di cui non abbiamo trattato e che all'aumentare del tempo diventano più rilevanti.

5.3 Passo reticolare 0.96

Prendiamo in esame ora un reticolo con passo pari a $l = 0.96$. Dalla figura 36, abbiamo che l'energia totale del sistema risulta essere positiva e ci aspettiamo un moto non limitato. Questo è quello che otteniamo usando Störmer-Verlet ($t = [0, 10]$ e $h = 0.001$):

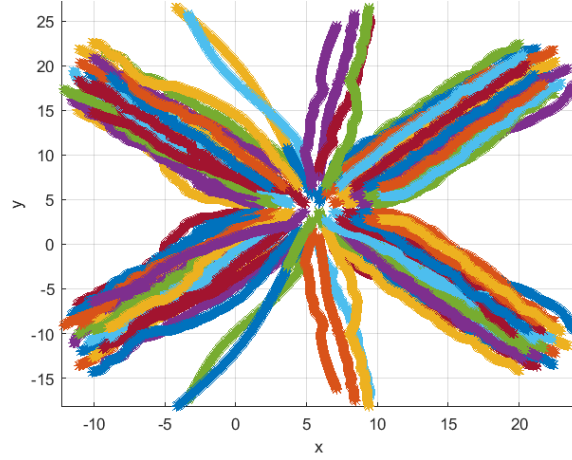


Figure 40: Traiettorie $[0,10]$ con $l = 0.96$

Come ci aspettavamo il moto non è limitato; osserviamo anche una certa simmetria rispetto a un asse orizzontale (a circa $y = 5$). Studiando l'energia del sistema otteniamo:

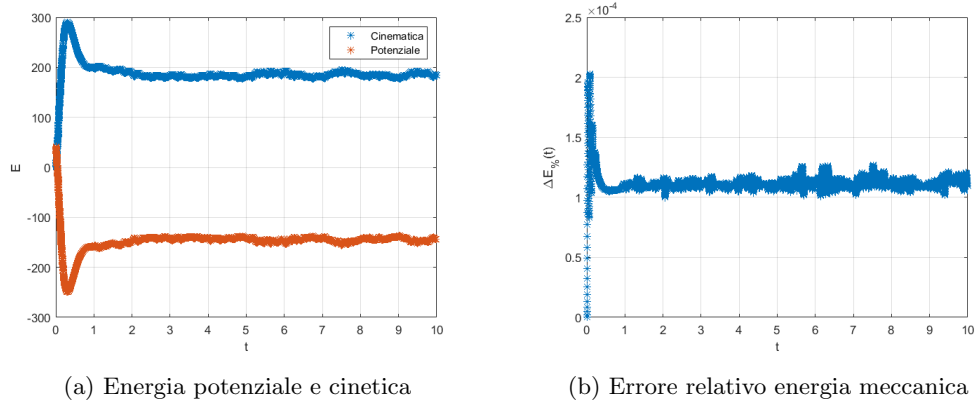


Figure 41: Energia $[0,10]$ con $l = 0.96$

Anche in questo caso la stima gode di una sufficiente precisione.

5.4 Passo reticolare 1.2

Infine proponiamo un'analisi con $l = 1.2$. Dalla figura 36, ci aspettiamo un moto limitato con energie potenziali maggiori rispetto al caso 39. Questo è quello che otteniamo usando Störmer-Verlet ($t = [0, 10]$ e $h = 0.001$):

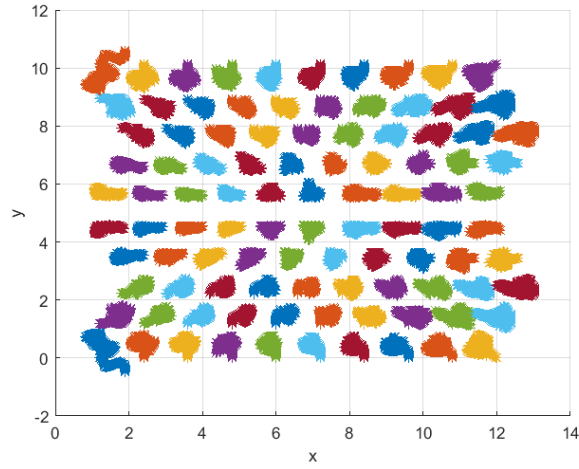


Figure 42: Traiettorie $[0,10]$ con $l = 1.2$

Come ci aspettavamo il moto è limitato. Studiando l'energia del sistema otteniamo:

