

Кафедра Электрохимии
Лаборатория Химии Высоких Энергий

Численное построение фазовой диаграммы системы с близкодействующими силами

Курсовая работа
по физической химии
студентки 411 группы
Брилинг К.Р.

Научный руководитель:
к.ф-м.н., с.н.с. Лайков Д.Н.
Преподаватель:
к.ф-м.н., доц. Боченкова А.В.

1. Построить кусочно-многочленный потенциал, приближающий потенциал Леннард-Джонса в окрестности ямы.
2. Создать программу для проведения молекулярно-динамических расчётов микроканонического ансамбля с периодическими граничными условиями.
3. Построить диаграмму состояния в окрестности тройной точки в координатах $E - V$.

Потенциал

Потенциал (общий вид)

$$U_{LJ}(r) = \varepsilon \left(\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right)$$

$$U_q^p(r) = \begin{cases} c (b^2 - r^2)^p - d (b^2 - r^2)^q & (r \leq b) \\ 0 & (r > b) \end{cases}$$

УСЛОВИЯ: $U_q^p(r_0) = 0$, $\left. \frac{\partial U_q^p}{\partial r} \right|_{r_m} = 0$, $U_q^p(r_m) = -\varepsilon$

$$c = \tilde{c} \left(1 - \frac{r_0^2}{b^2} \right)^{-p} \quad d = \tilde{c} \left(1 - \frac{r_0^2}{b^2} \right)^{-q} \quad b = \sqrt{\frac{t_m r_0^2 - r_m^2}{t_m - 1}}$$

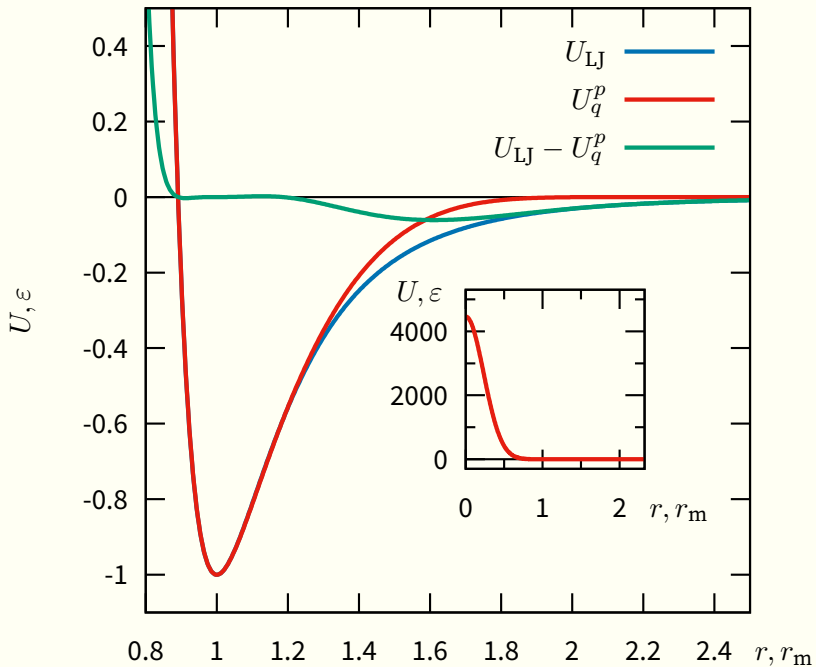
$$\left(t_m = (b^2 - r_m^2)/(b^2 - r_0^2), \quad \tilde{c} = -\varepsilon / (t_m^p - t_m^q) \right)$$

$$p = 50, \quad q = 7$$

вычислительная сложность: 16 сложений, 21 умножение

$$b \approx 2.3258 r_m, \quad c \approx 4466.8 \varepsilon, \quad d \approx 4.8627 \varepsilon$$

$$U_q^p(0) \approx 4.5 \cdot 10^3 \varepsilon, \quad \left. \frac{\partial^2 U_q^p}{\partial r^2} \right|_{r_m} - \left. \frac{\partial^2 U_{LJ}}{\partial r^2} \right|_{r_m} \approx 0.002 \varepsilon / r_m^2$$



Программа

Уравнения движения

Уравнения Ньютона для N классических частиц:

$$\frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \equiv \vec{a}_i = \frac{\vec{F}_i}{m_i} \quad (i = 1, \dots, N)$$

Метод Верле с явным использованием скоростей:

$$\begin{aligned}\vec{v}(t + \Delta t/2) &= \vec{v}(t - \Delta t/2) + \Delta t \cdot \vec{a}(t) \\ \vec{r}(t + \Delta t) &= \vec{r}(t) + \Delta t \cdot \vec{v}(t + \Delta t/2)\end{aligned}$$

