

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Нижегородский научно-исследовательский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского»

Физический факультет

Кафедра информационных технологий в физических исследованиях

Исследование распределения по скоростям молекул двумерного идеального газа

Отчет по вычислительной лабораторной работе

Выполнил
студент группы 0522М1ИС
Боровков Сергей

Проверил
доцент каф. ИТФИ, к.ф.-м.н.
Васин А.С.

Нижний Новгород
2022

Цели работы

1. Построить численную модель идеального газа методом молекулярной динамики, используя в качестве потенциала межатомного взаимодействия модифицированный потенциал Леннарда-Джонса с параметрами аргона.
2. Исследовать распределение скоростей атомов при разных температурах.
3. Сравнить полученные распределения скоростей с теоретическим распределением Максвелла.

Теоретическая часть

1. Метод молекулярной динамики

В методе молекулярной динамики (МД) решается система уравнений Ньютона:

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

где m_i – масса i -ой частицы, r_i – радиус-вектор i -ой частицы, F_i – сила, действующая на i -ую частицу со стороны всех остальных частиц.

Сила взаимодействия любых двух частиц зависит только от расстояния между ними. Тогда полная потенциальная энергия системы U , состоящей из N частиц, определяется суммой энергий двухчастичных взаимодействий [1]:

$$U = u(r_{12}) + u(r_{13}) + u(r_{23}) + \dots = \sum_{i < j=1}^N u(r_{ij}) \quad (2)$$

где $u(r_{ij})$ – энергия взаимодействия двух частиц с номерами i и j , $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ – расстояние между этими частицами.

2. Численное решение уравнений движения

Для расчёта координат и скоростей для всех частиц на текущем шаге по времени используется алгоритм Верле. Алгоритм Верле в скоростной форме выглядит так [2]:

$$(x_i^j)_{k+1} = (x_i^j)_k + (v_i^j)_k \cdot \Delta t + \frac{(F_i^j)_k}{2m} \cdot \Delta t^2 \quad (3)$$

$$(v_i^j)_{k+1} = (v_i^j)_k + \frac{(F_i^j)_{k+1} + (F_i^j)_k}{2m} \cdot \Delta t \quad (4)$$

где $k = 1, 2, \dots, k_{max}$ – номер шага по времени, $i = 1, 2, \dots, N$ – номер частицы, $j = 1, 2$ для движения в плоскости, Δt – шаг по времени, m – масса частицы, F_i^j – j -ая проекция силы, действующая на i -ю частицу со стороны всех других частиц.

Данный алгоритм является оптимальным выбором из-за его вычислительной эффективности и точности.

3. Периодические граничные условия

Один из способов минимизировать поверхностные эффекты и более точно промоделировать свойства макроскопической системы заключается в использовании периодических граничных условий. Эти условия позволяют сохранять количество движущихся атомов в расчётной ячейке: когда атом пересекает ячейку с одной стороны, он оказывается в противоположной стороне с той же скоростью.

Для этого применяется следующий алгоритм [3]:

После расчёта $(x_i^j)_{k+1}$ следует делать проверку и изменить координаты:

$$\begin{aligned} \text{если } x < 0, \text{ то } x &= x + L_x, \\ \text{если } x > 0, \text{ то } x &= x - L_x, \end{aligned}$$

где x – это x , или y , L_x – размер расчётной ячейки по координатам x – это x , или y .

Кроме того, при расчёте сил нужно учитывать и частицы, находящиеся от данной частицы с той стороны расчётной ячейки, куда она входит. Это можно сделать так [3]:

$$\begin{aligned} dx &= x_i - x_k \\ \text{если } |dx| > L_x/2, \text{ то } dx &= dx - \text{sign}(dx) \cdot L_x. \end{aligned}$$

4. Потенциал межатомного взаимодействия

В качестве потенциала межатомного взаимодействия используется модифицированный потенциал Леннарда-Джонса [4]:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \cdot K(r) \quad (5)$$

$$\text{где } K(r) = \begin{cases} 1, & \text{при } r \leq r_1, \\ \left[1 - \left(\frac{r-r_1}{r_1-r_2} \right)^2 \right]^2, & \text{при } r_1 \leq r \leq r_2 - \text{функция обрезания.} \\ 0, & \text{при } r \geq r_2, \end{cases} \quad (6)$$

где $r_1 = (1.1 \div 1.2) \cdot r_0$, радиус обрезания $r_2 = (1.7 \div 1.8) \cdot r_0$, r_0 – равновесное расстояние между центрами атомов, r – расстояние между центрами взаимодействующих атомов, ε – глубина потенциальной ямы, σ – расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю. Для атомов аргона $\varepsilon = D = 0.01029$ эВ – модуль потенциальной энергии взаимодействия между атомами при равновесии, $\sigma = \frac{r_0}{\sqrt[6]{2}} = 0.3408$ нм [4].