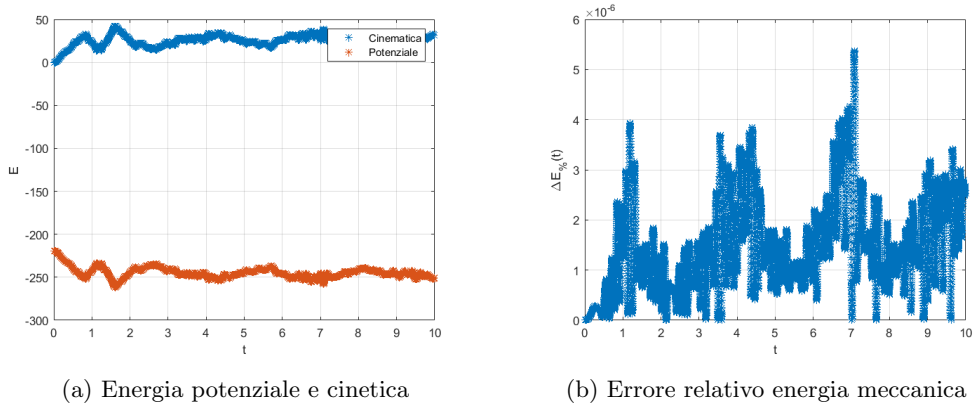


Figure 43: Energia $[0,10]$ con $l = 1.2$

Osserviamo che questa volta l'energia cinetica è leggermente più alta rispetto a quanto visto nel primo caso. Inoltre anche in questo caso abbiamo degli effetti al bordo che diventano più rilevanti con l'avanzare del tempo.

5.5 Reticolo di 10000 particelle

Infine consideriamo un reticolo costruito come nei paragrafi precedente ma composto da 10000 particelle. Analizziamo l'energia potenziale in funzione del passo del reticolo e otteniamo:

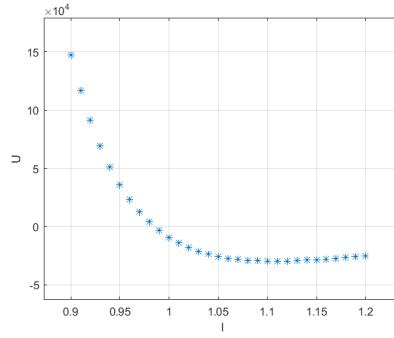


Figure 44: Energia potenziale reticolo in funzione del passo

Otteniamo una configurazione molto simile alla precedente con meno particelle. Tuttavia l'energia di legame risulta essere nettamente più piccola (-200 vs -10^4). In corrispondenza di $l = 1.107$ abbiamo ancora il minimo:

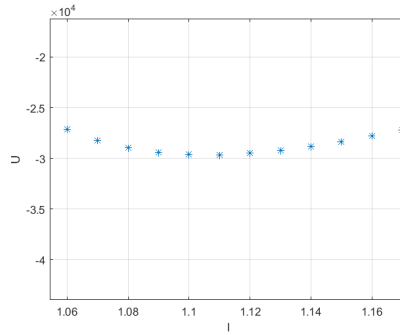


Figure 45: Minimo del potenziale

Essendo così alto il numero di particelle, il costo computazionale delle operazioni aumenta esponenzialmente, come abbiamo visto in 3.3. Per questa ragione utilizziamo l'algoritmo di Störmer-Verlet modificato, introdotto in 4.2. L'energia potenziale è stata sempre calcolata in maniera esatta. La traiettoria che otteniamo nell'intervallo di tempo $t = [0, 3]$ con $h = 0.001$ è:

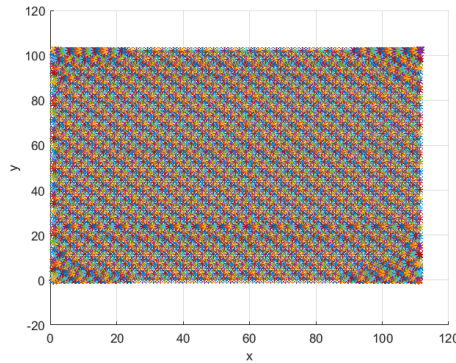


Figure 46: Traiettoria reticolo 10000 particelle

Come ci aspettavamo, siamo in prossimità del minimo e quindi abbiamo che il moto risulta essere limitato. Inoltre rispetto al caso precedente ci aspettiamo che l'effetto

dovuto ai bordi della struttura sia meno importante. Analizzando l'energia troviamo:

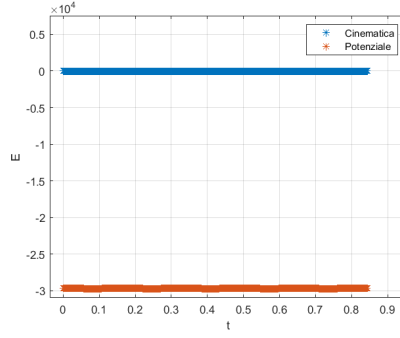


Figure 47: Energia reticolo 10000 particelle

Abbiamo delle piccole oscillazioni perché il minimo è stato individuato a "occhio" e non è esatto. Questo effetto giustifica le piccole oscillazioni presenti nell'energia cinetica:

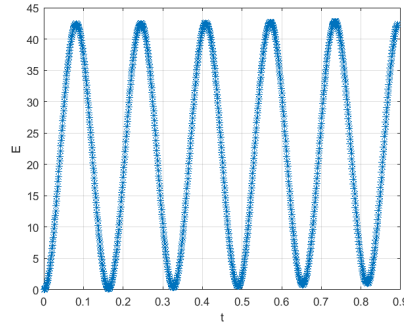


Figure 48: Energia cinetica

Dobbiamo però interpretare questo dato alla luce dell'energia meccanica totale $E_{\%} = \frac{K}{K+U}$:

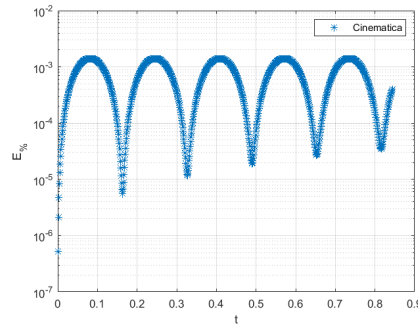


Figure 49: Energia cinetica

Otteniamo che l'energia cinetica è solo una piccolissima frazione dell'energia in gioco e possiamo considerare il sistema stabile. Infine non osserviamo gli effetti dovuti al bordo del sistema sia perché sono di minor entità rispetto al caso precedente sia perché la simulazione è poco estesa nel tempo.

6 Problema quattro

Proponiamo infine un ultimo problema di particolare rilevanza fisica dal quale emergono interessanti aspetti di analisi numerica. Fino a questo momento abbiamo considerato solo particelle libere, per le quali avevamo come unica forza l'interazione di Lennard-Jones, ora immaginiamo che le particelle siano vincolate a stare in una scatola.

Tipicamente la buca di potenziale infinita viene schematizzata da una funzione che vale ∞ fuori dalla buca e zero all'interno. In una dimensione è rappresentata:

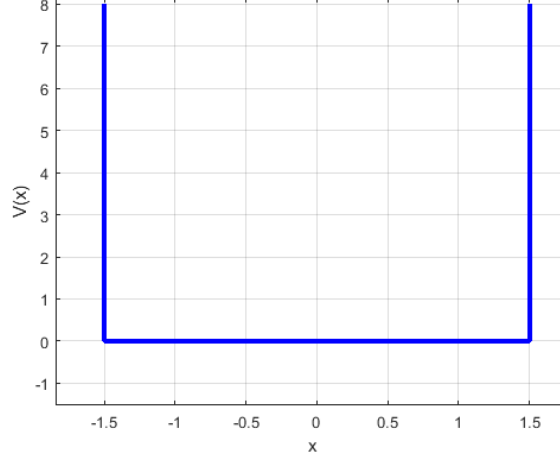


Figure 50: Buca infinita di potenziale

Considerando il problema in due dimensioni possiamo pensare di combinare due potenziali di questo tipo per ognuna delle componenti (x e y). Le nostre particelle inoltre risentono di un potenziale di Lennard-Jones. Dal punto di vista numerico risulta essere molto delicato implementare un potenziale di questo tipo e ne discutiamo nel prossimo paragrafo.

