

Stanisław Lamperski

**Symulacje komputerowe
w chemii**

**Wydział Chemii
Uniwersytetu im. A. Mickiewicza
Poznań 2006**

**SYMULACJE KOMPUTEROWE
W CHEMII**

Stanisław Lamperski

**Wydział Chemii
Uniwersytetu im. A. Mickiewicz
Poznań 2006**

Recenzent prof. dr hab. Andrzej Molski

SPIS TREŚCI

Przedmowa	4
Oddziaływania międzycząsteczkowe	6
Podstawy metod symulacyjnych	11
Dynamika molekularna	13
Symulacja MC w zespole kanonicznym czyli metoda Metropolis'a	21
Symulacja MC w zespole izobaryczno-izotermicznym	23
Symulacja MC w wielkim zespole kanonicznym	25
Symulacja MC w zespole Gibbsa	26
Ćwiczenia	30
Ćwiczenie 1 – współczynnik ściśliwości gazu	32
Ćwiczenie 2 – drugi współczynnik wirialny i temperatura Boyle'a	33
Ćwiczenie 3 – energia wewnętrzna	39
Ćwiczenie 4 – molowa pojemność cieplna w stałej objętości	41
Funkcja autokorelacji	44
Ćwiczenie 5 – współczynnik dyfuzji	47
Ćwiczenie 6 – współczynnik lepkości	49
Ćwiczenie 7 – przewodnictwo roztworu elektrolitu	51
Ćwiczenie 8 – modelowanie przebiegu reakcji chemicznej	54
Ćwiczenie 9 – struktura cieczy	60
Ćwiczenie 10 – struktura i właściwości elektrolitu	65
Ćwiczenie 11 – równowaga fazowa ciecz-gaz	69
Ćwiczenie 12 - właściwości magnetyczne substancji	75
Uzupełnienie A. Tworzenie wykresów za pomocą programu Excel	79
Uzupełnienie B. Pochodna potencjału dla modelu sztywnych kul	81
Literatura	84

PRZEDMOWA

Skrypt ten przeznaczony jest dla studentów, którzy w ramach przedmiotu „Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej” część zajęć realizować będą za pomocą symulacji komputerowych. Przeznaczony jest więc w pierwszym rzędzie dla studentów specjalności chemia z zastosowaniami informatyki oraz chemia i informatyka a także wszystkich zainteresowanych tego typu formą zajęć. Tematyka ćwiczeń obejmuje główne działy chemii fizycznej. Warto jednak zauważyć, że ćwiczenia oparte na symulacji komputerowej stanowią ciekawe uzupełnienie klasycznych zajęć laboratoryjnych. W szczególności chodzi tu o ćwiczenia, których realizacja w warunkach pracowni studenckiej jest trudna albo niemożliwa, gdyż są one np. niebezpieczne. Wyznaczanie współczynnika ściśliwości gazu rzeczywistego może posłużyć jako przykład. Wymagane jest tu sprężenie gazu do ciśnienia rzędu setek atmosfer. Takie ekstremalne warunki nie stanowią istotnego ograniczenia dla ćwiczenia opartego na symulacji komputerowej. Tutaj ciśnienia rzędu nawet tysięcy atmosfer, bardzo wysoka lub niska temperatura nie przedstawiają większego problemu i to stanowi ogromną zaletę metod symulacyjnych. Istnieją też inne aspekty związane z realizowaniem zajęć wykorzystujących techniki numeryczne. Ćwiczenia takie nie tylko rozwijają umiejętności potrzebne w dzisiejszym z informatyzowanym świecie, ale dają wyjątkową możliwość obserwowania wielu zjawisk fizykochemicznych na poziomie molekularnym. Dlatego, zdaniem autora, powinny przyczynić się do lepszego poznania i zrozumienia przedmiotu.

Skrypt podzielony jest na dwie części. W pierwszej omówione zostały podstawy głównych technik symulacyjnych: dynamiki molekularnej i metody Monte Carlo. Opisane są też te spośród oddziaływań międzycząsteczkowych, które później użyte zostały w ćwiczeniach. Materiał zawarty w tej części nie jest niezbędny do wykonania ćwiczeń. Skierowany jest do osób, które chcą wiedzieć, jak zbudowane są programy numeryczne wykorzystywane na zajęciach. Materiał ten jest też omawiany w ramach przedmiotu fakultatywnego „Metody symulacyjne w chemii”. Druga część skryptu to opisy ćwiczeń. W pierwszych siedmiu ćwiczeniach wykorzystano dynamikę molekularną, a w pozostałych metodę Monte Carlo. Opracowując ćwiczenia do przedmiotu chemia fizyczna trudno było pominąć właściwości transportowe. Wyznaczane są za pomocą funkcji autokorelacji. Funkcja

ta rzadko omawiana jest w podręcznikach akademickich z chemii fizycznej. Dlatego przed ćwiczeniami 5-7, w których badane są właściwości transportowe, umieszczono krótki rozdział omawiający funkcję autokorelacji. Opisy ćwiczeń kończy zwięzła instrukcja tworzenia wykresów za pomocą popularnego programu komputerowego Excel. Przygotowując skrypt zadbano też o maksymalną zgodność nazewnictwa oraz symboliki z zalecanymi przez IUPAC i zastosowanymi w podręczniku P.W. Atkinsa „Chemia fizyczna” (PWN, W-wa, 2001). Podręcznik ten dzięki przejrzystemu i nowoczesnemu ujęciu tematu cieszy się od lat na świecie dużą popularnością. Dlatego zachęcamy do przygotowywania zagadnień teoretycznych wymienionych na początku opisu każdego ćwiczenia właśnie z tego podręcznika.

Poznań, grudzień 2006.

Stanisław Lamperski

ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE

Cząsteczki tworzą fazę ciekłą dzięki wzajemnym oddziaływaniom. Znajomość oddziaływań międzycząsteczkowych pozwala dokonać poprawnego opisu właściwości badanego układu. Dlatego na początek przyjrzymy się oddziaływaniom, z jakimi będziemy mieć do czynienia w trakcie zajęć. Można je opisać za pomocą energii potencjalnej V lub siły F .

W modelu gazu doskonałego, gdzie odległości między cząsteczkami gazu są duże w porównaniu z ich wielkością, zakłada się, że cząsteczki nie posiadają objętości własnej, są punktami matematycznymi. Natomiast gazy pod dużym ciśnieniem oraz cieczy nie można pominąć objętości własnej cząsteczek. W pierwszym przybliżeniu można założyć, że cząsteczki są to doskonale sztywne kule. Model taki nazywamy modelem sztywnych kul. Energia potencjalna V oddziaływań między dwiema sztywnymi kulami opisuje wzór:

$$V = \begin{cases} 0 & \text{dla } r > d \\ \infty & \text{dla } r \leq d \end{cases} \quad (1)$$

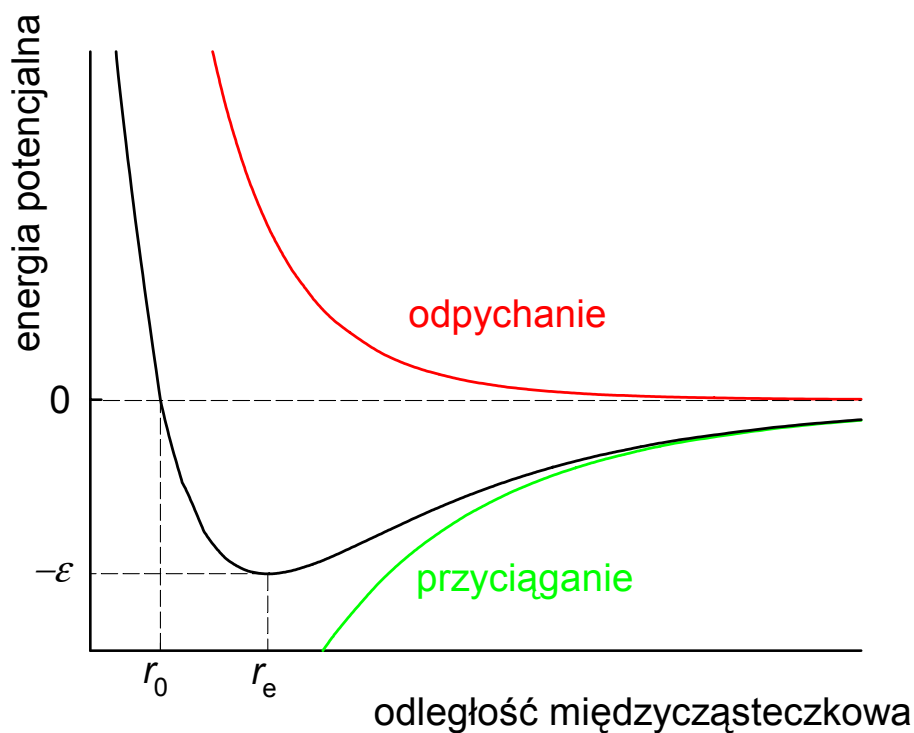
w którym r jest odległością między środkami kul o średnicy d każda. Oznacza to, że przy odległościach większych od średnicy cząsteczki energia potencjalna jest równa zeru i rośnie gwałtownie do nieskończoności, gdy cząsteczki zbliżą się na odległość mniejszą lub równą d . Model ten, choć z założenia bardzo prymitywny, poprawnie opisuje efekty związane z objętością własną cząsteczek. Dlatego jest chętnie wykorzystywany tak w metodzie Monte Carlo jak i rozważaniach teoretycznych, nie nadaje się natomiast do dynamiki molekularnej

Oddziaływania między dwiema cząsteczkami zdecydowanie lepiej opisuje potencjał Lennarda-Jonesa. Ma on postać:

$$V = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

gdzie ε jest głębokością studni potencjału, r – odległością między środkami cząsteczek, r_0 – odległością, przy której $V=0$. Pierwszy człon tego równania opisuje odpychania, a drugi

przyciągania międzycząsteczkowe. Udział każdego z tych członów oraz energię wypadkową pokazuje rys. 1.



Rys.1. Potencjał Lennarda-Jonesa

Odległość równowagowa r_e , czyli odległość, przy której potencjał ma wartość minimalną, zależy od r_0

$$r_e = 2^{1/6} r_0 \quad (3)$$

Parametry potencjału Lennarda-Jonesa dla kilku wybranych substancji przedstawione są w tabeli 1.

Tabela 1.

Parametry potencjału Lennard-Jonesa, masy molowe i stałe krytyczne wybranych substancji

Substancja	$\epsilon / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	r_0 / pm	$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	T_{kr} / K	$d_{\text{kr}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
He	84,8	228	4,003	5,21	0,0693
Ne	390,8	272	20,18	44,44	0,4835
Ar	829,9	362,3	39,95	150,72	0,5309
Kr	1287,7	389,5	83,80	209,39	0,9085
Xe	1779,0	426,0	131,3	289,75	1,1052
H	71,5	281	1,0079		
N ₂	763,7	391,9	28,02	126,3	0,3110
O ₂	941,8	365,4	32,00	154,8	0,410
F ₂	867,1	357,1	38,00		
Cl ₂	2463,3	448,5	70,90	417,2	0,572
CO ₂	1677,1	444,4	44,01	304,2	0,468
CCl ₄	3150,0	624,1	153,81		
Na ⁺	544,0	235,0	22,99	-	-
Cl ⁻	418,4	445,0	35,45	-	-

Mamy trzy podstawowe rodzaje oddziaływań międzycząsteczkowych, które zależą od odwrotności odległości podniesionej do szóstej potęgi. Są to oddziaływania typu dipol-dipol, dipol-dipol indukowany oraz dipol indukowany-dipol indukowany (oddziaływania dyspersyjne, Londona). Dlatego potencjał Lennarda-Jonesa z powodzeniem stosuje się do opisu oddziaływań między niepolarnymi i aprotocznymi cząsteczkami, a wykorzystuje się go w obydwu metodach symulacyjnych.

Oddziaływania między jonami można podzielić na dwie grupy: oddziaływania bliskie i dalekie. Do opisu pierwszych używa się w symulacjach potencjału sztywnych kul lub Lennarda-Jonesa. Oddziaływania dalekie są to oddziaływania elektrostatyczne między ładunkami jonów

$$V = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r} \quad (4)$$

W równaniu tym $z_i e$ określa ładunek jonu i (e - ładunek elementarny), ϵ_0 jest przenikalnością elektryczną próżni, a ϵ_r względną przenikalnością elektryczną ośrodka, w którym jony są zanurzone, czyli rozpuszczalnika. Wartość ϵ_r wody w temperaturze 25°C wynosi 78,5.

Z potencjału V można obliczyć siłę F , z jaką dwie cząsteczki oddziałują ze sobą. Siła ta jest pochodną ze znakiem ujemnym potencjału względem odległości między cząsteczkami:

$$F = -\frac{dV}{dr} \quad (5)$$

Dla potencjału sztywnych kul wynosi ona

$$F = kT\delta(r-d)e^{V/kT}, \quad (6)$$

gdzie $\delta(x)$ jest funkcją delta (patrz Uzupełnienie B), k – stałą Boltzmann. Oznacza to, że nieskończenie duża odpychająca siła występuje wówczas, gdy $r=d$. Dla $r>d$ kule nie oddziałują ze sobą.

Z potencjału Lennarda-Jonesa dostajemy:

$$F = \frac{24\epsilon}{r} \left[2\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right], \quad (7)$$

natomiast siłę oddziaływania elektrostatycznego między ładunkami jonów opisuje wzór:

$$F = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r^2} \quad (8)$$

W dynamice molekularnej siła F wykorzystywana jest do modyfikowania trajektorii ruchu cząsteczki. Problem ten bardziej szczegółowo omówiony jest w dalszej części.

Z kolei iloczyn siły i odległości między cząsteczkami definiuje funkcję wirialną, w

$$w(r) = -r \cdot F(r), \quad (9)$$

Wykorzystujemy ją do obliczenia ciśnienia gazu rzeczywistego. Ciśnienie to opisuje wzór

$$p = cRT + \langle W \rangle / V, \quad (10)$$

We wzorze tym c jest stężeniem cząsteczek wyrażonym w molach/m³, V – objętością boku symulacyjnego, $\langle W \rangle$ oznacza wartość średnią z W po wszystkich konfiguracjach, gdzie

$$W = -\frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N w(r_{ij}), \quad (11)$$

natomiast N jest liczbą cząsteczek użytych w symulacji. Zauważmy, że pierwszy człon równania (10) opisuje ciśnienie gazu doskonałego, natomiast drugi człon wyraża udział oddziaływań międzycząsteczkowych.

PODSTAWY METOD SYMULACYJNYCH

Termodynamikę dzieli się ze względu na zakres i metodologię na termodynamikę fenomenologiczną i statystyczną. Termodynamika fenomenologiczna zajmuje się makroskopowymi właściwościami badanego układu. Natomiast w termodynamice statystycznej przyjmuje się, że stany makroskopowe układu wynikają z jego budowy mikroskopowej tzn. z właściwości cząsteczek tworzących układ. Tak więc zadaniem termodynamiki statystycznej jest wyrażenie wielkości makroskopowych za pomocą parametrów molekularnych. W kursie chemii fizycznej mamy pewne elementy termodynamiki statystycznej. Przykładowo ciśnienie gazu wiążemy z prędkością cząsteczek, ich objętością i oddziaływaniami międzycząsteczkowymi.

Są zagadnienia, które zostały rozwiązane na gruncie termodynamiki statystycznej w sposób dokładny. Przykładem może tu być model gazu doskonałego, którego właściwości opisuje równanie Clapeyrona lub model kryształu monoatomowego opisanego równaniem Einsteina. Najwięcej kłopotów przysparza teoretyczny opis właściwości fazy ciekłej. Tu często konieczne jest stosowanie różnych przybliżeń. Z kolei ograniczone możliwości teorii narzucają konieczność budowania odpowiednio uproszczonego modelu. Bardzo ważną rolę w badaniach cieczy spełniają metody symulacyjne. Metody te pozwalają w sposób dokładny rozwiązać te problemy, które teoria rozwiązuje w sposób przybliżony. Są więc ważnym i nowoczesnym narzędziem termodynamiki statystycznej. Istnieją dwie podstawowe grupy metod symulacyjnych:

- deterministyczne
- stochastyczne

W **metodach deterministycznych** modeluje się ruch cząsteczek, stąd noszą one nazwę metod dynamiki molekularnej. Ruch przeważnie opisuje równanie Newtona. Zderzenia podlegają prawom mechaniki klasycznej. Interesującą nas wielkość średnią \bar{A} układu uzyskujemy całkując wielkość $A(t)$ po czasie:

$$\bar{A} = \frac{1}{t - t_0} \int_{t_0}^t A(\tau) d\tau \quad (12)$$

W **metodach stochastycznych** ograniczamy się do modelowania konfiguracji układu. Nie ma tu ruchu cząsteczek, a jedynie przejścia od jednej konfiguracji do drugiej. Wartość średnią obliczamy z wzoru:

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{\Omega} A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \exp[-u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)/kT] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N}{\int_{\Omega} \exp[-u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)/kT] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N}, \quad (13)$$

który wynika z rozkładu Boltzmanna. We wzorze tym u jest energią układu znajdującego się w konfiguracji określonej przez wektory położenia $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots \mathbf{r}_N$ ⁽¹⁾ wszystkich N cząsteczek, natomiast Ω to przestrzeń konfiguracyjna, po której przeprowadza się całkowanie. Konfigurację określoną poprzez $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots \mathbf{r}_N$ często oznacza się symbolem Γ . Przykładem metody stochastycznej jest symulacja Monte Carlo.

Metody symulacyjne pozwalają oceniać zarówno słuszność założonego modelu mikroświata poprzez konfrontację wyników uzyskanych z symulacji i doświadczenia jak również zweryfikować teorię przez porównanie wyników teoretycznych z symulacyjnymi odnoszących się do tego samego modelu. Do tego należy dodać jeszcze inne ważne aspekty badań symulacyjnych. Są one często znacznie tańsze od odpowiednich badań doświadczalnych. Przeprowadzać je można w warunkach trudno dostępnych dla eksperymentu (np. wysokie ciśnienie czy wysoka temperatura). Pozwalają nie tylko określić makroskopowe właściwości układu, ale dają wgląd w jego strukturę na poziomie molekularnym.

⁽¹⁾ Wytluszczoną literą oznaczać będziemy wektor.

Dynamika molekularna

Pojęcie dynamiki molekularnej odnosi się do symulacji, w których trajektorie cząsteczek uzyskuje się poprzez numeryczne rozwiązanie równań ruchu (np. równanie Newtona). Pierwsze tego typu symulacje przeprowadzili Alder i Wainwright w drugiej połowie lat pięćdziesiątych. W kolejnych latach metoda ta była udoskonalana i obecnie uważana jest za zdecydowanie lepszą od metody Monte Carlo.

Symulacje przeprowadza się w tzw. boksie lub pudle symulacyjnym. W najprostszym przypadku jest to sześcian o długości krawędzi L . Umieszcza się w nim N cząsteczek. Ich liczba nie powinna być mniejsza od ok. 100. Ogólne równanie ruchu opisuje wzór Lagrange'a. My skorzystamy z drugiej zasady dynamiki Newtona, którą dla dowolnej, i -tej cząsteczki można zapisać:

$$m_i \mathbf{a}_i = \mathbf{F}_i, \quad (14)$$

gdzie m jest masą cząsteczki, \mathbf{a} - przyspieszeniem, \mathbf{F} - wypadkową siłą działającą na nią. Przyspieszenie \mathbf{a} definiuje się jako drugą pochodną położenia \mathbf{r} po czasie t ,

$$\mathbf{a}_i = \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (15)$$

Łącząc wzory (14) i (15) dostajemy równanie ruchu, które jest równaniem różniczkowym drugiego rzędu

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (16)$$

Jeżeli założymy, że siła \mathbf{F} jest stała i przyjmiemy następujące warunki początkowe: dla $t=0$, $\mathbf{r}=\mathbf{r}_0$ oraz $\mathbf{v}=\mathbf{v}_0$, wówczas po wykonaniu całkowania otrzymujemy wzory na prędkość \mathbf{v} i położenie \mathbf{r} w chwili t :

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_0 + \frac{\mathbf{F}t}{m} \quad (17)$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \mathbf{v}_0 t + \frac{\mathbf{F} t^2}{2m} \quad (18)$$

Wzory te można stosować np. do opisu ruchu elektronu lub jonu w stałym, jednorodnym polu elektrycznym.

Jeżeli znana jest analityczna postać energii potencjalnej V_{ij} oddziaływań międzycząsteczkowych, wówczas siłę działającą na i -tą cząsteczkę obliczamy ze wzoru (5). W notacji wektorowej wzór ten ma postać:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i V_{ij} \quad (19)$$

gdzie ∇ jest operatorem gradientu. Tak więc, jeżeli znane są chwilowe położenia wszystkich cząsteczek w boksie symulacyjnym, obliczenie wypadkowej siły działającej na każdą z nich nie powinno przysparzać kłopotów. Jednak cząsteczki w boksie symulacyjnym są w ciągłym ruchu. Oznacza to, że wypadkowa siła działająca na każdą cząsteczkę zmienia się w czasie trwania symulacji. W takiej sytuacji rozwiązanie równania (16) wymaga zastosowania metod numerycznych. Do rozwiązania równania różniczkowego zwyczajnego, jakim jest równanie (16), stosuje się metodę małych, skończonych przedziałów czasu Δt zwanych też krokami czasowymi. Wychodzi się ze znanych wartości położenia, prędkości i przyspieszenia w chwili t i oblicza nowe wartości dla czasu $t + \Delta t$. Można to zrealizować w następujący sposób. Położenie cząsteczki jest funkcją czasu, $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t)$. Dla małego kroku czasowego, jakim założenia jest Δt , można $\mathbf{r}(t)$ rozwinąć w szereg Taylora względem czasu. Rozpatrujemy położenie cząsteczki w chwili następnej $t + \Delta t$ i poprzedniej $t - \Delta t$

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \frac{d\mathbf{r}}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} (\Delta t)^2 \\ &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v} \Delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a} (\Delta t)^2 \end{aligned} \quad (20)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v} \Delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a} (\Delta t)^2 \quad (21)$$

Pierwsza i druga pochodna wektora położenia względem czasu zastąpione zostały tu odpowiednio przez prędkość

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} \quad (22)$$

oraz przyspieszenie (wzór (15)). Dodając równania (20) i (21) stronami otrzymujemy wyrażenie:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) + \mathbf{r}(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) + \mathbf{a}(\Delta t)^2, \quad (23)$$

które po przekształceniu daje wzór na nowe położenie cząsteczki,

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(\Delta t)^2 \quad (24)$$

Powyższy wzór stanowi podstawę popularnego algorytmu zaproponowanego przez Verleta, nazywanego też metodą Verleta. Należy zauważyć, że zgodnie z równaniem (24) do wyznaczenia nowego położenia cząsteczki należy znać nie tylko jej bieżące położenie, ale też i poprzednie. Przyspieszenie \mathbf{a} oblicza się z powiązania wzorów (14) i (19). W równaniu (24) nie występuje prędkość \mathbf{v} . Oznacza to, że do wyznaczenia trajektorii ruchu cząsteczki wielkość ta nie jest wymagana. Jeżeli jednak chcemy obliczyć temperaturę T z energii kinetycznej, musimy znać średnią kwadratową prędkość cząsteczki $\langle v^2 \rangle$, gdyż

$$\frac{n}{2}kT = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} \quad (25)$$

gdzie n jest tu liczbą stopni swobody. Dla ruchów translacyjnych $n=3$. Wzór na prędkość w chwili t otrzymujemy odejmując stronami równania (20) i (21). Mamy wówczas:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (26)$$

Zauważmy, że do obliczenia prędkości w chwili t musimy znać położenie cząsteczki w chwili $t+\Delta t$. Tak więc prędkość obliczana jest z opóźnieniem wynoszącym Δt względem położenia.

