

Izoterm 2D modelu látky

1/10 pch01

Motivováno diplomovou prací Jakuba Kriegera
Molekulová simulace Lennard-Jonesovské tekutiny jako úloha do praktika z fyzikální chemie
Přirodovědecká fakulta University Karlovy (2024)

Úkol: Vypočítejte a interpretujte izoterm modelu 2D tekutiny

Software: SIMOLANT nebo <https://github.com/kolafaj/SIMOLANT>

Model: Potenciál typu 8-4 (≈ Lennard-Jones ve 2D):

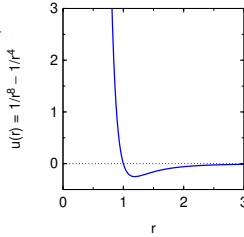
$$u(r) = \frac{4}{r^8} - \frac{4}{r^4}$$

useknutý v $r_c = 4$ a hladce napojený.

Jednotky: $k_B = R/N_A = 1$:

„energie a teplota mají stejné jednotky“

Veličiny budeme udávat na 1 atom (index $_{at}$), ne na 1 mol



Postup

2/10 pch01

● Nastavte počet částic, periodické okrajové podmínky a technické parametry simulace.

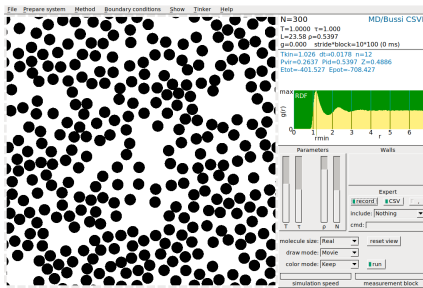
● Nastavte teplotu.

● Nastavte hustotu, zrovnanžněte a simulujte se zápisem do souboru. Opakujte pro jinou hustotu.

● Z naměřených dat nakreslete izotermu.

● Opakujte pro jinou teplotu.

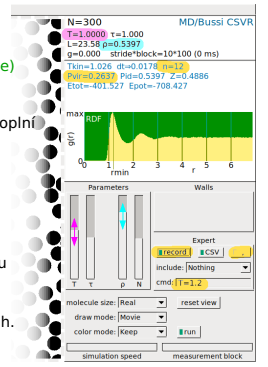
● Můžete spolupracovat – výsledky nahrajte na server a já zobrazím všechny vaše výsledky najednou.



Výpočet izoterm

6/10 pch01

- Nastavte teplotu (slider "T" – ne "τ")
 - také lze zadat příkaz do okénka cmd: $T=1.2$ + Enter
 - vhodný rozsah je $T \in [0.7, 3]$
 - pro spolupráci s ostatními použijte „okrouhlá čísla“ (viz níže)
 - teplota je uvedena v bloku dat vpravo nahoře
 - pomocí Menu: **File** → **Protocol name...** můžete nastavit jméno protokolu (např. na **JosefK-T1.2**), **.txt** a **.csv** se doplní
- Nastavte hustotu (slider "ρ") na větší hodnotu tak, aby tlak **Pvir** kolísal okolo 2–3
- Chvilku simulujte, aby byl systém v rovnováze
- Zkontrolujte formát výstupu (**CSV**, **||**) a Stiskněte **Record**.
 - Sledujte hodnotu **n=** vpravo nahoře a orientačně **Pvir**, případně i **Pid** a kompresibilitní faktor **Z**
 - Až bude aspoň zhruba **n=10** bloků, stiskněte **Record** znovu a zvolte **save** (overwrite "simolant.{txt,csv}" and clear).
- Opakujte od bodu 2 pro nižší hustoty, nejrve jemně – sledujte **Pvir**, aby příliš neskákalo – pak po větších intervalech. (Při zápisu bude nabízet append místo save)
- A to celé opakujte od bodu 1 pro jinou teplotu (jiné teploty).



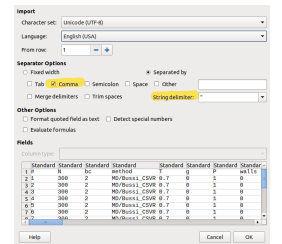
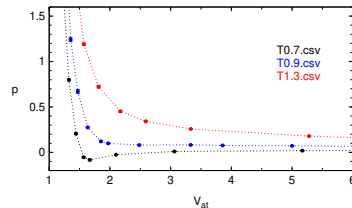
Zobrazení izoterm nebo izoterem

7/10 pch01

- Otevřete soubor **simolant.csv** (excel, LibreOfficeCalc, ...)
- je-li třeba, zadejte oddělovač: (,) anglicky nebo (;) česky
- je-li třeba, zadejte oddělovač řetězce ("")

● Nakreslete graf:

- osa x = převrácená hustota ρ (sloupec K=11)
- osa y = tlak P_{vir} (sloupec AC=29)
- chybová úsečka $\Delta y = \text{err}$ (sloupec AD=30)



Simulační metody

3/10 pch01

- Software používá metodu leap-frog, lze použít i Metropolisovo MC.
- Simulace startuje z náhodné konfigurace pomocí MC (odstranění překryvů molekul), pak se automaticky přepne na MD.
- K dispozici je několik termostatů pro MD, vhodný je Bussiův termostat (též CSRV), lze použít i jiné.
- Tlak se počítá z viriálu sil:

$$p = \rho k_B T + \frac{1}{DV} \left\langle \sum_{i < j} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij} \right\rangle$$

$\rho = N/V$ je číselná hustota, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$, \vec{f}_{ij} = síla na částici i od částice j , $V = L^D$, L = délka stěny, D = dimenze, sčítá se přes všechny párové síly částice–částice.

