IMFUFA tekst

- I, OM OG MED MATEMATIK OG FYSIK

Simulering af den asymmetriske dumbbell model

Dan Elmkvist Albrechtsen Marts 2011

nr. 479 - 2011

Roskilde University, Department of Science, Systems and Models, IMFUFA P.O. Box 260, DK - 4000 Roskilde Tel: 4674 2263 Fax: 4674 3020



Simulering af den asymmetriske dumbbell model

Af: Dan Elmkvist Albrechtsen

IMFUFA tekst nr. 479/ 2011	– 79 pages –	ISSN: 0106-6242
----------------------------	--------------	-----------------

Formålet med dette projekt er at se på, om der, via simulering af den asymmetriske dumbbell model, et molekyle simuleret sammenholdt af en fjeder, findes tegn på stærke korrelationer [3] mellem den potentielle energi og virialet, og om modellen tillader eksistensen af isomorfer[7]. Dette er en af de første gange at en molekyle model simuleres med en fjeder, i forsøget på at finde stærke korrelationer og samt et af første forsøg på at påvise isomorfer i et molekyle.

Rapporten fremviser resultater for stærk korrelation beregnet ved brug af det atomare virial, som almindeligvis anvendes, herunder ses der på tidsmidling, samt den potentielle energi givet ved Lennard-Jones bidraget isoleret, uden hensyn til fjederen. Der præsenteres yderligere resultater ved beregning af det molekylære virial, som ikke tidligere har være anvendt. Via undersøgelse af korrelationerne og kollaps af diffusionskoefficienten for tre forskellige isokorer, findes værdien af γ som er styrende for isomorfer, da det for isomorfer gælder at $\rho^{\wedge} \gamma/T$ er konstant. Isomorferne bedømmes ved at se på invariansen af middelkvadrat forskydningen og den radiale distributionsfunktion mellem isomorfe tilstandspunkter. Disse resultater sammenholdes med en isoterm for at tydeliggøre γ 's indflydelse. Derudover undersøges fjederkonstantens påvirkning af korrelation koefficienten og γ .

Det konkluderes, at ingen af de undersøgte metoder til at finde korrelationer giver stærke korrelationer, men det molekylære virial har de bedste korrelationer. På trods af, at der ingen stærke korrelationer findes, konkluderes det, at der til god approksimation findes isomorfer for modellen, ved brug af et γ =5.7 fundet ved at se på kollaps af diffusionskoefficienten.

Simulering af den asymmetriske dumbbell model

Dan Elmkvist Albrechtsen

4. Semester projekt, efterår 2010 Vejleder: Thomas Schrøder Imfufa - NSM Roskilde Universitet 8. februar 2011

Resume

Formålet med dette projekt er at se på, om der, via simulering af den asymmetriske dumbbell model, et molekyle simuleret sammenholdt af en fjeder, findes tegn på stærke korrelationer^[3] mellem den potentielle energi og virialet, og om modellen tillader eksistensen af isomorfer[7]. Dette er en af de første gange at en molekyle model simuleres med en fjeder, i forsøget på at finde stærke korrelationer og samt et af første forsøg på at påvise isomorfer i et molekyle. Rapporten fremviser resultater for stærk korrelation beregnet ved brug af det atomare virial, som almindeligvis anvendes, herunder ses der på tidsmidling, samt den potentielle energi givet ved Lennard-Jones bidraget isoleret, uden hensyn til fjederen. Der præsenteres vderligere resultater ved beregning af det molekylære virial, som ikke tidligere har være anvendt. Via undersøgelse af korrelationerne og kollaps af diffusionskoefficienten for tre forskellige isokorer, findes værdien af γ som er styrende for isomorfer, da det for isomorfer gælder at ρ^{γ}/T =konstant. Isomorferne bedømmes ved at se på invariansen af middelkvadrat forskydningen og den radiale distributionsfunktion mellem isomorfe tilstandspunkter. Disse resultater sammenholdes med en isoterm for at tydeliggøre γ indflydelse. Derudover undersøges fjederkonstantens påvirkning af korrelation koefficienten og γ .

Det konkluderes, at ingen af de undersøgte metoder til at finde korrelationer giver stærke korrelationer, men det molekylære virial har de bedste korrelationer. På trods af, at der ingen stærke korrelationer findes, konkluderes det, at der til god approksimation findes isomorfer for modellen, ved brug af et $\gamma = 5.7$ fundet ved at se på kollaps af diffusionskoefficienten.

Abstract

The purpose of this project, is to see if simulations of the asymmetric dumbbell model exhibits strong correlations^[3] in the equilibrium fluctuations between the potential energy and the virial, and also to see if the model allows the existence of isomorphs. The model is a molecular model of two particles held together by a spring. It is one of the first non-constrained model that have been simulated with the purpose of finding strongly correlations and also one of the fist attempts to find isomorphs with a molecular model. The report shows results of strongly correlations using the normally used atomic virial which is calculated for each particle in the molecule. This includes looking at the isolated Lennard-Jones potential without any regards to the spring, and time averaging of the fluctations. Also results from calculating the molecular virial are shown, a virial, which is calculated from the center of mass of each molecule. Via examinations of the correlations and density scaling of the diffusions coefficient of three different isochores, a value for γ is found. γ plays an important role for isomorphs since $\gamma = \text{constant entails}$ that $\rho^{\gamma}/T = \text{constant}$. The isomorphs are verified by looking at the invariance of the mean square displacement and the radial distribution function. The results are compared to an isotherm to clarify the role of γ . Furthermore the spring constants is examined, with regards to its effect on the correlations and value of γ .

It is concluded that none of the methods used to find strong correlations gives satisfactory results. But the molecular virial gives the best correlations. In spite of this, it is concluded that the model has isomorph to a good approximation, using a value of $\gamma = 5.7$. A value found by density scaling of the diffusions coefficient.

Forord

Denne projektrapport er skrevet efteråret 2010, som 4. semester projekt på det Naturvidenskabelige Basisstudie på Roskilde Universitet. Projektet omhandler simulering af den asymmetriske dumbbell model, herunder forsøg på at finde evidens for at modellen er stærkt korrelerede og muligheden for isomorfer.

Undervejs i dette projektforløb har en række personer givet gode råd og vejledning. Jeg vil derfor gerne benytte lejligheden til at takke alle i simulator gruppen, på Center for glas og tid, for gode ideer, spørgsmål og kritik til mit arbejde og mine resultater. Yderligere vil jeg gerne takke følgende; Lektor Nicholas Bailey for konstruktiv kritik undervejs i forløbet. Post. Doc. Jesper Schmidt Hansen for gode råd til forskellige problemstillinger. Min tidligere vejleder lektor Kristine Niss for at hjælpe mig på sporet af dette projekt og for konstruktiv kritik af min rapport. Til sidst vil jeg gerne takke min vejleder lektor Thomas B. Schrøder for mange gode råd, ideer og vejledning fra start til slut.

Roskilde Universitet, Imfufa, d. 8. februar 2011

Dan E. Albrechtsen

Indhold

1	Indledning	9	
2	Problemformulering	11	
3	Metode	11	
4	Målgruppe	12	
5	Teori 5.1 Glas	 13 13 17 19 21 	
6	MD simulation	25	
7	Den asymmetriske dumbbell model	29	
8	Simulation - korrelerede væske 8.1 Ændring af fjederkonstant	31 36	
9	Tegn på isomorfer	41	
10	Simulation - Isomorfer10.1 Hvordan valideres isomorfer?10.2 Resultater fra isomorf simulering10.2.1 Fastholdt γ mod fastholdt temperatur	45 45 46 46	
11	Bestemmelsen af γ 11.1 Lennard-Jones bidrag	53 56 58 60 64	
12	Diskussion	65	
13	13 Konklusion		
14	Perspektivering	69	

15	Reference liste	71
A	Beregning af isomorf for IPL-væske	73
в	Be regning af maksimum og minimum for korrelationskoefficienten ${\cal R}$	75
С	Udregning af reducerede og dimensionsløse størrelserC.1Reducerede størrelserC.2Fra reduceret til dimensionsløst	77 77 78

1 Indledning

Glasser har været kendt og anvendt af mennesker i flere tusinde år, men først fra starten af 1980'erne fik man først rigtig øjnene op for betydningen af glasforskning[5]. Især er selve overgangen fra væske til glas interessant, da den er styrende for stabiliteten af ellers ustabile materialer[5]. På Center for Glas og Tid på Roskilde Universitet har man været med til at bidrage med nyt til glasforskningen lige siden begyndelsen af 80'erne. I løbet af de sidste par år har det kastet nogle helt nye teorier af sig. To af disse teorier, omhandler stærkt korrelerede væsker og isomorfer. De blev introduceret i publikationer i hhv. 2007[3] og 2008[7]. De to nye teorier er sammenhørende og giver, for de væsker der lever op til deres krav, mulighed for at finde sammenhæng mellem forskellige termodynamiske tilstandspunkter som ikke tidligere har været kendt. En af de ting, som der på Center for Glas og Tid stræbes efter et dybere kendskab af, er relaksationstiden for højviskøse væsker der er i stadiet lige før glasovergangen. Relaksationstiden er den tid en væske er om at finde i ligevægt efter en forstyrrelse. Tidligere har denne været anset som givet ved $\tau = f(\rho, T)$. Altså en funktion af Temperaturen, T, og densiteten, ρ . Det viser sig dog at der for væsker med isomorfer findes en sammenhæng for relaksations tiden givet som $\tau = f(\rho^{\gamma}/T)$ [7]. Dette betyder at relaksationstiden kan beskrives ved kun en variabel, idet sammensætningen af T og ρ kendes. Værdien af γ kan findes ved hjælp af teorien om stærkt korrelerede væsker. Teorierne er altså med til at bringe en dybere forståelse for glasforskningen og kan vise sig vigtige i forsøget på at opnå en fuld forståelse af væsker ved glasovergangen.

Da der er tale om nye teorier, er det stadig uvist hvor mange væsker der opfylder deres krav. Der er efterhånden lavet mange computer simuleringer der viser at en del væsker opfylder kravene for at være stærkt korrelerede. Dog er det stadig kun gjort for forholdsvis simple modeller af væsker. Disse modeller kan enten beskrive blandinger af forskellige enkelte partikler som bevæger sig frit mellem hinanden, eller ved molekyler der bevæger sig i grupper af 2-3 atomer som er holdt sammen med en med fast afstand for at repræsentere bindingen mellem partiklerne. For isomorfer er det indtil videre hovedsageligt lavet med den helt simple Kob-Andersen model, som består af to forskellige typer partikler der ligger frit mellem hinanden. Pga. dette, er det interessant at se på, om anderledes modeller også opfylder kravene til at være stærkt korrelerede. En anderledes model kunne være, at tage en allerede eksisterende model hvor partiklerne er bundet sammen med et stift legeme og så bytte det stive legeme ud med en fjeder. Fjederen, der er en harmoniske oscillator, repræsenterer den kvantemekaniske tilgang til bindingen mellem partiklerne. Idet man ved lave temperaturer kan argumentere for at fjederen konstant er i laveste energi niveau, vil den opføres sig på samme måde som en stang. Ser man derimod også på højere temperaturer vil energien findes i flere forskellige energiniveauer som er givet på samme måde som en harmonisk oscillator[11]. Dette er aldrig før forsøgt modelleret i forhold til at se på stærke korrelationer og isomorfer. Derfor vil det være interessant at se om resultaterne ændrer sig for de stærke korrelationer i forhold til tidligere præsenteret resultater lavet med stift legeme. Samtidigt vil det være interessant at se om der kan findes isomorfer for modellen, som i så fald vil være første gang det sker for en model med bindinger. Modellen som der er blevet valgt at simulere med, er den asymmetriske dumbbell model. I meget korte træk beskriver den to forskellige partikler som holdes sammen, i det her tilfælde af en fjeder. Den er tidligere fundet til at være stærkt korrelerede med fastholdt afstand, dvs. uden fjeder[14] og resultaterne derfra er oplagt at sammenligne med.

2 Problemformulering

Er det muligt, via simulationer, at finde stærke korrelationer og isomorfer for den asymmetriske dumbbell model, idet partiklerne i modellen simuleres sammenholdt ved hjælp af en fjeder?

3 Metode

Formålet er at undersøge om en mere avanceret/anderledes model, end tidligere anvendt, kan vise tegn på at de forholdsvis nye teorier om stærkt korrelerede væsker og isomorfer også gælder for denne. Idet der er tale om nye teorier, er det begrænset hvor mange modeller der indtil videre opfylder deres krav. Samtidig er de modeller, der indtil videre er brugt, meget simple, og derfor kan man argumentere for at de ikke er virkelighedstro nok. Derfor er det interessant at udbygge med stadig mere avancerede og anderledes modeller. I denne rapport arbejdes der med simuleringer af den asymmetriske dumbbell model.

For at kunne bidrage med ny viden til teorien om stærkt korrelerede væsker og isomorfer, vil det i første omgang være nødvendigt at redegøre for disse teorier. Der vil være en gennemgang af hvad teorierne går ud på og hvad det gør for viden om højviskøse væsker i glasovergangen. Der vil undervejs være en gennemgang af matematiske udledninger for at give en dybere forståelse for emnet. For at kunne bidrage med ny viden er det også vigtigt at grundigt gennemgå den asymmetriske dumbbell model, og påpege hvordan den adskiller sig fra tidligere anvendte modeller.

Simuleringsresultaterne af den asymmetriske dumbbell model vil blive gennemgået grundigt, så de forskelle der er fra tidligere resultater bliver tydeliggjort. Meget kort skitseret går selve simuleringen ud på, at se på dynamikken af en mængde partikler som sider sammen to og to via en fjeder. Modellen er tidligere blevet simuleret, uden fjeder, og viste gode resultater af stærke korrelationer. Det vil derfor være interessant at belyse om fjederen kan påvirke muligheden for at finde stærke korrelationer. Endvidere vil det være interessant at se om det er muligt at finde isomorfer, som indtil videre kun er blevet bekræftet via simplere modeller. Selve simuleringer bliver foretaget med et færdig udviklet program kaldet RUMD(Roskilde University Molecular Dynamics, 'http://rumd.org'). Der vil i rapporten være en kort gennemgang af hovedprincipperne bag simuleringerne og hvordan fysiske størrelser kan findes derfra.

4 Målgruppe

Dette projekt er skrevet med henblik på, at kunne introducere den uindviede læser for begreberne stærk korrelerede væsker og isomorfer. Via appendiks vil der også blive redegjort i detaljer for diverse udregninger. For fuld forståelse kræves en vis almen viden inden for fysik og matematik samt et kendskab til termodynamik og statistisk mekanik.

Projektet bringer resultater fra simuleringer, som i høj grad henvender sig til folk med kendskab til problemstillingerne, men er forsøgt forklaret på et niveau som tillader en vis forståelse, for folk uden dybere kendskab.

5 Teori

I dette afsnit vil den overordnede teori, der ligger til grund for dette projekt blive gennemgået. Der vil være en gennemgang af glas generelt, stærke korrelationer, isomorfer og nogle af de fordele teorierne giver.

5.1 Glas

Her vil glasovergangen fra væske til glas blive gennemgået. Herunder vil der blive redegjort for de fysiske størrelser der spiller ind og hvad der menes når man snakker om glas. Afsnittet er skrevet med udgangspunkt i [5].

Når man normalt arbejder med overgangen fra væske til fast stof, vil man, ved nedkøling af sin væske, opdage, at når man kommer under smeltetemperaturen vil væsken krystallisere og gå på fast form. Denne krystallisering kan dog undgås ved at øge køleraten. Ved en hurtig nedkøling af væsken er det nemlig ikke muligt for stoffet at krystallisere. I stedet vil væsken forblive på væskeform og dermed blive underafkølet. Dette er fælles for alle væsker der afkøles, om end nogle væsker kræver en højere kølerate end andre. Når væsken underafkøles vil man samtidig se en meget kraftig forøgning at viskositeten når temperaturen falder. Samtidigt vil også relaksationstiden, den tid stoffet er om at indstille sig i ligevægt efter en forstyrrelse, som regel stige med et fald i temperaturen. Ved at køle yderligere på den underafkølede væske vil den på et tidspunkt falde ud af ligevægt og befinde sig på glasform. Hvornår denne overgang indtræffer, afhænger igen af køleraten. Ved en højere kølerate vil glasovergangen indtræffe ved en højere temperatur. Dette kan ses på figur 1, hvor overgangen for glas I og glas II sker ved to forskellige temperaturer. Dette gør, at glasovergangen er speciel i forhold til normale faseovergange, da der ikke findes en fast temperatur, hvor overgangen vil findes sted. I praksis kan det være svært at afgøre, hvor grænsen går mellem en underafkølet væske og en glas. Dette skyldes især at partiklerne stadig bevæger sig i glasstadiet, det foregår bare meget langsommere end når de er underafkølet. Derfor defineres en glas i visse tilfælde til at være en glas, når partiklerne ses som stillestående i det tidsrum der observeres på.