Inny popularny algorytm nosi nazwę metody przeskokowej (ang. leap-frog). Nowa prędkość i nowe położenie obliczane są tu ze wzorów:

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}(t - \Delta t/2) + \mathbf{a}(t)\Delta t \quad (27)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t + \Delta t/2)\Delta t \quad (28)$$

Nie trudno zauważyć, że równania te wynikają ze wzoru

$$y'(x) = \frac{y(x + \Delta x) - y(x - \Delta x)}{2\Delta x} \quad (29)$$

służącego do numerycznego obliczania pochodnej funkcji y w punkcie x .

W metodzie *leap-frog* nowa prędkość cząsteczki opóźniona jest w stosunku do położenia o $\Delta t/2$. Dlatego, jeżeli musimy znać prędkość w chwili t (np. obliczając energię kinetyczną i potencjalną dokładnie w czasie t), aproksymuje się ją obliczając średnią arytmetyczną z $\mathbf{v}(t+\Delta t/2)$ i $\mathbf{v}(t-\Delta t/2)$.

Metoda *leap-frog* jest matematycznie równoważna metodzie Verleta. Dlatego zalicza się ją do grupy metod Verleta. Daje jednak bardziej precyzyjne wyniki od metody opisanej wcześniej. Z tego powodu jest numerycznie bardziej stabilna. Dlatego też została użyta w ćwiczeniach opartych na dynamice molekularnej.

Symulację zaczyna się od nadania cząsteczkom początkowych położeń oraz prędkości. Położenia początkowe tworzone mogą być w dowolny sposób, gdyż i tak po pewnym czasie układ dojdzie do konfiguracji najbardziej korzystnych energetycznie. Wyjątek stanowią sztywne kule. Tu należy uważać, aby w konfiguracji początkowej odległość między dwiema dowolnymi kulami nie była mniejsza od sumy ich promieni. Przeważnie konfiguracja początkowa ma bardzo regularną strukturę przypominającą sieć krystalograficzną. Inaczej przedstawia się sytuacja z prędkościami początkowymi. Zgodnie ze wzorem (25) średnia kwadratowa prędkość cząsteczki $\langle v^2 \rangle$ ma bezpośredni związek z temperaturą T . Tak więc prędkości początkowe muszą mieć takie wartości, aby średnia z ich kwadratów dała zadaną temperaturę początkową. Poza tym wypadkowa prędkość (pęd w układzie wieloskładnikowym) musi być równa zero:

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i = 0 \quad (30)$$

Początkowe prędkości cząsteczek można wybierać losowo z jednorodnego przedziału od $-v_0$ do $+v_0$ zgodnie ze wzorem

$$v_x = 2v_0(\xi - 0,5) \quad (31)$$

gdzie ξ jest liczbą losową rzeczywistą z przedziału $(0,1)$. W analogiczny sposób uzyskuje się pozostałe składowe wektora prędkości początkowej. Średnia kwadratowa prędkość $\langle v_x^2 \rangle$ z jednorodnego rozkładu prędkości v_x od $-v_0$ do $+v_0$ wynosi:

$$\langle v_x^2 \rangle = v_0^2/3 \quad (32)$$

Podstawiając ją do wzoru (25) i pamiętając, że rozważamy tylko jeden stopień swobody, otrzymujemy:

$$v_0 = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (33)$$

Znając v_0 można teraz obliczyć prędkości początkowe ze wzoru (31). Uzyskane wyniki należy jeszcze tak skorygować, aby spełniały warunek (30).

Inna popularna metoda polega na obliczeniu prędkości początkowych z rozkładu Gaussa. Jednak żadna z tych metod nie daje rzeczywistego rozkładu prędkości cząsteczek opisanego równaniem Maxwella. Nie stanowi to jednak żadnego problemu, bo rozkład Maxwella uzyskuje się po krótkim czasie od chwili rozpoczęcia symulacji.

Jeżeli będziemy monitorować temperaturę w czasie trwania symulacji, to zaobserwujemy, że początkowo ona rośnie, później utrzymuje się na pewnym stałym poziomie wykazując jednak cały czas fluktuacje. W związku z tym nie można mówić o konkretnej temperaturze T układu, ale o temperaturze średniej $\langle T \rangle$. Efekt początkowego wzrostu temperatury tłumaczy się następująco. Energia całkowita układu, czyli suma jego energii kinetycznej i potencjalnej, jest stała, gdyż jest to układ zamknięty. W pierwszym etapie symulacji burzona jest sztucznie zadana konfiguracja początkowa. Układ stopniowo dochodzi do konfiguracji energetycznie najbardziej korzystnych, czemu towarzyszy obniżanie energii potencjalnej. A wobec warunku, że całkowita energia jest stała, musi rosnać energia kinetyczna, a z nią temperatura. Dodajmy jeszcze, że taki układ, w którym liczba cząsteczek, objętość i energia całkowita są stałe ($N, V, U = \text{const}$) nazywamy zespołem mikrokanonicznym. Są też proste metody pozwalające przeprowadzać symulację metodą dynamiki molekularnej przy ściśle zadanej temperaturze. Polega one na takim korygowaniu na każdym etapie symulacji prędkości cząsteczek, aby obliczona z nich energia kinetyczna odpowiadała zadanej temperaturze.

Na obecnym etapie rozważań może pojawić się wątpliwość, czy kilkaset lub nawet kilka tysięcy cząsteczek zamkniętych w pudle symulacyjnym może należycie reprezentować badany układ, np. ciecz. Wydaje się, że liczba ta jest wystarczająco duża, by poprawnie uchwycić efekty korelacyjne bliskiego zasięgu, z opisem których teoria ma największe kłopoty. Natomiast problem stanowi sam fakt zamknięcia cząsteczek w pudle. Jego ściany będą modyfikować trajektorię ruchu cząsteczek, a cząsteczki znajdujące się przy ścianie będą asymetrycznie oddziaływać ze swoim otoczeniem, czego nie ma w fazie objętościowej. Mówiąc krótko pojawią się niepożądane efekty powierzchniowe. Likwiduje się je wprowadzając tzw. *periodyczne warunki brzegowe* (ang. *periodic boundary conditions*). Polega to na otoczeniu boks symulacyjnego jego replikami, w których liczba cząsteczek, ich położenia i ruch są takie same jak w boksie głównym. Dodatkowo ściany są przenikliwe dla cząsteczek. Rysunek 2 ilustruje ideę periodycznych warunków brzegowych w przestrzeni dwuwymiarowej. Boks główny wyróżniony jest kolorem szarym. Jeżeli skrajna prawa cząsteczka wyjdzie z boks i przejdzie do jego prawej repliki, to równoważna jej cząsteczka mieszcząca się w lewej replice wniknie do boks. W ten sposób liczba cząsteczek w boksie jest stała i nie pojawiają się niepożądane efekty powierzchniowe. Jeżeli początek układu współrzędnych umieszczony zostanie w środku boks, a jego osie będą prostopadłe do ścian boks, to warunek periodyczności granic realizujemy numerycznie za pomocą następującego kodu zapisanego w BASIC-u:

$$\mathbf{Rxi} = \mathbf{Rxi} - \mathbf{L} * \mathbf{CINT}(\mathbf{Rxi} / \mathbf{L})$$

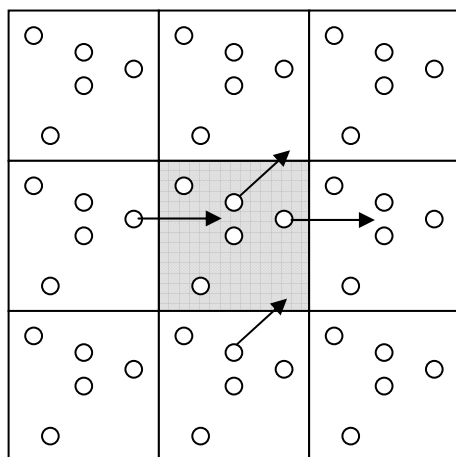
$$\mathbf{Ryi} = \mathbf{Ryi} - \mathbf{L} * \mathbf{CINT}(\mathbf{Ryi} / \mathbf{L})$$

$$\mathbf{Rzi} = \mathbf{Rzi} - \mathbf{L} * \mathbf{CINT}(\mathbf{Rzi} / \mathbf{L})$$

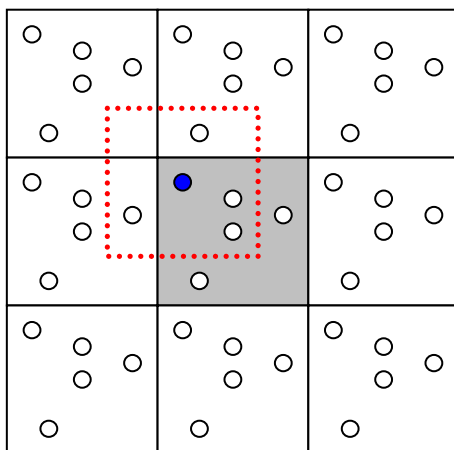
gdzie $\mathbf{CINT}^{(2)}$ jest funkcją zaokrąglającą liczbę rzeczywistą do najbliższej liczby całkowitej, natomiast \mathbf{Rxi} , \mathbf{Ryi} i \mathbf{Rzi} to współrzędne i -tej cząsteczki.

Może zaistnieć sytuacja, że cząsteczka znajdzie się w pobliżu ściany boks tak, jak cząsteczka wyróżniona na rys 3. Wówczas jej oddziaływania z pozostałymi cząsteczkami znajdującymi się w boksie wykazywać będą asymetrię. Asymetrię oddziaływań likwidujemy poprzez

⁽²⁾ We FORTRANie jest to instrukcja **ANINT**, w Pascalu – **Round**.



Rys. 2. Ilustracja periodycznych warunków brzegowych w przestrzeni dwuwymiarowej



Rys. 3. Ilustracja konwencji najbliższego obrazu w przestrzeni dwuwymiarowej

uwzględnienie oddziaływań z cząsteczkami w replikach. W tym celu wytycza się wirtualny nowy boks w taki sposób, aby rozważana cząsteczka znalazła się w jego środku, a jego rozmiary i liczba zawartych w nim cząsteczek nie uległy zmianie. Ściany takiego boku zaznaczone są na rys. 3 linią przerywaną. Opisany zabieg nazywany jest *konwencją najbliższego obrazu* (ang. *minimum image convention*) i w zasadzie jest prostą konsekwencją przyjęcia periodycznych warunków brzegowych. Konwencję najbliższego obrazu można zrealizować w BASIC-u w następujący sposób:

$$R_{xij} = R_{xij} - L * CINT(R_{xij}/L)$$

$$R_{yij} = R_{yij} - L * CINT(R_{yij}/L)$$

$$R_{zij} = R_{zij} - L * CINT(R_{zij}/L)$$

gdzie \mathbf{R}_{xij} , \mathbf{R}_{yij} i \mathbf{R}_{zij} to współrzędne wektora \mathbf{R}_{ij} łączącego cząsteczki i oraz j . Operacja ta jest jedną z najczęściej wykonywanych czynności w programach symulacyjnych. Ma więc duży wpływ na czas realizacji programu. Aby ją zoptymalizować, wprowadza się bezwymiarowe współrzędne skalowane (oparte na długości L boku boku symulacyjnego). Wówczas odpowiednie fragmenty programu realizujące okresowe warunki brzegowe oraz konwencję najbliższego obrazu redukują się do postaci:

$$\mathbf{R}_{xi} = \mathbf{R}_{xi} - \text{CINT}(\mathbf{R}_{xi})$$

$$\mathbf{R}_{yi} = \mathbf{R}_{yi} - \text{CINT}(\mathbf{R}_{yi})$$

$$\mathbf{R}_{zi} = \mathbf{R}_{zi} - \text{CINT}(\mathbf{R}_{zi})$$

$$\mathbf{R}_{xij} = \mathbf{R}_{xij} - \text{CINT}(\mathbf{R}_{xij})$$

$$\mathbf{R}_{yij} = \mathbf{R}_{yij} - \text{CINT}(\mathbf{R}_{yij})$$

$$\mathbf{R}_{zij} = \mathbf{R}_{zij} - \text{CINT}(\mathbf{R}_{zij})$$

W ten sposób w każdym wierszu giną dwie operacje arytmetyczne. Odległości międzycząsteczkowe wyrażone w nowych jednostkach można wprost użyć do obliczania energii potencjalnej lub siły. Należy jednak pamiętać, żeby wynik ostateczny przeliczyć na właściwe jednostki, np. SI. Takie przeliczenie to tylko jedna operacja mnożenia, a zyskujemy czas realizacji tysięcy operacji. Okresowe warunki brzegowe oraz konwencję najbliższego obrazu wykorzystuje się nie tylko w dynamice molekularnej, ale również w symulacji Monte Carlo.

Symulacja MC w zespole kanonicznym czyli metoda Metropolisa

W zespole kanonicznym stała jest liczba cząsteczek, objętość układu oraz temperatura ($N, V, T = \text{const}$). Symulacja Monte Carlo w zespole kanonicznym jest najstarszą i najprostszą metodą symulacją. Opracowana została w pierwszej połowie lat pięćdziesiątych przez zespół kierowany przez Metropolisa w ramach programu Manhattan. Do utworzenia ciągu konfiguracji wykorzystywanych do obliczenia wartości średniej stosuje się proces Markowa. Proces Markowa to ciąg prób dokonania zmiany konfiguracji układu spełniający dwa warunki:

- 1) wynik każdej próby zmiany konfiguracji należy do skończonego zbioru konfiguracji $\{\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \dots, \Gamma_M\}$,
- 2) wynik każdej próby zmiany konfiguracji zależy od konfiguracji, w jakiej układ się znajduje, a nie od wcześniejszych konfiguracji.

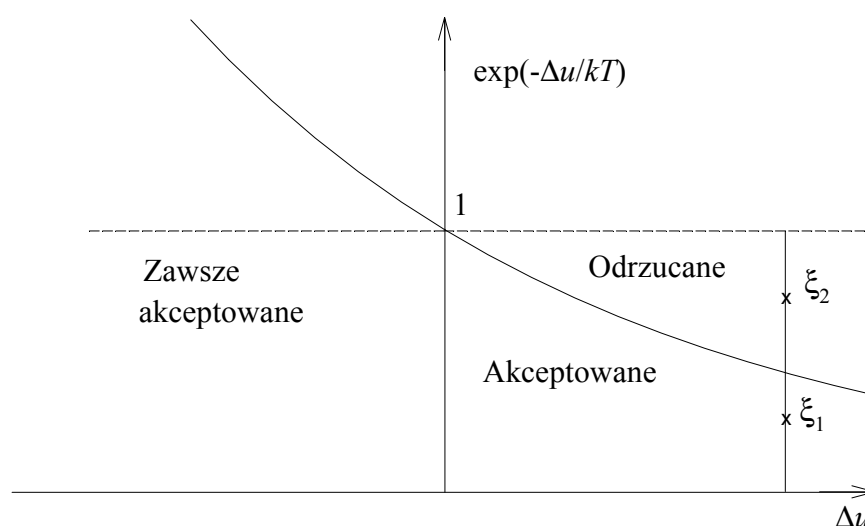
Wychodzi się z dowolnej konfiguracji początkowej Γ_0 i generuje kolejną konfigurację. Przechodzenie układu z dowolnej konfiguracji Γ_m do następnej Γ_n odbywa się w dwóch etapach. Najpierw wykonywane jest próbne przejście z Γ_m do Γ_n . Dlatego też Γ_n nazywana jest konfiguracją próbną. Tworzy się ją w następujący sposób. Ze zbioru N cząsteczek znajdujących się w boksie symulacyjnym wybierana jest losowo jedna, i -ta cząsteczka o współrzędnych położenia (x_i^m, y_i^m, z_i^m) . Następnie generowane są trzy liczby losowe ξ_x, ξ_y, ξ_z typu rzeczywistego o wartościach mieszczących się w przedziale $(0,1)$ i w oparciu o te liczby obliczane są nowe współrzędne cząsteczki. Korzysta się ze wzorów:

$$\begin{aligned}x_i^n &= x_i^m + 2\Delta R (\xi_x - 1/2) \\y_i^n &= y_i^m + 2\Delta R (\xi_y - 1/2) \\z_i^n &= z_i^m + 2\Delta R (\xi_z - 1/2)\end{aligned}\tag{34}$$

w których ΔR jest maksymalną wartością, o jaką można zmienić współrzędne położenia cząsteczki. Następnie podejmowana jest decyzja o akceptacji lub odrzuceniu konfiguracji próbnej. Prawdopodobieństwo akceptacji przejścia z Γ_m do Γ_n opisuje wzór:

$$\text{acc}(\Gamma_m \rightarrow \Gamma_n) = \min\{1, \exp[-(u_m - u_n)/kT]\}\tag{35}$$

Wynika z niego, że jeżeli energia konfiguracji próbnej Γ_n jest niższa od energii konfiguracji wyjściowej Γ_m , wówczas prawdopodobieństwo akceptacji wynosi 1 i nowa konfiguracja akceptowana jest bez żadnych zastrzeżeń. Inaczej wygląda sytuacja, gdy energia konfiguracji próbnej jest wyższa od energii konfiguracji wyjściowej. Wówczas prawdopodobieństwo akceptacji takiej konfiguracji jest mniejsze od 1 i wynosi $\exp\{-[u(n)-u(m)/kT]\}$. Aby zaakceptować taką konfigurację, generowana jest liczba losowa ξ typu rzeczywistego o wartości z przedziału $(0,1>$. Jeżeli liczba ta jest mniejsza lub równa prawdopodobieństwu, z jakim konfiguracja próbna ma być zaakceptowana, wówczas konfiguracja próbna staje się kolejną konfiguracją układu. W przeciwnym przypadku konfiguracja próbna jest odrzucona. Procedurę akceptacji konfiguracji próbnej obrazuje następujący diagram:



Rys. 4. Ilustracja procedury akceptacji/odrzućania konfiguracji próbnej

Na początku symulacji cząsteczki przeważnie umieszczane są w boksie symulacyjnym w sposób regularny. Ta regularna struktura jest stopniowo burzona w wyniku tworzenia kolejnych konfiguracji. Z czasem układ osiąga minimum energetyczne. Konfiguracje o energii zbliżonej do minimum energetycznego nazywamy **konfiguracjami równowagowymi**. W oparciu o nie obliczana jest interesująca nas wartość średnia $\langle A \rangle$. Korzysta się ze wzoru na średnią arytmetyczną

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(\Gamma_i), \quad (36)$$

w którym M jest liczbą konfiguracji równowagowych. Liczba ta powinna być odpowiednio duża, żeby uzyskany wynik obciążony był małym błędem statystycznym. W praktyce jest ona rzędu od kilku do kilkudziesięciu milionów.

Symulacja Monte Carlo jest bardzo stabilna numerycznie, zdecydowanie bardziej niż metody dynamiki molekularnej. Daje się łatwo zaprogramować. Istnieją różne odmiany tej metody. Cząsteczki mogą być umieszczone w węzłach regularnej sieci i losowo zmieniać swoją orientację lub chaotycznie przemieszczać się po węzłach. Symulacje można przeprowadzać też w innych zespołach termodynamicznych. Takie techniki opisane są w kolejnych podrozdziałach.

Symulacja MC w zespole izobaryczno-izotermicznym

Większość badań fizykochemicznych przeprowadza się pod stałym ciśnieniem, przeważnie atmosferycznym. Natomiast opisana wcześniej metoda Metropolis'a zakłada stałą objętość układu, a nie ciśnienie, co w pewnym stopniu ogranicza jej stosowalność. Dlatego w 1968 roku Wood zaproponował przeprowadzanie symulacji Monte Carlo w zespole izobaryczno-izotermicznym, w którym ciśnienie, temperatura i liczba cząsteczek są stałe ($p, T, N = \text{const}$), natomiast zmienia się objętość boks. Symulacja taka składa się z dwóch cyklicznie powtarzających się kroków bazowych:

- przemieszczenie cząsteczki
- zmiany objętości boks

Przemieszczanie cząsteczki odbywa się zgodnie z algorytmem Metropolis'a. W trakcie drugiego kroku wykonywana jest zmiana objętości boks symulacyjnego o pewną, losową wartość. Zmiana ta może być dodatnia (ekspansja) lub ujemna (kompresja). Realizowana jest podobnie jak zmiana współrzędnych położenia cząsteczki:

$$V_n = V_m + 2\Delta V(\xi - 0,5) \quad (37)$$

gdzie V_m i V_n to odpowiednio stara i nowa – próbna objętość boks, natomiast ΔV to maksymalna zmiana objętości. Zmiana objętości boks generalnie pociąga za sobą odpowiednie zmiany współrzędnych położenia cząsteczek, odległości międzycząsteczkowych i wraz z nimi energii układu. Warto jednak zauważyć, że bezwymiarowe współrzędne

skalowane (opartych na długości L boku boku) nie ulegają zmianie przy zmianie objętości boku.

