Третье задание

Автор: Маллаев Руслан

От: *10 мая 2023 г.*

Содержание

1 Теоретическое введение

1.1 Коэффициент самодиффузии

Вычисляется двумя способами

- через среднеквадратичные смещения частиц по формуле Эйнштейна-Смолуховского

$$D = \lim_{t \to \infty} \frac{\left\langle \Delta \vec{r}^2(t) \right\rangle}{6t}$$

- по формуле Грина-Кубо через автокорреляционную функцию скорости (АКФС)

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \vec{v}(t) \vec{v}(t+\tau) \rangle d\tau$$

1.2 Сдвиговая вязкость

Вычисляется через автокорреляционную функцию сдвиговых напряжений

$$P_{IJ} = \frac{1}{V} \left(\sum_k^N m_k v_{k,I} v_{k,J} + \sum_k^{N'} r_{k,I} f_{k,J} \right)$$

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \left\langle P_{xy}(t) P_{xy}(t+\tau) \right\rangle d\tau$$

1.3 Гидродинамический радиус (радиус Стокса)

$$R_H = a = \frac{k_\mathrm{B} T}{6\pi \eta D}$$

1.4 Масштабирование Розенфельдовского типа

$\ln(\eta^*)$ является универсальной функцией от $S2/(Nk_B)$

η^* - обезразмеренная вязкость, равная $\eta\rho^{-2/3}(\mathrm{m}k_B T)^{-1/2}$, где ρ - плотность в частицах на единицу объема, m - масса молекулы.

$$\frac{S_2}{Nk_B} = -2\pi\rho \int_0^\infty [g(r)\ln g(r) - (g(r)-1)] r^2 dr$$

$g(r)$ - парная корреляционная функция.

По Розенфельду, $\eta^* \sim \exp(-\mathrm{s}_2/\mathrm{k}_B T)$, более точные расчеты предлагают нелинейную зависимость$\ln(\mathrm{n}^*) = \mathrm{P}_4(\ \mathrm{s}2)$, где P_4 обозначает полином 4-й степени.

2 Методы

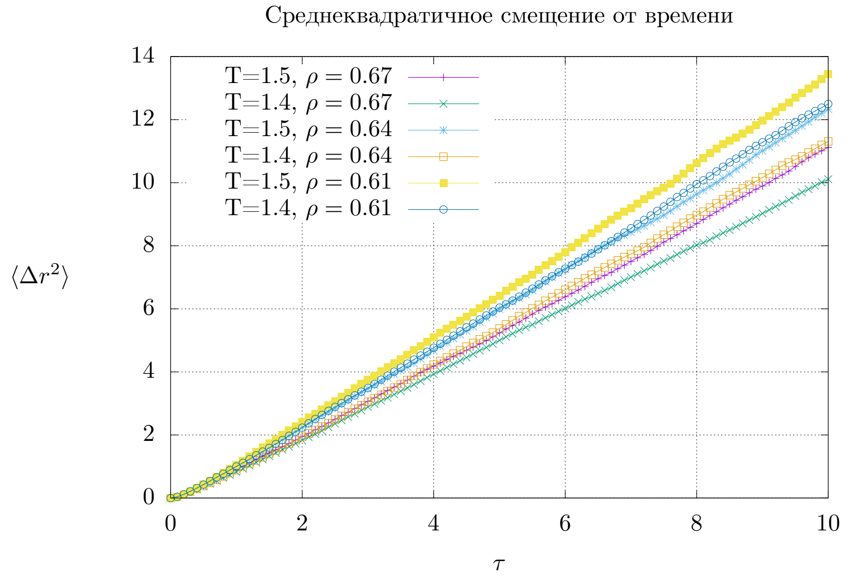
В целях экономии вычислительного времени расчет разбит на несколько этапов:

- Вывод системы с заданной плотностью на равновесие при заданной температуре и запись конечного состояния в файл.
- Чтение записанного файла и расчет коэффициента самодиффузии по формуле Эйнштейна-Смолуховского.
- Чтение записанного файла и расчет коэффициента самодиффузии по формуле Грина-Кубо.
- Чтение записанного файла и расчет сдвиговой вязкости.
- Расчет радиусв Стокса
- Проверка масштабирования Розенфельдовского типа

После каждого расчета файл, из которого считывается начальное состояние, перезаписывается конечным состоянием расчета.

