

ВТОРОЕ ЗАДАНИЕ

Автор: Маллаев Руслан

От: 11 мая 2023 г.

Содержание

1	Теоретическое введение и методы	2
2	Результаты	2
2.1	Термодинамическое интегрирование	2
2.2	Метод Уидома	3
2.3	Проверка в БКА	3
3	Выводы	4

1 Теоретическое введение и методы

Для жидкости или газа избыточную энергию Гельмгольца можно получить разными способами.

- термодинамическое интегрирование

$$U = \sum_{i < j \leq N-1} U_{LJ}(r_{ij}) + f(\lambda) \sum_{i \leq N-1} U_{LJ}(r_{iN})$$

Где U_{LJ} это потенциал Леннард-Джонса с параметром $\varepsilon = \varepsilon_0$.

$$F_N - F_{N-1} = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle d\lambda$$

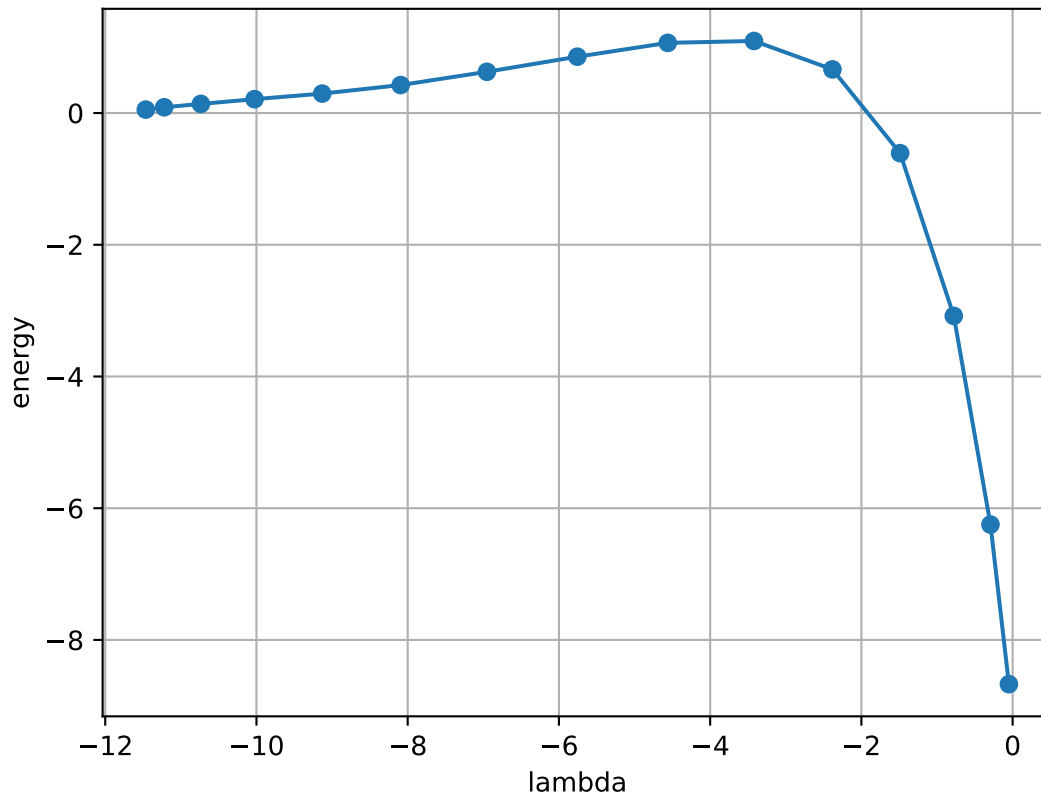
где λ_{\min} и λ_{\max} это параметры соотв. $f(\lambda) = 0$ $f(\lambda) = 1$. Функцию f берем $f = e^\lambda - c$, где $c = 10^{-5}$

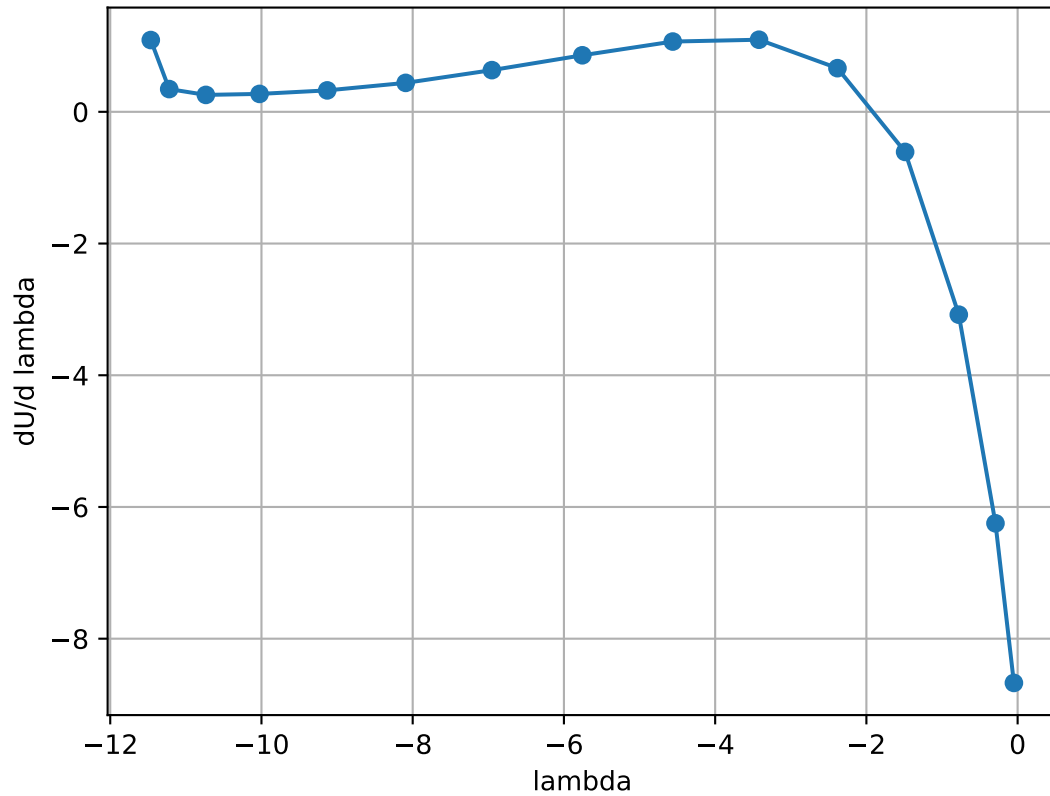
- Для интегрирования используется формула Гаусса-Кронрода. Это метод численного интегрирования, позволяющий повысить алгебраический порядок точности методов на основе интерполяционных формул путём специального выбора узлов интегрирования без увеличения числа используемых значений подынтегральной функции. (в нашем случае 15 узлов, 8 весов вместе с центральным)
- метод Уидома