Эта модель потенциала описывает зависимость энергии взаимодействия двух молекул от расстояния между ними. Она достаточно точно передаёт

свойства реального взаимодействия двух сферических неполярных молекул, поэтому широко используется в расчётах и моделировании.

При больших r атомы притягиваются, что соответствует члену $-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$ в формуле (5). Эту зависимость можно обосновать теоретически и обусловлена она силами Ван-дер-Ваальса (межмолекулярное взаимодействие). Из квантовой теории следует, что электроны в атомах колеблются, причем эти колебания вызывают силу притяжения, а гармоническое упрощение модели этих колебаний по трём осям даёт степень 6. На малых расстояниях атомы начинают сильно отталкиваться из-за перекрытия электронных облаков, в противном случае тело не смогло бы иметь конкретный объём. Процессу отталкиванию соответствует член $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$. В этом случае степень 12 имеет полуэмпирическое обоснование. Вообще, из квантовой теории следует, что член, отвечающий за отталкивание частиц, экспоненциальный $Pe^{r/\rho}$, (P и ρ – константы), но такой вид взаимодействия не соответствует действительности, так как при расстояниях меньших чем какое-то потенциальная энергия частиц стремится к $-\infty$. Поэтому предположили, что этот член имеет обратную пропорциональность расстоянию между центрами молекул. И предположение хорошо работает на практике. Оно показывает, что степень от 9 до 14 может дать результаты, соответствующие экспериментальным. Обычно берут степень 12, потому что она чаще всего угадывает результат и удобна тем, что $(r^6)^2 = r^{12}$ [5].

5. Методика моделирования

Расчётная ячейка берётся в форме квадрата со сторонами $L_x = L_y = 30a$, где a – параметр модифицированного потенциала Леннарда-Джонса (равновесное расстояние между частицами). Число атомов подбирается таким образом, чтобы движение напоминало движение молекул идеального газа. Частицы располагаются случайным образом в узлах квадратной сетки со стороной клетки a . Делается это таким образом для того, чтобы атомы не налегали друг на друга. Пример начального построения расчётной ячейки представлен на рис.1.