5.2 Stærkt korrelerede væsker

I dette afsnit vil begrebet og definitionen på en stærkt korrelerede væske blive gennemgået. Samtidigt vil det blive gennemgået hvordan stærkt korrelerede væsker bestemmes og hvad stærkt korrelerede væsker medfører af egenskaber og muligheder. Afsnittet er skrevet ud fra [3].



Figur 1: Illustrationen viser mulige glasovergange for en væske. Det ses bl.a. at glasonvergangen kan finde sted ved forskellige temperaturer som skyldes bl.a. forskellige kølerater og at det er muligt at komme ned i temperaturer, hvor der 'normalt' ville ske en krystallisering.

For et stof i ligevægt vil der, på trods af ligevægten, være termiske fluktuationer. Ved hjælp af computersimulationer har det været muligt at undersøge disse termiske fluktuationer. Simulationerne viste, at den tidslige ændring af den potentielle energi, U, og virialet, W, i meget høj grad var ens for visse væsker, altså var der tale om korrelation. I et system kan virialet ses som det ekstra bidrag der kommer i trykket pga. interaktionen mellem de enkelte partikler og kan ses som et ekstra bidrag til idealgasligningen [1]:

$$P = Nk_BT/V + W/V \tag{1}$$

Selve definitionen på virialet er

$$W = -\frac{1}{3} \sum r_i \cdot \nabla_{r_i} U \tag{2}$$

Hvor r_i er positionen på den i'te partikel og virialet er altså summen af skalarproduktet mellem partiklernes position og den potentielle energi afledt i forhold til r_i 's rummelige koordinater(Dvs. at der summeres 3N gange, idet der er N partikler med hver 3 rummelige koordinater).

Den potentielle energi udregnes som summen af parpotentialer, som er de potentialer der opstår parvist mellem partiklerne.

$$U = \sum_{i < j} v(r_{ij}) \tag{3}$$

Det enkelte potentiale afhænger af afstanden r_{ij} som er afstanden mellem partikel i og j. Ligning 3 kan bruges til at omskrive ligning 2, for virialet, til[1]:

$$W = -\frac{1}{3} \sum_{i < j} r_{ij} v'(r_{ij})$$
(4)

For at få et mål for hvor korrelerede de størrelser er, benyttes korrelationskoefficienten R, som er givet ved:

$$R = \frac{\langle \Delta W \Delta U \rangle}{\sqrt{\langle (\Delta W)^2 \rangle} \sqrt{\langle (\Delta U)^2 \rangle}}$$
(5)

Her symbolisere $\langle \rangle$ gennemsnitsværdien af den pågældende størrelse over hele det tidsrum der observeres på og Δ symbolisere afvigelsen fra gennemsnittet ved et specifikt tidspunkt, dvs. at f.eks. ΔU er givet som

$$\Delta U = U_t - \langle U \rangle \tag{6}$$

Hvor U_t er summen af parpotentialer til et specifik tidspunkt, t, og $\langle U \rangle$ er den gennemsnitlige værdi af summen af parpotentialer set over hele det tidsrum der observeres.

Korrelationskoefficienten, R, kan antage værdier mellem 1 og -1(Beviset for dette er at finde i Appendiks B). Idet R = 0, skal det gælde for tælleren at $\langle \Delta W \Delta U \rangle = 0$. Det betyder, at over hele det tidsrum som der observeres på, skal ændringerne af W og U ske uafhængigt af hinanden. En bestemt værdi af U skal altså med lige stor sandsynlighed kunne give $+\Delta W$ som $-\Delta W$. Over lange tidsrum vil ændringerne dermed udligne hinanden og man vil i sidste ende finde at $\langle \Delta W \Delta U \rangle = 0$. Når det er tilfældet kaldes væsken for ukorrelerede.

Definitionen på en stærkt korrelerede væske er når $R \ge 0.9$ og kaldes perfekt korrelerede hvis R = 1. I figur 2 kan man se et eksempel på, hvordan udsvingene mellem potentiel energi og virialet, for en stærkt korrelerede væske, ændrer sig næsten ens, set i det tidslige billede.

En anden størrelse der er nyttig til at vurdere korrelation er γ , givet som

$$\gamma = \frac{\langle \Delta W \Delta U \rangle}{\langle (\Delta U)^2 \rangle} \tag{7}$$

 γ er altså defineret som den hældning der kommer ved lineær regression af målepunkterne for virialet og den potentielle energi. Plotter man de enkelte målepunkter for W og U mod hinanden, vil man nemlig se, at for en stærkt korrelerede væske, punkterne ligger sig langs en ret linje med netop γ som hældning. Det sker fordi at ændringen i W og U, for stærk korrelerede væsker,



Figur 2: Her ses et eksempel på fluktuationer for virial og potentiel energi over en 10ps lang test for et Kob-Andersen Binary Lennard-Jones system(KABLJ). Beregninger på disse fluktuationer giver er korrelationskoefficient på 0.94, hvilket indikere at det er en stærkt korrelerede væske. Den normaliserede y-akse repræsentere $\Delta U/\sqrt{\langle \Delta U^2 \rangle}$ for potentialet og er på samme måde normaliseret for w. Dvs. set i forhold til absolut gennemsnit. Billedet er lånt fra [3]

i høj grad ændrer sig på samme måde og derfor vil forholdet mellem dem være det samme, som forholdet mellem gennemsnits afvigelserne, γ . Et eksempel på dette kan ses i figur 3, for et Single component Lennar-Jones væske, dvs. kun en enkelt partikel. Her kan man tydeligt se, at punkterne ligger sig i en ellipse langs linjen med hældningen γ . γ 'et i figuren er dog givet som

$$\gamma = \frac{\sqrt{\langle (W^2) \rangle}}{\sqrt{\langle (U^2) \rangle}} \tag{8}$$

altså en anden version af γ som også kan anvendes[7]. Dog er, det γ der ses i ligning 7, det der oftest bliver brugt og derfor det, der anvendes i denne rapport. Grunden til det første γ anvendes er, at det har en vigtig relation med temperaturen og densiteten, når der skal findes isomorfer. Denne relation uddybes i slutningen af afsnit 5.4.1. Forholdet mellem de to γ 'er er i øvrigt R og dermed vil de være tæt på hinanden for stærk korrelerede væsker.

Simulation af mange forskellige typer væsker har vist at stærk korrelation kan findes både i underafkølede væsker, men også ved højere temperaturer i lav-viskøse væsker. Derudover viser det sig også, at denne stærke korrelation kan findes i både krystal og glas. Pga. dette kan der være svært at se



Figur 3: Figuren viser et plot af den enkelte målinger for U og W. Som man kan se ligger målepunkterne sig nogenlunde langs en linje. Den stiplede linje repræsentere et tidligere anvendt γ givet som $\gamma = \sqrt{\langle (W^2) \rangle} / \sqrt{\langle (U^2) \rangle}$ og skal ganges med R for at give det γ som anvendes i denne rapport. Billedet er lånt fra [3]

sammenhængen med dette og så det at arbejde med glas og underafkølede væsker. Det viser sig dog, at det er en række egenskaber i højviskøse fase som kan forklares ved hjælp af stærkt korrelerede væsker. Ting som ikke er så væsentlige for f.eks. lav-viskøse væsker. Her kan bl.a. nævnes relaksationstiden. Relaksationstiden ændrer sig meget ved bare små ændringer i temperaturen for underafkølede væsker, men er forholdsvis stabil og derfor uinteressant for lav-viskøse væsker. Man har tidligere gået ud fra at relaksationstiden var afhængig af densitet og temperatur, $\tau = F(\rho, T)$, men for stærkt korrelerede væsker har man fundet ud af en mere specifik sammensætning som er, $\tau = F(\frac{\rho^{\gamma}}{T})$.

For at give en dybere forståelse for stærkt korrelerede væsker og sammenhængen med isomorfer, vil det næste afsnit uddybe nogle af de parpotentialer som findes for væsker, da de har en vigtig rolle inde for netop denne sammenhæng.

5.3 Parpotentiale

I dette afsnit vil det parpotentiale, der er brugt til de videre simulationer, blive gennemgået generelt. Derudover vil også IPL potentialet blive gennemgået.



Figur 4: Her ses et plot af Lennard-Jones 12-6 potentialet mellem to partikler som funktion af afstanden mellem dem. Partikler der ligger tættere end $2^{1/6}\sigma$ vil frastøde hinanden, da der er en negativ gradient og omvendt vil de tiltrække hinanden, som følge af positiv gradient, efter minimum.

Til at beregne den potentielle energi benyttes ligning 3, som var summen af parpotentialer mellem partiklerne. Til de simulationer der ligger til grundlag for den asymmetriske dumbbell model, er det velkendte Lennard-Jones-12-6 potentiale[6] anvendt. Ligningen for dette potentiale er givet som

$$v_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$
(9)

Størrelserne ϵ og σ er materiallekonstanter og er afgørende for hhv. hvor minimums potentialet ligger og ved hvilken værdi potentialet er 0.

På figur 4 ses Lennard-Jones potentialet plottet som funktion af afstanden. Ved almindelig differentiation af ligningen finder man, at potentialet har sit minimum ved $2^{1/6}\sigma$, hvor funktionsværdien bliver $-\epsilon$. Fra almindeligt klassisk mekanik har kræften mellem partiklerne givet som,

$$F = -\nabla U \tag{10}$$

vil partikler med en afstand mindre end $2^{1/6}\sigma$ frastøde hinanden pga. den negative gradient og omvendt vil de tiltrække hinanden hvis afstanden er større. En anden type parpotentiale er det såkaldte IPL(Inverse Power Law)potentiale. For IPL-væske gælder for dens parpotentialer følgende

$$v(r) \propto r^{-n} \tag{11}$$

Altså et potentiale som kun indeholder en frastødende term, da potentialet er monotont aftagende. Pga. ligning 11, kan man i ligning 4 lave følgende omskrivning: rv'(r) = -nv(r). Dermed bliver virialet

$$W = (n/3)U\tag{12}$$

Da der er lineær sammenhæng betyder det, at der en perfekt korrelation mellem U og W og man finder at $\gamma = n/3$. Dette er en hel særlig egenskab for IPL-væsker og har stor betydning for isomorfer som vil blive gennemgået i næste afsnit.

5.4 Isomorfer

Isomorfer er et nyt begreb indenfor, ikke kun glasforskningen, men væske teori generelt. I teorien er udledt teoretisk og sideløbende bekræftet via computersimuleringer. Følgende afsnit vil omhandle hvad isomorfer er, hvad kravet er for at de skal eksistere, og vise at de gælder for stærkt korrelerede væsker. Afsnittet er skrevet ud fra [7]

Når man ser på isomorfer, betragter man et system ved to termodynamiske tilstande. For hver af disse to termodynamiske tilstande kendes temperaturen og densiteten, dvs. at (T_1, ρ_1) og (T_2, ρ_2) kendes. For at en væske skal være isomorf er der et bestemt krav som den skal opfylde. Hvis man ser på de to forskellige termodynamiske tilstande, kan de have identiske mikrotilstande i reducerede koordinater. Reducerede koordinater er defineret ved:

$$\tilde{r}_i \equiv \rho^{1/3} r_i \qquad (i = 1, .., N) \tag{13}$$

Her har $\rho = N/V$ og r_i er afstanden til et fastsat punkt i væsken. Hvis de er ens skal det altså gælde at,

$$\rho_1^{1/3} r_i^{(1)} = \rho_2^{1/3} r_i^{(2)} \tag{14}$$

På figur 5 kan man se en skitse af, hvad der præcis menes med et system, som har ens reducerede koordinater til to forskellige termodynamiske tilstande.

Reducerede koordinater er noget der kan gøres for alle systemer og derfor ikke noget der hæfter specifikt på isomorfer. Men det krav som isomorfer skal opfylde tager sit udspring i de reducerede koordinater. Kravet er nemlig, at der ved to forskellige mikrotilstande med ens reducerede koordinater skal være proportionale Boltzmanns faktorer. Dvs.

$$e^{-U(R^{(1)})/k_b T_1} = C_{12} e^{-U(R^{(2)})/k_b T_2}$$
(15)



Figur 5: Her ses et system til to forskellige termodynamiske tilstanden, men med ens reducerede koordinater. Idet afstanden til et fastsat punkt vil falde i tilstand 2, vil der ske en øgning af densiteten da systemet er blevet tilsvarende mindre. Her er $R^{(1)} = (r_1^{(1)}, r_2^{(1)}, ..., r_n^{(2)})$ og ligeledes $R^{(2)} = (r_1^{(2)}, r_2^{(2)}, ..., r_n^{(2)})$

Her er U(R) igen summen af parpotentialer og $R = (r_1, .., r_N)$, k_b er Boltzmanns konstant og T er temperaturen af systemet, C_{12} er en konstant som udelukkende afhænger af de to forskellige termodynamiske tilstande

Ser man på disse to ligninger er der kun en type af væsker der opfylder den sidste eksakt, nemlig IPL-væsker [7]. For en IPL-væske, med parpotentiale proportionalt med r^{-n} , vil ligning 15, når $C_{12} = 1$, blive til

$$\frac{\rho_1^{n/3}}{T_1} = \frac{\rho_2^{n/3}}{T_2} \tag{16}$$

Beviset for dette er at finde i Appendiks A.

Idet at $\gamma=n/3$ bliver den karakteristiske størrelse for isomorfer normalt skrevet som

$$\frac{\rho^{\gamma}}{T} = konstant \tag{17}$$

Det kan virker som et problem at vise, at der er isomorfer i væsker med anderledes parpotentiale, idet sammenhængen kun er at finde for IPL-væske. Dette problem kan dog løses, da det viser sig at isomorfer kan findes til god approksimation for stærkt korrelerede væsker[7]. Dette ses bl.a. på at Lennard-Jones potentialet, omkring minimums værdien, kan approksimeres til[13]

$$v_{LJ} \cong Ar^{-n} + B + Cr \tag{18}$$

Hvor A,B,C er konstanter. Det vil siges at Lennard-Jones potentialet kan skrives som en IPL plus et lineært led. Det lineære led spiller en meget lille rolle i fluktuationerne når man har konstant volumen[13] og dermed har man kun en betydende IPL-del.

5.4.1 Isomorfe egenskaber

Der er mange ting som viser sig at være invariante mellem isomorfe tilstandspunkter. I dette afsnit vil en af de grundlæggende funktioner for isomorfer blive gennemgået, for at give en ide om hvor brugbar kendskabet til isomorfer rent faktisk er.

En af de konkrete ting som isomorfer kan bruges til bliver klar ved at betragte tilstandssummen for forskellige termodynamiske systemer. Først vil det bliver gennemgået hvordan tilstandssummen kan beregnes for systemer hvor partikler både påvirkes af potentiel og kinetisk energi, og så efterfølgende vise hvordan isomorfer kan bruges. Almindeligvis er tilstandssummen, med kontinuerte variable og kun en type atomer, givet som:

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{N!} \int d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_n d^3 P_1 d^3 p_2 \dots d^3 p_3 e^{-E/k_b T}$$
(19)

Hvor k_b er Boltzmanns konstant, h er Plancks konstant, T er temperaturen af systemet, $p_1...p_N$ er impulsen af hver partikel, E er den samlede energi i systemet. I alt er der tale om 6N integraler, da både r og P er i tre dimensioner og der skal integreres for hver partikel. Energien, E, kan udtrykkes ved den kinetiske energi, $K(p_1, p_2, ..., p_N) = K(P)$, som afhænger af impulsen af de enkelte partikler og så den potentielle energi, $U(r_1, r_2, ..., r_N) = U(R)$, som afhænger af positionen af de enkelte partikler. Det betyder at tilstandssummen kan skrives som

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{N!} \int d^3 r_1 \dots d^3 r_n d^3 p_1 \dots d^3 p_3 e^{-(K(P) + U(R))/k_b T}$$

$$= \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{N!} \int d^3 r_1 \dots d^3 r_n d^3 P_1 \dots d^3 P_3 e^{-K(P)/k_b T} e^{-U(R)/k_b T}$$
(20)

Da den ene eksponentiel funktion kun afhænger af impulsen og den anden kun afhænger af positionen, er det muligt at dele de to integraler op

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{N!} \int d^3 r_1 \dots d^3 r_n e^{-U(R)/k_b T} \int d^3 p_1 \dots d^3 p_n e^{-K(P)/k_b T}$$
(21)

Dette kan man videre omskrive, ved hjælp af volumen V, så hvert integral bliver dimensionsløst

$$Z = \frac{1}{N!} \left(V^n \frac{1}{h^{3N}} \int d^3 p_1 \dots d^3 p_n e^{-K(P)/k_b T} \right) \left(\frac{1}{V^n} \int d^3 r_1 \dots d^3 r_n e^{-U(r)/k_b T} \right)$$
(22)

Denne omskrivning viser at tilstandssummen kan skrives som produktet af tilstandssummerne for hhv. impulserne og positionerne af partiklerne

$$Z = Z_{ideal} \cdot Z_{excess} \tag{23}$$

Her er Z_{ideal} det resultat man ville få, hvis man udelukkende regnede på en idealgas og Z_{excess} er et ekstra bidrag som kommer fra den potentielle energi mellem partiklerne. Ligning 23 viser dermed også, at de to bidrag til tilstandssummen er uafhængige af hinanden. Grunden til, at man for idealgasser kun vil opleve Z_{ideal} er, at man antager, at der er tale om en gas hvor partiklerne ikke interagerer med hinanden, dvs. $U(r_1, r_2, ..., r_N) = 0$. Dermed er der altså ingen parpotentialer mellem partiklerne og kun impulsen af de enkelte partikler laver et bidrag til systemet. Idet man kender tilstandssummen kan man nu beregne f.eks. Helmholtz frie energi

$$F = -k_b T ln(Z) = -k_b T ln(Z_{ideal}) - k_b T ln(Z_{excess}) = F_{ideal} + F_{excess}$$
(24)

Altså kommer der et ekstra bidrag direkte til den frie energi som en konsekvens af den potentielle energi.

