

Studio sul moto di particelle di un gas confinato in una sfera

Metodi di Calcolo per la Chimica

Niki Balestrieri ID 2001512

30/06/2023

1 Introduzione

La trattazione è volta allo studio del comportamento delle particelle di un fluido contenuto in un recipiente sferico, per un'analisi sia a livello fenomenologico che grafico. Si procederà quindi alla descrizione della metodologia utilizzata per simulare il moto delle particelle, partendo dal caso più semplice di un'unica particella, per studiare l'urto con la parete, per poi aumentare a due o più particelle, analizzandone quindi anche le reciproche interazioni.¹ Questa analisi verrà compiuta su parametri costanti come ad esempio il volume della sfera, la temperatura e la massa delle particelle. Si porrà particolare attenzione anche alla conservazione dell'energia totale del sistema e alle variazioni di energia potenziale e cinetica, nonché all'osservazione degli urti², particella-particella³ e parete-particella, e la non sovrapposizione delle masse nello spazio. Seguiranno considerazioni su condizioni iniziali, condizioni al contorno e discretizzazione, utili a una rappresentazione fisica del modello il più possibile vicino alla realtà. Da specificarsi che la parte di implementazione e i codici riportati sono realizzati in Python 3.

2 Modello fisico e assunzioni

Prendiamo come situazione di partenza una sfera, di volume arbitrario e regolare, all'interno della quale si trova un gas a temperatura ambiente e pressione costante. Per quanto riguarda il gas al suo interno per semplicità si farà riferimento all'Argon, per due motivi: in primis ne conosciamo la massa da letteratura e in secondo luogo è un gas nobile, di conseguenza nelle interazioni tra particelle non avremo reazioni di nessun tipo, grazie allo shell elettronico saturo, a meno di elevate temperature o pressioni, le quali non riguardano il caso in analisi.⁴ Altre costanti sono σ ed ϵ , parametri del

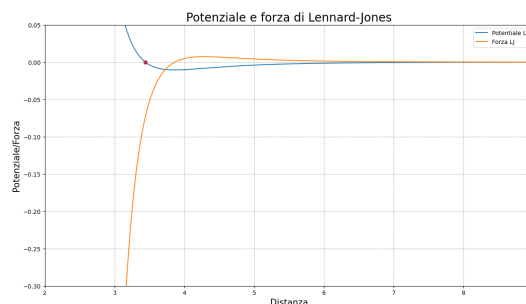
potenziale di Lennard-Jones:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{1,2}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{1,2}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Questa equazione rappresenta un metodo empirico per definire le interazioni interatomiche ed intermolecolari, in funzione di ϵ profondità della buca del potenziale e σ distanza interatomica, o meglio raggio della sfera che approssima l'atomo; r è la distanza tra una particella e l'altra. ϵ mi determina l'energia minima per separare due atomi, quindi più cresce e più forte sarà l'attrazione, mentre σ è un parametro particolarmente delicato, infatti indica la distanza a cui il potenziale è zero, che rappresenta la distanza minima tra due atomi o molecole. Più σ è piccolo, più vicine devono essere le particelle per interagire, tuttavia le particelle non dovrebbero mai stare eccessivamente vicine, altrimenti le forze di repulsione farebbero schizzare la velocità delle particelle. La forza di Lennard-Jones è la derivata del potenziale rispetto alla distanza, ed è proporzionale a ϵ e σ :

$$F(r) = -\frac{dU(r)}{dr} = 24\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

La forza di Lennard-Jones è attrattiva a distanze maggiori di σ e repulsiva a distanze inferiori di σ .



Dal grafico del potenziale di Lennard-Jones notiamo che la buca del potenziale ha una profondità ϵ e una larghezza σ . A distanze maggiori di σ , il potenziale diventa repulsivo, mentre a distanze inferiori a σ , il potenziale diventa attrattivo. Il punto evidenziato in rosso rappresenta il valore di σ , pari a $\sigma=3.44$, notando che prima di σ il segno del potenziale/forza è positivo, dopo σ diventa negativo. Il punto di minimo della buca indica la zona di assenza di forza attrattiva o repulsiva, quindi di stabilità. Da specificare che i parametri σ e ϵ per

¹Basterà variare nel codice la sezione 'CONSTANT: TOTAL PARTICLES.'