Przejście układu od objętości V_m do V_n akceptowane jest z prawdopodobieństwem:

$$\text{acc}(V_m \rightarrow V_n) = \min\{1, \exp[-(u_n - u_m)/kT - p(V_n - V_m)/kT + N \ln(V_n / V_m)]\} \quad (38)$$

gdzie u_m i u_n są to energie oddziaływań międzycząsteczkowych w starej i nowej – próbnej objętości boku symulacyjnego. Obejmują one oddziaływania pomiędzy wszystkimi cząsteczkami znajdującymi się w boksie. Stąd czas potrzebny do numerycznego opracowania tego kroku jest znacznie większy od czasu realizacji kroku przemieszczania cząsteczki. Dlatego w literaturze sugeruje się, żeby częstotliwość wykonywania pierwszego kroku była N razy większa niż drugiego, gdzie N to liczba cząsteczek w boksie. Są jednak przypadki, kiedy realizacja drugiego procesu jest bardzo szybka. Ma to miejsce wówczas, gdy całkowitą energię układu można wyrazić jako sumę odległości międzycząsteczkowych podniesionych do odpowiedniej potęgi p :

$$u = \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{a}{r_{ij}^p} \quad (39)$$

W równaniu tym a i p są to stałe charakterystyczne dla danego typu oddziaływań międzycząsteczkowych. Ze zmianą objętości od V_m do V_n wiąże się zmiana długości boku boku od L_m do L_n . Można to wykorzystać do opisanego zależności nowej odległości międzycząsteczkowej $r_{ij,n}$ od starej $r_{ij,m}$:

$$r_{ij,n} = r_{ij,m} \frac{L_n}{L_m} \quad (40)$$

Wykorzystując ją we wzorze (39)

$$u_n = \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{a}{r_{ij,n}^p} = \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{a}{r_{ij,m}^p} \left(\frac{L_m}{L_n}\right)^p = \left(\frac{L_m}{L_n}\right)^p \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{a}{r_{ij,m}^p} = \left(\frac{L_m}{L_n}\right)^p u_m \quad (41)$$

dostajemy prostą zależność u_n od u_m . Możemy ją z powodzeniem zastosować, gdy w układzie występują oddziaływania elektrostatyczne typu jon-jon lub gdy oddziaływania międzycząsteczkowe opisane są za pomocą potencjału Lennarda-Jonesa. W drugim

przypadku musimy jednak oddzielnie rozważać oddziaływania przyciągające i odpychające. Wzoru (41) nie można stosować do modelu sztywnych kul. Jeśli korzystamy z równania (41), wówczas sugeruje się, żeby częstotliwość wykonywania każdego z dwóch kroków była taka sama.

Symulacja MC w wielkim zespole kanonicznym

Do tego czasu rozważaliśmy symulacje, w których liczba cząsteczek w boksie symulacyjnym była stała ($N = \text{const}$). Są jednak sytuacje, kiedy liczby tej nie można z góry przewidzieć. Tak jest w przypadku badania adsorpcji w układach heterogenicznych. Nie możemy tutaj przewidzieć, ile cząsteczek ulegnie adsorpcji. Warto wtedy skorzystać z symulacji w wielkim zespole kanonicznym. W zespole tym stały jest potencjał chemiczny, objętość i temperatura ($\mu, V, T = \text{const}$). W roku 1969 Norman i Filinov po raz pierwszy przeprowadzili tego typu symulację. Składała się ona z trzech kroków bazowych:

- przemieszczenia cząsteczki
- wprowadzenia nowej cząsteczki do boksu ($N \rightarrow N+1$)
- usunięcia cząsteczki z boksu ($N \rightarrow N-1$)

Pierwszy krok przeprowadzamy dokładnie tak samo jak w zespole kanonicznym. W drugim kroku cząsteczkę wprowadzamy do boksu przypisując jej losowe współrzędne. Proces ten jest akceptowany z prawdopodobieństwem:

$$\text{acc}(N \rightarrow N+1) = \min \left\{ 1, \frac{aV}{N+1} \exp \left[-\frac{u(N+1) - u(N)}{kT} \right] \right\} \quad (42)$$

gdzie a jest aktywnością. Wyrażamy ją jako iloczyn gęstości liczbowej cząsteczek $\mathcal{N}[1/\text{m}^3]$ i współczynnika aktywności γ .

$$a = \mathcal{N} \cdot \gamma \quad (43)$$

Jej wartość zadaje się na początku symulacji. Zmiana energii $u(N+1) - u(N)$ jest równa energii oddziaływania wprowadzonej do boks cząsteczki z pozostałymi.

Trzeci krok polega na losowym wybraniu jednej cząsteczki i próbie jej usunięcia z boks. Prawdopodobieństwo usunięcia wynosi:

$$\text{acc}(N \rightarrow N-1) = \min \left\{ 1, \frac{N}{aV} \exp \left[-\frac{u(N-1) - u(N)}{kT} \right] \right\} \quad (44)$$

Tym razem zmiana energii $u(N-1) - u(N)$ równa jest ujemnej wartości energii oddziaływania cząsteczki wybranej do usunięcia z pozostałymi.

Przeprowadzając symulację w wielkim zespole kanonicznym, obliczamy w pierwszej kolejności średnią liczbę cząsteczek. Może to być np. średnia liczba zaadsorbowanych cząsteczek. W ten sposób dostajemy informację o wielkości adsorpcji w badanym układzie. Inne zastosowanie tej metody to obliczanie współczynnika aktywności w układzie homogenicznym. Zakładamy, że znana jest aktywność a badanego składnika roztworu. Przeprowadzamy symulację dla tej wartości i jako wynik dostajemy średnią liczbę cząsteczek $\langle N \rangle$ oraz ich średnią gęstość liczbową

$$\mathcal{N} = \frac{\langle N \rangle}{V} \quad (45)$$

Współczynnik aktywności obliczamy teraz ze wzoru (43). Gęstość \mathcal{N} łatwo jest przeliczyć na stężenie molowe

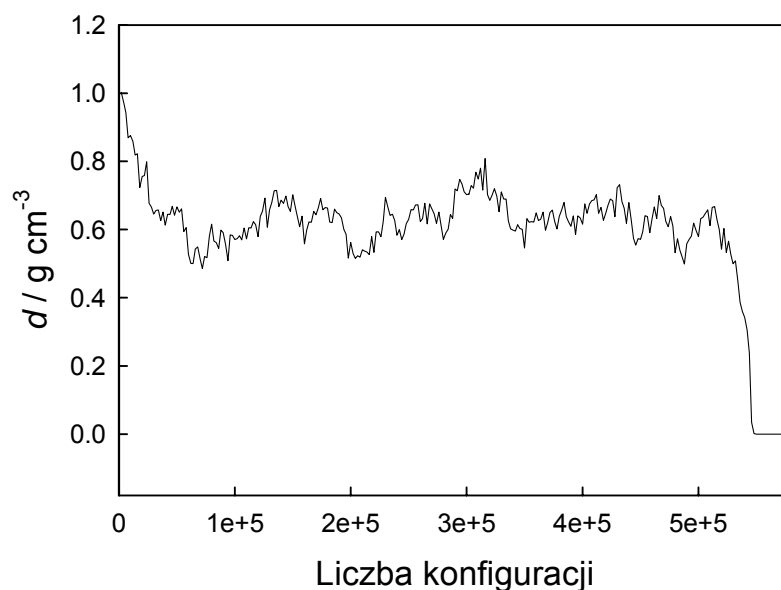
$$c = \frac{\mathcal{N}}{1000N_A} \quad (46)$$

Zauważmy, że metoda ta nie pozwala obliczać wprost współczynnika aktywności dla interesującego nas stężenia. Wartość stężenie otrzymujemy jako wynik przeprowadzonej symulacji i generalnie jest ona różna od tej, która nas interesuje. Jest to niewątpliwym mankament tej metody.

Symulacja MC w zespole Gibbsa

Symulacja w zespole Gibbsa opracowana została przez Panagiotopoulosa w celu badania równowag fazowych. Jest ona techniką stosunkowo nową, bo pierwsze doniesienia naukowe pojawiły się pod koniec lat osiemdziesiątych ubiegłego stulecia. Wcześniej do określenia gęstości cieczy będącej w równowadze z gazem stosowano **metodę zerowego ciśnienia**. Przeprowadzano symulację w zespole izotermiczno-izobarycznym wychodząc

z układu o gęstości zdecydowanie wyższej od oczekiwanej i zadając zerowe ciśnienie układu. Od momentu rozpoczęcia symulacji gęstość zaczyna szybko opadać aż do osiągnięcia gęstości równowagowej (patrz rys. 5). Na tym poziomie pozostaje przez pewien czas. Czas ten można wykorzystać do obliczenia wartości średniej gęstości. Na rys. 5 widzimy duże fluktuacje gęstości. Jedna z nich może być na tyle duża, że spowoduje przejście układu w gaz.



Rys. 5. Gęstość układu w symulacji przy zerowym ciśnieniu

Symulacja przy zerowym ciśnieniu daje poprawne wyniki dla temperatur zdecydowanie niższych od temperatury krytycznej. Przy wyższych temperaturach wyniki gęstości są zaniżone. Natomiast w pobliżu temperatury krytycznej metoda zupełnie się nie sprawdza. Mankamentów tych nie posiada symulacja w zespole Gibbsa. Tu rozważa się dwa boksy symulacyjne o objętościach V_1 i V_2 , zawierające odpowiednio N_1 i N_2 cząsteczek. Symulacja składa się z trzech losowo wybieranych kroków bazowych:

- przemieszczenia cząsteczki
- zmiany objętości boksów
- przeniesienia cząsteczki z jednego boksu do drugiego

Przemieszczenie cząsteczki odbywa się w przestrzeni boksu, w którym cząsteczka się znajduje. Boks i cząsteczka w nim znajdująca się wybierane są losowo. Przesunięcie cząsteczki oraz akceptację nowej konfiguracji wykonuje się dokładnie tak samo jak w zespole kanonicznym. Obowiązują więc tu równania (34) i (35).

Zmiana objętości jednego boksu pociąga za sobą taką zmianę objętości drugiego, tak aby ich sumaryczna objętość V była stała:

$$V = V_1^m + V_2^m = V_1^n + V_2^n. \quad (47)$$

Indeksy m i n oznaczają odpowiednio starą i nową – próbną objętość. Zmiana objętości losowo wybranego boksu wykonywana jest zgodnie z równaniem (37). Prawdopodobieństwo akceptacji nowych objętości boksów obliczane jest ze wzoru:

$$\text{acc}(m \rightarrow n) = \min \left\{ 1, \left(\frac{V_1^n}{V_1^m} \right)^{N_1} \left(\frac{V_2^n}{V_2^m} \right)^{N_2} \exp[-(u_n - u_m)/kT] \right\}. \quad (48)$$

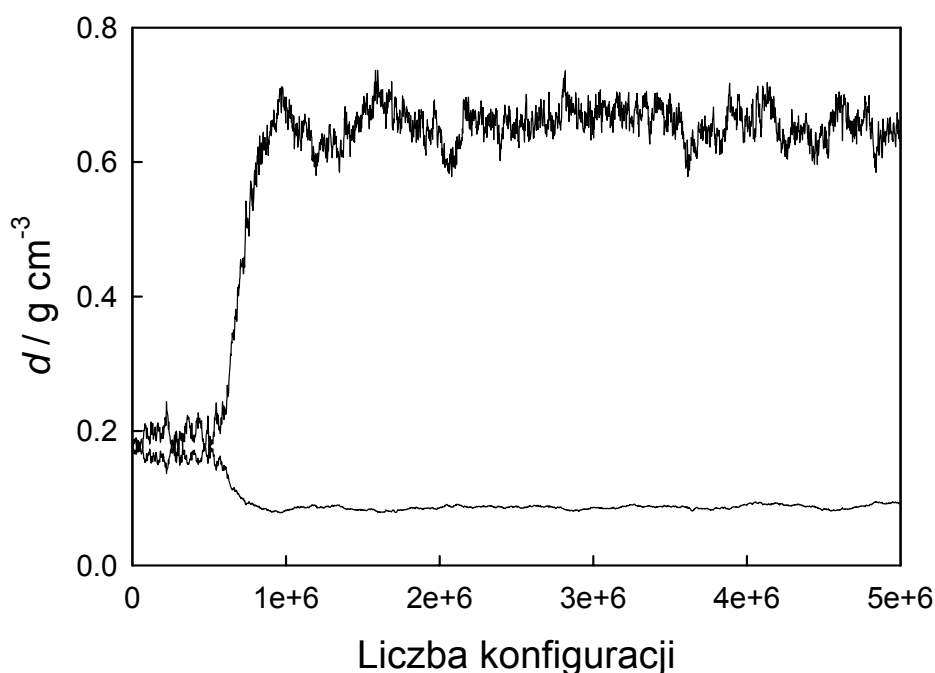
Należy zauważyć, że w powyższym wzorze energie u_m i u_n stanowią sumę energii obydwu boksów odpowiednio przed i po próbie zmiany ich objętości. Jeżeli matematyczna forma oddziaływań międzycząsteczkowych pozwala, można skorzystać z uproszczenia, jakie daje wzór (41).

Trzeci krok polega na usunięciu z jednego boksu losowo wybranej cząsteczki i wprowadzeniu jej do drugiego boks. Realizuje się to podobnie jak drugi i trzeci krok w symulacji w wielkim zespole kanonicznym. Prawdopodobieństwo akceptacji przeniesienia cząsteczki podaje wzór:

$$\text{acc}(m \rightarrow n) = \min \left\{ 1, \frac{N_1 V_2}{N_2 V_1} \exp[-(u_n - u_m)/kT] \right\}. \quad (49)$$

Energie u_m i u_n wyrażają sumę energii obydwu boksów odpowiednio przed i po próbie przeniesienia cząsteczki pomiędzy boksami.

Rysunek 6 przedstawia, jak gęstość substancji zmienia się w każdym z boksów w czasie trwania symulacji. Parametry symulacji zostały dobrane tak, aby na początku gęstości w obydwu boksach były jednakowe. Stan ten trwa przez ok. 600 000 pierwszych konfiguracji. Na tym etapie jeszcze nie wiadomo, w którym boksie będzie gaz, a w którym ciecz. Dopiero odpowiednio duża fluktuacja gęstości prowadzi do rozpoczęcia procesu różnicowania boksów.



Rys. 6. Gęstości układów w trakcie symulacji w zespole Gibbsa

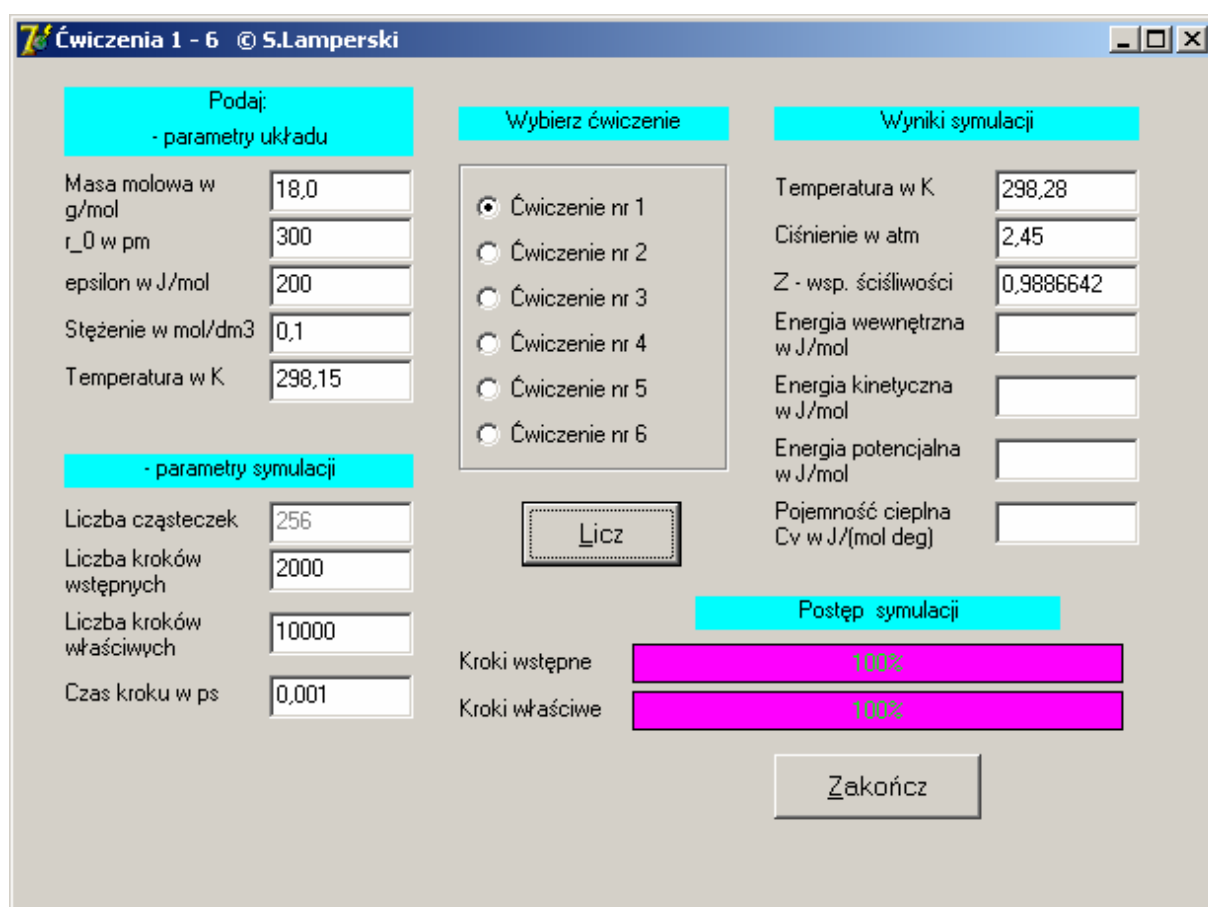
Symulacja w zespole Gibbsa pozwala nie tylko obliczać gęstości fazy ciekłej i gazowej badanej substancji w zadanej temperaturze, ale również ciśnienie i potencjał chemiczny. Należy jednak upewnić się, że do obliczania wartości średnich tych wielkości korzystamy z konfiguracji wygenerowanych po wyraźnym zróżnicowaniu boksów. Inaczej wyniki obarczone będą dużym błędem.

Z termodynamiki wiadomo, że dwie fazy tej samej substancji znajdujące się w równowadze termodynamicznej posiadają takie same ciśnienia jak również potencjały chemiczne. Te właściwości (lub jedną z nich) można wykorzystać do sprawdzenia poprawności przeprowadzonej symulacji. Inne uwagi, które należy uwzględnić przeprowadzając symulację w zespole Gibbsa, zamieszczone są w opisie ćwiczenia „Równowaga fazowa ciecz-gaz”.

Na koniec zauważmy, że z formalnego punktu widzenia nie istnieje zespół Gibbsa. Można udowodnić, że jest on zespołem kanonicznym. Dlatego mówi się też o symulacji równowagi fazowej bez granicy faz.

ĆWICZENIA

Do wykonania ćwiczeń 1 – 6 stosujemy program o nazwie **Cwiczenia_1_6**. Zastosowana jest w nim metoda dynamiki molekularnej opartej na algorytmie przeskokowym (leap-frog) przy stałej temperaturze. Oddziaływania międzycząsteczkowe opisuje potencjał Lennarda-Jonesa. Po uruchomieniu programu ukazuje się okno:



Rys. 7 Okno aplikacji do ćwiczeń 1 – 6 po wykonaniu ćwiczenia nr 1

Ćwiczenie zaczynamy od wprowadzenia parametrów układu i symulacji. Pierwsze trzy parametry (M , r_0 i ϵ) charakteryzują badaną substancję (patrz tabela 1). Kolejne: stężenie i temperatura opisują właściwości układu. Liczba cząsteczek użytych w symulacji jest stała i zabezpieczona przed zmianą jej wartości. Liczby kroków wstępnych, właściwych oraz czas

kroku dobrane są optymalnie z uwzględnieniem możliwości sprzętowych i czasu trwania zajęć. Zwiększenie liczby kroków wstępnych i właściwych zwiększy dokładność wyników. Natomiast nie zaleca się zmieniać czasu kroku. Po wprowadzeniu powyższych parametrów wybieramy numer ćwiczenia i rozpoczynamy symulację naciskając przycisk **Licz**. Postęp symulacji pokazują wskaźniki umieszczone w prawej dolnej części okna. Po zakończeniu symulacji odpowiednie wyniki pojawiają się w prawej części okna (kolumna „Wyniki symulacji”). Wyniki te można w standardowy sposób skopiować (**Ctrl+C**, **Ctrl+V**) do otwartego arkusza programu Excel lub innego programu graficznego w celu ewentualnego późniejszego wykonania wykresu. W przypadku ćwiczeń 5 i 6 po uruchomieniu symulacji pojawi się okienko dialogowe do wprowadzenia nazwy pliku. W pliku tym zapisane zostaną informacje potrzebne w dalszej części ćwiczenia. Jeżeli musimy powtórzyć symulację (dla innych wartości parametrów) naciskamy ponownie przycisk **Licz**. Z kolei przycisk **Zakończ** lub piktogram ze znakiem **x** pozwalają wyjść z programu.

Warto też zauważyć, że w grupie „Wyniki symulacji” na pierwszym miejscu mamy powtórzoną pozycję „Temperatura w K”. Wartość, jaka się tam ukazuje, nieznacznie różni się od tej, jaka wprowadzona została w grupie „parametry układu”. Różnica bierze się stąd, że temperatura pokazana w grupie „Wyniki symulacji” obliczona jest ze średniej energii kinetycznej cząsteczek rozważanych w symulacji. A wartość średnia zawsze obarczona jest pewnym błędem.

Ćwiczenie 1 – współczynnik ściśliwości gazu

Zagadnienia

Gazy rzeczywiste, oddziaływania międzycząsteczkowe w gazach rzeczywistych, potencjał Lennarda-Jonesa, współczynnik ściśliwości.

Do opisu właściwości gazów rzeczywistych stosuje się współczynnik ściśliwości Z . Jest on zdefiniowany wzorem

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (50)$$

gdzie V_m to objętość molowa gazu (objętością 1 mola), p – jego ciśnienie, T – temperatura, R – stała gazowa. Wartość współczynnika ściśliwości gazu doskonałego jest równa 1, natomiast gazu rzeczywistego różni się od jedności i jest mniejsza od jeden, gdy przeważają przyciągania międzycząsteczkowe oraz większa, gdy dominują odpychania.

W ćwiczeniu wyznaczamy zależność współczynnika ściśliwości Z od ciśnienia p dla trzech gazów rzeczywistych za pomocą programu **Cwiczenia_1_6**. Badanymi gazami mogą być: He, CO₂ i Kr lub inne gazy podane przez prowadzącego zajęcia. Potrzebne dane charakteryzujące te gazy (M , ε , r_0) znajdują się w tabeli 1.

Zauważ, że w programie **Cwiczenia_1_6** nie można z góry zadać ciśnienia. Odczytujemy je dopiero po zakończeniu symulacji. Dlatego ciśnienie gazu ustalamy „od tyłu” zadając odpowiednie jego stężenie. Proponuje się rozpocząć symulacje od $c=1,0$ mol/dm³ i zwiększać je o dwie jednostki aż do 21 mol/dm³. Wówczas ciśnienie gazu powinno być rzędu 600-800 atm. Z uzyskanych wyników sporządź wykres zależności Z od p . (W Uzupełnieniu A znajdziesz podstawowe informacje potrzebne do wykonania wykresu za pomocą programu Excel.) Uwzględnij, że dla $p=0$, $Z=1$. Wskaż na wykresie zakresy ciśnień, w których przeważają przyciągania, a w których odpychania międzycząsteczkowe. Jaką rolę odgrywają tu parametry ε oraz p ?

