

Simulazione Monte Carlo box di particelle

Edoardo Battiti, Marco Chiloire, Francesco Musso

12 agosto 2020

1 Introduzione

In questa esperienza simuliamo un sistema di N particelle di Argon confinate in una scatola cubica soggette al potenziale di interazione Lennard-Jones. Affrontiamo il problema di dinamica molecolare con una simulazione di tipo Monte Carlo e in particolare utilizziamo l'algoritmo Metropolis-Hastings per studiare alcune proprietà termodinamiche del sistema.

2 Descrizione fisica del problema

Siamo interessati in particolare alle curve isoterme P-V e all'andamento della capacità termica a volume costante in funzione della densità. È facile dimostrare che

$$P = \frac{Nk_B T}{v} - \frac{1}{3v} \left\langle \sum_{i < j} \frac{\partial V(r)}{\partial r_{ij}} \right\rangle_{r_{ij}}$$
$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} Nk_B + \frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{k_B T^2}$$

dove k_B è la costante di Boltzmann, N è il numero di particelle nella scatola, v è il volume, T la temperatura e $V(r)$ è il potenziale di Lennard-Jones.

Al variare dei valori della densità $\rho = N/v$ e mantenendo la temperatura costante possiamo, conoscendo la posizione delle particelle, calcolare le osservabili termodinamiche che ci interessano.

Il formalismo utilizzato è quello dell'*ensemble canonico*. Al fine di determinare le configurazioni su cui calcolare i valori delle osservabili desiderate utilizziamo una simulazione di tipo Monte Carlo.

3 Algoritmo utilizzato

L'algoritmo utilizzato è chiamato Metropolis-Hastings e consiste, nel caso della dinamica molecolare, nel determinare in maniera probabilistica una

configurazione del sistema nello spazio delle fasi su cui calcolare i valori dell'osservabili con le formule riportate nella sezione precedente.

Disponiamo inizialmente le N particelle in un reticolo ordinato e facciamo una proposta per una nuova configurazione del sistema: modifichiamo le posizioni iniziali nel seguente modo

$$\mathbf{r}_{\mathbf{mc}}^i = \mathbf{r}^i + \Delta[\eta - 0.5]$$

dove $\mathbf{r}_{\mathbf{mc}}^i$ è la nuova posizione proposta della particella i , Δ definisce l'ordine di grandezza del passo e η è un numero casuale con distribuzione di probabilità uniforme tra $[0, 1]$.

Essendo nell'ensemble canonico, la funzione di distribuzione di stati è la distribuzione di Boltzmann e la utilizziamo per definire la "probabilità" A di accettare il nuovo campione

$$A \equiv \frac{\exp(-\beta V_{mc}(\mathbf{r}_{\mathbf{mc}}^1, \dots, \mathbf{r}_{\mathbf{mc}}^n))}{\exp(-\beta V(\mathbf{r}^1, \dots, \mathbf{r}^n))} = \exp(-\beta[V_{mc}(\mathbf{r}_{\mathbf{mc}}) - V(\mathbf{r})])$$

dove $\beta = 1/k_B T$.

Una volta calcolata la proposta e calcolato A estraiamo un numero casuale χ con distribuzione uniforme tra $[0, 1]$ e accettiamo la nuova configurazione se $A > \chi$, mentre teniamo la configurazione iniziale in caso contrario.

Una volta stabilita la configurazione da considerare calcoliamo il valore delle osservabili P e C_v e registriamo i loro valori. Partendo da questa "nuova" configurazione facciamo una nuova proposta e ripercorriamo i passaggi descritti sinora.

Dopo un numero adeguato di passi la stima dei valori dell'osservabili sarà data dalla media calcolata sui valori ottenuti ad ogni passo. Per quanto riguarda la stima dell'errore non risulta valido utilizzare la deviazione standard sui valori delle osservabili ad ogni passo in quanto essi sono sicuramente dipendenti uno dall'altro.

Per il teorema del limite centrale, definita la variabile aleatoria S_n come

$$S_n = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i)$$

dove f è l'osservabile, essa ha probabilità gaussiana e che

$$\langle S_n \rangle = \langle f \rangle$$

$$\langle S_n^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{l=0}^N \langle f(x_{i+l}) f(x_i) \rangle$$

L'incertezza su $\langle f \rangle$ sarà quindi data da $\sqrt{\langle S_n^2 \rangle - \langle f \rangle^2}$. Nel caso le variabili aleatorie (nel nostro caso le posizioni) fossero indipendenti

allora $\langle S_n^2 \rangle$ sarebbe uguale a $\langle f^2 \rangle$ e l'incertezza sull'osservabile sarebbe la normale deviazione standard. Nel nostro caso dobbiamo utilizzare la formula precedente in modo che essa includa nella stima dell'incertezza la correlazione tra le configurazioni su cui si calcola il valore di S_n .

La correlazione tra le configurazioni la controlliamo grazie al parametro Δ . Se preso troppo piccolo tutti i passaggi verranno accettati, ma le configurazioni accettate porteranno troppa poca "nuova" informazione e quindi le configurazioni saranno molto correlate tra loro; nel caso contrario in cui Δ sia troppo grande pochi passaggi verranno accettati e di nuovo le configurazioni su cui si calcolano le osservabili saranno correlate tra di loro in quanto rimangono quasi sempre la stessa.

