

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 ( $\approx$  Lennard-Jones ve 2D):

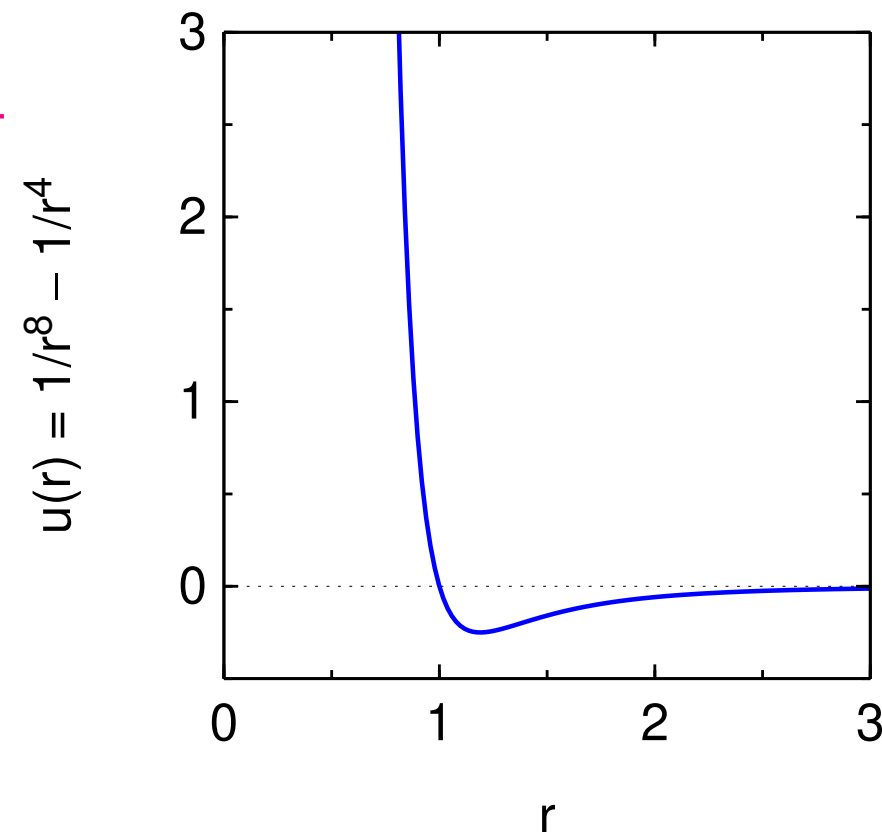
$$u(r) = \frac{4}{r^8} - \frac{4}{r^4}$$

useknutý v  $r_c = 4$  a hladce napojený.

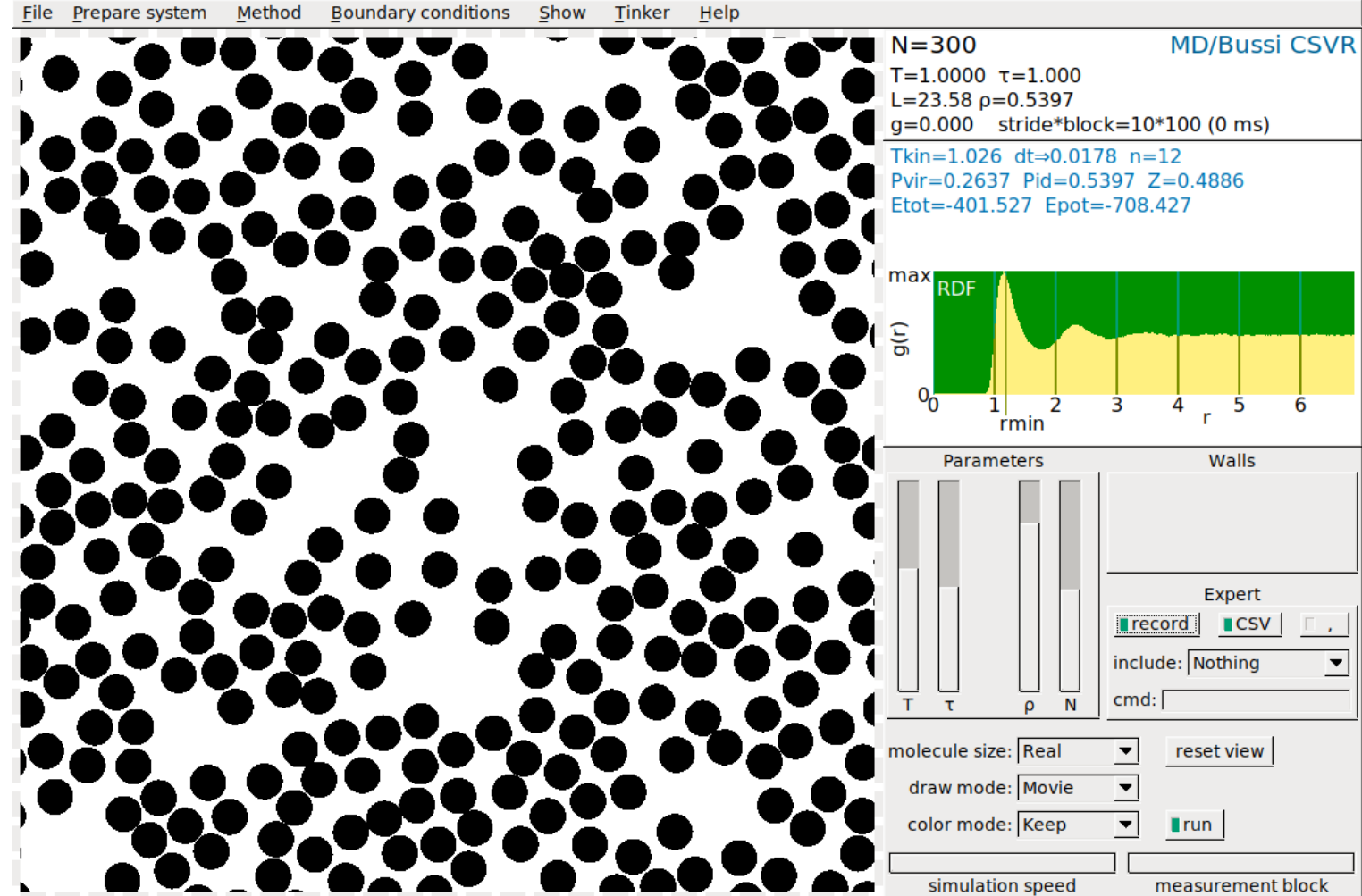
**Jednotky:**  $k_B = R/N_A = 1$ :

„energie a teplota mají stejné jednotky“

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



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



- 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:

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

$\rho = N/V$  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  $n$

- <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...**
- Spust'te 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..**

- 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).

The screenshot displays the MD/Bussi CSV software interface. The main window shows a 3D visualization of 300 black spheres representing atoms in a periodic box. The top menu bar includes 'File', 'Prepare system', 'Method', 'Boundary conditions', 'Show', 'Tinker', and 'Help'. The right-hand panel contains simulation parameters:  $N=300$ ,  $T=1.0000$ ,  $\tau=1.000$ ,  $L=23.58$ ,  $\rho=0.5397$ ,  $g=0.000$ ,  $\text{stride} \cdot \text{block}=10 \cdot 100$  (0 ms),  $T_{\text{kin}}=1.026$ ,  $dt=0.0178$ ,  $n=12$ ,  $P_{\text{vir}}=0.2637$ ,  $P_{\text{id}}=0.5397$ ,  $Z=0.4886$ ,  $E_{\text{tot}}=-401.527$ , and  $E_{\text{pot}}=-708.427$ . Below the parameters is a plot of the radial distribution function  $g(r)$  versus distance  $r$ , with a peak at  $r_{\text{min}}$ . The bottom panel features control sliders for 'T', ' $\tau$ ', ' $\rho$ ', and 'N', and a 'Walls' section. The 'Expert' section includes a 'record' button, a 'CSV' checkbox, an 'include' dropdown set to 'Nothing', and a 'cmd:' field containing '`N=250`'. At the bottom, there are dropdowns for 'molecule size' (Real), 'draw mode' (Movie), and 'color mode' (Keep), along with a 'reset view' button and a 'run' button. Two sliders at the bottom right control 'simulation speed' and 'measurement block'.

## Tipy na zrychlení:

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

- Nastavte teplotu (slider “T” – ne “ $\tau$ ”)
  - 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 “ $\rho$ ”) 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).

The screenshot displays the MD/Bussi CSVR simulation interface. At the top right, it shows the simulation title "MD/Bussi CSVR" and the number of particles "N=300". Below this, several parameters are listed: "T=1.0000" (temperature), " $\tau=1.000$ " (time step), "L=23.58" (box length), " $\rho=0.5397$ " (density), "g=0.000" (gravity), and "stride\*block=10\*100 (0 ms)". A section below these parameters shows "Tkin=1.026", "dt=0.0178", "n=12", "Pvir=0.2637", "Pid=0.5397", "Z=0.4886", "Etot=-401.527", and "Epot=-708.427".

In the center, there is a plot of the radial distribution function (RDF), labeled "g(r)" on the y-axis and "r" on the x-axis. The plot shows a peak at "rmin" (approximately 1.1) and a subsequent plateau. The area under the curve is shaded in green and yellow.

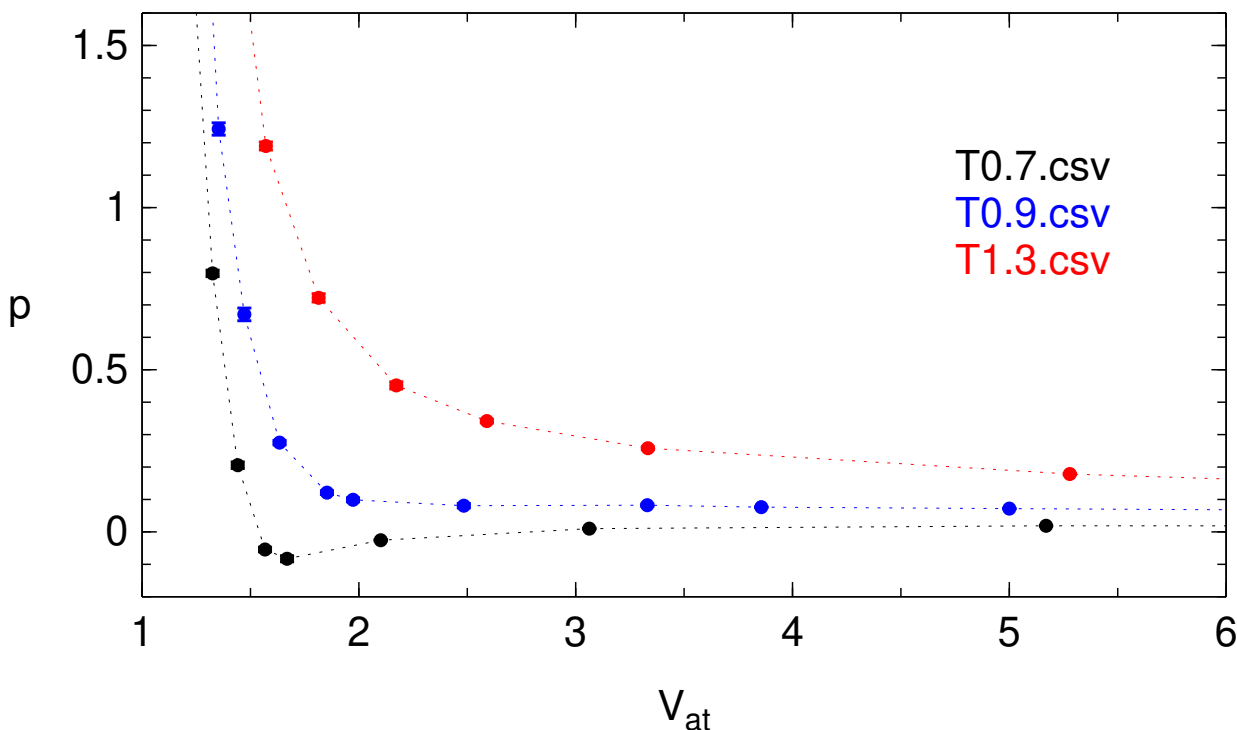
Below the plot, there are two sections: "Parameters" and "Walls". The "Parameters" section contains sliders for "T", " $\tau$ ", " $\rho$ ", and "N". The "Walls" section is currently empty. Below these sections, there is an "Expert" section with buttons for "record" (highlighted in yellow), "CSV", and a comma symbol. There is also a dropdown menu for "include:" set to "Nothing" and a text input field for "cmd:" containing "T=1.2".

At the bottom, there are two more sections: "molecule size:" with a dropdown set to "Real" and a "reset view" button; "draw mode:" with a dropdown set to "Movie"; "color mode:" with a dropdown set to "Keep" and a "run" button. At the very bottom, there are two sliders for "simulation speed" and "measurement block".

# 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  $P_{vir}$  (sloupec AC=29)
  - chybová úsečka  $\Delta y = err$  (sloupec AD=30)



The screenshot shows the 'Import' dialog box with the following settings:

- Character set: Unicode (UTF-8)
- Language: English (USA)
- From row: 1
- Separator Options:  Comma,  Semicolon,  Space,  Other. String delimiter: "
- Other Options:  Format quoted field as text,  Detect special numbers,  Evaluate formulas
- Fields: A table with 8 columns and 8 rows.

	Standard	Standard	Standard	Standard	Standard	Standard	Standard
1	#	N	bc	method	T	g	P
2	1	300	2	MD/Bussi_CSVR	0.7	0	1
3	2	300	2	MD/Bussi_CSVR	0.7	0	1
4	3	300	2	MD/Bussi_CSVR	0.7	0	1
5	4	300	2	MD/Bussi_CSVR	0.7	0	1
6	5	300	2	MD/Bussi_CSVR	0.7	0	1
7	6	300	2	MD/Bussi_CSVR	0.7	0	1
8	7	300	2	MD/Bussi_CSVR	0.7	0	1

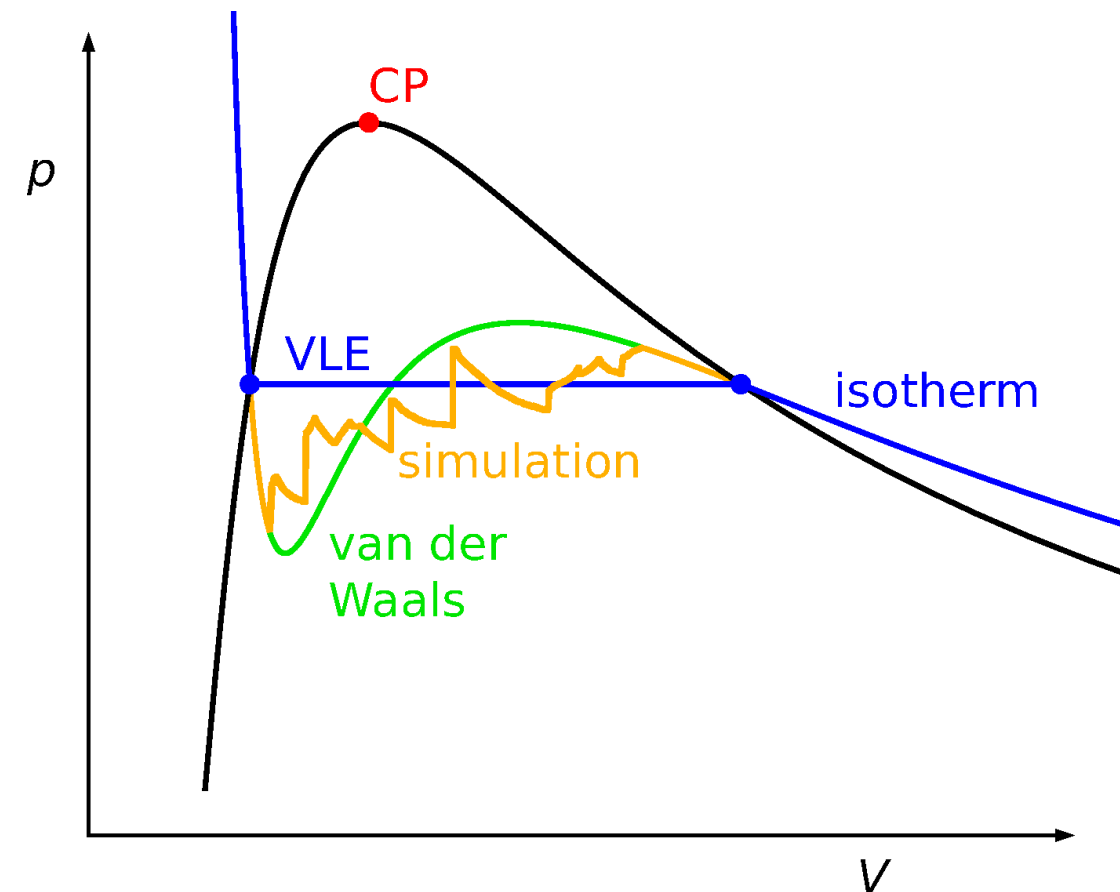
Abych zobrazil všechny vaše izotermy najednou:

- 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:\K0LAFA\PCHEM\izotermy` (`pyr.vscht.cz/scratch/K0LAFA/izotermy/`)
- Já pak rozřídím 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



- 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):

$$V_m \rightarrow V_m - b$$



$p-V_m$

$$\begin{matrix} a = a \\ b = b \\ c = T \end{matrix}$$

Molekulám je dostupný objem menší o vlastní objem molekul  $b$ .

