

Excercise IV and V, Computational Physics

Dipartimento di Fisica, Università di Trento

May 18, 2020

1 IV: Box di particelle

Il task di questo esercizio è la descrizione di un sistema periodico di N particelle soggetto a un potenziale interatomico che dipenda solo dalle posizioni delle particelle come il Lennard Jones. In generale, questo è un tipico problema della molecular dynamics in cui è necessario calcolare traiettorie molto lunghe e dove si conserva il volume nello spazio delle fasi. L'Hamiltoniana del sistema è :

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

dove \mathbf{p}_i e \mathbf{q}_i , coordinate e momenti per n atomi

Si hanno le eq. di Hamilton

$$\begin{pmatrix} \dot{\mathbf{q}}_i \\ \dot{\mathbf{p}}_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \\ -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i} \end{pmatrix} \quad (2)$$

Riscriviamo tutto in termini analoghi con l'equazione di Louville (lasciamo i subscripts i , e $\mathbf{q} \equiv \mathbf{x}$ e $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$):

$$\begin{pmatrix} \dot{\mathbf{x}} \\ \dot{\mathbf{v}} \end{pmatrix} = \mathcal{L} \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{v} \end{pmatrix} \quad (3)$$

con l'operatore $\mathcal{L} \equiv (\mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} + \mathbf{a} \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}})$

La soluzione formale è Riscriviamo tutto in termini analoghi con l'equazione di Louville (lasciamo i subscripts i):

$$\begin{pmatrix} \mathbf{x}(t) \\ \mathbf{v}(t) \end{pmatrix} = \exp \left(\int dt \mathcal{L} \right) \begin{pmatrix} \mathbf{x}(0) \\ \mathbf{v}(0) \end{pmatrix} \quad (4)$$

Le equazioni del moto hanno la forma approssimata (svilupandola in serie di Taylor):

$$\begin{aligned} (1 + \delta t \mathcal{L} + \delta t^2 \mathcal{L}^2 + \delta t^3 \mathcal{L}^3 + \dots) \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{v} \end{pmatrix} = \\ = \begin{pmatrix} \mathbf{x} + \mathbf{v} \delta t + 1/2 \delta t^2 \mathbf{a} + 1/6 \delta t^3 \dot{\mathbf{a}} \\ \mathbf{v} + \mathbf{a} \delta t + 1/2 \delta t^2 \dot{\mathbf{a}} + 1/6 \delta t^3 \ddot{\mathbf{a}} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\mathcal{L} \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{v} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{v} \\ \mathbf{a} \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$\mathcal{L}^2 \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{v} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{a} \end{pmatrix} \quad (7)$$

fate lo stesso per \mathcal{L}^3 considerando la chain rule

$$\frac{d}{dt} \mathbf{a}(\mathbf{x}(t)) = \mathbf{v} \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \mathbf{a} \quad (8)$$

da controllare che per

$$\mathcal{L}^3 \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \mathbf{v} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{a}} \\ \ddot{\mathbf{a}} \end{pmatrix} \quad (9)$$

δt molto piccoli in maniera da fattorizzare gli esponenziali, si arriva che per le coordinate:

$$\mathbf{x}(t + \delta t) = \mathbf{x}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 + \frac{1}{3!}\mathbf{b}(t)\delta t^3 + O(\delta t^4) \quad (10)$$

$$\mathbf{x}(t - \delta t) = \mathbf{x}(t) - \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\delta t^2 - \frac{1}{3!}\mathbf{b}(t)\delta t^3 + O(\delta t^4) \quad (11)$$

1.1 Algoritmo Verlet con Velocità

Se abbiamo una dipendenza esplicita dalle condizioni iniziali per la posizione e velocità, possiamo maneggiarle in modo da esplicitarle: ponendo $t = t' + \delta t$ nell'eq. 11:

$$\mathbf{x}(t') = \mathbf{x}(t' + \delta t) - \mathbf{v}(t' + \delta t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t' + \delta t)\delta t^2 + O(\delta t^3) \quad (12)$$

lasciamo cadere il primato t ed esplicitiamo la velocità nel sistema di eqs 12 e 10

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + [\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \delta t)]\frac{\delta t}{2} + O(\delta t^3) \quad (13)$$