6.1 Approssimare con funzioni lisce

Dal punto di vista numerico non è possibile implementare direttamente un potenziale di questo tipo (come trattare quel ∞ ?). Inoltre non è possibile trattare il problema come un semplice urto elastico con la parete (cambiando semplicemente il segno ai momenti) perché questo non conserverebbe l'energia rispetto al potenziale di Lennard-Jones. Per questa ragione cerchiamo di approssimare questo potenziale con una funzione liscia e la forza che ne deriva la sommiamo a quella già dovuta all'interazione intermolecolare.

A questo scopo, data una buca di dimensioni $(xbox, ybox)$, introduciamo un potenziale della forma:

$$V(x, y) = \begin{cases} 0 & |x| < xbox/2 \text{ e } |y| < ybox/2 \\ A(x - xbox/2)(x + xbox/2) & |x| > xbox/2 \text{ e } |y| < ybox/2 \\ A(y - ybox/2)(y + ybox/2) & |x| < xbox/2 \text{ e } |y| > ybox/2 \end{cases} \quad (21)$$

Facendo il gradiente di questa quantità otteniamo la forza dovuta alle "pareti" che sommiamo a quella intermolecolare. Dobbiamo ora determinare che valore assegnare ad A , come vedremo nei prossimi paragrafi questo risulta essere molto delicato. Le dimensioni della scatola che consideriamo saranno 3×3 .

6.2 Permeabilità della barriera

Consideriamo ora un sistema a quattro particelle, con posizioni iniziali casuali e momenti iniziali nulli. Utilizzando Verner6 osserviamo come al variare del parametro A cambiano le traiettorie delle particelle. Inizialmente consideriamo un valore sufficientemente piccolo (più avanti capiamo esattamente rispetto a cosa). Prendendo $A=0.001$, $t=[0,10]$ e $h=0.001$ otteniamo come traiettorie:

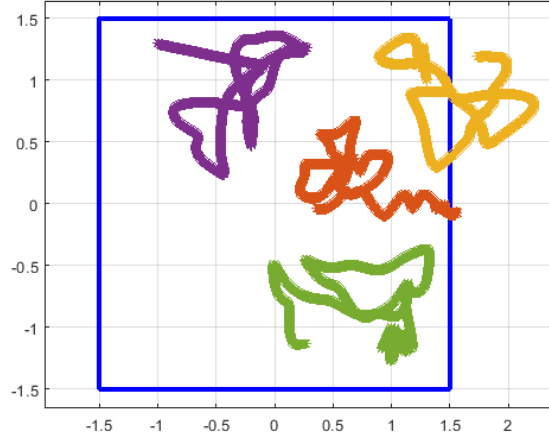


Figure 51: Buca con $A=0.001$ e $t=[0,10]$

In questo caso osserviamo che la barriera risulta essere molto permeabile e abbiamo semplicemente una piccola variazione del caso con le molecole libere. Assumendo invece $A=1000$, $t=[0,10]$ e $h=0.001$, otteniamo:

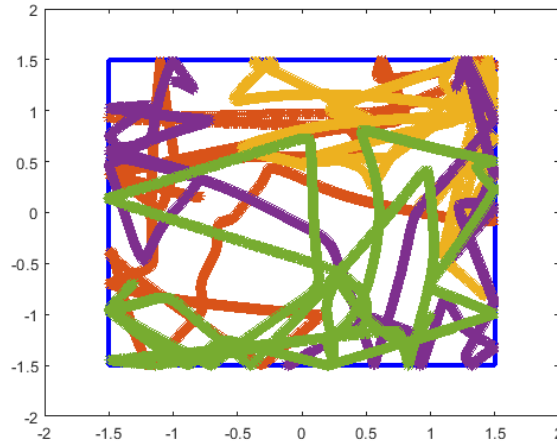


Figure 52: Buca con $A=1000$ e $t=[0,10]$

Questa volta la forza impressa dalla barriera risulta essere troppo grande e quel che otteniamo è che la componente intermolecolare risulta essere significativa solo a piccole distanze. Questo comportamento è evidente osservando la traiettoria verde, che risulta andare di moto sostanzialmente uniforme eccetto in qualche spigolo.