Ćwiczenie 2 – drugi współczynnik wirialny i temperatura Boyle'a

Zagadnienia

Równania stanu gazu rzeczywistego: wirialne i van der Waalsa, temperatura Boyle'a, stałe krytyczne, zmienne zredukowane, zasada stanów odpowiadających sobie.

Jednym z równań stanu gazu rzeczywistego jest równanie wirialne. Znane są dwie jego postacie. Nas interesuje ta, w której po prawej stronie występuje ciśnienie

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots) \quad (51)$$

Parametry B' , C' , ... nazywamy odpowiednio drugim, trzecim, ... współczynnikiem wirialnym. Wartości współczynników wirialnych zależą od temperatury.

Jeżeli równanie (51) podzielimy obustronnie przez pV_m i skorzystamy ze wzoru (50), wówczas otrzymamy wyrażenie

$$Z = 1 + B'p + C'p^2 + \dots, \quad (52)$$

które opisuje zależność współczynnika ściśliwości od ciśnienia. Obliczmy teraz pochodną z tego wyrażenia względem ciśnienia

$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2C'p + \dots, \quad (53)$$

Zauważmy, że gdy ciśnienie dąży do zera, pierwsza pochodna współczynnika ściśliwości względem ciśnienia równa jest drugiemu współczynnikowi wirialnemu

$$\frac{dZ}{dp} = B' \text{ gdy } p \rightarrow 0 \quad (54)$$

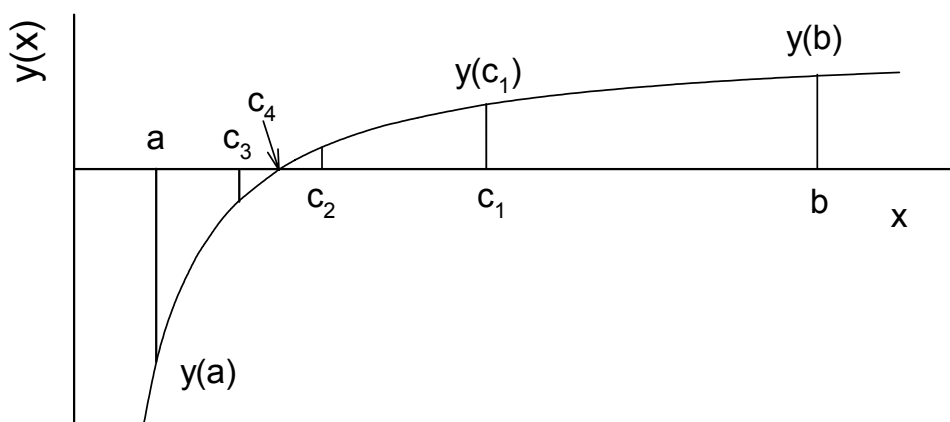
Istnieje temperatura, w której drugi współczynnik wirialny B' równy jest zero. Jest to tzw. temperatura Boyle'a, T_B . Celem ćwiczenia jest wyznaczenie temperatury T_B dla wskazanej substancji. Aby to zrobić, musimy obliczyć drugi współczynnik wirialny. Obliczymy go zastępując we wzorze (54) pochodną przez iloraz różnicowy:

$$B' \approx \frac{Z(p) - Z(p=0)}{p-0} = \frac{Z(p)-1}{p} \quad (55)$$

W oparciu o program **Ćwiczenia_1_6** wyznaczamy współczynniki ściśliwości Z badanej substancji w zadanej temperaturze T dla stężenia 2.0 mol/dm^3 oraz odpowiadające temu stężeniu ciśnienie p . Korzystając z równania (55) obliczamy B' .

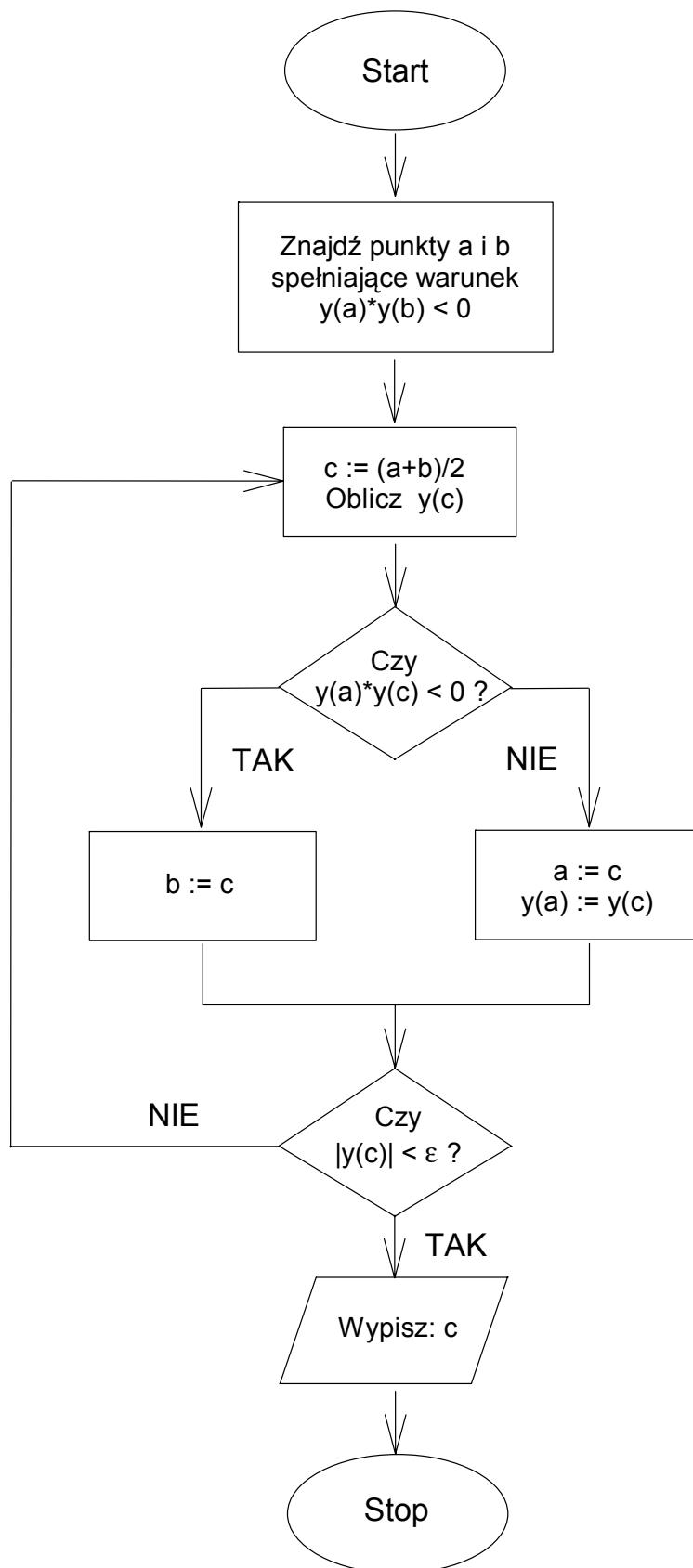
Jeżeli zależność drugiego współczynnika wirialnego od temperatury potraktujemy jak zwykłą funkcję, wówczas problem wyznaczenia temperatury Boyle'a sprowadza się do znalezienia miejsca zerowego tej funkcji. Do znalezienia miejsca zerowego zastosujemy numeryczną *metodę bisekcji*. Nie jest ona szczególnie efektywna, ale za to skuteczna.

W metodzie bisekcji w pierwszej kolejności musimy znaleźć na osi odciętych takie dwa punkty a i b , w których wartości funkcji $y(a)$ i $y(b)$ mają znak przeciwny (patrz rys. 8). Zagwarantuje to, że między punktami a i b znajdzie się co najmniej jedno miejsce zerowe. Wyznaczamy punkt c , który leży dokładnie po środku między punktami a i b [$c=(a+b)/2$] i obliczamy $y(c)$. Jeżeli $y(c)$ ma znak przeciwny do $y(a)$, jak ma to miejsce na rys. 8, wówczas miejsce zerowe znajduje się między punktami a i c . Natomiast jeżeli znak jest taki sam, wówczas miejsca zerowego należy szukać między punktami b i c . Teraz nowy przedział, wewnątrz którego spodziewamy się miejsca zerowego, dzielimy na pół i sprawdzamy, w którym z nowych przedziałów powinno znajdować się miejsce zerowe. Procedurę powtarzamy tak długo, aż wartość bezwzględna funkcji w kolejnym n -tym punkcie c_n będzie odpowiednio bliska zeru. Warunek ten zapisujemy: $|y(c_n)| < \varepsilon$, gdzie ε określamy żądaną dokładność obliczeń.



Rys. 8. Idea metody bisekcji.

Szczegóły algorytmu bisekcji pokazuje poniższy schemat blokowy:



Rys. 9. Schemat blokowy algorytmu bisekcji.

Temperaturę Boyle'a T_B wyznaczamy dla substancji wskazanej przez prowadzącego zajęcia. Korzystając z programu **Ćwiczenia_1_6** dostajemy współczynniki ściśliwości Z oraz ciśnienie p , które pozwalają obliczyć B' z równania (55). Temperaturę T_B znajdujemy stosując metodę bisekcji. Pomocna w tym będzie poniższa tabela:

Nr iteracji	T / K	Z	p / atm	B' / atm^{-1}
punkt a				
punkt b				
1				
2				
3				
4				
5				
6				
...				

Dla parametru ε przyjmujemy wartość $2 \cdot 10^{-5}$. Alternatywnie kończymy obliczenia iteracyjne, gdy szerokość nowego przedziału temperaturowego jest mniejsza od ok. 2-3 K.

Wartości współczynnika B' uzyskane na drodze symulacyjnej mogą być za mało dokładne, aby dokładnie określić temperaturę Boyle'a. Dlatego proponuje się zwiększyć kilka razy, o ile warunki sprzętowe i czasowe na to pozwalają, liczby kroków wstępnych i właściwych. Można też punkty (T, B') w pobliżu temperatury Boyle'a ekstrapolować linią prostą za pomocą metody najmniejszych kwadratów (patrz Uzupełnienie A) i przyjąć za T_B punkt przecięcia prostej z osią odciętych.

Alternatywnie do wyznaczenia temperatury Boyle'a można zastosować metodę gradientową. Jest ona bardziej skuteczna, lecz mniej niezawodna – może czasem dać np. ujemną temperaturę. W metodzie gradientowej postępujemy zgodnie z następującym algorytmem iteracyjnym:

1. Dla dwóch różnych temperatur T_1 i T_2 określamy wartości drugiego współczynnika wirialnego B_1' i B_2' . Temperatury te powinny znacznie różnić się od siebie i wynosić np. 300 i 400 K.
2. Zakładamy liniową zależność B' od T . Jeżeli przeprowadzimy przez punkty (T_1, B_1') i (T_2, B_2') linię prostą, to przecięnie ona oś odciętych (oś temperatury) w punkcie T_B

$$T_B = \frac{B_2' T_1 - B_1' T_2}{B_2' - B_1'} \quad (56)$$

gdzie T_B jest przybliżoną wartością temperatury Boyle'a. Obliczamy T_B ze wzoru (56).

3. Przeprowadzamy symulację dla temperatury T_B i obliczymy B_B' z równania (55).
4. Jeżeli $|B_B'| < 0,00002$, wówczas przyjmujemy, że T_B jest szukaną wartością temperatury Boyle'a. W przeciwnym wypadku wynik udokładniamy. Przypisujemy nowemu punktowi (T_1, B_1') współrzędne (T_B, B_B') , natomiast nowemu punktowi (T_2, B_2') współrzędne tego z poprzednich dwóch punktów, który leży bliżej (T_B, B_B') i przechodzimy do ponownej realizacji algorytmu od punktu 2.

W ćwiczeniu wyznaczamy T_B dla wskazanego gazu. Wyniki każdego cyklu iteracyjnego zapisujemy w tabeli:

Nr iteracji	T_1 / K	B_1' / atm^{-1}	T_2 / K	B_2' / atm^{-1}	T_B / K	B_B' / atm^{-1}
1	300		400			
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
...						

Wynik końcowy porównujemy z wartością doświadczalną temperatury Boyle'a, którą można znaleźć w podręcznikach do chemii fizycznej.

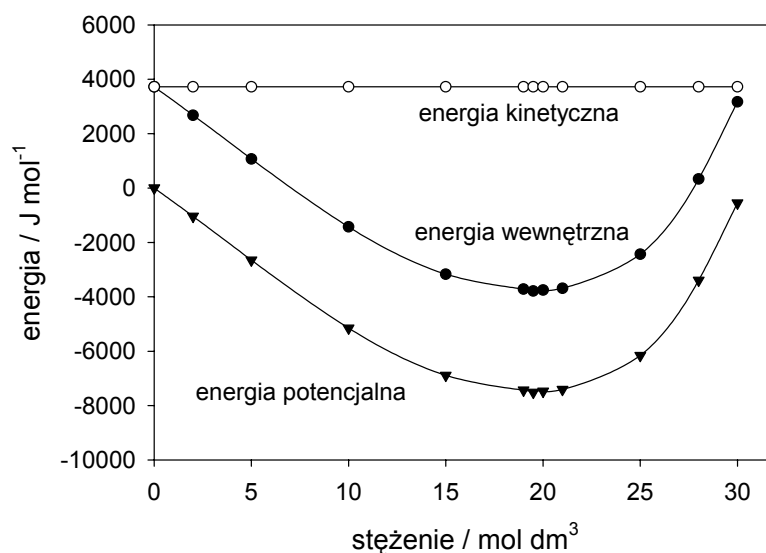
Ćwiczenie 3 - energia wewnętrzna

Zagadnienia

Klasyfikacja układów termodynamicznych, parametry intensywne i ekstensywne, energia wewnętrzna, funkcja stanu, pierwsza zasada termodynamiki.

Energia wewnętrzna U układu jest sumą całkowitej energii kinetycznej E_k i potencjalnej V cząsteczek stanowiących układ. Energia kinetyczna związana jest z ruchami termicznymi cząsteczek. Są to ruchy translacyjne, rotacyjne i oscylacyjne. Z kolei energia potencjalna obejmuje wszystkie oddziaływania występujące między cząsteczkami (siły van der Waalsa) oraz między atomami tworzącymi cząsteczkę (wiązania chemiczne).

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie molowej energii wewnętrznej dwóch gazów szlachetnych np. helu i kryptonu. Obydwa gazy występują w postaci atomowej, dlatego ich energia kinetyczna związana jest tylko z ruchem translacyjnym cząsteczek, a energia potencjalna pochodzi od ich wzajemnych oddziaływań. Oddziaływania te opisujemy za pomocą potencjału Lennarda-Jonesa.



Rys. 10. Zależność energii wewnętrznej i jej składowych od temperatury

W pierwszej części ćwiczenia wyznacz, korzystając z programu **Ćwiczenia_1_6**, zależność energii wewnętrznej i jej składowych: kinetycznej i potencjalnej od stężenia w temperaturze $T = 298,15$ K. Stosuj $c = 2,0, 5,0, 10,0 \dots$ mol/dm³ aż przekroczysz minimum

energii potencjalnej (patrz rys. 10), a następnie znajdź położenie minimum z dokładnością do $0,5 \text{ mol/dm}^3$. Wyniki nanieś na oddzielne dla każdego gazu wykresy. Zauważ, że przy $c = 0$ energia potencjalna wynosi zero, gdyż odległości między cząsteczkami stają się nieskończenie duże. Z kolei przy zerowej energii potencjalnej energia wewnętrzna równa jest energii kinetycznej. Uwagi te uwzględnij przy tworzeniu wykresów.

W drugiej części ćwiczenia wyznacz zależność energii wewnętrznej i jej składowych od temperatury przy stężeniu odpowiadającym minimum energii wewnętrznej. Stosuj $T = 100, 200, \dots 500 \text{ K}$ lub wartości wskazane przez prowadzącego zajęcia. Nanieś wyniki na wykresy. Przeanalizuj, jak T , c i ε wpływają na energię wewnętrzną i jej składowe.

Zgodnie z zasadą ekwipartycji energii średnią energię kinetyczną 1 mola gazu opisuje wzór

$$E_k = \frac{n}{2} RT \quad (57)$$

w którym n jest liczbą stopni swobody. Dla gazów szlachetnych, które występują w formie atomowej, $n=3$. Korzystając ze wzoru (57) oblicz molową energię kinetyczną gazu szlachetnego w temperaturach użytych w symulacjach i porównaj z wynikami symulacyjnymi.

Uwaga

Wyniki badań temperaturowych dla kryptonu zachowaj do następnych zajęć.

Ćwiczenie 4 – molowa pojemność cieplna w stałej objętości

Zagadnienia

Entalpia, pojemność cieplna w stałej objętości, molowa pojemność cieplna w stałej objętości, pojemność cieplna pod stałym ciśnieniem, molowa pojemność cieplna pod stałym ciśnieniem, związek między pojemnościami cieplnymi gazu doskonałego.

W poprzednim ćwiczeniu wyznaczaliśmy zależność molowej energii wewnętrznej U_m od temperatury T . Wyniki te mogą posłużyć do obliczenia molowej pojemności cieplnej w stałej objętości, $C_{V,m}$. Korzystamy tu wprost ze wzoru definiującego $C_{V,m}$:

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V \quad (58)$$

Do wyników U_m-T dopasowujemy za pomocą regresji liniowej wielomian n -tego stopnia. Stopień wielomianu dobieramy tak, aby dopasowanie nie tylko było najlepsze, ale żeby było poprawne od strony fizycznej (np. żeby nie pojawiły się minima czy maksima nie mające uzasadnienia fizycznego). Następnie obliczamy algebraicznie pochodną wielomianu względem temperatury, a na koniec wartość pochodnej w interesującej nas temperaturze. Alternatywnie można też przeprowadzić różniczkowanie numeryczne. Jak wiadomo jednak wyniki różniczkowania numerycznego obarczone są często znacznym błędem.

W symulacjach komputerowych szereg właściwości termodynamicznych (w tym pojemność cieplną) można obliczyć z fluktuacji odpowiednich wielkości fizycznych. Przez fluktuację rozumiemy przypadkowe odchylenia pewnej wielkości fizycznej (np. energii, gęstości czy temperatury) od jej wartości średniej. Fluktuacje energii wewnętrznej jak i innych parametrów termodynamicznych przeważnie nie są widoczne na poziomie układu makroskopowego. Wyjątek stanowi np. układ znajdujący się w pobliżu punktu krytycznego. Fluktuacje obserwuje się na poziomie molekularnym, a symulacje komputerowe takie jak dynamika molekularna czy metoda Monte Carlo dotyczą układów złożonych z małej liczby cząsteczek. Dlatego analiza fluktuacji często jest wykorzystywana w tego typu badaniach.

Nie wnikając w szczegóły, które są tematem termodynamiki statystycznej, pojemność cieplną można obliczyć z fluktuacji energii U układu

$$C_V = \frac{\langle (U - \langle U \rangle)^2 \rangle}{kT^2} \quad (59)$$

Wyrażenie $\langle (U - \langle U \rangle)^2 \rangle$ opisuje fluktuację energii, czyli średnie jej odchylenie od wartości średniej (symbol $\langle \dots \rangle$ oznacza wartość średnią). Przy obliczaniu fluktuacji praktycznie jest korzystać z zależności:

$$\langle (U - \langle U \rangle)^2 \rangle = \langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2 \quad (60)$$

W programie, z którego korzystamy w ćwiczeniach 1-6, zastosowana jest technika dynamiki molekularnej w tzw. zespole kanonicznym. W zespole tym stała jest objętość układu, liczba cząsteczek i temperatura. Jego odpowiednikiem w termodynamice jest izochoryczno-izotermiczny układ zamknięty. W zespole kanonicznym fluktuacje energii kinetycznej i potencjalnej nie są skorelowane. Dlatego fluktuację energii całkowitej można formalnie rozłożyć na składową kinetyczną i potencjalną:

$$\langle (U - \langle U \rangle)^2 \rangle = \langle (E_k - \langle E_k \rangle)^2 \rangle + \langle (V - \langle V \rangle)^2 \rangle \quad (61)$$

Powiedzieliśmy już, iż temperatura w zespole kanonicznym jest stała. Oznacza to, że energia kinetyczna cząsteczek w trakcie całego procesu symulacyjnego musi też być stała, czyli że nie mamy fluktuacji energii kinetycznej. Dlatego pojemność cieplną związaną z energią kinetyczną opiszemy wzorem dla gazu doskonałego

$$C_V^{\text{id}} = \frac{n}{2} Nk, \quad (62)$$

We wzorze tym N jest liczbą cząsteczek w zespole, k – stałą Boltzmana, n – liczbą stopni swobody cząsteczki. Dla cząsteczki gazu jednoatomowego n wynosi 3. W przypadku cząsteczki wieloatomowej liczba ta zależy od jej symetrii.

Sumaryczną pojemność cieplną w stałej objętości dla N cząsteczek opisuje wzór:

$$C_V = \frac{\langle (V - \langle V \rangle)^2 \rangle}{kT^2} + \frac{n}{2} Nk \quad (63)$$

a dla 1 mola jego odpowiednik

$$C_{V,m} = \frac{N_A \langle (V - \langle V \rangle)^2 \rangle}{NkT^2} + \frac{n}{2}R \quad (64)$$

Z powyższych wzorów wynika, że do wyznaczenia pojemności cieplnej w zespole kanonicznym niezbędna jest znajomość fluktuacji energii potencjalnej oraz liczby stopni swobody cząsteczki.

W programie **Ćwiczenia_1_6** pojemność cieplna obliczana jest ze wzoru (64) przy założeniu, że cząsteczki gazu są jednoatomowe ($n=3$). Korzystając z tego programu oblicz $C_{V,m}$ kryptonu w tych samych temperaturach i przy tym samym stężeniu co w poprzednim ćwiczeniu. Zwiększ kilka razy liczby kroków wstępnych i właściwych, o ile warunki sprzętowe i czasowe na to pozwalają. Wpłynie to korzystnie na dokładność wyników. Następnie wyznacz pojemność cieplną z zależności energii wewnętrznej od temperatury stosując metodę regresji liniowej oraz algebraicznego obliczania pochodnej uzyskanego wielomian zgodnie z wcześniejszym opisem. Wyniki nanieś na wykres zależności $C_{V,m}$ od T .

