



UNIVERSIDAD DE SONORA
Departamento de Física

DESARROLLO EXPERIMENTAL II
PORTAFOLIO II - TAREA IV
Por WyL Alberto Félix Guillen

Objetivo: Implementar un código de simulación de Monte Carlo para el cálculo de las propiedades estructurales y termodinámicas de sistemas con modelos de interacción de potencial Doble Gaussiano Desplazado tipo FRAC.

1. Modelo de potencial

Vamos a estudiar el comportamiento de partículas que interactúan a través de una repulsión de pares gaussianos aumentada con una atracción gaussiana más débil a distancias mayores. Específicamente, el potencial de interacción par está dado por la expresión (1.1)

$$u(r) = \epsilon \exp \left[- \left(\frac{r}{\sigma} \right)^2 \right] - \eta \exp \left[- \left(\frac{r}{\sigma} - 3 \right)^2 \right], \quad (1.1)$$

donde $\epsilon, \eta > 0$ tienen unidades de energía y σ es el diámetro de las partículas. Nos vamos a referir a este potencial como Modelo Doble Gaussiano (DGM por su siglas en inglés). Para el trabajo de simulación requerimos, convenientemente, reducir este potencial; definimos

$$\begin{aligned} r^* &= \frac{r}{\sigma}, \\ T^* &= \frac{1}{\beta \epsilon}, \\ \kappa^* &= \beta \eta, \\ u^*(r) &= \beta u(r). \end{aligned}$$

En estas condiciones podemos escribir la expresión (1.1) en la forma

$$u^*(r^*) = \frac{1}{T^*} \exp \left[-r^{*2} \right] - \kappa^* \exp \left[- (r^* - 3)^2 \right], \quad (1.2)$$

el cual, claramente, es un potencial de interacción reducido. Llamaremos a esta reducción SIGMA-BETA-EPSILON, pues hemos reducido con σ, β y ϵ .

1.1. Cálculo de Energía y Presión

En el curso de Desarrollo Experimental hemos obtenido la ecuación para la energía y la presión. **Para la energía:**

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \frac{3}{2}Nk_B T + \frac{1}{2}\rho N \int_0^\infty u(r)g(r)4\pi r^2 dr, \\ &= \frac{3}{2}Nk_B T + \frac{1}{2}\rho N \left[\int_0^{R_c} u(r)g(r)4\pi r^2 dr + \int_{R_c}^\infty u(r)g(r)4\pi r^2 dr \right], \\ &= \frac{3}{2}Nk_B T + \frac{1}{2}\rho N \int_0^{R_c} u(r)g(r)4\pi r^2 dr + \frac{1}{2}\rho N \int_{R_c}^\infty u(r)g(r)4\pi r^2 dr,\end{aligned}$$

o bien, en la forma

$$\frac{\bar{E}}{Nk_B T} = \frac{3}{2} + \frac{\rho}{2k_B T} \int_0^{R_c} u(r)g(r)4\pi r^2 dr + \frac{\rho}{2k_B T} \int_{R_c}^\infty u(r)g(r)4\pi r^2 dr, \quad (1.3)$$

reduciendo mediante

$$\begin{aligned}E^* &\equiv \beta \bar{E}, \\ u^*(r) &\equiv \beta u(r), \\ r^* &\equiv \frac{r}{\sigma}, \\ n^* &\equiv \rho \sigma^3,\end{aligned}$$

le ecuación para la energía, expresión (1.3), queda

$$\frac{E^*}{N} = \frac{3}{2} + 2\pi n^* \int_0^{R_c} u^*(r^*)g(r^*)r^{*2} dr^* + E_{LRC}^*, \quad (1.4)$$

donde E_{LRC}^* es la corrección de la energía de largo alcance y está dada por

$$\boxed{E_{LRC}^* = 2\pi n^* \int_{R_c}^\infty u^*(r^*)g(r^*)r^{*2} dr^*}. \quad (1.5)$$

Para la presión: encontramos que ésta está dada en su forma del virial como

$$\frac{P}{\rho k_B T} = 1 - \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^* \frac{\partial u^*(r^*)}{\partial r_{ij}^*} + P_{LRC}$$

o bien, reduciendo con

$$\begin{aligned}P^* &= \beta P \sigma^3, \\ n^* &= n \sigma^3\end{aligned}$$

queda

$$P^* = n^* - \frac{1}{3L^{*3}} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^* \frac{\partial u^*(r^*)}{\partial r_{ij}^*} + P_{LRC}^*$$

donde P_{LRC} es la corrección de la presión de largo alcance y está dada por

$$P_{LRC} = -\frac{2\pi\rho}{3k_B T} \int_{R_c}^\infty g(r) \frac{du(r)}{dr} r^3 dr,$$

reduciendo con las mismas variables que antes (σ , β), se puede escribir en la forma

$$\boxed{P_{LRC}^* = -\frac{2}{3}\pi n^* \int_{R_c}^\infty g(r^*) \frac{du^*(r^*)}{dr^*} r^{*3} dr^*}. \quad (1.6)$$

Las ecuaciones (1.5) y (1.6) son las correcciones de largo alcance que implementaremos en el código.

1.2. Correcciones de largo alcance para DGM

El ejercicio ahora consiste en obtener explícitamente las correcciones de largo alcance para el potencial doble gaussiano dado por la ecuación (1.2). Considerando que para $r^* > R_c$ se cumple $g(r^*) \approx 1$. Para la **energía** sustituimos (1.2) en (1.5):

$$E_{LRC}^* = 2\pi n^* \int_{R_c}^{\infty} \left\{ \frac{1}{T^*} \exp[-r^{*2}] - \kappa^* \exp[-(r^* - 3)^2] \right\} r^{*2} dr^*, \quad (1.7)$$

para proceder con el cálculo es necesario resolver numéricamente la integral una vez conocido el valor de R_c el cual depende del número de partículas N y la densidad reducida n^* .

Para el cálculo de la **presión** es necesario obtener la derivada del potencial con respecto a r^* y sustituir en la ecuación (1.6). Esto es, de la ecuación (1.2);

$$\frac{du^*}{dr^*} = -\frac{2r^*}{T^*} \exp[-r^{*2}] + 2(r^* - 3)\kappa^* \exp[-(r^* - 3)^2], \quad (1.8)$$

sustituyendo en (1.6),

$$P_{LRC}^* = -\frac{2}{3}\pi n^* \int_{R_c}^{\infty} \left\{ -\frac{2r^*}{T^*} \exp[-r^{*2}] + 2(r^* - 3)\kappa^* \exp[-(r^* - 3)^2] \right\} r^{*3} dr^*, \quad (1.9)$$

evidentemente será necesario, de nuevo, resolver numéricamente la integral.

1.2.1. Código empleado para el cálculo de las correcciones de largo alcance

Para el cálculo de las correcciones de largo alcance utilicé Python para hacer la integración numérica desde R_c hasta ∞ , precisamente porque permite tomar el límite superior como infinito. A continuación se muestra el código empleado para hacer el cálculo.

```
In [1] : # IMPORTAR PAQUETES NECESARIOS
import scipy.integrate as integrate
import numpy as np

In [2] : # DEFINICION DE PARAMETROS
N = 512
n_star = 0.8
BOXL=(N/n_star)**(1.0/3.0)
RCUT=BOXL/2.0
TS = 1.0
KS = 38.0

In [3] : # DEFINICION DE FUNCIONES A INTEGRAR NUMERICAMENTE

# Para la correccion a la energia
I1 = lambda r: 2*np.pi*n_star*((1/TS)*(r**2)*np.exp(-r**2)
)-(1/KS)*(r**2)*np.exp(-(r-3)**2))

# Para la correccion a la presion
I2 = lambda r: -(2/3)*np.pi*n_star*(-(2/TS)*(r**4)*np.exp
(-r**2)+((2*(r-3)*(r**3))/KS)*np.exp(-(r-3)**2))

In [4] : # INTEGRACION
integrate.quad(I1, RCUT, np.inf)
integrate.quad(I2, RCUT, np.inf)

Out [4] : # RESULTADO (VALOR DE LA INTEGRAL, ERROR)
(-0.15861645942200686, 9.809664554670768e-10)
(-0.79460217568728820, 9.850689166189100e-09)
```

2. Actividad

Instrucción: Partiendo de una configuración inicial regular y de una configuración inicial aleatoria, muestre los resultados que obtiene para el mismo conjunto de parámetros seleccionados por usted, tomando como base las referencias que se le sugieren u otra que usted obtenga sobre sus sistema modelo.

- Configuración inicial y final.
- Curva de termalización (energía potencial por partícula).
- Curva de termalización (presión).
- Valor promedio de la Energía Potencial del sistema.
- Valor promedio de la presión del sistema.
- Función de distribución radial.

2.1. Régimen puramente repulsivo

Se entiende como régimen repulsivo cuando ocurre que el coeficiente del término negativo en el potencial (ecuación 1.2) es mucho menor que el coeficiente del término positivo. A saber,

$$\frac{1}{T^*} \gg \kappa^*. \quad (2.10)$$

El régimen puramente repulsivo se obtiene tomando $\kappa^* = 0$ y $T^* > 0$. El potencial queda en la forma

$$u^*(r^*) = \frac{1}{T^*} \exp[-r^{*2}] > 0. \quad (2.11)$$

En estas condiciones, el diagrama de fases¹ correspondiente se muestra en la figura (1).

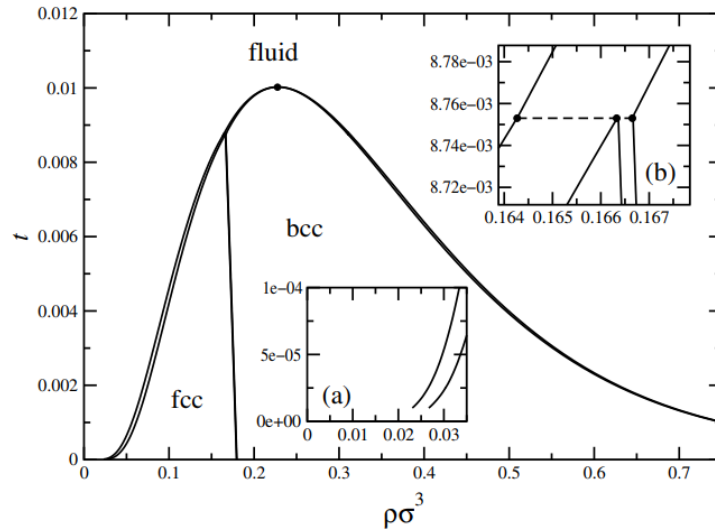


Figura 1: Aquí $t = T^*$ y $\rho\sigma^3 = n^*$. Éste es el diagrama de fases para al caso puramente repulsivo de DGM. Muestra tres grandes secciones. a) Cada punto que se encuentra arriba de la línea continua está en fase fluida. b) Lo que se encuentra por debajo de la línea continua y a la izquierda de la línea *semi-vertical* tiene estructura cubica centrada en las caras y c) a la derecha estructura cubica centrada en el cuerpo.

¹2000 J. Phys.: Condens. Matter 12 5087

2.1.1. Fase fluida

Los parámetros de simulación elegidos se muestran en la siguiente tabla

Parámetros de la simulación elegidos	
Número de partículas (N)	216
Configuraciones totales (NSTEP)	20000
Configuración de equilibrio (NENER)	5000
Frecuencia de muestreo (ISAVE)	3
Corrección de paso (IRATIO)	200
Tamaño del ensemble (NN2)	5000
Densidad reducida (DENS)	0.2300
Desplazamiento máximo inicial (DRMAX)	0.1000
Criterio de aceptación (ACEPRATIO)	0.5000
Longitud de la celda (BOXL)	9.7928
Temperatura reducida (TS)	0.0100
Kappa reducida (KAPPA)	0.0000

1. CONFIGURACIÓN INICIAL ALEATORIA

Iniciamos la simulación con **configuración inicial aleatoria**. En la figura (2) se muestra la configuración inicial y la configuración final.

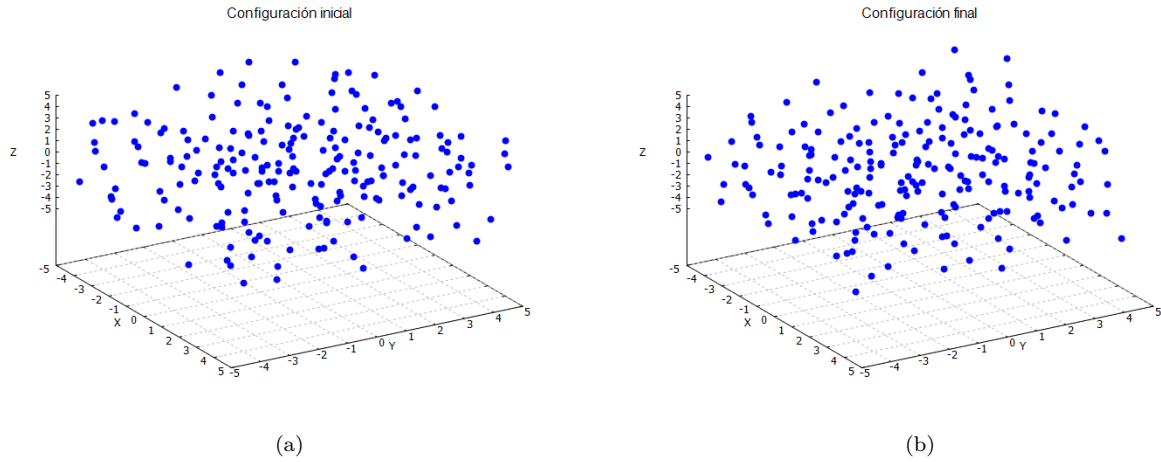


Figura 2: En la **figura (a)** se muestra la configuración inicial aleatoria (sin traslapes entre partículas). La energía total de la configuración inicial es $E = 9464,6591$, mientras que la presión total tiene el valor $P = 13,7666$. En la **figura (b)** se muestra la configuración final; se observa que las partículas se movieron de lugar pero sin formar alguna estructura aparente (fase fluida como lo indica el diagrama de fases).

En la figura (3) se muestra cuál es el **comportamiento de la energía** (por partícula) en cada una de las 20000 configuraciones.

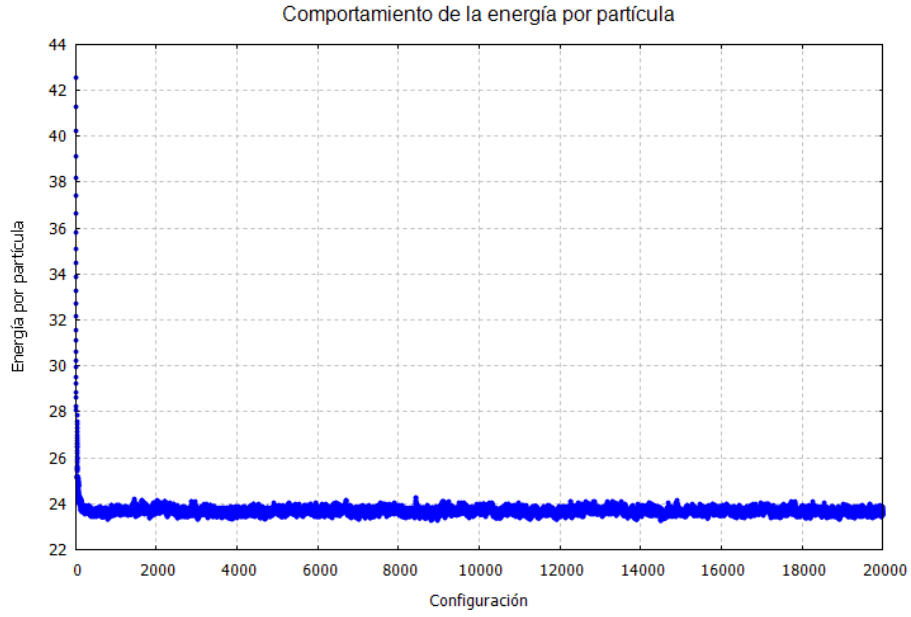


Figura 3: El comportamiento de la energía muy rápidamente cambia alrededor del valor promedio $\bar{E}_N = 23,7201$. Las configuraciones se almacenaron a partir de la configuración número 5000, por lo que todas son de equilibrio.

En la figura (4) se muestra el **comportamiento de la presión** (por partícula) en cada una de las 20000 configuraciones.