Le eqs. 12 e 13 sono l'algoritmo velocity verlet. Poniamo che le particelle interagiscano con un potenziale Lennard Jones:

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (14)$$

Così :

$$V(r_1, \dots, r_n) = \sum_{i < j} V(r_{ij}) \quad (15)$$

di modo che le forze siano agenti sull'atomo k :

$$\mathbf{F}_k = -\nabla_k \sum_{i < j} V(r_{ij}) = -\sum_{i \neq k} \frac{\partial}{\partial r} V(r_{ki}) \hat{\mathbf{r}}_{ki} \quad (16)$$

con $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ e $\hat{\mathbf{r}}_{ki} = \hat{\mathbf{r}}_k - \hat{\mathbf{r}}_i$ versore.

1.2 Condizioni a contorno

Applichiamo le condizioni di Born-Von Karman: sono condizioni periodiche ripetute n volte per lato della box L ($N = n^3$ in totale), in modo che la particella uscita da un lato rientri dall'altro in modo che ogni osservabile ϕ in questione sia:

$$\phi(\mathbf{x}) = \phi(\mathbf{x} - \text{round}(L)) \quad (17)$$

Conseguentemente la densità $\rho = n^3/V$ totale

$$L_{bvk} = nL = \left(\frac{n^3}{\rho}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (18)$$

allora

$$L = \left(\frac{1}{\rho}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (19)$$

Le velocità iniziali vengono scelte con una distribuzione Maxwell-Boltzmann: (K_B Costante di Boltzmann, m massa, T temperatura)

$$P(\mathbf{v}_i) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{m \mathbf{v}_i^2}{k_B T}\right) \quad (20)$$

Si ha così $P(\mathbf{v}_i) = P(v_{xi})P(v_{yi})P(v_{zi})$ con $\sigma = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$

Consideriamo due velocità unidimensionali u, v con la seguente distribuzione:

$$P(u, v) = \begin{cases} 1, & \text{if } 0 \leq u, v \leq 1 \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (21)$$

cioè $u, v \in RN[0, 1]$

$$P(u, v) du dv = P(x, y) dx dy \equiv \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{2\sigma^2}\right) dx dy \quad (22)$$

$$\int_0^u \int_0^v du' dv' = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{2\sigma^2}\right) dx dy \quad (23)$$

$$uv = \left(1 - \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right)\right) \frac{\theta}{2\pi} \quad (24)$$

$u \equiv \left(1 - \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right)\right)$ e $v \equiv \frac{\theta}{2\pi}$ abbiamo

$$\begin{cases} r &= \sqrt{-2\sigma^2 \ln(1 - u)} \\ \theta &= 2\pi v \end{cases} \quad (25)$$

ed allora in coordinate cartesiane

$$\begin{cases} x &= \sqrt{-2\sigma^2 \ln(1 - u)} \cos(2\pi v) \\ y &= \sqrt{-2\sigma^2 \ln(1 - u)} \sin(2\pi v) \end{cases} \quad (26)$$

Si definiscono le Box-Muller (B-M) transformations. Le x, y rappresentano le velocità iniziali lungo tali componenti. Per la terza componente si può fare di nuovo la B-M con altri random numbers u, v e si prende una sola componente che definiamo z . Alternativamente si rifà la BM per le due componenti $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ e z . ρ è già un random number, conseguentemente allora riprendendo l'eq. 26:

$$\begin{cases} \rho &= \rho' \cos(2\pi v) \\ z &= \rho' \sin(2\pi v) \end{cases} \quad (27)$$

$\rho' = \frac{\rho}{\cos(2\pi v)}$ dunque $z = \rho * \tan(2\pi v)$ I due approcci sono connessi ma il primo approccio è più conveniente. **Task:** Calcolare l'evoluzione temporale della Total Energy

