

Projekt nr C.4.1

Wyznaczanie temperatury i ciśnienia gazu z oddziaływaniem Lennarda–Jonesa metodami dynamiki molekularnej

Wprowadzenie

Fizyka

Rozważamy model gazu rzeczywistego czyli zbiór atomów oddziaływujących z sobą siłami dwucząstkowymi wynikającymi z potencjału Lennarda-Jonesa, który ma postać:

$$\varphi(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (1)$$

gdzie A i B są stałymi dodatnimi, zaś r jest odległością pomiędzy atomami. Potencjał (1) zapisujemy często w innej, wygodniejszej postaci:

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad \sigma = \left(\frac{A}{B} \right)^{\frac{1}{6}}, \quad \varepsilon = \frac{A^2}{4B} \quad (2)$$

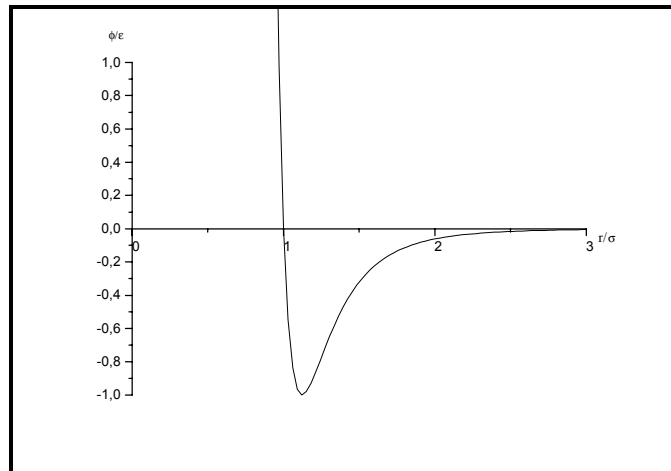
Potencjał ten nazywany jest też potencjałem 6-12. Wykładnik potęgi równy 6 wynika z przyciągającego oddziaływania Van der Waalsa pomiędzy wyindukowanymi dipolami elektrycznymi neutralnych atomów. Natomiast wybór wykładnika potęgi równego 12 w potencjale odpychającym nie posiada specjalnego fizycznego uzasadnienia, poza wymogiem analitycznej prostoty i żądaniem, aby był większy od 6. Okazuje się, że dla tak wybranego potencjału udaje się zadowalająco opisać własności termodynamiczne, np. gazów szlachetnych o niewielkich gęstościach, odpowiednio dobierając parametry ε oraz σ dla każdego rodzaju gazu. Wartości liczbowe tych parametrów podane są w Tabeli 1.

Tabela A

atom	ϵ/k_B [K]	σ [nm]
H	8.6	0.281
He	10.2	0.228
C	51.2	0.335
N	37.3	0.331
O	61.6	0.295
F	52.8	0.283
Ne	47.0	0.272
S	183.0	0.352
Cl	173.0	0.335
Ar	119.8	0.341
Br	257.2	0.354
Kr	164.0	0.383

Potencjał Lennarda-Jonesa posiada następujące własności (Rys. 1):

1. charakter przyciągający i spadek jak $1/r^6$ dla dużych odległości między atomami;
2. dla małych odległości pojawia się silnie odpychający rdzeń o promieniu $r = \sigma$ [$\phi(\sigma)=0$];
3. parametr ϵ jest miarą energii przyciągania (inaczej jest to głębokość minimum potencjału, które występuje dla $r=2^{1/6}\sigma$);
4. charakter krótkozasięgowy, tzn. potencjał 6-12 jest zaniedbywalnie mały dla $r > 3.5 \sigma$.



Rys. 1. Potencjał Lennarda-Jonesa (odległość r jest mierzona w jednostkach σ , natomiast potencjał ϕ w jednostkach ϵ).

Numeryka

Zgodnie z dynamiką molekularną wyznaczamy podstawowe własności termodynamiczne gazu korzystając z rozwiązań równań ruchu Newtona dla układu wielu atomów. Równanie Newtona dla pojedynczego atomu ma postać

$$m\bar{a} = - \sum_{i \neq j} \nabla \Phi_{ij} \quad , \quad (3)$$

gdzie $\Phi_{ij} = \varphi(r_{ij})$.

Równanie ruchu dla każdego atomu możemy rozwiązać za pomocą algorytmu Verleta w formie “prędkościowej”. Odpowiednie rozwiązania mają postać:

$$\begin{aligned} \bar{r}_{n+1} &= \bar{r}_n + \bar{v}_n \Delta t + \frac{1}{2} \bar{a}_n (\Delta t)^2 \\ \bar{v}_{n+1} &= \bar{v}_n + \frac{1}{2} (\bar{a}_n + \bar{a}_{n+1}) \Delta t \end{aligned} \quad (4)$$

W celu wygodnego zobrazowania ruchu atomów na ekranie monitora wystarczy rozważyć składowe x oraz y wektorów położenia i prędkości.