Funkcja autokorelacji

W kolejnych trzech ćwiczeniach zajmiemy się właściwościami transportowymi materii. Do ich wyznaczania skorzystamy z **funkcji autokorelacji**. Dlatego najpierw wyjaśnimy sobie to pojęcie. W teorii prawdopodobieństwa i w statystyce **korelacja** oznacza liniową współzależność zmiennych losowych np. A i B . Wyjaśnijmy to na przykładzie. Załóżmy, że interesuje nas problem, czy istnieje wpływ wartości energetycznej śniadania na wzrost dzieci wśród równolatków mieszkających w miejscowości X . Jest to przykładowe pytanie o istnienie korelacji. Zmienną losową A jest tu wzrost określonej grupy dzieci, a wartość energetyczna posiłku jest zmienną B . Jednym z mierników istnienia zależności między zmiennymi losowymi jest **współczynnik korelacji** c_{AB} ,

$$c_{AB} = \frac{\langle (A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle) \rangle}{\sqrt{(\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2)(\langle B^2 \rangle - \langle B \rangle^2)}} \quad (65)$$

(przypomnijmy, że $\langle A \rangle$ oznacza wartość średnią z A , $\langle A^2 \rangle$ - średnią z A^2 , natomiast $\langle A \rangle^2$ to średnia $\langle A \rangle$ podniesiona do kwadratu). Wartości współczynnika korelacji mieszczą się w przedziale od -1 do 1 . Jeżeli $c_{AB} = \pm 1$, wówczas mamy maksymalną korelację między zmiennymi A i B , natomiast gdy $c_{AB} = 0$, zmienne A i B są nieskorelowane.

Rozpatrzmy teraz inny przypadek. Załóżmy, że mamy pewną grupę dwudziestolatków. Ich wzrost opisuje zmienna A . Grupę tę ponownie mierzymy po 10 latach. Otrzymane wyniki nazwiemy B . Interesuje nas teraz odpowiedź na pytanie, czy istnieje korelacja między wzrostem w danym momencie i po dziesięciu latach. Jest to pytanie o istnienie korelacji w czasie. Odpowiedzi udzieli nam współczynnik korelacji c_{AB} , obliczony z równania (65). Jednak w przypadku badania korelacji w czasie, gdy zmienne A i B opisują tę samą wielkość mierzoną po czasie t , można zastąpić B przez $A(t)$. Żeby wyraźnie zaznaczyć, że stare A dotyczy chwili początkowej, oznaczmy je jako $A(0)$. Wówczas równanie (65) przyjmuje postać:

$$c_{AA}(t) = \frac{\langle (A(0) - \langle A(0) \rangle)(A(t) - \langle A(t) \rangle) \rangle}{\sqrt{(\langle A^2(0) \rangle - \langle A(0) \rangle^2)(\langle A^2(t) \rangle - \langle A(t) \rangle^2)}} \quad (66)$$

Zauważmy, że jeżeli wzrost każdego z członków badanej grupy nie zmienił się w ciągu 10 lat, czyli że $A(0) = A(t)$, wówczas $c_{AA}(t) = 1$. Łatwo można to sprawdzić korzystając z zależności:

$$\langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad (67)$$

Dodajmy jeszcze, że licznik równania (66) nazywamy **nieznormalizowaną funkcją korelacji**,

$$C_{AA}(t) = \langle (A(t) - \langle A(t) \rangle)(A(0) - \langle A(0) \rangle) \rangle \quad (68)$$

Zauważmy, że

$$\begin{aligned} & \langle (A(t) - \langle A(t) \rangle)(A(0) - \langle A(0) \rangle) \rangle = \\ & \langle A(t)A(0) - A(t)\langle A(0) \rangle - \langle A(t) \rangle A(0) + \langle A(t) \rangle \langle A(0) \rangle \rangle = \\ & \langle A(t)A(0) \rangle - \langle A(t) \rangle \langle A(0) \rangle - \langle A(t) \rangle \langle A(0) \rangle + \langle A(t) \rangle \langle A(0) \rangle = \\ & \langle A(t)A(0) \rangle - \langle A(t) \rangle \langle A(0) \rangle \end{aligned} \quad (69)$$

gdyż $\langle \langle A \rangle \rangle = \langle A \rangle$. A ponieważ w rozpatrywanych dalej przypadkach

$$\langle A(t) \rangle = \langle A(0) \rangle = 0 \quad (70)$$

mamy

$$C_{AA}(t) = \langle A(t)A(0) \rangle \quad (71)$$

Własności transportowe można obliczyć z zależności Greena-Kubo

$$\gamma = \int_0^\infty \left\langle \frac{dA(t)}{dt} \frac{dA(0)}{dt} \right\rangle dt \quad (72)$$

gdzie A tym razem jest pewną wielkością mechaniczną, będącą funkcją położenia i prędkości cząsteczki, natomiast γ jest interesującą nas własnością transportową. Zauważmy, że wyrażenie podcałkowe jest nieznormalizowaną czasowo-zależną funkcją korelacji. Funkcję tę należy scałkować względem czasu w przedziale od zera do nieskończoności. Praktycznie górną granicę całkowania określa wartość zmiennej czasowej, przy której korelacja jest równa zero. Całkowanie przeprowadzamy numerycznie metodą Simpsona lub trapezów.

Jeżeli chcemy obliczyć współczynnik dyfuzji D z równania (72), przyjmujemy, że A to wektor \mathbf{r}_i położenia i -tej cząsteczki. Jego pochodna względem czasu to prędkość \mathbf{v}_i cząsteczki. Wówczas w przestrzeni trójwymiarowej współczynnik dyfuzji obliczamy ze wzoru

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle dt \quad (73)$$

Wzór ten mówi, że współczynnik dyfuzji obliczamy niezależnie dla każdej spośród N cząsteczek znajdujących się w boksie symulacyjnym. Jednak jeżeli cząsteczki są takie same, można wszystkie funkcje korelacji zsumować, a wynik podzielić przez N . Wówczas całkowanie przeprowadzamy tylko jeden raz.

Ćwiczenie 5 – współczynnik dyfuzji

Zagadnienia

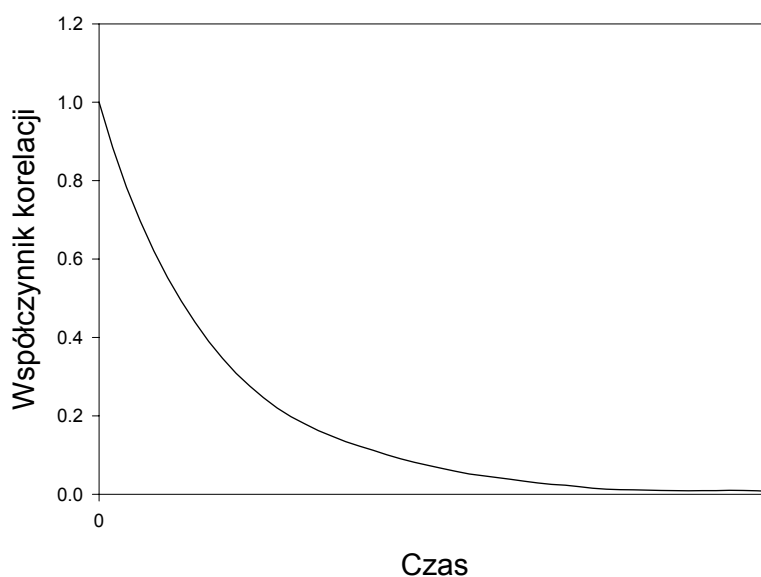
Definicja strumienia materii J , dyfuzja, pierwsze prawo Ficka, współczynnik dyfuzji, współczynnik dyfuzji gazu doskonałego.

W ćwiczeniu badamy wpływ ciśnienia na współczynnik dyfuzji gazu w dwóch różnych temperaturach. Wybieramy jeden z gazów, którego parametry zawarte są w tabeli 1. Po uruchomieniu programu **Cwiczenia_1_6**, wprowadzeniu niezbędnych danych, wybraniu opcji **Ćwiczenie nr 5** i naciśnięciu przycisku **Licz** pojawi się typowe okienko dialogowe do zapisywania wyników. Musimy podać nazwę pliku i wybrać katalog, w którym plik ten będzie umieszczony. W trakcie symulacji do tego pliku program zapisuje informacje o składowych wektora prędkości każdej cząsteczki znajdującej się w boksie symulacyjnym (standardowo mamy ich 256). Dane te zapisywane są dla co dziesiątego kroku symulacyjnego. Służą one dalej do przeprowadzenia analizy korelacyjnej. Analizę korelacyjną wykonujemy w oparciu o dane z maksymalnie 500 konfiguracji. Dlatego parametr Liczba kroków właściwych ustawiamy na 5000, natomiast parametr czas kroku powinien dla gazów mieć wartość rzędu 0.010-0.050 ps.

The image shows a dialog box titled "Fcor - funkcja do obliczania efektu korelacyjnego". It is divided into two main sections: "Dane wejściowe" (Input Data) and "Wyniki symulacji" (Simulation Results). In the "Dane wejściowe" section, there is a text input field for "Czas kroku w ps" with the value "0.10". Below it is a group box "Wybór ćwiczenia" containing three radio buttons: "Ćwiczenie nr 5", "Ćwiczenie nr 6" (which is selected), and "Ćwiczenie nr 7". At the bottom of this section is a button labeled "Licz". In the "Wyniki symulacji" section, there are several text input fields: "Czas korelacji (ps)" with the value "3.6658E+00", "Wsp. dyfuzji (m2/s)" which is empty, "Wsp. lepkości (kg/m s)" with the value "1.1711E-03", "Przewodność molowa (S m2 / mol)" which is empty, and "TCOR" with the value "67". At the bottom of this section is a button labeled "Zakończ".

Rys. 11. Okno programu Fcor.

Do obliczenia korelacji czasowo-zależnej służy program **Fcor.exe**. Po jego uruchomieniu (rys. 11), wprowadzeniu czasu kroku (czas ten musi być dziesięć razy większy niż użyty w symulacji), wybraniu opcji **Ćwiczenie nr 5** i naciśnięciu przycisku **Licz** pojawi się okienko dialogowe, do którego wprowadzamy nazwę i lokalizację pliku utworzonego przez program **Cwiczenia_1_6**. Po zamknięciu tego okienka pojawia się drugie służące do podania nazwy pliku, w którym umieszczone będą obliczone wartości współczynnika korelacji (druga kolumna danych w pliku) od czasu (pierwsza kolumna). Z wyników tych sporządzamy wykres zależności współczynnika korelacji od czasu. Jeżeli przy końcu wykresu wartość współczynnika korelacji nie zbliży się do zera, symulację należy powtórzyć dla odpowiednio większego czasu kroku. Jeżeli zbliży się, to wartość współczynnika dyfuzji obliczoną przez program uznajemy za poprawną.



Rys. 12. Typowy przebieg funkcji autokorelacji od czasu

Współczynnik dyfuzji obliczamy dla $T = 300$ i 400 K stosując c zmieniające się od 0.5 do 3.0 co $0,5 \text{ mol/dm}^3$. Ciśnienie odpowiadające każdemu stężeniu c odczytujemy z programu **Cwiczenia_1_6**. Wyniki dla obydwu temperatur nanosimy na wykres D od p . Odpowiadamy na pytanie, jak ciśnienie oraz temperatura wpływają na wartość współczynnika dyfuzji.

Ćwiczenie 6 – współczynnik lepkości

Zagadnienia

Strumień pędu, współczynnik lepkości, przepływ newtonowski, współczynnik lepkości gazu doskonałego, równanie Stokesa-Einsteina.

Jeżeli cząsteczki poruszają się w kierunku x , a pęd przenoszony jest w kierunku y , wówczas równanie Greena-Kubo na współczynnik lepkości η przyjmuje postać:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle p_{xy}(t) p_{xy}(0) \rangle dt \quad (74)$$

gdzie V jest objętością boksu symulacyjnego, natomiast wyraz p_{xy} (element tensora ciśnienia) jest zdefiniowany wzorem:

$$p_{xy} = \frac{1}{V} \left(\sum_{i=1}^N v_{x,i} v_{y,i} m_i + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_{ij} F_{y,ij} \right) \quad (75)$$

We wzorze tym $v_{x,i}$ jest składową x -ową prędkości i -tej cząsteczki, m_i - jej masą, x_{ij} - składową wektora łączącego cząsteczkę i z cząsteczką j , $F_{y,ij}$ - składową y -ową siły oddziaływania między tymi cząsteczkami (patrz równanie (5)). Współczynnik lepkości można wyznaczyć również z elementów p_{yz} i p_{zy} . W ośrodku izotropowym $p_{xy} = p_{yz} = p_{zy}$, co wykorzystuje się do poprawienia statystyki wyników, która jest gorsza niż w przypadku współczynnika dyfuzji. Wyznaczając bowiem współczynnik dyfuzji obliczamy najpierw korelację wektora prędkości w czasie dla jednej cząsteczki, a następnie wynik ten uśredniamy po wszystkich cząsteczkach, natomiast przy obliczaniu współczynnika lepkości określamy korelację w czasie między elementami p_{xy} , które odnoszą się do całego układu symulacyjnego. Są więc one uśrednione jeszcze przed analizą korelacji.

Jednostką współczynnika lepkości (zwanego lepkością) jest $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Jednak zwyczajowo lepkość podaje się w puazach (P), przy czym $1 \text{ P} = 0,1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

Lepkość zależy od temperatury. Zależność tę dla gazów podaje wzór Sutherlanda

$$\eta = A \frac{T^{1/2}}{1 + C/T}, \quad (76)$$

w którym A jest parametrem, C – stałą charakteryzującą oddziaływania międzycząsteczkowe. Wzór ten łatwo przekształcić do postaci:

$$\frac{T^{1/2}}{\eta} = \frac{1}{A} + \frac{C}{AT}, \quad (77)$$

która jest wygodna do wyznaczania parametrów A i C za pomocą liniowej metody najmniejszych kwadratów. Lepkość gazu rośnie z temperaturą.

Z kolei zależność lepkości cieczy od temperatury przedstawia równanie Arrheniusa – Gutzmanna

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (78)$$

w którym A jest parametrem charakterystycznym dla danej substancji, natomiast E_a to energia aktywacji. W celu jej wyznaczenia przekształcamy powyższe równanie do postaci:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E_a}{RT}, \quad (79)$$

Widzimy teraz, że logarytm naturalny z lepkości jest liniową funkcją odwrotności temperatury o współczynniku kierunkowym E_a/R . Lepkość cieczy maleje z temperaturą.

Ćwiczenie składa się z dwóch części. W pierwszej obliczamy zależność współczynnika lepkości argonu od stężenia w temperaturze 220 K. Obliczenia przeprowadzamy analogicznie jak w ćwiczeniu 5. Przyjmujemy, że stężenie gazu zmienia się od 5 do 30 co 5 mol/dm³. Czas kroku powinien wynosić 0,001 ps lub mniej. Kreślmy zależność η od p .

W drugiej części ćwiczenia wyznaczamy zależność lepkości wskazanej substancji od temperatury. Badanie prowadzimy przy stałym stężeniu substancji, którego wartość jak i zakres temperatury podaje prowadzący zajęcia. Jeżeli ze wzrostem temperatury obserwujemy wzrost lepkości, to oznacza, że mamy do czynienia z gazem. Odwrotne zachowanie wskazuje na ciecz. Wyniki nanosimy odpowiednio na wykres $T^{1/2}/\eta$ od $1/T$ lub $\ln \eta$ od $1/T$. Dopasowujemy do nich linię prostą za pomocą metody najmniejszych kwadratów. Z wartości parametrów prostej obliczamy parametry A i C równania Sutherlanda lub energię aktywacji E_a i parametr A równania Arrheniusa – Gutzmanna.

Ćwiczenie 7 – przewodnictwo roztworu elektrolitu

Zagadnienia

Przewodność właściwa, przewodność molowa, prawo Kohlrauscha, elektrolity mocne i słabe, ruchliwość jonów, efekt relaksacyjny i elektroforetyczny, liczby przenoszenia

W poprzednich dwóch ćwiczeniach wyznaczyliśmy współczynnik dyfuzji i lepkości prostych gazów i cieczy. Obecnie zajmiemy się elektrolitami. Tu również można badać dyfuzję i lepkość jonów. Ponieważ jednak jony są nośnikami ładunku elektrycznego, zajmiemy się kolejną właściwością transportową, jaką jest przewodnictwo elektryczne.

Jeżeli chcemy obliczyć elektryczną przewodność właściwą κ za pomocą metod dynamiki molekularnej, korzystamy z następującej postaci równania Greena-Kubo⁽³⁾:

$$\kappa = \frac{1}{k_B T V} \int_0^{\infty} \langle j_x(t) j_x(0) \rangle dt \quad (80)$$

gdzie

$$j_x = \sum_{i=1}^N z_i e v_{x,i} \quad (81)$$

$z_i e$ jest ładunkiem i -tego jonu, $v_{x,i}$ – składową jego prędkości.

Zauważmy, że przewodność elektryczną wyznaczamy w oparciu o jedną składową wektora prędkości jonu. We wzorze (80) przyjęliśmy składową x -ową. Jeżeli ośrodek jest izotropowy, to każda składowa powinna dawać taką samą wartość. Wykorzystujemy to do poprawienia statystyki wyników.

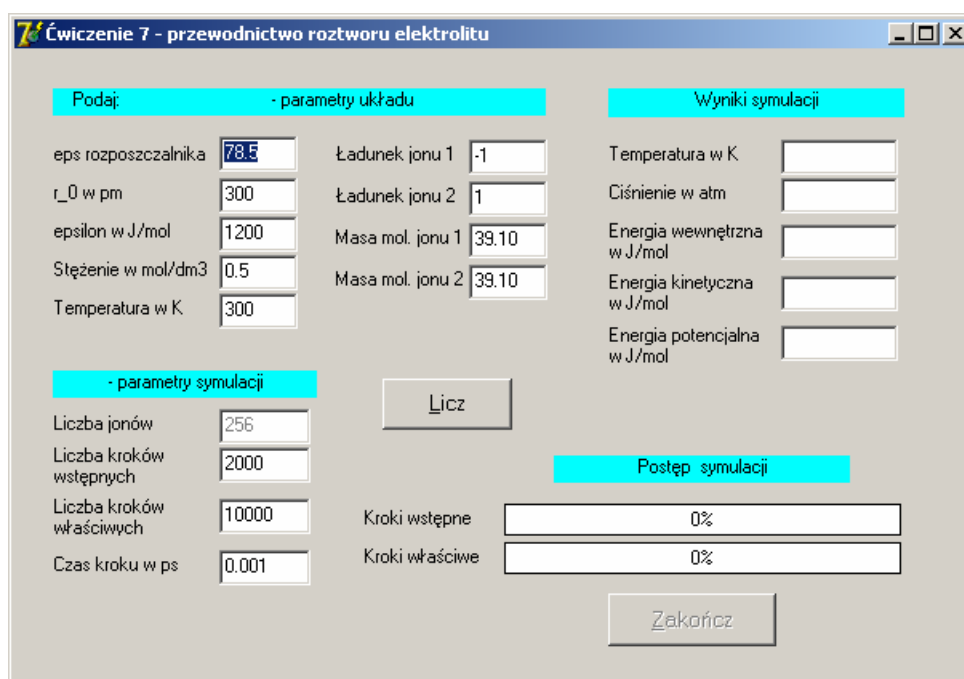
Do opisu przewodnictwa elektrycznego roztworu elektrolitu wprowadzono przewodność molową zdefiniowaną wzorem:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (82)$$

⁽³⁾ Patrz: P. W. Atkins, "Chemia fizyczna", PWN (2001), str. 722.

gdzie c jest stężeniem elektrolitu wyrażonym w molach na metr sześcienny. Jednostką przewodności molowej jest $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$. Łącząc równania (80) i (82) możemy obliczyć przewodność molową za pomocą metod dynamiki molekularnej.

Wartości j_x , j_y oraz j_z dostarczy nam program Cwiczenie_7.exe. Jego okno pokazuje rys. 13. Jest ono w zasadzie podobna do okna z poprzednich ćwiczeń. Doszły tu pola edycji pozwalające wprowadzać wielkości charakteryzujące elektrolit. Są to ładunki i masy molowe jonów oraz względna przenikalność elektryczna rozpuszczalnika (pole eps rozpuszczalnika).



Rys. 13. Okno programu Cwiczenie_7

W elektrolicie dominującą rolę odgrywają elektrostatyczne oddziaływania między jonami. Jednak zwłaszcza przy wyższych stężeniach elektrolitu nie można pominąć objętości własnej jonów oraz wiążących się z nią oddziaływań sterycznych. Międzyatomowe oddziaływania steryczne dobrze opisuje człon odpowiedzialny za odpychanie w potencjale Lennarda-Jonesa. Są to – w przeciwieństwie do potencjału sztywnych kul – oddziaływania miękkie. Takie oddziaływania są najprostsze w użyciu w dynamie molekularnej.

Program Cwiczenie_7 ma dwa ograniczenia. Dotyczą one ładunku oraz potencjału Lennarda-Jonesa. Przyjęto bowiem, że mamy do czynienia z elektrolitem symetrycznym, najlepiej typu 1:1. Założono również, że parametry potencjału Lennarda-Jonesa są takie same dla anionu i kationu. Oznacza to między innymi, że promienie anionów i kationów są równe.

Zaleca się też stosować w symulacjach takie wartości parametrów Lennarda-Jonesa, jakie pojawiają się po uruchomieniu programu Cwiczenie_7.

Podobnie jak w poprzednich ćwiczeniach wartości j_x , j_y , j_z potrzebne do przeprowadzenia analizy korelacyjnej zapisywane są do pliku. Zapis odbywa się co dziesiąty krok. Fakt ten uwzględniamy podając parametr czas kroku w programie Fcor służącym i tym razem do przeprowadzenia analizy korelacyjnej.

W ćwiczeniu obliczamy przewodność molową roztworu mocnego elektrolitu (np. KCl⁽⁴⁾) w wodzie ($\epsilon_r = 78,5$) oraz w acetonie ($\epsilon_r = 20,70$) od stężenia elektrolitu ($c = 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0$ mol/dm³). Wyniki przedstawiamy w formie wykresu pokazującego zależność przewodności molowej elektrolitu od pierwiastka kwadratowego ze stężenia. Zgodnie z prawem Kohlrauscha zależność ta przy niskich stężeniach powinna być prostoliniowa. Odchylenia występujące przy wyższych stężeniach tłumaczy teoria Debye'a-Hückla-Onsagera.

Odpowiedz na pytania: Jak względna przenikalność elektryczna rozpuszczalnika wpływa na przewodność molową elektrolitu? Jak zjawisko to należy tłumaczyć?

⁽⁴⁾ Promienie jonów K⁺ oraz Cl⁻ wynoszą odpowiednio 138 oraz 181 pm.