● přitažlivé (atrakce),

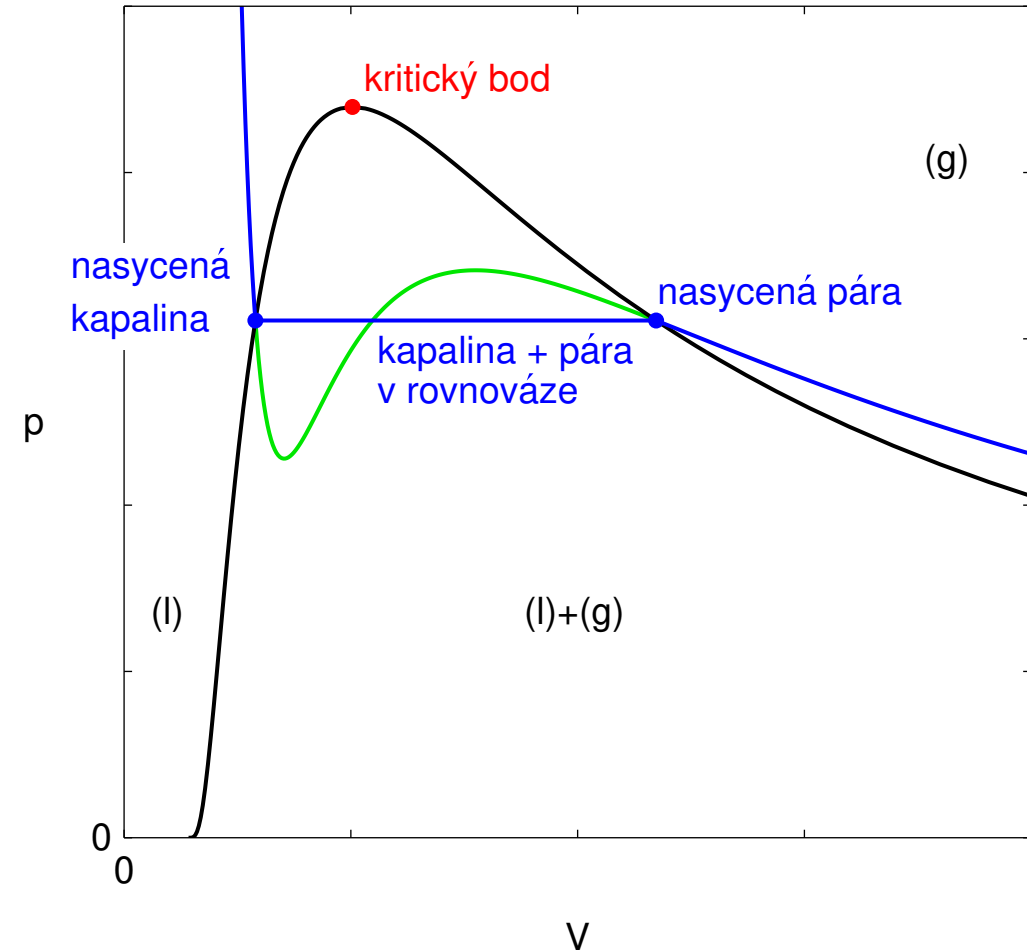
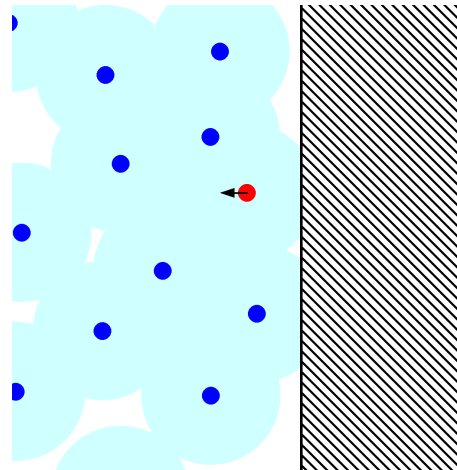
$$p \rightarrow p + a/V_m^2$$

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

$$pV_m = RT$$

$$\downarrow$$

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



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

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