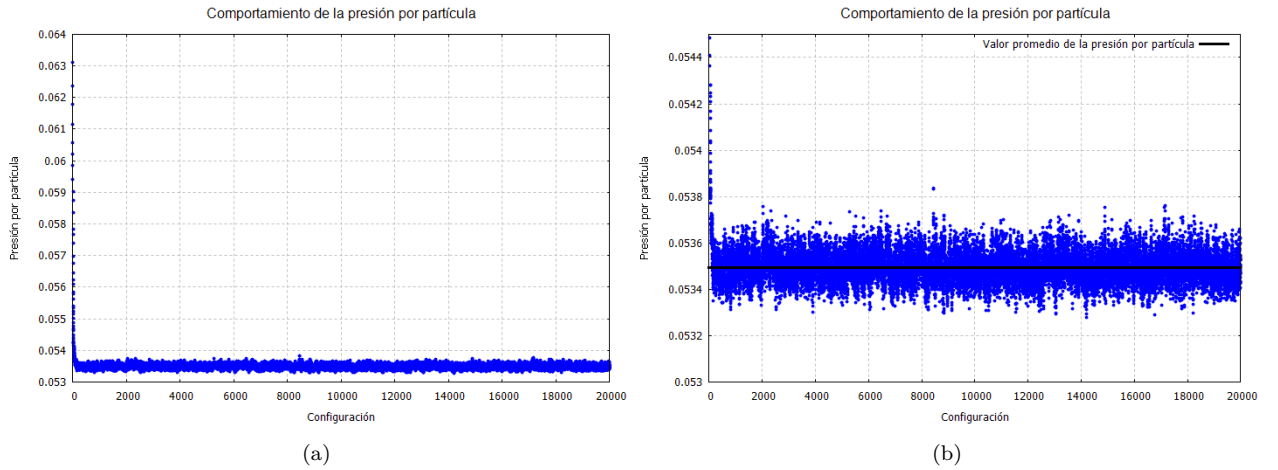


Figura 4: En la **figura (a)** se muestra el comportamiento de la presión por partícula. Cuando el sistema evoluciona, la presión termaliza, al igual que la energía, muy rapido. En la **figura (b)** se observa cómo la presión toma valores alrededor de un valor promedio (línea negra), cuyo valor es $\bar{P}_N = 5,3494 \times 10^{-2}$.

En la figura (5) se muestra la función de distribución radial $g(r)$.

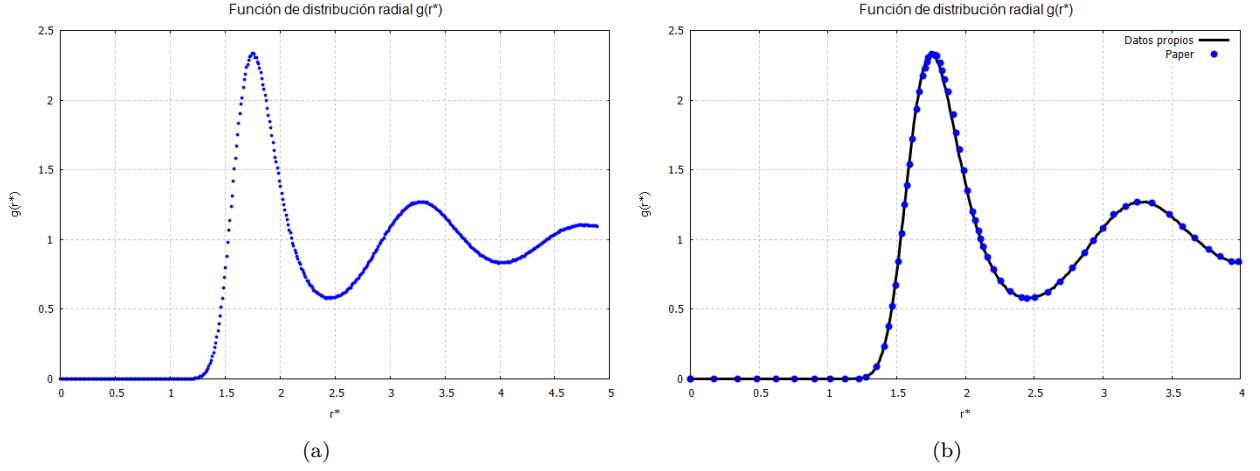


Figura 5: En la **figura (a)** se muestra la función de distribución radial del sistema con la simulación propia (Monte Carlo NVT); se observa que ésta no llega a tomar el valor 1, por este motivo no se agregaron correcciones de largo alcance. En la **figura (b)** se hace la comparación de la simulación propia (línea negra) con los datos digitalizados (puntos azules) del artículo; se observa que coinciden.

2. CONFIGURACIÓN INICIAL REGULAR

Se realizó el mismo procedimiento que antes y utilizando los mismos parámetros de simulación, sin embargo, ahora se utilizó un **configuración inicial regular**. Las configuraciones, inicial y final, se muestran en la figura (6).

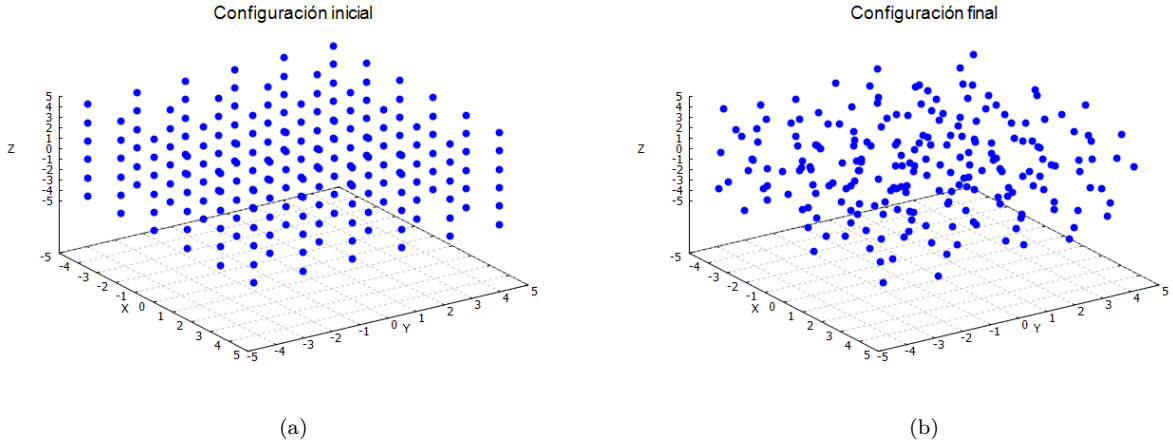


Figura 6: En la **figura (a)** se muestra la configuración inicial regular. La energía total de la configuración inicial es $E = 7797,3967$ (con configuración inicial aleatoria $E = 9464,6591$), mientras que la presión total tiene el valor $P = 12,0971$ (con configuración inicial aleatoria $P = 13,7666$). En la **figura (b)** se muestra la configuración final; se observa que las partículas se movieron de lugar pero sin formar alguna estructura aparente (fase fluida como lo indica el diagrama de fases).

En la figura (7) se muestra el **comportamiento de la energía** (por partícula) en cada una de las 20000 configuraciones.

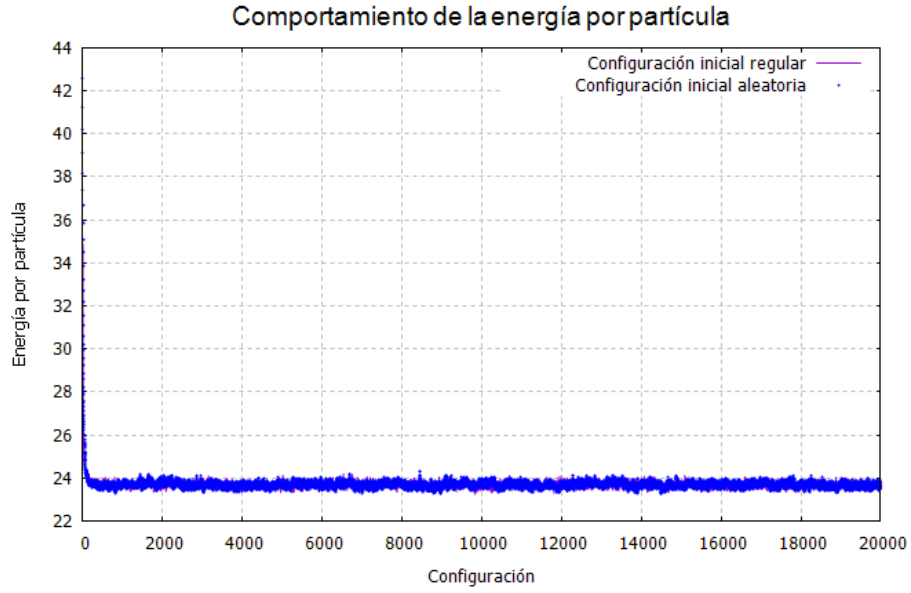


Figura 7: Los dos comportamientos, para configuración inicial regular y aleatoria, se traslapan. En consecuencia, los comentarios hechos en la figura anterior correspondiente son válidos aquí. El valor promedio de la energía es $\bar{E}_N = 23,7203$

$$(\bar{E}_N = 23,7201 \text{ con configuración inicial aleatoria})$$

En la figura (8) se muestra el **comportamiento de la presión** (por partícula) en cada una de las 20000 configuraciones.

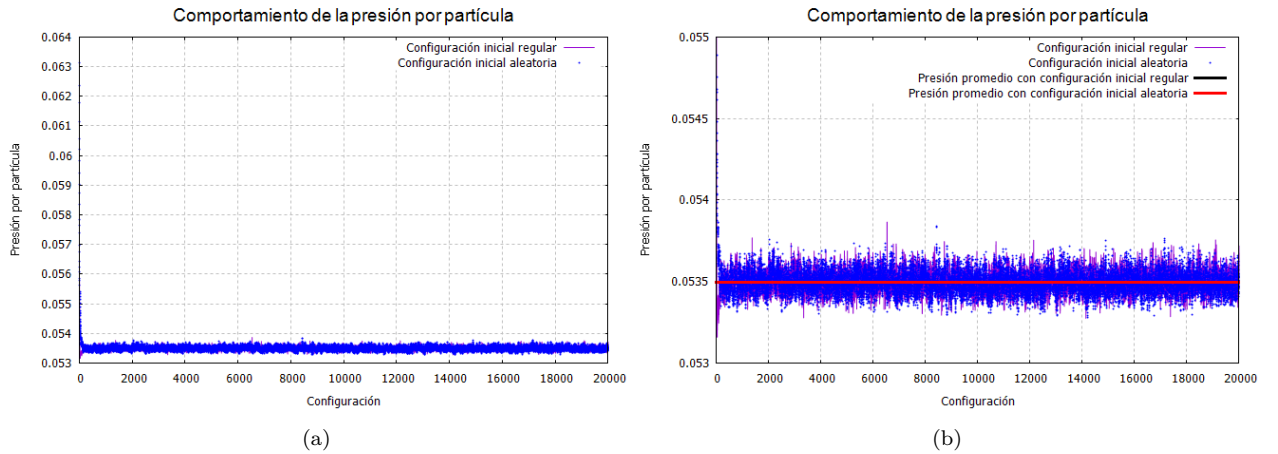


Figura 8: En la **figura (a)** se muestra el comportamiento de la presión por partícula; tanto para la configuración inicial regular como para la aleatoria. En la **figura (b)** se observa como la presión toma valores alrededor de un valor promedio (línea negra), cuyo valor es $\bar{P}_N = 5,3497 \times 10^{-2}$ ($\bar{P}_N = 5,3494 \times 10^{-2}$ con configuración inicial aleatoria) y que además se traslapa con el valor promedio (línea roja) de la presión cuando se inició con configuración aleatoria.

En la figura (9) se muestra la función de distribución radial $g(r)$.

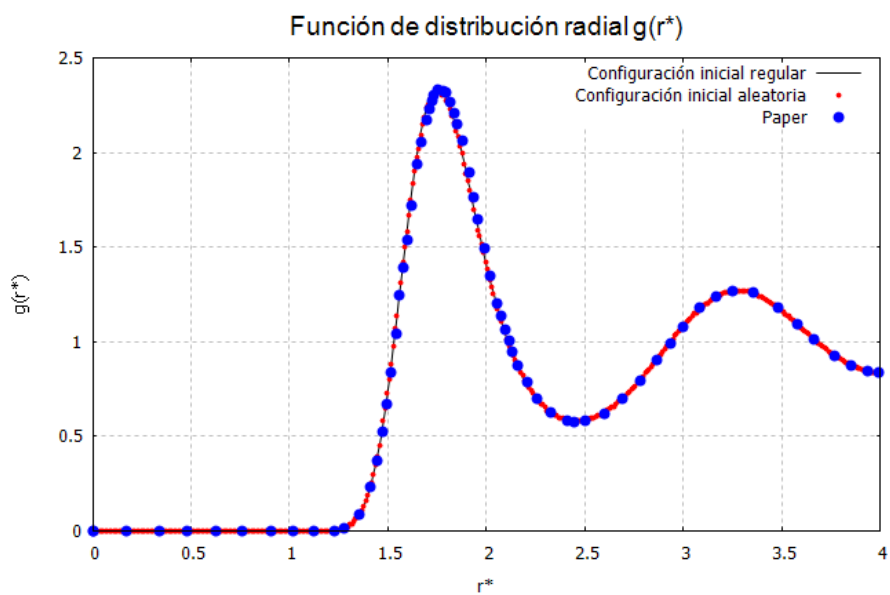


Figura 9: Aquí se muestran tres funciones de distribución radial: la que teníamos de la configuración inicial aleatoria (puntos rojos), la que se produjo iniciando con configuración regular (línea negra), y la que se obtuvo del artículo¹ (puntos azules). Claramente las tres coinciden.

2.1.2. Estructura cubica centrada en las caras

Los parámetros de simulación elegidos (excepto BOXL) se muestran en la siguiente tabla

Parámetros de la simulación elegidos	
Número de partículas (N)	216
Configuraciones totales (NSTEP)	20000
Configuración de equilibrio (NENER)	15000
Frecuencia de muestreo (ISAVE)	1
Corrección de paso (IRATIO)	200
Tamaño del ensemble (NN2)	5000
Densidad reducida (DENS)	0.1000
Desplazamiento máximo inicial (DRMAX)	0.3000
Criterio de aceptación (ACEPRATIO)	0.2000
Longitud de la celda (BOXL)	12.9266
Temperatura reducida (TS)	0.0020
Kappa reducida (KAPPA)	0.0000

1. CONFIGURACIÓN INICIAL ALEATORIA

Iniciamos la simulación con **configuración inicial aleatoria**. En la figura (10) se muestra la configuración inicial y la configuración final.

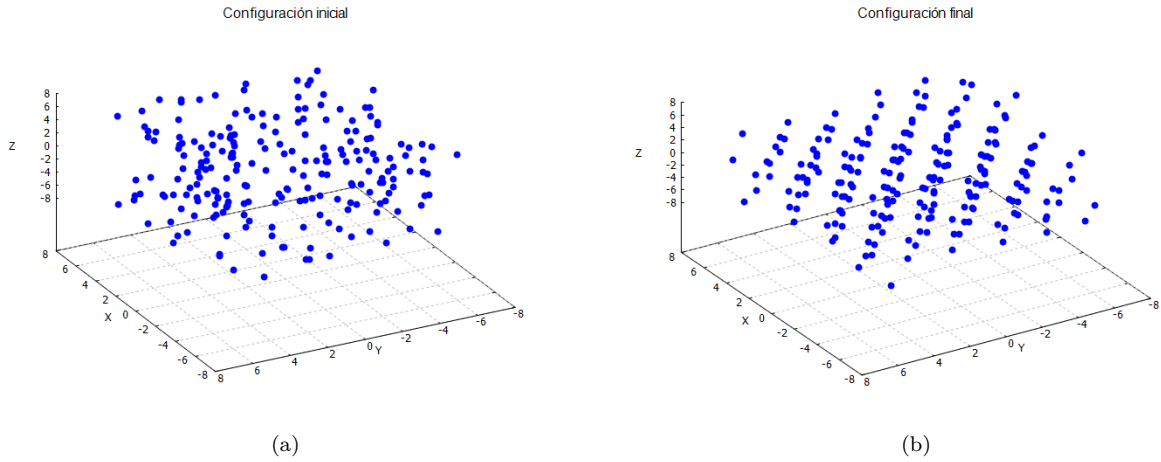


Figura 10: En la **figura (a)** se muestra la configuración inicial aleatoria (sin traslapes entre partículas). La energía total de la configuración inicial es $E = 22013,4209$, mientras que la presión total tiene el valor $P = 13,7903$. En la **figura (b)** se muestra la configuración final; se observa que las partículas se movieron para formar una **estructura cubica centrada en las caras** (como lo indica el diagrama de fases¹).

En la figura (11) se muestra cuál es el **comportamiento de la energía** (por partícula) en cada una de las 20000 configuraciones.

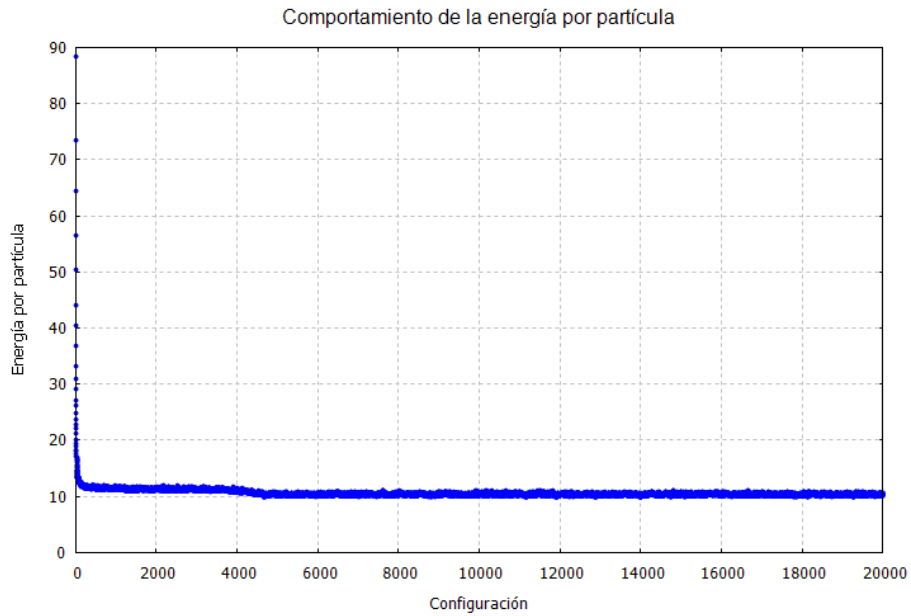


Figura 11: La energía termaliza antes de la configuración 5000. Las configuraciones se almacenaron a partir de la configuración número 5000, por lo que todas son de equilibrio. El valor promedio de la energía es $\overline{E}_N = 11,2310$.

En la figura (12) se muestra el **comportamiento de la presión** (por partícula) en cada una de las 20000 configuraciones.

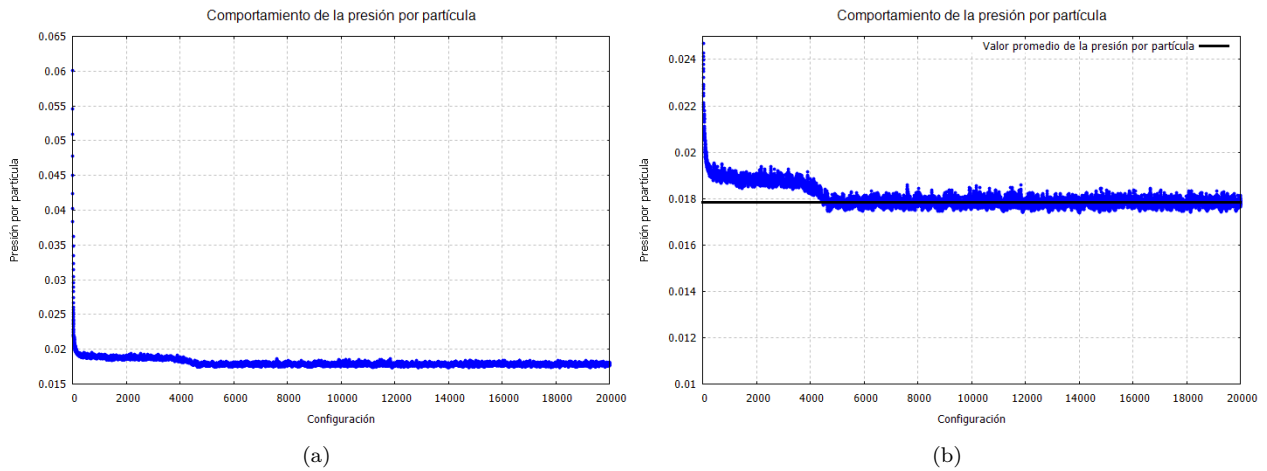


Figura 12: En la **figura (a)** se muestra el comportamiento de la presión por partícula; inicialmente ésta es muy alta. Cuando el sistema evoluciona, la presión termaliza, al igual que la energía, antes de la configuración 5000. En la **figura (b)** se observa como la presión toma valores alrededor de un valor promedio (línea negra), cuyo valor es $\overline{P}_N = 1,7826 \times 10^{-2}$.

En la figura (13) se muestra la función de distribución radial $g(r)$.

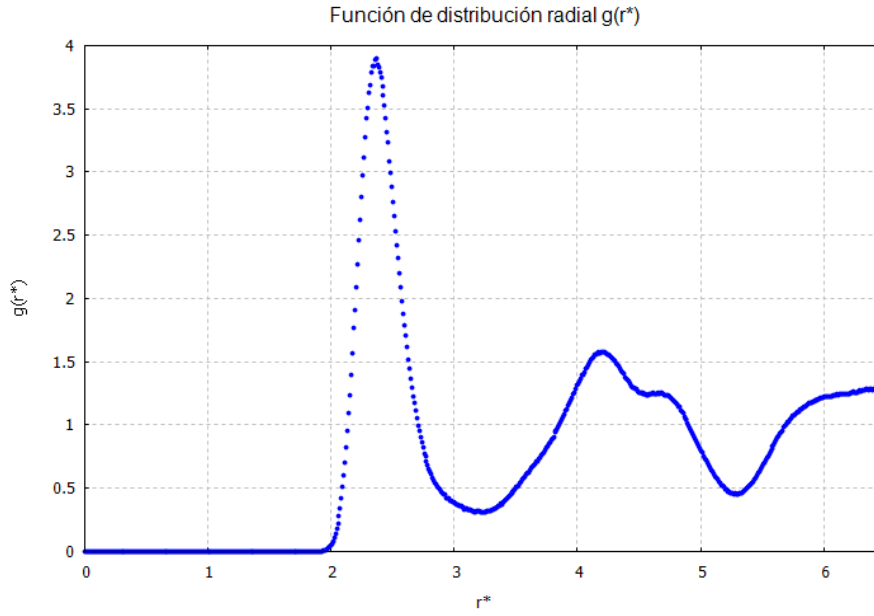


Figura 13: Se pueden identificar tres grandes picos, uno de ellos (el central) se separa en dos. Lo anterior suele ser característico cuando los sistemas tienden a formar alguna estructura como la que en este caso se obtiene.

2. CONFIGURACIÓN INICIAL REGULAR

Se realizó el mismo procedimiento que antes y utilizando los mismos parámetros de simulación, sin embargo, ahora se utilizó un **configuración inicial regular**. Las configuraciones, inicial y final, se muestran en la figura (14).

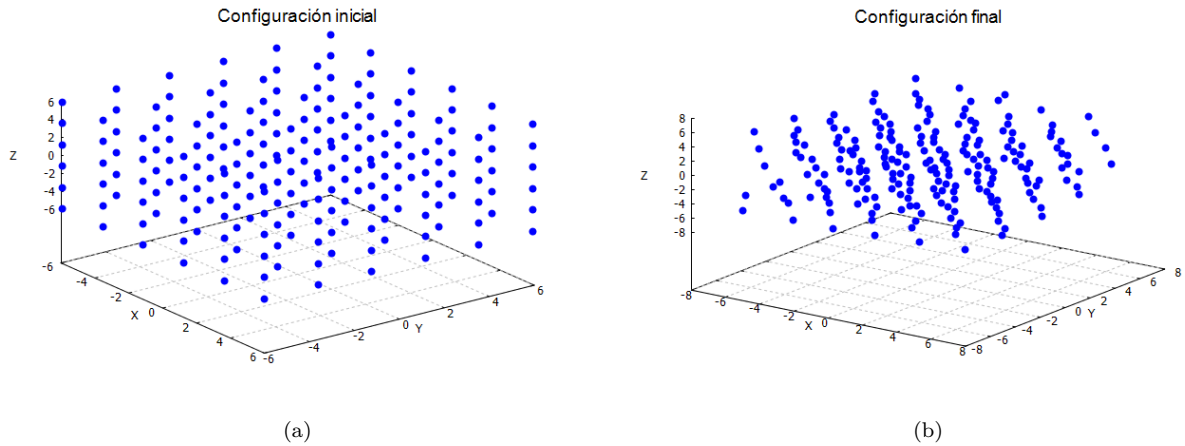


Figura 14: En la **figura (a)** se muestra la configuración inicial regular. La energía total de la configuración inicial es $E = 23558,6086$ (con configuración inicial aleatoria $E = 22013,4209$), mientras que la presión total tiene el valor $P = 9,9505$ (con configuración inicial aleatoria $P = 13,7903$). En la **figura (b)** se muestra la configuración final; se observa que las partículas se movieron para formar una **estructura cúbica centrada en las caras** (como lo indica el diagrama de fases¹).

En la figura (15) se muestra el **comportamiento de la energía** (por partícula) en cada una de las 20000 configuraciones.

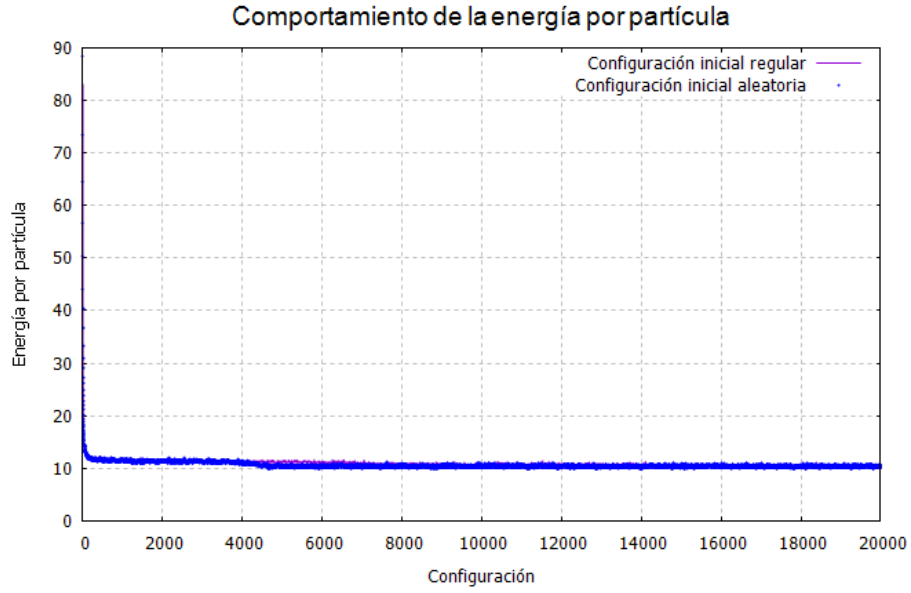


Figura 15: Los dos comportamientos, para configuración inicial regular y aleatoria, se traslapan. En consecuencia, los comentarios hechos en la figura anterior correspondiente son válidos aquí. El valor promedio de la energía para configuración inicial regular es $\bar{E}_N = 11,2319$.

En la figura (16) se muestra el **comportamiento de la presión** (por partícula) en cada una de las 20000 configuraciones.

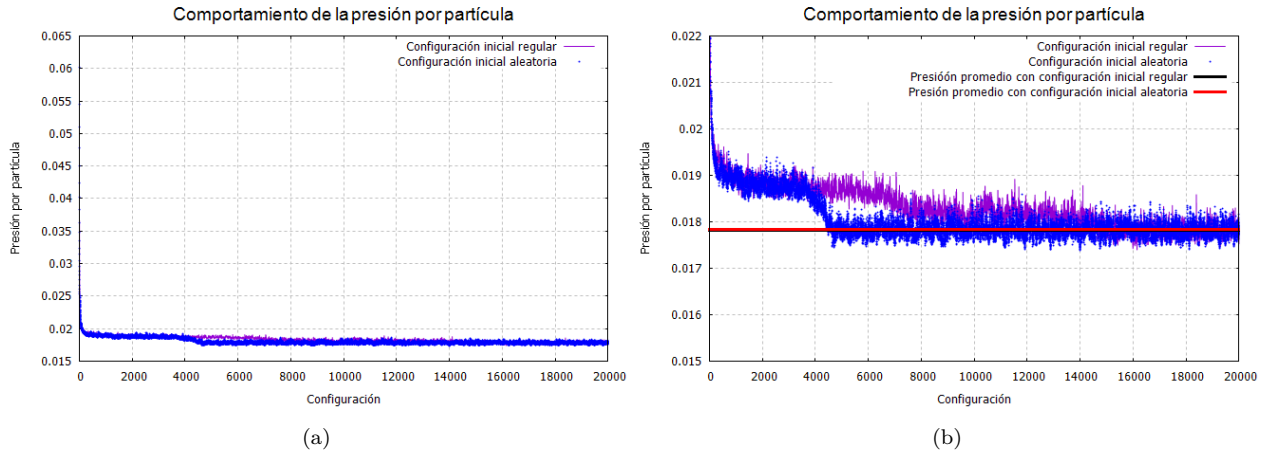


Figura 16: En la **figura (a)** se muestra el comportamiento de la presión por partícula; tanto para la configuración inicial regular como para la aleatoria. En la **figura (b)** se observa como la presión (una vez termalizado) toma valores alrededor de un valor promedio (línea negra), cuyo valor es $\bar{P}_N = 1,7811 \times 10^{-2}$ ($\bar{P}_N = 1,7826 \times 10^{-2}$ con configuración inicial aleatoria) y que además se traslapa (parcialmente) con el valor promedio (línea roja) de la presión cuando se inició con configuración aleatoria.

En la figura (17) se muestra la función de distribución radial $g(r)$.

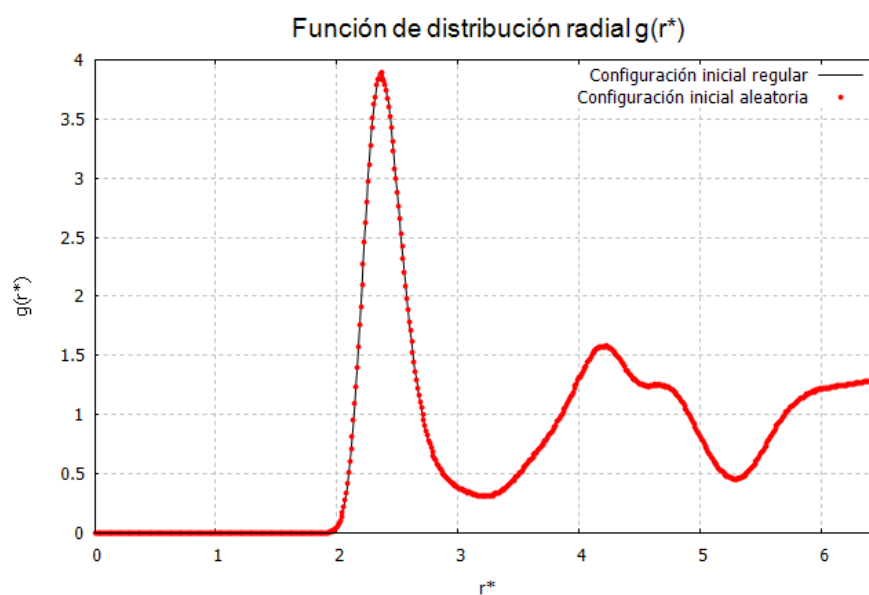


Figura 17: Aquí se muestran dos funciones de distribución radial: la que teníamos de la configuración inicial aleatoria (puntos rojos) y la que se produjo iniciando con configuración regular (línea negra). Claramente las dos coinciden.

2.2. Régimen intermedio

Cuando nos referimos a **régimen intermedio** tomamos como hecho de que en el potencial

$$u^*(r^*) = \frac{1}{T^*} \exp \left[-r^{*2} \right] - \kappa^* \exp \left[- (r^* - 3)^2 \right], \quad (2.12)$$

se cumple que $\frac{1}{T^*}$ y κ^* son del mismo orden de magnitud. En el artículo² se menciona que si $T^* = 1$ y

$$\begin{aligned} \kappa^* &< \kappa_c^* = 0,0263157908 \text{ entonces el sistema es estable, o bien, si} \\ \kappa^* &> \kappa_c^* = 0,0263157908 \text{ el sistema es inestable.} \end{aligned}$$

El diagrama de fases para este modelo (DGM) se muestra en la figura (18).