Ćwiczenie 8 – modelowanie przebiegu reakcji chemicznej

Zagadnienia

Podstawowe pojęcia z kinetyki reakcji chemicznych (szybkość reakcji, rzędowość, cząsteczkowość), następcze reakcje elementarne, etap limitujący, przybliżenie stanu stacjonarnego.

Modelowanie przebiegu reakcji chemicznej można wykonać za pomocą metody Monte Carlo. W tym celu poszczególnym rodzajom cząsteczek biorących udział w reakcji chemicznej przyporządkujemy litery. Niech „A” oznacza cząsteczkę typu A, „B” - B, itd. Naczyniem reakcyjnym jest kratownica (rys. 14). Litery zapisujemy w kratownicy tak, aby jedna litera zajmowała jedno pole, przy czym mogą pozostać pola puste. Miejsca puste na kratownicy to nieaktywne cząsteczki rozpuszczalnika. Dozwolony jest dowolny stopień zapelnienia kratownicy. Jeżeli ponumerujemy wszystkie pola, to położenie dowolnej cząsteczki możemy jednoznacznie określić podając odpowiedni numer pola. Procent obsadzenia kratownicy przez poszczególne cząsteczki odpowiada udziałowi procentowemu tych cząsteczek w naczyniu reakcyjnym. I tak na rys. 14 pokazana jest kratownica reprezentująca naczynie reakcyjne, w którym znajduje się 20% cząsteczek typu A (bo na kratownicy dwadzieścia razy mamy „A”), 10% cząsteczek B i 70% cząsteczek rozpuszczalnika. Ułamek określający stosunek miejsc zajętych przez dany rodzaj cząsteczek do ogólnej liczby miejsc na kratownicy jest równoważny ułamkowi molowemu tego rodzaju cząsteczek. W układzie przedstawionym na rys. 6 ułamek molowy cząsteczek A wynosi 0,2, cząsteczek B - 0,1, natomiast cząsteczek rozpuszczalnika - 0,7. Rysunek 14 posłuży do omówienia sposobu przeprowadzenia modelowania przebiegu reakcji jednoetapowej:



której stała szybkości wynosi k_1 . Reakcję przeprowadzamy w następujący sposób. Generujemy liczbę losową całkowitą z przedziału od 1 do 100. Jeżeli w polu o tym numerze znajduje się „A”, wówczas przyjmujemy, że zachodzi reakcja chemiczna i w kratce tej „A” zamieniamy na „B”. Tak będzie w przypadku trafienia w kratkę 2, 6, 8 itd. Natomiast jeśli

kratka jest pusta lub zajęta przez „B”, wtedy reakcja nie zachodzi. Uważamy, że reakcja zaszła do końca, gdy wszystkie „A” zamienione zostaną na „B”.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0		A				A	B	A		B
10	B				A					
20				A					A	
30		A				B			B	A
40				A		A	A			
50		B							A	
60			A			B	A			
70			B			A		B		A
80		A							A	
90				A	B			A		

Rys. 14. Kratownica zawierająca 100 ponumerowanych pól, wypełniona w sposób losowy cząsteczkami A i B reprezentowanymi odpowiednio przez litery „A” i „B”.

Każda reakcja przebiega w czasie. Dlatego musimy zdefiniować jednostkę, która będzie wygodna w naszych obliczeniach. Za taką jednostkę czasu przyjmujemy określoną liczbę takich samych operacji wykonywanych w trakcie symulacji. W naszym przypadku operacją taką będzie próba znalezienia na kratownicy „A”. Wykonanie N_L takich prób definiuje nam jednostkę czasu. Nazywać ją będziemy jednostką czasu komputerowego i oznaczać symbolem τ . W trakcie jednej jednostki czasu komputerowego wykonywanych będzie więc N_L prób zamiany „A” na „B”. W dalszej części dowiemy się, jak znaleźć związek między czasem komputerowym i czasem rzeczywistym t .

Pozwólmy teraz, aby produkt reakcji (83) reagował dalej, dając związek C:



W naszej kratownicy zaczną pojawiać się litery „C”, reprezentujące cząsteczki typu C. Dla każdego etapu reakcji generujemy odpowiednio N_1 i N_2 liczb losowych określających położenie na kratownicy. Najpierw N_1 razy szukamy „A” i jeżeli znajdziemy, zamieniamy je na „B”. Następnie N_2 razy szukamy „B” i w przypadku znalezienia zamieniamy je na „C”. Całą tą operację powtarzamy N_L razy. Przyjmujemy, że wszystko, co dokonało się w wyniku tych operacji, zaszło w jednej jednostce czasu komputerowego. Analogiczne operacje wykonujemy dla kolejnych jednostek czasu. Na koniec zauważmy, że zmieniając N_1 lub N_2 zmieniamy szybkość odpowiedniego etapu reakcji. Można więc przyjąć, że N_1 i N_2 są proporcjonalne do stałych szybkości k_1 i k_2 .

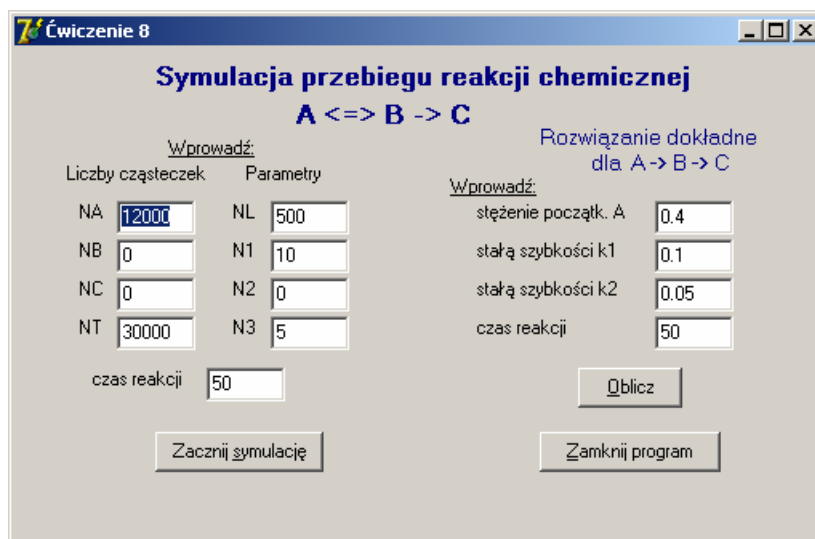
$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{k_1}{k_2} \quad (85)$$

Podobnie można przeprowadzić modelowanie reakcji



w której pierwszy etap jest procesem odwracalnym, natomiast drugi - nieodwracalnym. Teraz N_1 razy szukamy „A” i zamieniamy na „B”, N_2 razy szukamy „B” i zamieniamy na „A” oraz N_3 razy szukamy „B” i zamieniamy na „C”. Te trzy operacje powtarzamy N_L razy. Przyjmujemy, że wszystko, co dokonało się w wyniku tych operacji, zaszło w jednej jednostce czasu komputerowego.

Ćwiczenie składa się z dwóch części: symulacji przebiegu reakcji (86) i znalezieniu związku między rzeczywistym i komputerowym czasem trwania reakcji. Obie części ćwiczenia wykonujemy za pomocą programu Cwiczenie_8. Po jego uruchomieniu zobaczymy okno:



Rys 15. Okno programu Cwiczenie_8.

Wszystkie wartości wprowadzane w pierwszej części ćwiczenia muszą być typu całkowitego. Liczby N_A , N_B i N_C określają ilości cząsteczek typu A, B, C biorących udział w symulacji, natomiast N_T to całkowita liczba cząsteczek (łącznie z cząsteczkami rozpuszczalnika). Czas reakcji liczony jest w jednostkach czasu komputerowego. N_L podaje liczbę serii prób, jakie wykonywane są w trakcie każdej jednostki czasu komputerowego, a kolejne trzy liczby: N_1 , N_2 i N_3 muszą być proporcjonalne do stałych szybkości k_1 , k_2 i k_3 . Liczby te powinny być małe w porównaniu z $(N_A + N_B + N_C)$, gdyż poprawia to statystykę wyników.

Dane do przeprowadzenia przewidzianych w ćwiczeniu symulacji zamieszczone są w tabeli 2. Po wprowadzeniu każdej serii danych naciskamy przycisk **Zacznij symulację**. Pojawi się okienko do zapisu wyników do pliku. Pamiętajmy, żeby wyniki dla każdej serii obliczeń zapisać w oddzielnym pliku. Z wyników tych sporządzamy później wykresy zależności ułamków molowych substancji A, B i C od czasu trwania procesu, liczonego w jednostkach czasu komputerowego.

Tabela 2.

Parametr \ Seria	I	II	III	IV	V
N_A	12000	12000	12000	12000	0
N_B	0	0	0	0	12000
N_C	0	0	0	0	0
N_T	30000	30000	15000	30000	30000
<i>CZAS</i>	50	50	50	50	50
N_L	500	500	500	500	500
N_1	10	10	10	3	5
N_2	0	10	10	10	10
N_3	5	3	3	10	5

W podobny sposób można również modelować reakcje rozgałęzione o dowolnym stopniu złożoności. Można też tak dobrać wartości parametrów, aby jednostka czasu komputerowego pokrywała się z jednostką czasu rzeczywistego. Przeważnie jednak szuka się korelacji między czasem rzeczywistym a komputerowym. Przeanalizujemy ten problem na przykładzie jednoetapowej reakcji pierwszego rzędu:



Szybkość tej reakcji opisujemy równaniem:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A], \quad (88)$$

które po rozwiązaniu przyjmuje postać:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k_1 t \quad (89)$$

przy czym $[A]_0$ jest to początkowe stężenie składnika A, natomiast $[A]$ - stężenie po czasie t .

W metodzie symulacyjnej rozważana jest szybkości zaniku „A” na kratownicy. Szybkość tę definiujemy jako zmianę liczby cząsteczek typu A (dN_A) w czasie dt . Szybkość ta jest proporcjonalna do N_A :

$$-\frac{dN_A}{d\tau} = \beta N_A \quad (90)$$

gdzie β jest stałą proporcjonalności. Rozwiązanie powyższego równania prowadzi do:

$$\ln \frac{N_{A,0}}{N_A} = \beta\tau \quad (91)$$

Jeżeli przyjmiemy teraz, że reakcja rzeczywista i modelowana zaszły w tym samym stopniu, czyli

$$\ln \frac{N_{A,0}}{N_A} = \ln \frac{[A]_0}{[A]} \quad (92)$$

wówczas mamy

$$\beta\tau = k_1 t \quad (93)$$

Tak więc czas rzeczywisty (t) i czas komputerowy (τ) wiąże ze sobą prosta proporcja

$$\tau = \frac{k_1}{\beta} t \quad (94)$$

Do analogicznych wniosków można również dojść dla reakcji wyższych rzędów.

W drugiej części ćwiczenia określamy zależność między czasem komputerowym τ i rzeczywistym t . Do tego celu wykorzystujemy reakcję (84). Dla reakcji tej znamy rozwiązanie równania kinetycznego⁽⁵⁾. Wiemy też, że stężenie produktu pośredniego B osiąga maksimum w czasie t_{\max} . Ponadto analogiczną reakcję przeprowadziliśmy na drodze symulacyjnej (seria I). Z wykresu dla serii I odczytujemy τ_{\max} . Następnie korzystamy z programu Cwiczenie_8, który w oparciu o rozwiązanie analityczne oblicza i zapisuje do pliku zależność stężenia A, B i C od czasu dla zadanych parametrów początkowych. Przyjmujemy $[A]_0 = 0,4$ M; $k_1 = 0,1$; $k_2 = 0,05$ [s⁻¹]. Sporządzamy wykres zależności stężenia A, B i C od czasu. Z położenia maksimum krzywej dla związku B odczytujemy t_{\max} . Stosunek τ_{\max} do t_{\max} daje współczynnik (k_1/β) wiążący czas rzeczywisty z komputerowym.

⁽⁵⁾ Patrz: P. W. Atkins, "Chemia fizyczna", PWN (2001), str. 754.

Ćwiczenie 9 – struktura cieczy

Zagadnienia

P.W. Atkins, rozdział 24.5

W gazach, w szczególności gdy rozważamy tzw. gaz doskonały, panuje zupełny chaos. Cząsteczki nie posiadają ani uporządkowanego kierunku ruchu, ani uprzywilejowanego położenia. Ze względu na brak oddziaływań międzycząsteczkowych nie tworzą się żadne uporządkowane struktury. Odmienna sytuacja ma miejsce w kryształach. Tu występuje doskonały porządek, położenie każdego atomu jest ściśle określone, atomy mogą wykazywać jedynie drgania oscylacyjne. Z kolei cieczy wykazują właściwości pośrednie między gazami i kryształami. Cząsteczki cieczy poruszają się, ale też tworzą uporządkowane struktury zwane strukturami quasi-kryształicznymi. Istnienie tego typu struktur wykazały badania rentgenograficzne cieczy. Czas ich trwania jest bardzo krótki; tworzą się one w jednym miejscu, by za moment rozpaść się i pojawić w innym miejscu. Uporządkowane struktury tworzą się dzięki oddziaływaniom międzycząsteczkowym. Na strukturę cieczy mają wpływ nie tylko wzajemne oddziaływania, ale też wielkość i kształt cząsteczek. W rozważaniach teoretycznych często wprowadza się uproszczenie zakładające, że cząsteczki mają kształt kul. Model taki ściśle odpowiada jedynie skroplonym gazom szlachetnym. Do opisu oddziaływań między niepolarnymi cząsteczkami stosuje się potencjał sztywnych kul (równanie (1)) lub potencjał Lennarda-Jonesa (równanie (2)). W tym ćwiczeniu korzystając będziemy z potencjału sztywnych kul.

Do opisu struktury cieczy wprowadzona została funkcja rozkładu radialnego, $g(r)$. Jej pełna definicja jest złożona. Mówi o stosunku prawdopodobieństwa znalezienia dwóch oddziałujących cząsteczek odległych o r do prawdopodobieństwa znalezienia tychże cząsteczek, gdy nie oddziałują ze sobą. Dlatego wprowadzimy definicję uproszczoną. Niech \mathcal{N}^0 będzie średnią makroskopową gęstością liczbową cząsteczek, daną jako stosunek liczby cząsteczek N znajdujących się w układzie do jego objętości V ,

$$\mathcal{N}^0 = \frac{N}{V}. \quad (95)$$

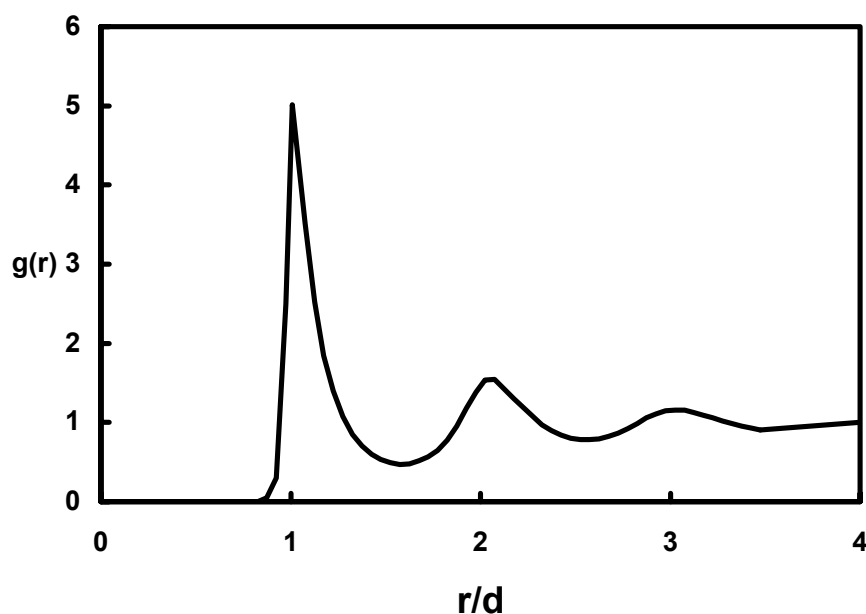
Wybieramy w układzie jedną cząsteczkę zwaną dalej cząsteczką centralną. Niech $\mathcal{N}(r)$ będzie lokalną gęstością liczbową cząsteczek w punkcie odległym od cząsteczki centralnej o r ,

$$\mathcal{N}(r) = \frac{dN(r)}{dV}, \quad (96)$$

która podaje wartość średnią liczby cząsteczek (a ściślej ich jąder) znajdujących się w elemencie objętości dV odległym o r od cząsteczki centralnej. Wtedy funkcję rozkładu radialnego interpretować można jako stosunek lokalnej do makroskopowej gęstości liczbowej cząsteczek:

$$g(r) = \frac{\mathcal{N}(r)}{\mathcal{N}^0}. \quad (97)$$

W kryształach funkcja g wykazuje oscylacje nawet przy dużych wartościach r . Posiada wysokie, ostre maksima w pobliżu punktów, gdzie znajdują się atomy. Pomiędzy pikami $g=0$. Inaczej sytuacja przedstawia się w cieczech. Poniższy rysunek przedstawia typowy przebieg radialnej funkcji rozkładu dla cieczy jednoskładnikowej.



Rys. 16. Typowy przebieg funkcji rozkładu radialnego dla cząsteczek kulistych

Dla odległości mniejszych od średnicy d atomu funkcja g przyjmuje wartości równe zero. Nie jest bowiem możliwe, aby dwie cząsteczki zbliżyły się na odległość mniejszą od d . W pobliżu $r=d$ obserwuje się pierwsze wysokie maksimum. Odpowiada ono wystąpieniu pierwszej sfery

koordynacyjnej atomu centralnego. Wysokie i wąskie maksimum świadczy o silnie porządkującym wpływie atomu centralnego na swoich najbliższych sąsiadów. Następnie funkcja g przechodzi przez głębokie minimum. Odpowiada ono granicy między pierwszą i drugą sferą koordynacyjną. Kolejne maksima i minima są coraz mniej wyraźne. Dla $r \rightarrow \infty$ $g=1$, co praktycznie oznacza brak wpływu atomu centralnego na atomy odległe.

Z naszych wcześniejszych rozważań znamy wzór na ciśnienie układu, w którym występują oddziaływania międzycząsteczkowe (równanie (10)). Jeżeli znany jest przebieg funkcji g , wówczas wzór ten można uprościć do postaci

$$\frac{pV}{NkT} = 1 - \frac{N}{6VkT} \int_0^\infty r \frac{dV(r)}{dr} g(r) 4\pi r^2 dr \quad (98)$$

Zauważmy, że w przypadku sztywnych kul, gdy $r < d$, mamy $g(r)=0$. Wówczas wyrażenie podcałkowe równe jest zero. Podobnie jest dla $r > d$, gdzie $dV/dr=0$. Różna od zera wartość wyrażenia podcałkowego występuje jedynie przy $r=d$. Można wykazać (patrz uzupełnienie B), że:

$$-\frac{1}{kT} \frac{dV(r)}{dr} = \delta(r-d) \quad (99)$$

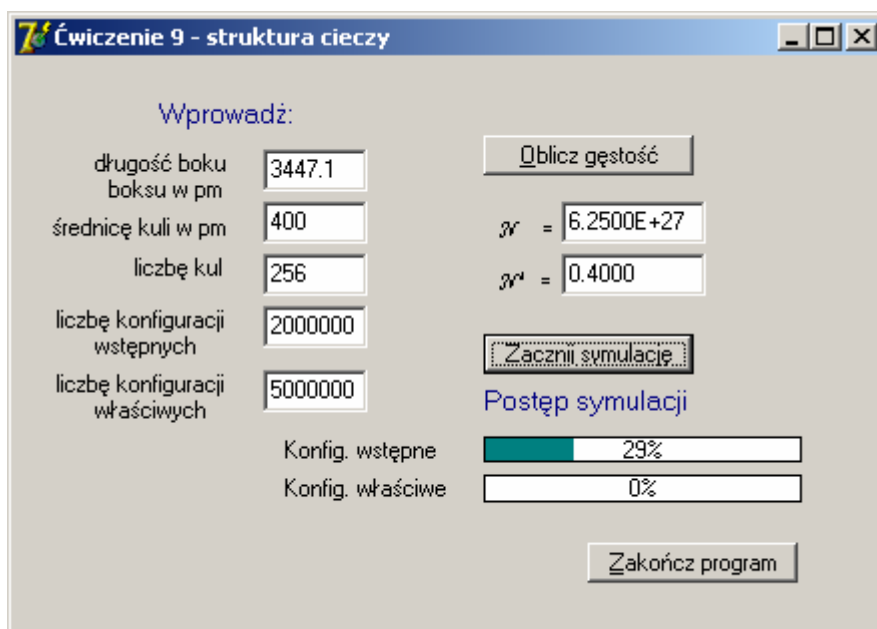
gdzie $\delta(r-d)$ jest funkcją delta Diraca w punkcie $r=d$. Korzystając z równania (99) oraz z właściwości funkcji delta równanie (98) przyjmuje postać:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \frac{2\pi Nd^3 g(d)}{3V} \quad (100)$$

Chcąc wyznaczyć ciśnienie p ze wzoru (100), należy znać objętość V , jaką zajmuje N cząsteczek, ich średnicę d oraz wartość radialnej funkcji rozkładu $g(d)$ w punkcie zetknięcia się kul (tzw. wartość kontaktowa).

Celem ćwiczenia jest poznanie przebiegu funkcji rozkładu radialnego oraz ciśnienia dla różnych gęstości liczby cząsteczek. Analityczne rozwiązanie problemu przebiegu funkcji rozkładu radialnego nawet dla modelu sztywnych kul nie jest zadaniem prostym. Dlatego oprzemy się na symulacji typu Monte Carlo.

W ćwiczeniu przeprowadzimy symulację typu Monte Carlo w celu określenia przebiegu funkcji rozkładu radialnego dla sztywnych kul znajdujących się w przestrzeni trójwymiarowej. Do przeprowadzenia symulacji posłuży program Cwiczenie_9. Jego okno pokazuje rys.17.



Rys 17. Okno programu Cwiczenie_9.

Badamy wpływ gęstości liczbowej \mathcal{N} cząsteczek (sztywnych kul) na przebieg funkcji rozkładu radialnego oraz obliczamy ciśnienie panujące w układzie. Liczba cząsteczek N w układzie jest stała i wynosi 256. Zmianę gęstości uzyskujemy poprzez zmianę długości boku sześcianu, w którym przeprowadzana jest symulacja (tzw. boks lub pudło symulacyjne). W kolejnych symulacjach stosujemy następujące wartości długości boku: 3000; 3300, 3500, 3700, 4000, 4500 pm (mogą ulec zmianie). Wartości pozostałych parametrów, wynoszące:

średnica kuli [pm]: 400,

liczba kul: 256

liczba konfiguracji wstępnych: 2 000 000

liczba konfiguracji właściwych: 5 000 000

są takie same dla wszystkich symulacji. Po wprowadzeniu danych naciskamy przycisk Oblicz gęstość a następnie Zacznij symulację. Po jej zakończeniu pojawia się okienko Zapis wyników umożliwiające zapisanie wyników (r i g) do pliku.