3 Коэффициент самодиффузии методом Эйнштейна-Смолуховского

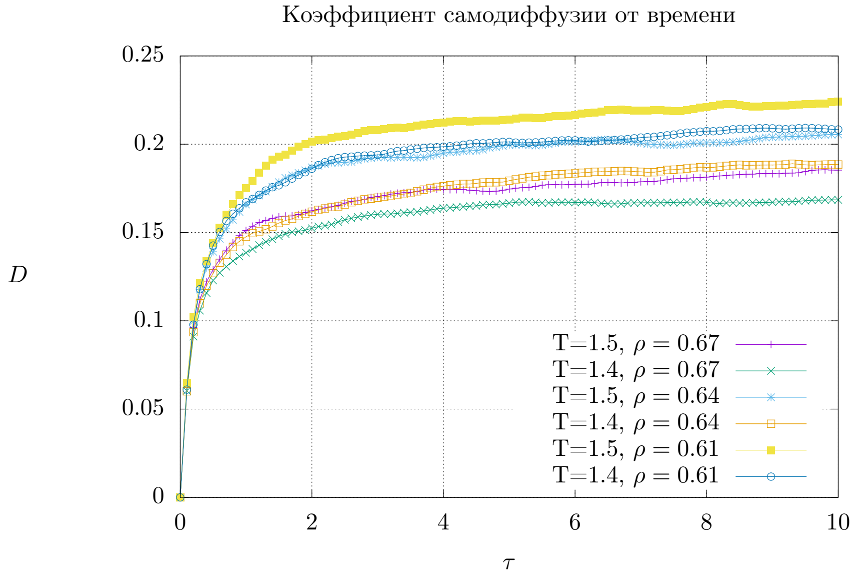
Построим зависимость среднеквадратичного смещения от времени и измерим коэффициенты самодиффузии из коэффициентов наклона на графике. Результаты представим в виде таблицы



	T = 1.4	T = 1.5
$\rho = 0.61$	0.213	0.227
$\rho = 0.64$	0.193	0.207
$\rho = 0.67$	0.171	0.187

Таблица 1: Коэффициент самодиффузии из коэффициента наклона

Также построим зависимость коэффициента самодиффузии от времени:



	T = 1.4	T = 1.5
$\rho = 0.61$	0.209	0.222
$\rho = 0.64$	0.188	0.203
$\rho = 0.67$	0.167	0.184

Таблица 2: Коэффициент самодиффузии усреднением

Погрешность для всех значений равна 0.002.

4 Коэффициент самодиффузии методом Грина-Кубо

Построим АФКС и ее интеграл, а также представим полученные коэффициенты самодиффузии в таблице.

