Izotermy 2D modelu látky

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

Úkol: Vypočítejte a interpretujte izotermy modelu 2D tekutiny

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

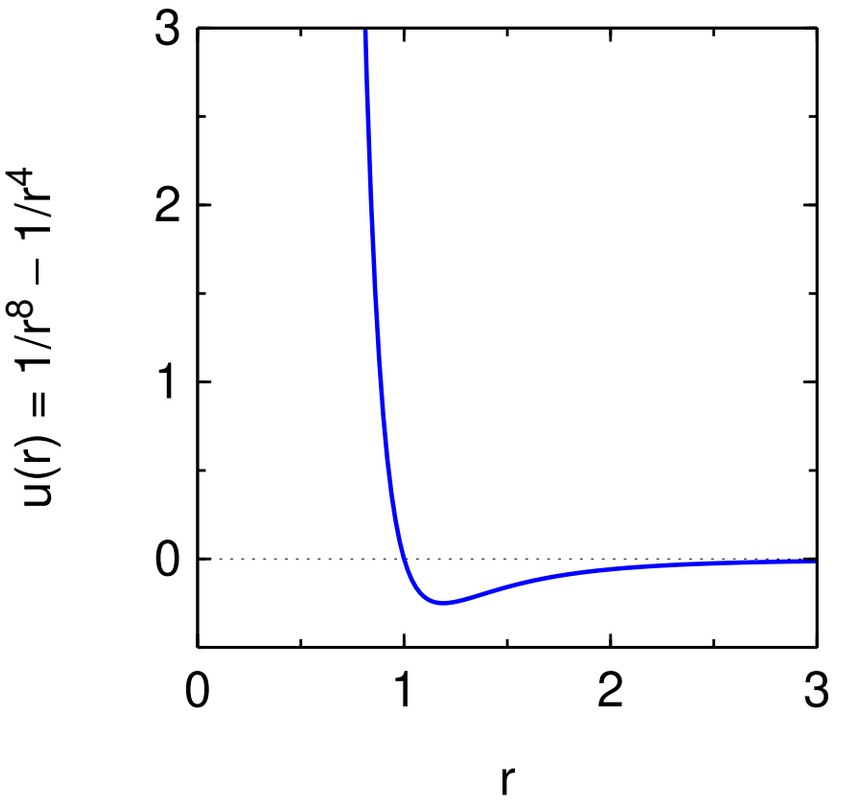
Model: Potenciál typu 8-4 (≈ Lennard-Jones ve 2D):

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

useknutý v $r_c = 4$ a hladce napojený.

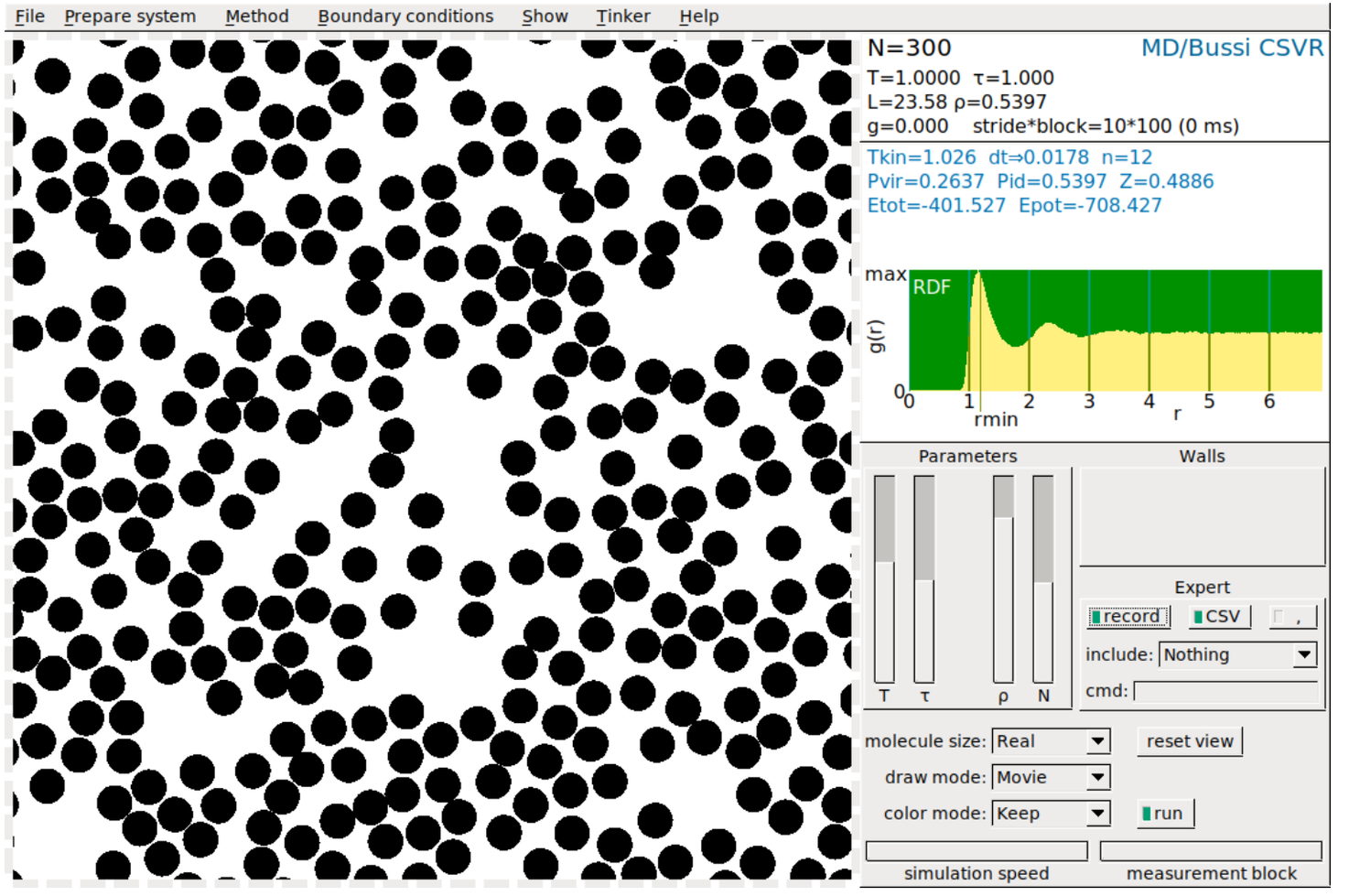
Jednotky: $k_B = R/N_A = 1$:
„energie a teplota mají stejné jednotky“

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



Postup

- Nastavte počet částic, periodické okrajové podmínky a technické parametry simulace.
- Nastavte teplotu.
- Nastavte hustotu, zrovnovážněte 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.



Simulační metody

- 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:

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

$\rho = N/V$ 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 $\mathcal{N}$ nebo n

SIMOLANT – instalace (Windows)

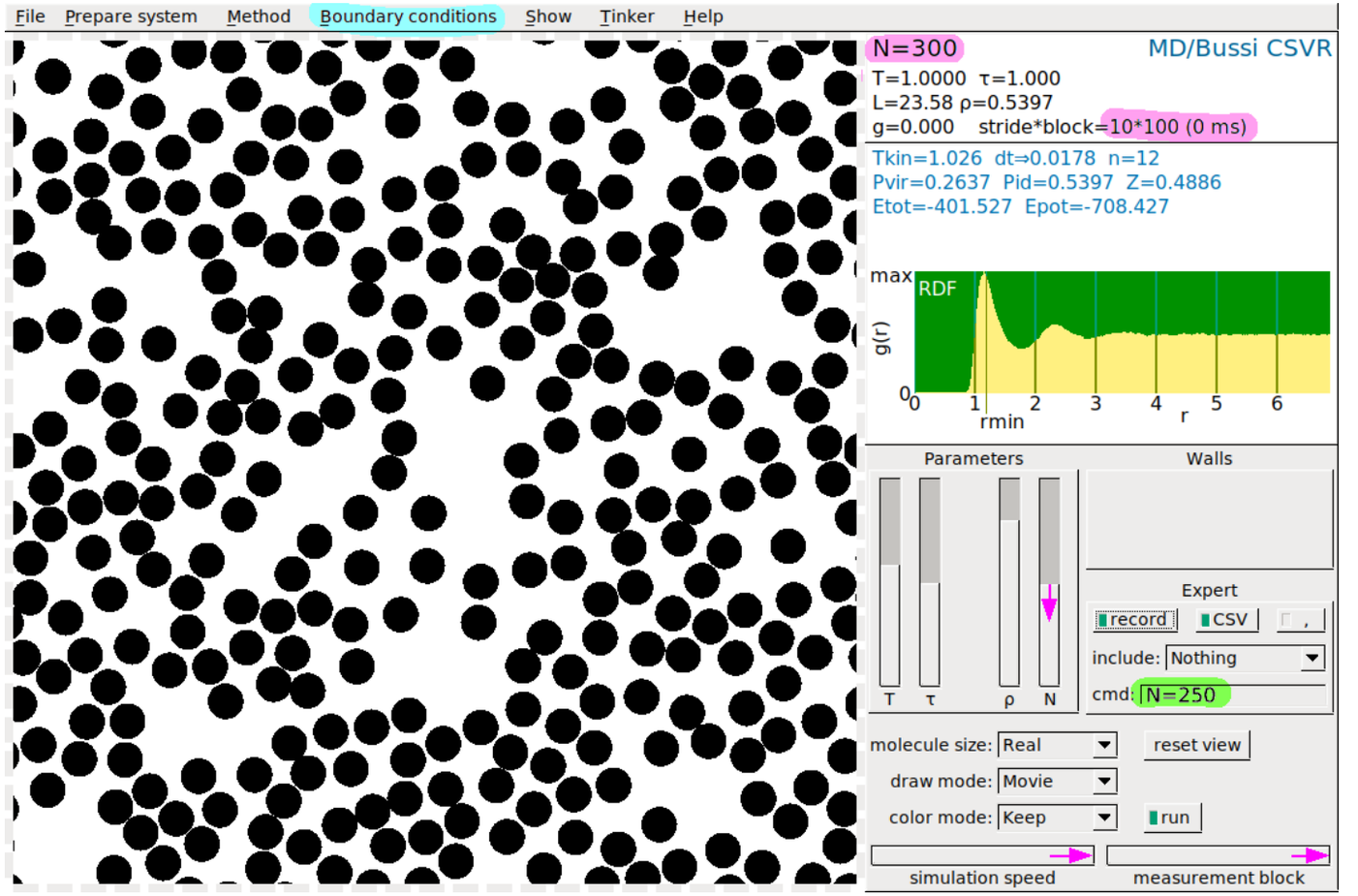
- `http://old.vscht.cz/fch/software/simolant`
  nebo Google simolant
- Stáhněte `simolant-win32.zip`
- Rozbalte **do vhodné složky**
  Nespouštějte přímo ze `simolant-win32.zip`, nenašli byste soubory. . .
- Spusťte rozbalený `simolant.exe`

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 přepíšou novými verzemi. Chcete-li mít pořádek a změnit jméno exportu, použijte Menu: File → Protocol name..

Nastavení

- 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).