²L'urto verrà sempre inteso come elastico: questa semplificazione è fatta per conservare l'energia totale del sistema.

³Tra le particelle avviene un urto elastico seppur sia da verificare a che distanza questo avvenga, causa repulsione elettronica. Notare bene il parametro σ di Lennard-Jones.

⁴Il caso qui analizzato prende come assunzioni le più semplici possibili, tuttavia è possibile studiare anche altre particelle con l'implementazione ulteriore di come queste reagiscono tra loro.

l'Argon sono presenti in letteratura. La formula del potenziale di Lennard-Jones è funzionale per svariati motivi, tra cui il calcolo dell'accelerazione tramite la legge del moto di Newton, difatti essendo la massa nota:

$$-\frac{dU(r)}{dr} = F(r) \rightarrow a = \frac{F(r)}{m} \quad (3)$$

L'accelerazione delle particelle è per l'appunto uno dei parametri che sono di interesse nella definizione del moto delle particelle, assieme alla loro posizione e velocità. Quindi per calcolarle step dopo step così da poter analizzare le dinamiche complessive del moto, sarà necessario fornire le loro condizioni iniziali ⁵. Quindi una volta settate le condizioni iniziali si seguirà il seguente percorso iterativo:

- Impongo le I.C.
- Inizializzo le posizioni (x,y,z) e le velocità (v_x, v_y, v_z) delle particelle
- Calcolo le forze iniziali delle particelle tramite Lennard-Jones
- Riaggiorno la posizione delle particelle
- Salvo le vecchie forze e calcolo le nuove su tutte le particelle con le posizioni aggiornate
- Aggiorno le velocità di tutte le particelle sfruttando vecchie e nuove forze, tramite una media

2.1 Posizione

Inserisco le particelle in maniera casuale nella sfera, facendo una distribuzione uniforme in una griglia tra -r e r, tuttavia evitando che queste siano troppo vicine facendo un controllo con il parametro σ . Quindi verifico che non si sovrappongano⁶. In questo caso, come nei successivi, utilizzo coordinate cartesiane e non sferiche per omogeneità negli algoritmi: seppur nello studio degli urti sarebbero più semplici delle coordinate sferiche riguardo l'angolo di rimbalzo, perderei l'utilizzo delle formule del moto di Newton perchè non potrei più usare il moto rettilineo uniforme ma dovrei usare uno rettilineo e due circolari⁷.

2.2 Velocità

La velocità iniziale non può essere nulla nelle I.C., infatti in natura non troverò mai particelle ferme. Considero la formula di Maxwell-Boltzman, utilizzata per calcolare la distribuzione delle velocità delle particelle in un gas ideale a una certa temperatura.

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (4)$$

La temperatura è nota prendendo come riferimento 300K, ossia la temperatura ambiente. Prendo le velocità in maniera randomica da questa distribuzione.

2.3 Accelerazione

L'accelerazione nelle I.C. la impongo come nulla, anche perchè questa mi sarà data poi dal calcolo della forza di Lennard-Jones. Non impongo le accelerazioni iniziali tutte uguali a un certo valore (es. $a=1 \forall a_n$) poichè in quel caso la prima energia che calcolo non avrà un valore corretto, col fatto che nello step successivo io ricalcolo l'accelerazione tenendo conto delle interazioni tra le varie particelle avendo queste cambiato posizione: difatti è sempre bene ricordare che l'accelerazione dipenda dalle reciproche posizioni tra le particelle ⁸.