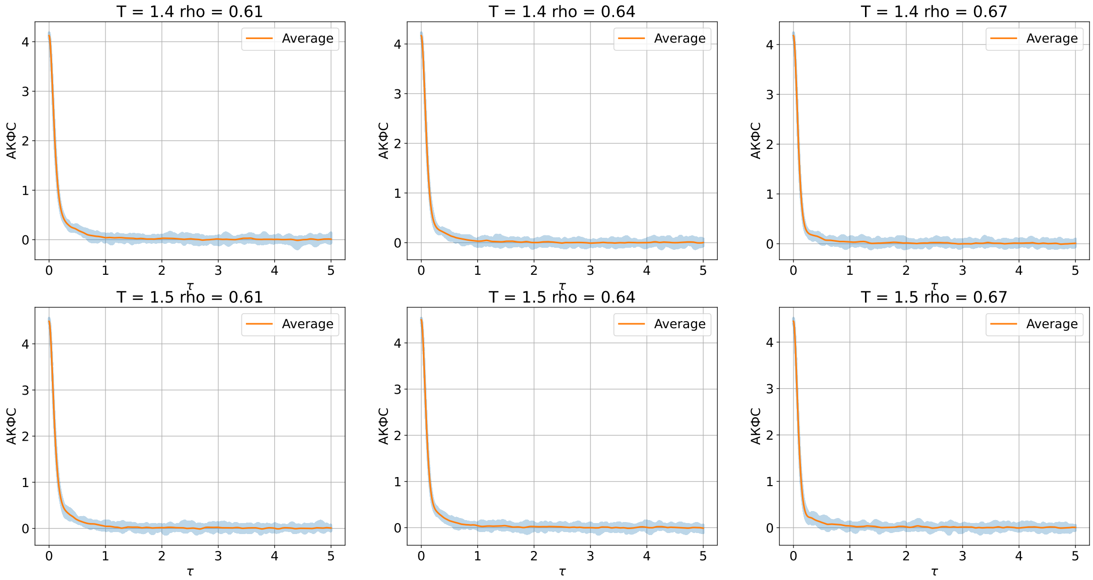


Рис. 1: АКФС

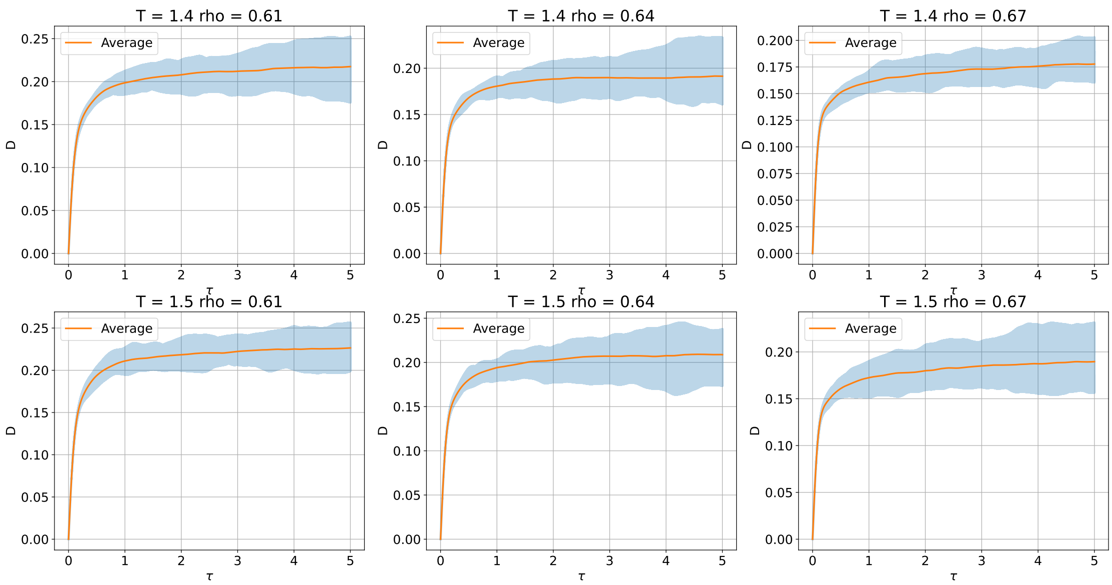


Рис. 2: Коэффициент самодиффузии от времени по Грина-Кубо

	T = 1.4	T = 1.5
$\rho = 0.61$	0.217	0.226
$\rho = 0.64$	0.191	0.209
$\rho = 0.67$	0.178	0.190