Расчёт энергии

| | | | | | |
|---|---|----------|----------|----------|---|
| 1 | 9 | 7 | 8 | 9 | 7 |
| 2 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 |
| 3 | 6 | 4 | 5 | 6 | 4 |
| 4 | 9 | 7 | 8 | 9 | 7 |
| 5 | 3 | 1 | 2 | 3 | 1 |
| | A | B | C | D | E |

Diagram illustrating energy calculation on a 5x5 grid. The grid contains numerical values. A central 3x3 subgrid (rows 2-4, columns B-D) is highlighted with a thick black border. The values in this subgrid are: Row 2: 1, 2, 3; Row 3: 4, 5, 6; Row 4: 7, 8, 9. Red arrows indicate connections between the central cell (3, B) and its eight neighbors: (2, B), (2, C), (3, A), (3, C), (4, B), (4, C), (4, A), and (4, D). A blue double-headed arrow connects the cell (3, D) to the cell (3, E).

Производительность

$\Delta E/N = 2.5$, $V/N \approx 0.83$ (жидкость), 131072 шагов

1372 частиц 10 минут 4.8 мс на шаг

10976 частиц 1.5 часа 42 мс на шаг

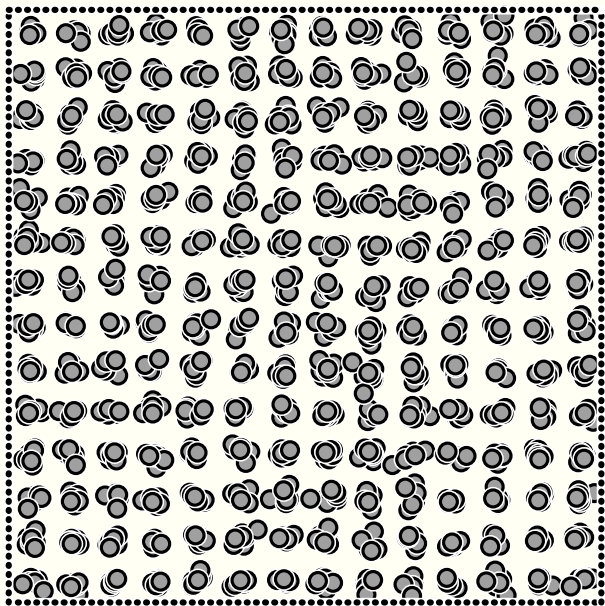
$$N_2/N_1 = 8, \quad t_2/t_1 \approx 8.8$$

(AMD FX™-8350, 4000 MHz)

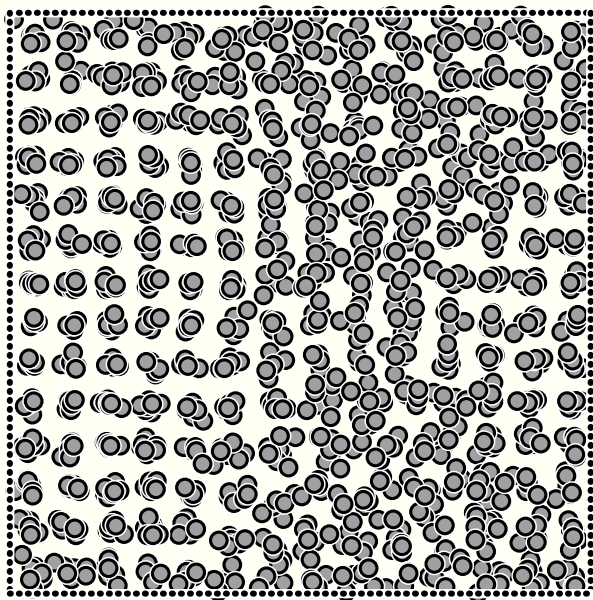
Фазовая диаграмма

1. запрещённая область: $U > E$
2. кристалл / кристалл + пар
3. кристалл / жидкость
4. жидкость / жидкость + пар