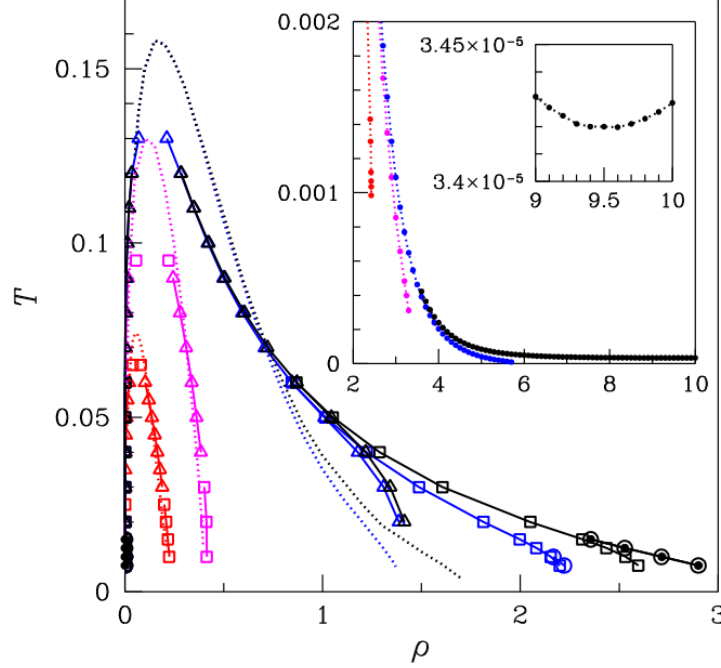


Figura 18: DGM debajo de κ_c^* : densidades de coexistencia líquido-vapor

Con la información anterior se eligieron los siguientes parámetros para una primera simulación.

Parámetros de la simulación elegidos	
Número de partículas (N)	650
Configuraciones totales (NSTEP)	20000
Configuración de equilibrio (NENER)	10000
Frecuencia de muestreo (ISAVE)	1
Corrección de paso (IRATIO)	200
Tamaño del ensemble (NN2)	10000
Densidad reducida (DENS)	0.4000
Desplazamiento máximo inicial (DRMAX)	0.1000
Criterio de aceptación (ACEPRATIO)	0.8000
Longitud de la celda (BOXL)	11.7566
Temperatura reducida (TS)	0.2000
Kappa reducida (KAPPA)	0.1315

²PHYSICAL REVIEW E 92, 050301(R) (2015)

1. CONFIGURACIÓN INICIAL ALEATORIA

Iniciamos la simulación con **configuración inicial aleatoria**. En la figura (19) se muestra la configuración inicial y la configuración final.

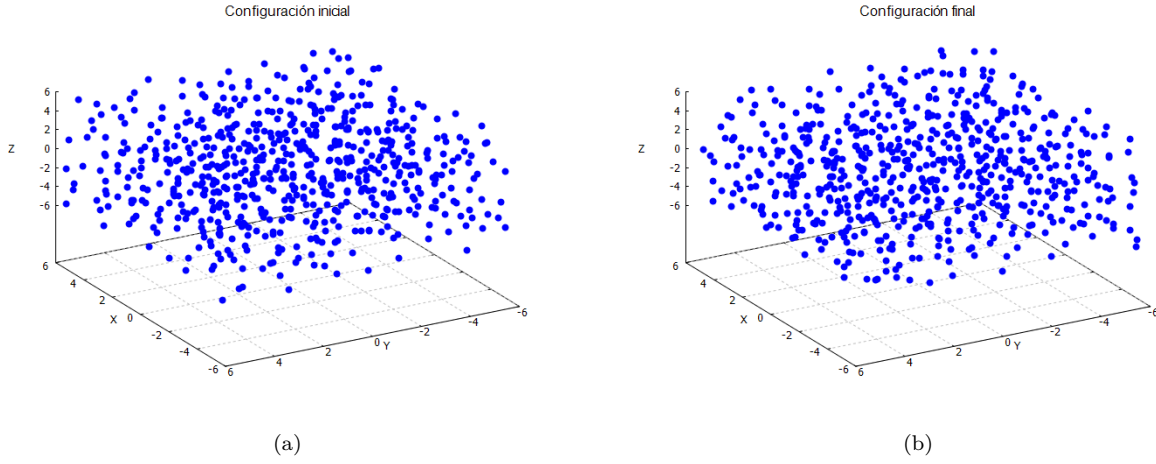


Figura 19: En la **figura (a)** se muestra la configuración inicial aleatoria (sin traslapes entre partículas). La energía total de la configuración inicial es $E = -1007,8859$, mientras que la presión total tiene el valor $P = 0,2985$. En la **figura (b)** se muestra la configuración final; claramente las partículas se movieron de lugar pero sin formar, aparentemente, alguna estructura sólida; más bien se puede tratar de una fase fluida, o gaseosa, o la coexistencia de ambas.

En la figura (20) se muestra cuál es el **comportamiento de la energía** (por partícula) en cada una de las 20000 configuraciones.

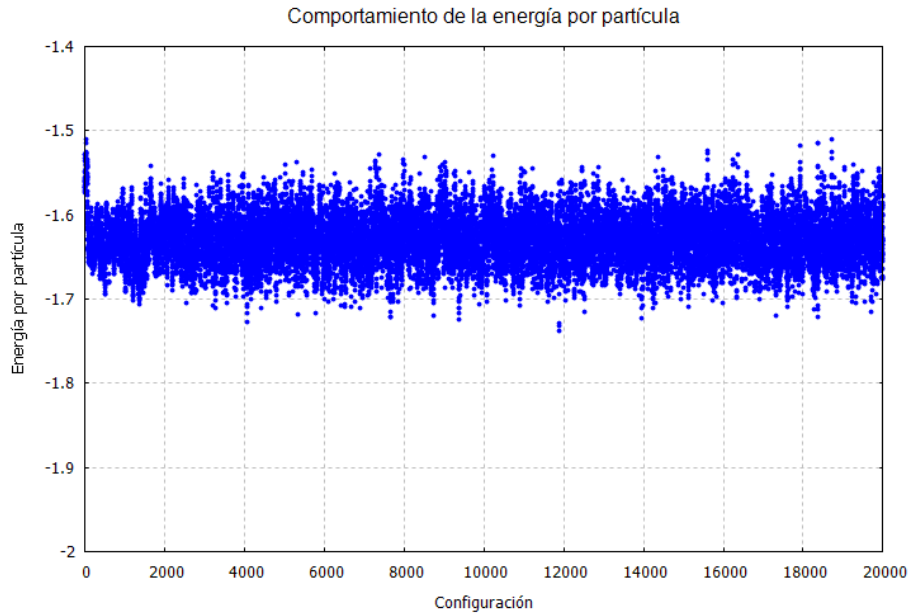


Figura 20: En este caso se observa que la energía termaliza muy rápidamente. Las configuraciones se almacenaron a partir de la configuración número 10000, por lo que todas son de equilibrio. El valor promedio de la energía es $\bar{E}_N = -1,6260$.

En la figura (21) se muestra el **comportamiento de la presión** (por partícula) en cada una de las 20000 configuraciones.

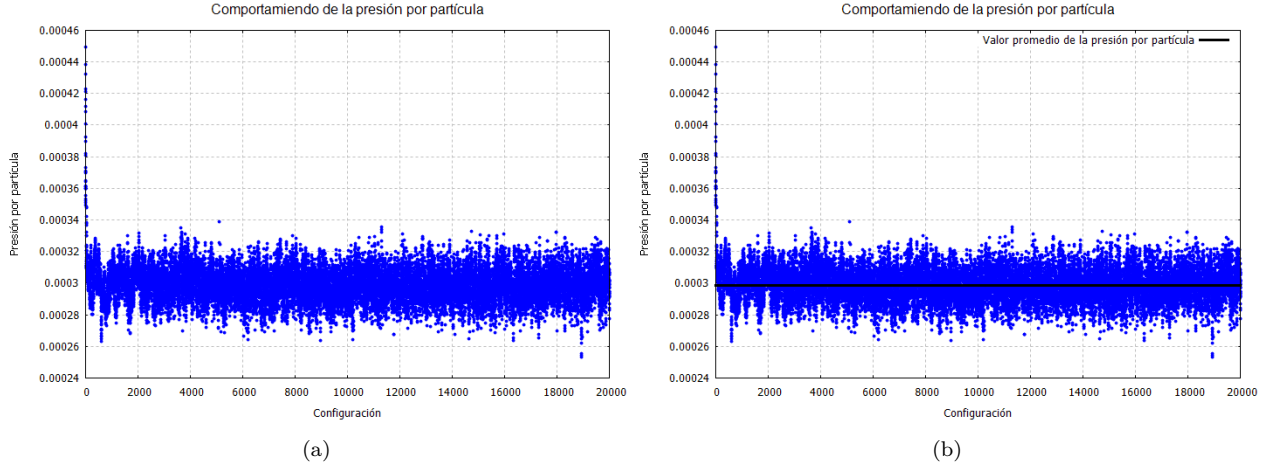


Figura 21: En la **figura (a)** se muestra el comportamiento de la presión por partícula. En la **figura (b)** se muestra cómo la presión toma valores alrededor de un valor promedio (línea negra), cuyo valor es $\bar{P}_N = 2,9853 \times 10^{-4}$.

En la figura (22) se muestra la función de distribución radial $g(r)$.

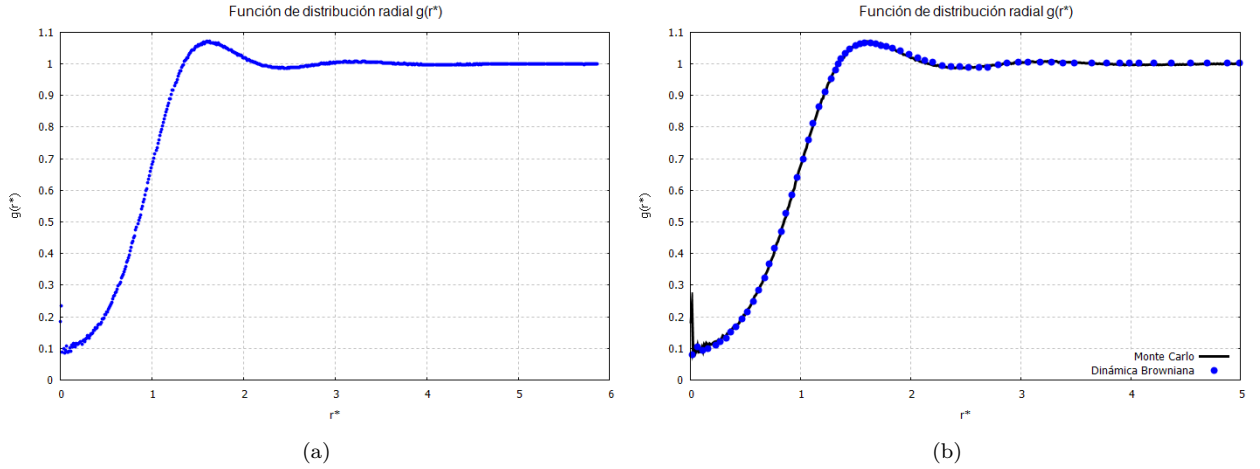


Figura 22: En la **figura (a)** se muestra la función de distribución radial del sistema con la simulación propia (Monte Carlo NVT); se observa que ésta llega a tomar valores alrededor de la unidad, por lo que es posible agregar correcciones de largo alcance. En la **figura (b)** se muestra la comparación de la simulación propia (línea negra) con los datos digitalizados (puntos azules) de una simulación con dinámica browniana; se observa que coinciden.

Las correcciones de largo alcance que se obtuvieron para los parámetros de simulación seleccionados son

$$\begin{aligned} E_{LRC}^* &= -0,0005006683139876267, \\ P_{LRC}^* &= -0,0061468537932631070. \end{aligned}$$

Éstas se implementaron en el código.

2. CONFIGURACIÓN INICIAL REGULAR

Se realizó el mismo procedimiento que antes y utilizando los mismos parámetros de simulación, sin embargo, ahora se utilizó un **configuración inicial regular**. Las configuraciones, inicial y final, se muestran en la figura (23).

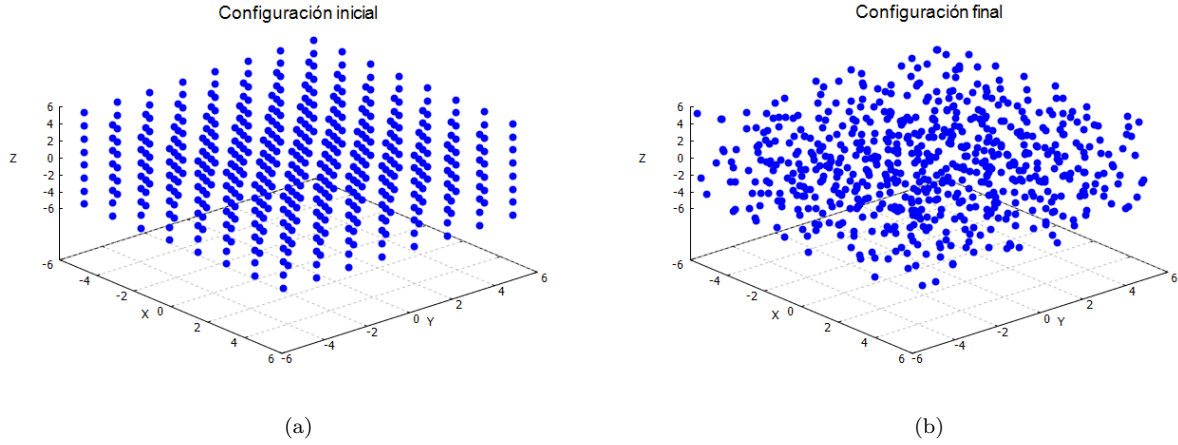


Figura 23: En la **figura (a)** se muestra la configuración inicial regular. La energía total de la configuración inicial es $E = 1054621,5765$ (con configuración inicial aleatoria $E = -1007,8859$), mientras que la presión total tiene el valor $P = 0,3937$ (con configuración inicial aleatoria $P = 0,2985$). En la **figura (b)** se muestra la configuración final; claramente las partículas se movieron de lugar pero sin formar, aparentemente, alguna estructura sólida; más bien se puede tratar de una fase fluida, o gaseosa, o la coexistencia de ambas.

En la figura (24) se muestra el **comportamiento de la energía** (por partícula) en cada una de las 20000 configuraciones.

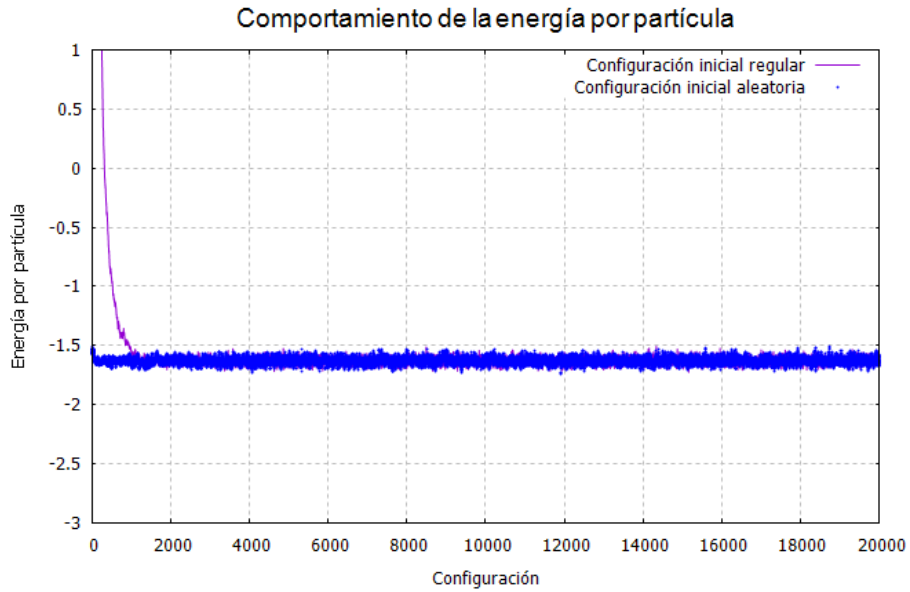


Figura 24: Los dos comportamientos, para configuración inicial regular y aleatoria, se traslapan antes de la configuración 2000. En consecuencia, los comentarios hechos en la figura anterior correspondiente son válidos aquí. El valor promedio de la energía para configuración inicial regular es $\bar{E}_N = -1,6263$.

