

## Vizualizace a vyšetřování průběhu párových interakcí

### Úkol

Vyšetřete a graficky znázorněte průběh vybraných empirických, semiempirických a teoretických párových potenciálů pro vzácné plyny. Nalezněte rovnovážné vzdálenosti a vazebné energie dimerů.

### Použitý software

Microsoft Visual Studio, Intel Fortran Compiler, Origin

### Použité soubory se zdrojovými kódy

ar2LJ.f90, ar2morse.f90, ar2aziz.f90, ar2slav.f90, he2LJ.f90, he2tty.f90, kr2LJ.f90, kr2aziz.f90, kr2slav.f90, ne2LJ.f90, ne2huber.f90, xe2LJ.f90, xe2aziz.f90, xe2slav.f90 – modul DIATOM obsahující párové potenciály  
global.f90 – modul GLOBAL obsahuje globální proměnné  
main.f90 – hlavní program PARPOT umožňuje vypočítat párové energie pro zadané vzdálenosti a obsahuje proceduru pro minimalizaci potenciálu

### Popis vstupních souborů<sup>1</sup>

main.ini

INTEGER:: NMBCASE – volba požadovaného výpočtu (1 = výpočet a tabelace daného rozsahu energií, 2 = hledání minima párového potenciálu)

pot2.ini

CHARACTER:: OUTPUT1 – název výstupního souboru s tabelovaným potenciálem

REAL:: RMIN – levá hranice intervalu meziatomových vzdáleností pro výpočet potenciálu

REAL:: RMAX – pravá hranice intervalu meziatomových vzdáleností pro výpočet potenciálu

INTEGER:: RNMB – počet meziatomových vzdáleností, pro které je počítán potenciál

min.ini

CHARACTER:: OUTPUT1 – název výstupního souboru s minimem potenciálu

REAL:: RMIN – levá hranice intervalu meziatomových vzdáleností pro hledání minima

REAL:: RMAX – pravá hranice intervalu meziatomových vzdáleností pro hledání minima

REAL:: RTOL – přesnost (pro vzdálenost), se kterou se hledá minimum potenciálu

### Teorie

Mějme soustavu dvou atomů 1 a 2 a přiřaďme jim polohové vektory  $\vec{r}_1$  a  $\vec{r}_2$ . Potenciální energie  $U = u_{12}$  tohoto systému je rovna práci, kterou je potřeba vykonat k oddálení atomů do vzdálenosti, ve které už na sebe silově nepůsobí. Potenciální energie je funkcí jen vzdálenosti  $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  atomů 1 a 2, neboť nezávisí na jejich vzájemné orientaci, tj. můžeme psát  $U = V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ . Veličině  $u_{12} = u(r_{12})$  budeme říkat **párový** (dvoječasticový) **potenciál**.

**Empirickými potenciály** budeme nazývat takové potenciály, které byly navrženy výhradně podle naměřených dat, popřípadě z kvalitativních úvah o chování dvojice atomů.

<sup>1</sup> Pro vzdálenosti je v této úloze používáno angströmů ( $1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$ ) a pro energie  $\text{cm}^{-1}$  ( $1\text{ cm}^{-1} \approx 1,99 \cdot 10^{-23}\text{ J}$ ).

Byly formulovány různé závislosti  $u = u(r)$ . Jejich parametry je možno určit pomocí veličin, které jsou funkcí párového potenciálu. K tomuto účelu se používá široká paleta měřených veličin: druhé viriální koeficienty, transportní vlastnosti (viskozita, tepelná vodivost, difúze) zředěných plynů, spektroskopická data pro dimery a výsledky rozptylových experimentů. Nejznámějším takovým je **Lennardův-Jonesův 12-6 potenciál**

$$u(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

který má dvě nastavitelné konstanty – hloubku minima  $\varepsilon$  a vzdálenost  $\sigma$ , při které je  $u(r) = 0$  (soubory ar2LJ.f90, he2LJ.f90, kr2LJ.f90, ne2LJ.f90 a xe2LJ.f90) nebo **Morseho potenciál** se třemi nastavitelnými konstantami (soubor ar2morse.f90). Nastavitelné konstanty Lennardova-Jonesova potenciálu pro vzácné plyny shrnuje následující tabulka.