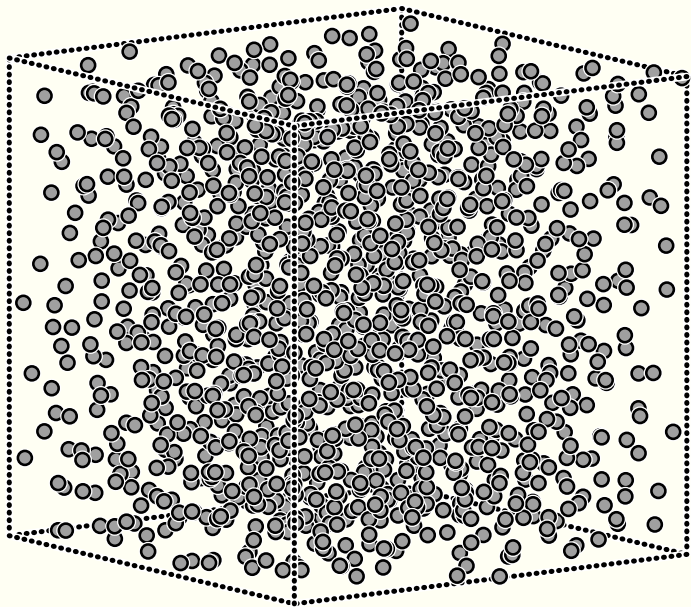
Кристалл



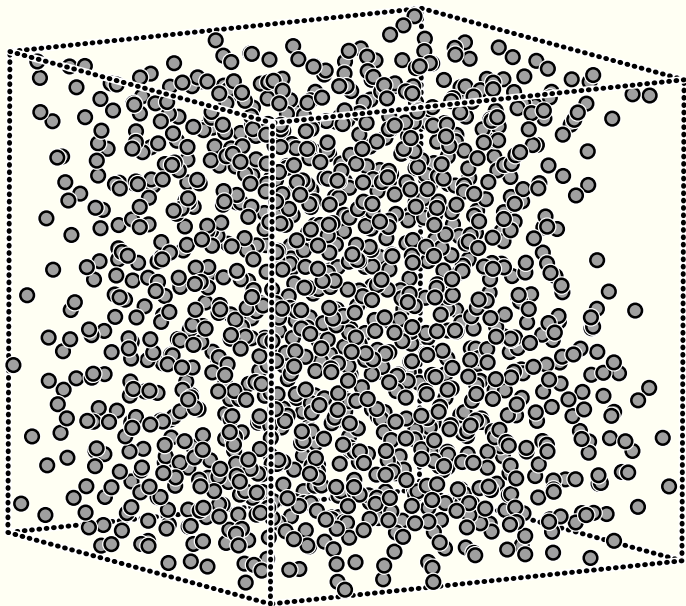
Плавление



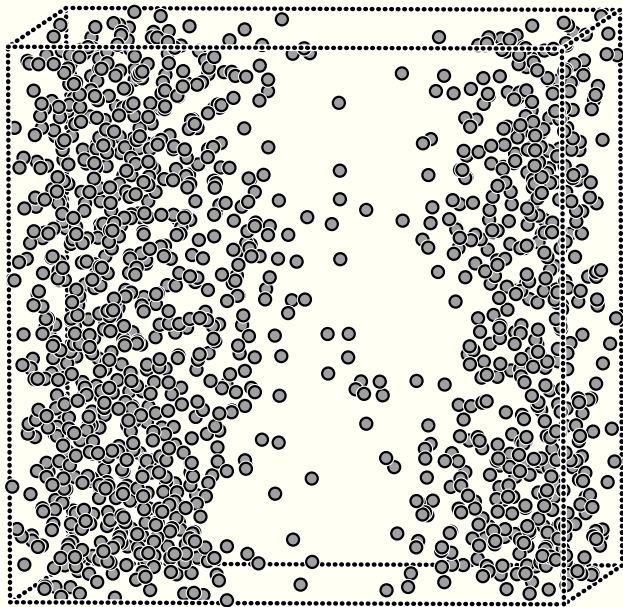
Жидкость



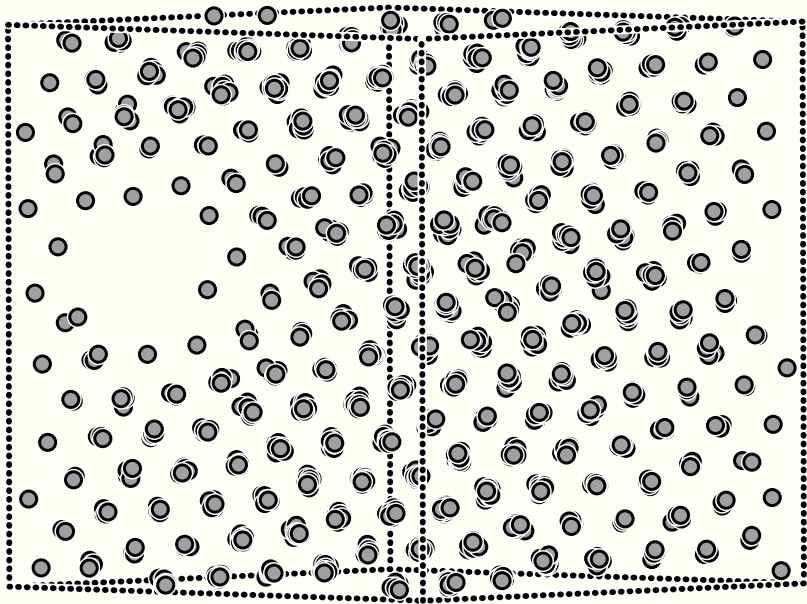
Жидкость с пузырьём



Жидкость и пар

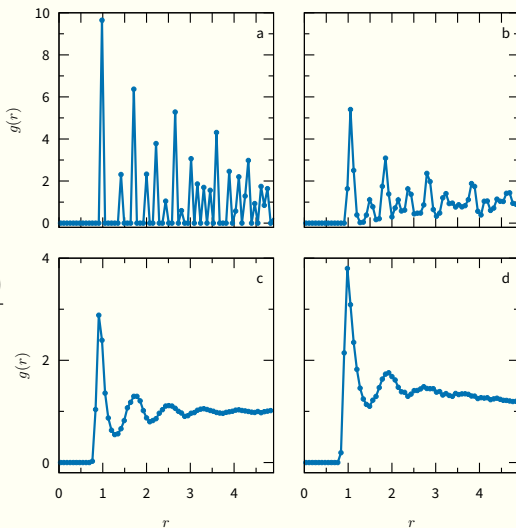


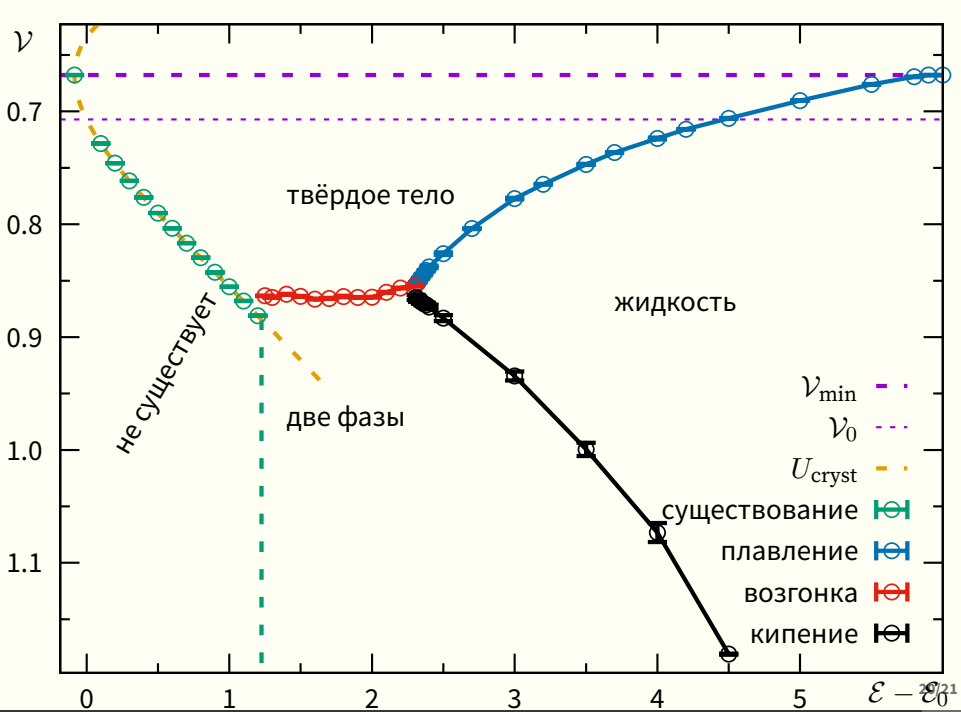
Кристалл с пузырьём



Функция радиального распределения

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{N/V} = \frac{N_p(r)/\Delta V(r)}{N/V}$$





Выводы

1. Возможно построить кусочно-многочленное приближение потенциала Леннард-Джонса в значимой области расстояния между частицами.
2. У вещества с таким потенциалом существуют твёрдое, жидкое и газообразное состояния.
3. Можно зафиксировать переходы между состояниями вещества и построить фазовую диаграмму в координатах $E - V$.
4. Координаты тройной точки (твёрдое-жидкое-газообразное):
 $\Delta \mathcal{E} = 2.305 \pm 0.005$, $\mathcal{V} = 0.858 \pm 0.001$.