

Izoterm 2D modelu látky

1/10
pch3b

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 interpretejte izotermu modelu 2D tekutiny

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

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

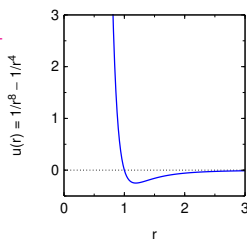
$$u(r) = \frac{4}{r^8} - \frac{4}{r^4}$$

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
pch3b

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

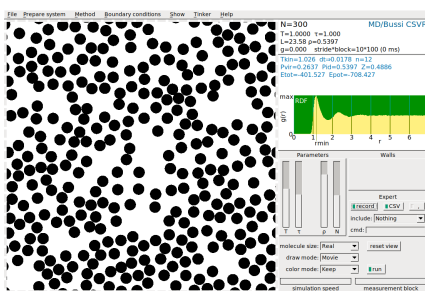
● Nastavte teplotu.

● 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

3/10
pch3b

● 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 termostátů pro MD, vhodný je Bussiův termostát (CSVR, stochastic rescaling), 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

SIMOLANT – instalace (Windows)

4/10
pch3b

● <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, oddělovačem v CSV souboru je čárka.

Chcete-li pro český lokalizovaný software desetinnou čárku a oddělovač v CSV středník, stiskněte **comma** v panelu "Measure", až zezelená (**comma**).

● 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...**

[†]SIMOLANT nedetekuje jazykové nastavení a nikdy nebude.

Nastavení

5/10
pch3b

● Pro společnou práci: do okénka **cmd:** napište **[N=250]** a stiskněte **[Enter]**

● Výchozí počet atomů je $N = 300$, což je přesnější, ale simulace je pomalejší.

● Velmi pomalý počítač: snižte počet atomů (slider "N"), ale ne pod 150.

● Menu: **Boundary conditions** → **Periodic**

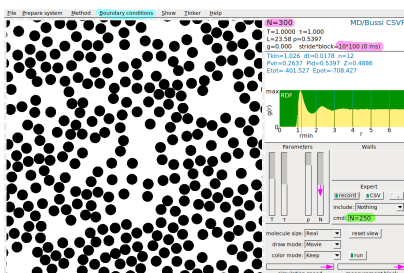
● Slider "simulation speed" (vpravo dole) dejte na maximum (zobrazuje a zpracovává se pouze každá 10. konfigurace a nevládá se čekání).

● 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!

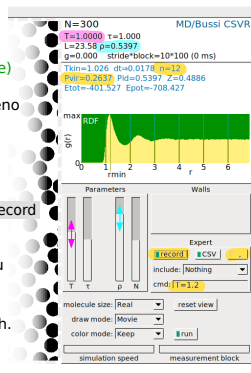
– **Tinker** → **Timeout 7% of simulation (fastest, may stuck)**



Výpočet izoterm

6/10
pch3b

- 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. **JosefK-T1.2**), **.txt** a **.csv** se doplní
- Nastavte hustotu (slider "ρ") na větší hodnotu tak, aby tlak **Pvir** kolísá okolo 2–3 a systém ještě nekrytalizoval
- Chvilku simulujte, aby byl systém v rovnováze
- Zkontrolujte formát výstupu (**CSV**, **comma**) a Stiskněte **record**
 - Sledujte hodnotu **n=** vpravo nahoře a orientačně **Pvir**, případně **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**)
- Pokud simulujete sami, opakujte od bodu 1 pro jinou teplotu



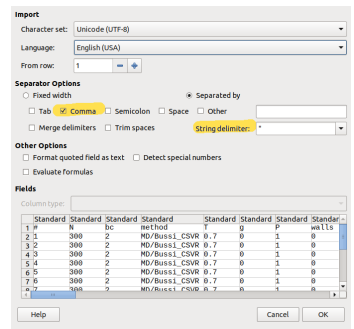
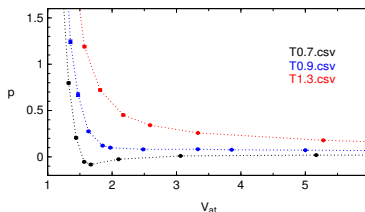
Zobrazení izoterm nebo izoterem

7/10
pch3b

- Otevřete soubor **simolant.csv** (Excel, Calc-LibreOffice, ...)
- je-li třeba, zadejte oddělovač: anglický (,) nebo český (;)
- 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 $\Delta y = \text{err}$ (sloupec AD=30)



Spolupráce

8/10
pch3b

Abych zobrazil všechny vaše izotermu najednou:

● Pokud jste vaše soubory nepojmenovali, přejmenujte **simolant.csv** na něco, co bude jiné než soubor kolegy/ně, např. **RehorSamsa.csv**.

● Můžete mít každou izotermu v jiném souboru nebo vše v jednom souboru (rozeberu si).

● Váš CSV-soubor (vaše CSV-soubory) zkopírujte do **S:\KOLAJA\PCHEM\izotermu** (**pyr.vscht.cz/scratch/KOLAJA/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

Tisk viz [~vyuka/pchem/izotermu/teploty.pdf](https://vyuka/pchem/izotermu/teploty.pdf)

Interpretace výsledků

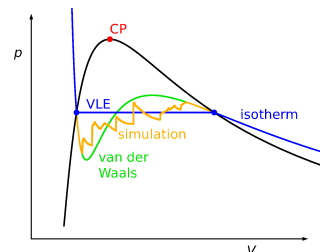
9/10
pch3b

● Určete kritický bod. Proč je určení kritické hustoty nepřesné?

● Interpretejte podkritické izotermu:

- Která část odpovídá přehřáté kapalině, která přesycená pára?
- 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

show/vdw.sh 10/10
pch3b

Mezimolekulové síly:

● odpudivé (repulze):

$$p \sim V_m$$

$$V_m \rightarrow V_m - b$$

Molekulám je dostupný objem menší o vlastní objem molekul b .

● přitažlivé (atrakce),

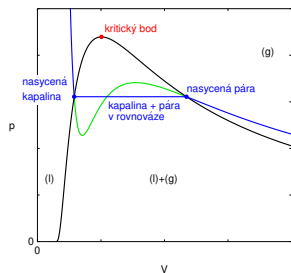
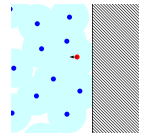
$$p \rightarrow p + a/V_m^2$$

Molekul u stěny je $\propto 1/V_m$ a zároveň každá je vtahována do objemové fáze silou $\propto 1/V_m$, $\Rightarrow$ účinek nárůstu 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:

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