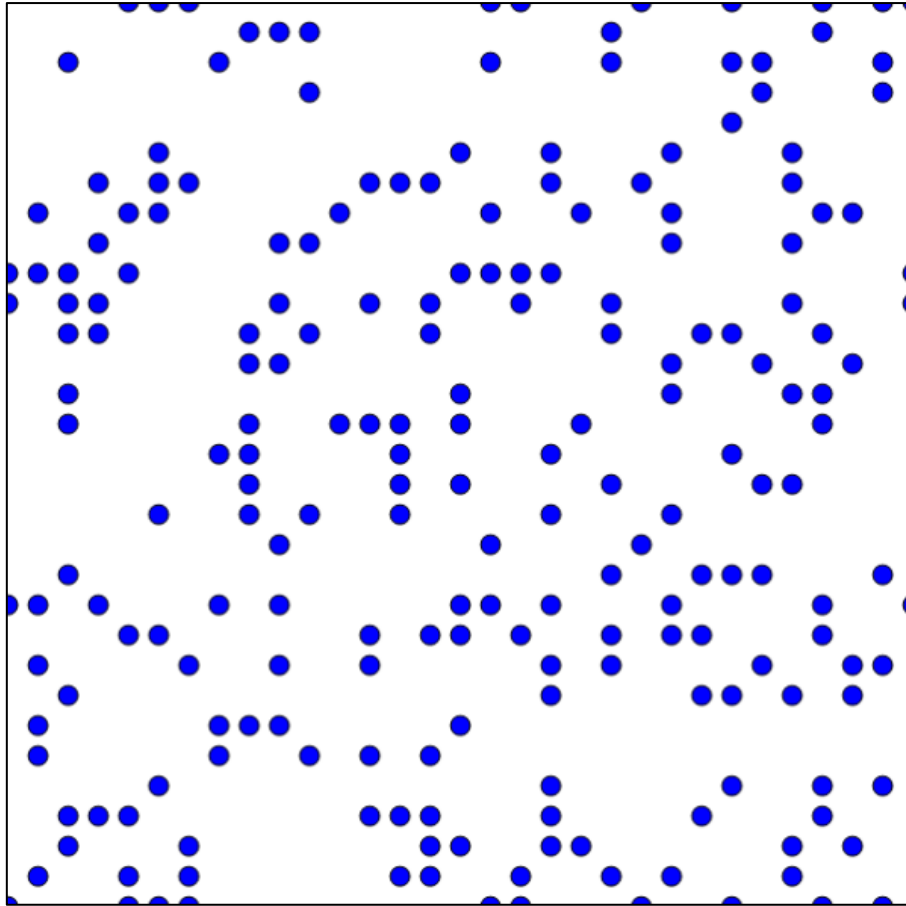


Рис. 1. Пример начального расположения частиц

Расчёты проводятся методом молекулярной динамики в NVE-ансамбле, т.е. при постоянном числе частиц N , объёме V , энергии E .

Макросостояние системы характеризуют температурой T и полной энергией E . Температура выражается через кинетическую энергию согласно теореме о равнораспределении [6].

$$T = \frac{\sum_{i=1}^N m_i V_i^2}{Nk_B} \quad (6)$$

Полная энергия системы представляет собой сумму полной кинетической и потенциальной энергии:

$$E = \frac{1}{2} Nk_B T + \langle \sum_i^N \sum_{i < j=1}^N u(r_{ij}) \rangle \quad (8)$$

Важным параметром расчётов является величина шага интегрирования Δt . При больших шагах становится существенной ошибка численного решения уравнений, а при малых – моделирование становится неоправданно долгим. В качестве оптимального значения было выбрано $\Delta t = 0.005 \cdot \tau$, где характерное

время $\tau = \sqrt{\frac{ma^2}{D}} \approx 2 \cdot 10^{-12} \text{ с} = 2 \text{ пс}$.

Для достижения требуемой температуры системы производится так называемая перенормировка скоростей. Для этого на определённых шагах по времени вычисляется коэффициент:

$$\beta = \sqrt{\frac{E_r}{E_k}} = \sqrt{\frac{Nk_B T_{\text{зад}}}{\sum_{i=1}^N m_i V_i^2}}, \quad (9)$$

где E_r – кинетическая энергия равновесного состояния, соответствующего заданной температуре, E_k – кинетическая энергия структуры, $T_{\text{зад}}$ – заданная температура, k_B – постоянная Больцмана, $V_i^2 = V_{ix}^2 + V_{iy}^2$.

После расчёта коэффициента, скорости пересчитываются по формуле:

$$V_{\alpha i}^{(\text{new})} = \beta \cdot V_{\alpha i}^{(\text{old})}, \quad (10)$$

где $\alpha = x, \text{ или } y, \text{ или } z, i = 1, 2, \dots N$.

Основная задача моделирования – исследовать распределение по скоростям молекул двумерного идеального газа при разных температурах. Далее, построить график распределения по скоростям и сравнить с теоретическим распределением, а также найти наиболее вероятные и средние значения скоростей.

6. Распределение скоростей атомов в идеальном газе

Для идеального газа распределение скоростей атомов в идеальном газе будет соответствовать распределению Максвелла. Распределение Максвелла – это такое распределение частиц по скоростям, которое в идеальном газе устанавливается самопроизвольно и не меняется с течением времени вследствие теплового или хаотического движения молекул и их столкновений, при этом давление и температура остаются постоянными, а термодинамическая система находится в равновесном тепловом состоянии. Это означает, что элементарное количество молекул в любом заданном интервале скоростей от v до $v + dv$ остается приблизительно неизменным: $dn(v, v + dv) = \text{const}$, а, следовательно, и элементарная вероятность попадания в этот интервал скоростей не изменяется $d(dW(v, v + dv)) = 0$.

В основе вывода распределения Максвелла лежат следующие положения:

1. Идеальный газ представляет собой совокупность большого числа одинаковых, абсолютно упругих шариков-молекул, столкновения между которыми совершаются по типу упругого удара.
2. После столкновения все направления разлета молекул равновероятны.
3. Проекции скоростей и их абсолютные значения рассматриваются как независимые случайные величины (по теории вероятностей выполняется теорема умножения вероятностей случайных событий).

Если задать начальные скорости всех частиц равными v_0 , то для двумерного идеального газа теоретическое распределение Максвелла имеет вид:

$$f(v) = \frac{2\vartheta}{\vartheta_0^2} \cdot e^{-v^2/\vartheta_0^2} \quad (11)$$

В качестве v_0 можно взять среднеквадратическую скорость атомов для определённой температуры, которая выводится из уравнения равнораспределения для двумерного случая:

$$v_0 = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (12)$$

Графический вид распределения Максвелла представлен сплошной и пунктирной линиями, как пример, для зависимости от температуры на рис. 2.