Impieghiamo dunque un algoritmo che in una fase iniziale di equilibratura, che non utilizziamo per calcolare le osservabili, modifica Δ in modo che risulti ottimale a minimizzare le correlazioni tra le configurazioni: ciò avviene quando il rapporto tra il numero di passi accettati sul numero di passi totali si trova in un intervallo compreso indicativamente tra il 30% e il 70%. Per avere un margine di sicurezza maggiore restringiamo questo intervallo a uno compreso tra il 35% e il 65%.

4 Risultati

I valori da noi utilizzati sono i seguenti:

- $N = 125$ numero di particelle
- $\sigma = 3.94 \text{ \AA}$, $\epsilon = 120k_B \text{ eV}$ parametri del potenziale Lennard-Jones
- $T = 120 \text{ K}$
- $E = 32000$ passi della fase iniziale di equilibratura
- $m = 96000$ passi con calcoli della osservabili
- $N = 5000$ lunghezza calcolo autocorrelazione dell'osservabile

Tutti i risultati riportano in seguito sono in unità adimensionali, dove le lunghezze sono normalizzate su σ , l'energie su ϵ e tutte le grandezze derivate sono normalizzate di conseguenza.

Le simulazioni sono effettuate su un range di $\rho \in [0.001, 1.2]$.

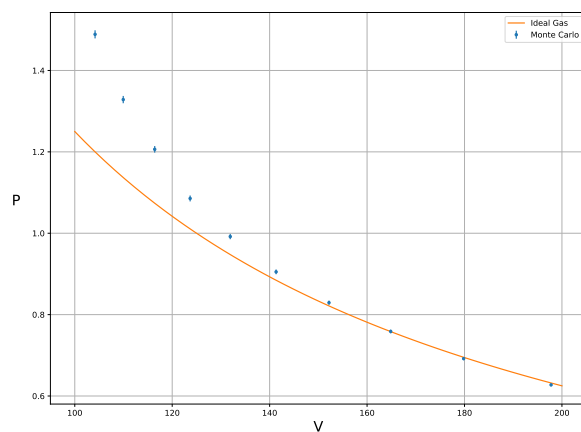


Figura 1: P-V nel primo range di volumi

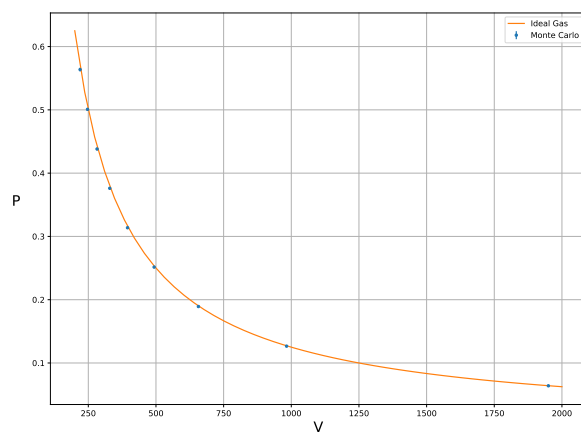
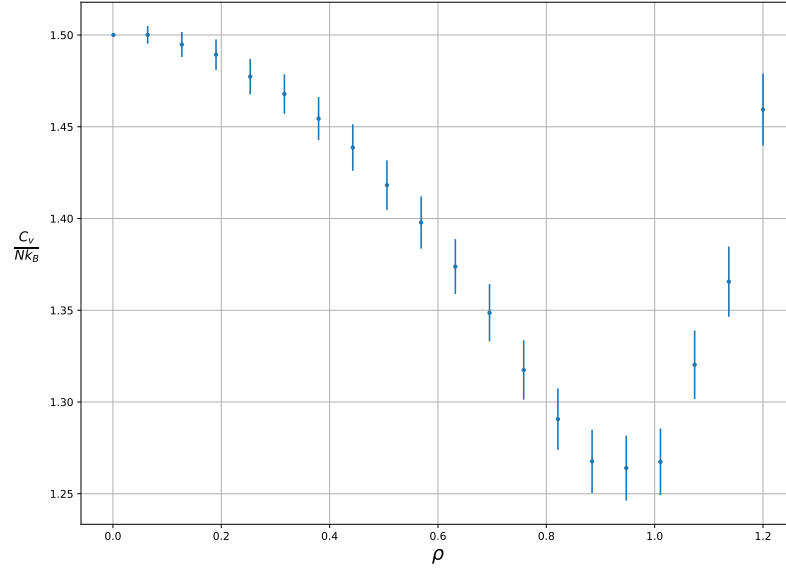


Figura 2: P-V nel secondo range di volumi

Come si osserva in Figura 1 e 2 l'andamento della curva rispecchia fedelmente quella di un gas ideale per volumi grandi (densità piccole) dove le interazioni tra le particelle nella scatola sono meno significative.



In figura 3 si nota come il C_v/Nk_B al tendere a 0 della densità esso tenda al limite del gas ideale pari a $3/2$. Dal grafico si potrebbe inoltre inferire che vicino a $\rho = 1$ possa avvenire un cambiamento di stato e che quindi il gas diventi liquido. Questa ipotesi non è supportata dal grafico precedente della pressione che devia si dal comportamento del gas ideale per $\rho > 1$, ma non abbastanza da giustificare un passaggio di stato. L'ipotesi che ci pare più plausibile è che vicino a $\rho = 1$ la capacità termica a volume costante presenti un minimo.