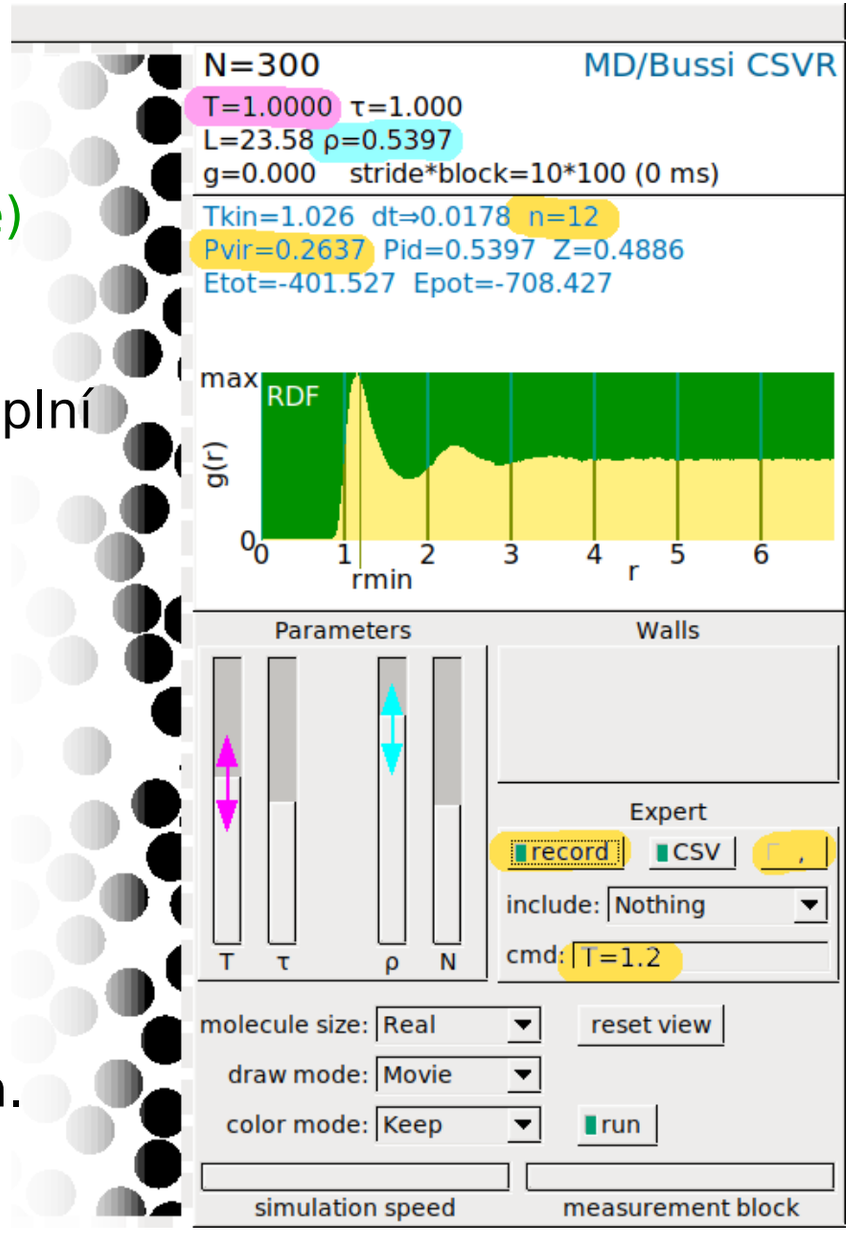
Tipy na zrychlení:

– Vypnout Zobrazování pohybu: draw mode: Nothing. Pak vrátit zpátky, abyste měli přehled!

– Tinker → Timeout 7% of simulation (fastest, may stuck)

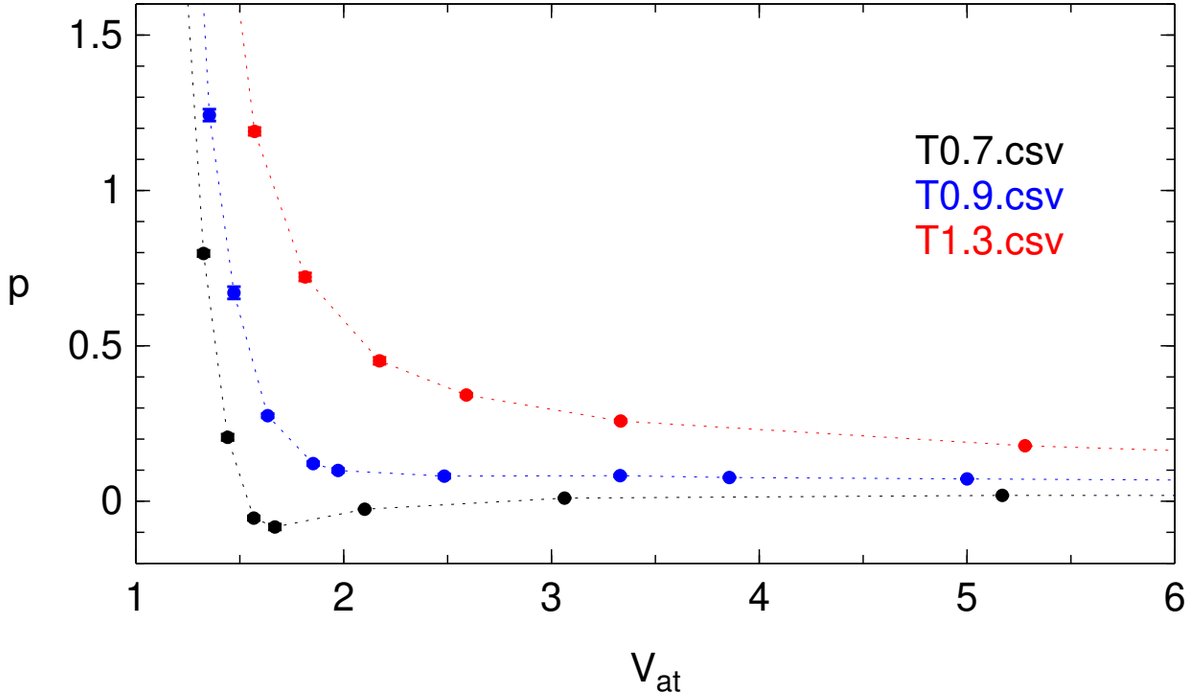
Výpočet izotermy

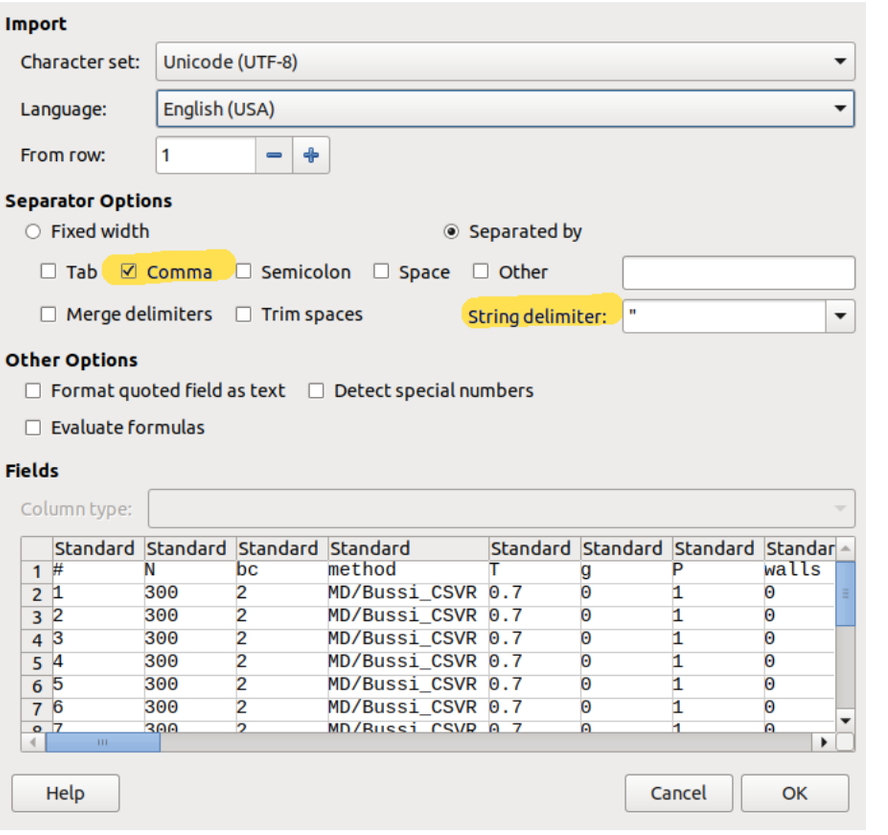
- Nastavte teplotu (slider “T” – ne “τ”)
  - také lze zadat příkaz do okénka cmd: T=1.2 + Enter
  - vhodný rozsah je $T \in [0.7, 3]$
  - pro spolupráci s ostatními použijte „okrouhlá čísla“ (viz níže)
  - teplota je uvedena v bloku dat vpravo nahoře
  - pomocí Menu: File → Protocol name... můžete nastavit 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, nejprve 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 izotermy nebo izoterem