2 Результаты

2.1 Термодинамическое интегрирование

Для каждого из 15 ε найдем среднее значение потенциальной энергии из логов, по ним найдем $\left\langle \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right\rangle$ Используем температуру 1.4 и плотность 0.76.





Интегрируем методом Кронрода и получаем $\Delta F = -0.930$. Для этого метода погрешность определяется как $\delta\Delta F = (200|I - I_G|)^{1.5} = 1$ при $\Delta F_G = -0.935$. Это много, оценим погрешность, как $\delta\Delta F = (2|I - I_G|) = 0.01$

2.2 Метод Уидома

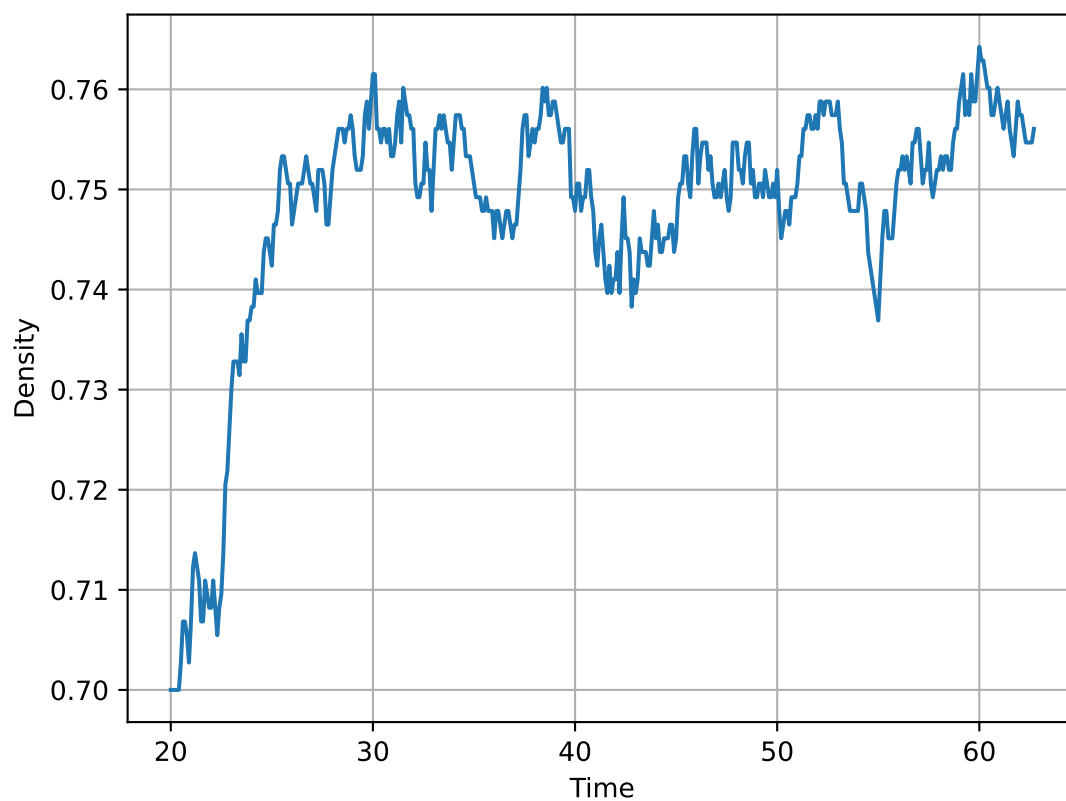
В методе Уидома посчитаем химический потенциал:

$$\mu_{ex} = -kT \ln \langle \exp(-(U_{N+1} - U_N)/k_B T) \rangle$$

Усредняя последний столбец из логов получаем $\Delta F = 2.191$ с погрешностью $\sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} = 0.031$

2.3 Проверка в БКА

Запустим симуляцию БКА с летучестью $fug = \rho kT \exp(\mu_{ex}/kT)$ с начальной плотностью 0.7 и проверим, выйдет ли она на плотность, используемую при расчете хим потенциала. Для графика используется значение хим потенциала, полученное путем термодинамического интегрирования. Если посмотреть на график, то можно увидеть, что система достаточно быстро выходит на близкое значение плотности, что подтверждает верность расчетов:



3 Выводы

- В работе получили значения свободных энергий разными способами. Метод Уидома почему то дает странные значения, хотя я выводил и значения хим потенциала, и разность энергий и смотрел по обоим значениям. Также значения были проверены в БКА.