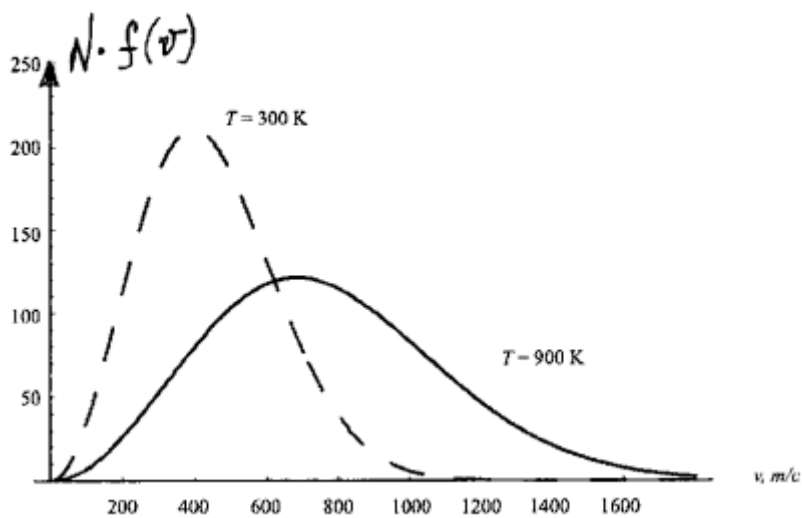


Рис. 2. Графический вид распределения Максвелла[8]

Поскольку множитель экспоненты (20) при возрастании скорости v убывает быстрее, чем множитель v^2 , то кривая $f(v)$ асимметрична. Она начинается от нуля, достигает максимума, а затем асимптотически стремится к нулю.

Кривая распределения начинается в начале координат, и это означает, что неподвижных молекул в газе нет. Из того, что кривая асимптотически приближается к оси абсцисс при бесконечно больших скоростях, следует, что молекул с очень большими скоростями мало. Это легко объяснимо. Для того чтобы молекула могла приобрести при столкновениях очень большую скорость, ей необходимо совершить много таких столкновений, при которых она получает энергию, и ни одного столкновения, при котором она ее теряет. Поскольку такая ситуация маловероятна, то слишком большие и слишком малые значения скорости молекул по сравнению с максимальным значением должны быть крайне редки.

Распределение Максвелла содержит три характеристические скорости, отношение между которыми не меняется при изменении равновесного теплового состояния идеального газа (рис.). Это **наивероятнейшая скорость** или скорость, с которой движется большинство молекул газа. **Средняя скорость теплового**

движения и среднеквадратичная скорость теплового движения. Их относительное расположение приведено на рис. 3.

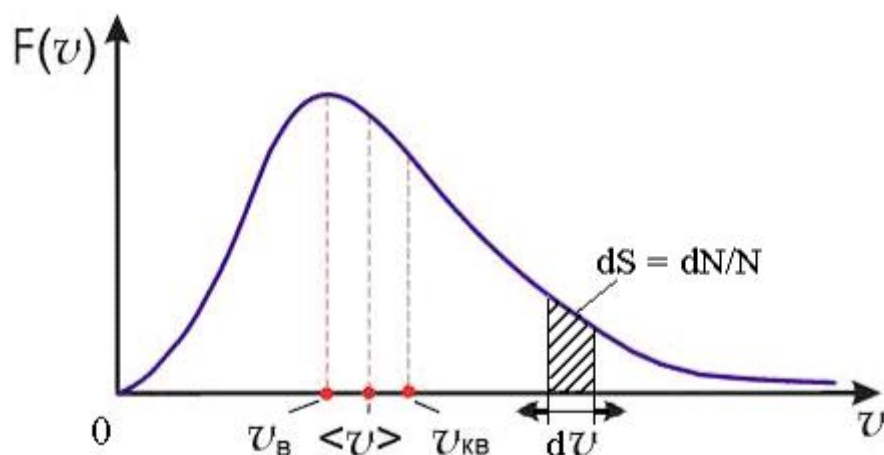


Рис. 3. Графический смысл площади фигуры под графиком распределения и характеристические скорости распределения Максвелла [8].