En la figura (25) se muestra el **comportamiento de la presión** (por partícula) en cada una de las 20000 configuraciones.

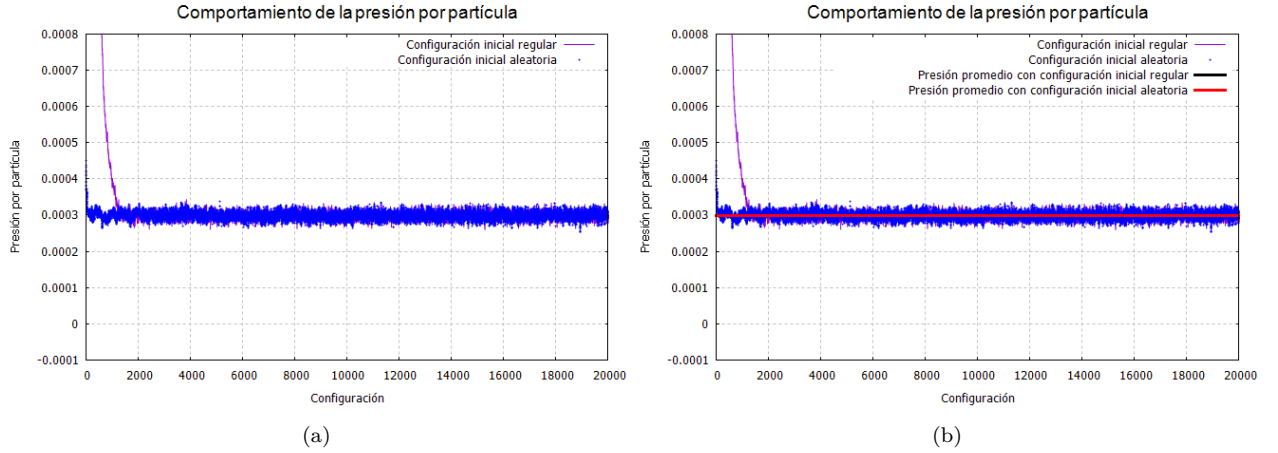


Figura 25: En la **figura (a)** se muestra el comportamiento de la presión por partícula; tanto para la configuración inicial regular como para la aleatoria. En la **figura (b)** se observa como la presión toma valores alrededor de un valor promedio (línea negra), cuyo valor es $\bar{P}_N = 2,9846 \times 10^{-4}$ ($\bar{P}_N = 2,9853 \times 10^{-4}$ con configuración inicial aleatoria) y que además se traslapa con el valor promedio (línea roja) de la presión cuando se inició con configuración aleatoria.

En la figura (26) se muestra la función de distribución radial $g(r)$.

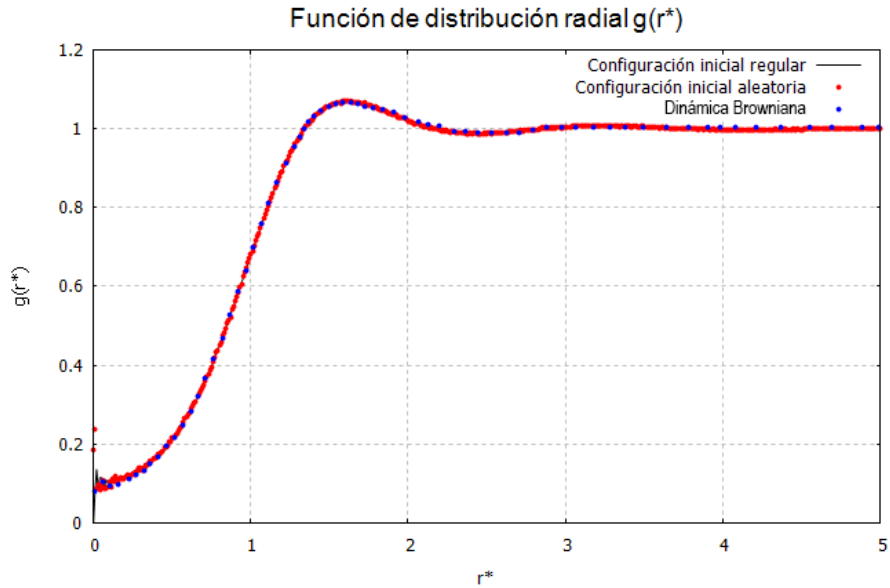


Figura 26: Aquí se muestran tres funciones de distribución radial: la que teníamos de la configuración inicial aleatoria (puntos rojos), la que se produjo iniciando con configuración regular (línea negra), y la que se obtuvo de la simulación con dinámica browniana (puntos azules). Claramente las tres coinciden. Esta simulación **incluye correcciones de largo alcance**; las mismas que se mostraron anteriormente.

2.2.1. Otro caso de Monte Carlo vs Dinámica Browniana para DGM

Ahora vamos a presentar los resultados de una simulación empleando los mismos valores de parámetros, excepto la densidad, que el caso anterior. Se eligieron los siguientes parámetros (excepto el de BOXL) para la simulación.

Parámetros de la simulación elegidos	
Número de partículas (N)	650
Configuraciones totales (NSTEP)	20000
Configuración de equilibrio (NENER)	10000
Frecuencia de muestreo (ISAVE)	1
Corrección de paso (IRATIO)	200
Tamaño del ensemble (NN2)	10000
Densidad reducida (DENS)	0.8000
Desplazamiento máximo inicial (DRMAX)	0.1000
Criterio de aceptación (ACEPRATIO)	0.8000
Longitud de la celda (BOXL)	9.3313
Temperatura reducida (TS)	0.2000
Kappa reducida (KAPPA)	0.1315

Iniciamos la simulación con **configuración inicial aleatoria**. En la figura (27) se muestra la configuración inicial y la configuración final.

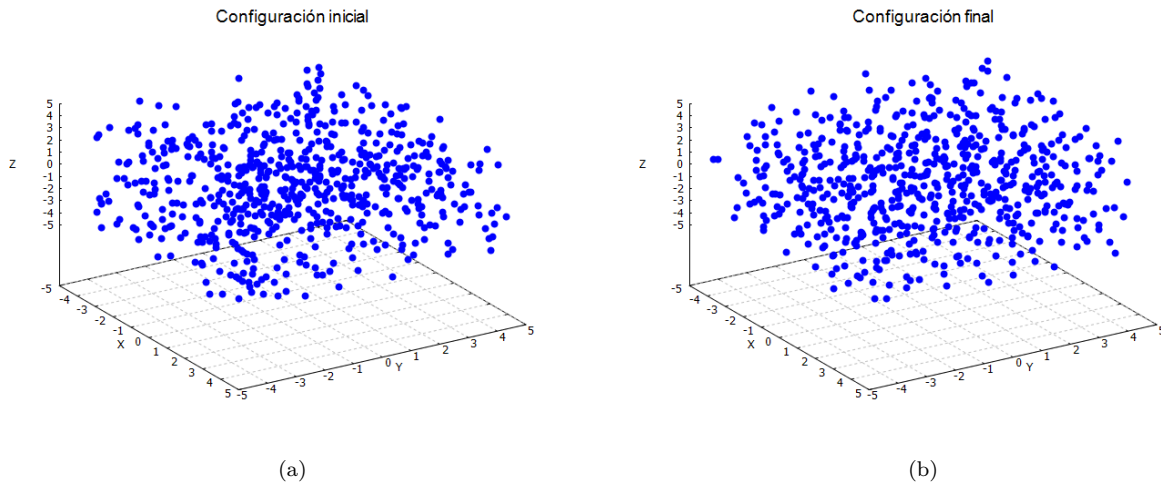


Figura 27: En la **figura (a)** se muestra la configuración inicial aleatoria (sin traslapes entre partículas). En la **figura (b)** se muestra la configuración final.

En la figura (28) se muestra cuál es el **comportamiento de la energía** (por partícula) en cada una de las 20000 configuraciones.

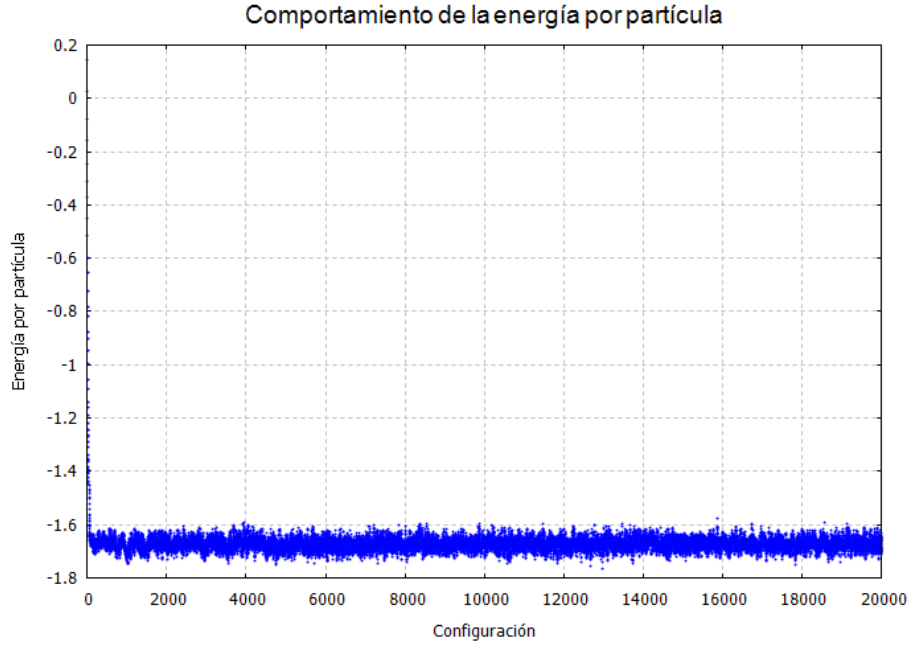


Figura 28: En este caso se observa que la energía termaliza muy rápidamente. Las configuraciones se almacenaron a partir de la configuración número 10000, por lo que todas son de equilibrio. El valor promedio de la energía es $\overline{E}_N = -1,6775$.

En la figura (29) se muestra el **comportamiento de la presión** (por partícula) en cada una de las 20000 configuraciones.

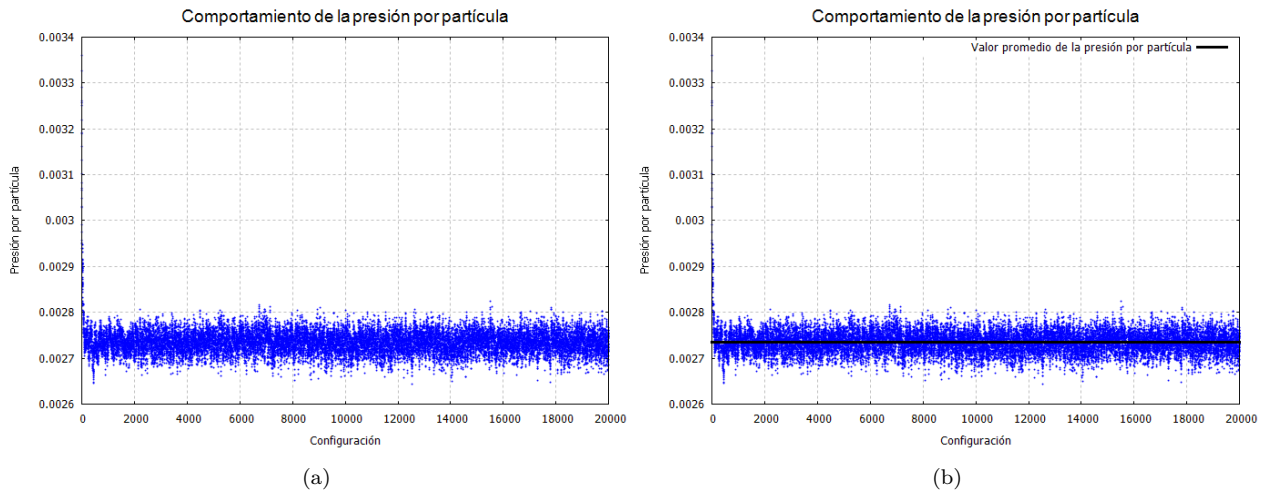


Figura 29: En la **figura (a)** se muestra el comportamiento de la presión por partícula. En la **figura (b)** se muestra cómo la presión toma valores alrededor de un valor promedio (línea negra), cuyo valor es $\overline{P}_N = 2,7338 \times 10^{-3}$.

En la figura (30) se muestra la función de distribución radial $g(r)$.

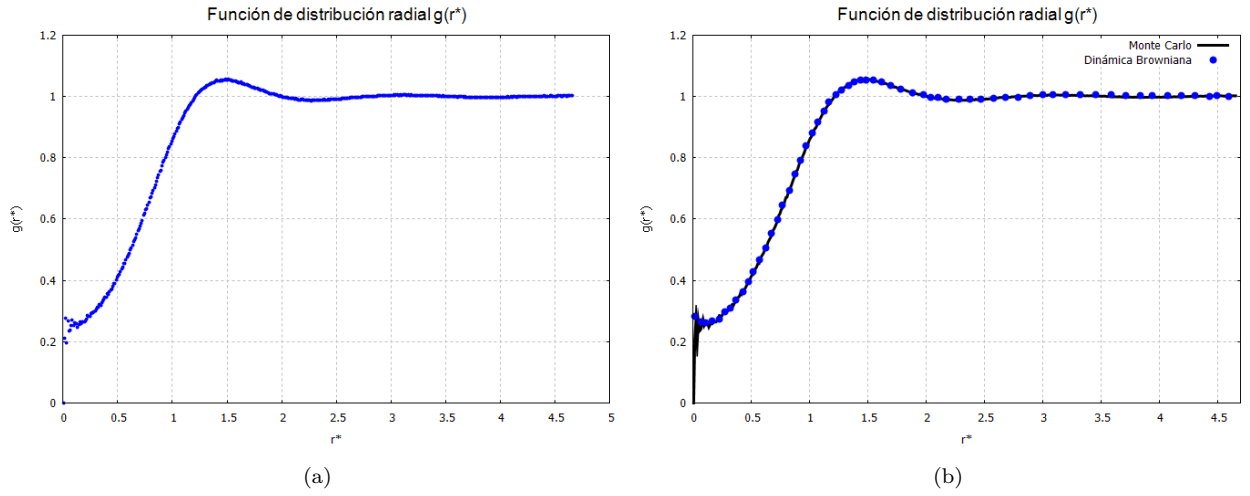


Figura 30: En la **figura (a)** se muestra la función de distribución radial del sistema con la simulación propia (Monte Carlo NVT); se observa que ésta llega a tomar valores alrededor de la unidad, por lo que es posible agregar correcciones de largo alcance. En la **figura (b)** se muestra la comparación de la simulación propia (línea negra) con los datos digitalizados (puntos azules) de una simulación con dinámica browniana; se observa que coinciden.

Las correcciones de largo alcance que se obtuvieron para los parámetros de simulación seleccionados son

$$\begin{aligned} E_{LRC}^* &= -0,26098290471065544, \\ P_{LRC}^* &= -1,65709857423224280. \end{aligned}$$

Éstas se implementaron en el código. Comparando éstas $g(r^*)$'s con el caso $n^* = 0,4$ tenemos

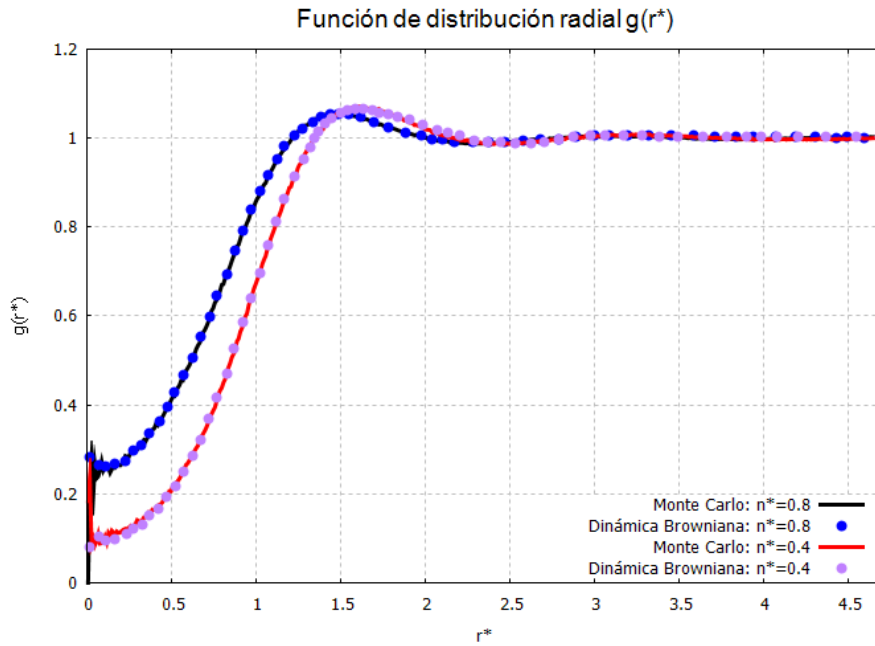


Figura 31: Una de las consecuencias de aumentar la densidad es que el *corte* con el eje vertical se desplaza a valores de $g(r^*)$ mayores. En éstas comparaciones se observa que las simulaciones de Monte Carlo y Dinámica Browniana son consistentes.