Det interessante ved det her er, at sandsynlighederne for forskellige mikrotilstande er invariant mellem isomorfe termodynamiske tilstande. Beviset for dette kommer af, at se på de konfigurationele sandsynligheder for at have en tilstand i to isomorfe systemer. Sandsynligheden for at have en mikrotilstand i systemet er givet som

$$P_{s^{(1)}} = \frac{e^{-U_{s^{(1)}}/k_b T_1}}{Z^{(1)}} \tag{25}$$

altså er sandsynligheden givet som forholdet mellem værdien for en tilstand og så tilstandssummen, som er summen over alle tilstande. Det skal noteres, at der kun ses på sandsynligheden af det potentielle bidrag. Da man kan splitte tilstandssummen op i et bidrag kun for den potentielle energi og et kun for den kinetiske energi, som det blev vist i udledningen af ligning 23, og man videre kan gøre det tilsvarende for den enkelte tilstand, betyder det at sandsynligheden fra det potentielle bidrag ikke påvirkes af det kinetiske bidrag.

Fra ligning 15 ved vi at

$$e^{-U(R^{(1)})/k_b T_1} = C_{12} e^{-U(R^{(2)})/k_b T_2}$$
(26)

Pga. dette må også følgende gælde for det potentielle bidrag

$$\frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{N!} \int d^3 r_1 \dots d^3 r_n e^{-U(R^{(1)})/k_b T_1} = \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{N!} \int d^3 r_1 \dots d^3 r_n C_{12} e^{-U(R^{(2)})/k_b T_2}$$
(27)

For det andet termodynamiske system, som er isomorf med det først, bliver sandsynligheden da

$$P_{s^{(2)}} = \frac{e^{-U(R^{(2)})/k_b T_2}}{\frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{N!} \int d^3 r_1 \dots d^3 r_n e^{-U(R^{(2)})/k_b T_2}} = \frac{C_{12}^{-1} e^{-U(R^{(1)})/k_b T_1}}{\frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{N!} \int d^3 r_1 \dots d^3 r_n C_{12}^{-1} e^{-U(R^{(1)})/k_b T_1}} = P_{s^{(1)}}$$
(28)

Da C_{12} er en konstant, kan den trækkes ud af integralet, så den forsvinder helt ud af ligningen og påvirker dermed ikke sandsynligheden. Det betyder altså, at tilstandssummen for forskellige tilstande er invariant på en isomorf. Det, at sandsynlighederne er invariante, betyder samtidigt også at strukturen er invariant. Grunden til dette er, for det første, at der bliver set på sandsynlighederne at det potentielle bidrag, som netop kommer af positionen af partiklerne, dvs. strukturen. For det andet vil to isomorfe systemer, som det lige blev vist, have lige store sandsynligheder for samme mikrotilstand. Det betyder, at en kørsel af ens system, over et vist tidsrum, vil have de samme mikrotilstande som et andet isomorft system.

En anden vigtig invariant størrelse, mellem isomorfe systemer, er entropien S_{excess} , som er det bidrag der kommer til den totale entropi pga. interaktionerne mellem forskellige partikler[7]. Interaktionerne mellem partiklerne, er det der giver strukturen af ens system. Da strukturen er invariant, medfører det derfor, at det bidrag, S_{excess} , der ydes til entropien er invariant. Selve definitionen på S_{excess} er

$$S_{excess} = -\frac{dF_{excess}}{dT}\Big|_{V}$$
⁽²⁹⁾

Det at S_{excess} er invariant viser sig at være nyttigt. I artikel [7] er følgende sammenhæng udledt

$$\gamma = \left(\frac{d\ln T}{d\ln\rho}\right)_{S_{ex}} = \frac{\left(\frac{\delta W}{\delta T}\right)_V}{\left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_V} = \frac{\langle \Delta W \Delta U \rangle}{\langle (\Delta U)^2 \rangle}$$
(30)

Det ses altså at der, når S_{ex} fastholdes, er en direkte sammenhæng mellem γ og så den temperatur og densitet som systemet har. Alle tre er størrelser som kan bestemmes i en simulering og dermed er det et nyttigt værktøj at

bruge, når man skal gå mellem to systemer som er isomorfe med hinanden. Dette er den primære grund til at γ fra ligning 7 oftest anvendes.

For at gøre brug af ligning 30, til at finde isomorfer, laves følgende omskrivning

$$\gamma = \left(\frac{d\ln T}{d\ln\rho}\right)_{S_{ex}} = \left(\frac{\rho}{T}\frac{dT}{d\rho}\right)_{S_{ex}}$$
(31)

Denne ligning kan nu approksimeres ved at gå fra differentiering til små ændringer af hhv. ρ og T

$$\gamma = \left(\frac{\rho}{T}\frac{dT}{d\rho}\right)_{S_{ex}} \approx \left(\frac{\rho}{T}\frac{\Delta T}{\Delta\rho}\right)_{S_{ex}}$$
(32)

Det betyder altså, at ved at hoppe i små skridt af densiteten, $\Delta \rho$, kan den tilsvarende ændring af temperaturen, ΔT , findes. På den måde skulle man altså kunne gå fra et termodynamisk tilstandspunkt, med kendt densitet og temperatur, til et andet tilstandspunkt som har samme S_{excess} . Da S_{excess} forventes at være invariant på en isomorf betyder det, at de to tilstandspunkter forventes at være isomorfe. γ kan variere en smule med tilstandspunktet, og derfor vil der for det nye tilstandspunkt blive fundet en værdi ny værdi af γ . Den værdi vil så blive brugt i ligning 32 til at finde endnu et tilstandspunkt, som så igen forventes at være isomorf med de to første. Denne metode er altså god fordi γ kan ændre sin værdi. Under antagelse af at γ er konstant kunne der gøres brug af ligning 17, der netop gælder for en konstant værdi af γ .

Yderligere er det i [7] vist, at også dynamikken af systemet er invariant. Dette bevis tager sit udgangspunkt i kræfterne på partiklerne, som kommer fra den potentielle energi, er invariante. Kræfterne er videre det der giver ændringer i hastigheder og position og dermed dynamikken.

Efter at have gennemgået nogle af funktionerne med isomorfer systemer vil det i de næste afsnit blive redegjort for hvordan selve simuleringen foregår og kort om hvordan forskellige generelle størrelser, som temperatur, kan bestemmes.

6 MD simulation

I dette afsnit vil der blive redegjort for, hvordan almindelig Molecular Dynamic (MD)-simulation foregår og de fordele der følger. Herunder forklares det, hvordan man implementerer de fysiske størrelser og hvilke af fysikkens love som anvendes til at beskrive dynamikken af et partikel system. Afsnittet er skrevet ud fra [6], medmindre andet er angivet.

MD simulation er, som navnet antyder, en simulering af hvordan man ud fra kendte fysiske love ser på dynamikken af molekyler. Selve det at lave en simulering, svarer til at lave et idealiseret og approksimeres virkeligt forsøg. Idealiseret på den måde, at man fuldstændig kan fjerne ydre forstyrrelser og støj som kan påvirke det system man arbejder på. Samtidig kan man undersøge detaljer som ikke ville være til at måle i rigtige forsøg, f.eks. ændringen af virialet og potentiel energi i små tidsskridt for hvert enkelt partikel. Approksimationen er selvfølgelig, at det ikke er den rigtige verden, men derimod en verden hvor man selv vælger hvilke fysiske love skal spille ind og samtidigt vælger hvor detaljeret det skal beregnes. Det kan altså afvige fra hvad man ser i virkeligheden, men på den anden side kan det også give lov til at få undersøgt detaljer som ikke normalt er mulige at undersøge. Simuleringen starter ved at angive de fysiske størrelser som der ønskes at arbejdes ved. Standard måden at lave MD-simuleringer er NVE-ensembler, dvs. systemer hvor antal partikler, N, volumen, V og energien E er konstant. Energi bevarelsen kommer ved brug af Newtons II. lov. I de foretagede simuleringer er der dog tale om NVT-ensembler, dvs. at antal partikler, størrelsen af systemet og den gennemsnitlige temperatur angives. Temperaturen fastholdes ved hjælp af en Nose-Hoover thermostat [15]. Samtidig indstilles også i hvilket tidsskridt man vil anvende. Når dette er gjort, opstilles partiklerne i systemet, de får hver deres egen position og impuls. Herefter beregner computeren alle kræfter på de enkelte partikler. For at lave selve simuleringen sættes computeren til at integrere nummerisk over Newtons II. lov over de tidsskridt som man har valgt at simulere.

Til at beskrive dynamikken, anvendes periodiske randbetingelser. Periodiske randbetingelser gør i simuleringerne, at ens system ikke er afgrænset af vægge i det volumen man simulerer i. I stedet, vil en partikel forsætte ud af den ene ende af systemet, og bevæge sig ind i den modsatte ende. Det gør, at man undgår forstyrrelser i inertien af molekyler fra andet end andre molekyler. Måden man skal forestille sig det på er, at ens system er omgivet af identiske systemer, som kaldes images. Det betyder, at når en partikel forlader ens boks i venstre side, vil der komme en tilsvarende partikel ind fra højre side, som har forladt det tilsvarende image. Dette giver også mulighed for at holde styr på, hvor langt en partikel har bevæget sig, ved at se på hvor langt den har bevæget ind i et image system. Hvis man kun så på partiklerne i det oprindelige system, ville man se at de hopper en fuld boks længde når de forlader den ene side og kommer ind fra den anden. Dette er naturligvis ukorrekt og vil give en diskontinuert middelkvadrat forskydninger med pludselige store forskydninger. Derfor regner man på partiklernes forskydning ved at se på, hvor langt ind i image boksen den er nået. For en dybere forklaring på periodiske randbetingelser kan [1] benyttes.

For at lave beregningerne så simple som muligt, beregnes Lennard-Jones potentialet oftest ved hjælp af reducerede enheder. De reducerede enheder er markeret med *, og man reducere ved hjælp af størrelserne σ , ϵ og m, som er materialekonstanterne i Lennard-Jones potentialet (Se ligning 9). De har enhederne længde, energi og masse, og reducerede størrelser er f.eks. $r^* \equiv r/\sigma$ og $u^* \equiv u/\epsilon$. I tilfældet, hvor kun en slags atomer indgår vil det betyde, at Lennard-Jones potentialet er upåvirket af hvilket materiale man rent faktisk har med at gøre, da alle materialekonstanter har størrelsen 1. Det kommer af at $\sigma^* = \sigma/\sigma = 1$, $\epsilon^* = \epsilon/\epsilon = 1$ og $m^* = m/m = 1$. Dermed vil en simulering være ens for forskellige materialer og man kan så 'oversætte' til hvilket materiale man vil i en specifik sammenhæng. I modeller med flere atomer, som i den asymmetriske dumbbell model, reducerer man som regel efter den partikel med de højeste værdier, så man kun arbejder med størrelser mellem 0 og 1 for σ^* , ϵ^* og m^* . Dette gør tingene mere overskuelige, da man undgår meget små størrelser med mange decimaler, og man undgår samtidig problemer med hvilken enhed man har med at gøre.

Når summen af Lennard-Jones potentialer for en partikel udregnes, trunkerer og skifter man potentialet ved en værdi, r_c [6]. Man trunkerer for at undgå unødigt mange beregninger fra partikler der er så langt væk, at det potentiale bidrag de har, er af lille betydning. Derefter forskyder man potentialet så det i r_c giver værdien 0 for potentialet. Dermed undgår man at funktionen er diskontinuert i r_c og dermed undgås også pludselige ændringer i trykket. Med trunkeret og forskudt potentiale får man altså

$$U = \begin{cases} U_{lj}(r) - U_{lj}(r_c) & r \le r_c \\ 0 & r \ge r_c \end{cases}$$
(33)

Til at måle forskellige størrelser i en simulering, skal størrelsen kunne udtrykkes ved hjælp af positionen og inertien af de enkelte partikler. For eksempel kan temperaturen findes ved at se på den kinetiske energi i systemet. Det kan gøres, fordi der gælder følgende sammenhæng mellem den kinetiske og termiske energi i systemet[11]

$$N\frac{1}{2}m\langle V^2\rangle = N\frac{3}{2}k_BT \tag{34}$$

For at beregne temperaturen isoleres T og for at få den gennemsnitlige hastighed summeres der over alle hastigheder og deles med antal partikler.

$$T(t) = \sum_{i=1}^{N} \frac{m_i v_i^2(t)}{3Nk_B}$$
(35)

Ligesom det kendes ved rigtige forsøg, vil et system som er udsat for forskellige ændringer ikke øjeblikkelig være i ligevægt. Derfor er det nødvendigt, først at køre simulationer på sit system, hvor man venter på ligevægten indfinder sig. Dvs. at man antager man er i ligevægt, da fuldstændig ligevægt kun kan tilnærmes. Derefter kan de ønskede simulationer udføres. En måde at se på om systemet er kommet i ligevægt, er ved at kigge på middelkvadratforskydningen af partiklerne og den radiale distributionsfunktion. Middelkvadrat forskydningen er defineret som[12]

$$\langle r^2(t) \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N} ((r_i(t) - r_i(0))^2) \right\rangle$$
 (36)

Den måler altså gennemsnits kvadratet af den afstand som atomerne har bevæget sig, som funktion af tiden og er et mål for dynamikken i systemet. Er forskydningen høj, forventes det at partiklerne antages at være i ligevægt. Samtidigt forventes det også, at en højere temperatur giver en højere forskydning og ligeledes med en lavere densitet. På den måde kan man se om systemerne opfører sig som forventet.

Yderligere kan man se på den radiale distributionsfunktion. Det er en funktion der fortæller om strukturen i væsken. Definitionen på den radiale distributionsfunktion er[2]

$$g(r,t) \equiv \frac{2}{N\rho} \sum_{i < j} \delta(r - r_{ij}(t)) / (4\pi r^2)$$
(37)

Her er $\rho = N/V$ og N er antal partikler og V er volumen. Funktionen tager sit udgangspunkt i en partikel og så tæller den hvor mange partikler der ligger omkring den valgte partikel som en funktion af afstanden. De $4\pi r^2$, der divideres med, normalisere funktionen så den vil gå mod 1 når afstanden går mod uendeligt. Middelkvadrat forskydningen og den radiale distributionsfunktion kan, udover at være praktiske til at se om systemet opfører sig som forventet, bruges til at bestemme om der findes isomorfer. Den radiale distributionsfunktion og middelkvadrat forskydningen er begge invariante for isomorfer og den ene beskriver strukturen af væsken og den anden om dynamikken.

Til de simuleringer som er foretaget til denne rapport, blev et færdigudviklet program anvendt. Programmet er lavet på Roskilde Universitet og hedder RUMD(Roskilde University Molecular Dynamics, http://rumd.org). Programmet er opbygget på samme måde som almindelige MD-simulerings programmer, dog med den forskel at beregningerne bliver lavet på en G-PU(graphical processing unit) hvilket gør simuleringerne væsentligt hurtigere end ved udregning på almindelige processorer.