	$\sigma [\text{Å}]$	$\varepsilon [\text{cm}^{-1}]$
He	2,556	7,103
Ne	2,790	24,813
Ar	3,405	83,265
Kr	3,638	114,263
Xe	3,961	160,621

Mezi **semiempirické potenciály** řadíme takové, jejichž tvar odpovídá teorii a nastavitelné konstanty jsou doloženy z experimentálních hodnot. Výsledky poruchové teorie druhého řádu pro celkovou energii dvou atomů za předpokladu jejich větší vzdálenosti, kdy už může být zanedbán překryv elektronových obalů atomů ukazují dominanci člene úměrnému  $r^{-6}$  (odpovídá interakci dvou indukovaných dipólů a je často nazýván van der Waalsovou interakcí). Další důležité členy odpovídající multipólům vyšších řádů jsou úměrné  $r^{-8}$  a  $r^{-10}$ . Při malých vzdálenostech dochází k překrývání elektronových obalů obou atomů. Jedná se tedy spíše o kvazimolekulu, ve které se jádra silně odpuzují, protože už nejsou dokonale stíněna elektrony. Pro popis silně se projevujících odpudivých výměnných sil vznikajících v důsledku Pauliho vylučovacího principu se používá Bornova-Mayerova funkce

$$u(r) = A \exp(-Br). \quad (2)$$

Minimum potenciálu vzniká složením odpudivých výměnných krátkodosahových sil a přitažlivých dlouhodosahových sil. Tato oblast je nejdůležitější pro hodnoty makroskopických veličin. Navrhované potenciály mají proto většinou tvar součtu krátkodosahového členu a asymptotického členu (2), které jsou často tlumeny tak, aby jejich vliv klesal v oblastech, kde již nejsou platné. Jako příklad uveďme často používaný potenciál Aziz a Slamana označený **HFD-B**

$$u(r) = A \exp(-\alpha r + \beta r^2) - f(r) \sum_n C_n r^{-n}, \quad n = 6, 8, 10, \quad (3)$$

kde  $f$  je tlumící funkce a konstanty  $A$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $C_n$  jsou nastavitelné parametry. Jeho verze HFD-B2 pro krypton<sup>2</sup> a pro xenon<sup>3</sup> jsou v současnosti asi nej přesnější párové potenciály pro tyto

<sup>2</sup> DHAM, A. K., ALLNATT, A. R., MEATH, W. J., AZIZ, R. A., *Mol. Phys.* (1989) 1291

<sup>3</sup> DHAM, A. K., MEATH, W. J., ALLNATT, A. R., AZIZ, R. A., SLAMAN, M. J., *Chem. Phys.* (1990) 173

vzácné plyny (soubory `kr2aziz.f90` a `xe2aziz.f90`). Pro argon byl navržen ještě dokonalejší tvar **HFDIDI**<sup>4</sup>, jehož nastavitelné konstanty byly určeny fitováním potenciálu na spektroskopická data dimeru argonu a v současné době je pravděpodobně nejpřesnějším popisem interakce dvou izolovaných atomů argonu (soubor `ar2aziz.f90`).