2 V: Funzione di correlazione per le velocità

$$\langle \mathbf{v}_i(t) \mathbf{v}_i(0) \rangle \simeq \langle \mathbf{v}_i(0)^2 \rangle + \langle \dot{\mathbf{v}}_i(0) \mathbf{v}_i(0) \rangle t + \frac{1}{2} \langle \ddot{\mathbf{v}}_i(0) \mathbf{v}_i(0) \rangle t^2 + o(t^3) \quad (28)$$

a $T \rightarrow \infty$

$$\langle \dot{\mathbf{v}}_i(0) \mathbf{v}_i(0) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T v(t) dv(t) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} (v^2(T) - v^2(0)) = 0 \quad (29)$$

dunque la 28

$$\langle \mathbf{v}_i(t) \mathbf{v}_i(0) \rangle = \langle \mathbf{v}_i(0)^2 \rangle - \frac{1}{2} \langle \dot{\mathbf{v}}_i^2(0) \rangle t^2 \quad (30)$$

la correlazione diviene

$$C^{corr} \equiv \frac{\langle \mathbf{v}_i(t) \mathbf{v}_i(0) \rangle}{\langle \mathbf{v}_i(0)^2 \rangle} = 1 - \frac{1}{2} \frac{\langle \dot{\mathbf{v}}_i^2(0) \rangle}{\langle \mathbf{v}_i(0)^2 \rangle} t^2 \quad (31)$$

TASKS Calcolare la funzione di correlazione delle velocità. C^{corr} .

Per la CVV, fare (ad esempio) 10^6 steps, escludere tutti gli step tranne (ad esempio) gli ultimi 500. Il valore d'inizio per la CVV dipende dal punto in cui ragionevolmente il sistema termalizza: controllate in assoluto il valore dei tempi a cui arrivate e se serve aumentate gli step totali. In teoria, dovreste arrivare almeno ai nano-seconds. Plottare la CVV vs questi ultimi 500 δt . Per ogni punto CVV(t) fare la media con tutte le particelle che avete. Il risultato dovrebbe essere del tipo mostrato nella Figura. L'atomo è lo Xenon.

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 0.02 \text{ eV} \\ \sigma &= 3.94 \text{ \AA} \\ \delta t &= 1 \text{ ps} \\ T &= 300 \text{ K} \\ n &= 5 \\ m &= 2.2 \times 10^{-22} \text{ g} \\ \text{steps} &= 10^6 \end{aligned} \quad (32)$$

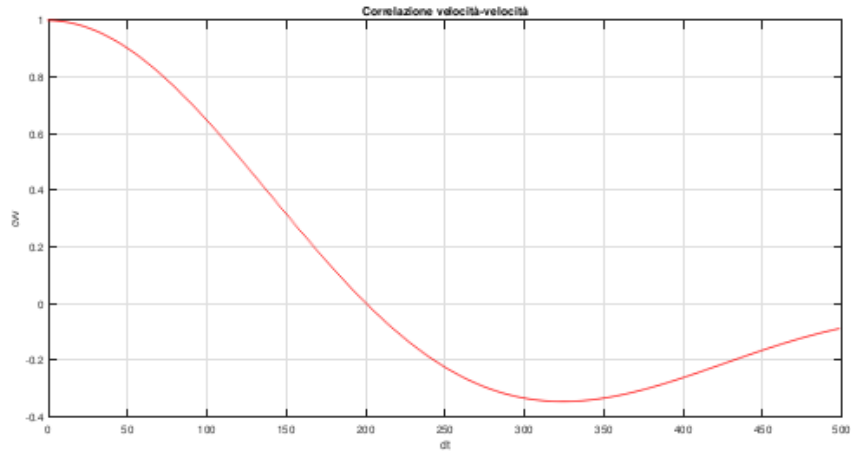


Figura 3.1: Funzione di correlazione velocità

Figure 1: . CVV

$$\begin{aligned}
 x &= \frac{r}{\sigma} \\
 E' &= \frac{E}{\varepsilon} \\
 T' &= \frac{k_B T}{\varepsilon} \\
 t' &= \sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{m\sigma^2}\right)} t \\
 \rho' &= \sigma^3 \rho \\
 v' &= \sqrt{\left(\frac{m}{\varepsilon}\right)} v \\
 a' &= \frac{m\sigma}{\varepsilon} a \\
 F' &= \frac{\sigma}{\varepsilon} F \\
 \rho &= 10^{27} m^{-3} \\
 L &= 10^{-9} m
 \end{aligned} \tag{33}$$