7 Den asymmetriske dumbbell model

De simulationer som ligger til grund for denne rapport, er alle lavet med samme overordnede model. I dette afsnit vil der blive redegjort for hvordan modellen er opbygget og hvad det gør for simuleringen af modellen.

Modellen der arbeides med i denne rapport, kaldes for den asymmetriskedumbbell model. Modellen indeholder to forskellige partikler. Disse partikler har forskellige materialekonstanter og derfor også forskellige interaktioner med hinanden. For Lennard-Jones potentialet, vil der altså blive tale om fire forskellige som parpotentialer som afhænger af om man ser på interaktionen mellem AA, AB, BA eller BB for partiklerne A og B. Da Newtons tredje lov gælder, vil $F_{AB} = -F_{BA}$ og dermed er der reelt kun tale om tre forskellige parpotentialer. Yderligere er partiklerne sammensat parvist ved hjælp af en fjeder. Altså vil hver A partikel være sat sammen med en B partikel og dermed vil der også være lige mange af hver partikel. Hvert molekyle i denne model skal forstilles at repræsentere en phenylgruppe sammensat med en methylgruppe. Her vil phenylgruppen være at betragte som et stort atom og methylgruppen på samme måde til et mindre atom. Den binding der er mellem de to grupper betragtes i simuleringen som en kraftig fjeder der går fra centrum til centrum af grupperne. Det gør, det muligt for de to grupper at bevæge sig en lille smule i forhold til hinanden. På figur 6 ses en skitse af hvordan de to grupper er sat sammen. De to grupper skal ikke betragtes som almindelige kugler med en egentlig overflade, da de ikke på samme måde støder sammen, men derimod godt kan 'smelte' ind i hinanden. Interaktionen mellem de forbundne partikler sker kun via fjederen.



Figur 6: I figur(a) ses en skitse af den kemiske sammensætning af en phenylog methylgruppe, som går under navnet Tuloen. I figur (b) ses den måde der simuleres. Bindingen mellem de to grupper opfører sig som for en fjeder og holder molekylerne sammen.

De fysiske størrelser som er brugt er taget fra [14]. Her gælder for phenyl gruppen følgende størrelser: $m_p = 77.106u$, $\sigma_p = 0.4963nm$ og $\epsilon_p =$

5.726 kJ/mol. Tilsvarende for methylgruppen er størrelserne: $m_m = 15.035 u$, $\sigma_m = 0.3910 nm$ og $\epsilon_m = 0.66944 kJ/mol$. Som skrevet i afsnit 6, gør man normalt brug af reducerede enheder, og det er også tilfældet her. Da Fenylgruppen har de største materiallekonstanter, er det den der reduceres efter. Det betyder at alle værdier for Fenylgruppen sættes til 1, således at $m_p^* = 1$, $\sigma_p^* = 1$ og $\epsilon_p^* = 1$. For methylgruppen fås de reducerede enheder som forholdet mellem de fysiske størrelser for methyl og de tilsvarende for phenyl. Det giver $m_m^* = 0.195, \, \sigma_m^* = 0.7878$ og $\epsilon_p^* = 0.1169.$ Fjederen, som forbinder de to grupper, er valgt til at have samme længde som den stang der tidligere er blevet brugt i simuleringer af den asymmetriske dumbbell model. Den har da den fysiske længde, d = 0.29nm som i reducerede enheder er, $d^* = 0.5843$. I artiklen hvor de fysiske størrelser er taget fra, er der en ændring i forhold til denne rapport. Deres simuleringer blev gjort ved at fastholde bindingen af de to grupper til en fast længde. Dvs. at de blev holdt fast ved hjælp af en ubøjelig stang. Bindingen kan dog også betragtes som en kraftig fjeder og derfor kan afstanden mellem grupperne godt variere en smule. Da der er tale om en fjeder vil den, udover at have en længde, også have en fjederkonstant. Fjederkonstanten har størrelsen, $k^* = 3200$. Den størrelse er valgt høj, med tanke på at den skal opføre sig som en stang. Forskellen ligger i, at der i fjederen ikke kan undgås at ske en ophobning af energi når partiklerne interagere med hinanden. Det interessante er altså ikke at få en korrekt og præcis beskrivelse af fjederen i sig selv, men derimod at få en ide om hvad der vil ske med korrelationen og isomorfer når man simulere med en fjeder.

Da der, som sagt, er to forskellige partikler vil der også være interaktioner mellem disse to partikler. Det betyder, at man er nød til at kende σ_{pm} og ϵ_{pm} , som er de to størrelser der skal benyttes til at beregne Lennard-Jones potentialet mellem en phenyl og en methyl gruppe. Interaktionen bliver bestemt ved hjælp af Lorentz-Berthelot blandings reglerne[8], som antager at konstanterne til blandings interaktionerne kan beregnes udelukkende ved hjælp af de kendte størrelser for, i det her tilfælde, methyl og phenyl grupperne. Ved Lorentz-Berthelot blandings reglerne gælder

$$\sigma_{pm} = (\sigma_p + \sigma_m)/2 \tag{38}$$

og

$$\epsilon_{pm} = \sqrt{\epsilon_p \epsilon_m} \tag{39}$$

Anvender man disse to ligninger fås $\sigma_{pm}^* = 0.8939$ og $\epsilon_{pm}^* = 0.34192$.

Efter denne gennemgang af den asymmetriske dumbbell model vil, det nu være interessant at se på hvilke resultater der kommer ved at simulere med den. I næste afsnit er en gennemgang af de resultater der kommer ved at se på korrelationer.

8 Simulation - korrelerede væske

Det er tidligere blevet vist, at den asymmetriske dumbbell model er stærkt korrelerede, dog simuleret med en ubøjelig stang til at holde de to grupper sammen. Derfor vil resultatet af simuleringerne blive sammenholdt med de tidligere resultater for at se om der er overensstemmelse.

Simuleringerne blev foretaget med 256 af hver af de to partikler sat sammen til 256 molekyler. Et tidsskridt på $\Delta t^* = 0.001$ blev valgt. Dette er et lille tidsskridt, som er mindre end det, der normalt simuleres med. Grunden er at fjederen kan svinge ved høje frekvenser, som gerne skulle indfanges i simuleringerne. I afsnit 8.1 er det uddybet lidt mere. For at kunne sammenligne direkte med tidligere resultater af den asymmetriske dumbbell model, blev der simuleret med de tre samme densiteter som der er anvendt i artiklen [14]. De tre densiteter er i dimensionsløse størrelser givet som $\rho_1^* = 0.80376$, $\rho_2^* = 0.88608$ og $\rho_3^* = 0.93162$. Se appendiks C for nærmere gennemgang.

For at sikre at systemerne var i ligevægt, blev samtlige simuleringer fortaget over et tidsrum der sikrede at middelkvadratforskydningen havde en værdi på mindst $\langle r^{*2} \rangle = 100$. Efterfølgende blev simuleringerne kørt endnu engang, for at sikre at der kun var målinger for systemet i ligevægt. I figur 7 ses plottet af middelkvadrat forskydningen som funktion af tiden, for phenyl partiklerne. Som man kan se, er middelkvadratforskydningen langsomst voksende ved lave temperaturer idet partiklerne bevæger sig ved lavere hastigheder. Stregen ved $\langle (r^*(t))^2 \rangle = 1$ indikerer ca. hvornår de enkelte systemer bliver diffusive. Under stregen ses det ballistiske område, som er på så små tidsskalaer at hastigheden er konstant[12], inden det rammer et plateau og så går over i det diffusive. Plateauet blive mere udtrykt jo lavere temperaturen er. Dette er konsistent med hvad normalt ses for middelkvadrat forskydninger [12]. Methylgrupperne vil have en højere middelkvadrat forskydning pga. en mindre størrelse, som gør at de kan bevæge sig lettere rundt. Denne forskel ses tydeligst ved små forskydninger, men er forsvindende set i forhold til høje forskydninger, som man kan se på figur 8

På figur 9 kan man se den radiale distributionsfunktion. Den første høje peak på phenyl-methyl interaktionerne kommer fra bindingen, dvs. er en fjederen, og derfor ligger den også i en afstand af omkring 0.584 som er netop fjederens længde. Yderligere kan man se at funktionen går mod 1, som den er normaliseret til at gøre.

For at se om den asymmetriske dumbbell model, simuleret med en fjeder, er stærkt korrelerede, er ændringerne af virialet ΔW og den potentielle energi ΔU blevet plottet mod hinanden. Laver man en lineær regression af dette plot, vil γ findes som hældningen af den regression. Samtidigt kan også korrelationskoefficienten, R, bestemmes. I figur 10 kan men se et eksempel



Figur 7: På figuren ses middelkvadrat forskydningen som funktion af tiden, for phenylgrupperne. Der er tale om et isokor system ved forskellige temperaturer T*=0.4-2.0. Som man kan forvente, vokser middelkvadratforskydningen hurtigst ved højere temperaturer grundet den højere kinetiske energi. Faktisk er der omkring en faktor 1000 i forskel på den tid som den højeste og laveste temperatur er om at ramme $\langle r^{*(2)} \rangle = 1$, hvilket viser at dynamikken er meget langsommere ved lave temperaturer.

på plot mellem ΔW og ΔU . Simuleringen er foretaget ved temperaturen $T^* = 0.8$ og densiteten $\rho^* = 0.9316$. Den røde linje i figuren, er den linje der kommer ved at lave lineær regression, i dette eksempel har den hældningen 4.418. Korrelationskoefficienten findes til at have værdien 0.615, hvilket indikerer at der ikke er tale om stærkt korrelation. I alt blev der ved hver af de tre densiteter fortaget simuleringer ved 8-9 forskellige temperaturer. Korrelationskoefficienten blev fundet til 0.43 < R < 0.67, som kan ses plottet som funktion af temperaturen i figur 11. Dermed er korrelationskoefficient er altså ikke i en størrelse der giver anledning til at snakke om stærk korrelations ved nogen af målingerne. Dette er altså et andet resultat end det præsenteret i [14], hvor man fandt at 0.95 < R < 0.97, hvilket viser at alle målingerne altså var stærkt korrelerede. Eneste sammenfald er, at korrelationskoefficienten er stigende som funktion af temperaturen, som ses i figur 11. Også γ

Simulering af den asymmetriske dumbbell model



Figur 8: På figuren ses middelkvadrat forskydningen som funktion af tiden. Den sorte linje repræsenterer phenyl og den røde methyl grupperne. Idet methylgrupperne er mindst, har de lettest ved at bevæge sig rundt, og derfor er middelkvadrat forskydningen væsentlig større ved de lave forskydninger. Da methyl og phenyl er forbundet, vil forskellen af forskydningen være insignifikant i forhold til den totale forskydning



Figur 9: På figuren ses den radiale distributionsfunktion som funktion af r^{*}. Den første stejle peak på g_{pm} -kurven kommer fra fjederen som holder sammen på phenyl og methyl partiklerne. Man kan se at peaken ligger omkring $r^* = 0.58$ som er netop længden af fjederen.



Figur 10: Her ses et plot af $\Delta U \mod \Delta W$. Som det kan ses, er korrelationskoefficienten ikke tæt på at være i en størrelse, der gør det muligt at snakke om stærk korrelation. Samtidigt findes $\gamma = 4.418$ som også er noget mindre end hvad der blev observeret i [14]

er faldet i forhold til det der findes i [14]. I de foretagede simuleringer findes $3.9 < \gamma < 5.3$, som ses i figur 12. En værdi som tidligere er observeret til $5.7 < \gamma < 6.1$. I figur 12 ses det også, at γ er faldene med temperaturen, hvilket er konsistent med tidligere præsenteret data [14][3], dog ændrer γ sig væsentligt mere end normalt set for stærkt korrelerede væsker. Faldet i korrelationskoefficienten og γ , må tilskrives fjederen som også bidrager til den potentielle energi og som er den eneste forskel i de to modeller.

 γ kan også findes på en mere simpel måde, som giver en samlet værdi af γ ved hver densitet[3]. Det gøres ved at se på den gennemsnitlige værdi af den potentielle energi og virialet for hver temperatur. Plotter man disse vil de ligge sig på en linje, dette kan ses udfra ligning 30. Med lineær regression vil der findes et fælles γ som hældning. På figur 13 kan man se at γ findes til værdien 4.33 for $\rho^* = 0.8039$. Dette er altså ca. gennemsnitsværdien af γ fundet ved lineær regression for de enkelte temperatur måling. For de andre densiteter findes γ til hhv. 4.26 for $\rho^* = 0.9316$ og 4.326 for $\rho^* = 0.8861$. Som man kan se er fittet ikke specielt godt, hvilket må tildeles at γ ændrer sig meget grundet den lave korrelation.


Figur 11: Her ses korrelationskoefficient som funktion af temperaturen. Der er en vis konsistens med resultaterne fra [14] idet korrelationskoefficienten er stigende med temperaturen og ligeså med densiteten. Men ingen af koefficienterne når op på de 0.9 som er kravet for stærk korrelation



Figur 12: Her er hældningen, γ , plottet som funktion af temperaturen T. Hældningen findes ved lineære regression over plottene af $\Delta U \mod \Delta W$. Denne findes, som i [14], til at være faldende med temperaturen. Værdierne af γ er dog fundet til at være et stykke under dem fundet i [14]



Figur 13: På figuren ses plottet af gennemsnitsværdierne af den potentielle energi og virialet for samtlige temperatur målinger for densiteten $\rho^* = 0.8039$. Den røde linje kommer ved lineær regression og giver $\gamma = 4.33$.

8.1 Ændring af fjederkonstant

For at få et lidt dybere indblik i fjederens indvirkning på simulations resultaterne, blev der lavet et par simuleringer, hvor fjederkonstanten blev ændret. Der blev kørt med hhv. $k^* = 6400$ og med $k^* = 1600$, altså både dobbelt så meget og halvt så meget som de 3200 der hidtil er blevet kørt ved.

Tidskridtet som blev anvendt var $\Delta t^* = 0.001$, som er lavere end normalt, og blev valgt for at tage højde for fjedrenes egenfrekvens. Frekvensen af en fjeder er almindeligvis givet ved ligningen

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \tag{40}$$

hvor k er fjederkonstanten, m er den samlede masse der hiver i fjederen, i det her tilfælde $m_p^* m_m^* / (m_p^* + m_f^*) = 0.163$. Indsætter man $k^* = 6400$ får man $f^* = 31.519$, altså er svingingstiden $T^* = 1/f^* = 0.0317$. Det betyder at der går ca. 32 tidsskridt, på en svingning. Dermed burde der ikke være nogen problemer med høje frekvenser, for de værdier af k, der undersøges.

For hver af de tre værdier af fjederkonstanten, blev der kørt en simulering ved hver af de tre forskellige densiteter. I tabel 1 kan man se de resultater som det gav at ændre fjedrekonstanten.

Simulering af den asymmetriske dumbbell model

ρ^*	T^*	Κ	R	γ
0.8039	0.80	400	0.848	4.094
0.8039	0.80	800	0.781	4.2527
0.8039	0.80	1600	0.659	4.364
0.8039	0.80	3200	0.509	4.328
0.8039	0.80	6400	0.386	4.436
0.8861	0.60	1600	0.719	4.51
0.8861	0.60	3200	0.5579	4.426
0.8861	0.60	6400	0.4065	4.555
0.9316	1.00	1600	0.784	4.21
0.9316	1.00	3200	0.626	4.2806
0.9316	1.00	6400	0.473	4.3356

Tabel 1: Resultater at simularing ved ændring af fjederkonstanten

Som man kan se i tabel 1 sker der stor ændringer af korrelationskoefficienten som falder når fjederkonstanten stiger. Til gengæld er ændringerne i γ ikke så store og svinger lidt. Dette er et overraskende svar, da der netop blev valgt en forholdsvis høj værdi af k^* da forventningen var, at den ville være mere tilbøjelig til at opføre sig som en stang. Disse resultater viser altså det modsatte, at jo højere værdi af k^* jo mindre korrelation. For at se om korrelationen blev ved med at stige blev der yderligere kørt to simulationer med $k^* = 800$ og $k^* = 400$, begge ved laveste densitet. Som man kan se stiger R yderligere. Samtidigt begynder det at tyde på at γ falder når fjederkonstanten bliver mindre. Ser man på den radiale distributionsfunktion, i figur 14 og 15, er både PP interaktionerne og MM interaktionerne invariante, selv om fjederkonstanten blev ændret. For MP/PM interaktionerne er eneste ændring i den første peak som bliver stejlere og smallere når fjederkonstanten stiger. Dette stemmer godt over ens med, at en højere fjederkonstant må give mindre udsving i længden mellem to partikler, og derfor flere A og B partikler med samme afstand i mellem sig. Samtidig kan man, på figur 17, se at dynamikken er uændret i på trods af ændring i fjeder konstanten.