**Teoretickými potenciály** (někdy také **ab initio potenciály**<sup>5</sup>) budeme nazývat takové potenciály, které byly získány výhradně pomocí teorie. Teoretický popis vychází z řešení základní pohybové rovnice kvantové mechaniky – Schrödingerovy rovnice. Párový příspěvek  $\Delta_2 E_{AB}$  k interakční energii dvojice atomů A a B se počítá jako

$$\Delta_2 E_{AB} = E_{AB} - E_A - E_B, \quad (5)$$

kde  $E_{AB}$  je energie základního stavu systému atomů A a B,  $E_A$  je energie základního stavu atomu A a  $E_B$  je energie základního stavu atomu B. Konečným cílem je získání závislosti

$$\Delta_2 E_{AB} = u(r), \quad (6)$$

kde  $r$  je vzdálenost atomů A a B. Potenciál se obvykle získá fitováním vhodné analytické formule na *ab initio* data. Jako příklad uveďme potenciál Slavíčka a spolupracovníků<sup>6</sup> pro Ar, Kr a Xe (soubory `ar2slav.f90`, `kr2slav.f90`, `xe2slav.f90`) používající formuli (3). Pro He a Ne použijete potenciály fitované pomocí jiných formulí (soubory `he2tty.f90`<sup>7</sup> a `ne2huber.f90`<sup>8</sup>).

Zbývá zmínit ještě jednu úlohu, která před námi stojí, což je minimalizace párového potenciálu v závislosti na meziatomové vzdálenosti. Matematicky se jedná o nalezení minima funkce jedné reálné proměnné. Pro všechny uvedené funkce je možné úlohu vyřešit analyticky, jako ukázkou metody numerické jsme zvolili **metodu zlatého řezu**<sup>9</sup>. Je to metoda jednoduchá, snadno programovatelná, nepoužívá derivace dané funkce a je vždy konvergentní.

## Postup práce

1. V domácí přípravě vyšetřete průběh Lennardova-Jonesova potenciálu analyticky.
2. Pro jednotlivé vzácné plyny získejte polohu a hloubku minima Lennardova-Jonesova potenciálu dosazením nastavitelných konstant z výše uvedené tabulky v Teorii.
3. Otevřete vývojové prostředí Microsoft Visual Studio.
4. Vytvořte nový projekt (zvolte `File/New/Project...`, vyberte `Project types: Intel Fortran/Console Application`, `Templates: Empty project`, vypište název projektu (bez interpunkce) do `Name` a zvolte umístění projektu v `Location` (v názvech složek by neměla být interpunkce) a nezatrhněte `Create directory for solution`). Zvolené umístění projektu bude po celou dobu Váš pracovní adresář, ve kterém se budou provádět výpočty.
5. Do projektu přidejte soubory `ar2LJ.f90`, `global.f90` a `main.f90` (zvolte `Project/Add existing item...`).

<sup>4</sup> AZIZ, R. A. *J. Chem. Phys.* (1993) 4518

<sup>5</sup> *ab initio* (z lat.) = od počátku

<sup>6</sup> SLAVÍČEK, P., KALUS, R., PAŠKA, P., ODVÁRKOVÁ, I., HOBZA, P., MALJIEVSKÝ, A., *J. Chem. Phys.* (2003) 2102

<sup>7</sup> TANG, K. T., TOENNIES, J. P., YIU, C. L., *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 1546

<sup>8</sup> VENKATRAJ, M., BRATSCHI, C., HUBER, H., GDANITZ, R. J., *Fluid. Phase. Eq.* 218 (2004) 285

<sup>9</sup> PRESS, W. H. et al. *Numerical Recipes – The Art of Scientific Computing*. Oxford: Oxford University Press, 1992.