3. Caso Crítico

Entenderemos por caso crítico cuando utilizamos los valores "precisos" para tener estabilidad termodinámica, como se menciona en el artículo correspondiente³. Se eligieron los siguientes parámetros para una primera simulación.

Parámetros de la simulación elegidos	
Número de partículas (N)	343
Configuraciones totales (NSTEP)	25000
Configuración de equilibrio (NENER)	15000
Frecuencia de muestreo (ISAVE)	1
Corrección de paso (IRATIO)	200
Tamaño del ensemble (NN2)	10000
Densidad reducida (DENS)	0.8000
Desplazamiento máximo inicial (DRMAX)	0.1000
Criterio de aceptación (ACEPRATIO)	0.9500
Longitud de la celda (BOXL)	7.5405
Temperatura reducida (TS)	1.0000
Kappa reducida (KAPPA)	0.0263

1. CONFIGURACIÓN INICIAL REGULAR

Iniciamos la simulación con **configuración inicial regular**. En la figura (32) se muestra la configuración inicial y la configuración final.

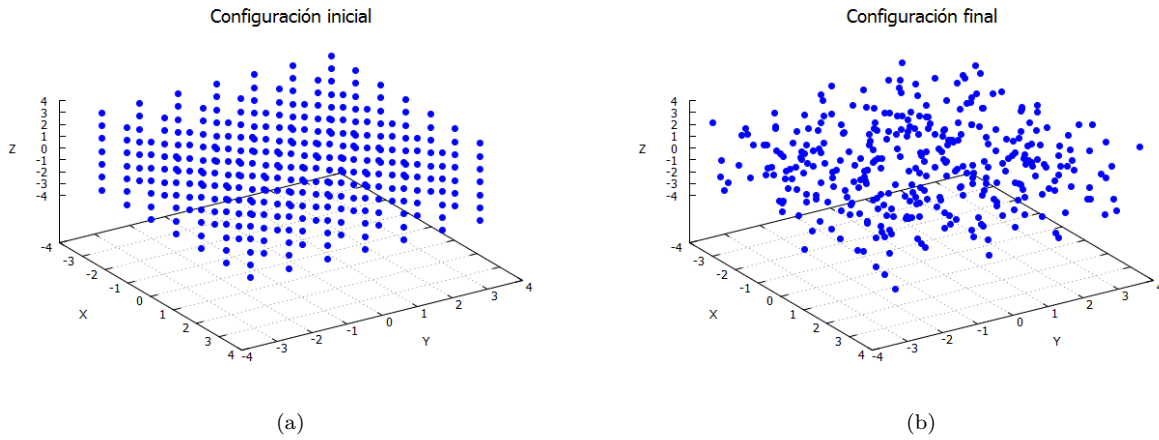


Figura 32: En la **figura (a)** se muestra la configuración inicial regular. La energía total de la configuración inicial es $E = 27,6474$, mientras que la presión total tiene el valor $P = 0,4538$. En la **figura (b)** se muestra la configuración final; claramente las partículas se movieron de lugar pero sin formar, aparentemente, alguna estructura sólida; más bien se puede tratar de una fase fluida, o gaseosa, o la coexistencia de ambas.

³PHYSICAL REVIEW E 92, 050301(R) (2015)

En la figura (33) se muestra cuál es el **comportamiento de la energía** (por partícula) en las 25000 configuraciones.

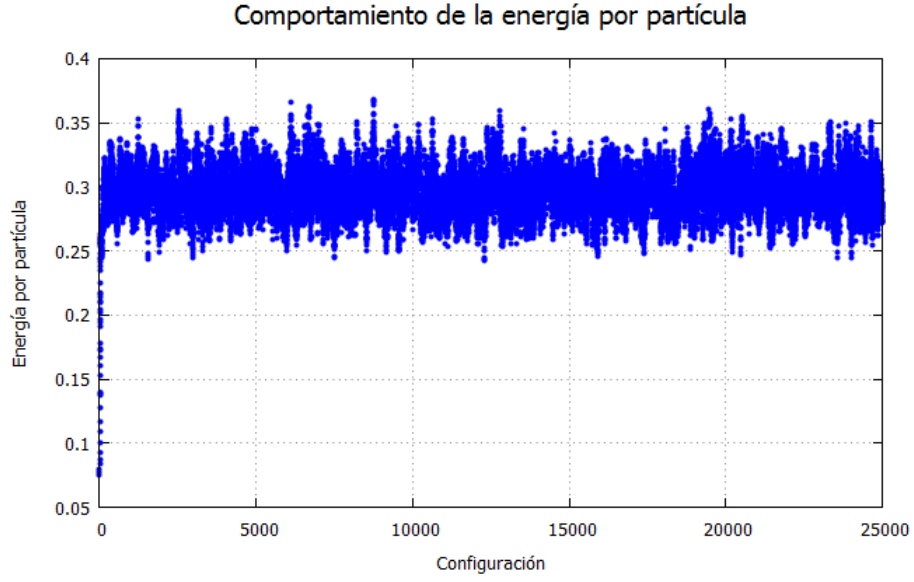


Figura 33: En este caso se observa que la energía termaliza muy rápidamente. Las configuraciones se almacenaron a partir de la configuración número 15000, por lo que todas son de equilibrio. El valor promedio de la energía es $\bar{E}_N = 0,2965$.

En la figura (34) se muestra el **comportamiento de la presión** (por partícula) en cada una de las 25000 configuraciones.

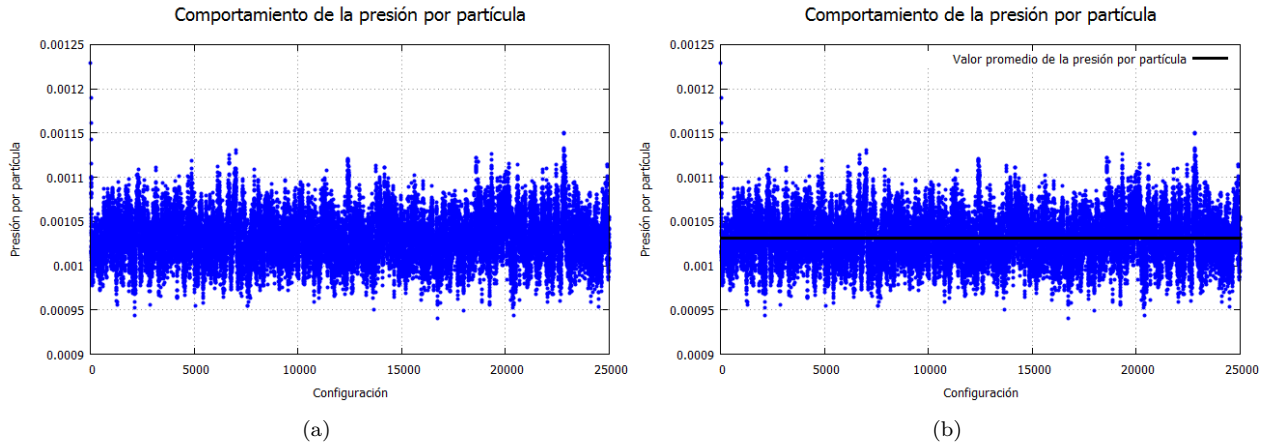


Figura 34: En la **figura (a)** se muestra el comportamiento de la presión por partícula. En la **figura (b)** se muestra cómo la presión toma valores alrededor de un valor promedio (línea negra), cuyo valor es $\bar{P}_N = 1,0312 \times 10^{-3}$.

En la figura (35) se muestra la función de distribución radial $g(r)$.

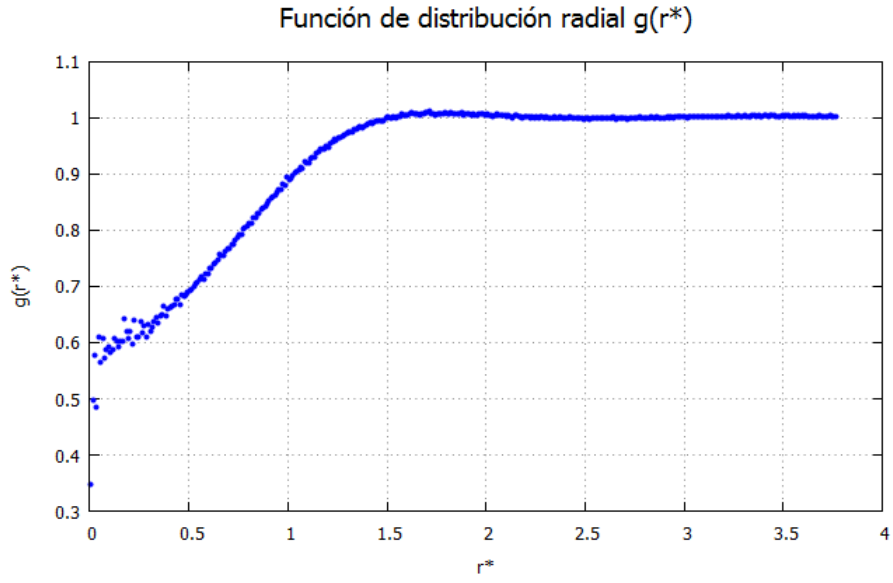


Figura 35: Se observa que la función de distribución radial del sistema llega a tomar valores alrededor de la unidad, por lo que es posible agregar correcciones de largo alcance.

Las correcciones de largo alcance que se obtuvieron para los parámetros de simulación seleccionados son

$$\begin{aligned} E_{LRC}^* &= -0,5544466719733655, \\ P_{LRC}^* &= -1,8592073348766245. \end{aligned}$$

Éstas se implementaron en el código.

2. CONFIGURACIÓN INICIAL ALEATORIA

Se realizó el mismo procedimiento que antes y utilizando los mismos parámetros de simulación, sin embargo, ahora se utilizó un **configuración inicial aleatoria**. Las configuraciones, inicial y final, se muestran en la figura (36).

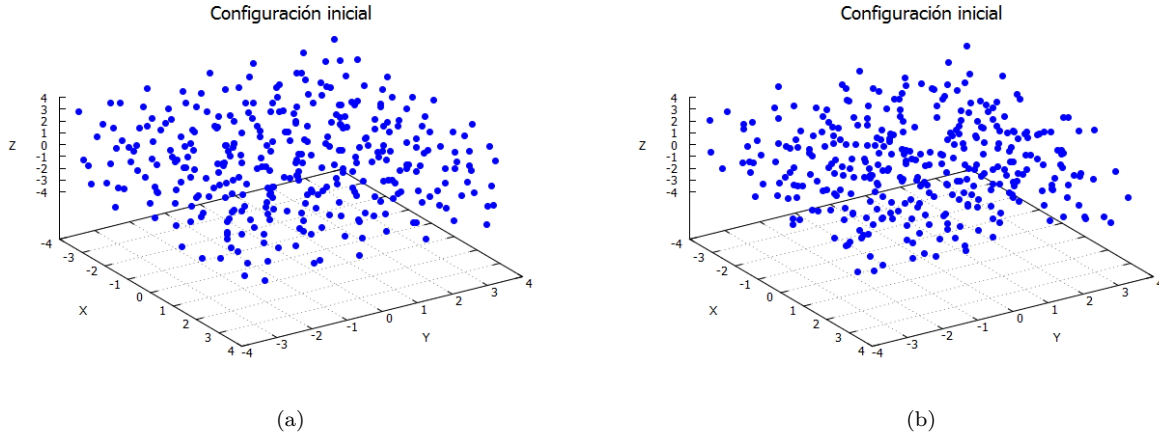


Figura 36: En la **figura (a)** se muestra la configuración inicial aleatoria. La energía total de la configuración inicial es $E = 78,8005$ (con configuración inicial regular $E = 27,6474$), mientras que la presión total tiene el valor $P = 0,4519$ (con configuración inicial regular $P = 0,4538$). En la **figura (b)** se muestra la configuración final; claramente las partículas se movieron de lugar pero sin formar, aparentemente, alguna estructura sólida; más bien se puede tratar de una fase fluida, o gaseosa, o la coexistencia de ambas.

En la figura (37) se muestra el **comportamiento de la energía** (por partícula) en cada una de las 25000 configuraciones.

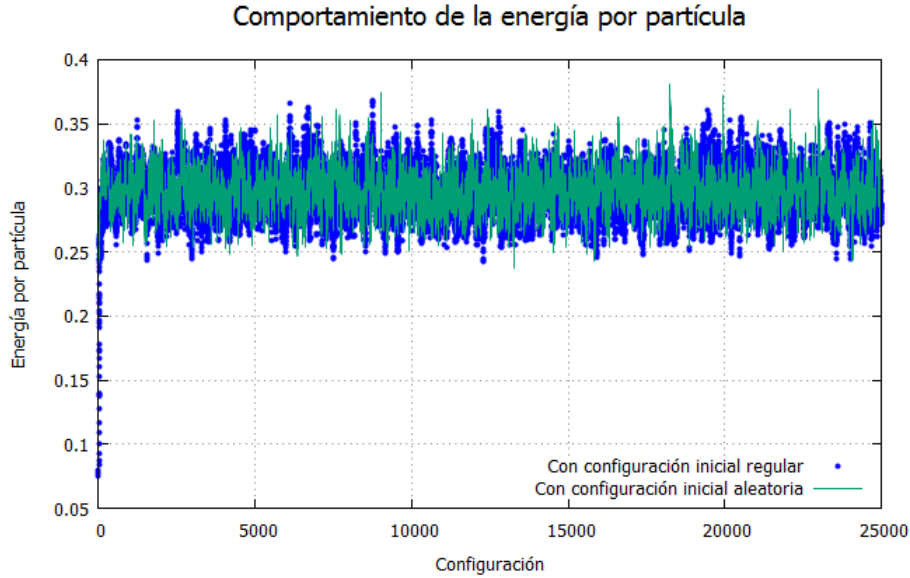


Figura 37: Los dos comportamientos, para configuración inicial regular y aleatoria, se traslapan antes muy rápidamente. En consecuencia, los comentarios hechos en la figura anterior correspondiente son válidos aquí. El valor promedio de la energía es $\bar{E}_N = 0,2968$.

En la figura (38) se muestra el **comportamiento de la presión** (por partícula) en cada una de las 25000 configuraciones.

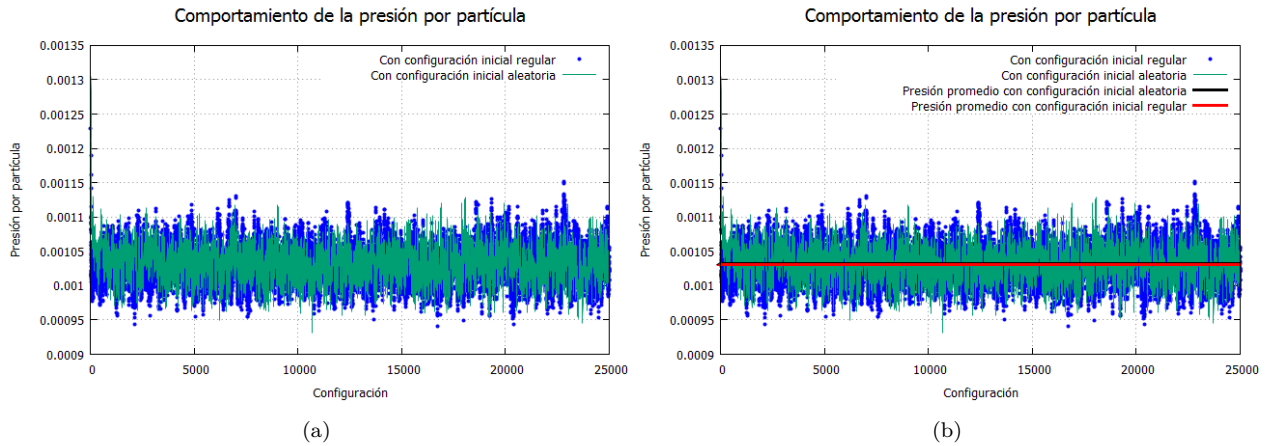


Figura 38: En la **figura (a)** se muestra el comportamiento de la presión por partícula; tanto para la configuración inicial regular como para la aleatoria. En la **figura (b)** se observa como la presión toma valores alrededor de un valor promedio (línea negra), cuyo valor es $\bar{P}_N = 1,0325 \times 10^{-3}$ ($\bar{P}_N = 1,0312 \times 10^{-3}$ con configuración inicial regular) y que además se traslapa con el valor promedio (línea roja) de la presión cuando se inició con configuración regular.

