

# Simulazione box di particelle di Xenon

Edoardo Battiti, Marco Chiloire, Francesco Musso

1 giugno 2020

## 1 Introduzione

In questa esperienza simuliamo un sistema periodico di  $N$  particelle in una scatola soggette al potenziale di Lennard-Jones. Ne osserviamo l'andamento dell'energia nel tempo e la funzione di correlazione per le velocità.

## 2 Descrizione fisica del problema

Il sistema di  $N$  particelle nella scatola ha la seguente Hamiltoniana

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + V(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)$$

Come condizioni iniziali per il problema disponiamo le particelle su un reticolo ordinato con delle velocità casuali secondo una distribuzione di Maxwell-Boltzmann con  $T$  fissato

$$P(\vec{v}_i) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left( -1/2 \frac{m \vec{v}_i^2}{k_B T} \right)$$

Per definire le velocità iniziali partendo da una distribuzione uniforme utilizziamo le trasformazioni di Box-Muller. Come condizioni al contorno applichiamo le condizioni di Born-Von Karman, per le quali se una particella esce dalla scatola viene riportata dall'altra parte. Ogni coppia di particelle è soggetta al potenziale di Lennard-Jones per cui abbiamo

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

in modo che il potenziale totale è dato da

$$V(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i < j} V(r_{ij})$$

e ogni particella  $k$ -esima è soggetta alla forza

$$\vec{F}_k = -\nabla_k \sum_{i < j} V(r_{ij})$$

Partendo da queste condizioni iniziali sviluppiamo il nostro sistema nel tempo utilizzando l'algoritmo Velocity-Verlet per il quale

$$\begin{aligned}\vec{v}(t + \delta t) &= \vec{v}(t) + \frac{\delta t}{2} \left[ \vec{F}(\vec{r}(t)) + \vec{F}(\vec{r}(t + \delta t)) \right] \\ \vec{r}(t + \delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2} \frac{\vec{F}(\vec{r}(t))}{m} \delta t^2\end{aligned}$$

Mentre facciamo evolvere il sistema nel tempo osserviamo come si sviluppano il potenziale e l'energia cinetica totale.

Nella seconda parte dell'esperienza calcoliamo e osserviamo la funzione di correlazione per le velocità, definita come

$$C^{\text{corr}} = \frac{\langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle}{\langle \vec{v}_i^2(0) \rangle}$$

Dall'analisi di questa funzione possiamo ottenere informazioni sul sistema creato e vedere se ci sono andamenti periodici nei movimenti delle particelle e dopo quanto tempo una particella "perde memoria" dello stato in cui si trova in un certo istante.

### 3 Algoritmo utilizzato

Facciamo partire l'algoritmo definendo le posizioni iniziali delle particelle. Dividendo la scatola in 125 celle cubiche, posizioniamo una particella per ogni cella sempre nello stesso angolo. Calcoliamo il potenziale iniziale e inizializziamo i vettori delle forze a 0. Definiamo le velocità iniziali con le formule di Box-Muller e calcoliamo l'energia cinetica iniziale.

Ad ogni passo di dinamica  $t$  calcoliamo le posizioni al passo successivo  $t + \delta t$  e calcoliamo il contributo alla velocità dato dalla forza al tempo  $t$ . Avendo a disposizione le posizioni al tempo  $t + \delta t$  possiamo calcolare le forze al tempo  $t + \delta t$  e sommare alla velocità il contributo dato dalla forza al tempo  $t + \delta t$ . Ad ogni passo calcoliamo e salviamo i valori dell'energia potenziale totale e dell'energia cinetica.

Per calcolare le forze utilizziamo due cicli *for*, uno dentro l'altro. Il secondo ciclo di indice  $j$  scorre fino al valore dell'indice  $i$  del ciclo principale. Ad ogni passo del ciclo calcoliamo la forza impressa dalla particella  $j$  su  $i$ , sommiamo il valore ottenuto al valore della forza sulla particella  $i$  e lo sottraiamo al valore della forza sulla particella  $j$ : evitiamo così di dover calcolare

due volte la forza tra le particelle  $j$  e  $i$ , che risultano ovviamente uguali in modulo ma di segno opposto.

