

Vizualizace a vyšetřování průběhu tříčásticových interakcí

Úkol

Vyšetřete a graficky znázorněte průběh vybraných tříčásticových interakčních potenciálů (DDD, DDQ, DQQ, QQQ, DDO) pro argon a analyzujte význam jednotlivých příspěvků. Výsledky porovnejte s přesnými *ab initio* daty.

Použitý software

Microsoft Visual Studio, Intel Fortran Compiler, Origin

Použité soubory se zdrojovými kódy

main.f90 – hlavní program TROJCPOT pro výpočet tříčásticových energií (jednorozměrný řez nadplochy potenciální energie)

ar2aziz.f90 – modul DIATOM obsahující párový potenciál

ar3ddd.f90, ar3ddq.f90, ar3dqq.f90, ar3ddo.f90, ar3kk.f90 – modul TRIATOM s tříčásticovým potenciálem argonu (po řadě člen DDD, členy DDD + DDQ, DDD + DDQ + DQQ, DDD + DDQ + DQQ + QQQ + DDO, fit na *ab initio* body)

global.f90 – modul GLOBAL s globálními proměnnými

Popis vstupních souborů¹

main.ini

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

LOGICAL:: CUTOFF_ON, REAL:: CUTOFF_VAL – zapnutí „useknutí“ potenciálu pro zadanou hodnotu energie

LOGICAL:: WRITEXYZ_ON – zapnutí výpisu pro MolDraw

e01.ini

CHARACTER:: OUTPUT1 – název výstupního souboru

REAL:: THETA1 – nejmenší úhel v trojúhelníku tvořeném třemi atomy ve stupních

REAL:: THETA2 – druhý nejmenší úhel v trojúhelníku ve stupních

REAL:: THETA3 – největší úhel ve stupních

REAL:: PER_INI – nejmenší hodnota obvodu ze sady obvodů trojúhelníka (pro který počítáme energie)

REAL:: PER_FIN – největší hodnota obvodu

INTEGER:: PERIM_NMB – počet vypočítaných energií (počet trojúhelníků)

e02.ini²

CHARACTER:: OUTPUT1 – název výstupního souboru

REAL:: J_r – pevná hodnota Jacobiho souřadnice r

REAL:: J_RR_INI – minimální hodnota R_{ini} Jacobiho souřadnice $R \in \langle R_{ini}, R_{fin} \rangle$

¹ Pro vzdálenosti je v této úloze používáno angströmů, pro energie cm^{-1} a pro úhly stupňů. Dvojměrné řezy plochou, kterou vytváří tříčásticový potenciál, budou v této úloze provedeny v tzv. Jacobiho souřadnicích (r, R, θ) , kde r je vzdálenost dvou nejbližších atomů, R je vzdálenost od jejich hmotného středu k třetímu atomu a θ je úhel mezi vektory r a R .

² Dvojměrný řez nadplochou potenciální energie pro pevnou hodnotu r a síť $\langle R_{ini}, R_{fin} \rangle \times \langle \theta_{ini}, \theta_{fin} \rangle$.

REAL:: J_RR_FIN – maximální hodnota R_{fin} Jacobiho souřadnice $R \in \langle R_{\text{ini}}, R_{\text{fin}} \rangle$
 INTEGER:: J_RR_NMB – počet hodnot Jacobiho souřadnice R v intervalu $\langle R_{\text{ini}}, R_{\text{fin}} \rangle$
 REAL:: THETA_INI – minimální hodnota θ_{ini} Jacobiho souřadnice $\theta \in \langle \theta_{\text{ini}}, \theta_{\text{fin}} \rangle$
 REAL:: THETA_FIN – maximální hodnota θ_{fin} Jacobiho souřadnice $\theta \in \langle \theta_{\text{ini}}, \theta_{\text{fin}} \rangle$
 INTEGER:: THETA_NMB – počet hodnot Jacobiho souřadnice θ v intervalu $\langle \theta_{\text{ini}}, \theta_{\text{fin}} \rangle$
 e03.ini³
 CHARACTER:: OUTPUT1 – název výstupního souboru
 REAL:: J_r_INI – minimální hodnota r_{ini} Jacobiho souřadnice $r \in \langle r_{\text{ini}}, r_{\text{fin}} \rangle$
 REAL:: J_r_FIN – maximální hodnota r_{fin} Jacobiho souřadnice $r \in \langle r_{\text{ini}}, r_{\text{fin}} \rangle$
 INTEGER:: J_r_NMB – počet hodnot Jacobiho souřadnice r v intervalu $\langle r_{\text{ini}}, r_{\text{fin}} \rangle$
 REAL:: J_RR_INI – minimální hodnota R_{ini} Jacobiho souřadnice $R \in \langle R_{\text{ini}}, R_{\text{fin}} \rangle$
 REAL:: J_RR_FIN – maximální hodnota R_{fin} Jacobiho souřadnice $R \in \langle R_{\text{ini}}, R_{\text{fin}} \rangle$
 INTEGER:: J_RR_NMB – počet hodnot Jacobiho souřadnice R v intervalu $\langle R_{\text{ini}}, R_{\text{fin}} \rangle$
 REAL:: THETA – pevná hodnota Jacobiho souřadnice θ
 abinitio.txt – soubor s *ab initio* body

Teorie

Celkovou *potenciální energii* soustavy tří atomů nebo molekul, u nichž potenciální energie není závislá na jejich orientaci, můžeme napsat jako

$$V_3(r_{12}, r_{23}, r_{13}) = V_2(r_{12}) + V_2(r_{23}) + V_2(r_{13}) + \Delta V_3(r_{12}, r_{23}, r_{13}),$$

kde r_{ij} je vzdálenost mezi atomy i a j , V_2 je *párový potenciál* (tím se zabývá úloha č. 2) a ΔV_3 je *tříčástečkový potenciál*. Pro větší mezimolekulové (meziatomové) vzdálenosti, kdy na sebe atomy nebo molekuly působí přitažlivými silami a jejich elektronové oblaky se nepřekrývají, byl tříčástečkový potenciál odvozen z kvantově-mechanické poruchové teorie ve tvaru rozvoje. Dominantní člen poruchové teorie třetího řádu odpovídající interakci tří indukovaných dipólů – *člen DDD* má tvar⁴

$$\Delta V_3^{\text{DDD}}(r_{12}, r_{23}, r_{13}) = Z_{\text{DDD}} \frac{1 + 3 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 \cos \vartheta_3}{r_{12}^3 r_{23}^3 r_{31}^3},$$

kde ϑ_i je úhel v trojúhelníku tvořeném atomy 1, 2 a 3 (soubor ar3ddd.f90). Uvedme ještě příklad vztahů odvozených pro vyšší indukované multipólové momenty⁵: dipól-dipól-kvadrupól (DDQ)

$$\Delta V_3^{\text{DDQ}}(r_{12}, r_{23}, r_{13}) = Z_{\text{DDQ}} \frac{3 \cos \vartheta_3 - 25 \cos 3\vartheta_3 + 6 \cos(\vartheta_1 - \vartheta_2)(3 + 5 \cos 2\vartheta_3)}{r_{12}^3 r_{23}^4 r_{31}^4},$$

nebo dipól-kvadrupól-kvadrupól (DQQ)

$$\Delta V_3^{\text{DQQ}}(r_{12}, r_{23}, r_{13}) = Z_{\text{DQQ}} \frac{3(\cos \vartheta_1 + 5 \cos 3\vartheta_1) + 20 \cos(\vartheta_2 - \vartheta_3)(1 - 3 \cos 2\vartheta_1) + 70 \cos 2(\vartheta_2 - \vartheta_3) \cos \vartheta_1}{r_{12}^4 r_{23}^5 r_{31}^4}$$

Konstanty Z_{DDD} , Z_{DDQ} , ... jsou určeny kvantově-mechanickými výpočty s dostatečnou přesností např. pro vzácné plyny.

³ Dvojměrný řez nadplochou potenciální energie pro pevnou hodnotu θ a síť $\langle r_{\text{ini}}, r_{\text{fin}} \rangle \times \langle R_{\text{ini}}, R_{\text{fin}} \rangle$.

⁴ AXILROD, B. M., TELLER, E., *J. Chem. Phys.* 11 (1943) 299; MUTO, Y., *J. Phys. Math. Soc. Japan* 17 (1943) 629

⁵ DORAN, M. B., ZUCKER, I. J., *J. Phys.* C4 (1971) 307

Chování tříčasticového potenciálu při malých vzdálenostech, kdy jsou tříčasticové síly způsobeny překryvem obalů atomů, jsou prozkoumány mnohem méně. Pro oblasti vzdáleností okolo minima párového potenciálu (viz úloha 2) se používaly bez většího zdůvodnění výše uvedené dlouhodosahové členy. Až současný stav rozvoje výkonné výpočetní techniky umožňuje velmi přesné výpočty tříčasticových interakčních energií pro různé mezimolekulové (meziatomové) vzdálenosti, a to dokonce i pro těžké vzácné plyny jako např. xenon. Jedná se o čistě teoretické, kvantově-mechanické *ab initio* výpočty – řešení Schrödingerovy rovnice pro elektrony. Analytická reprezentace potenciálu se obvykle získá fitováním vhodné analytické formule na *ab initio* data (soubor `abinitio.txt` s vybranými *ab initio* daty pro jeden tvar trimeru, soubor `ar3kk.f90` s analytickou reprezentací *ab initio* bodů).

Obecně můžeme říci, že ve vícečasticových systémech mají tříčasticové potenciály nezanedbatelnou roli, i když mnohé výpočty, zejména modelové, jsou prováděny za předpokladu existence pouze párových potenciálů (tzv. předpoklad párové aditivity). Role tříčasticových příspěvků vzrůstá s rostoucí hustotou a klesající teplotou látky. Příspěvky sice nejsou velké, jejich počet však stoupá s počtem atomů systému, takže při výpočtech vlastností například kondenzované fáze při vysokých hustotách, klastrů a krystalické fáze (zde se projevují snad nejvíce) je nutné je započítat. Příspěvky čtyřčasticových a vyšších potenciálů jsou malé a obvykle se neuvažují.

Postup práce

1. Otevřete grafické prostředí Microsoft Visual Studio.
2. 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`).
3. Do projektu přidejte soubory `main.f90`, `ar2aziz.f90`, `ar3ddd.f90` a `global.f90` (zvolte `Project/Add existing item...`).
4. Přeložte program překladačem Intel Visual Fortran (zvolte `Build/Build Solution`).
5. Vstupní soubory přesuňte do adresáře s projektem (soubory `main.ini`, `e01.ini`, `e02.ini` a `e03.ini` přesuňte do stejného adresáře jako soubor `*.vfproj`).
6. Ve vstupním souboru `main.ini` nastavte výpočet energií pro jednorozměrný řez plochou potenciálu (v `main.ini` napište do prvního řádku hodnotu „1“).
7. Ve vstupním souboru pro výpočet energií odpovídajících jednorozměrnému řezu plochou potenciálu `e01.ini` nastavte vstupní hodnoty parametrů a uložte je (hodnoty zvolte tak, abyste počítali energie pro rovnostranné trojúhelníky s obvody odpovídající minimu pro párový potenciál (viz Vaše výsledky úlohy 2), zvolte si také vhodně název výstupního souboru).
8. Spočítejte interakční tříčasticové energie pro zadané konfigurace (zvolte `Debug/Start without debugging`).
9. Proveďte výpočty pro další tříčasticové potenciály, které máte k dispozici (zopakujte 3. až 8. bod postupu práce s tím, že místo souboru `ar3ddd.f90` přidáte v 3. bodě postupu do projektu např. soubor `ar3ddq.f90`, hodnoty ve vstupním souboru v 5. bodě postupu ponechte stejné kromě názvu výstupního souboru).
10. Spusťte program Origin a do nové tabulky načtěte jeden textový soubor s vypočítanými energiemi (zvolte `File/New/Worksheet` pro vytvoření tabulky a následně zvolte `File/Import/Simple Single ASCII` a vyberte požadovaný soubor).
11. Do dalších tabulek načtěte ostatní textové soubory s vypočítanými energiemi pro další tříčasticové potenciály.

12. Do nové tabulky načtete také soubor s *ab initio* tříčásticovými energiemi `abinitio.txt`.
13. Vykreslete všechny průběhy do jednoho grafu (potenciály jako `line`, *ab initio* body jako `scatter`).
14. Porovnejte jednotlivé průběhy potenciálů navzájem a analyzujte jejich význam.
15. Porovnejte průběhy dlouhodobých potenciálů s *ab initio* body a jeho analytickou reprezentací a zhodnoťte rozsah platnosti dlouhodobých členů pro konfiguraci rovnostranného trojúhelníka.
16. Ve vstupním souboru `main.ini` nastavte výpočet energií pro dvojrozměrný řez plochou potenciálu v Jacobiho souřadnicích $R \in \langle R_{ini}, R_{fin} \rangle$ a $\theta \in \langle \theta_{ini}, \theta_{fin} \rangle$ pro pevné r (v `main.ini` napište do prvního řádku hodnotu „2“).
17. V odpovídajícím vstupním souboru samotného výpočtu `e02.ini` nastavte název výstupního souboru a hodnoty Jacobiho souřadnic, např.:


```
OUTPUT1 = e02.txt
J_r = 3.757
J_RR_INI = 3.757
J_RR_FIN = 7.0
J_RR_NMB = 80
THETA_INI = 76
THETA_FIN = 104
THETA_NMB = 60
```
18. Spočítejte tříčásticové interakční energie pro potenciály `ar3ddd.f90` a `ar3kk.f90` (analogie kroků 3, 4 a 8 postupu, nezapomeňte si přejmenovat výstupní soubor).
19. Načtete a připravte si vypočtená data (zvolte `File/New/Matrix` pro vytvoření matice, následně zvolte `File/Import ASCII`, vyberte požadovaný soubor a načtete ho, nastavte rozměry matice v `Matrix/Set Dimensions...` a zobrazte si souřadnice, pro které jste energie počítali volbou `View/Show X/Y`).
20. Vykreslete odpovídající trojrozměrné grafy (Zvolte např. `Plot/3D Wire frame` nebo jiný typ grafu).
21. Vypočítejte a vykreslete dvojrozměrný řez plochou potenciálu v Jacobiho souřadnicích $r \in \langle r_{ini}, r_{fin} \rangle$ a $R \in \langle R_{ini}, R_{fin} \rangle$ pro pevné θ . Tj. postupujte podle bodů 16 – 20 v postupu, jen v `main.ini` napište do prvního řádku hodnotu „3“, a v `e03.ini` nastavte např.


```
OUTPUT1= e03.txt
J_r_INI = 2.34
J_r_FIN = 3.8
J_r_NMB = 56
J_RR_INI = 3.3
J_RR_FIN = 4.8
J_RR_NMB = 60
THETA = 90.0
```
22. Zhodnoťte a porovnejte (podobně jako v bodech 14 a 15 postupu) jednotlivé průběhy potenciálů navzájem.

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.

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

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