En la figura (39) se muestra la función de distribución radial $g(r)$.

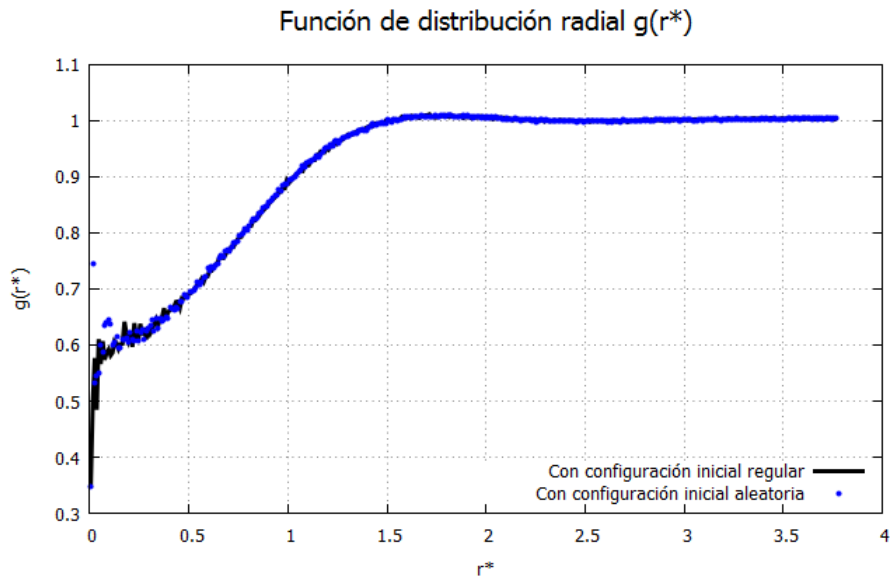


Figura 39: Aquí se muestran dos funciones de distribución radial: la que teníamos de la configuración inicial regular (línea negra) y la que se produjo iniciando con configuración aleatoria (puntos azules). Claramente las tres coinciden. Esta simulación **incluye correcciones de largo alcance**; las mismas que se mostraron anteriormente.

3.1. Régimen atractivo

Se entiende como régimen repulsivo cuando ocurre que el coeficiente del término negativo en el potencial (ecuación 1.2) es mucho menor que el coeficiente del término positivo. A saber,

$$\frac{1}{T^*} \ll \kappa^*. \quad (3.13)$$

En estas condiciones el potencial puede escribirse en la forma

$$u^*(r^*) \approx -\kappa^* \exp \left[-(r^* - 3)^2 \right]. \quad (3.14)$$

1. CONFIGURACIÓN INICIAL REGULAR

Los parámetros de simulación se muestran en la siguiente tabla

Parámetros de la simulación elegidos	
Número de partículas (N)	343
Configuraciones totales (NSTEP)	20000
Configuración de equilibrio (NENER)	15000
Frecuencia de muestreo (ISAVE)	1
Corrección de paso (IRATIO)	200
Tamaño del ensemble (NN2)	5000
Densidad reducida (DENS)	0.8000
Desplazamiento máximo inicial (DRMAX)	0.1000
Criterio de aceptación (ACEPRATIO)	0.5000
Longitud de la celda (BOXL)	7.5405
Temperatura reducida (TS)	10000000
Kappa reducida (KAPPA)	1.0000

En la figura (40) se muestra la configuración inicial y la configuración final.

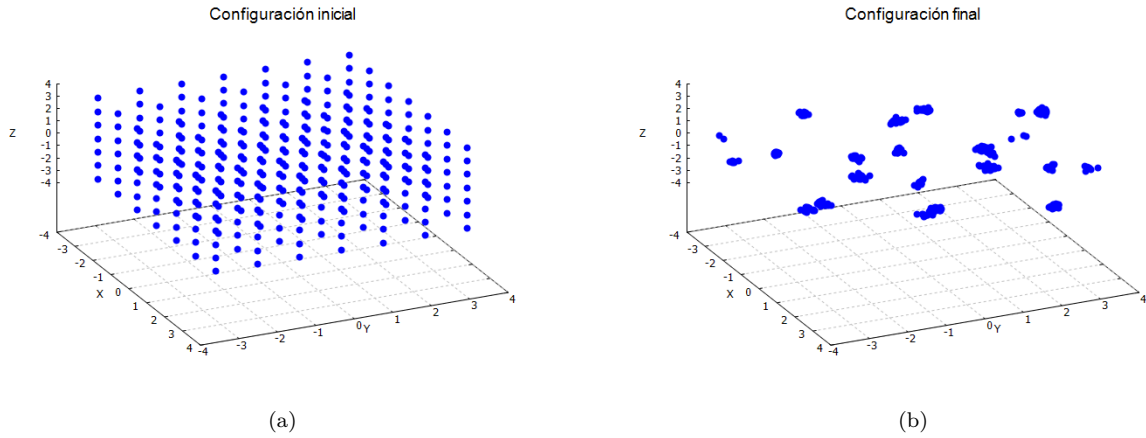


Figura 40: En la **figura (a)** se muestra la configuración inicial regular. En la **figura (b)** se muestra la configuración final; claramente las partículas se movieron de lugar pero ahora se organizaron de tal forma que se crearon aglomerados.

En la figura (41) se muestra cuál es el **comportamiento de la energía** (por partícula) en cada una de las 20000 configuraciones.

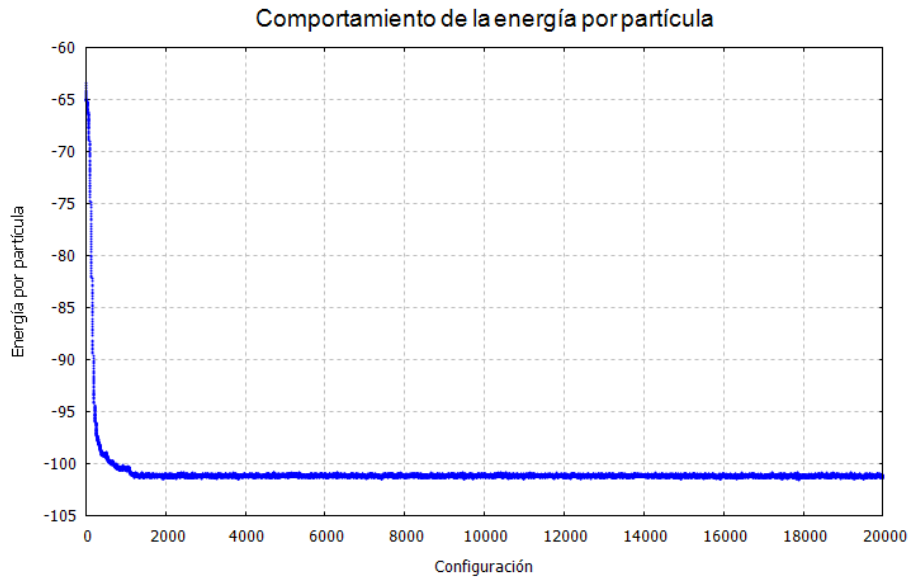


Figura 41: Se observa que la energía termaliza muy rapido: antes de la configuración 2000. Las configuraciones se almacenaron a partir de la configuración número 15000, por lo que todas son de equilibrio. El valor promedio de la energía es $\bar{E}_N = -101,2192$.

En la figura (42) se muestra el **comportamiento de la presión** (por partícula) en cada una de las 20000 configuraciones.

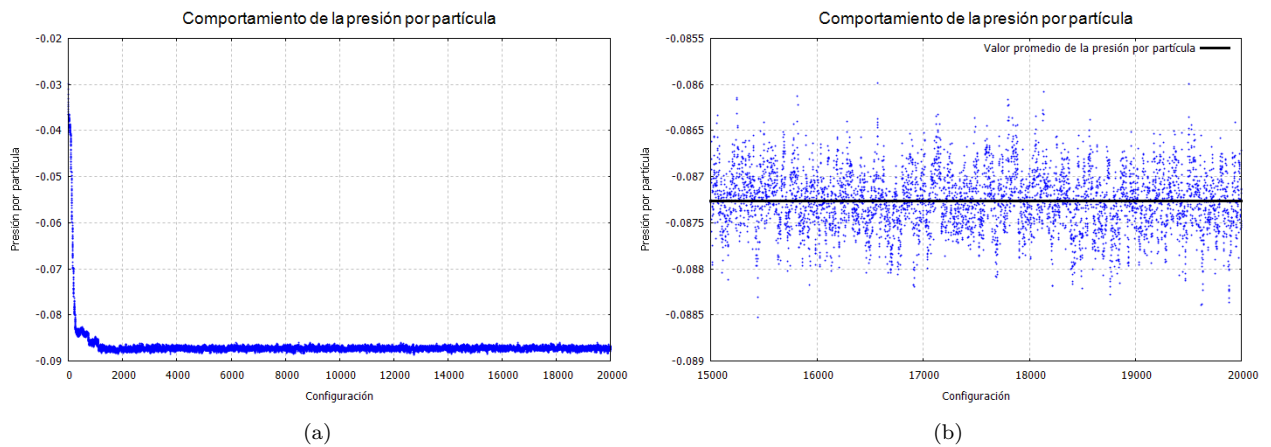


Figura 42: En la **figura (a)** se muestra el comportamiento de la presión por partícula en cada configuración. Cuando el sistema evoluciona la presión termaliza muy rapido, antes de la configuración 2000. En la **figura (b)** se observa como la presión toma valores alrededor de un valor promedio (línea negra), cuyo valor es $\bar{P} = -8,7262 \times 10^{-2}$.

En la figura (43) se muestra la función de distribución radial $g(r)$.

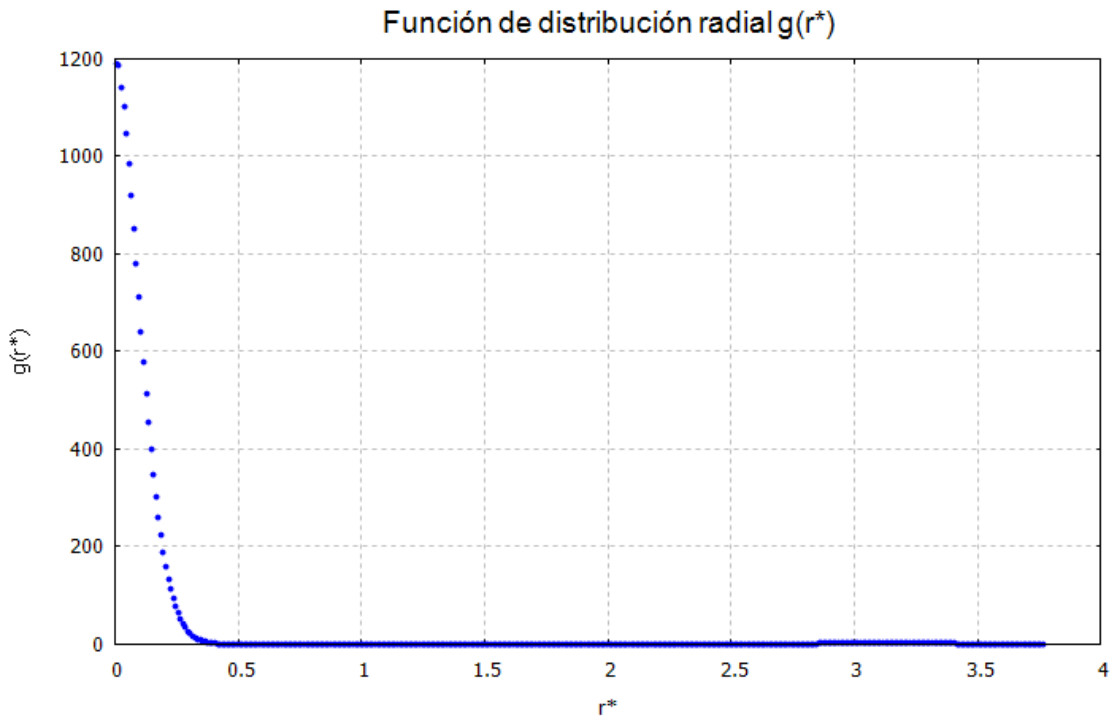


Figura 43

Haciendo un acercamiento en la sección inicial y final

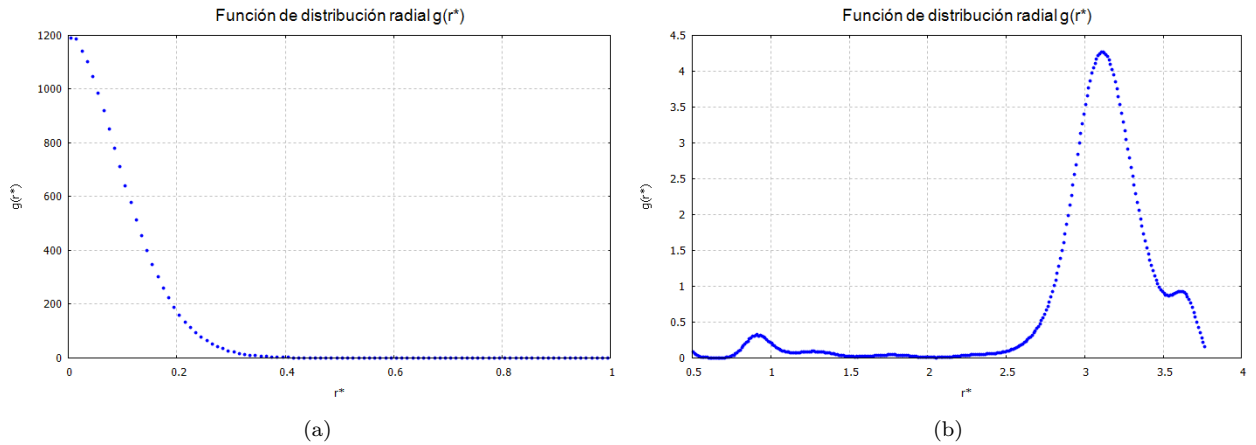


Figura 44: En la **figura (a)** se muestra que para r^* pequeñas la función $g(r^*)$ decrece rápidamente hasta llegar a cero. En la **figura (b)** se observa cómo a partir de $r^* = 0,5$ la $g(r^*)$ comienza a tomar valores distintos de cero. En particular, alrededor de 3 se observa un pico muy pronunciado, consecuencia del desplazamiento en el factor exponencial del potencial.

2. CONFIGURACIÓN INICIAL ALEATORIA

Se realizó el mismo procedimiento que antes pero ahora se utilizó una **configuración inicial aleatoria**, además, utilizamos los siguientes parámetros de simulación⁴,

Parámetros de la simulación elegidos	
Número de partículas (N)	343
Configuraciones totales (NSTEP)	40000
Configuración de equilibrio (NENER)	35000
Frecuencia de muestreo (ISAVE)	1
Corrección de paso (IRATIO)	200
Tamaño del ensemble (NN2)	5000
Densidad reducida (DENS)	0.8000
Desplazamiento máximo inicial (DRMAX)	0.1000
Criterio de aceptación (ACEPRATIO)	0.5000
Longitud de la celda (BOXL)	7.5405
Temperatura reducida (TS)	10000000
Kappa reducida (KAPPA)	1.0000

Las configuraciones, inicial y final, se muestran en la figura (45).