Per il calcolo della  $C^{\text{corr}}$  prendiamo in considerazione i passi di dinamica oltre il centomillesimo. Ogni 5000 passi salviamo il valore di  $\vec{v}_i(0)$  e calcoliamo per i successivi 4999 passi il valore di  $\langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v} \rangle$  dove  $t$  in questo caso rappresenta il numero di passi da quello iniziale stabilito come 0. Per ogni valore di  $t \in [0, 4999]$  facciamo la media su tutte le particelle e infine lo mediamo sul numero di volte che calcoliamo il valore di  $C^{\text{corr}}(t)$ .

I parametri numerici utilizzati sono i seguenti:

- $\sigma = 3.94 \text{ \AA}$
- $\epsilon = 0.02 \text{ eV}$
- $N = 125$  numero totale particelle
- $T = 300 \text{ K}$
- $L = 50 \text{ \AA}$
- $\delta t = 0.01 \text{ ps}$

Tutte le lunghezze e le energie sono normalizzate rispettivamente su  $\sigma$  e  $\epsilon$ , il tempo è normalizzato anche sulla massa di una singola particella, che trattandosi dello Xenon corrisponde a  $2.2 \times 10^{-25} \text{ kg}$ .

## 4 Risultati

Assegnando le condizioni iniziali sulle posizioni e sulle velocità, assegniamo anche l'energia totale del sistema  $E = K + V$  che si conserva nel tempo. Ci aspettiamo che il valor medio dell'energia cinetica iniziale sia  $K \sim 240$  secondo la relazione  $\langle K \rangle = (3/2)k_b T$  (date le condizioni iniziali sulle velocità secondo una distribuzione di Maxwell-Boltzmann), cosa verificata come si osserva dal grafico sottostante.

La temperatura iniziale  $T = 300 \text{ K}$  non si conserva; infatti  $K$ , per un numero di step dell'ordine di  $10^4$ , cresce gradualmente fino a stabilizzarsi salvo fluttuazioni statistiche. L'energia potenziale  $V$  decresce di conseguenza, prima di stabilizzarsi a sua volta.

Riportiamo il grafico rappresentante gli andamenti di  $V$ ,  $K$ ,  $E$  in funzione del numero di step.

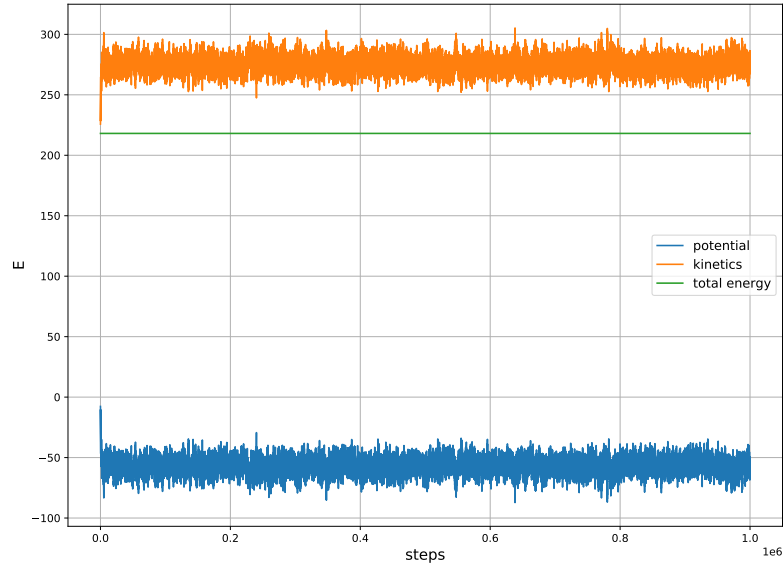


Figura 1: Andamento energia del sistema nel tempo

L'andamento dell'energia totale presenta delle fluttuazioni dell'ordine di  $10^{-2}$  dovute all'errore dell'algoritmo Velocity-Verlet, che sono però trascurabili rispetto alla scala di energia del sistema. Riportiamo di seguito il grafico dell'energia totale nel tempo.

