

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):

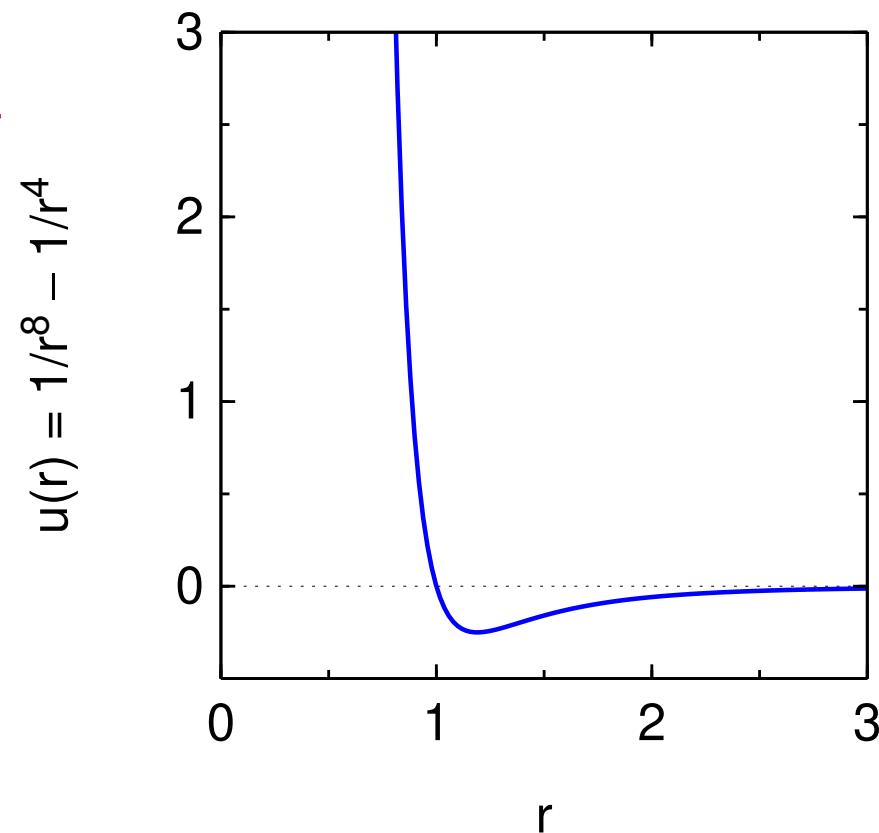
$$u(r) = \frac{4}{r^8} - \frac{4}{r^4}$$

useknutý v  $r_c = 4$  a hladce napojený.