3 Risultati

Dopo aver imposto le I.C. procedo alla verifica delle new conditions tramite le energie totali, potenziali e cinetiche di ogni particella. Ricordo la formulazione, in questo ordine, di energia potenziale, cinetica e totale del sistema:

$$U_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{1,2}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{1,2}} \right)^6 \right] \quad (5)$$

$$E_{kn} = \frac{1}{2} m v^2 \quad (6)$$

$$E_{tot} = U_n + E_{kn} \quad (7)$$

A ogni step salvo le energie, ricordando che l'energia totale si debba sempre conservare, motivo per cui gli urti sono stati imposti come elastici. Quindi procedendo nel calcolo step by step diventa evidente la relazione a cascata tra le tre variabili delle I.C.: si nota che tramite le nuove energie calcolo le nuove posizioni (le quali dipendono da accelerazione e velocità), ma l'accelerazione dipende a sua volta dalla posizione reciproca di tutte le particelle (poichè è data dal potenziale di LJ), infine la velocità mi dipende da costanti tali K_b, T, m , tuttavia la velocità al nuovo time step viene aggiornata usando la legge di Newton:

$$v_{new} = v + at \quad (8)$$

Dove l'accelerazione è quella attuale e t come dt. Una volta ricavate le nuove velocità, accelerazioni e posizioni è un processo deterministico.

3.1 Discretizzazione con Verlet

La discretizzazione con algoritmo di Verlet è un metodo numerico utilizzato per integrare le equazioni del moto di un sistema di particelle. L'algoritmo di Verlet suddivide l'intervallo di tempo in passi discreti di ampiezza dt. L'algoritmo utilizza la posizione, la velocità e l'accelerazione delle particelle in un dato istante di tempo per calcolare la posizione e la velocità delle particelle in un istante di tempo successivo. Lo applico al calcolo della velocità tenendo conto dell'accelerazione attuale e al passo precedente e ne faccio una media. Uso questa metodologia per attenuare l'errore di discretizzazione. Per avere una discretizzazione che attenui l'errore, minori saranno i dt, più accurato sarà il modello e più è facile che l'energia si conservi in maniera adeguata. I time steps utilizzati sono arbitrari.

Trovate le nuove velocità, posizioni e accelerazioni faccio a ogni step il controllo con le energie, assicurandomi che quella

⁵Da qui a seguire *Initial Conditions* o *I.C.*

⁶Se questo dovesse accadere, scarto il risultato e ricalcolo.

⁷In coordinate cartesiane uso per tutte e tre gli assi la stessa formula.

⁸Guarda Eq. (1) e (3)

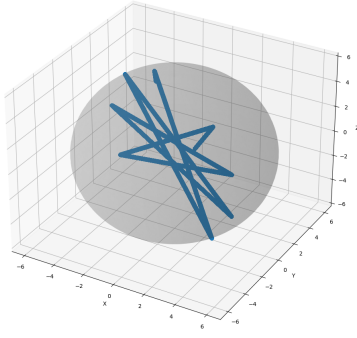


FIGURE 1: Movimento di una singola particella

totale venga conservata e che le particelle non escano dal bordo della sfera. In seguito le simulazioni grafiche e le energie per una, due e cento particelle, per apprezzarne le variazioni.

4 Problematiche e conclusioni

Una delle principali problematiche legate alla trattazione del fenomeno in questione è l'interazione tra la particella e il bordo con la quale viene a contatto. Nonchè le condizioni a contorno ⁹ ossia che le particelle non si sovrappongano, impossibile in natura, e non escano dal contenitore sferico.

4.1 Bordo sferico

Per quanto riguarda il bordo del contenitore, desidero che la particella rimbalzi per urto elastico, il quale mi permette di conservare l'energia, tuttavia non ho un contenitore cubico e quindi i parametri di rimbalzo da considerare sono più complessi. Se avessi una scatola, ad esempio, scomporrei il vettore e ne cambierei solamente la componente perpendicolare alla superficie, ottenendo il vettore di rimbalzo. Tuttavia avendo una superficie sferica, devo scomporre il vettore lungo il piano e lungo la normale, cambiando il segno del vettore perpendicolare alla parete, per poi ricomporre il vettore in coordinate sferiche. La velocità si conserva, cambia solamente di segno.