- 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 hodnota hustoty `rho` (sloupec K=11)
  – osa y = tlak `Pvir` (sloupec AC=29)
  – chybová úsečka Δy = `err` (sloupec AD=30)





Spolupráce

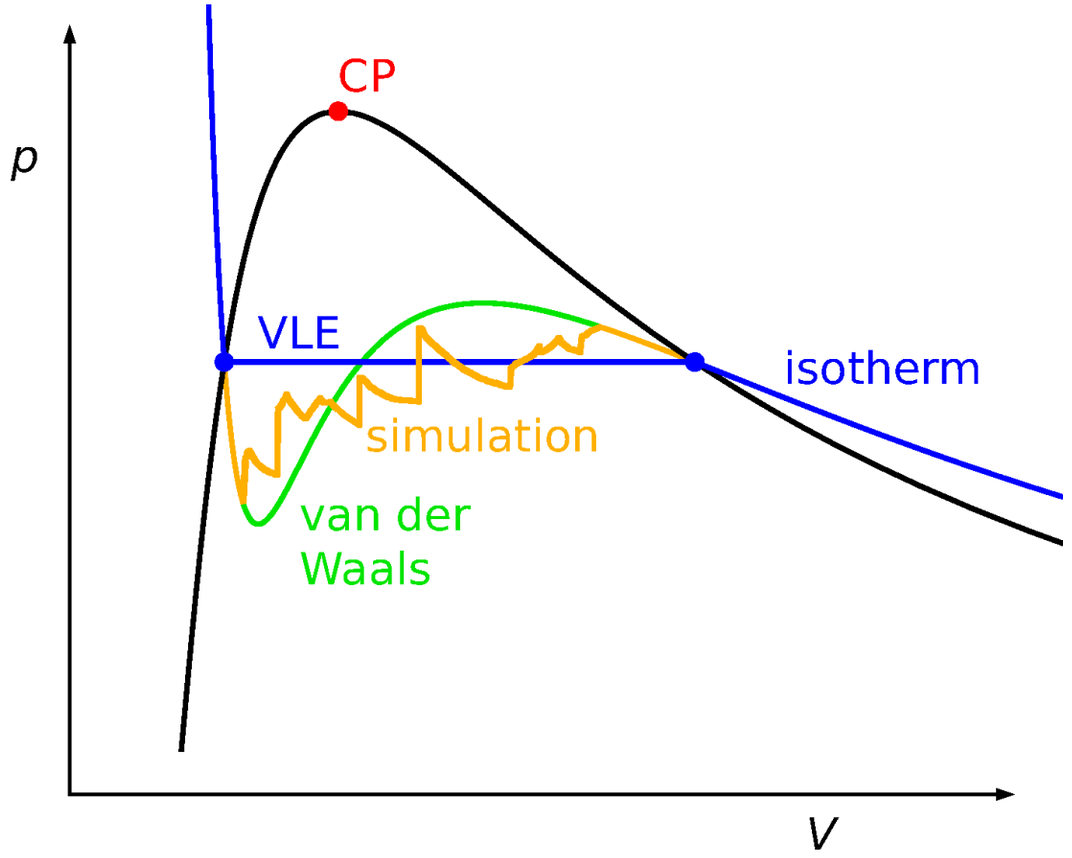
Abych zobrazil všechny vaše izotermy najednou:

- 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:\KOLAFA\PCHEM\izotermy` (`pyr.vscht.cz/scratch/KOLAFA/izotermy/`)
- 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

Interpretace výsledků

- Určete kritický bod. Proč je určení kritické hustoty nepřesné?
- Interpretujte podkritické izotermy:
  – 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 Waalsova stavová rovnice

Mezimolekulové síly:

- odpudivé (repulze):

$$V_\mathrm{m} \to V_\mathrm{m} - b$$

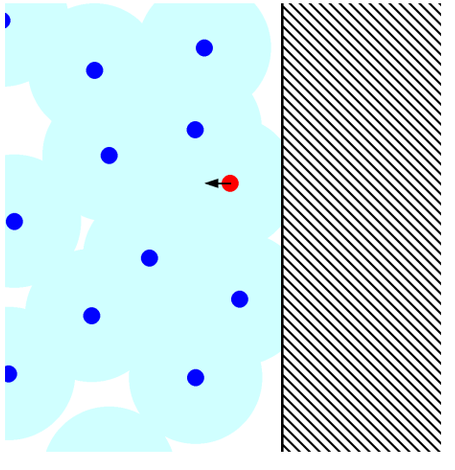
Molekulám je dostupný objem menší o vlastní objem molekul b.