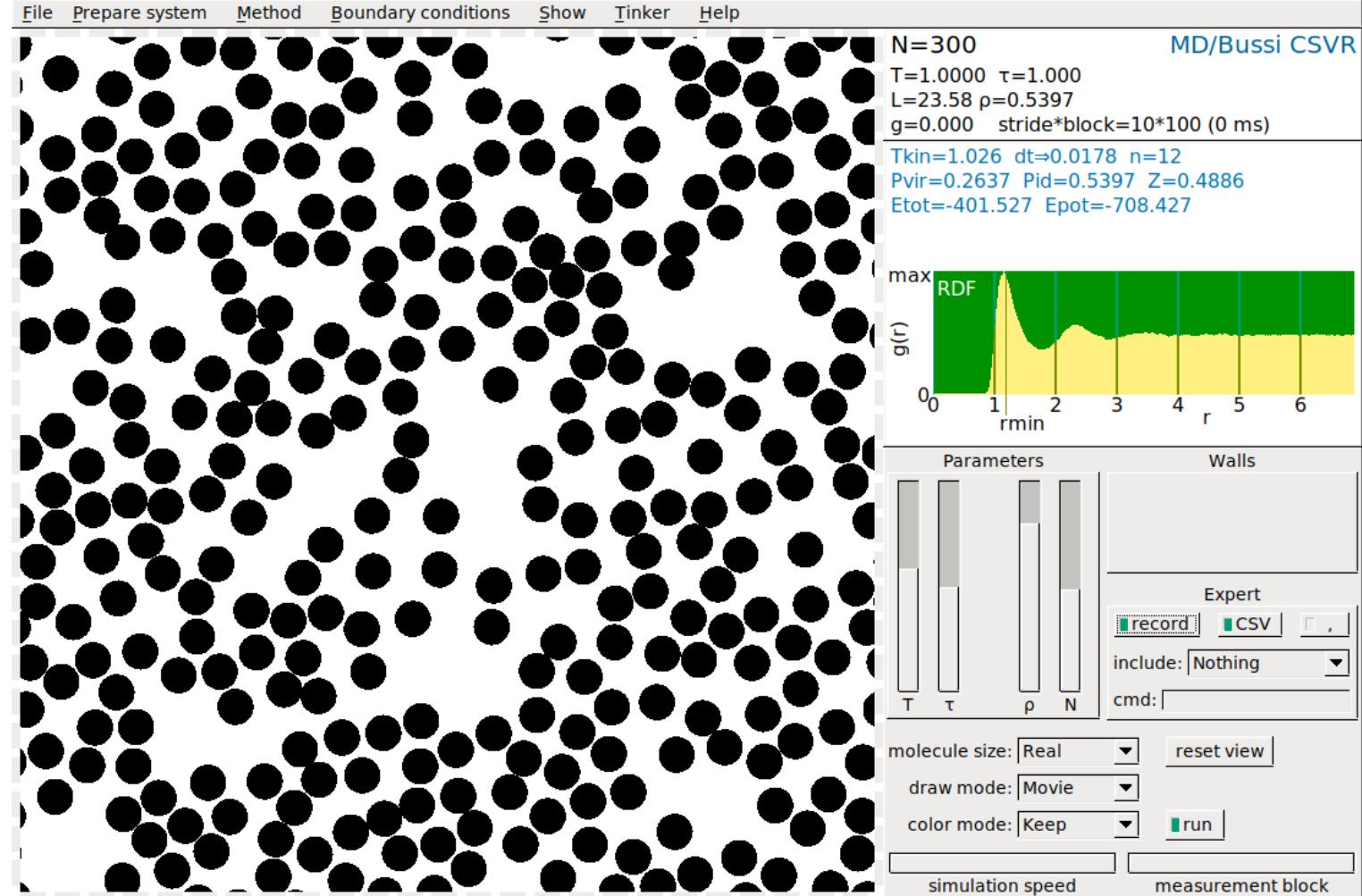
**Jednotky:**  $k_B = R/N_A = 1$ :

„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 (CSVR, stochastic rescaling), 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, 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`).<sup>†</sup>
- 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..`

<sup>†</sup>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).

The screenshot displays the MD/Bussi CSV simulation interface. The main window shows a 2D visualization of particles (black circles) in a periodic boundary condition. The interface includes a menu bar with options: File, Prepare system, Method, Boundary conditions, Show, Tinker, Help. The right panel shows simulation parameters:  $N=300$ ,  $T=1.0000$ ,  $\tau=1.000$ ,  $L=23.58$ ,  $\rho=0.5397$ ,  $g=0.000$ ,  $\text{stride*block}=10*100$  (0 ms). Below this is a plot of the radial distribution function (RDF)  $g(r)$  versus distance  $r$ , with a peak at  $r_{min}$ . The bottom right panel contains control sliders for Parameters (T,  $\tau$ ,  $\rho$ , N) and Walls. The Expert section includes a `record` checkbox, a `CSV` checkbox, an `include` dropdown set to `Nothing`, and a `cmd` input field containing `N=250`. At the bottom, there are sliders for `simulation speed` and `measurement block`, both set to their maximum values. A `run` button is also visible.

## Tipy na zrychlení:

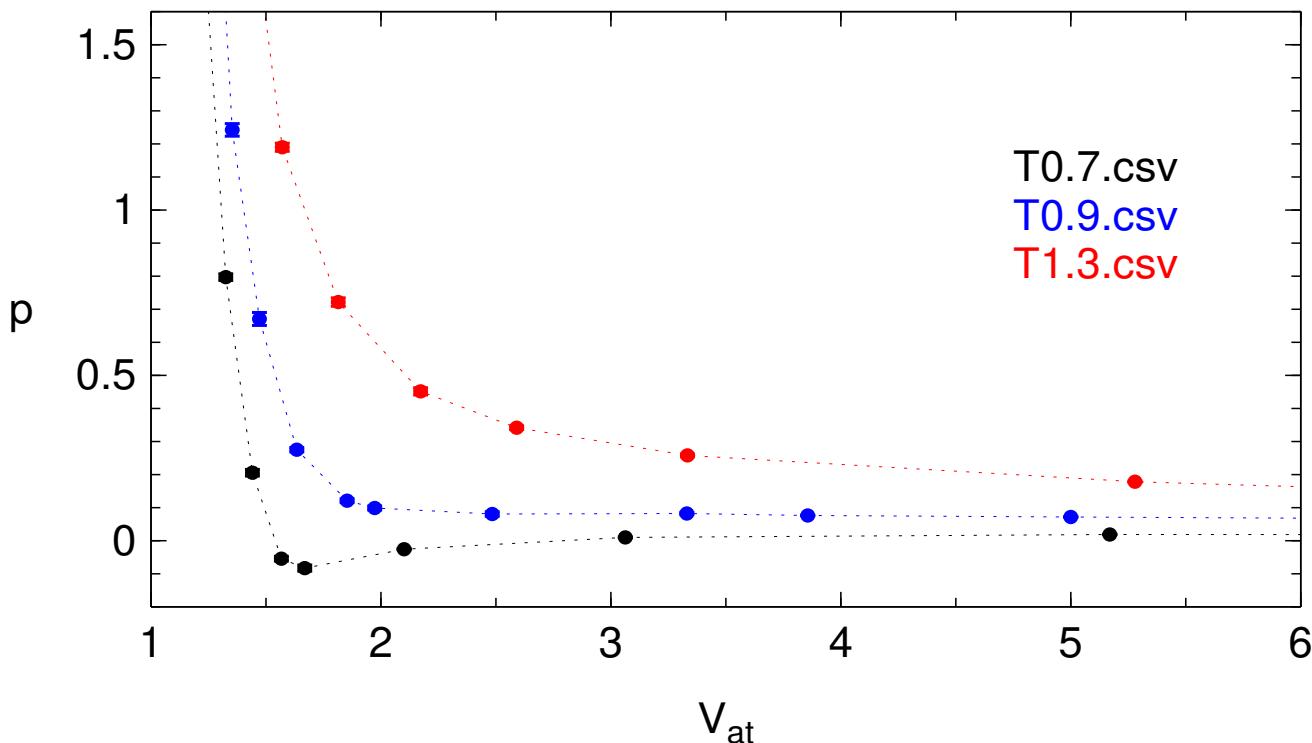
- Vypnout Zobrazování pohybu: draw mode: `Nothing`. Pak vrátit zpátky, abyste měli přehled!
- `Tinker` → `Timeout 7% of simulation` (fastest, may stuck)

- 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. `JosefK-T1.2`), `.txt` a `.csv` se doplní
- Nastavte hustotu (slider “ $\rho$ ”) 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

The screenshot displays the MD/Bussi CSVR simulation interface. At the top right, it shows the system size `N=300` and the simulation type `MD/Bussi CSVR`. Below this, a block of simulation parameters is shown: `T=1.0000`,  `$\tau=1.000$` , `L=23.58`,  `$\rho=0.5397$` , `g=0.000`, and `stride*block=10*100 (0 ms)`. A second block of parameters includes `Tkin=1.026`, `dt=0.0178`, `n=12`, `Pvir=0.2637`, `Pid=0.5397`, `Z=0.4886`, `Etot=-401.527`, and `Epot=-708.427`. A plot of the radial distribution function `g(r)` is shown, with the x-axis labeled `r` and the y-axis labeled `g(r)`. The plot shows a peak at `rmin` and a subsequent plateau. Below the plot, there are two sections: `Parameters` and `Walls`. The `Parameters` section contains sliders for `T`,  `$\tau$` ,  `$\rho$` , and `N`. The `Walls` section contains a `record` button, a `CSV` button, and a `comma` button. Below these, there is an `Expert` section with a `record` button, a `CSV` button, and a `comma` button. The `include:` dropdown is set to `Nothing`, and the `cmd:` field contains `T=1.2`. At the bottom, there are two sections: `molecule size:` set to `Real` with a `reset view` button, and `draw mode:` set to `Movie` with a `run` button. The `color mode:` is set to `Keep`. At the very bottom, there are two sliders: `simulation speed` and `measurement block`.

# Zobrazení izotermy nebo izoterem

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

Buttons: Help, Cancel, OK

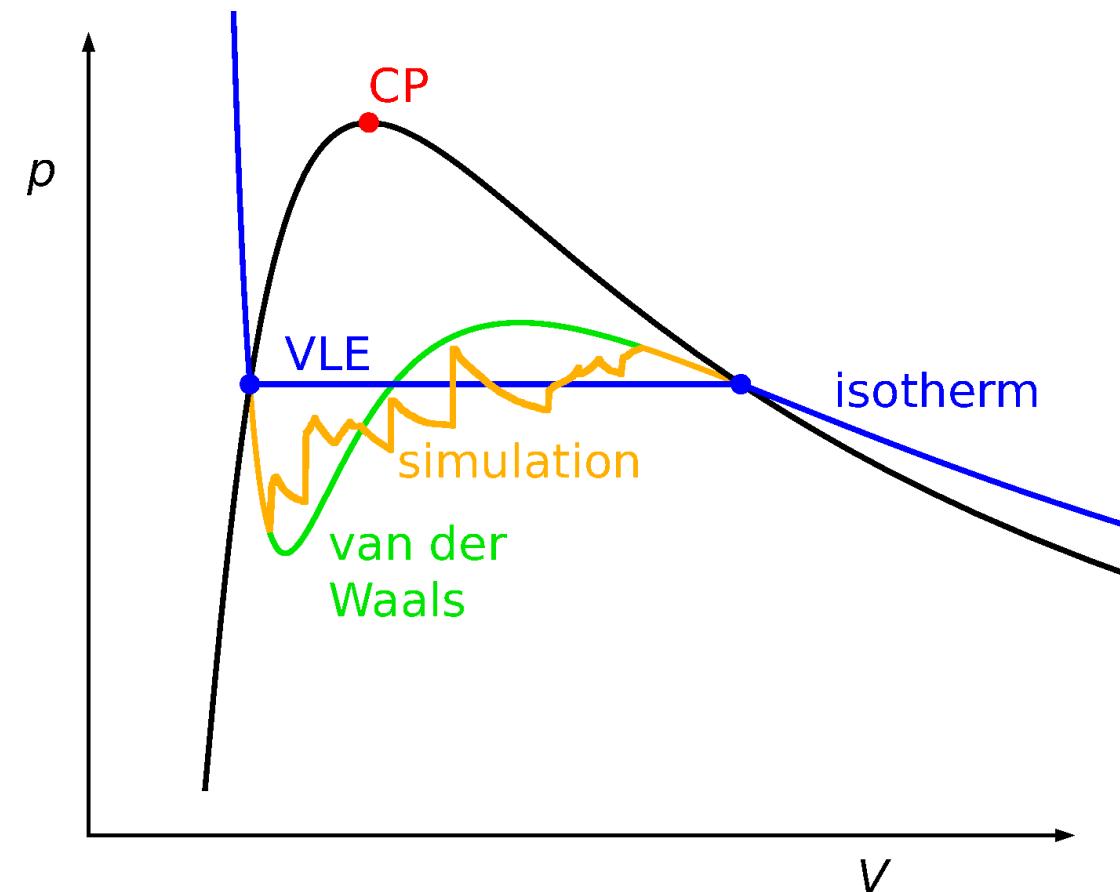
Abych zobrazil všechny vaše izotermy najednou:

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

- 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 Waalova stavová rovnice

## Mezimolekulové síly:

● odpudivé (repulze):

$$V_m \rightarrow V_m - b$$



$p-V_m$

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

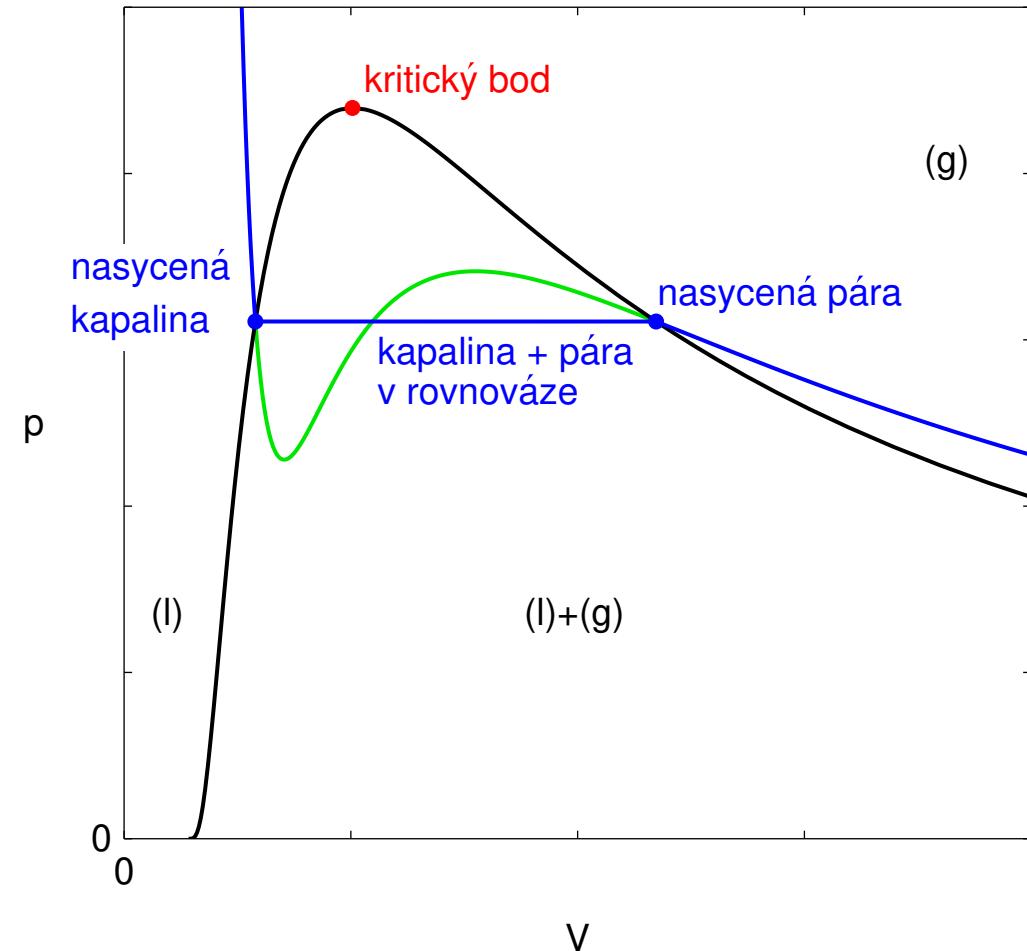
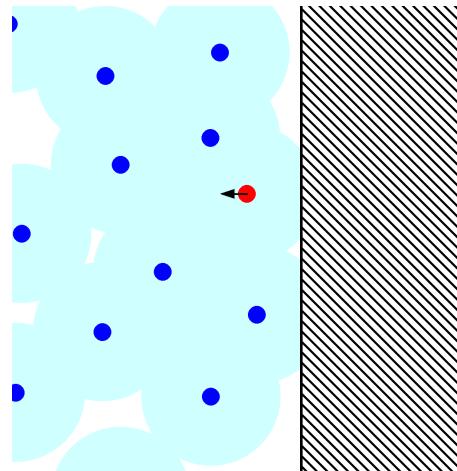
Molekulám je dostupný objem menší o vlastní objem molekul  $b$ .

● 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  $\propto 1/V_m^2$ .

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



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

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