

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):

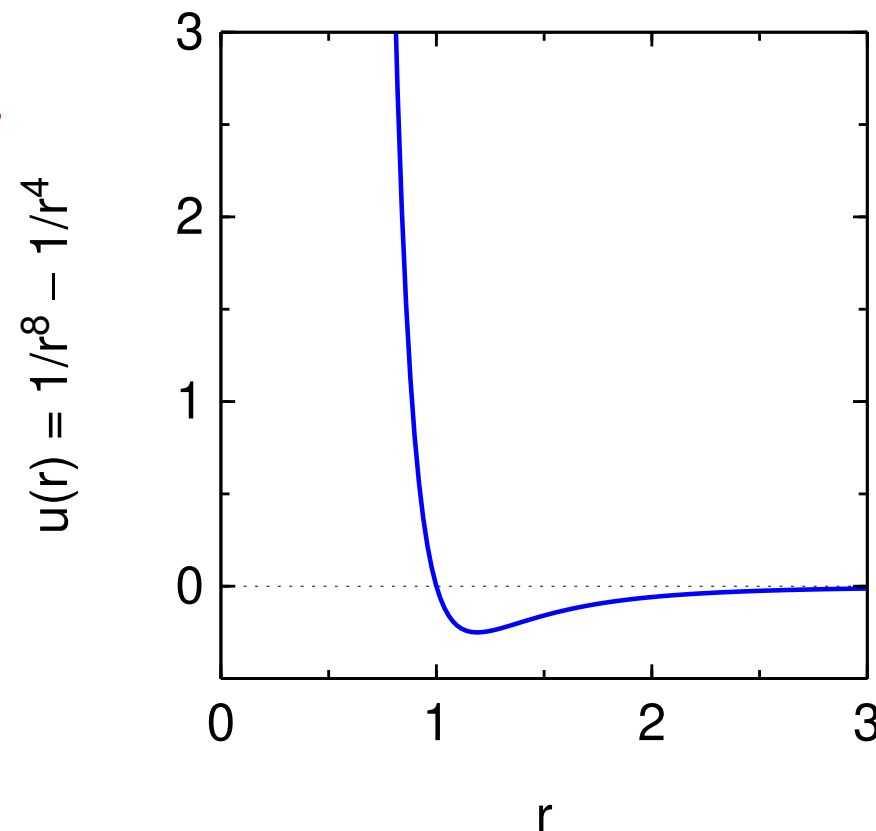
$$u(r) = \frac{4}{r^8} - \frac{4}{r^4}$$

useknutý v $r_c = 4$ a hladce napojený.

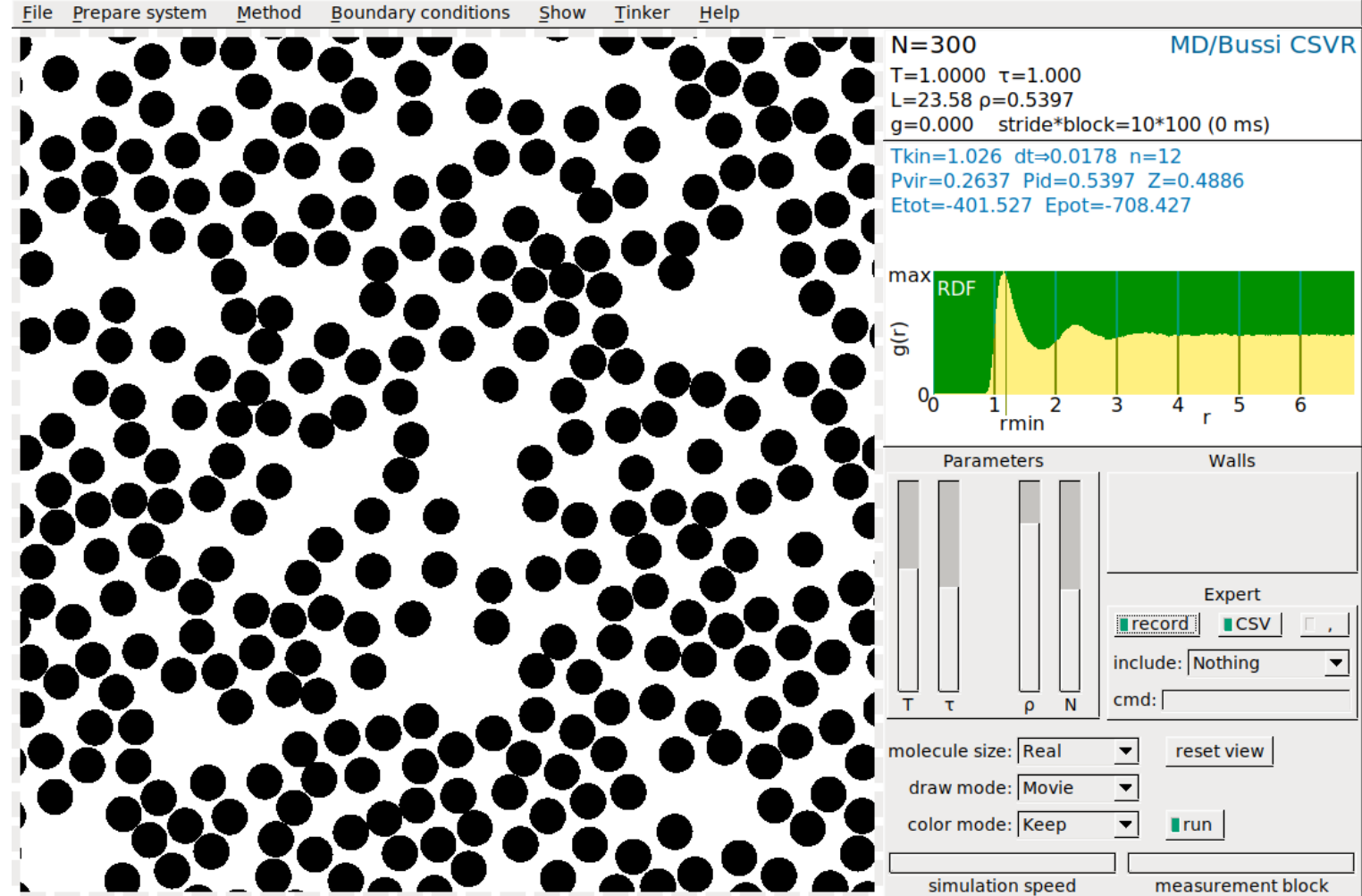
Jednotky: $k_B = R/N_A = 1$:

„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, 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.



- 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 (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 $\mathcal{N}$ nebo n

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

Tipy:

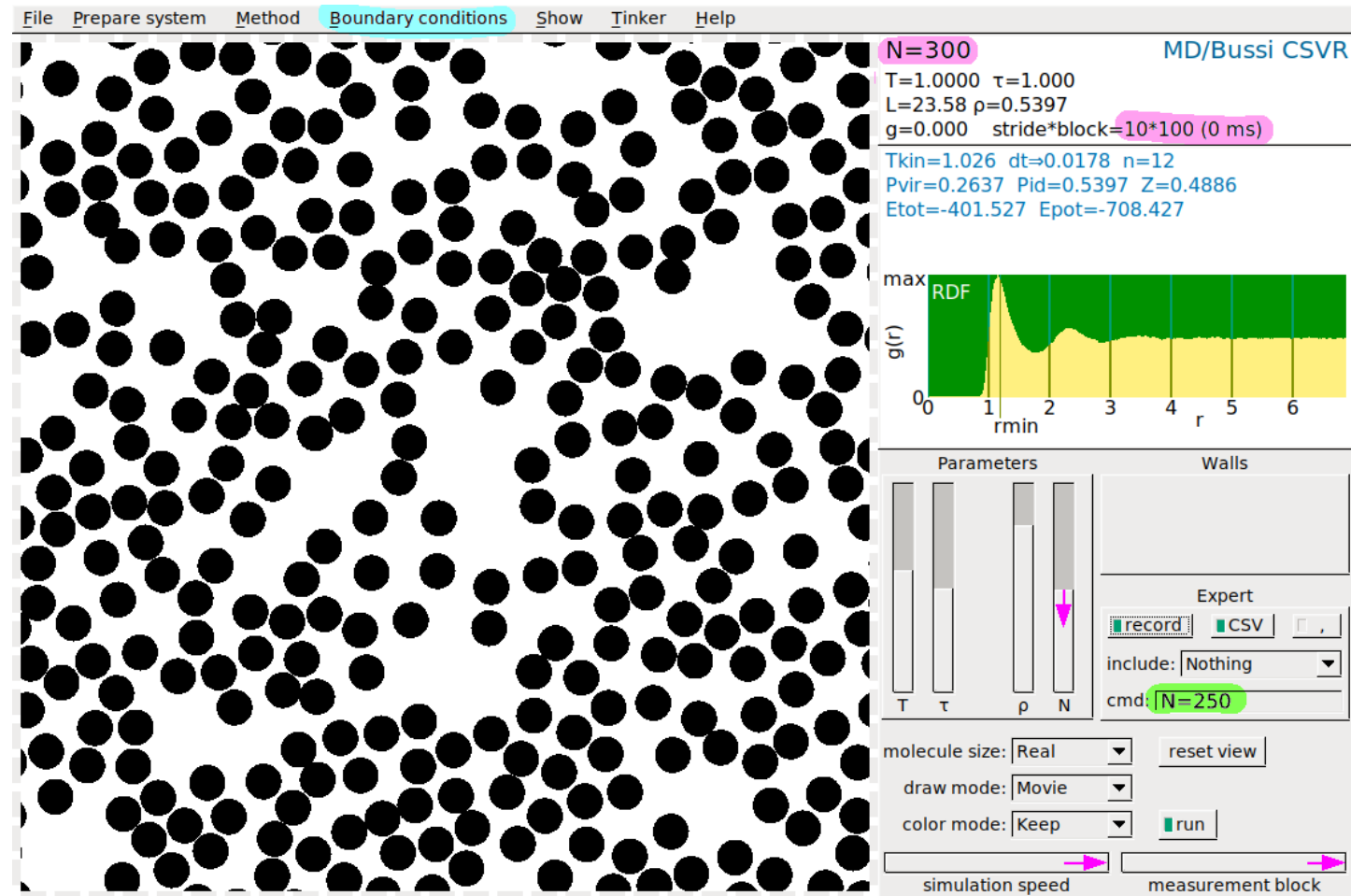
- Spočtená data se exportují do protokolů `simolant.txt` a `simolant.csv` s desetinnou tečkou, oddělovačem v CSV souboru je čárka.
Chcete-li pro česky lokalizovaný software desetinnou čárku a oddělovač v CSV středník, stiskněte `comma` v panelu “Measure”, až zezelená (`comma`).[†]
- Pokud SIMOLANT restartujete, 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.