Det er ikke umiddelbart til at sige, hvordan fjederkonstantens rolle præcis spiller ind. Men det er tydeligt at den har en effekt, især på R. Dog er det, at den radiale distributionsfunktion og middelkvadratforskydningen er invariant, interessant. For det tyder på, at selv om fjederen gør at korrelationen umiddelbart ændrer sig, så ændrer det ikke det store på selve systemet. Dette kan derfor også betyde at fjederen ikke ødelægger muligheden for isomorfer, selv om der, ved at se på korrelationer, ikke er tegn på at de skulle være der. Resultaterne i resten af rapporten tager deres udgangspunkt k = 3200.



Figur 14: Plot af den radiale distributionsfunktion ved forskellige fjederkonstanter på hhv. 1600, 3200 og 6400. Som man kan forvente stiger den første peak på AB/BA interaktionen når fjederkonstanten stiger, da der vil være mindre udsving i fjederen og dermed flere fjedre med samme længde. Resten af graferne er invariante, hvilket altså kan tolkes som, at en ændring i R ikke medfører ændring i strukturen. Densiteten er 0.8039 og temperaturen er 0.80



Figur 15: Her er zoomet ind på den første peak i AB interaktionerne som også ses på figur 14. Det er tydeligt at se her, at peaket bliver mere stejlt og smallere når fjederkonstanten stiger, hvilket stemmer godt overens med, at man ville forvente mindre udsving. Som man kan se ligger maksimum omkring $r^* = 0.584$, som er fjederens længde, dog forskudt en lille smule mod venstre når fjederkonstanten falder. Dette kan forklares ved, at fjederen bliver lettere påvirket af det tryk der er i systemet, når konstanten falder.



Figur 16: Her er zoomet tilsvarende ind på resten af den radiale distributionsfunktion, og som man kan se, er den tæt på at være fuldstændig invariant



Figur 17: Her ses middelkvadrat forskydningen af både phenyl og methyl ved ændring af fjederkonstanten. Som man kan, se er middelkvadratforskydningen tæt på at være fuldstændig invariant, ligesom den radiale distributionsfunktion

9 Tegn på isomorfer

Som man så i forrige afsnit, ændrede fjederen ikke på dynamikken og strukturen, på trods af ændringer i R og γ . Dermed kan det tænkes, at der stadig kan findes isomorfer på trods af dårlige korrelationer. For at se om der kan findes spor af isomorfer, kigges der nu nærmere på diffusionskoefficienten, D. Diffusionskoefficienten er, når man ser på den som dimensionsløs, ifølge [7] invariant på en isomorf. Med dimensionsløs menes der ikke set i forhold til σ_p og ϵ_p som der anvendes til de reducerede tal. Derfor vil der være skelnet i mellem dimensionsløse(noteres med '~') og reducerede tal(noteres med '*') som to forskellige slags dimensionsløse tal. Den dimensionsløse diffusionskoefficienten er givet som [7]:

$$\tilde{D} = ((N/V)^{1/3} \sqrt{m/k_b T}) D$$
(41)

Da der er tale om isomorfer systemer gælder ligning 17. Plottets den reducerede diffusionskoefficienten, \tilde{D} , mod ρ^{γ}/T skal \tilde{D} falde på samme linje på trods af forskellige densiteter, pga. af invariansen mellem systemerne. Dette kræver dog at der findes et bestemt γ som giver dette sammenfald. Denne metode anvendes i [10], som den vej man kan gå for at finde en værdi for γ i et rigtigt eksperiment, hvor de enkelte fluktuationer vil være langt mere besværligt at måle.

For at finde diffusionskoefficienten anvendes Einstein relationen[12]

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt \tag{42}$$

Denne lineære relation gælder fra omkring $\langle r^2(t) \rangle > 1$. Dette kan ses på figur 18, hvor diffusionskoefficienten er fundet ved at lave regression efter 6Dt for samtlige temperaturer. De fundne diffusionskoefficienter, D^* , er reducerede. For at få dem dimensionsløse som i ligning 41, skal der omregnes fra reduceret til dimensionsløs. Sammenhængen mellem de to er vist i appendiks C.2. Der er kun fittet efter phenyl gruppernes middelkvadrat forskydning idet der, som man kan se i figur 8, er ubetydelig forskel mellem phenyl og methyls middelkvadrat forskydninger ved store forskydninger, som er dem der fittes efter.

For at finde sammenfaldet for linjerne for D, laves en skalering af densiteten, med γ som fitte parameter. \tilde{D} er altså forsøgt plottet med forskellige værdier for γ for at se om der er findes et bestemt γ som giver gode sammenfald. Der vil dog være en usikkerhed, idet γ ændrer sig som funktion af temperaturen, som man kan se det i figur 12. Derfor er et evt. γ , ikke det præcise γ for hvert enkelt af tilstandspunkterne, men skal mere ses som et 'gennemsnits' γ . Skaleringen med γ kan ses i figur 19, hvor forskellige værdier af γ er brugt.



Figur 18: Her ses de fits som kom da diffusionskoefficienten, D^* , skulle findes. Der er fittet efter kurven $\langle (r^*)^2 \rangle = 6D^*t^*$. De viste fits er for samtlige temperaturer $(T^* = 0.4 - 2.0)$ der er simuleret ved, med densiteten $\rho^* = 0.9316$.

Først og fremmest ses det, at indflydelsen af densiteten og γ er stor. Forskellen i værdien af diffusionskoefficienten, for punkter som har samme temperatur, er omkring en faktor 500 ved de laveste temperaturer, når $\gamma = 0$. Forskellen bliver mindre når γ justeres, og der findes et godt sammenfald for diffusionskoefficientet omkring $\gamma = 5.7$. Det er et interessant resultat som viser, at der dermed er mulighed for at finde isomorfer på trods af den lave korrelation. Samtidig er ingen af de fundne værdier for γ oppe i denne størrelse. Endnu mere interessant er det, at den bedste værdi for γ er tæt på den værdi man finder til at være bedst i [14], som var 5.9. Det betyder at selv om der findes en lav korrelationskoefficient og lavere værdier for γ , er den bedste værdi for γ tæt på uændret. Dette tyder altså på, at på trods af at fjederen giver dårlige korrelationer, så der ikke umiddelbart skulle være nogen grund til at lede efter isomorfe. Så er selve systemet i sidste ende ikke mere påvirket end, at der stadig findes sammenfald for diffusionskoefficient og tilmed med bevaret γ -værdi. Dette stemmer godt overens med de resultater der sås ved ændring af fjederkonstanten. $\gamma = 5.7$ er ikke den helt korrekte værdi, da γ forventes at variere en smule fra et tilstandspunkt til et andet. Samtidigt er γ vurderet ud fra et øjemål. Derfor er det interessant at se om der findes en måde hvorved den rigtige værdi for γ kan bestemmes til hvert enkelt tilstandspunkt. Samtidig er det også interessant, om denne værdi af γ , i sig selv er nok til at indikere eksistensen af isomorfer.



Figur 19: Her ses de sammenfaldne diffusioner med forskellige γ 'er. Det viser sig, at det bedste γ ligger omkring 5.7, hvilket er tæt på den samme værdi som fås i [14], som var 5.9. En værdi der er højere end nogen af de værdier for γ , der kom ved at se på fluktuationerne af virialet og den potentielle energi. Den stiplede linje viser forskellen ved samme temperatur, når $\rho^{\gamma} = 1$. De tre punkter ligger med samme x-værdi, da de har samme temperatur, men har omkring en faktor 500 i forskel på diffusionskoefficienten. Denne forskel mindskes kraftigt når γ justeres, som man kan se. For at separere graferne er der for $\gamma = 0$ ganget med 10^{-2} på y-aksen, $\gamma = 4.45$ er uændret, $\gamma = 5.7$ er ganget med 10 og for $\gamma = 6.2$ er der ganget med 10^2

10 Simulation - Isomorfer

I dette afsnit vil resultaterne fra isomorf simuleringer blive gennemgået i dybden. Først vil det blive gennemgået, hvordan isomorferne valideres. Derefter vil der blive vist resultater for isomorfer med et fasthold $\gamma = 5.7$ sammenholdt mod en isoterm. $\gamma = 5.7$ anvendes da det er ved denne værdi de eneste tegn på isomorfer ses.

10.1 Hvordan valideres isomorfer?

Idet, at γ kendes skulle det nu være muligt at undersøge for isomorfer. I dette afsnit vil det blive gennemgået, hvordan man bedømmer om de forskellige tilstandspunkter rent faktisk er isomorfe med hinanden.

Selve måden at finde tilstandspunkter der er isomorfe med hinanden, er gennemgået sidst i afsnit 5.4.1. Men at tilstandspunkterne rent faktisk er isomorfe er ikke sikkert og man kan spørge sig selv om, hvordan man bliver sikker på det. En måde at gøre det på, er at se på strukturen af de forskellige tilstandspunkter. Idet tilstandspunkterne har samme reducerede koordinater og proportionale Boltzmanns faktorer, forventes det at strukturen er invariant. Dermed skulle det forventes, at den radiale distributionsfunktion er ens. Dvs. at hvis de forskellige distributionsfunktioner plottes på samme plot, skulle man forvente et kollaps af de forskellige kurver. Denne metode er også anvendt i [7]. Også dynamikken er invariant, hvilket betyder at f.eks. middelkvadratforskydningen er invariant. Det betyder at, som med den radiale distributionsfunktion, kurverne skal kollapse når middelkvadrat forskydninger for forskellige isomorfe tilstandspunkter plottes sammen.

Det er dog flere grunde til, at det ikke er sikkert, at der findes tegn på isomorfer. Den første er, at det kun er IPL-væsker der fuldstændigt overholder kravene for at være isomorfer. At andre væsker kan bruges er kun en god approksimation, såfremt væskerne er stærkt korrelerede. I tilfældet hvor γ kan findes til hvert tilstandspunkt, approksimeres der, når man går fra et tilstandspunkt til et andet, som kan ses i ligning 32. I de resultater der præsenteres, øges usikkerheden yderligere, idet γ antages konstant, da en værdi for $\gamma = 5.7$ ikke kan findes ud fra fluktuationerne af virial og potentiale. Yderligere forudsættes det også, at det rent faktisk er den rigtige værdi af γ der anvendes. Disse grunde kan altså betyde at isomorfe ikke findes for modellen.

I næste afsnit vil resultaterne blive vist for en række tilstandspunkter, som burde være isomorfe og det vil blive bedømt hvorvidt de rent faktisk er isomorfe med hinanden.



Figur 20: Her ses et plot af den radiale distributionsfunktion for phenyl for de 13 forskellige målepunkter som er isomorfe med hinanden med $\gamma = 5.7$. Som man kan se, er der ikke kollaps og dette er forventet da der ikke ses i forhold til reducerede koordinater.

10.2 Resultater fra isomorf simulering

Her vil der være resultater fra simuleringer, der forsøger at bevise, at der findes isomorfer for den asymmetriske dumbbell model simuleret med en fjeder.

10.2.1 Fastholdt γ mod fastholdt temperatur

De første forsøg på at finde isomorfer blev gjort uden at kunne finde det 'korrekte' γ til hvert enkelt tilstandspunkt. Da γ var fundet til at være omkring 5.7, blev denne værdi anvendt for at se om der var tegn på isomorfer. Dvs. at γ ikke var helt præcis og samtidigt konstant uanset tilstandspunkt. Det betød, at ikke kun ligning 32, men også ligning 17 kunne benyttes. Til at lave isomorfer blev der taget udgangspunkt i målingen for $\rho = 0.886$ og T = 0.80. Der blev i alt lavet simuleringer ved 13 forskellige målepunkter, alle udregnet så de skulle være isomorfer med hinanden.

På figur 20 kan man se den radiale distributionsfunktion som funktion af afstanden. Idet at funktionen skal være invariant i forhold til reducere koordinater er det ikke forventeligt at der er kollaps. Justerer man x-aksen med $\rho^{1/3}$ for hver måling skulle et kollaps gerne indfinde sig. Denne justering kan man se på figur 21.

Som man kan se på figur 21, er der til en vis grad et kollaps. Det er dog



Figur 21: Igen ses den radiale distributionsfunktion. Denne gang målt i forhold til reducerede koordinater i modsætning til hvad ses på figur 20

tydeligt visse steder på grafen at kollapset ikke er komplet. Dette er som sagt gjort for et γ som ikke er præcis og som, modsat hvad man finder, er antaget konstant. Derfor er det ikke svært at tro at de ville kollapse tæt på perfekt med en korrekt værdi af γ . For at give et billede på, at dette kun gælder når de forskellige punkter udregnes som isomorfe med hinanden, blev der simuleret med samtlige densiteter igen, denne gang med fastholdt temperatur på T = 0.8.

På figur 22 og 23 kan man se simuleringerne foretaget for en isoterm, altså fasthold temperatur. Det ses tydeligt, at der ikke er nogen form for kollaps i modsætning til når temperaturen justeres korrekt i forhold til ligning 17. Dvs., at selv uden at have en så præcis værdi af γ som man kunne ønske sig er det stadig tydelig, at der er tegn på at isomorfer findes for denne model. Ser man på middelkvadrat forskydningen giver den også evidens for isomorfer. Denne skulle være invariant for isomorfer i reducerede enheder. De reducerede enheder er som med \tilde{D} ikke dimensionsløse i forhold til ϵ , σ og m. Derimod skal selve forskydningen måles i reducerede koordinater, hvilket vil sige at y-aksen skal justeres med $\rho^{2/3}$. Tiden på x-aksen skal omregnes så den er givet som [7]

$$\tilde{t} = \frac{t}{\frac{\sqrt{m/k_b T}}{\rho^{1/3}}} \tag{43}$$

Hvor t
 er den almindelige tid målt i sekunder. Hvordan der omregnes fr
a t^* til \tilde{t} kan ses i appendiks C. På figur 24 og 25 kan man se middel
kvadratfor-



Figur 22: Her ses et plot af den radiale distributionsfunktion for phenyl for de 13 forskellige målepunkter. Denne gang er de ikke isomorfe med hinanden, da T holdes konstant. Igen er der ikke målt med reducerede koordinater, men det er tydeligt at kollapset er langt dårligere end før.



Figur 23: Figuren viser plottet af den radiale distributionsfunktion målt i reducerede koordinater. Der ses ingen tegn på kollaps.



Figur 24: Plot af middelkvadrat forskydningen for phenyl ved fastholdt temperatur. Her giver den laveste densitet en forskydning på over 1000 hvorimod den højeste densitet kun kommer op på lidt over 5. Altså omkring en faktor 200 i forskel.

skydningen af hhv. med fastholdt temperatur og med justeret temperatur. Der er for isotermen ingen tegn på kollaps. For de isomorfe punkter derimod, er der til en vis grad tale om et kollaps. Dette kollaps kunne ønskes bedre, men igen skal man tage højde for at γ holdes konstant, hvilket altså medfører en afvigelse. Med en justering af γ , er det ikke svært at tro at dette kollaps vil blive langt bedre endnu.

Videre er det oplagt at se om \tilde{D} er invariant. Fitter man igen efter Einstein relationen i ligning 42, fås D^* og denne kan omregnes til \tilde{D} som vist i appendiks C. Gør man dette, finder man for de isomorfe tilstandspunkter at $4.8 \cdot 10^{-3} \leq \tilde{D} \leq 6.3 \cdot 10^{-3}$. Med fastholdt temperatur finder man at $1.06 \cdot 10^{-4} \leq \tilde{D} \leq 2.7 \cdot 10^{-2}$. Igen er der, for de målinger hvor temperaturen varieres efter de isomorfe krav, langt bedre resultater end der findes når temperaturen holdes konstant. For diffusionskoefficienten skal man dog tage højde for, at det netop var den der lagde grunden til kollapset som gav $\gamma = 5.7$. Derfor er det forventeligt at diffusionskoefficienten, samt middelkva-



Figur 25: Her ses plottet af middelkvadrat forskydningen for phenyl med justeret temperatur. Her er y-aksen justeret med $\rho^{2/3}$ og tiden er målt efter \tilde{t} . Som man kan se kollapser middelkvadrat forskydningen til dels for de isomorfe tilstandspunkter.

drat forskydningen, som den udspringer fra, ville blive fundet som invariante, uden at det nødvendigvis medfører isomorfer. Havde γ derimod været fundet ud fra en anden metode, havde en invarians af \tilde{D} og middelkvadrat forskydningen været en stærkere indikator for isomorfer. Som en sidste led i valideringen af isomorfer blev også 'methyl-kurverne' undersøgt, da disse også skal være isomorfe. Dette kan ses i figur 26 og 27, hvor tre af systemerne er vist. Som man kan se er også methyl-kurverne invariante til en rimelige approksimation, på trods af at γ kun er bestemt via diffusionskoefficienten for phenyl.