In un problema come questo facendo alcuni tentativi si intuisce che valore deve assumere A , ma per problemi più complessi è bene trovare una possibile regola che ci permetta di stimare il parametro a priori. Con poche molecole abbiamo individuato che $A \simeq U(0)$, con U potenziale Lennard-Jones, risulta essere una buona stima. Nel prossimo paragrafo analizziamo quando questa scelta risulti essere fondamentale per la bontà della nostra approssimazione.

6.3 Determinare A

In questo paragrafo analizziamo ulteriormente come determinare il valore ottimale del parametro. In particolare siamo interessati ad analizzare un urto con la barriera e per questa ragione ci limitiamo a studiare l'evoluzione del sistema in un piccolo intervallo temporale. Consideriamo inoltre $A=0.7U(0)$ e $h=0.00001$, otteniamo come traiettoria:

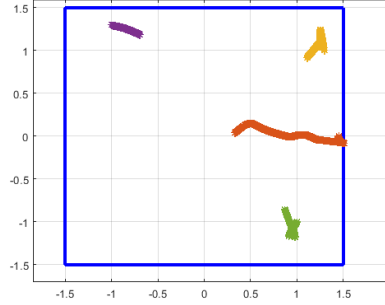


Figure 53: Traiettoria con un solo urto

Osserviamo ora il grafico dell'energia:

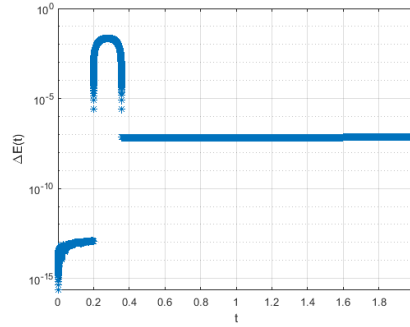


Figure 54: Energia di un urto

Osserviamo che il metodo "fatica" a descrivere bene il sistema in prossimità dell'urto, tuttavia torna a descrivere bene il sistema dopo che questo è accaduto.

Dato il comportamento 54, prendiamo come riferimento l'energia al tempo finale e osserviamo come si comporta al variare del passo h :

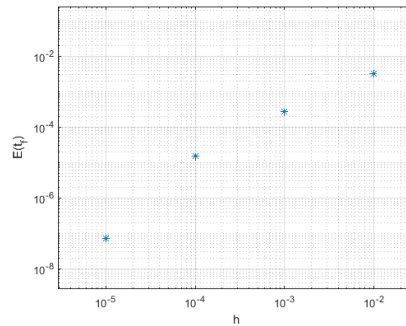


Figure 55: Energia finale in funzione del passo

Al diminuire del passo, aumenta la precisione con cui conosciamo l'energia. In questo caso non abbiamo una convergenza di ordine di ordine 6 perché non abbiamo un h ancora sufficientemente piccolo.

Esiste però un altro fattore molto importante di cui tenere conto, infatti la bontà di una approssimazione numerica dipende anche dalla costante di Lipschitzianità della funzione

che vogliamo studiare. In particolare, il nostro potenziale risulta essere una parabola e studiando il massimo della sua derivata prima osserviamo che dipende dal parametro A . Fissiamo quindi $h=0.00001$ e studiamo il valore dell'energia finale variando il parametro A :

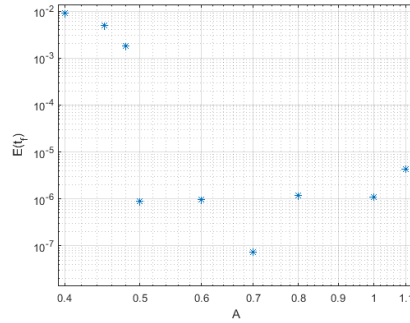


Figure 56: Energia finale in funzione del parametro A

Osserviamo che in corrispondenza di $A=0.7$ abbiamo il miglior risultato. Proviamo a giustificarlo: abbiamo che la costante di Lipschitzianità dipende sia da A sia dalla massima x che la traiettoria raggiunge. A piccoli valori di A la barriera risulta essere troppo "permeabile" e la costante di Lip risulta essere grande perché è grande il termine dovuto a x . Viceversa a grandi valori di A domina il termine che dipende da questo parametro. Questo dovrebbe spiegare il comportamento che abbiamo osservato, infatti la bontà dell'approssimazione dipende dalla costante di Lipschitzianità. Scegliere il valore del parametro risulta essere un'operazione molto delicata, perché bisogna mediare fra l'impermeabilità della parete e la correttezza dell'approssimazione numerica. Nel prossimo paragrafo analizziamo un metodo che ci permette di studiare l'evolvere di un sistema in tempi più lunghi.