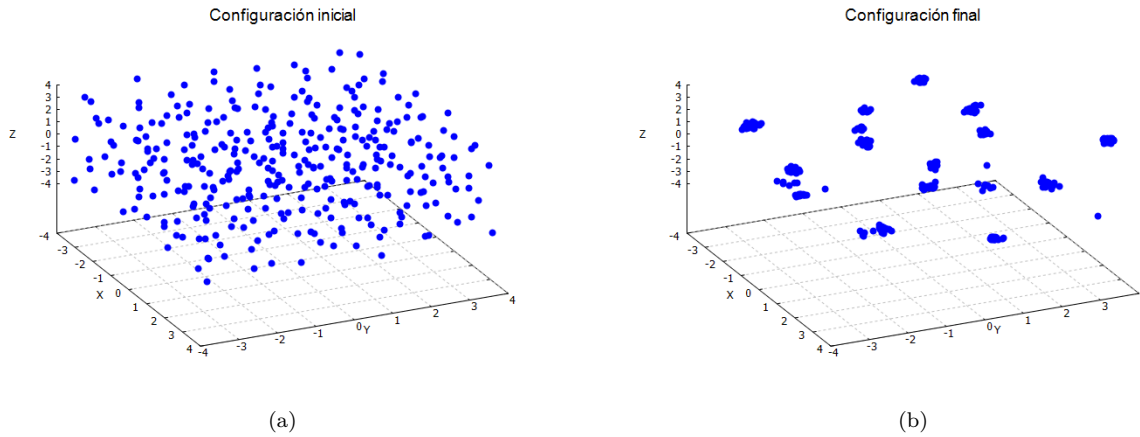


Figura 45: En la **figura (a)** se muestra la configuración inicial regular. En la **figura (b)** se muestra la configuración final; claramente las partículas se movieron de lugar pero ahora se organizaron de tal forma que se crearon aglomerados. Aquí un detalle importante es que, aunque cualitativamente coincide con el caso de configuración inicial regular, el sistema llega a un estado final, aparentemente, distinto al anterior.

⁴Solo se cambiaron el número de configuraciones (y desde dónde se guardan) para asegurar que el sistema termalizara tanto en la energía como en la presión. Esto se determinó haciendo demasiadas pruebas.

En la figura (46) se muestra el **comportamiento de la energía** (por partícula) en cada una de las 20000 configuraciones.

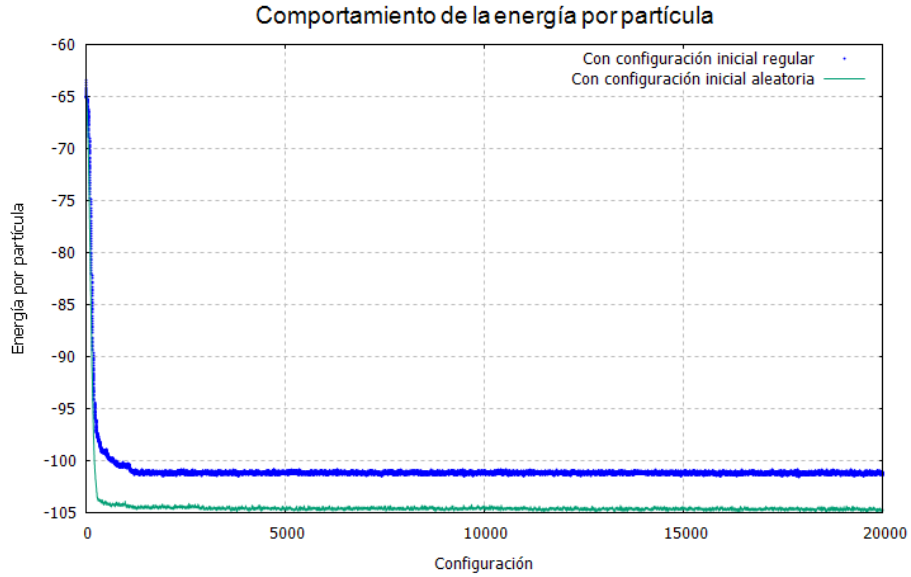


Figura 46: Los dos comportamientos, para configuración inicial regular y aleatoria, se traslapan (para este caso, configuración inicial aleatoria, se muestran las primeras 20000 configuraciones, sin embargo el comportamiento es el mismo para las 20000 restantes, esto es, sigue termalizado). Aquí es donde comienzan los *asegunes* (diría Laura), pues las energías de termalización, evidentemente, son diferentes. El valor promedio de la energía para la configuración actual es $\bar{E}_N = -104,6969$; la diferencia de energía entre los resultados de ambas configuraciones iniciales es $|\Delta \bar{E}_N| \approx 3,4777$.

En la figura (47) se muestra el **comportamiento de la presión** (por partícula) en cada una de las 20000 configuraciones.

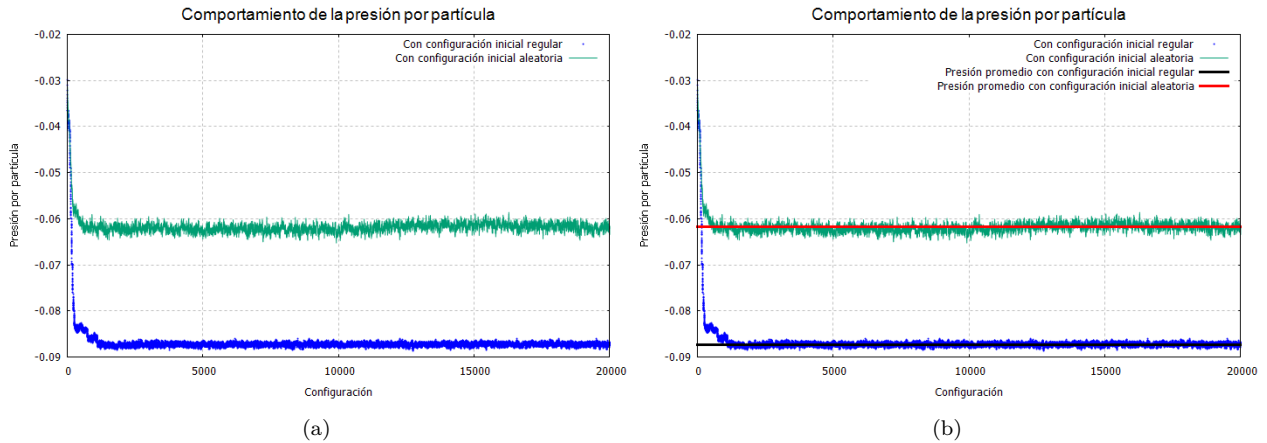


Figura 47: En la **figura (a)** se muestra el comportamiento de la presión por partícula; tanto para la configuración inicial regular como para la aleatoria. En la **figura (b)** se observa como la presión toma valores alrededor de un valor promedio (línea roja), cuyo valor es $\bar{P}_N = -6,1695 \times 10^{-2}$ ($\bar{P}_N = -8,7262 \times 10^{-2}$ con configuración inicial regular). De nuevo, aquí los valores de termalización para la presión son, evidentemente, distintos.

En la siguiente figura se muestra el comportamiento de la presión con configuración inicial aleatoria, desde la configuración 20000 hasta la última, la 40000.

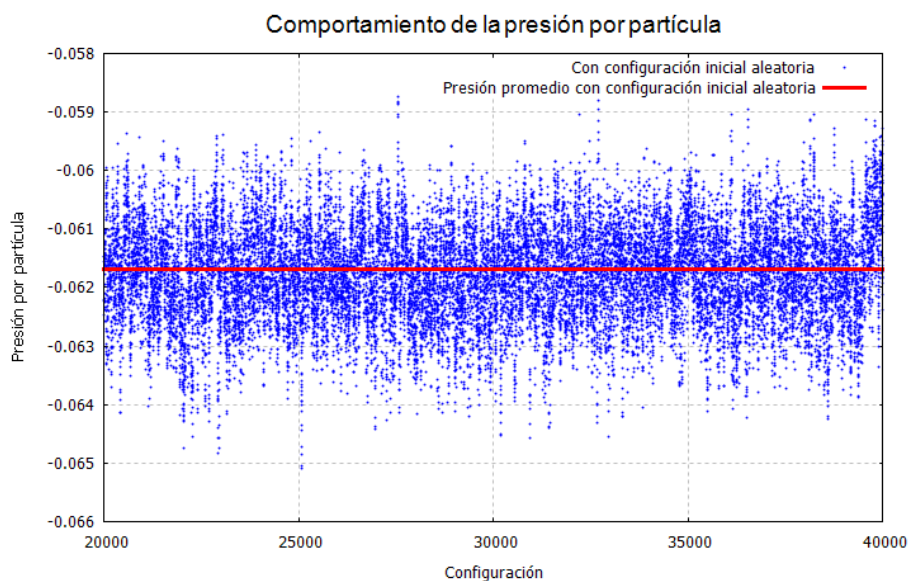


Figura 48

También agrego la evidencia de que la energía por partícula está termalizada para el rango de configuraciones de la 20000 hasta la última, la 40000.

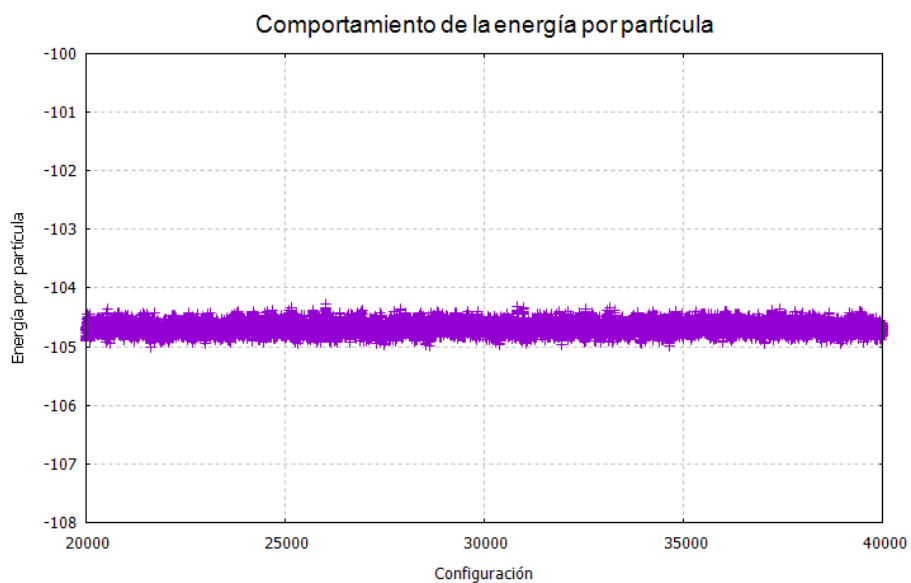


Figura 49

En la figura (50) se muestra la función de distribución radial $g(r)$. Haciendo un acercamiento en la sección

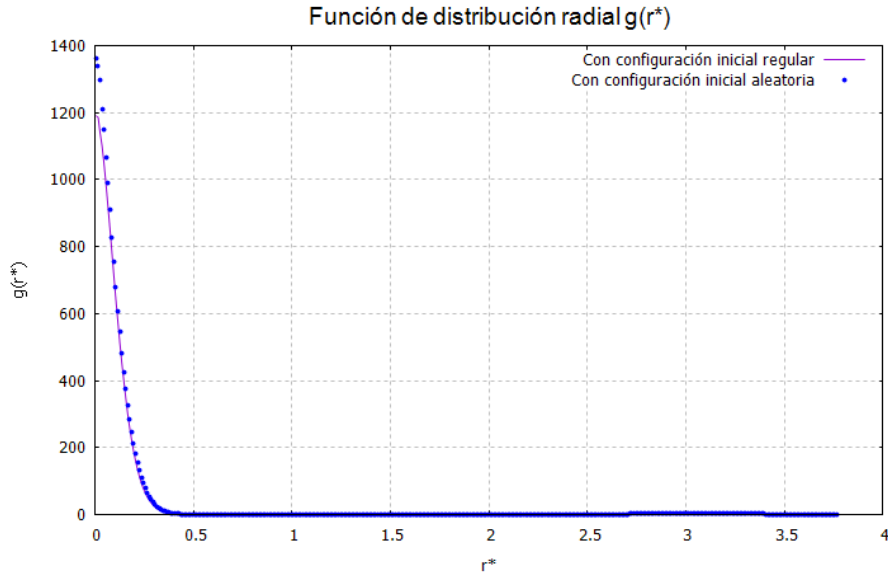


Figura 50: La línea purpura es la de la configuración inicial regular y los puntos azules son para la configuración inicial aleatoria. En este rango de valores r^* aparentemente son muy similares, excepto en valores pequeños. Veamos que las apariencias engañan.

inicial y final

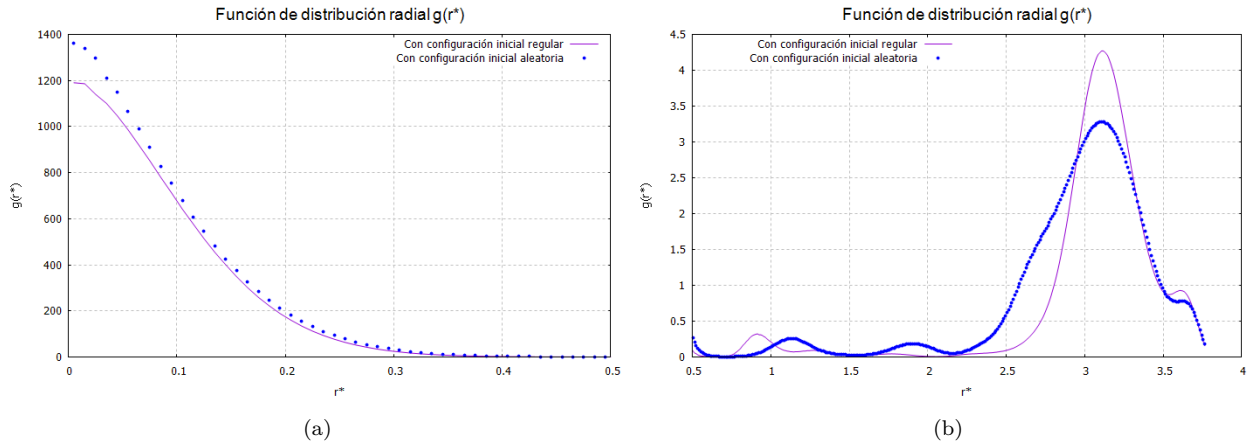


Figura 51: En la **figura (a)** se observa que para valores pequeños de r^* las dos distribuciones difieren, aunque cualitativamente el comportamiento es similar; ambas decaen rápidamente a cero. En la **figura (b)** se observa cómo, evidentemente, las dos $g(r^*)$ difieren bastante, aunque, de nuevo, se observa que para ambas el pico más pronunciado ocurre alrededor del factor de desplazamiento en el potencial ($r^* = 3$).

4. Comentarios y observaciones finales

Comentar, primero que nada, que hice muchas más simulaciones en cada uno de los casos. Decidí mostrar en este **"RESUMEN"** las más representativas: régimen repulsivo, intermedio y atractivo.

En la primera parte del resumen decidí reproducir algunos resultados del artículo titulado "Fluid and solid phases of the Gaussian core model"⁵. Los resultados fueron consistentes con los que presentan en dicho artículo.

En la segunda parte, régimen intermedio con DGM⁶, utilicé resultados, no propios, de simulación Dinámica Browniana: los resultados, de Monte Carlo y Dinámica Browniana son consistentes.

Finalmente, en la tercera parte, decidí explorar el caso en el que potencial de interacción es "totalmente" atractivo: todo iba muy bien (en el sentido de que todos los resultados correspondientes coincidieron) hasta llegar al caso atractivo, como se muestra claramente en los resultados. Primero creí que eran problemas con el programa; lo reescribí completamente para estar seguro e hice simulaciones de nuevo; el mismo resultado, no coincidían los aspectos cuantitativos. Procedí a realizar alrededor de 50 simulaciones más y en ningún caso hubo coincidencias (éste fue el motivo de la tardanza en la entrega de la actividad). Finalmente ("malamente"), concluí que el simple hecho de iniciar con distintas configuraciones o, incluso, con el mismo tipo de configuración, afectaba mucho los resultados debido a la característica del potencial de ser "puramente" atractivo.

Observación semi-final: en el artículo titulado "Twofold reentrant melting in a double-Gaussian fluid"⁷ se muestran algunos diagramas de fases de DGM, así como también una función de distribución radial $g(r^*)$ que no me fue posible reproducir: no encontré equivalencias entre los parámetros que ahí usan y los que uso.

Observación final: revisé varias veces todo el texto pero si no hay consistencia en algo seguramente es error, puede consultarme.

⁵2000 J. Phys.: Condens. Matter 12 5087

⁶PHYSICAL REVIEW E 92, 050301(R) (2015)

⁷J. Chem. Phys. 140, 084906 (2014)