Асимметрия кривой Максвелла так же означает, что наивероятнейшая скорость не равна средней арифметической всех скоростей молекул. То, что средняя скорость становится больше наивероятнейшей скорости, объясняется тем, что в газе преобладают молекулы, движущиеся со скоростями большими, чем наивероятнейшая.

Практическая часть

Для исследования распределения по скоростям молекул двумерного идеального газа была создана молекулярно-динамическая программа (рис. 4).

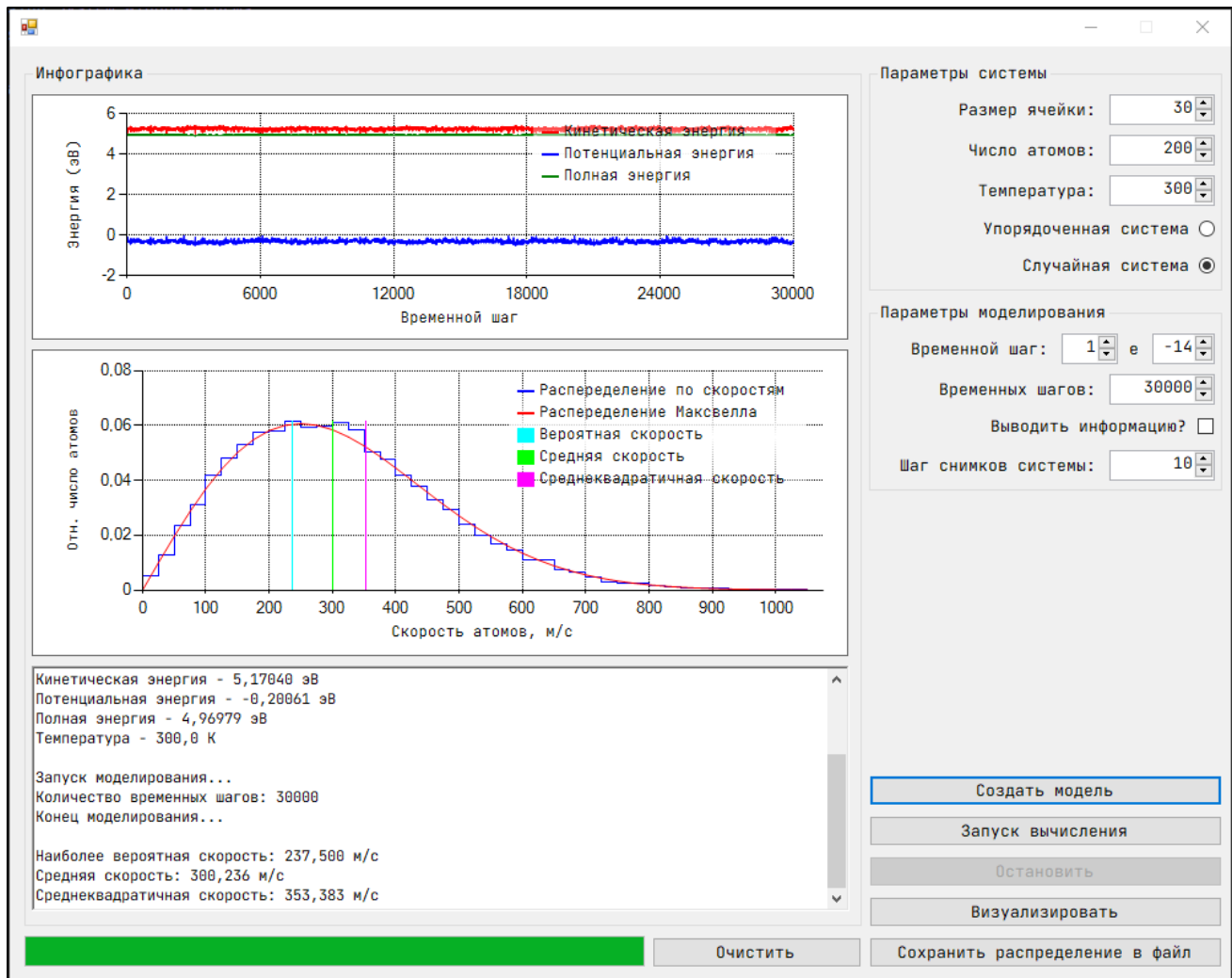


Рис. 4. Вид программы, используемой для исследования

Для приведения системы к заданной температуре, применяется перенормировка скоростей в течение 200 временных шагов.