Таблица 3: Коэффициент самодиффузии методом Грина-Кубо

5 Расчет вязкости

Построимграфики автокоррелятора и его интеграла, а также рассчитаем значение коэффициента вязкости для представленых значений температуры и давления. Для расчета вязкости разобъем траектории на куски и будем считать интеграл от автокоррелятора на таких кусках, а потом усредним и получим значение интеграла на всей траектории. Если интеграл автокоррелятора это I, то вязкость рассчитываем по формуе (масса = 1):

$$\eta = \frac{V}{T} I = \frac{15^3 I}{\rho T}$$

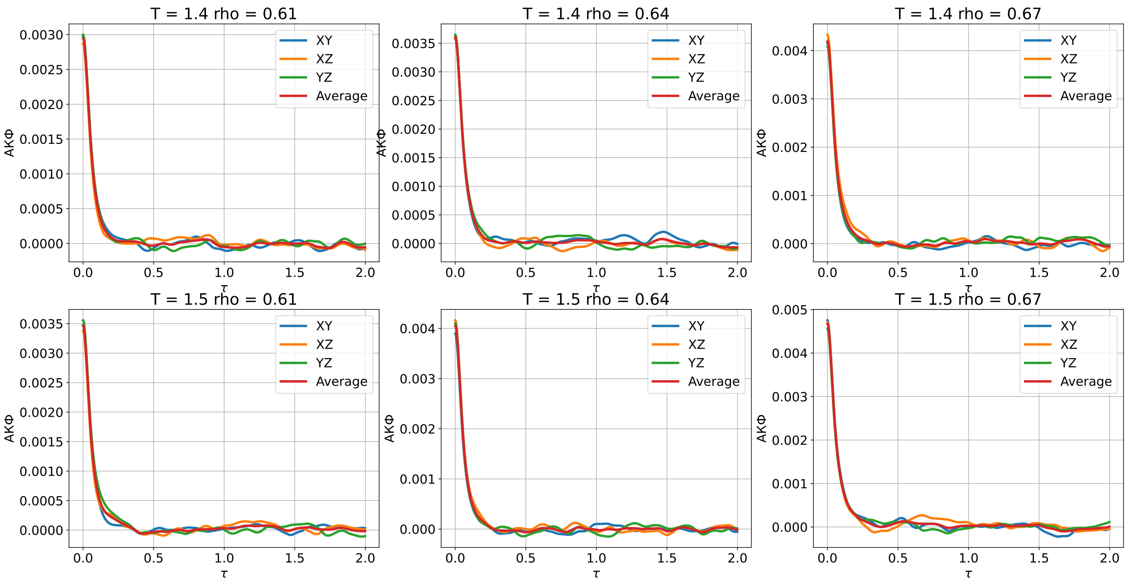


Рис. 3: Автокорреляционная функция сдвиговых напряжений

	T = 1.4	T = 1.5
$\rho = 0.61$	0.823 ± 0.132	0.862 ± 0.163
$\rho = 0.64$	1.018 ± 0.172	1.018 ± 0.157
$\rho = 0.67$	0.146 ± 0.199	1.139 ± 0.213