Sporządzamy wykres zależności g od r dla różnych gęstości liczbowych \mathcal{N} (wygodnie jest używać gęstości zredukowanej \mathcal{N}^* zdefiniowanej jako $\mathcal{N}^* = \mathcal{N}d^3$). Na podstawie analizy przebiegu funkcji rozkładu radialnego odpowiadamy na pytanie, jak gęstość kul wpływa na strukturę cieczy. Obliczamy ciśnienie i sporządzamy wykres zależności ciśnienia od gęstości \mathcal{N}^* . Do obliczenia ciśnienia ze wzoru (100) potrzebna jest wartość kontaktowa funkcji g . Otrzymujemy ją poprzez ekstrapolację wyników do odległości kontaktowej. Wykonujemy to następująco: na arkuszu kalkulacyjnym programu Excel mamy wyniki, z których sporządziliśmy wykres g od r . Odrzucamy wyniki dla $r < d$ oraz $r > 1,7d$. Na arkuszu powinno pozostać 7 punktów. Od kolumny z wartościami r odejmujemy 1. Do pozostałych punktów dopasowujemy za pomocą regresji liniowej wielomian n -tego stopnia; wyraz wolny tego wielomianu stanowi wartość $g(d)$.

Ćwiczenie 10 – struktura i właściwości elektrolitu

Zagadnienia

Potencjał chemiczny (definicja), aktywność i współczynnik aktywności, stan standardowy rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej, potencjał chemiczny roztworu elektrolitu, średni współczynnik aktywności, graniczne i rozszerzone prawo Debye'a-Hückla, siła jonowa.

Teoria Debye'a-Hückla opisuje strukturę roztworu elektrolitu oraz pozwala obliczyć wartości średnich współczynników aktywności jonów. Jej zastosowanie jednak jest ograniczone do niskich stężeń elektrolitu.

Do opisu struktury elektrolitu stosuje się model sferycznej chmury jonowej. Chmura taka otacza rozważany jon i ma ładunek o znaku przeciwnym do ładunku rozważanego jonu. Jest to model jakościowy. Obraz ilościowy dają funkcje rozkładu radialnego jonów. Funkcja rozkładu radialnego zdefiniowana została w poprzednim ćwiczeniu. W roztworze elektrolitu mamy trzy takie funkcje: g_{--} , g_{++} , i g_{+-} . Opisują one rozkład gęstości odpowiednio między dwoma anionami, dwoma kationami oraz parą anion-kation. Jeżeli aniony i kationy są tej samej wielkości, a ich ładunki różnią się tylko znakiem, wówczas mamy $g_{--} = g_{++}$. Funkcja g_{--} lub g_{++} , gdy jony znajdują się blisko siebie, przyjmują wartości mniejsze od 1 z powodu wzajemnego odpychania jonów. Natomiast funkcja g_{+-} przy małych wzajemnych odległościach jest większa od 1 z powodu przyciągania. Oznacza to, że gęstość lokalna danego typu jonów w pobliżu jonu o tym samym znaku jest mniejsza od gęstości średniej, natomiast w pobliżu jonu o znaku przeciwnym - większa. Różnica tych gęstości daje chmurę jonową.

Z poprzedniego ćwiczenia wiemy, że metody symulacyjne pozwalają obliczyć przebieg funkcji rozkładu radialnego. Obecnie poznamy jedną z prostszych metod obliczania wartości współczynnika aktywności cząsteczek lub jonów na drodze symulacji komputerowej. Jest to metoda Widoma.

W 1963 roku Widom zaproponował oryginalny sposób obliczania współczynnika aktywności, który powszechnie przyjął się w badaniach opartych na symulacji komputerowej.

Nie wnikając w szczegóły teoretyczne⁽⁶⁾, metoda polega na wprowadzaniu do boku symulacyjnego - co określoną liczbę konfiguracji - cząsteczki sondującej oddziaływania międzycząsteczkowe. Jej położenie wybierane jest losowo. Za każdym razem obliczana jest energia potencjalna V_p oddziaływania cząsteczki sondującej z pozostałymi cząsteczkami układu. Następnie cząsteczka sondująca wyjmowana jest z boku, aby nie zakłócała ruchu pozostałych cząsteczek podczas generowania nowych konfiguracji. Po zakończeniu procesu symulacji obliczana jest wartość średnia z wyrażenia $\exp(-V_p/kT)$

$$\langle \exp(-V_p / kT) \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \exp[-V_p(i) / kT] \quad (101)$$

gdzie M jest liczbą wszystkich sondowań. Współczynnik aktywności, zgodnie z metodą Widoma, obliczamy ze wzoru:

$$\gamma = \frac{1}{\langle \exp(-V_p / kT) \rangle} \quad (102)$$

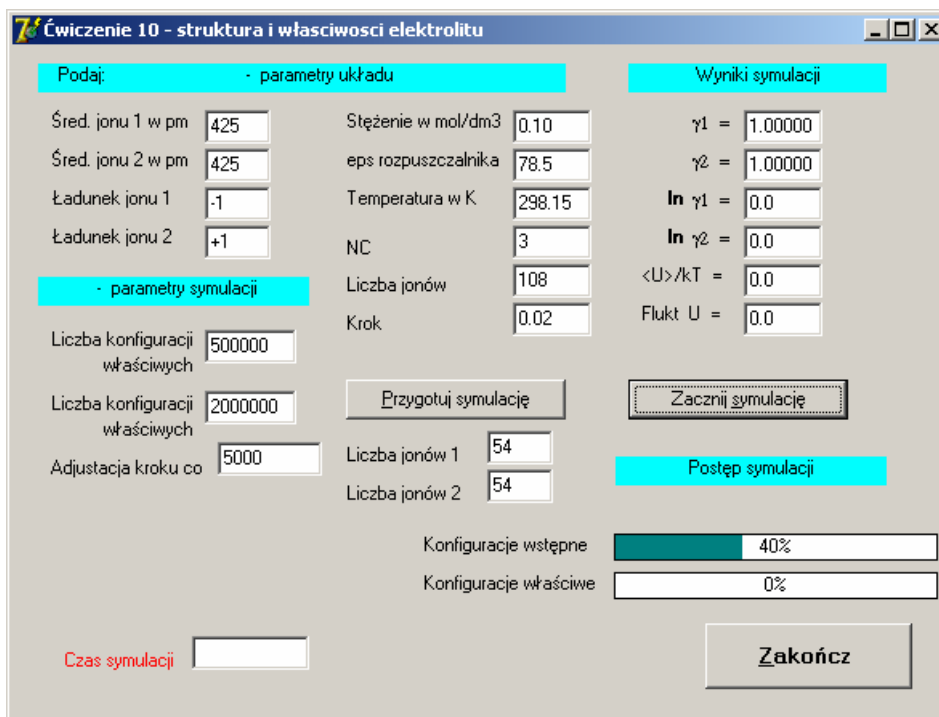
Wzór ten można też przedstawić w postaci logarytmicznej:

$$\ln \gamma = -\ln \left[\langle \exp(-V_p / kT) \rangle \right] \quad (103)$$

W ćwiczeniu stosujemy symulację Monte Carlo w celu poznania przebiegu funkcji rozkładu radialnego między jonami tego samego i przeciwnego znaku. Każdy jon reprezentowany jest przez sztywną kulę o średnicy d z punktowym ładunkiem elektrycznym ze umieszczonym w jej środku. Jony umieszczone są w ośrodku ciągłym o względnej przenikalności elektrycznej ϵ_r . Obecna symulacja różni się od zastosowanej w poprzednim ćwiczeniu tym, że mamy teraz układ dwuskładnikowy (aniony i kationy) oraz że obok sztywnych oddziaływań sferycznych występują oddziaływania elektrostatyczne między ładunkami jonów (patrz równanie (4)). Dodatkowo w trakcie symulacji użyta jest metoda Widoma.

Symulację przeprowadzamy za pomocą programu Cwiczenie_10. Okno tego programu pokazuje rysunek

⁽⁶⁾Wyprowadzenie wzoru Widoma na współczynnik aktywności wymaga znajomości pojęcia sumy statystycznej.



Rys. 18. Okno programu Cwiczenie_10.

W przeciwieństwie do teorii Debye'a-Hückla, metody symulacyjne pozwalają opisywać właściwości elektrolitu w szerokim zakresie stężeń. Dlatego symulacje przeprowadzimy dla wodnego roztworu soli typu 1:1 o stężeniach: 0,1, 0,3, 0,5, 0,75 1,0 1,5 i 2.0 mol/dm³. Przyjmujemy, że średnice obydwu rodzajów jonów są takie same i wynoszą 425 pm, natomiast temperatura jest 298,15 K. W tej temperaturze względna przenikalność elektryczna (stała dielektryczna) wody ϵ_r wynosi 78,5. W symulacji może wziąć udział maksymalnie 256 jonów. Generujemy co najmniej 500000 konfiguracji wstępnych oraz 2000000 właściwych. Sondowanie anionem i kationem odbywa się w co 5-tej konfiguracji właściwej. Liczby tej z poziomu użytkownika programu nie można zmieniać. Po wprowadzeniu wartości wszystkich parametrów naciskamy przycisk Przygotuj symulację. Określona zostaje liczba anionów i kationów biorących udział w symulacji oraz ich konfiguracja początkowa. Jeżeli wartości wszystkich parametrów wprowadzone są poprawnie, wówczas możemy nacisnąć przycisk Zacznij symulację. Po jej zakończeniu pojawia się okienko pozwalające zapisać wyniki funkcji rozkładu radialnego do pliku. Kolejne kolumny w pliku zawierają: r/d , g_{--} , g_{++} , oraz g_{+-} . Wartości współczynników aktywności wyświetlane są w odpowiednich polach okna programu. W oparciu o uzyskane wyniki sporządzamy wykresy zależności:

- a) funkcji rozkładu radialnego (g_{--} , g_{++} oraz g_{+-}) od odległości dla dwóch wybranych stężeń elektrolitu (np. 0,1 i 2 mol/dm³);
- b) logarytmu naturalnego ze współczynnika aktywności anionu i kationu od pierwiastka kwadratowego ze stężenia elektrolitu. Korzystając z metody regresji liniowej przeprowadzamy przez punkty krzywą drugiego lub trzeciego stopnia. Krzywa ta, zgodnie z definicją stanu standardowego elektrolitów, powinna przechodzić przez początek układu współrzędnych, gdyż dla $c=0$, $\ln\gamma=0$. Dlatego w programie graficznym Excel wybieramy odpowiednią opcję regresji liniowej (na zakładce: Opcje Ustaw przecięcie=0, Prognoza do tyłu 0,316).

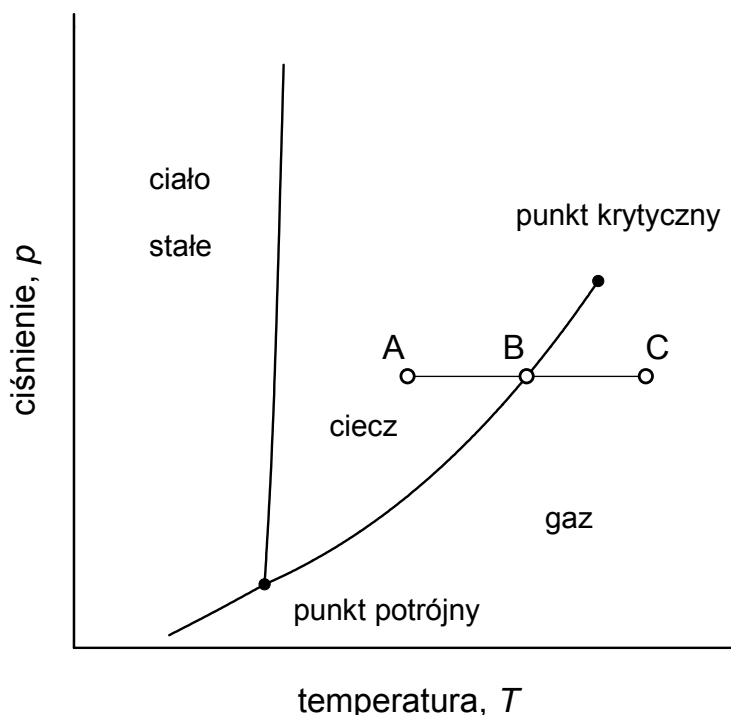
Zauważ, że istnieje analogia między Twoimi wynikami a zależnością współczynnika ściśliwości gazu rzeczywistego od ciśnienia (patrz ćwiczenie 1). Na tej podstawie zinterpretuj przebieg zależności $\ln\gamma=f(c^{1/2})$.

Ćwiczenie 11 – równowaga fazowa cieczer-gaz

Zagadnienia

Pojęcia: faza, diagram fazowy, linia równowagi faz, przemiana fazowa, temperatura przemiany fazowej, punkt krytyczny, punkt potrójny. Równanie Clapeyrona i jego zastosowanie do opisu linii równowagi ciało stałe – ciecz oraz ciecz – gaz. Zmiany właściwości termodynamicznych towarzyszące przejściom fazowym pierwszego rodzaju (wg klasyfikacji Ehrenfesta).

Temperatury: topnienia, parowania i sublimacji zależą od ciśnienia. Jeżeli zależności te przedstawimy w układzie współrzędnych ciśnienie – temperatura, to otrzymujemy wykres,

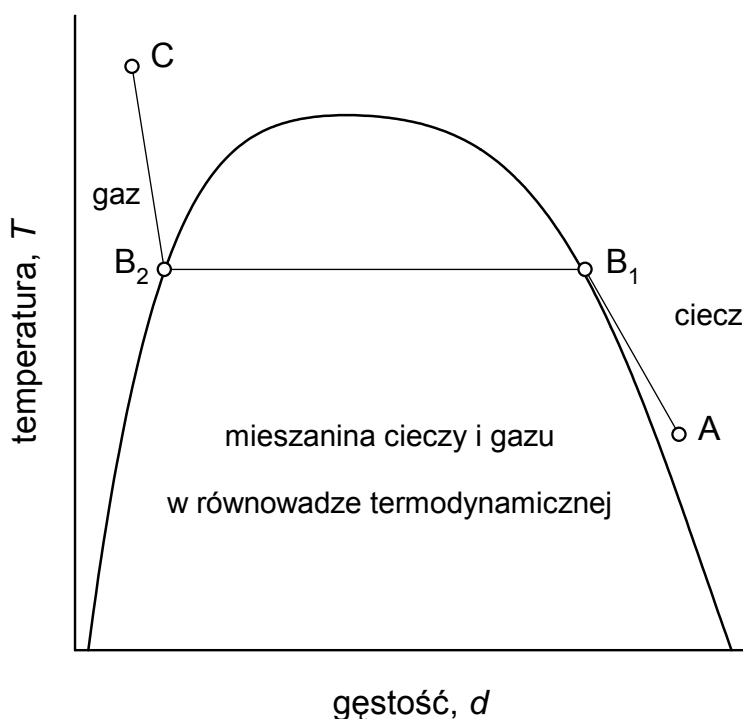


Rys. 19. Diagram fazowy we współrzędnych ciśnienie - temperatura

który nazywamy diagramem fazowym. Na rys. 19 mamy zaznaczone obszary występowania fazy stałej, ciekłej i gazowej. Linie oddzielające poszczególne fazy to linie równowagi fazowych. Odczytać z nich można wartości ciśnienia i temperatury, przy których dwie fazy są w stanie równowagi termodynamicznej. Mamy też punkt, w którym trzy fazy są w

równowadze ze sobą. Jest to tzw. punkt potrójny. Z termodynamiki wiemy, że fazy są w równowadze, gdy ich potencjały chemiczne są równe. Z rys. 19 wynika, że w punkcie równowagi fazowej również ciśnienia graniczących faz są równe. Inne wielkości termodynamiczne takie jak objętość, gęstość, entalpia, entropia czy pojemność cieplna zmieniają się skokowo podczas przemiany fazowej. Takie przemiany nazywamy zgodnie z klasyfikacją Ehrenfesta przemianami pierwszego rodzaju.

Rozważmy proces izobarycznego ogrzewania próbki pewnej substancji zaznaczony na rys. 19 linią ABC. W punkcie początkowym A mamy tylko fazę ciekłą. Ze wzrostem temperatury dochodzimy do punktu B. Tu zaczyna się proces parowania. Dostarczane ciepło zużywane jest do odparowywania cieczy. Temperatura zatrzymuje się i pozostaje stała tak długo, aż cała ciecz ulegnie przemianie w gaz. Dalsze ogrzewanie powoduje wzrost temperatury i prowadzi badaną próbkę do punktu końcowego C. Rozpatrzmy teraz ten sam proces w układzie współrzędnych temperatura – gęstość. Diagram fazowy w tych współrzędnych pokazany jest na rys. 20.



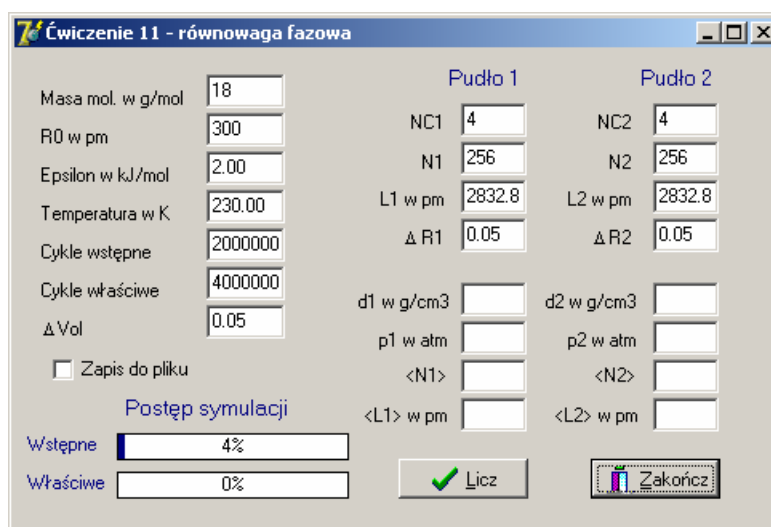
Rys. 20. Diagram fazowy we współrzędnych temperatura - gęstość

Poniżej krzywej mamy obszar współistnienia w równowadze termodynamicznej cieczy i gazu. Natomiast powyżej krzywej mamy po lewej stronie gaz, a po prawej ciecz. Warto

zauważyć, że nie ma między nimi żadnej granicy. Nie możemy więc jednoznacznie stwierdzić, że mamy do czynienia z gazem lub cieczą.

Powróćmy do rozważanego procesu izobarycznego przejścia z punktu A do C. Gdy dojdziemy do punktu B₁ od strony A, zacznie się proces parowania. W naszej próbce pojawi się pierwszy mały pęcherzyk gazu. Dalsze ogrzewanie zwiększać będzie objętość fazy gazowej, co da stopniowe zmniejszanie gęstości próbki. W ten sposób dochodzimy do punktu B₂, gdzie zanika ostatnia kropelka fazy ciekłej. W trakcie całego procesu parowania temperatura jest stała, natomiast zmienia się gęstość od wartości, jaką ma ciecz do wartości typowych dla gazu. Tak więc punkty B₁ i B₂ określają gęstości odpowiednio cieczy i gazu będących w równowadze termodynamicznej w temperaturze przemiany fazowej.

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie dla zadanej substancji diagramu fazowego we współrzędnych temperatura – gęstość oraz określenie jej temperatury krytycznej. Gęstości fazy ciekłej d_c i gazowej d_g obliczymy korzystając z symulacji MC w zespole Gibbsa. W tym celu uruchamiamy program Cwiczenie_11, którego okno wygląda następująco:



Rys. 21. Okno dialogowe programu Cwiczenie_11

Pierwsze trzy parametry charakteryzują badaną substancję. Są to: masa molowa M , odległość międzycząsteczkowa r_0 , przy której wartość potencjału Lennarda-Jonesa wynosi zero oraz głębokość studni potencjału ϵ . Konkretnie wartości tych parametrów można znaleźć w tabeli 1. Temperaturę oraz długości boków boksów symulacyjnych należy podawać zgodnie z dalszym opisem. Liczby cykli wstępnych i właściwych podane są na rys. 21. Parametry ΔVol i ΔR , wyrażone w jednostkach bezwymiarowych, opisują maksymalną zmianę

odpowiednio objętości boks i położenia przemieszczanej cząsteczki (patrz równania (37) i (34)). Parametr NC służy do zadania początkowej liczby cząsteczek w boksie zgodnie ze wzorem

$$N = 4 \cdot NC^3 \quad (104)$$

Parametrom NC_1 i NC_2 najlepiej przypisać wartości 3 lub 4. Symulację uruchamiamy przyciskiem LICZ, a po jej zakończeniu pojawiają się następujące wyniki: gęstość d i ciśnienie p układu, średnia liczba cząsteczek w boksie $\langle N \rangle$ oraz średnia długość boku boks $\langle L \rangle$. Z wartości gęstości można bez trudu poznać, w którym boksie jest gaz, a w którym ciecz. Wyniki symulacji zestawiamy w tabeli 3.

Krótkiego komentarza wymagają wartości ciśnień uzyskane z symulacji. Dla danej temperatury wartości ciśnienia gazu i cieczy są podobne, ale nie równe. Bierze się to stąd, że ciśnienie obliczane jest ze wzoru (10), który - przypomnijmy - ma postać:

$$p = \frac{NkT}{V} + \frac{\langle W \rangle}{V} \quad (105)$$

Potrzebną średnią wartość wiriału $\langle W \rangle$ uzyskuje się z symulacji. Jest to dla rozważanych tu oddziaływań międzycząsteczkowych liczba ujemna. Jej wartość bezwzględna dla gazu jest zdecydowanie mniejsza od NkT , natomiast dla cieczy porównywalna z NkT . Stąd mały błąd wartości $\langle W \rangle$ wyznaczonej dla cieczy daje duży błąd ciśnienia. Daje to obserwowaną różnicę między ciśnieniem cieczy i gazu. Różnicę tę można zmniejszyć zwiększając czas symulacji.