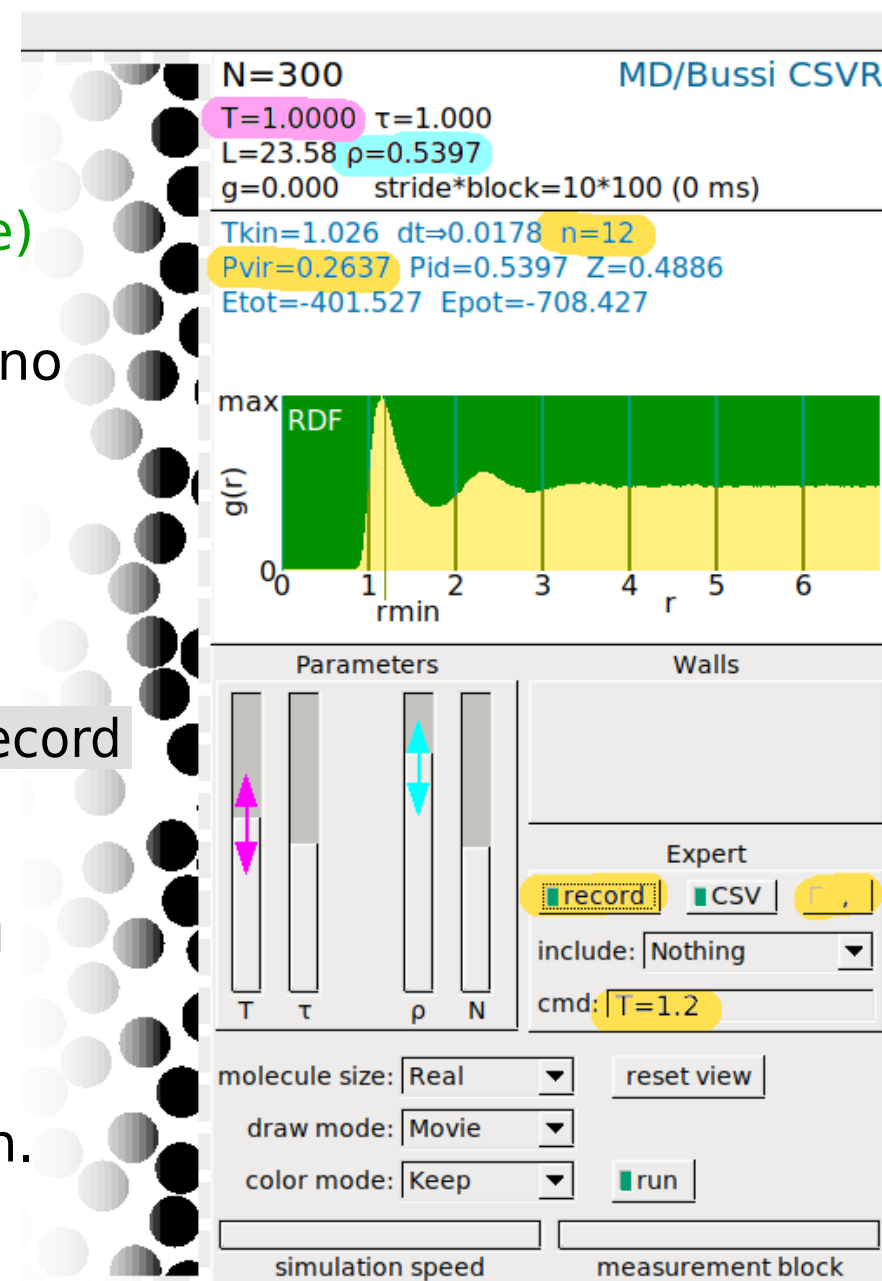
- Pro společnou práci: do okénka cmd: napište `N=250` a stiskněte `Enter`.
- Výchozí počet atomů je $N = 300$, což je přesnější, ale simulace je pomalejší.
- Velmi pomalý počítač: snižte počet atomů (slider “N”), ale ne pod 150.
- Menu: `Boundary conditions` → `Periodic`
- Slider “simulation speed” (vpravo dole) dejte na maximum (zobrazuje a zpracovává se pouze každá 10. konfigurace a 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)



- 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` kolísal okolo 2–3 a systém ještě nekrystalizoval
- Chvilku simulujte, aby byl systém v rovnováze
- Zkontrolujte formát výstupu (`CSV`, `comma`) 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`)
- Pokud simulujete sami, opakujte od bodu 1 pro jinou teplotu



Zobrazení izotermy nebo izoterem

7/10
pch3b

● Otevřete soubor `simolant.csv` (Excel, Calc-LibreOffice, ...)