Det viser sig altså, at selv med en fastholdt værdi af γ , er det tydelige tegn på isomorfer for den asymmetriske dumbbell model simuleret med en fjeder. Især skal man huske på, at isomorfer er en approksimation for stærkt korrelerede væsker og kun 100% opfyldt for IPL-væsker. Derfor må det siges at være tæt på optimale resultater, dog er det stadig interessant at se om et γ der ændres med tilstandspunkterne giver endnu bedre resultater.



Figur 26: Plottet viser middelkvadrat forskydningen for både phenyl og methyl med justeret temperatur. Her er y-aksen justeret med $\rho^{2/3}$ og tiden er målt efter \tilde{t} . Som man kan se kollapser middelkvadrat forskydningen til dels for de isomorfe tilstandspunkter, for både phenyl og methyl.



Figur 27: Her ses plottet af den radiale distributionsfunktion for både PP, MM og MP interaktionerne. Her er x-aksen justeret med $\rho^{1/3}$. Som man kan se kollapser kurverne nogenlunde, bortset fra den del i MP interaktionerne der skyldes fjederen. Dette kan forklares med at fjederen ikke bliver skaleret med densiteten på samme måde som resten af systemet og at den samtidig påvirkes af de forskellige tryk i systemerne.

11 Bestemmelsen af γ

Der findes ved skalering af ρ^{γ}/T en værdi for $\gamma = 5.7$, som giver et kollaps af kurverne for \tilde{D} . Denne værdi fremkommer ikke ved at se på fluktuationer af virialet og den potentielle energi. Derfor vil der i dette afsnit blive redegjort for forskellige metoder, der er blevet benyttet til at se om en værdi omkring $\gamma = 5.7$ kan findes. Det vil til hver metode være gennemgået, hvad overvejelserne har været omkring at bruge de forskellige metoder på denne model.

11.1 Lennard-Jones bidrag

En måde der kan give det korrekte γ er ved kun at se på potentialet fra Lennard-Jones i stedet for det samlede potentiale. Det samlede potentiale er givet som summen af Lennard-Jones potentialer og fjederpotentialer.

$$U_{total} = U_{LJ} + U_{fjeder} \tag{44}$$

Da det er fjedrene som mistænkes for at forstyrre vil der derfor kun blive set på U_{LJ} ledet. En måde at finde Lennard-Jones energien på er ved at bruge følgende ligning [2]

$$U_{LJ} = \frac{N}{2} \rho \int_0^\infty dr \pi r^2 g(r, t) v_{LJ}(r)$$
 (45)

Her er q(r, t) den radiale distributionsfunktion, v_{LJ} er Lennard-Jones energien som funktion af afstanden r. Integralet kan løses numerisk idet drg(r,t) giver arealet under kurven af den radiale distributionsfunktion, som kan ses i figur 9. Der skal integreres separat over hver af de fire kurver(På figuren ses kun tre kurver da $g_{pm} = g_{mp}$). I det g_{pm} og g_{mp} også indeholder bidraget fra fjederen, skal den del holdes udenfor så kun energien fra Lennard-Jones potentialet udregnes. Dette gøres ved først at starte integrationen fra efter den første peak, da g_{pm} og g_{mp} begge er 0 op til da og derfor også integralet. Samtidigt skal der, for alle fire kurver, kun integreres op til r_c , som er den cut-off værdi der simuleres med. I de foretagede simuleringer er $r_c = 2.5\sigma$. Da σ ændre sig alt efter hvilken kurve der ses på, ændrer cut-off værdien sig også. Til hver af de potentielle energier der beregnes i simuleringerne er der lagt u_c til. u_c er den potentielle energi der findes i cut-off og er lagt til så cut-offet rammer på x-aksen. Dette betyder at u_c skal trækkes fra samtlige Lennard-Jones bidrag for at få det rigtige potentiale. Hvis man tager højde for disse ting bliver ligningen for den potentielle energi

$$U_{LJ} = \frac{N}{2} \rho \int_0^{r_c} dr \pi r^2 g(r, t) (v_{LJ}(r) - u_c)$$
(46)

For hver af de fire kurver skifter antallet af partikler også. For pp og mm interaktioner er antallet af partikler $N_{pp} = N_{mm} = 256$. Altså antallet af hver af de enkelte partikler. For pm og mp interaktioner vil antallet af partikler være givet som $N_{pm} = N_{mp} = N_{pp}N_{mm}/(N_{pp} + N_{mm})$

Virialet kan udregnes for Lennard-Jones potentialet med ligningen[2]

$$W_{LJ} = -\frac{N}{6}\rho \int_0^\infty dr \pi r^2 g(r,t) w_{LJ}(r)$$
 (47)

Her er

$$w_{LJ} = r \cdot \nabla_r u_{LJ} = -48\epsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - \frac{1}{2}\frac{\sigma^6}{r^7}\right)r$$
(48)

I det der differentieres forsvinder u_c da denne er konstant. W_{LJ} beregnes på samme måde som det for den potentielle energi.

Den radiale distributionsfunktion som programmet giver er den gennemsnitlige funktion set over hele tidsrummet. Derfor vil den fundne potentielle energi og virialet være gennemsnits værdier. Det gør det muligt at finde γ ved at plotte hver af de fundne gennemsnitsværdier, for hver enkelt temperatur, på en linje og så lave lineær regression, på samme måde som det ses gjort i figur 13. Den lineære relations kan ses udfra ligning 30. Beregningerne blev gjort ved at importere data-filerne og lave beregningerne i matlab.

På figur 28 ses de fundne potentielle energier for Lennard-Jones potentialet og det tilhørende virial for densiteten $\rho^* = 0.886$. Den linje, der kommer ved lineær regression, giver $\gamma = 5.0$ og tilsvarende fås $\gamma = 5.3$ for $\rho^* = 0.8039$ og $\gamma = 4.89$ for $\rho^* = 0.9316$. Det ses altså at γ øges ved se bort fra bidraget fra fjederen og udelukkende se på de gennemsnitlige værdier for Lennard-Jones størrelserne. Samtidig ses det at γ falder når densiteten stiger. Faktisk rammer γ en værdi som normalt ses for væsker, hvor der kun indgår Lennard-Jones potentialer[3]. Lennard-Jones bidraget opfører sig altså 'normalt' og som man kan se, kommer γ ikke op i en størrelse som indikere at der skulle være tale om det rigtige γ , som ligger omkring 5.7, den størrelse der giver det bedste sammenfald for diffusionskoefficienten.



Figur 28: Her ses plottet af $U_{LJ} \mod W_{LJ}$ for de tre densiteter. Den røde linje kommer ved lineær regression for punkterne med $\rho = 0.886$ og giver $\gamma = 5.00$. I modsætning til hvad man ser i figur 13, falder punkterne langt bedre på den rette linje. Dette giver altså også en indikation om høje korrelationer, på trods af denne ikke kan måles direkte.

11.2 Tidsmidling

En anden måde at omgå fjederen på, er ved tidsmidling. Ved tidsmidling ser man på udsvingene af den potentielle energi og virialet over større tidsskridt dvs. langsommere korrelationer. På den måde kan højfrekvente forstyrrelser frasorteres. Det kunne være derfor fjederen giver så store forstyrrelser, især ved lave temperaturer, hvor selve væsken forventes at bevæge sig langsomt og derfor må forventes at have langsommere ændringer af potentiale og virial. Fjederen kan derimod stadig forestilles at vibrere ved høje frekvenser. Denne metode har tidligere vist sig at være god til at finde højere korrelationskoefficienter [9]. Derfor er det oplagt at se, om man kan benytte samme metode til at finde højere korrelationer og samtidigt også højere værdier af γ for den asymmetriske dumbbell model.



Figur 29: Her er et plot af ΔU og ΔW for $\rho^* = 0.9316$ og $T^* = 0.54$. Den sorte graf er uden tidsmidling, den røde er med tidsmidling pr. 10 tidsskridt og for den grønne er der midlet over hver hundredende. Ellipserne bliver mindre i det midlingen dæmper udsvingene. Både R og γ stiger når der tidsmidles som kan ses i tabel 2.

Metoden blev benyttet på en række af de forskellige temperaturer. For de kørte systemer, bliver konfigurationerne for ca. et ud af tusind tidsskridt gemt. Det er de gemte konfigurationer som bruges når virialet og den potentielle energi plottes mod hinanden. Når der midles, gør man det f.eks. 10 tidsskridt til et punkt, dvs. man tager gennemsnitsværdien af de 10 virialer og de 10 potentielle energier og plotter som et punkt. Et eksempel på dette kan ses i figur 29. På figuren er der midlet hhv. 1(uændret), ti og hundrede tidsskridt af gangen. Midlingen gør, at udsvingene på figuren, ikke bliver så kraftige og derfor bliver ellipsen mindre med antal tidsskridt der midles over. Ved hver tidsmidling sker der en stigning af både korrelationskoefficienten og γ . Uden midling findes værdierne R = 0.58 og $\gamma = 4.6$. De findes til R = 0.62 og $\gamma = 4.84$ ved tidsmidling over hver tiende måling. En yderligere stigning findes når der midles over hundrede tidsskridt af gangen, her findes værdierne R = 0.87 og $\gamma = 5.02$. Det ses altså, at γ stiger mod en værdi som er tættere på den værdi som gav det bedste sammenfald for diffusionskoefficienterne og samtidigt nærmer R sig en værdi hvor der kan snakkes om stærke korrelationer.

ρ^*	T^*	tidsskridt	R	γ
0.9316	0.54	1	0.58	4.6
0.9316	0.54	10	0.62	4.64
0.9316	0.54	100	0.87	5.02
0.9316	0.54	1000	0.94	4.788
0.8861	0.60	1	0.56	4.59
0.8861	0.60	10	0.6	4.9
0.8861	0.60	100	0.767	5.14
0.8861	0.60	1000	0.807	5.14
0.8039	0.28	1	0.44	5.12
0.8039	0.28	10	0.80	5.87
0.8039	0.28	100	0.81	6.23
0.8039	0.28	1000	0.80	6.54

Tabel 2: Udvalgte resultater af γ og R ved tidsmidling

Som man kan se af målingerne i tabel 2 stiger γ og R når der tidsmidles i forhold til uden tidsmidling ved de tre udvalgte temperaturer. De tre målinger er alle fortaget med over 10^6 målepunkter, hvilket giver over 1000 målepunkter ved højeste midling.

På trods af stigningen, er det ikke umiddelbart til at se hvordan der skal midles for at finde en præcis værdi af γ og R, idet begge ikke er monotont stigende og derfor bruges denne metode heller ikke til dette. Den giver dog en fornemmelse af at hypotesen om at højfrekvente svingninger fra fjederen giver forstyrrelserne ser ud til at holde.

11.3 Molekylært og atomart tryk

Her vil der blive gennemgået to forskellige måde at udregne trykket på, som kan give to forskellige værdier af virialet. Der vil blive set på om den metode som hidtil er brugt, ikke kan anvendes når der simuleres med en fjeder og dette vil efterprøves med nye resultater.

Selve definitionen på virialet kan ses i ligning 2. I det kraften udregnes som i ligning 10, er virialet givet som

$$W_{atom} = 1/3 \sum_{i} \overrightarrow{r_i} \cdot \overrightarrow{F_i}$$
(49)

Når trykket udregnes er det to forskellige måder at gøre det på. De kaldes hhv. det molekylære og det atomare [4]. Det atomare tryk er givet som

$$P_{atom} = (1/3V) \left[\sum_{\alpha} \sum_{i} (m_i \dot{r}_{i\alpha}^2 + r_{i\alpha} \cdot F_{i\alpha}) \right]$$
(50)

her er $m_i \dot{r}_{i\alpha}^2$ det kinetiske bidrag givet ved massen og den tidslige ændring af positionen af atom *i*. $F_{i\alpha}$ er kraften som virker på atomet i molekyle α . I programmet som anvendes til at lave simuleringer på, beregnes netop det atomare tryk. Det molykulære tryk er derimod givet som

$$P_{mol} = (1/3V) \left[\sum_{\alpha} (M\dot{R}_{\alpha}^2 + R_{\alpha} \cdot F_{\alpha}) \right]$$
(51)

her er $M\dot{R}_{\alpha}^2$ det translatoriske bidrag fra molekylet. $F_{\alpha} = \sum_i F_{i\alpha}$ er altså den samlede kraft på molekylet α . R_{α} er defineret som massemidtpunktet, $R_{\alpha} = 1/(M) \sum_i m_i r_{i\alpha}$. Dvs. at R_{α} er afstanden fra et punkt i rummet til massemidtpunktet af molekyle α .

Forskellen på de to er, at for det molekylære tryk tager sit udgangspunkt i massemidtpunktet af hele molekylet. Hvorimod, at man for det atomare ser på den enkelte del af molekylet, dvs. på hver phenyl- og methylgruppe for sig selv. I udregninger lavet af [4] blive det bevist at $P_{mol} = P_{atom}$ for stive molekyler, hvilket betyder at de er ens i alle tidsskridt. For ikke stive molekyler, som den asymmetriske dumbbell model når den simuleres med en fjeder, gælder $\langle P_{mol} \rangle = \langle P_{atom} \rangle$. Det vil sige, at gennemsnittet af de to er ens, men de kan godt være forskellige i de enkelte tidsskridt. Det atomare virial, er som nævnt, det virial der har været brugt til at fremvise resultater for stærkt korrelerede væsker hidtil. Det molekylære virial har derimod ikke været anvendt. Det kunne tænkes, at de molekylære virial vil give det ønskede resultat om stærk korrelerede væske, da det tager sit udgangspunkt i massemidtpunktet. Da massemidtpunktet er uændret af fjederen vil det molekylære virial også være det. Derfor er det oplagt at undersøge dette.

Da det atomare virial er kendt, kan man nøjes med at beregne differensen på de to virialer. For at finde differensen tages der udgangspunkt i det andet led af højersiden i ligning 51, som er det molekylære virial. Man kan skrive udtrykket ud ved af indsætte for R_{α} og for F_{α} .

$$W_{mol} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} R_{\alpha} \cdot F_{\alpha} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} 1/M \sum_{i} \sum_{j} m_{i} r_{i\alpha} \cdot F_{j\alpha}$$
(52)

Trækker man $r_{j\alpha}$ fra $r_{i\alpha}$ og ligger tilsvarende til, kan man omskrive videre til

$$\frac{1}{3} \sum_{\alpha} 1/M \sum_{i} \sum_{j} m_{i} r_{i\alpha} \cdot F_{j\alpha}$$

$$= \left(\frac{1}{3} \sum_{\alpha} 1/M \sum_{ij} m_{i} (r_{i\alpha} - r_{j\alpha}) \cdot F_{j\alpha} + m_{i} r_{j\alpha} \cdot F_{j\alpha}\right)$$
(53)

Man kan summere over alle i, i det sidste led, da det bare er en summation af masserne af m_i som er lig med M

$$W_{mol} = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} 1/M \left(\sum_{ij} (r_{i\alpha} - r_{j\alpha}) \cdot m_i F_{j\alpha} + M \sum_j r_{j\alpha} \cdot F_{j\alpha} \right)$$
(54)

Med en simpel omskrivning får man til sidst

$$W_{mol} = \frac{1}{3} \left(\sum_{\alpha} 1/M \sum_{ij} (r_{i\alpha} - r_{j\alpha}) \cdot m_i F_{j\alpha} + \sum_{\alpha} \sum_j r_{j\alpha} \cdot F_{j\alpha} \right)$$
(55)

Det sidste led er netop det atomare virial(sidste led i ligning 50). Differensen er derfor givet som

$$W_{mol} - W_{atom} = \Delta W = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} 1/M \sum_{ij} (r_{i\alpha} - r_{j\alpha}) \cdot m_i F_{j\alpha}$$
(56)

For at gøre ligningen mere simpel at beregne, udnyttes det at $\sum_{ij} (r_{i\alpha} - r_{j\alpha})m_i F_{j\alpha}$ kan omskrives på følgende måde

$$\sum_{ij} (r_{i\alpha} - r_{j\alpha}) m_i F_{j\alpha} = 1/2 \left(\sum_{ij} (r_{i\alpha} - r_{j\alpha}) m_i F_{j\alpha} + \sum_{ij} (r_{i\alpha} - r_{j\alpha}) m_i F_{j\alpha} \right)$$
(57)

Det udnyttes, at der kan byttes om på rækkefølgen der summeres i det andet led så man får

$$\sum_{ij} (r_{i\alpha} - r_{j\alpha}) m_i F_{j\alpha} = 1/2 \left(\sum_{ij} (r_{i\alpha} - r_{j\alpha}) m_i F_{j\alpha} + \sum_{ji} (r_{j\alpha} - r_{i\alpha}) m_j F_{i\alpha} \right)$$
(58)

Dette kan forkortes ved at skifte fortegn på $(r_{j\alpha} - r_{i\alpha})$ og $m_j F_{i\alpha}$

$$\sum_{ij} (r_{i\alpha} - r_{j\alpha}) m_i F_{j\alpha} = 1/2 \left(\sum_{ij} (r_{i\alpha} - r_{j\alpha}) (m_i F_{j\alpha} - m_j F_{i\alpha}) \right)$$
(59)

Indsættes dette i ligning 56 opnås

$$\Delta W = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} 1/M \sum_{ij} \frac{1}{2} (r_{i\alpha} - r_{j\alpha}) \cdot (m_i F_{j\alpha} - m_j F_{i\alpha}) \tag{60}$$

Med en lille omskrivning får man nu det endelige udtryk for ΔW

$$\Delta W = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} 1/M \sum_{i>j} (r_{i\alpha} - r_{j\alpha}) \cdot (m_i F_{j\alpha} - m_j F_{i\alpha})$$
(61)

Med ligning 61 var det muligt selv at lave om i koden til programmet, så det også udregnede det molekylære virial. Samtidigt beregnes også en potentielle energi i hver fjeder. Den er givet som

$$U_{fj} = 1/2k(r - l_{fj})^2 \tag{62}$$

Her er k fjederkonstanten, r er afstanden mellem grupperne og l_{fj} er længden er fjederen. Forventningen er, at det molekylære virial er ukorreleret med fjeder energien, da det molekylære virial bliver beregnet fra massemidtpunktet og derfor påvirkes af afstanden mellem partiklerne.