*též se značí N' nebo n

Spolupráce

8/10 pch01

Abych zobrazil všechny vaše izotermu najednou:

- Pokud jste vaše soubory nepojmenovali, přejmenujte **simolant.csv** na něco, co bude jiné než soubor kolegy/ně, např. **JosefK.csv**.
- Můžete mít každou izotermu v jiném souboru nebo vše v jednom souboru (rozeberu si).
- Váš CSV-soubor (vaše CSV-soubory) zkopírujte do **S:\KOLAF\PCHEM\izotermu** (pyr.vscht.cz/scratch/KOLAF/izotermu/)
- Já pak roztřídím všechny vaše výsledky podle teploty, seřadím podle objemu a zobrazím.

T=0.7	T=0.8	T=0.9
T=1	T=1.1	T=1.2
T=1.5	T=2	T=3

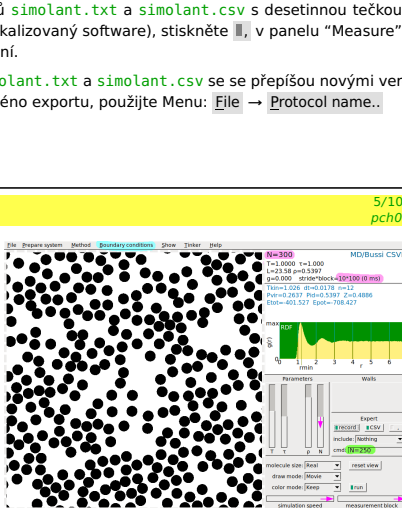
SIMOLANT – instalace (Windows)

4/10 pch01

- <http://old.vscht.cz/fch/software/simolant> nebo **Google** simolant
- Stáhněte **simolant-win32.zip**
- Rozbalte **do vhodné složky**
Nepouštějte přímo ze **simolant-win32.zip**, nenašli byste soubory...
- Spusťte rozbalený **simolant.exe**

Tipy:

- Spočtená data se exportují do protokolů **simolant.txt** a **simolant.csv** s desetinnou tečkou. Chcete-li desetinnou čárku (pro česky lokalizovaný software), stiskněte **||** v panelu "Measure". SIMOLANT nedetekuje jazykové nastavení.
- Pokud SIMOLANT restartujete, staré **simolant.txt** a **simolant.csv** se se přepíší novými verzemi. Chcete-li mít pořádek a změnit jméno exportu, použijte Menu: **File** → **Protocol name...**



Nastavení

5/10 pch01

- Výchozí počet atomů je $N = 300$.
- Máte-li pomalý počítač, snižte počet atomů (slider "N"), ale ne pod 150.
- Pro společnou práci: do okénka cmd: napište **[N=250]** a stiskněte **Enter**
- Menu: **Boundary conditions** → **Periodic**
- Slider "simulation speed" (vpravo dole) dejte na maximum (zobrazuje a zpracovává se pouze každá 10. konfigurace a nevkládá se čekání).
- Slider "measurement block" na maximum (blok = průměr ze 100 bodů).

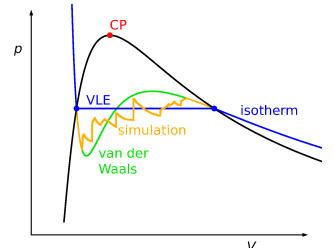
Tipy na zrychlení:

- Vypnout Zobrazování pohybu: draw mode: Nothing. Pak vrátit zpátky, abyste měli přehled!
- **Tinker** → **Timeout 7%** of simulation (fastest, may stuck)

Interpretace výsledků

9/10 pch01

- Určete kritický bod. Proč je určení kritické hustoty nepřesné?
- Interpretujte podkritické izotermu:
 - Která část odpovídá přehřáté kapalině, která přesycené páře?
 - Čím jsou v simulaci tyto metastabilní stavy stabilizovány?
 - Jak to, že vůbec naměřím něco v mechanicky nestabilní oblasti, kde $(\partial p/\partial V)_T > 0$?
- Jak se projeví počet částic na výsledcích?



Opakování: van der Waals stavová rovnice

show/vdw.sh 10/10 pch01

Mezimolekulové síly:

● odpudivé (repulze):

$$p = p - \frac{a}{V_m}$$

$$V_m \rightarrow V_m - b$$

Molekulám je dostupný objem menší o vlastní objem molekul b .

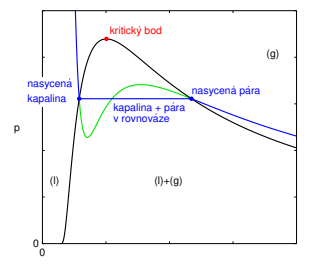
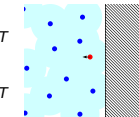
● přitažlivé (atrakce),

$$p \rightarrow p + \frac{a}{V_m^2}$$

Molekul u stěny je $\propto 1/V_m$ a zároveň každá je vtahována do objemové fáze silou $\propto 1/V_m$, \Rightarrow účinek narážů klesne $\propto 1/V_m^2$.

$$p V_m = RT$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$



Téměř stejně složitá a o hodně přesnější je Redlichova-Kwongova rovnice:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{1/2} V_m (V_m + b)}$$