Таблица 4: Коэффициент вязкости

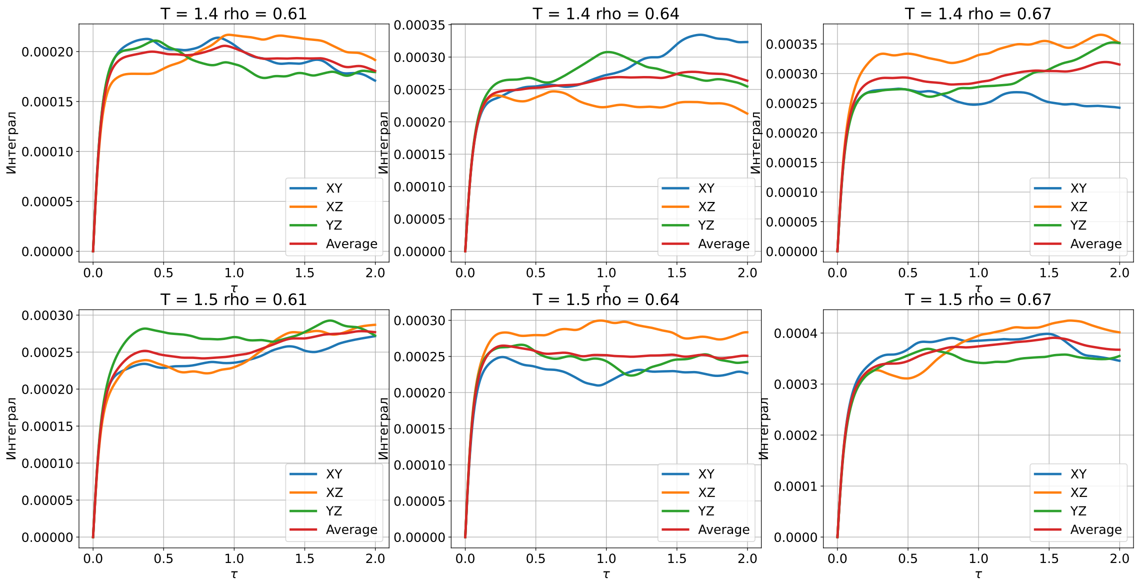


Рис. 4: Значение интеграла

6 Гидродинамический радиус (радиус Стокса)

Для имеющихся систем посчитаем радиус Стокса. Выводы в конце файла

	T = 1.4	T = 1.5
$\rho = 0.61$	0.424	0.407
$\rho = 0.64$	0.378	0.440
$\rho = 0.67$	0.379	0.373

Таблица 5: Радиус Стокса

7 Масштабирование Розенфельдовского типа

Для начала, по выходным данным из in.equilibrate построим радиальные функции распределения для всех систем:

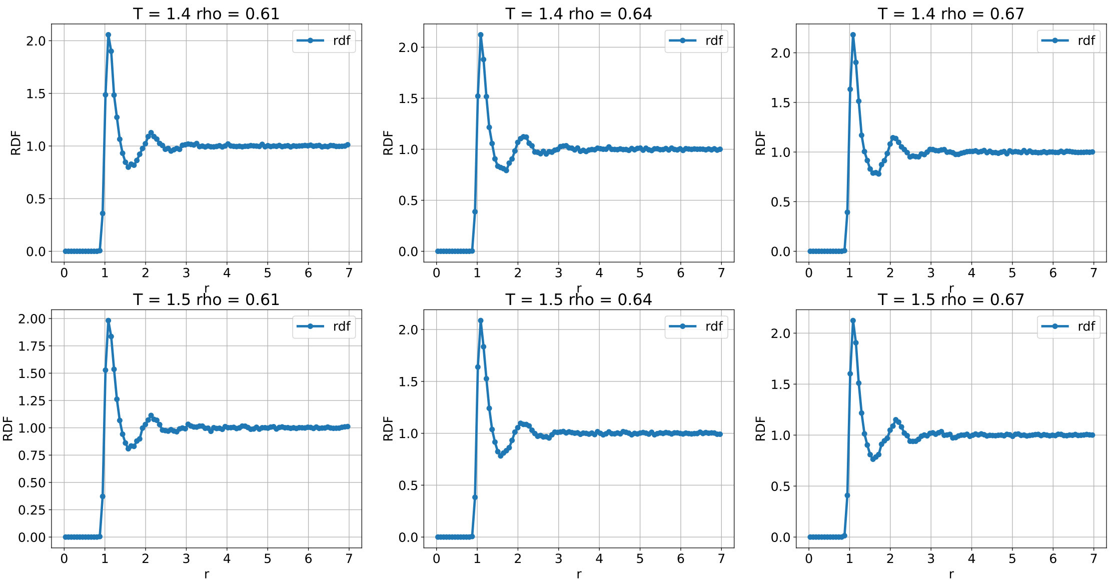


Рис. 5: Радиальная функция распределения

Теперь посчитаем интегралы и получим величину $S2/(Nk_B)$:

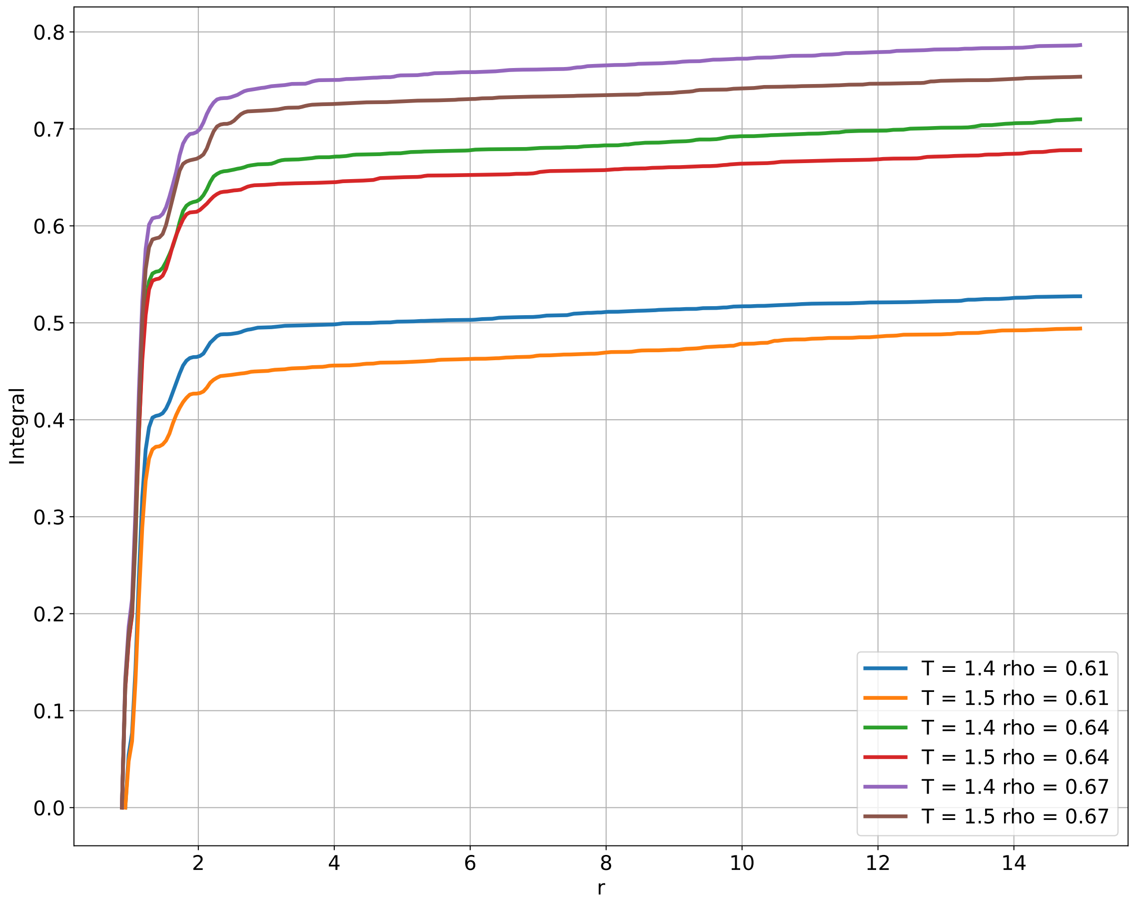


Рис. 6: Значение интеграла

	T = 1.4	T = 1.5
$\rho = 0.61$	0.522	0.487
$\rho = 0.64$	0.700	0.671
$\rho = 0.67$	0.780	0.748

Таблица 6: Величина $S2/(Nk_B)$

Построим зависимость η^* от $exp(S2/(Nk_B))$, а также попытаемся аппроксимировать зависимость $ln(\eta^*)$ от S2 полиномом 4ой степени.