4.2 Confini del bordo

Per evitare che le particelle escano dal contenitore, a ogni step bisogna effettuare il controllo dopo il salto.

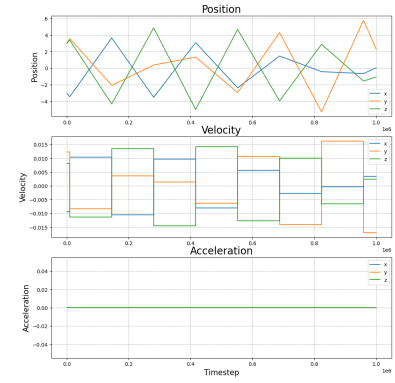


FIGURE 2: Parametri di una singola particella

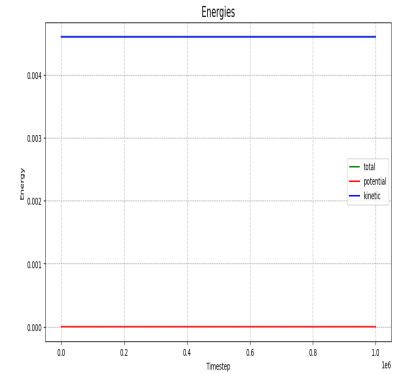


FIGURE 3: Energie di una singola particella

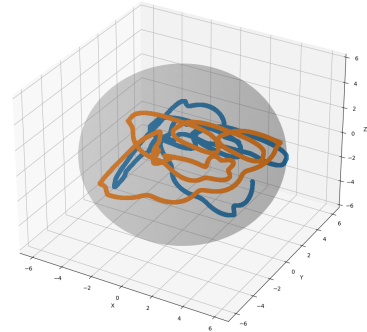


FIGURE 4: Movimento di due particelle

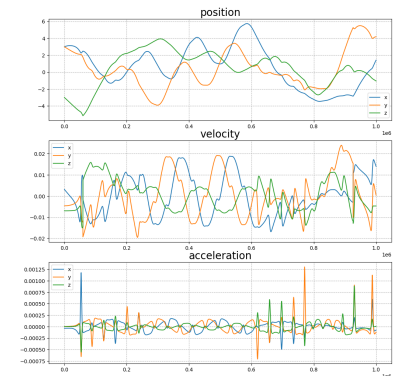


FIGURE 5: Parametri di due particelle

⁹Da qui in poi 'Boundries Conditions' o B.C.

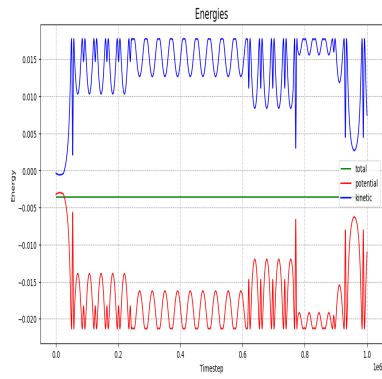


FIGURE 6: Energie di due particelle

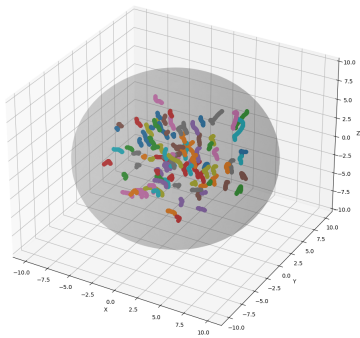


FIGURE 7: Movimento di 100 particelle

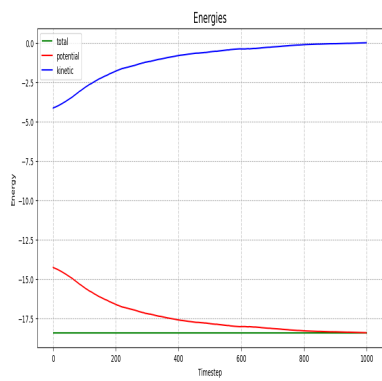


FIGURE 8: Energie di 100 particelle