6. Přeložte program překladačem Intel Visual Fortran (zvolte `Build/Build Solution`).
7. Vstupní soubory přesuňte do adresáře s projektem (soubory `main.ini`, `pot2.ini` a `min.ini` přesuňte do stejného adresáře jako soubor `*.vfproj`).
8. Nastavte vstupní hodnoty parametrů ve vstupních souborech pro tabelování potenciálu (v souboru `main.ini` nastavte hodnotu 1; a v `pot2.ini` po řádcích např. `potAr2LJ.txt`, 3.3, 9.3, 600) a uložte je. Význam jednotlivých hodnot je popsán výše v odstavci Popis vstupních souborů.
9. Vypočítejte párový potenciál argonu pro zadaný rozsah meziatomových vzdáleností (zvolte `Debug/Start without debugging`). Výsledek se objeví v novém textovém souboru Vámi zvoleného jména (předchozí bod postupu) v pracovním adresáři.
10. Spusťte program Origin, vytvořte tabulku a načtěte do ní textový soubor s vypočítanými energiemi (zvolte postupně `File/New/Worksheet`, `File/Import/Simple Single ASCII` a vyberte požadovaný soubor).
11. Vykreslete průběh potenciálu do grafu, jako typ čáry zvolte `spline`.
12. Z grafu odečtěte souřadnice minima (použijte nástroj `data reader` a popřípadě `zoom`).
13. Podle přibližné znalosti minima nastavte hodnoty parametrů ve vstupních souborech pro hledání minima (v `main.ini`: 2; a v `min.ini` po řádcích např. `minAr2LJ.txt`, 3.5, 4.0, 0.000001) a soubory uložte.
14. Vypočítejte minimum párového potenciálu argonu na zadaném intervalu meziatomových vzdáleností (zvolte `Debug/Start without debugging`). Výsledek se opět objeví v novém souboru v pracovním adresáři.
15. Výpočty párového potenciálu, jeho vykreslení, odečtení minima z grafu a numerický výpočet minima proveďte pro další párové potenciály argonu (zopakujte body 5 až 14 postupu práce, jen v bodě 5 postupu zvolte místo souboru `ar2LJ.f90` jiný soubor s počátečními znaky `ar2`; hodnoty ve vstupních souborech v bodech 8 a 13 postupu můžete ponechat stejné, změňte ale název výstupního souboru, jinak se Vám přepíše obsah původního souboru).
16. Vykreslete všechny potenciály pro argon do stejného grafu.
17. Všechny grafy popište (osy, legenda) a exportujte (zvolte `File/Export Page...`).
18. Celý postup výpočtu (body 5 až 14 postupu práce) zopakujte pro helium, neon, krypton a xenon (v bodě 5 postupu volte soubor s počátečními znaky `he2`, `ne2`, `kr2` a `xe2`). Zvolte vhodný rozsah meziatomových vzdáleností pro výpočty.
19. Pro každý vzácný plyn vytvořte tabulku srovnávající minima párového potenciálu pro různé varianty potenciálů a pro různé způsoby získání minima (dosazení do LJ potenciálu v bodu 2 postupu, odhad v bodu 12 postupu a výpočet v bodu 14 postupu).
20. Sestrojte graf srovnávající vzájemně párový potenciál pro všechny použité vzácné plyny, tj. He, Ne, Ar, Kr a Xe (provedte jak pro empirické, tak i pro teoretické párové potenciály) a vyslovte závěry ohledně souvislosti hmotnostního čísla prvku, hloubky potenciálové jámy dimeru a rovnovážné vzdálenosti dimeru.

### ***Doporučená literatura***

literatura k lekcím 5-6 kurzu KFY/PMFCH

viz <http://artemis.osu.cz/pmfch/lekce05.pps> nebo <http://artemis.osu.cz/pmfch/lekce05.pdf>

viz <http://artemis.osu.cz/pmfch/lekce06.pps> nebo <http://artemis.osu.cz/pmfch/lekce06.pdf>

STONE, A. J. *The Theory of Intermolecular Forces*. Oxford: Oxford University Press, 1997.

AZIZ, R. A. Interatomic Potential for Rare-Gases: Pure and Mixed Interactions. In KLEIN, M. L. (ed.) *Inert Gases*. Mnichov: Verlag, 1984.

MALIJEVSKÝ, A. A KOL. *Molekulární teorie jednoduchých tekutin a její aplikace*. Praha: Academia, 1985.

manuály k software Microsoft Visual Studio, Intel Fortran Compiler, Origin