Для получения гистограммы распределения по скоростям, берётся интервал от 0 до $3v_{max}$ и разбивается на равные подинтервалы Δv . На последующих шагах моделирования подсчитывается число частиц, имеющих скорости от $i \cdot \Delta v$ до $(i + 1) \cdot \Delta v$, заносся их в массив $n(i)$ и нормируя все значения по количеству частиц. Далее определяется средние значения $n(i)$ за все шаги и заносятся в массив $nsr(i)$. Таким образом получаем распределение атомов по скоростям.

Результаты исследования

Создадим расчётную ячейку размером $L_x = L_y = 30a$. Число атомов выберем 200. Поскольку $T \sim v^2$, температуры будем задавать в соотношении примерно 1:4:9, т.е. при 100К, 400К, 900К.

Таким образом получим (рис. 5а,б,в):

- При 100 К:

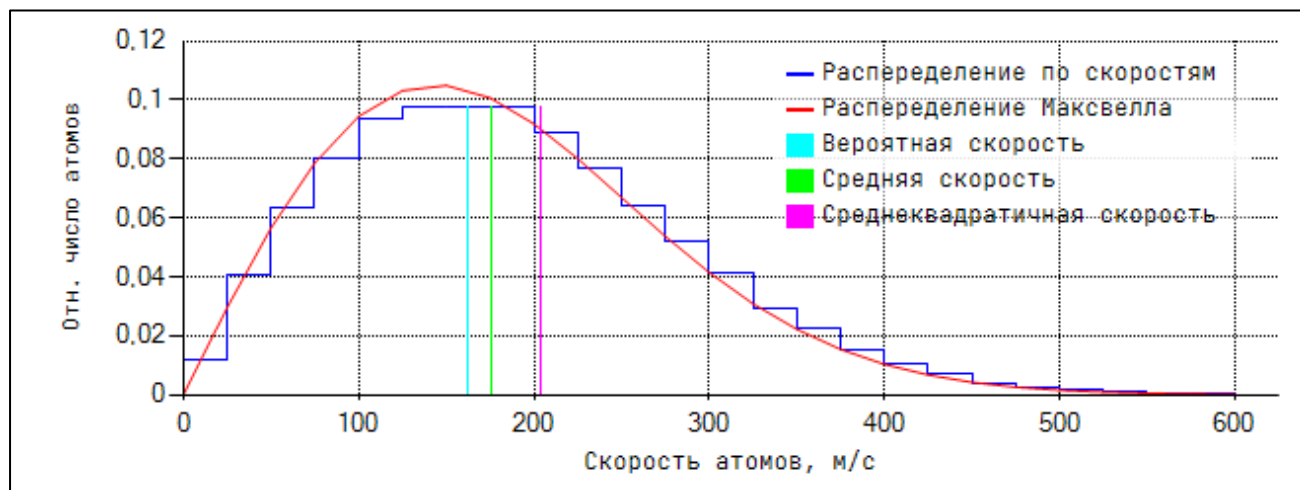


Рис. 5а. Гистограмма распределения (синий) и теоретическое распределение Максвелла (красная) при 100 К

Наиболее вероятная скорость (прак. | теор.): 162,5 | 150 м/с;

Средняя скорость (прак. | теор.): 176,21 | 180,74 м/с;

Среднеквадратичная: 204,03 м/с;

- При 400 К:

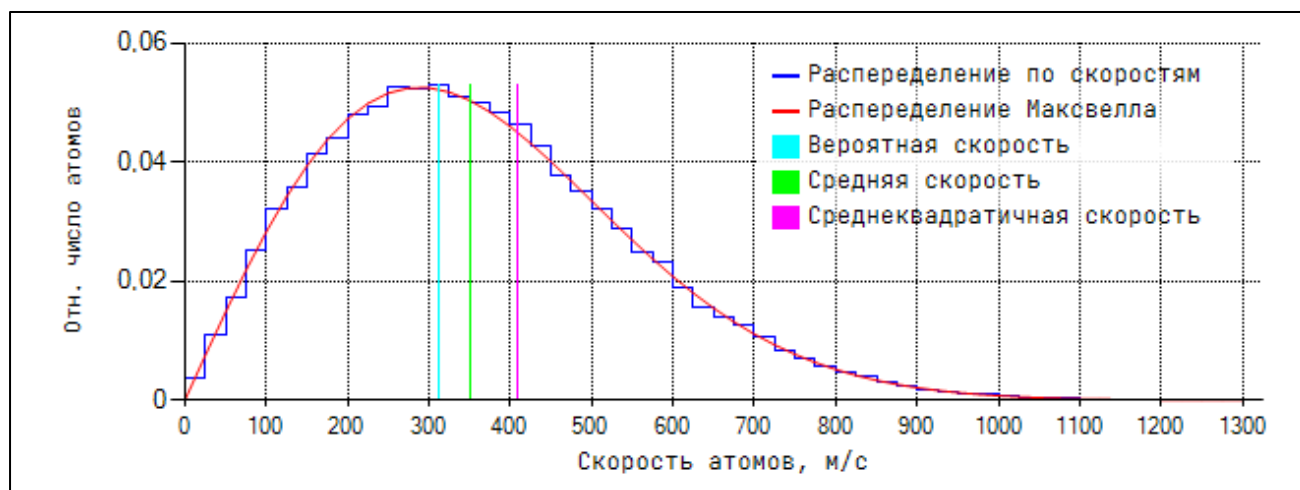


Рис. 5б. Гистограмма распределения (синий) и теоретическое распределение Максвелла (красная) при 400 К

Наиболее вероятная скорость (прак. | теор.): 312,5 | 300 м/с;

Средняя скорость (прак. | теор.): 350,24 | 361,58 м/с;

Среднеквадратическая: 408,05 м/с;

- При 900 К:

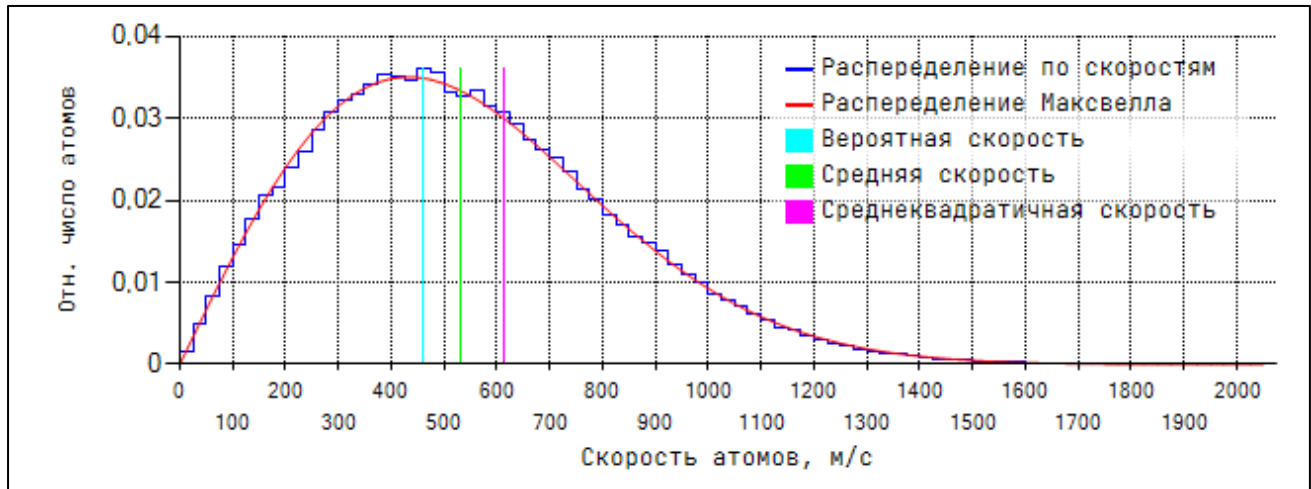


Рис. 5в. Гистограмма распределения (синий) и теоретическое распределение Максвелла (красная) при 900 К

Наиболее вероятная скорость (прак. | теор.): 462,5 | 450 м/с;

Средняя скорость (прак. | теор.): 529,6 | 542,41 м/с;

Среднеквадратическая: 612,08 м/с;

Сравнение всех 3 графиков (рис. 6):

