

Propiedades estáticas de los líquidos

La colección de propiedades obtenidas en la sección de [teoría de líquidos](#) parten de la suposición de que tenemos acceso a la ecuación de estado del sistema. Sin embargo, no siempre es posible tener acceso a esta y la búsqueda de alternativas se vuelve una necesidad.

La física estadística proporciona herramientas de suma utilidad para el estudio de sistemas termodinámicos¹. Algunos gases y sólidos permiten proponer algunas aproximaciones que nos permiten escribir expresiones analíticas para describir ecuaciones de estado². En teoría de líquidos esto suele ser un tanto complicado y se necesitan herramientas computacionales para poder obtener información termodinámica pertinente.

De manera intrínseca una formulación microscópica requiere de la información de las posiciones (y/o velocidades) de las partículas que componen al sistema termodinámico. Dicha información puede ser obtenida a partir de técnicas de dispersión de luz³ o simulaciones numéricas⁴.

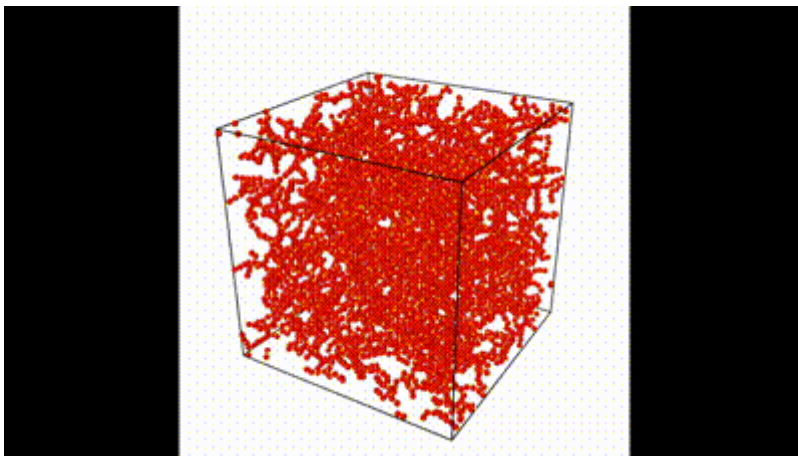


Fig1: Ejemplo de una simulación con LAMMPS⁵

Una vez que tenemos acceso a las posiciones de las partículas del sistema, como en la figura 1, basta con realizar un análisis estadístico estándar, es decir, histogramas y promedios.

Función de distribución par

En teoría de líquidos se define a la función de distribución par (PDF) de la siguiente manera

$$g(r) = \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle$$

donde $\langle \dots \rangle$ indica el promedio sobre el **ensamble** de partículas.

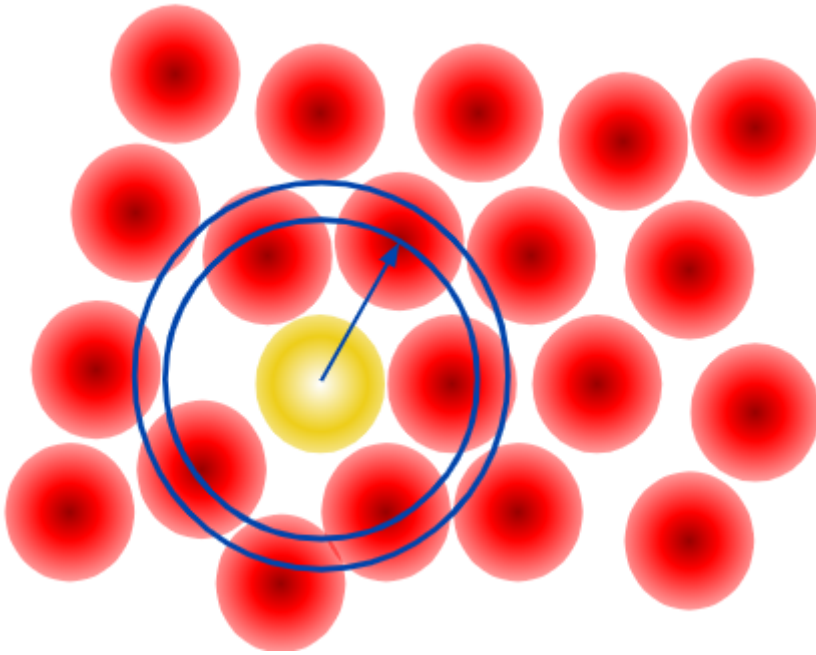


Fig2: Representación esquemática de la función de distribución par.

De manera esquemática, en la Figura 2 se muestra el conteo que se debe realizar para generar la PDF. Para un sistema homogéneo, nos colocamos en el sistema de referencia de cualquiera de las partículas del sistema y contamos el número de partículas cuyo centros geométricos se encuentran entre r y $r + dr$, una vez generado este histograma nos colocamos en una siguiente partícula y realizamos un histograma similar. Luego de generar tantos histograms como nos fue posible promediamos estos y normalizamos con respecto a la densidad de partículas para una distribución uniforme.

A pesar de lo aparentemente complicado del procedimiento es posible obtener soluciones analíticas a la PDF paracasos muy específicos. En la biblioteca "gdr.jl" tenemos una solución analítica para un sistema de esferas duras⁶. Para esto, incluimos en nuestro script

```
include("src\\gdr.jl")
```

ⓘ Atención

Asegúrate de que el script se encuentre en el mismo directorio que la carpeta "src".

Esta contiene una función que depende de una distancia $r\sigma$ y de la fracción de volumen del sistema $\phi = \frac{\pi}{6} n \sigma^3$ con σ el diámetro de las partículas que componen al sistema y $n = N/V$ la densidad de partículas por unidad de volumen. Por ejemplo, escribimos

```
 $\phi = 0.4$   
 $r = \text{collect}(0.0:0.01:4.0)$   
 $g = g\_HS.(\phi, r)$ 
```

⚠ Atención

Esta solución únicamente funciona para $r \leq 4$.

y salvamos para graficar

```
include("src\\utils.jl")  
save_data("gdr.dat", [r g])
```

Dentro de gnuplot escribimos

```
gnuplot> set xlabel "r"  
gnuplot> set ylabel "g(r)"  
gnuplot> plot "gdr.dat" w l lw 3 lc "blue"
```

y obtenemos

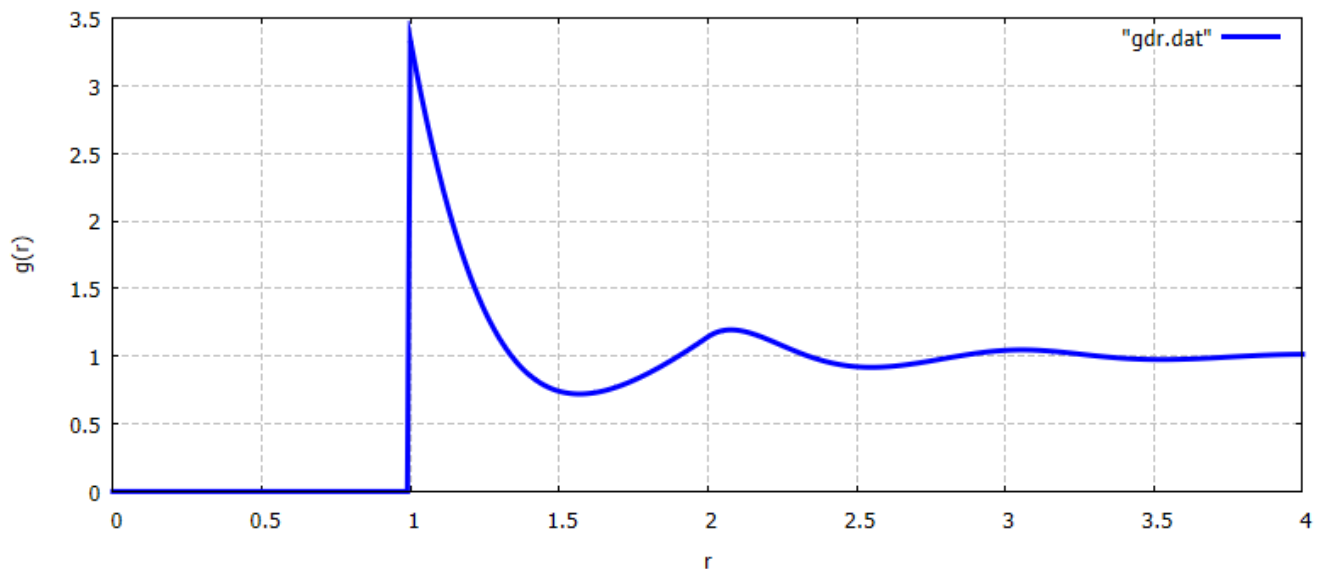


Fig3: Ejemplo de la función de distribución par.

Una vez que tenemos acceso a la función de distribución par $g(r)$ de nuestro sistema estamos en posición de calcular diferentes propiedades termodinámicas a través de las relaciones para:

- la energía interna del sistema

$$\frac{E}{Nk_B T} = \frac{3}{2} + \frac{n}{2k_B T} \int_0^\infty u(r)g(r; n, T)4\pi r^2 dr$$

- la presión

$$\frac{P}{k_B T} = n - \frac{n^2}{6k_B T} \int_0^\infty r \frac{du}{dr} g(r; n, T)4\pi r^2 dr$$

- los números de coordinación

$$n_1 = 4\pi \int_{r_0}^{r_1} r^2 g(r; n, T) n dr$$

$$n_2 = 4\pi \int_{r_1}^{r_2} r^2 g(r; n, T) n dr$$

entre otras cantidades.

En particular, para esferas duras estas funciones se simplifican significativamente. Este sistema se define a partir de un potencial de interacción definido como

$$u_{HS}(r) = \begin{cases} \infty & r < 0 \\ 0 & r > 0 \end{cases}$$

Por lo tanto, en Julia las relaciones anteriores como:

- para la energía

```
"""
`E_HS(φ)`
# Argumentos
`φ::Real` Fracción de Volumen
Energía de un sistema de esferas duras.
"""
E_HS(φ::Real) = 3/2 + 12*η*g_HS(φ, 1.0)
```

- para la presión

```

"""
`P_HS( $\phi$ )`
# Argumentos
` $\phi$ ::Real` Fracción de volumen
Presión para un sistema de esferas duras
"""
P_HS( $\phi$ :: Real) = 1 + 4* $\phi$ *g_HS( $\phi$ , 1.0)

```

- para los números de coordinación

```

"""
`n1_HS( $\phi$ )`
#Argumentos
` $\phi$ ::Real` Fracción de volumen
Primer número de coordinación para esferas duras
"""
function n1_HS( $\phi$ ::Real)
    r = collect(1.0:0.01:2.0)
    g = g_HS.( $\phi$ , r)
    r1 = 1.0
    r2 = r[findmin(g_HS.( $\phi$ , r))[2]]
    n1 = 0.0
    for i in 1:length(r)-1
        #if r[i]>r2 break end
        n1 += 0.5*(g[i+1]*(r[i+1]^2) + g[i]*(r[i]^2))*(r[i+1]-r[i])
    end
    return n1*(24* $\phi$ )
end

"""
`n2_HS( $\eta$ )`
#Argumentos
` $\eta$ ::Real` Fracción de volumen
Segundo número de coordinación para esferas duras
"""
function n2_HS( $\eta$ ::Real)
    x1 = collect(1.0:0.001:2.0)
    x2 = collect(2.0:0.001:3.0)
    r1 = x1[findmin(g_HS.( $\eta$ , x1))[2]]
    Aux = x2[findmax(g_HS.( $\eta$ , x2))[2]]
    Aux2 = collect(Aux:0.001:3.0)
    r2 = Aux2[findmin(g_HS.( $\eta$ , Aux2))[2]]
    r = collect(r1:0.001:r2)
    g = g_HS.( $\eta$ , r)
    n2 = 0.0
    for i in 1:length(r)-1
        n2 += 0.5*(g[i+1]*(r[i+1]^2) + g[i]*(r[i]^2))*(r[i+1]-r[i])
    end
    return n2*(24* $\eta$ )
end

```

❗ Reto #2

- Grafica cada una de estas cantidades como función de la fracción de volumen del sistema.

- ¿Puedes identificar alguna divergencia?

Factor de estructura estático

A través de experimento de dispersión de luz tenemos la capacidad de obtener el factor de estructura estático definido como

$$S(k) = \langle \delta n(k) \delta n(-k) \rangle$$

la cual debemos entender como la correlación en las fluctuaciones en la densidad respecto a la densidad total \bar{n} en el vector de onda k , o bien, $\delta n = \bar{n} - n(k)$. O bien, en términos de la Transformada de Fourier de la PDF obtenemos

$$S(k) = 1 + n \int d^3r e^{-ik \cdot r} g(r)$$

Esta función también se obtiene a partir de la ecuación de Ornstein y Zernike¹ y dentro también hemos incluido estas funciones en el repositorio de la escuela.

Dentro del repositorio tenemos escritas algunas funciones que regresan soluciones analíticas a dicha ecuación. Para utilizar la solución bajo la cerradura de Percus-Yevick⁷ escribimos

```
include("src\\SCGLE_API.jl")
φ = 0.4
k = collect(0.0:0.01:10*π)
S = StructureFactor_HS.(φ, k)
save_data("sdk.dat", [k S])
```

⚠ Atención

Asegúrate de que el script se encuentre en el mismo directorio que la carpeta "src".

El resultado lo podemos graficar fácilmente en gnuplot y obtener

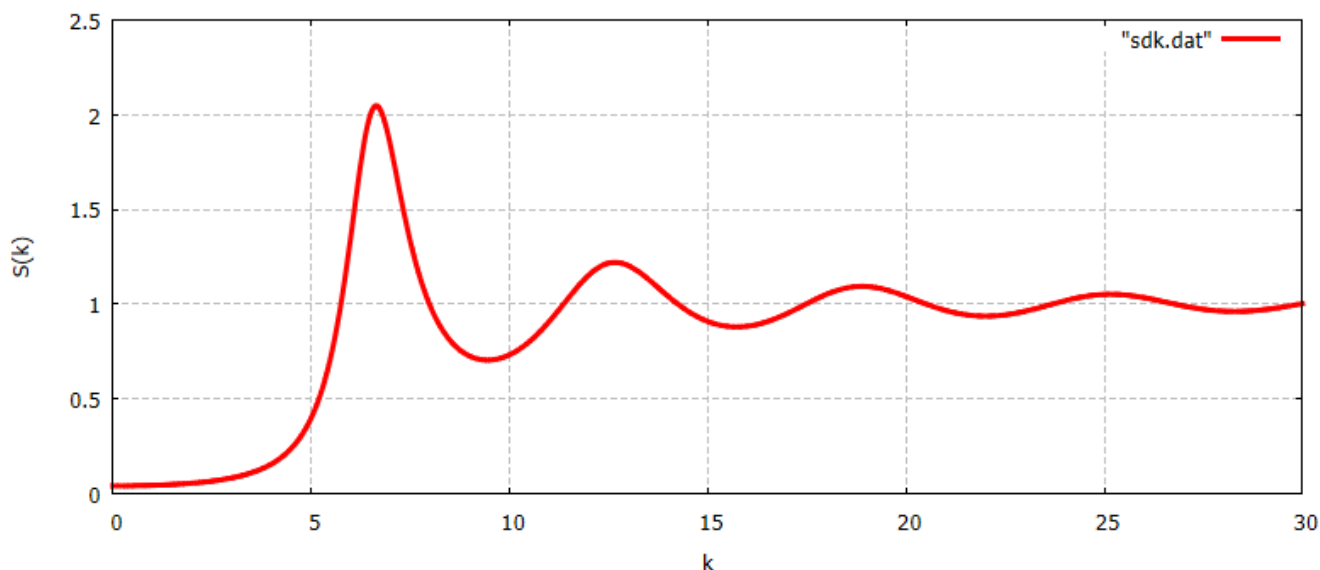


Fig4: Factor de estructura estático

Del mismo modo, están escritas algunas aproximaciones de utilidad para las siguientes sesiones. Entre ellas la aproximación de Verlet-Weis y una expresión para esferas suaves⁸. Estas las llamamos simplemente escribiendo

```
S = StructureFactor_WV.(φ, k)
S = StructureFactor_WCA.(φ, k)
```

! Reto #3

A partir de una transformada de Fourier numérica, comprueba la relación entre el factor de estructura estático y la función de distribución par.

Anotaciones

1. Hansen, Jean Pierre, Ian R. McDonald and D. Austin. Henderson. "Theory of simple liquids." (1976). ↩↩
2. McQuarrie, Donald A. Statistical Mechanics. Sausalito, Calif.: University Science Books, 2000. ↩
3. W. I. Goldburg Am. J. Phys. 67, 1152 (1999); doi: 10.1119/1.19101 ↩
4. Phillpot, Simon. "Library - The Art of Molecular Dynamics Simulation, D.C. Rapaport, (Cambridge University Press, New York, 1997), Xiv 400pages, \$69.95 Cloth, ISBN0-521-44561-2, \$39.95 Paper, ISBN0-521-59942-3." MRS Bulletin 23, no. 7 (1998): 71-71. doi:10.1017/S0883769400029201. ↩
5. Aidan P.Thompson, et al. Volume 271, February 2022, 108171
https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171 ↩

6. S. M. Wertheim, Phys. Rev. Lett. 10, 321 (1963). ↩
7. Jerome K. Percus and George J. Yevick. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates. Phys. Rev., 110:1–13, Apr 1958. ↩
8. Loup Verlet and Jean-Jacques Weis. Equilibrium theory of simple liquids. Phys. Rev. A, 5:939–952, Feb 1972 ↩