11.4 Molekylære Resultater.

En række af de tidligere simulationer blev kørt igen, denne gang blev forskellen på de to virialer, i ligning 61, lagt til det atomare.

De næste figurer tager udgangspunkt fluktuationer ved $\rho^*=0.80835$ og $T^*=0.80.$

En af de ting der kan forventes er, at den energi der er i fjedrene skal være ukorreleret med det molekylære virial. Det skal den fordi det molekylære virial tager sit udgangspunkt i massemidtpunktet som er uændret af fjederen. Et plot af det molekylærer virial mod fjeder energien kan ses i figur 30. Her ses det at R = -0.04. Det er altså tæt på er være fuldstændigt ukorreleret. I figur 31 kan man se den totale potentielle energi plottet mod hhv. det atomare og det molekylære virial. Bare ved at se på figuren, er det tydeligt at både R og γ øges ved det molekylære virial. Værdierne er med det atomare virial $R_{atom} = 0.51$ og $\gamma = 4.2$. For det molekylærer virial fås $R_{mol} = 0.86$ og $\gamma_{mol} = 4.82$. Det betyder altså, at der er en tydelig forbedring af R og γ set i forhold til stærke korrelationer og at finde $\gamma = 5.7$. Dog er det stadig ikke godt nok til at give de ønskede resultater. For at se om der var konsistens, blev der forsøgt at finde molekylære virialer ved 2 andre tilstandspunkter, så der var en måling til hver af de tre benyttede densiteter.



Figur 30: Her ses et plot af fjederenergien mod det molekylærer virial. R findes til -0.04, så de to størrelser er ukorrelerede, hvilket stemmer overens med, at det molekylære virial ikke tager højde for fjederen. Den røde linje er fra lineær regression og har en hældning tæt på 0.



Figur 31: Her ses et plot af det atomare virial mod den totale energi til venstre og det molekylære mod den totale energi til højre(alle størrelser er pr. partikel). Det er tydeligt at se, at den linje der kommer ved lineær regression for det molekylære virial, har øget værdi af γ og at korrelationen er øget.

I tabel 3 ses resultaterne, for de tre tilstandspunkter, af korrelationskoefficienten og γ for det molekylære virial og det atomare virial plottet mod den potentielle energi. Det ses, at der, i alle tre tilfælde, for det molekylære virial, sker en øgning af både korrelationskoefficienten og γ , men at der stadig ikke er stærke korrelationer og γ kommer ikke op omkring de 5.7 som giver tegn på isomorfer. Prøver man at trække fjederenergien fra den potentielle energi, og plotter denne energi mod det molekylære virial, er resultatet tæt på uændret og derfor ikke vist. En ting der dog er interessant at notere sig er, at hvis γ udregnes som i ligning 8, dvs. det nuværende γ_{mol} divideret med R, får man følgende tre værdier: $\gamma = 5.6$ for systemet med $\rho = 0.808$, $\gamma = 5.7$ for $\rho = 0.88$ og $\gamma = 5.3$ for $\rho = 0.93$. Altså kan man finde et γ der kommer op i området som der søges efter. Dog er det usikkert hvor meget der skal ligges i dette, da der stadig ikke er tale om stærke korrelationer.

ρ^*	T^*	R_{atom}	R_{mol}	γ_{atom}	γ_{mol}
0.808	0.80	0.51	0.86	4.2	4.82
0.88	0.60	0.55	0.87	4.67	4.96
0.93	1.50	0.64	0.84	3.88	4.48

Tabel 3: I tabellen vises resultater af R og γ for hhv. det molekylære virial og det atomare virial, for tre forskellige tilstandspunkter.

11.4.1 Validering af molekylær beregning

For at undersøge om det molekylære virial er korrekt udregnet, kan man tage udgangspunkt i de to tryk. Det molekylære og atomare tryk skal være ens i middelværdien. De to ligninger der bruges er ligning 50 for det atomare tryk og ligning 51 for det molekylære.

Forskellen på det sidste led i hver af de to ligninger er Δw . Forskellen på de to første led, er forskellen på den translatoriske kinetiske energi og den kinetiske af hver enkel partikel. Forskellen, når udtrykket for R indsættes, bliver da

$$\Delta E = 1/3 \left(\sum_{\alpha} M \dot{R}_{\alpha}^2 - \sum_{\alpha} \sum_{i} m_i \dot{r}_{i\alpha}^2 \right)$$

= 1/3
$$\left(\sum_{\alpha} \frac{1}{M} \left(\sum_{i} m_i \dot{r}_{i\alpha} \right)^2 - \sum_{\alpha} \sum_{i} m_i \dot{r}_{i\alpha}^2 \right)$$
(63)

I det det gælder at $\langle P_{mol} \rangle = \langle P_{atom} \rangle$ må det gælde at

$$\langle \Delta E \rangle + \langle \Delta W \rangle = \langle \Delta E + \Delta W \rangle = 0 \tag{64}$$

ρ^*	T^*	$\langle \Delta W \rangle$	$\langle \Delta E \rangle$	$\langle \Delta E + \Delta W \rangle$
0.808	0.80	0.4054	-0.4002	0.0052
0.88	0.60	0.2994	-0.2996	0.000162
0.93	1.50	0.7617	-0.7494	0.0123

Tabel 4: Tabel der viser forskellen af det molekylære og atomare tryk i gennemsnits værdien

Som man kan se i tabel 4 er forskellen på de to tryk nogenlunde tæt på 0 i gennemsnitsværdien(udgør ca. 0 - 2% af gennemsnitsværdierne af ΔW og ΔE). Det er med til at validere de udregnede molekylære tryk som værende korrekte.

12 Diskussion

Efter at have gennemgået de resultater som simulationerne har givet, er det interessant at belyse hvordan de skal forstås og om hvad der med sikkerhed kan siges omkring dem i sammenspil med teorien. Herunder er det interessant at belyse hvordan det skal forstås at virialet skal beregnes på en anden måde end hidtil gjort og hvorfor i alt tre forskellige metoder var nødvendige. Videre vil der blive gået i dybden med modellen og de approksimationer der er gjort for den og hvordan det kan relateres til den virkelige verden.

Idet der blev fundet spor af isomorfer ved at se på kollapset af diffusionskoefficienten ved $\gamma = 5.7$, var der grund til at tro på, at der også var stærke korrelationer i modellen som ville give en værdi af γ omkring 5.7, da isomorfer og stærke korrelationer er forudsætninger for hinanden. Da der, uden fjeder, blev fundet stærke korrelationer og at en ændring af fjeder konstanten ikke ændrer på dynamikken eller strukturen af systemet samt at der altså var spor af isomorfer for modellen, med fjeder, var det naturligt at gå ud fra at fjederen var skyld i de dårlige korrelationer og lave værdier af γ , uden at det ødelagde selv opførelsen af modellen. Derfor blev påvirkningen fra fjederen forsøgt fjernet med i alt tre forskellige metoder. Ingen af de tre gav dog tilfredsstillende svar. Det er et problem da teorierne og stærke korrelation og isomorfer forudsætter hinanden. Man kan derfor overveje, om der er måder til at finde stærke korrelationer og hvad det gør ved teorierne hvis ikke.

Modellen er, som tidligere nævnt, et af de første forsøg på at finde stærke korrelationer for et molekyle, hvor afstanden mellem atomerne kan variere. Samtidig er det også et af de første molekyle, der er påvist isomorfer for. Dette molekyle, som den asymmetriske dumbbell model repræsenterer, er naturligvis en approksimation af den virkelige verden. Først og fremmest er hver phenyl- og methylgruppe reduceret til enkelte atomer. Man kunne her argumentere for, at der i virkeligheden skulle modelleres med 11 forskellige atomer for phenyl, som hver især er sammenholdt med en fjeder og som så er sat sammen via en fjeder med de 4 atomer, som udgør phenyl gruppen og som også hver især holdes sammen med fjedre. Men en sådan model giver langt flere interaktioner og dermed flere beregninger i forhold til modellen som den er nu. For en undersøgelse af teorien vil det i første omgang også være interessant nok at se på en enkelt fjeder, selv om det er mere simpelt end i virkeligheden. Det, der er interessant, er at se hvordan fjederen ændre vores opfattelse af teorierne. Idet en enkelt fjeder havde umuliggjort fremkomsten af en isomorf, ville man være mere tilbøjelig til at sige at teorierne heller ikke ville virke, hvis modellen blev udbygget med flere fjedre, da man ville kunne forvente mindst ligeså dårlige resultater. På samme måde kan man også overbevise sig selv om, at det, at en fjeder ikke ødelægger teorien, medfører en tro på at en mere avanceret model med flere fjedre også opfylder de krav som teorierne foreskriver. Samtidig kan man også overveje, om det at fjederen betragtes som en fjeder er korrekt. Skal den være en fjeder, eller en stang med fastholdt afstand? Idet man ved at begge versioner af modellen opfylder kravene om isomorfer, er det ikke, idet her tilfælde, nødvendigt at afgøre om det er den ene eller den anden der virkelig gælder, da begge virker.

Man kan videre diskutere, hvordan teorierne om stærke korrelationer og isomorfer kan relateres til eksperimentelle resultater. Umiddelbart kan det virker som om der er langt mellem simulation og virkelighed. For det første er målinger som fluktuationerne af den potentielle energi og virialet meget lettere at måle i simulationer og dermed også korrelationskoefficienten. Så at se på stærkt korrelerede væsker, ud fra fluktuationer i meget små tidsskridt, er som udgangspunkt kun interessant at snakke om i sammenhæng med simuleringer. Målinger af forskellige størrelser er også svære at relatere over til virkeligheden, i det der arbejdes med dimensionsløse tal, som der er ikke gjort meget ud af at se om er 'realistiske' at bruge, hvis man skulle lave rigtige eksperimenter. Samtidig kan en størrelse, som fjederkonstanten, virke som grebet mere eller mindre ud af den blå luft. Med dette i baghoved kan man undre sig over, hvad man overhoved kan benytte simulerings resultaterne til, når de ikke er præcise beskrivelser af den virkelige verden. Først og fremmest er det her en måde at prøve og forstå underlæggende mekanismer som er styrende for ting man rent faktisk kan undersøge. Da teorierne stadig er forholdsvis nye, er der stadig mange ting der er spændene at undersøge, som f.eks. at se på molekyler simuleret med en fjeder, som præsenteret i denne rapport. Det er vigtigt at finde ud af hvordan modellen reagerer i forhold til de teorier der arbeides med. Dvs. at se om der overhoved kan findes nogen som helst tegn på stærke korrelationer og se om der findes isomorfer for modellen. Idet de simulerede resultater bliver mere og mere overbevisende, kan man så tilsvarende begynde at gøre dem endnu mere realistiske. Samtidig kan man så se på hvordan de kan relateres over på virkelige forsøg. Her er det især isomorfer og størrelsen γ , der er umiddelbart interessante at se på. En kendt værdi af γ for en væske, enten taget fra simulering af en tilsvarende præcis model eller fundet ved at se på sammenfald af f.eks. diffusionskoefficienten på samme måde som i afsnit 9, vil give mulighed for at undersøge størrelser der burde være invariante. Viser det sig, at de forudsagte størrelser er invariante, vil man begynde at tro på teorien om isomorfer. Hvis det så yderligere viser sig at isomorfer kun findes for væsker, som, når de simuleres, er stærkt korrelerede, vil også denne teori kunne accepteres som værende korrekt. Altså vil man ende ud med en viden om, hvilke mikroskopiske ændringer der er styrende for de makroskopiske størrelser man kan måle.

13 Konklusion

Det atomare virial giver en korrelationskoefficient 0.43 < R < 0.67. Der er altså ingen tegn på stærke korrelationer og ligeledes findes det at $3.9 < \gamma < 5.3$.

Skalering af diffusionskoefficienten giver, på trods af de lave korrelationer, et kollaps ved en værdi af $\gamma = 5.7$.

Hvad angår isomorfer, findes de til en god approksimation, for modellen, som dermed er den første molekylære model som det er vist for. Isomorferne er bestemt ved at se på invariansen af den radiale distributionsfunktion, middel kvadratforskydningen og diffusionskoefficienten. Resultaterne er sammenholdt mod en isoterm, for at tydeliggøre at kun for tilstandspunkter, som følger den isomorfe forudsigelse $\rho^{\gamma}/T =$ konstant, findes disse størrelse invariante. Det ses at selv med fastholdt værdi af $\gamma = 5.7$, er tegnene på isomorfer tydelige. Da stærke korrelationer og isomorfer er en forudsætning for hinanden, skulle der dermed kunne findes stærke korrelationer.

Forskellige metoder til at finde $\gamma = 5.7$ ud fra forskellige korrelationer for modellen er anvendt. Det viser sig at Lennard-Jones bidraget i sig selv ikke er nok til at komme i op på $\gamma = 5.7$, men til gengæld opfører bidraget sig konsistent med, hvad der ses for modeller der kun indeholder Lennard-Jones bidrag. Tidsmidling af fluktuationerne for virialet og den potentiel energi giver en øgning af både korrelationskoefficienten og γ , men er ikke konsistent nok til at være fuldt ud anvendelig for denne model. Det konkluderes altså at det atomare virial ikke kan bruges til at finde stærke korrelationer.

Det molekylære virial bliver beregnet i stedet for det atomare. Det giver en øgning af både korrelationen og af γ , men stadig ikke stærkt korrelerede og heller ikke en værdi af $\gamma = 5.7$. Det konkluderes altså, at det molekylære virial i sig selv ikke giver stærke korrelationer.

Der er altså ikke fundet nogen anvendelige metoder til at finde stærke korrelationer og dermed heller ingen værdi γ for de enkelte tilstandspunkter, på trods af at isomorfer findes til en rimelig approksimation.

14 Perspektivering

Her vil være en gennemgang af hvordan der kan arbejdes videre på selve modellen og hvordan teorierne som helhed vil blive testet/udviklet fremover.

Den testede model, er som nævnt igennem rapporten, en af de første molekylære model som er forsøgt testet for isomorfer. Resultaterne har været overbevisende og eksistensen af isomorfer er tydelig. Der er derfor gode håb for at andre og mere avancerede molekyle modeller også kan vise sig at have isomorfer, såfremt de også er stærkt korrelerede. Dette åbner altså op for muligheden af en rimelig bred eksistens af isomorfer og samtidig giver det, at flere forskellige simulerede modeller har isomorfer, håb for at kunne finde virkelige isomorfer.