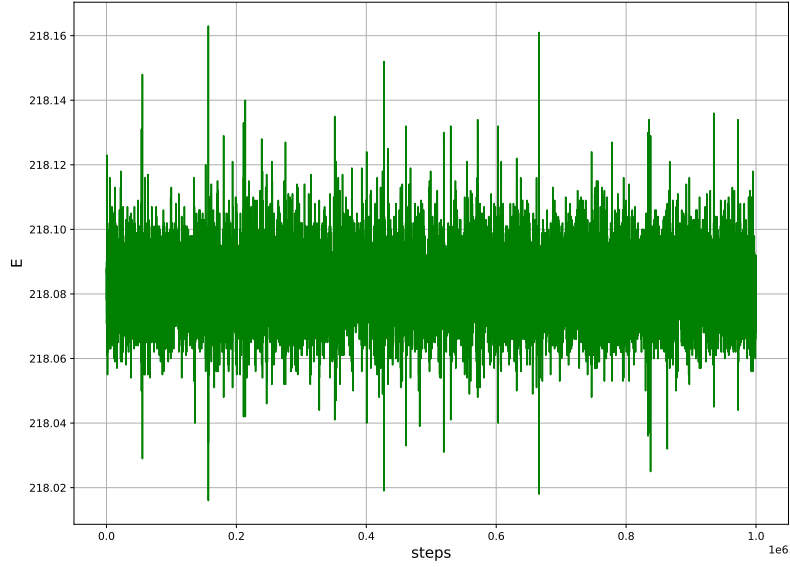


Figura 2: Fluttuazione energia totale nel tempo

In conclusione l'energia totale del sistema si conserva a meno di fluttuazioni trascurabili, mentre l'energia cinetica e potenziale hanno una prima fase di equilibratura dell'ordine di  $10^4$  step dopo i quali si stabilizzano intorno ad un valore medio, presentando fluttuazioni statistiche dell'ordine di 10.

Per quanto riguarda la funzione di correlazione velocità-velocità  $C^{corr}$ , osserviamo che, nella fase successiva a quella di equilibratura del sistema, le particelle "perdono memoria" della propria velocità ogni 5000 step circa.  $C^{corr}$  tende asintoticamente a 0 e non presenta oscillazioni, cosa che indica l'assenza di andamenti periodici nei movimenti delle particelle che è proprio il comportamento che ci aspettiamo da un gas. Riportiamo di seguito il grafico di  $C^{corr}$  nel tempo.

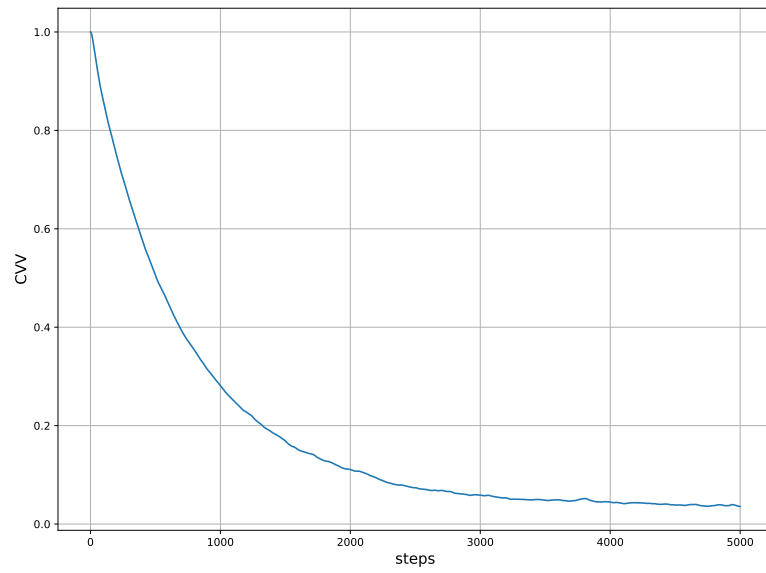


Figura 3: Funzione correlazione velocità-velocità su 5000 passi