Siły działające pomiędzy parami cząstek uwzględniane są dla odległości mniejszej niż r_0 (promień obcięcia oddziaływań). Dla odległości większej od r_0 zakładamy, że siły i potencjały dwucząstkowe przyjmują wartość równą zero. W celu zachowania całkowitej energii układu atomów należy wprowadzić tzw. potencjał przesunięty, który zapobiega nieciągłości energii potencjalnej dla $r = r_c$. Jeśli oznaczymy $\varphi_c = \varphi(r_0)$, to potencjał użyty do obliczania całkowitej energii będzie wyrażony wzorem:

$$\varphi^s(r) = \begin{cases} \varphi(r) - \varphi_c & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (5)$$

Pomimo zastosowania promienia obcięcia oddziaływań istnieje jednak wpływ atomów będących w odległości większej niż r_0 . Wpływ ten uwzględniamy za pomocą dalekozasięgowych poprawek do potencjału i ciśnienia

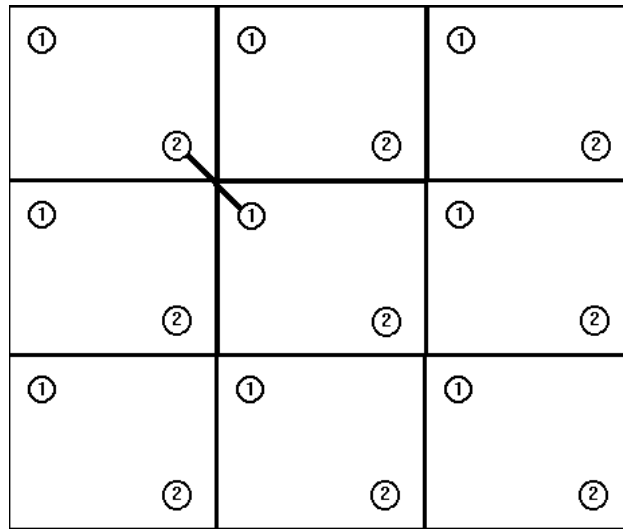
$$E_{LRC}^* = \frac{8}{9} \pi N \rho^* r_c^{*-9} - \frac{8}{3} \pi N \rho^* r_c^{*-3} \quad (6)$$

$$P_{LRC}^* = \frac{32}{9} \pi \rho^{*2} r_c^{*-9} - \frac{16}{3} \pi \rho^{*2} r_c^{*-3} \quad (7)$$

Wielkości z gwiazdką są to tzw. wielkości zredukowane, wyrażone w jednostkach utworzonych za pomocą parametrów σ oraz ε , czyli:

$$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon}, \quad E^* = \frac{E}{\varepsilon}, \quad P^* = \frac{P \sigma^3}{\varepsilon}, \quad f^* = \frac{f \sigma}{\varepsilon}, \quad \rho^* = \rho \sigma^3 \quad (8)$$

Żądamy, aby układ atomów spełniał tzw. okresowe warunki brzegowe. W tym celu zakładamy, że rozważana komórka centralna otoczona jest identycznymi replikami tej samej komórki (Rys. 2). Oznacza to, że rozważana cząstka **i** oddziałuje jedynie z najbliższą położoną repliką cząstki **j**. Jest to tzw. zasada najbliższego obrazu, która jest zgodna z przyjętym obcięciem oddziaływań pod warunkiem, że promień obcięcia jest mniejszy niż $L/2$. Wtedy dla danej cząstki **i** istnieje dokładnie jeden obraz cząstki **j** (może być to cząstka **j** w komórce centralnej lub w jej replice), którego odległość od cząstki **i** jest mniejsza niż $L/2$.



Rys. 2. Przykład okresowych warunków brzegowych w dwu wymiarach. Oddziaływanie między cząstkami 1 i 2 zgodne z zasadą najbliższego obrazu jest pokazane pogrubioną linią.

Zasada najbliższego obrazu wymaga dokonania następującej transformacji odległości cząstek:

przez $\vec{r}(i)$ oznaczmy położenie cząstki **i**, a przez $\Delta\vec{r} = \vec{r}(i) - \vec{r}(j)$ wektor wzajemnego położenia cząstek **i** oraz **j**.

Jeżeli $|\Delta\vec{r}| > L/2$, to $\Delta\vec{r} \rightarrow \Delta\vec{r} - \text{sgn}(\Delta\vec{r}) * L$,

jeżeli $|\Delta\vec{r}| < L/2$, to $\Delta\vec{r} \rightarrow \Delta\vec{r} + \text{sgn}(\Delta\vec{r}) * L$.

Zadania do wykonania

1. Przyjąć liczbę atomów N (od kilkunastu do kilkudziesięciu) oraz rozmiary komórki centralnej L (od 20 do 40σ).
2. Zadać warunki początkowe dla położenia i prędkości atomów, np. położenia początkowe w węzłach prostokątnej siatki, a prędkości początkowe równe zero.
3. Dla kroku czasowego $\Delta t = 0.0001 - 0.01$ rozwiązać równania ruchu za pomocą algorytmu Verleta. Stosować przy tym zasadę najbliższego obrazu.
4. Dla każdego kroku czasowego wyznaczać chwilowe wartości energii całkowitej, energii kinetycznej, temperatury i ciśnienia oraz ich średnie termodynamiczne po wielu krokach czasowych.
5. Trajektorie atomów przedstawiać graficznie.

Literatura

- [1] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, "Fizyka ciała stałego"
- [2] H. Gould, J. Tobochnik, "An Introduction to Computer Simulation Methods"
- [3] M. P. Allen, D. J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids"