

Tepelná rozťažnosť a modul objemovej pružnosti kryštálu Ar pri rôznych teplotách

Cieľom úlohy je vypočítať objemovú tepelnú rozťažnosť a modul objemovej pružnosti (bulk modulus) kryštalického argónu (Ar) pri teplotách od 10 do 80 K a pri nulovom tlaku pomocou NVT molekulovej dynamiky.

Postup: Najprv je potrebné nájsť pre každú teplotu T od 10 do 80 K (po krokoch 10 K) a pre nulový tlak príslušnú hodnotu mriežkového parametra $a(T)$ v rámci daného LJ potenciálového modelu. Pod príslušnou hodnotou a pri teplote T sa myslí také a , ktoré pre kubický kryštál Ar dáva v NVT simulácii tlak $p=0$. To v danom prípade znamená, že pre každú teplotu T je treba urobiť sériu simulácií s meniacim sa parametrom a a dostať tak závislosť $P(a)$. Pre každú teplotu je vhodné použiť aspoň 5 hodnôt a . Následne treba nájsť také a , ktoré dáva $P(a)=0$ a toto a uložiť ako hodnotu mriežkového parametra pre danú teplotu T .

Pre tento postup je nutné poznať aspoň približný odhad pre hodnotu a , z ktorej sa bude šartovať. K tomu dobre poslúžia experimentálne hodnoty $a^{exp}(T)$, ktoré je možné nájsť napr. v článku Peterson *et al.*¹, kde sú uvedené hustoty tuhého Ar pre všetky teploty. Experimentálne a teoretické hodnoty a sa samozrejme budú mierne líšiť. Postup je teda najprv zobrať hodnotu a^{exp} pre danú T z citovaného článku a spustiť NVT simuláciu. Pri každej zmene simulačných parametrov je potrebné systém ekvilibrovať počas napr. 10000 MD krokov a pre výpočet strednej hodnoty tlaku je potrebné urobiť aspoň 50000 MD krokov. Ak vyšiel tlak $p > 0$, znamená to, že hodnota a je príliš malá a je potrebné ju zväčšiť, a opačne to platí pre prípad $p < 0$. Získané hodnoty závislosti $P(a)$ je potrebné nafitovať (napr. na polynóm 3. rádu) a potom numericky určiť hodnotu a , pre ktorú je $p=0$. Takto dostaneme závislosť $a(T)$, resp. $V(T)$ a numerickým derivovaním $V(T)$ následne získame hľadanú závislosť (objemovej) tepelnej rozťažnosti $\beta(T)$ od teploty

$$\beta(T) = \frac{1}{V} \frac{dV(T)}{dT}. \quad (1)$$

Porovnajte túto vypočítanú závislosť s experimentálnymi hodnotami (Peterson *et al.*) a pokúste sa interpretovať prípadné rozdiely.

¹O. G. Peterson, D. N. Batchelder, and R. O. Simmons, Measurements of X-Ray Lattice Constant, Thermal Expansivity, and Isothermal Compressibility of Argon Crystals, Phys. Rev. 150, 703 – Published 14 October 1966

Modul objemovej pružnosti $B(T)$ pre každú teplotu T sa dá určiť z naitovanej závislosti $P(a)$, resp. $P(V)$ pre každú teplotu pomocou definičného vzťahu

$$B(T) = -V_0 \left(\frac{\partial P(V)}{\partial V} \right)_{T, V=V_0}, \quad (2)$$

kde V_0 je objem a^3 prislúchajúci k už určenej hodnote mriežkového parametra a pri danej teplote T .

Aspoň pre jednu teplotu T a objem V urobte aj analýzu časového radu pre tlak a odhadnite štatistickú chybu strednej hodnoty tlaku. Keďže dáta pre $P(t)$ sú prirodzene (silno) korelované, okrem štandardnej odchýlky (variance) je treba určiť aj "statistical inefficiency" s a tak odhadnúť štatistickú chybu pre hodnotu tlaku. Postup nájdete napr. v študijných materiáloch k predmetu "Úvod do počítačových simulácií" na str. 39-40. Výpočet koeficientu s je napr. v programe `error.f`, ktorý bol použitý na cvičeniach k Monte Carlo simuláciám Isingovho modelu, kde s zodpovedá limitnej hodnote veličiny CC pre veľké bloky. Posúďte, aká dĺžka simulácie je potrebná pre relevantné určenie závislosti $P(a)$.

V referáte uveďte kompletný postup výpočtu vrátane všetkých simulačných protokolov, grafov všetkých závislostí $P(a)$ pre všetky T , koeficientov polynomiálnych fitov a výsledných závislostí $a(T)$, $V(T)$, $\beta(T)$ a $B(T)$. Pokiaľ použijete nejaký skript pre automatizovanie vašich výpočtov, takisto ho uveďte v referáte.

4. ročník:

Okrem vyššie uvedeného pre teplotu $T = 70$ K určte hodnotu β aj iným spôsobom, ktorý bol prezentovaný na prednáške o tepelnej rozťažnosti kryštálov v rámci predmetu "Štruktúra a mechanické vlastnosti tuhých látok".

Keďže platí

$$\beta(T) = \frac{\left(\frac{\partial P(T)}{\partial T} \right)_{V_0}}{-V_0 \left(\frac{\partial P(V)}{\partial V} \right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial P(T)}{\partial T} \right)_{V_0}}{B(T)} \quad (3)$$

kde V_0 zodpovedá objemu pri teplote T , je možné určiť $\beta(T)$ zo znalosti modulu $B(T)$ (skôr vypočítaného) a derivácie $\left. \frac{\partial P(T)}{\partial T} \right|_{V_0}$, na čo už postačujú NVT simulácie pri konštantnom objeme.

Určte takto hodnotu derivácie $\left. \frac{\partial P(T)}{\partial T} \right|_{V_0}$ a následne β pri $T = 70$ K a porovnajte s výsledkom získaným v predošlom postupe (teda z numerickej derivácie $V(T)$). Diskutujte, ktorý postup považujete za presnejší z numerickeho hľadiska.