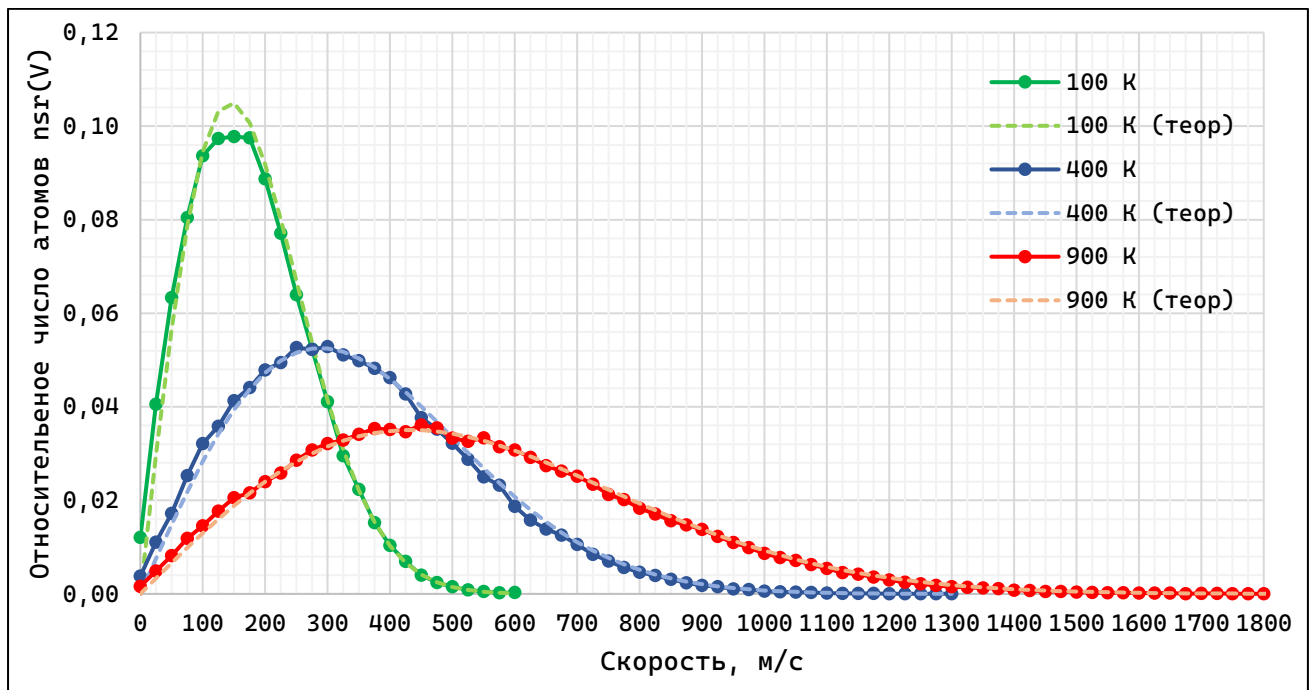


Рис. 6. Сравнительные графики при 3-х разных температурах

Из графиков видно, что полученные гистограммы распределения близки с теоретическим распределением Максвелла во всех трёх случаях, что говорит о правильности выполнения вычислительного эксперимента. То же самое можно сказать и про характеристические скорости: полученные значения близки с теоретическими.

Также выполняется соотношение скоростей:

- для **наиболее вероятных** скоростей – 1,00:1,92:2,85;
- для **средних** скоростей – 1,00:1,99:3,01;
- **среднеквадратических** скоростей – 1,00:2,00:3,00

при 100 К, 400 К и 900 К соответственно, что подтверждает зависимость $T \sim v^2$.

Вывод

В ходе проделанной работы было сделано:

- 1) Создали молекулярно-динамическая программа для NVE ансамбля.
- 2) Построили гистограммы распределения по скоростям атомов идеального газа для разных температур.
- 3) Сравнили полученные гистограммы распределения с теоретическим распределением Максвелла – гистограммы близки с теоретическими.
- 4) Рассчитали характеристические скорости: наиболее вероятные, средние, среднеквадратические. Сравнили их с теоретически полученными значениями.
- 5) Получили верные соотношения скоростей от температуры как $T \sim v^2$.

Литература

1. Аксенова Е.В., Кршивицкий М.С. Вычислительные методы исследования молекулярной динамики. Санкт-Петербургский государственный университет. Санкт-Петербург. 2009 – 50 с.
2. Verlet L. Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. Phys. Rev. – 1967 - Vol. 159, P. 98.
3. Гулд Х., Тобочник Я. Компьютерное моделирование в физике: том 1. 1990 – 349 с.
4. Jones J.E. On the Determination of Molecular Fields. Proc. R. Soc. Lond., 1924, A 106 (738), pp. 463-477.
5. Васин А.С. Компьютерный эксперимент в физике. Нижний Новгород, ННГУ, 2006. – 44 с.
6. Гордеев И.П. Моделирование частиц в потенциале Леннарда-Джонса. Б03-909. 2020.
7. Богатилов Е.В., Битюцкая Л.А., Шебанов А.Н. Моделирование нанокластеров методом молекулярной динамики. Учебно-методическое пособие. Издательство Воронежского государственного университета, 2013.
8. Макогина Е.И., Учебно-методическое пособие к лабораторной работе №2.5 по дисциплине «Физический практикум». 2014.