6.4 Rk a passo variabile

Per studiare l'evoluzione del sistema in intervalli di tempo grandi risulta essere poco pratico utilizzare un passo di $h=0.00001$. Tuttavia per descrivere gli urti con le pareti abbiamo bisogno di un passo di un ordine di grandezza molto piccolo. Per questa ragione abbiamo implementato un metodo Rk che possiamo considerare a passo variabile. In particolare il metodo riconosce quando siamo in prossimità di un urto con la parete e riduce il passo di due ordini di grandezza per descriverlo meglio, quando poi tutte le particelle sono all'interno della scatola ritorna ad avanzare con il passo originale. Consideriamo ora un intervallo di tempo $[0,20]$ e un passo $h_0=0.001$, approssimiamo l'evoluzione temporale del sistema:

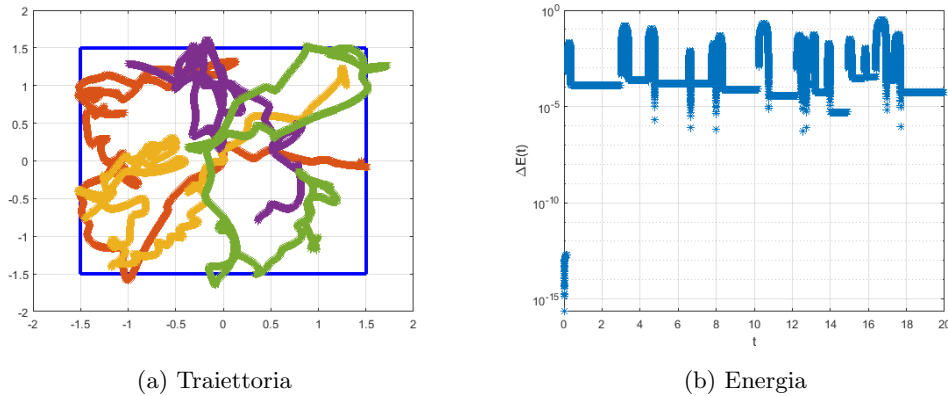


Figure 57: Moto 16 particelle

Osserviamo infine il passo in funzione del tempo:

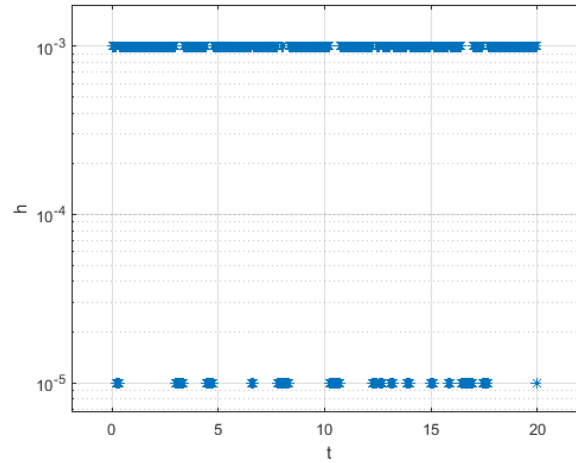


Figure 58: Passo h in funzione di t

Come descritto precedentemente, il passo si riduce in prossimità degli urti. Osserviamo infine che al tempo finale l'errore percentuale relativo all'energia è $\Delta E_{\%} = 4 \cdot 10^{-5}$, quindi fisicamente molto piccolo.

6.5 Modello con 16 molecole

Consideriamo infine un sistema con 16 molecole in una buca 4x4. Generiamo un reticolo di sedici punti all'interno della buca e assegniamo le posizioni variando ogni punto del reticolo utilizzando la funzione rand (moltiplicata di 0.1). Inoltre generiamo casualmente anche il momento iniziale delle molecole e otteniamo:

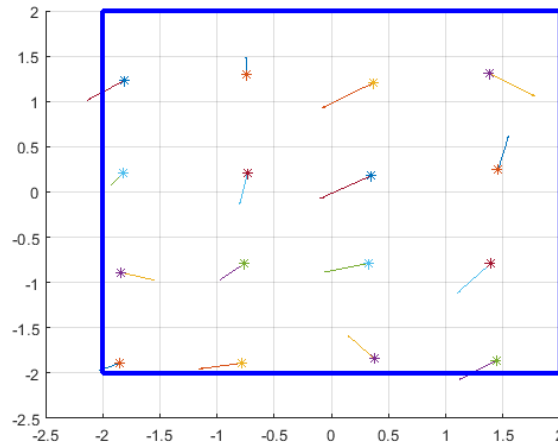


Figure 59: Condizione iniziale 16 molecole

Vogliamo studiare l'evoluzione temporale di questo sistema. Data l'analisi del paragrafo precedente, scegliamo come A come il 70% dell'energia meccanica iniziale (in questo caso al tempo 0 abbiamo anche una componente di energia cinetica).

Utilizzando il metodo Rk a passo variabile studiamo l'evoluzione nel tempo del sistema in $t[0,5]$ e $h_0=0.0001$, osservando la traiettoria e l'energia:

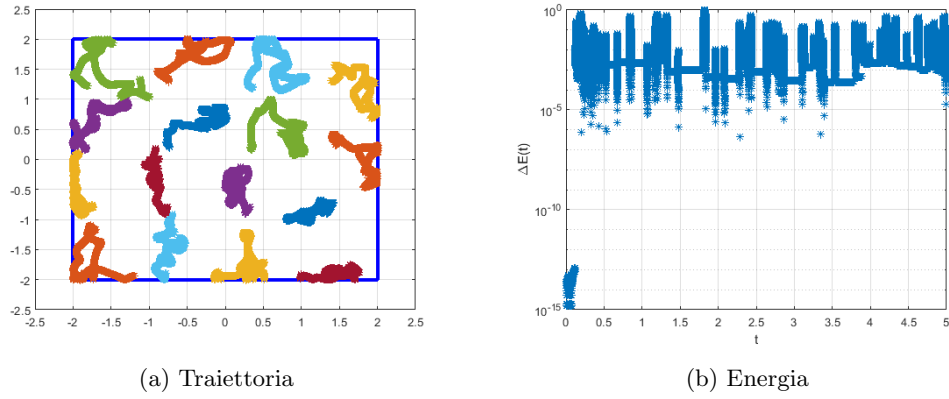


Figure 60: Moto 16 particelle

Anche in questo caso osserviamo il passo al variare del tempo:

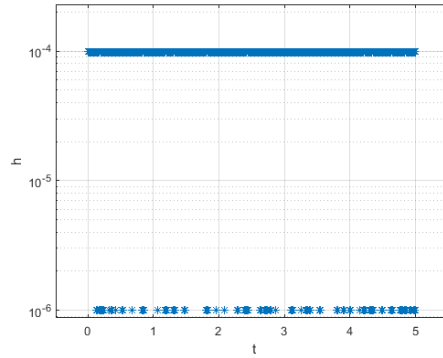


Figure 61: Passo h in funzione del tempo

Per un'analisi più completa osserviamo anche come varia l'energia totale in termini percentuali. Nell'ultimo mezzo secondo abbiamo che $\Delta E_{\%}$ vale:

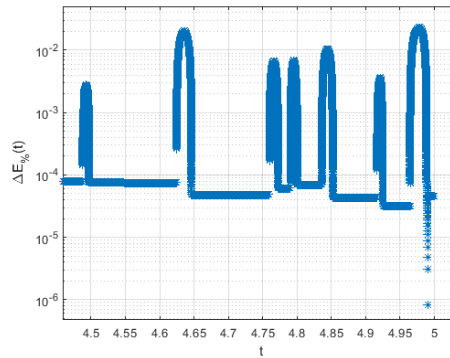


Figure 62: $\Delta E_{\%}$ in funzione del tempo

Ovviamente le risalite sono dovute agli urti con le pareti, tuttavia conosciamo l'energia del sistema con una buona approssimazione (nell'ordine del decimo di millesimo).

References

- [1] E. Hairer, C. Lubich, G. Wanner, *Geometric numerical integration illustrated by the Störmer-Verlet method*, Acta Numerica pp. 1-51, Cambridge University Press, 2003.
- [2] F. Crivelli, *The Störmer-Verlet method*, Numerical Analysis Seminar, ETH Zürich Department of Mathematics, May 8, 2008.
- [3] E. Hairer, G. Wanner, *Solving Ordinary Differential Equations II*, Springer, 1996.