– je-li třeba, zadejte oddělovač: anglický (,) nebo český (;)

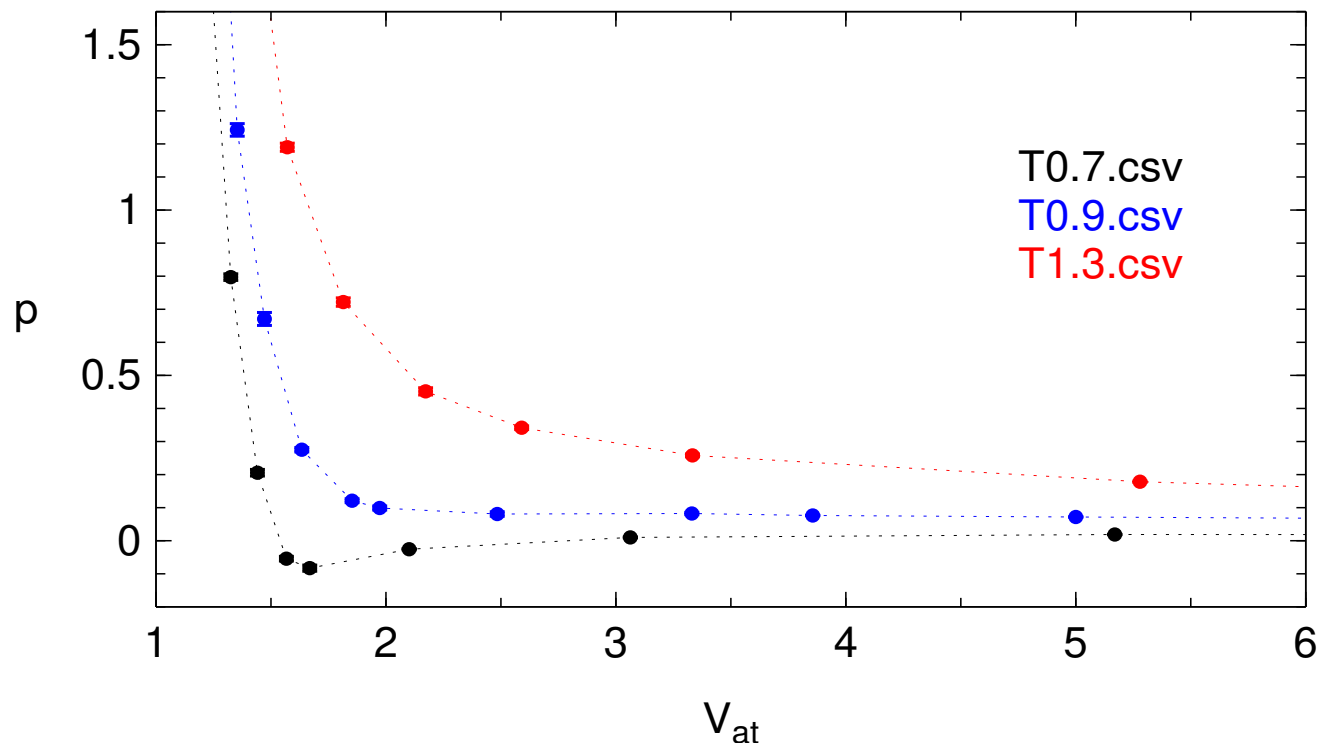
– je-li třeba, zadejte oddělovač řetězce (")

● 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)



Import

Character set: Unicode (UTF-8)

Language: English (USA)

From row: 1 - +

Separator Options

☐ Fixed width ☒ Separated by

☐ Tab ☒ Comma ☐ Semicolon ☐ Space ☐ Other

☐ Merge delimiters ☐ Trim spaces String delimiter: "

Other Options

☐ Format quoted field as text ☐ Detect special numbers

☐ Evaluate formulas

Fields

Column type:

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

Help Cancel OK

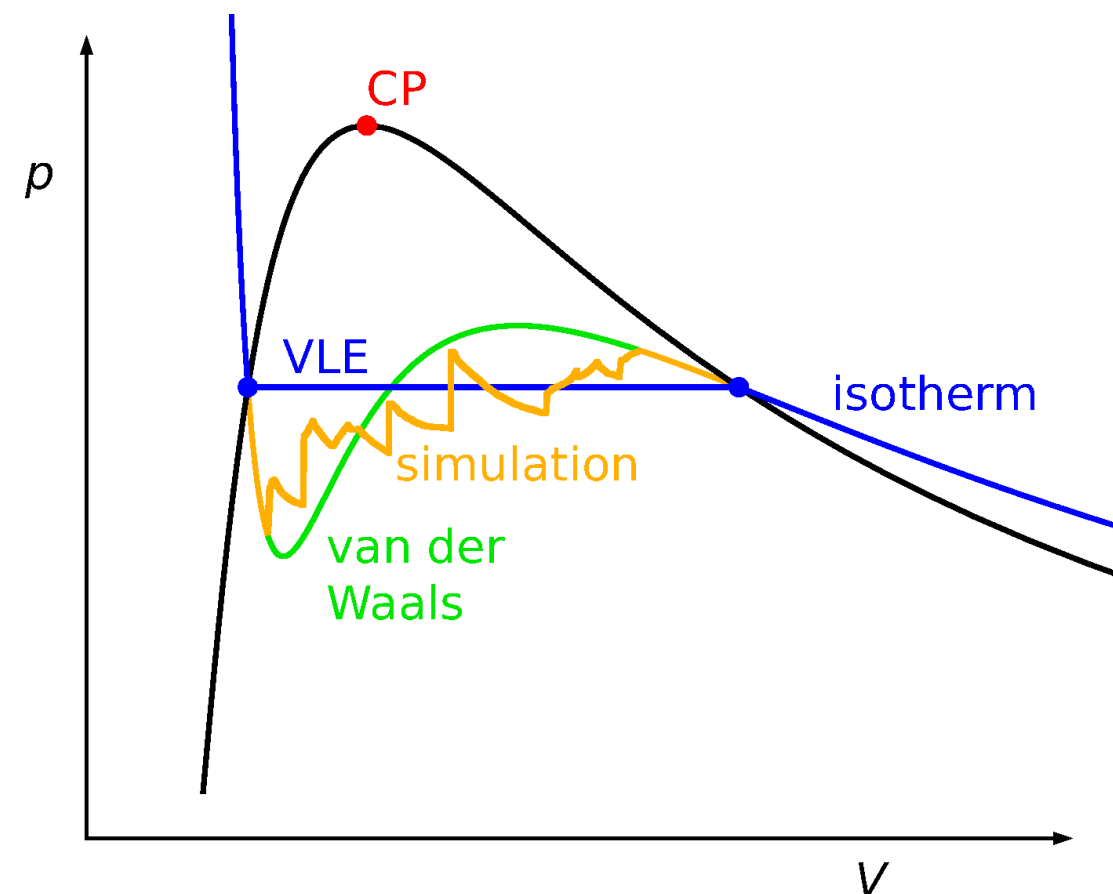
Abych zobrazil všechny vaše izotermy najednou:

- 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:\K0LAFA\PCHEM\izotermy` (`pyr.vscht.cz/scratch/K0LAFA/izotermy/`)
- Já pak roztrídím 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/izotermy/teploty.pdf>

- 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?