Tabela 3. Wyniki symulacji w zespole Gibbsa

Badana substancja:

$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ =

r_0 / pm =

$\varepsilon / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ =

Wyznaczone wartości parametrów krytycznych

T_{kr} / K =

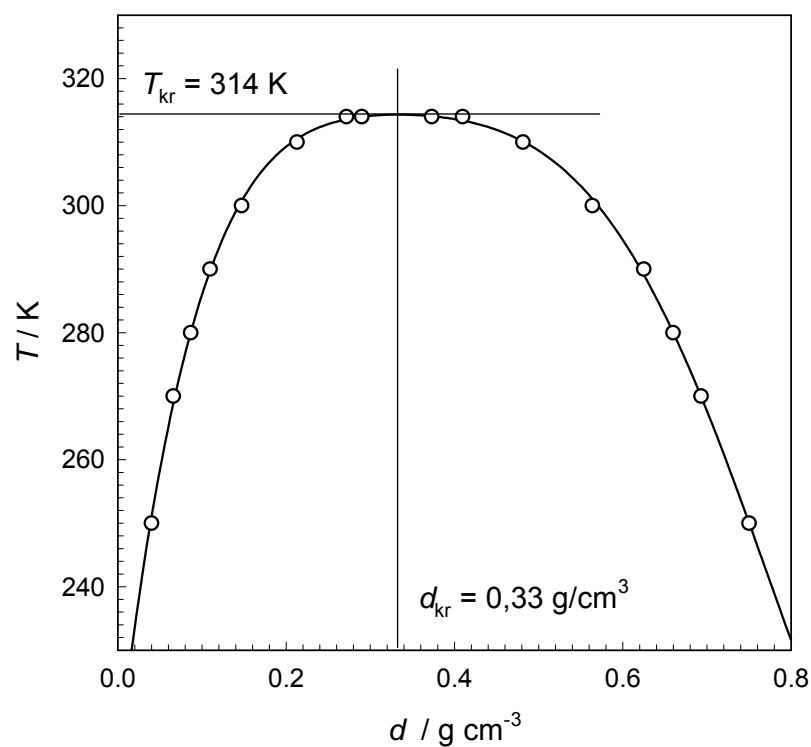
$d_{\text{kr}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ =

T / K	$d_1 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$d_2 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	p_1 / atm	p_2 / atm	$\langle N_1 \rangle$	$\langle N_2 \rangle$	$\langle L_1 \rangle / \text{pm}$	$\langle L_2 \rangle / \text{pm}$

Przeprowadzając symulację w zespole Gibbsa natrafiamy na problem określenia sumarycznej objętości obydwu boksów. Metoda wymaga, aby po zakończeniu programu średnia liczba cząsteczek w każdym z boksów była podobna. Nie znając a priori gęstości cieczy i gazu dla zadanej temperatury, objętości sumarycznej szukać należy na zasadzie prób i kolejnych przybliżeń. Powoduje to, że wyznaczenie diagramu fazowego za pomocą symulacji w zespole Gibbsa jest bardzo czasochłonne i praktycznie niemożliwe do zrealizowania w trakcie jednych zajęć. Dlatego zastosujemy metodę „od tyłu”. Odczytujemy z tabeli 1 temperaturę krytyczną T_{kr} i gęstość krytyczną d_{kr} badanej substancji. Pierwszą symulację przeprowadzamy dla temperatury o 1-2 K niższej od T_{kr} . Zakładamy równą objętość obydwu boksów. Długość boku boks obliczamy ze wzoru

$$L_1 = L_2 = 10^{10} \sqrt[3]{\frac{N_1 M}{d_{kr} N_A}} \quad (106)$$

Będzie ona wyrażona w pikometrach ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$), gdy masa molowa podana zostanie w gramach na mol, a gęstość krytyczna w gramach na centymetr sześcienny. Drugą symulację przeprowadzamy dla temperatury ok. 4 K niższej od T_{kr} . W kolejnych symulacjach obniżamy temperaturę o 10 K. Obniżenie temperatury zwiększa gęstość cieczy i zmniejsza gęstość gazu. Dlatego obniżając temperaturę należy nieznacznie zmniejszać objętość boks (poprzez parametr L), w którym znajduje się ciecz, a wyraźnie zwiększać objętość boks z gazem. Praktycznie należy zmieniać długość boku boks z gazem o 5-10% przy zmianie temperatury o 10 K. Prawidłowo przeprowadzone symulacje powinny dać diagram fazowy podobny do tego, który pokazany jest na rys. 22.



Rys. 22. Diagram fazowy uzyskany z symulacji w zespole Gibbsa

Krzywa łącząca punkty uzyskana została poprzez dopasowanie do nich wielomianu 5-tego stopnia za pomocą metody najmniejszych kwadratów. Współrzędne maksimum tej krzywej odpowiadają gęstości i temperaturze krytycznej. Położenie maksimum można znaleźć numerycznie, gdyż metoda najmniejszych kwadratów daje jawną postać wielomianu. Wartości parametrów krytycznych można wyznaczyć też graficznie, co pokazane jest na rys. 22.

Ćwiczenie 12 - właściwości magnetyczne substancji

Zagadnienia

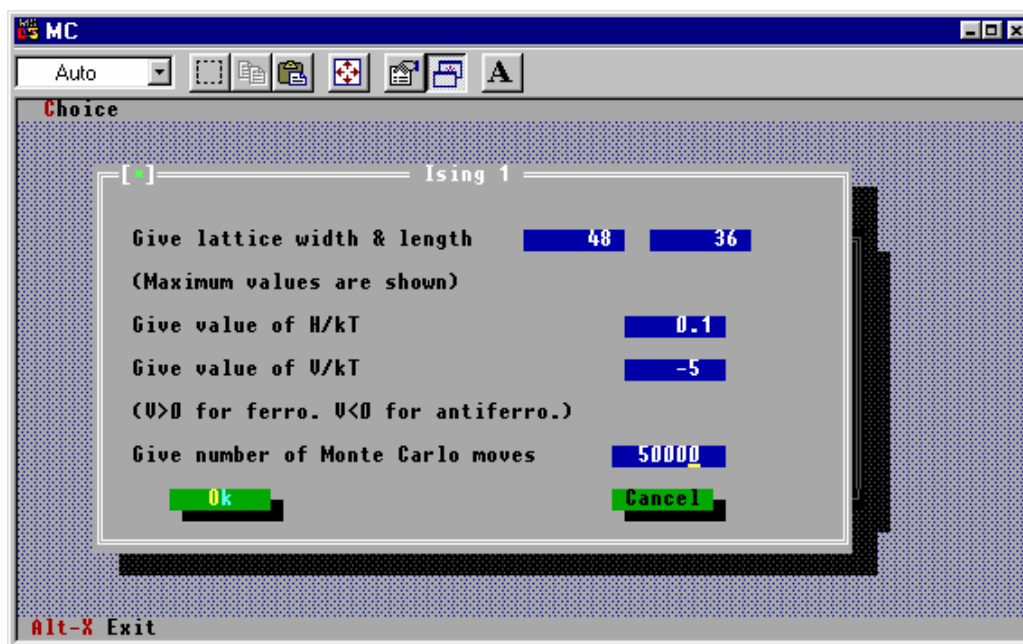
Namagnesowanie, objętościowa i molowa podatność magnetyczna, trwały i indukowany moment magnetyczny cząsteczki, magnesowalność, substancje paramagnetyczne, diamagnetyczne, ferromagnetyczne i antyferromagnetyczne, temperatura Curie i Néela, zmiany właściwości termodynamicznych towarzyszące przejściom fazowym drugiego rodzaju (wg klasyfikacji Ehrenfesta).

Ćwiczenie składa się z dwóch części. W pierwszej wykonujemy animację symulacji struktury substancji ferromagnetycznej, paramagnetycznej i antyferromagnetycznej. Korzystamy z programu MC opracowanego przez Claude Garrod i załączonego do podręcznika „Statistical Mechanics and Thermodynamics” (Oxford University Press, 1994). Najpierw jednak uruchamiamy program MS Word i otwieramy w nim nowy dokument. Rozwijamy menu Widok i sprawdzamy, czy zaznaczona jest pozycja Układ strony. Następnie uruchamiamy program MC. Pojawia się okno tytułowe:



Rys. 23. Okno otwierające program MC

Piktogram widoczny w jego lewym górnym rogu informuje, że jest to program napisany pod system operacyjny DOS. Stąd jego obsługa będzie trochę inna niż programów funkcjonujących pod systemem Windows. Zaczynamy od naciśnięcia myszką na słowo **Choice** lub przyciskamy kombinację klawiszy **Alt+C**. Rozwinie się menu, z którego wybieramy opcję **Ising 1**. Pojawia się okienko dialogowe **Ising 1** z polami do wprowadzenia danych.

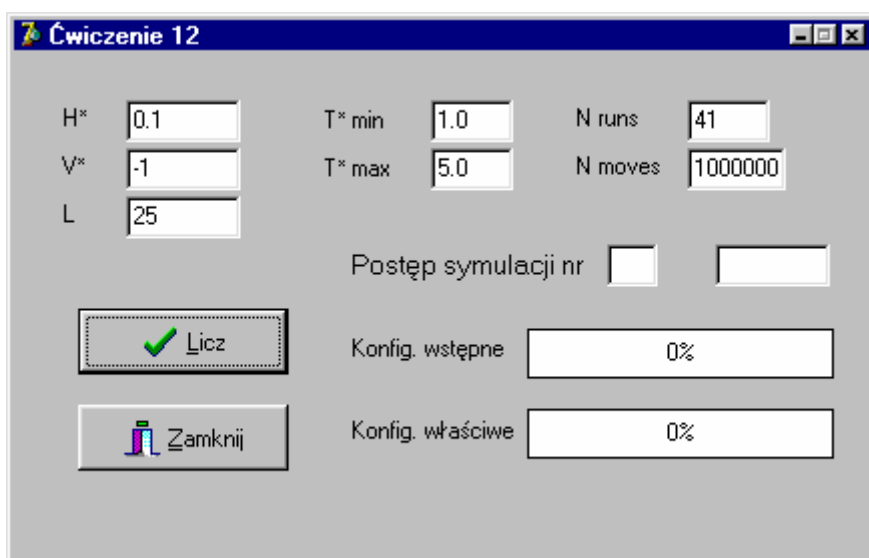


Rys. 24. Okienko dialogowe do wprowadzania danych

Pomiędzy polami danych przemieszczamy się za pomocą klawisza **Tab** lub myszką. Pola zatytułowane **Give lattice width & length** pozostawiamy bez zmian. Na polu **Give value of H/kT** piszemy 0.1, na polu **Give value of V/kT** za pierwszym razem wprowadzamy -5 , za drugim 0, a za trzecim $+5$, natomiast na polu **Give number of Monte Carlo moves** piszemy 50000. W celu wprowadzenia nowej wartości należy starą zmazać lub podświetlić za pomocą myszki. Program uruchamiamy naciskając przycisk **Ok** lub klawisz **Enter**. Pokaże się pełnoekranowa animacja symulacji. Końcowy rezultat symulacji kopiujemy do schowka naciskając kombinację klawiszy **Alt+Print Screen**, a następnie wklejamy go do dokumentu Worda (**Ctrl+V**), piszemy wartości parametrów zastosowanych w obliczeniach i opisujemy powstałą strukturę (antyferromagnetyk, paramagnetyk, ferromagnetyk).

Druga część ćwiczenia polega na znalezieniu zależności namagnesowania M , objętościowej podatności magnetycznej χ oraz pojemności cieplnej C_V od temperatury dla

substancji ferromagnetycznej i antyferromagnetycznej. Zależności te wyznaczmy przeprowadzając symulację typu Monte Carlo za pomocą programu `Ising_1` (nie mylić z opcją programu MC). Jest to program, który Claude Garrod również załączył do swojego podręcznika „Statistical Mechanics and Thermodynamics” (Oxford University Press, 1994). Autor skryptu dostosował go do środowiska Windows. W programie tym cząsteczki obdarzone trwałym magnetycznym momentem dipolowym \mathbf{m} umieszczone są w węzłach regularnej siatki. Jest to siatka kwadratowa o wymiarze $L \times L$. Na dipole działa pole magnetyczne \mathbf{H}^* , a potencjał między dwiema najbliższymi cząsteczkami z dipolami ustawionymi równolegle ($\uparrow\uparrow$) wynosi V^* . Warto zauważyć, że wszystkie wielkości użyte w programie są wielkościami zredukowanymi, dlatego nie jest podawany ich wymiar. Po uruchomieniu programu widzimy okno



Rys. 25. Okno programu `Cwiczenie_12`

Dla substancji ferromagnetycznej przyjmujemy:

$$V^*=+1,$$

natomiast dla antyferromagnetycznej:

$$V^*=-1.$$

Pozostałe parametry mają następujące wartości:

$$H^*=0.1, L=10, T^*\text{min}=1, T^*\text{max}=5, N \text{ runs} = 41, N \text{ moves}=100000.$$

Po uruchomieniu programu poprzez naciśnięcie przycisku `Licz` pojawia się okienko dialogowe służące do zapisania wyników do pliku. W oparciu o nie sporządzamy wykresy

przedstawiające zależność M^* ($= I/N$ mi), χ^* , i C_V^* od T^* dla substancji ferromagnetycznej i antyferromagnetycznej. Ostre maksimum pojemności cieplnej⁽⁷⁾ wskazuje, że mamy do czynienia z przemianą fazową drugiego rodzaju wg klasyfikacji Ehrenfesta. Będzie to przejście odpowiednio substancji ferromagnetycznej lub antyferromagnetycznej w paramagnetyczną. Odczytaj z wykresu temperaturę tej przemiany.

⁽⁷⁾ Wysokość i kształt maksimum zależy od liczby cząsteczek użytych w symulacji.

Uzupełnienie A

Tworzenie wykresów za pomocą programu Excel

Istnieje szereg programów komputerowych służących do przygotowywania różnego typu wykresów. Należy do nich Excel. Jego niewątpliwą zaletą jest to, iż znajduje się w pakiecie Office firmy Microsoft, a więc jest przez to szeroko dostępny. Dlatego w niniejszym rozdziale przedstawiona jest krótka informacja o tworzeniu wykresów potrzebnych do analizy i graficznej prezentacji danych liczbowych za pomocą programu Excel.

Tworzenie wykresu zaczynamy od wprowadzenia do arkusza kalkulacyjnego programu Excel danych, które chcemy zaprezentować graficznie. Mamy tu dwie możliwości: wpisanie ręczne lub wczytanie z pliku. Pierwsza nie wymaga komentarza, dlatego zajmiemy się tylko drugą. Założmy, że dane znajdują się na dyskietce w pliku `Moje_dane.txt`. Zaznaczamy komórkę `A1`, a następnie z menu **Plik** wybieramy pozycję **Otwórz ...** (**Ctrl+O**). Pojawia się wówczas okno dialogowe **Otwórz**. Na polu **Szukaj w** wybieramy **Dyskietka 3,5 (A)**, pliki typu: **pliki tekstowe**. Wówczas na ekranie pojawiają się wszystkie pliki tekstowe zapisane na dyskietce. Zaznaczamy plik `Moje_dane` i naciskamy przycisk **Otwórz**. Wówczas otwiera się trój krokowy kreator importu tekstu. W pierwszym kroku można ustalić, czy dane oddzielone są za pomocą separatorów (np. znak **Tab** lub **;**) oraz od którego wiersza ma być plik czytany. Krok 2 pozwala dokonać ręcznej modyfikacji szerokości pól, w których zapisane są kolumny liczb. W kroku 3 możemy zaznaczyć kolumnę, którą chcemy pominąć podczas importowania danych. Naciśnięcie przycisku **Zakończ** uruchamia proces wczytania danych do arkusza kalkulacyjnego. Poprawnie zapisane liczby są wyrównywane do prawej strony. Wyrównanie do lewej strony oznacza, że liczba traktowana jest jako tekst. Spowodowane to może być wystąpieniem znaku, który jest niedozwolony w zapisie liczby. Należy w pierwszym rzędzie zwrócić uwagę na separator części ułamkowej, który musi być zgodny z ustawieniami międzynarodowymi. Błędny separator można łatwo zmienić we wszystkich liczbach korzystając z funkcji **Zamień** (menu **Edycja**, pole **Zamień ...** lub **Ctrl+H**).

Możemy teraz przystąpić do tworzenia wykresu. Zaznaczamy myszką obszar danych, a następnie naciskamy przycisk kreatora wykresów lub z menu **Wstaw** wybieramy pole **Wykres ...** W obu przypadkach pojawia się czterokrokowy kreator wykresu. Krok 1 pozwala

wybrać typ wykresu. Korzystamy z zakładki **Standardowe typy** i wybieramy typ **XY (Punktowy)**. W prawej części okna pokazane są dostępne podtypy: punktowy, punktowy z punktami danych połączonymi prostymi lub wygładzonymi liniami, punktowy z punktami danych połączonymi liniami prostymi lub wygładzonymi bez znaczników danych. Wybieramy ten, który najlepiej zobrazuje nasze wyniki. Drugi krok umożliwia zmianę zakresu danych oraz zmianę, utworzenie lub usunięcie serii danych. Okno kroku 3 pozwala wstawić tytuł wykresu, opis osi, a także zdecydować, czy mają być pokazane linie siatki i gdzie umieszczona ma być legenda. Położenie wykresu określamy w kroku 4. Mamy tu do dyspozycji nowy arkusz lub arkusz już istniejący. Jeżeli chcemy, żeby po wydrukowaniu wykres zajmował powierzchnię całej kartki papieru, to wybieramy **nowy arkusz**. Po naciśnięciu przycisku **Zakończ** pojawia się gotowy wykres, który niekoniecznie musi odpowiadać naszym oczekiwaniom

Gotowy wykres możemy modyfikować wybierając myszką (poprzez dwukrotne naciśnięcie lewego jej przycisku) obiekt, który chcemy zmienić. Trudno tu wymienić wszystkie możliwości. Możemy określać wielkość, krój i kolor czcionki, styl, kolor i grubość linii, wygładzić je, formatować osie (w tym ich zakres), zmienić tekst legendy, usunąć lub zmienić kolor tła wykresu. Na gotowy wykres można nanieść dodatkowy tekst i różne elementy graficzne (strzałki, linie itp.). Do wykresu można dodać linię trendu. W tym celu z menu **Wykres** wybieramy opcję **Linia trendu**. Pojawia się okno **Dodaj linię trendu** z dwiema zakładkami: **Typ** i **Opcje**. Na karcie **Typ** pokazane są dostępne typy trendu/regresji: liniowy, logarytmiczny, wielomianowy, potęgowy, wykładniczy i średnia ruchoma. Nas interesować będą głównie dwa typy: liniowy i wielomianowy. W przypadku typu wielomianowego można określić stopień wielomianu. Z kolei na karcie **Opcje** można m.in. zażądać, aby linia/krzywa trendu przecinała oś y w określonym punkcie (**Ustaw przecięcie =**) oraz żeby na wykresie pojawiła się jawna postać równania linii/krzywej trendu (**Wyświetl równanie na wykresie**).

Uzupełnienie B

Pochodna potencjału dla modelu sztywnych kul

Na początku poznamy dwie funkcje, które potrzebne będą nam dalej. Są to: funkcja skokową Heaviside'a oraz funkcja delta Diraca. Funkcja Heaviside'a $H(x)$, zwana też jednostkową funkcją skokową, jest zdefiniowana:

$$H(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ 1 & x > 0 \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

Jej pochodną jest funkcja delta, $\delta(x)$, lub delta Diraca

$$\frac{d}{dx} H(x) = \delta(x) \quad (\text{B.2})$$

Funkcja delta posiada następującą własność:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x-a)dx = f(a) \quad (\text{B.3})$$

lub

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x)dx = f(0) \quad (\text{B.4})$$

W szczególnym przypadku, gdy $f(x) = 1$, mamy:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)dx = 1 \quad (\text{B.5})$$

Oznacza to, że całka z funkcji delta wynosi jeden. Taki sam wynik dostajemy całkując funkcję delta w przedziale od $-\varepsilon$ do $+\varepsilon$,

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \delta(x)dx = 1 \quad (\text{B.6})$$

gdy $\varepsilon \rightarrow 0$. Wynika z tego, że

$$\delta(x) = 0 \quad (\text{B.7})$$

dla $x \neq 0$.

W rozdziale „Oddziaływania międzycząsteczkowe” energię potencjalną V oddziaływań między dwiema sztywnymi kulami opisaliśmy wzorem:

$$V(r) = \begin{cases} 0 & \text{dla } r > d \\ \infty & \text{dla } r \leq d \end{cases} \quad (\text{B.8})$$

Wprowadzamy funkcję

$$y = e^{-V(r)/kT} \quad (\text{B.9})$$

Jest to funkcja Heaviside'a, $H(r-d)$, gdyż dla $r > d$, $y=1$, natomiast dla $r \leq d$, $y=e^{-\infty}=0$. A ponieważ pochodna z funkcji Heaviside'a jest funkcją delta, mamy

$$\frac{dy}{dr} = \frac{d}{dr} e^{-V(r)/kT} = -\frac{e^{-V(r)/kT}}{kT} \frac{dV(r)}{dr} = \delta(r-d) \quad (\text{B.10})$$

Wynika z tego, że

$$\frac{dV(r)}{dr} = -kT\delta(r-d)e^{V(r)/kT} \quad (\text{B.11})$$

Siła oddziaływań między sztywnymi kulami opisuje więc równanie:

$$F = -\frac{dV(r)}{dr} = kT\delta(r-d)e^{V(r)/kT} \quad (\text{B.12})$$

Zobaczmy, że:

- dla $r > d$ funkcja $\delta(r-d)=0$ oraz $e^0=1$, dlatego $F=0$
- dla $r=d$ funkcja $\delta(r-d)=\infty$ oraz $e^0=1$, dlatego $F=\infty$
- dla $r < d$ nie można korzystać z równania (B.12) bo w tym zakresie wystąpiło dzielenie przez zero ($e^{-\infty}=0$). Dlatego wartość F jest tu nieoznaczona.

Jeśli podstawimy (B.11) do (98), wówczas otrzymamy:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \frac{NkT}{6VkT} \int_0^\infty \delta(r-d) e^{V(r)/kT} g(r) 4\pi r^3 dr \quad (\text{B.13})$$

Wobec właściwości (B.3) funkcji delta dostajemy wzór:

$$\frac{pV}{NkT} = 1 + \frac{2\pi Nd^3 g(d)}{3V}, \quad (\text{B.14})$$

który jest wykorzystany w ćwiczeniu nr 9.

Literatura

1. D. W. Heermann, „Podstawy symulacji komputerowych w fizyce”, WNT, Warszawa, 1997
2. P. W. Atkins, „Chemia fizyczna”, PWN, Warszawa, 2001
3. E. Steiner, „Matematyka dla chemików”, PWN, Warszawa, 2001
4. M.P. Allen, D.J. Tildesley, „Computer Simulation of Liquids”, Clarendon Press, Oxford, 1987
5. D. Frenkel, B. Smit, „Understanding Molecular Simulation”, Academic Press, San Diego, 1996
6. <http://members.aol.com/btluke/smcsim.htm>
7. http://pwww.riskglossary.com/articles/monte_carlo_method.htm
8. <http://www.chem.unl.edu/zeng/joy/mclab/mcintro.html>