I selve simularingsområdet, som giver mulighed for at undersøge i detaljer, er der flere ting som er er interessant at videreudvikle på. Selve modellen har stadig nogen spørgsmål som kan være interessante at få et dybere kendskab til, f.eks. om der er måder at finde stærke korrelationer, eller om der er helt andre måder at finde en værdi af γ på. Det kunne i den sammenhæng være interessant, at se om de sidste γ værdier i afsnit 11.4 kan give bedre isomorfer. Det kunne også være interessant, at undersøge frekvensen af fjederen og se om der en direkte sammenhæng mellem den og korrelationen. På Center for glas og tid er nogle af de ting som der konkret planlægges at undersøge i de næste par år, f.eks. at se, som allerede nævnt, på flere molekyle modeller. Derudover er man også interesseret i at se på, hvad der sker, når man begynder at gå dybere ned i kvantemekanikken og se hvordan det påvirker teorierne. Også andre former for simuleringer er interessante at se på. En af dem man er interesseret i at undersøge, er NVU simuleringer, hvor det i stedet for temperaturen er den potentielle energi som fastholdes. Modeller hvor der ikke er parpotentialer er også interessante at undersøge. Alt det her, er med et ønske om at se hvor vidtrækkende disse teorier er og hvori begrænsningerne ligger.

Det er naturligvis meget interessant at se på om disse teorier kan stå distancen i virkelige forsøg. Det er i dag meget krævende at måle de tidslige fluktuationer af virialet og den potentielle energi og det komplicere selvfølgelig det at finde en værdi for γ . En af de måder det kunne tænkes at gøres på, er samme måde som gjort i denne rapport og som det ses i [10]. Nemlig at finde et γ ved at se på kollaps for f.eks. diffusionskoefficienten og så antage, at den fundne værdi af γ er konstant og derefter lede efter forskellige invarianser. Indtil videre har det dog kun i begrænset omfang været muligt at undersøge teorierne.
15 Reference liste

Litteratur

- [1] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer simulations of liquids*. Oxford science publications, 2004.
- [2] Nicholas P. Bailey, Ulf R. pedersen, Niccoletta Gnan, and Jeppe C. Dyre Thomas B. Schrøder. Pressure-energy correlations in liquids ii. analysis and consequences. *The journal of chemical physics*, 129:184508–1– 184508–20, 2008.
- [3] Nicholas P. Bailey, Ulf R. Pedersen, Nicoletta Gnan, and Jeppe C. Dyre Thomas B. Schrøder. Pressure-energy correlations in liquids. i. results from computer simulations. *The journal of chemical physics*, 129:184507-1 - 184507-13, 2008.
- [4] G. Ciccotti and J. P. Ryckaert. Molecular dynamics simulation of rigid molecules. *Computer Physics reports*, 4:346–392, 1986.
- [5] Jeppe C. Dyre. Colloquium: The glass transition and elastic models of glass-foming liquids. *Reviews of modern physics*, 78:953–972, 2006.
- [6] Daan Frenkel and Berend Smit. Understanding molecular simulation. academic press, 2002.
- [7] Nicoletta Gnan, Thomas B. Schrøder, Nicholas P. Bailey, and Jeppe C. Dyre Ulf R. Pedersen. Pressure-energy correlations in liquids. iv. "isomorphs" in liquid phase diagram. *The journal of chemical physics*, 131:234504–1–234504–18, 2009.
- [8] Andrew R. Leach. Molecular modelling. Longman, 1996.
- [9] Ulf R. Pedersen, Gûnther H. Peters, Thomas B. Schrøder, and Jeppe C. Dyre. Correlated volume-energy fluctuations of phospholipid membranes: A simulation study. *The journal of chemical physics*, 114:2124–2130, 2010.
- [10] C. M. Roland, S Hensel-Bielowka, M. Paluch, and R. Casalini. Supercooled dynamics of glass-forming liquids and polymers under hydrostatic pressure. *Reports on Progress in Physics*, 68:1405–1478, 2005.
- [11] Daniel V. Schroeder. *Thermal Physics*. Addison Wesley Longmann, 2000.

- [12] Thomas B. Schrøder. Hopping in Disordered Media: A Model Glass Former and a Hopping Model. PhD thesis, Roskilde Universitet, 1999.
- [13] Thomas B. Schrøder, Nicoletta Gnan, Ulf R. Pedersen, Nicholas P. Bailey, and Jeppe C. Dyre. Pressure-energy correlations in liquids. v. isomorphs in generalized lennard-jones systems. *Endnu ikke publiceret*.
- [14] Thomas B. Schrøder, Ulf R. Pedersen, Nicholas P. Bailey, Søren Toxvaerd, and Jeppe C. Dyre. Hidden scale invariance in molecular can der waals liquids: A simulation study. *physical review E*, 80:041502– 1–041502–6, 2009.
- [15] J. M. Thijssen. Computational Physics. Cambridge University Press, 2007.
- [16] William R. Wade. An introduction to analysis. Prentice-Hall, 2000.

A Beregning af isomorf for IPL-væske

Her bliver det udledt hvordan man, som påstået i rapporten, kan se at IPLvæsker opfylder kravet for at være isomorf. Ligning 15 er udgangspunktet for udledningen. Tager man den naturlige logaritme på begge sider fås:

$$-U(R^{(1)})/k_bT_1 = ln(C_{12}) - U(R^{(2)})/k_bT_2$$
(65)

Ganger man nu igennem med k_b og T_1 kommer man frem til

$$-U(R^{(1)}) = ln(C_{12})k_bT_1 - U(R^{(2)})T_1/T_2$$
(66)

For at komme videre gøres der brug af ligningen for reducerede koordinater, ligning 14. Den giver, med lidt omskrivning, følgende brugbare sammenhæng

$$\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)^{1/3} r_i^{(1)} = r_i^{(2)} \tag{67}$$

Da denne skalering gælder for samtlige r kan ligning 66 omskrives til

$$-U(R^{(1)}) = ln(C_{12})k_bT_1 - U\left(\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)^{1/3}R^{(1)}\right)\frac{T_1}{T_2}$$
(68)

Idet der er tale om en IPL, gælder det at de potentielle energier er givet hhv. som

$$U(R^{(1)}) = \sum_{i < j} v(r_{ij}^{(1)}) = \sum_{i < j} Ar_{ij}^{(1)-n}$$
(69)

og, lidt mere kompliceret, som

$$U(R^{(2)}) = U\left(\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)^{1/3} R^{(1)}\right) = \sum_{i < j} v(r_{ij}^{(2)-n}) = \sum_{i < j} A\left(\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)^{1/3} r_{ij}^{(1)}\right)^{-n}$$
(70)

Idet de to $\rho\text{-værdier}$ er konstante kan de trækkes ud af summen og det giver:

$$U(R^{(2)}) = \left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)^{-n/3} \sum_{i < j} Ar_{ij}^{(1)-n}$$
(71)

Indsættes de to potentialer i ligning 66 fås

$$-\sum_{i< j} Ar_{ij}^{(1)-n} = \ln(C_{12})k_b T_1 - \left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)^{-n/3} \frac{T_1}{T_2} \sum_{i< j} Ar_{ij}^{(1)-n}$$
(72)

Side 73 af 79

Da det skal gælde for alle $R^{(1)}$ skal ledet som indeholder C_{12} forsvinde. Det sker når konstanten C_{12} er lig 1 og man ender op med

$$-\sum_{i < j} Ar_{ij}^{(1)-n} = -\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)^{-n/3} \frac{T_1}{T_2} \sum_{i < j} Ar_{ij}^{(1)-n}$$
(73)

For at få ligningen til at gå endeligt op, skal det gælde at

$$1 = \left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)^{-n/3} \frac{T_1}{T_2} \tag{74}$$

Dette kan, ved hjælp af et par simple omskrivninger, blive til det påstulerede resultat mellem isomorfe termodynamiske systemer

$$\frac{\rho_1^{n/3}}{T_1} = \frac{\rho_2^{n/3}}{T_2} \tag{75}$$

Dette resultat betyder at forholdet mellem de to størrelser er invariant for isomorfer

$$\frac{\rho^{n/3}}{T} = konstant \tag{76}$$

B Beregning af maksimum og minimum for korrelationskoefficienten R

For at bevise at korrelationskoefficienten, R, skal ligge mellem ± 1 , gøres der brug af Cauchy-Schwartz Inequality teoremet[16]. Det siger

$$|x \cdot y| \le ||x|| \ ||y|| \tag{77}$$

hvor

$$||x|| := \sqrt{\sum_{k=1}^{n} |x_k|^2} \tag{78}$$

Ligning 77 kan omskrive så

$$\frac{|x \cdot y|}{||x|| \, ||y||} \le 1 \tag{79}$$

Ligningen for R, er givet som

$$R = \frac{\langle \Delta W \Delta U \rangle}{\sqrt{\langle (\Delta W)^2 \rangle} \sqrt{\langle (\Delta U)^2 \rangle}}$$
(80)

Her er tælleren gennemsnittet af produktet af afvigelserne for hhv. U og W. Det kan skrives på sumform:

$$\langle \Delta W \Delta U \rangle = \frac{\sum_{n=1}^{n} \Delta W \Delta U}{n} \tag{81}$$

Altså kan gennemsnittet skrives som summen af alle produktafvigelserne divideret med totale antal gange der er summeret. På samme måde kan de enkelte led i nævneren i ligning 80 omskrives på sumform

$$\sqrt{\langle (\Delta W)^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\sum\limits_{1}^{n} (\Delta W)^2}{n}}$$
(82)

Det betyder at ligning 80 kan omskrives til

$$R = \frac{\frac{\sum\limits_{1}^{n} \Delta W \Delta U}{n}}{\sqrt{\frac{\sum\limits_{1}^{n} (\Delta W)^{2}}{n}} \sqrt{\frac{\sum\limits_{1}^{n} (\Delta U)^{2}}{n}}}$$
(83)

Ligningen kan reduceres idet n går ud med sig selv og dermed fås

$$R = \frac{\sum_{1}^{n} \Delta W \Delta U}{\sqrt{\sum_{1}^{n} (\Delta W)^2} \sqrt{\sum_{1}^{n} (\Delta U)^2}}$$
(84)

Det kan nu ses at tælleren er skalarproduktet mellem ΔU og ΔW skrevet på sumform dvs.

$$\Delta W \cdot \Delta U = \sum_{1}^{n} \Delta W \Delta U \tag{85}$$

Samtidig gælder for ledene i nævnerne

$$||\Delta W|| = \sqrt{\sum_{1}^{n} (\Delta W)^2}$$
(86)

Det betyder at ligningen for R kan skrives som:

$$R = \frac{\Delta W \cdot \Delta U}{||\Delta W|| \, ||\Delta U||} \le 1 \tag{87}$$

Dette er netop det samme som ligning 79 bortset fra, at man ikke har absolut værdien af tælleren. Dermed kan R godt antage negative værdier. Da det gælder at hvis $a \leq b$ så $-a \geq -b$ betyder det at R kan antage værdier mellem -1 og 1.

C Udregning af reducerede og dimensionsløse størrelser

For at kunne udtale sig generelt om simulerings resultater er det en fordel at simulere med reducerede værdier. Det er også blevet gjort i denne rapport. Her vil der være en redegørelse af de grundlæggende reducerede størrelser og hvordan dimensionsløse størrelser findes ved hjælp af disse.

C.1 Reducerede størrelser

Idet der arbejdes med mekaniske energier og kræfter er der behov for tre forskellige størrelser som repræsenterer tid, længde og masse. De tre anvendte størrelser der måles i forhold til er[6]: σ med enhed længde, ϵ med enhed energi og partiklernes masse, m. Dette giver mulighed for at få enheden tid, således at en reduceret tid er givet som

$$t^* = t/(\sigma\sqrt{m/\epsilon}) \tag{88}$$

For at få enheden temperatur skal også Boltzmanns konstant anvendes og er givet ved ϵ/k_b således at den reducerede temperatur er givet som

$$T^* = k_b * T/\epsilon \tag{89}$$

* repræsenterer den reducerede størrelse og størrelserne der reduceres med er σ_p , ϵ_p og m_p , som alle er for den store phenylgruppe.

De fysiske størrelser der er anvendt til simuleringer i denne rapport, er taget fra [14]. I [14] er de fysiske størrelser som temperatur og densitet opgivet i almindelige enheder. Derfor har det være nødvendigt at omregne til dimensionsløse størrelser. Her vil det kort blive gennemgået hvordan de omregninger ser ud.

Udregning af densitet

Masserene af methyl og phenyl er på hhv. $m_m = 15.035u$ og $m_p = 77.106u$. Dvs. at den totale masse af en samlet partikel er

$$m_{tot} = m_m + m_p = 92.142u = 1.53 \cdot 10^{-25} kg \tag{90}$$

Densiteterne som anvendes er $\rho_1 = 1006kg/m^3$, $\rho_2 = 1109kg/m^3$ og $\rho_3 = 1166kg/m^3$. Den densitet det gøres brug af i simuleringerne er målt i antal partikler i stedet for masse. Derfor omregnes densiteterne til

$$\rho_p = \frac{N}{V} \tag{91}$$

For at omregne til densiteterne divideres de med massen af en partikel. Det betyder, at ρ_1 , målt i partikler pr. volumen, bliver

$$\rho_{p1} = \frac{N}{V} = \frac{\rho_1}{m_{tot}} = 6.575 \cdot 10^{27} m^{-3} \tag{92}$$

For at gøre størrelsen dimensionsløs ganges der nu med $(\sigma_p)^3$ da dette er den længde som der måles i forhold til og den skal udspænde det volumen partiklerne er i. Dvs. at den reducerede densitet er givet som

$$\rho_1^* = \rho_{p1} \cdot (\sigma_p)^3 = 6.575 \cdot 10^{27} m^{-3} \cdot (0.4963 \cdot 10^{-9} m)^3 = 0.80376$$
(93)

Tilsvarende fås de to andre densiteter som $\rho_2^* = 0.88608$ og $\rho_3^* = 0.93162$

C.2 Fra reduceret til dimensionsløst

Her er en gennemgang af, hvordan man kommer fra de reducerede størrelser('*'), til de tilsvarende dimensionsløse størrelser(' \sim ')

Udregning af D

I rapporten arbejdes med den dimensionsløse diffusionskoefficient, \tilde{D} , givet som

$$\tilde{D} = D\sqrt{m/k_b T} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} \tag{94}$$

Da de diffusionskoefficienter der fittes efter i rapporten findes som $D^*(\text{altså})$ reduceret i forhold til σ_p , ϵ_p og m_p) skal der omregnes fra den ene til den anden. Her vil det i skridt blive vist hvordan det sker.

Da D har enhed $[m^2/s]$, kan der omregnes fra D^* ved at gange med enheden for længde i anden og dividere med tiden. Det giver

$$D = D^* \frac{\sigma_p^2}{\sigma_p / \sqrt{m/\epsilon}} = D^* \sigma \sqrt{\epsilon/m}$$
(95)

Dette kan indsættes i ligning 94

$$\tilde{D} = D^* \sigma_p \sqrt{\epsilon_p / m} \sqrt{m / k_b T} \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}$$
(96)

Samtidig kan det udnyttes at

$$\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} = \left(\frac{\rho^*}{\sigma_p^3}\right)^{1/3} = \frac{(\rho^*)^{1/3}}{\sigma_p}$$
(97)

Side 78 af 79

Det giver nu følgende sammenhæng mellem D^* og \tilde{D}

$$\tilde{D} = D^* \sigma_p \sqrt{\epsilon_p / m} \sqrt{m/k_b T} \frac{(\rho^*)^3}{\sigma_p} = D^* \sqrt{\frac{\epsilon_p}{k_b T}} (\rho^*)^{1/3}$$
(98)

Til sidst udnyttes at temperaturen T kan skrive som

$$T = \frac{T^* \epsilon_p}{k_b} \tag{99}$$

Indsættes dette når man den endlige sammenhæng:

$$\tilde{D} = D^* \frac{(\rho^*)^{1/3}}{\sqrt{T^*}} \tag{100}$$

Udregning af \tilde{t}

I rapporten anvendes også tiden som både reduceret og dimensionløs. Den reducerede t^* er målt i forhold til ϵ , σ og m. t^* er altså givet som

$$t^* = \frac{t}{\sigma\sqrt{m/\epsilon}} \tag{101}$$

hvor t er den almindelige tid med enhed.

Den anden tid der arbejdes med er $\tilde{t},$ som også er dimensionsløst, er defineret som

$$\tilde{t} = \frac{t}{\frac{\sqrt{m/k_b T}}{\rho^{1/3}}} \tag{102}$$

Isolerer man t i ligning 101 og indsætter i ligning 102 får man

$$\tilde{t} = \frac{t^* \sigma \sqrt{m/\epsilon}}{\frac{\sqrt{m/k_b T}}{\rho^{1/3}}}$$
(103)

For at komme videre udnyttes det at

$$k_b T = T^* \epsilon \tag{104}$$

og at

$$\rho^{1/3} = (\rho^*)^{1/3} / \sigma \tag{105}$$

Med de to sammenhænge kan man reducere sig frem til den endelige sammenhæng

$$\tilde{t} = t^* (\rho^*)^{1/3} \sqrt{T^*} \tag{106}$$