Mezimolekulové síly:

● odpudivé (repulze):

$$V_m \rightarrow V_m - b$$

 $p-V_m$

$$\begin{aligned} a &= a \\ b &= b \\ c &= T \end{aligned}$$

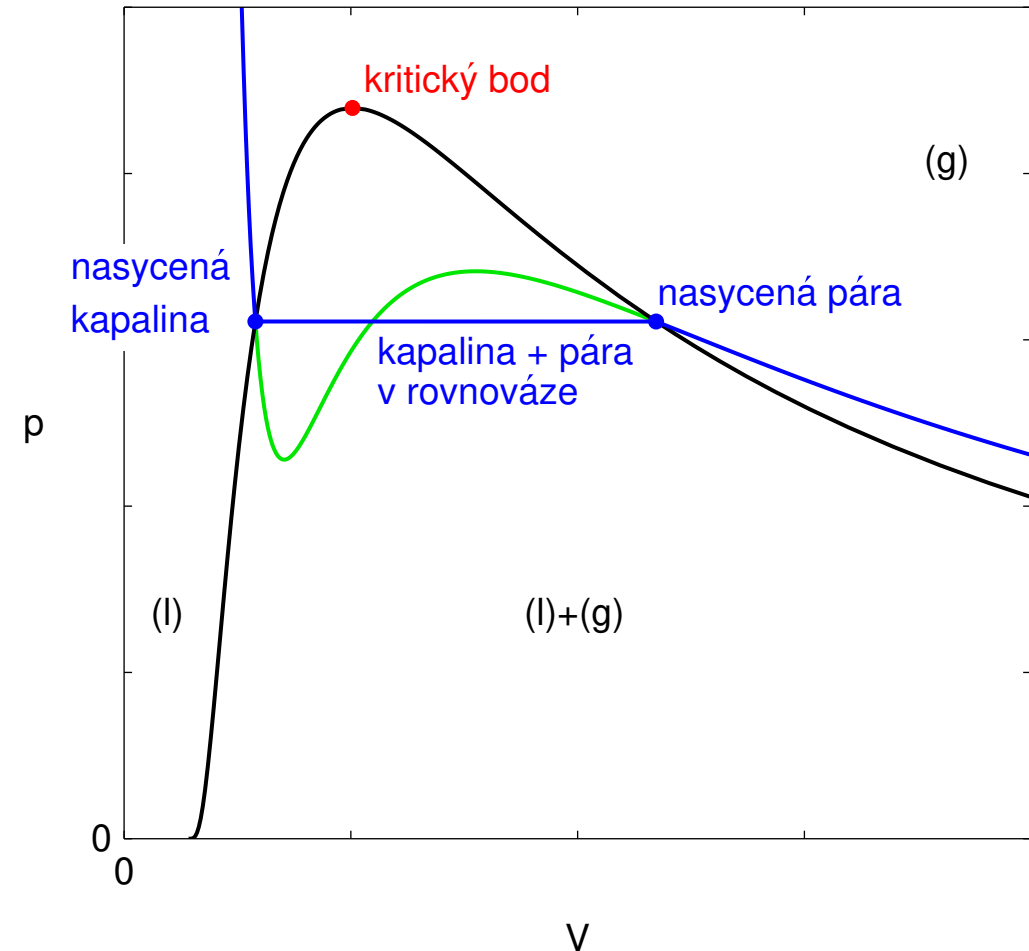
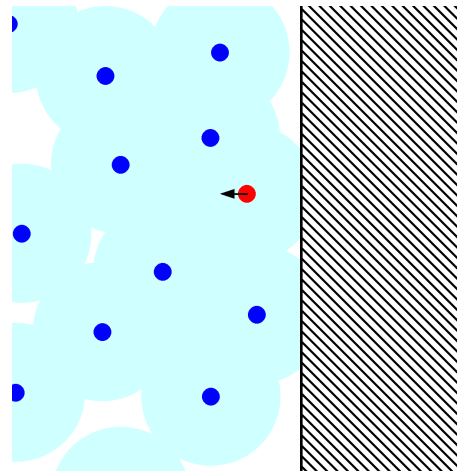
Molekulám je dostupný objem menší o vlastní objem molekul b .

● 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 $\propto 1/V_m^2$.

$$\begin{aligned} pV_m &= RT \\ \downarrow \\ \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) &= RT \end{aligned}$$



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

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