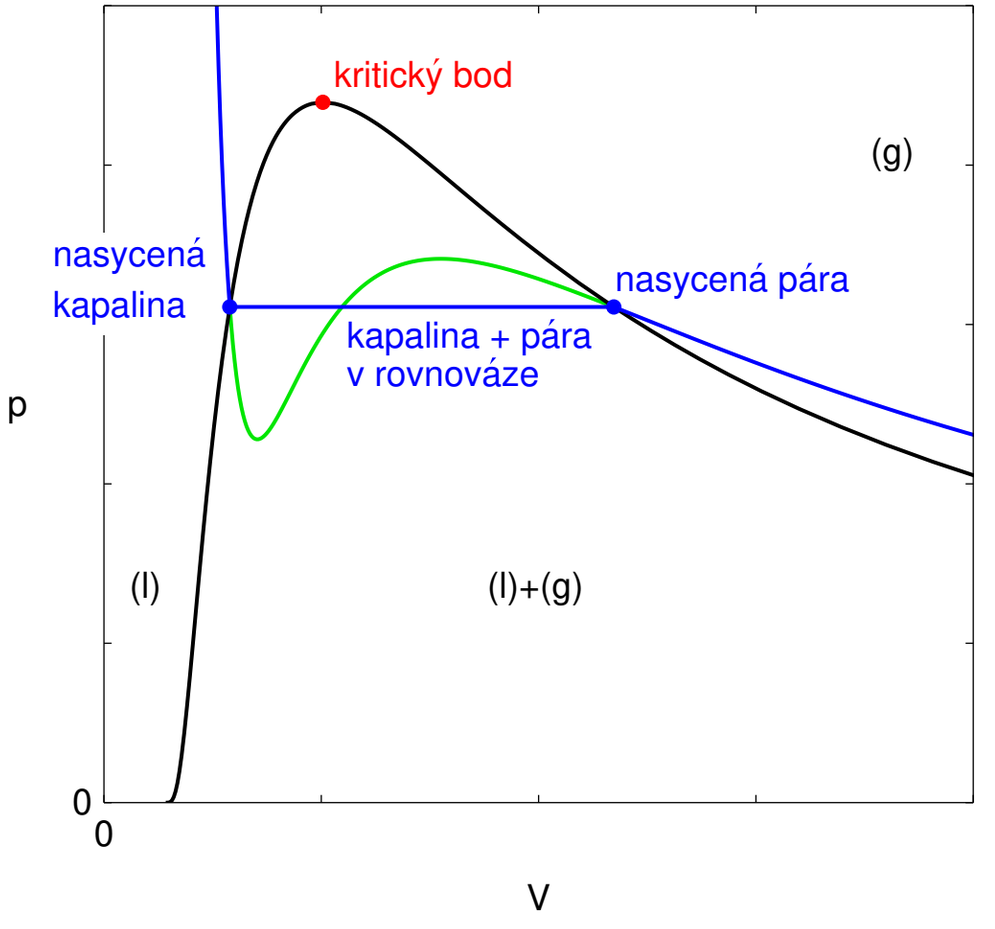
- přitažlivé (atrakce),

$$p \to p + a/V_\mathrm{m}^2$$

Molekul u stěny je $\propto 1/V_\mathrm{m}$ a zároveň každá je vtahována do objemové fáze silou $\propto 1/V_\mathrm{m}$, $\Rightarrow$ účinek nárazů klesne $\propto 1/V_\mathrm{m}^2$.

$$\begin{aligned} pV_\mathrm{m} &= RT \\ &\downarrow \\ \left(p + \frac{a}{V_\mathrm{m}^2}\right)(V_\mathrm{m} - b) &= RT \end{aligned}$$





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

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