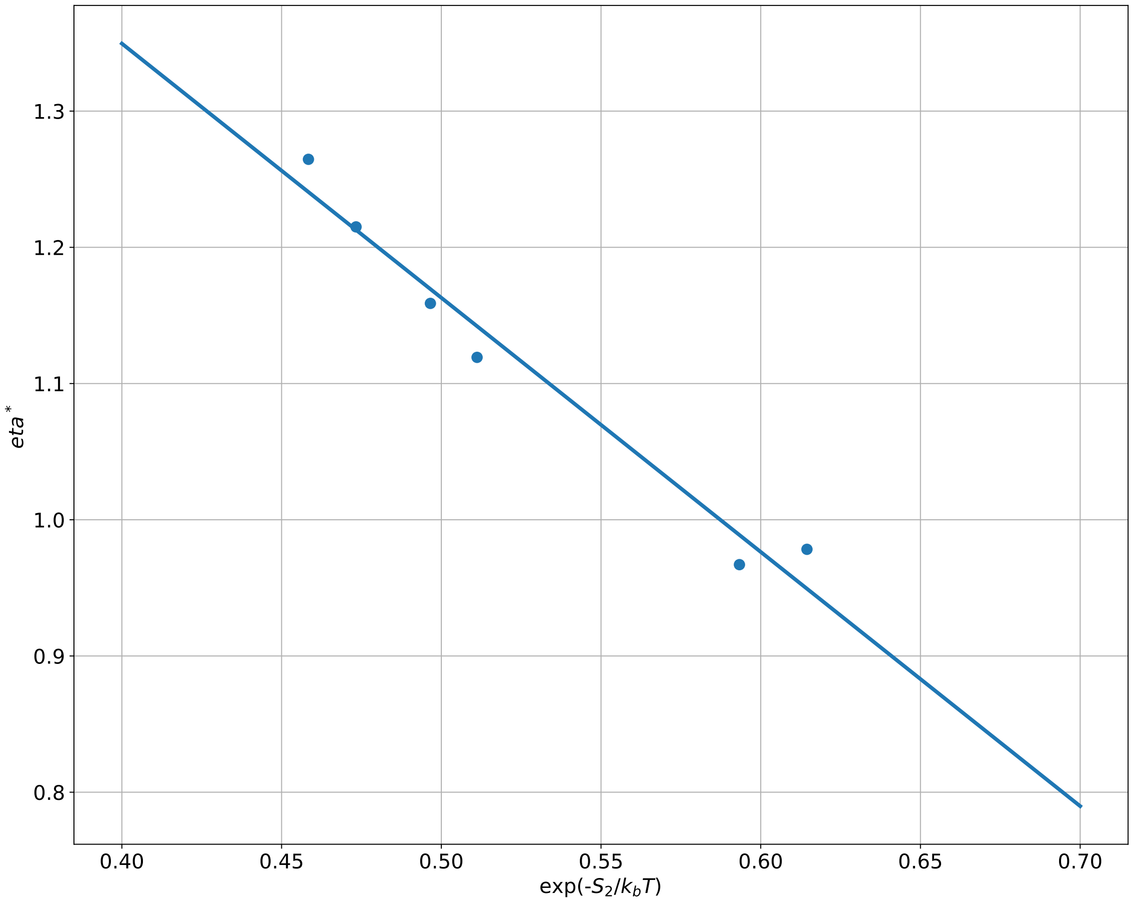


Рис. 7: По Розенфельду

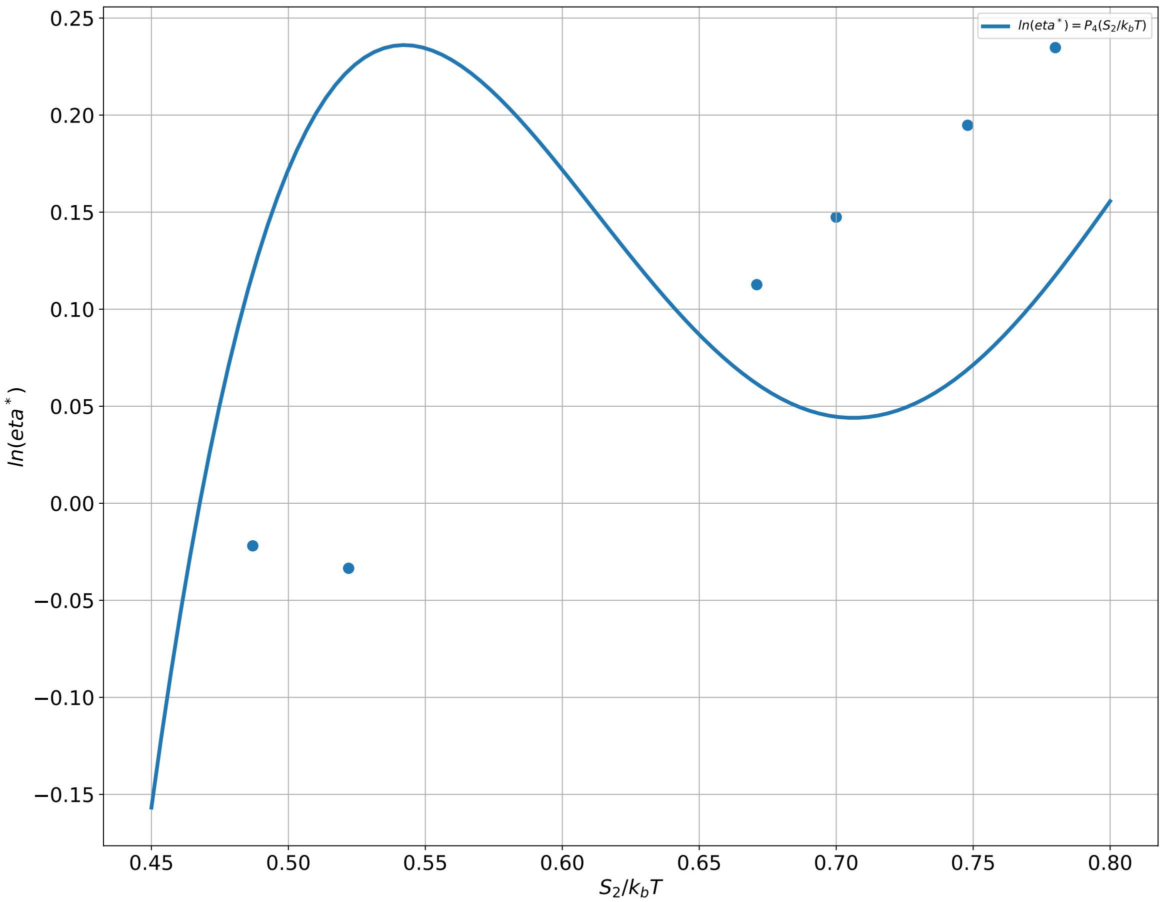


Рис. 8: Полином 4ой степени

8 Выводы

В ходе работы мы получили

- Зависимость $D(\rho, T)$ и $\eta(\rho, T)$.
- Найден радиус Стокса $R = 0.400 \pm 0.025$. Он имеет близкие значения для всех систем, нельзя предположить, что он как то зависит от температуры или плотности.
- Рассчитана зависимость η^* от S_2, а также проверили масштабируемость по Розенфельду. Нами было померено мало точек, поэтому странно говорить о полноценной проверке закона, но в целом неплохо аппроксимируется. (С полиномом 4ой степени проблема, потому что мало точек)