

Mediante simulación Monte Carlo, determine las funciones $g(r)$ para un sistema de esferas duras. Determine dichas funciones para 4 diferentes fracciones de volumen de partículas $\phi = \{0,05, 0,1, 0,2, 0,3\}$. A partir de ellas determine la presión usando la ecuación del virial. Compare gráficamente los resultados obtenidos con la ecuación de Carnahan-Starling:

$$\frac{p}{\rho kT} = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3} \quad (1)$$

Para calcular la función $g(r)$ se desarrolló un código en C++. La estructura del código fue la siguiente:

1. Se definen constantes como: el número de partículas $N = 125$, los pasos Monte-Carlo que dejaremos evolucionar el sistema $PMC = 1000000$, la discretización de la función $g(r)$ $NGR = 200$, el desplazamiento máximo que pueden tomar las esferas $DeltaMueve = 0,1$, entre otras.
2. Fijamos la fracción de volumen y con ella calculamos el radio de las partículas. (Podría haberse hecho con radio fijo e ir variando el número de partículas, pero eso implicaba un tiempo de ejecución mucho mayor).
3. Iniciamos el sistema colocando de manera aleatoria las esferas. (Al colocar cada esfera se comprueba si han solapado. En ese caso, generamos una esfera nueva).
4. Evolucionamos el sistema moviendo las esferas. Se elige una esfera aleatoriamente, se mueve de manera aleatoria, se comprueban las condiciones de contorno infinitas (si sale por un lado vuelve por el otro), se comprueba si ha solapado con otra esfera (sin olvidar las imágenes de las esferas en los sistemas colindantes). En caso de solapar, colocamos la esfera escogida en su posición inicial.
5. Una vez realizados todos los pasos Monte-Carlo, se realiza el promedio de los valores de $g(r)$ obtenidos.

Para saber si una esfera solapaba con otra y para calcular $g(r)$ se definió una matriz en la que se guardaban las distancias entre las esferas. Puesto que esta matriz es simétrica, solo se usó una de sus mitades.

El criterio para medir la distancia mínima entre esferas (teniendo en cuenta las esferas pertenecientes a los sistemas imagen) fue la siguiente:

$$\begin{aligned} \text{si } dist_x > \frac{1}{2} &\Rightarrow dist_x = dist_x - 1 \\ \text{si } dist_x < -\frac{1}{2} &\Rightarrow dist_x = dist_x + 1 \end{aligned}$$

Este criterio consiste en un desplazamiento de longitud $L = 1$ a una de las esferas. Llamando i a la primera esfera y j a la segunda, el criterio consiste en dejar la esfera i fija y mover la esfera j . En el caso de que la distancia \bar{ij} sea mayor a 0,5, entonces desplazamos j una unidad a la izquierda (restamos 1). En caso de que la distancia sea negativa y mayor en módulo a 0,5, tendremos que mover la esfera j hacia la derecha (sumar 1) pues en este caso j está situada a la izquierda de i , por lo que restar implica alejarnos más.

Esta comprobación tiene que realizarse en cada dirección espacial. Añadir que para distancias menores a 0,5 no es necesario desplazar la esfera j pues desplazando solo conseguimos alejar las esferas entre sí. En la siguiente imagen se muestra un ejemplo del primer caso:

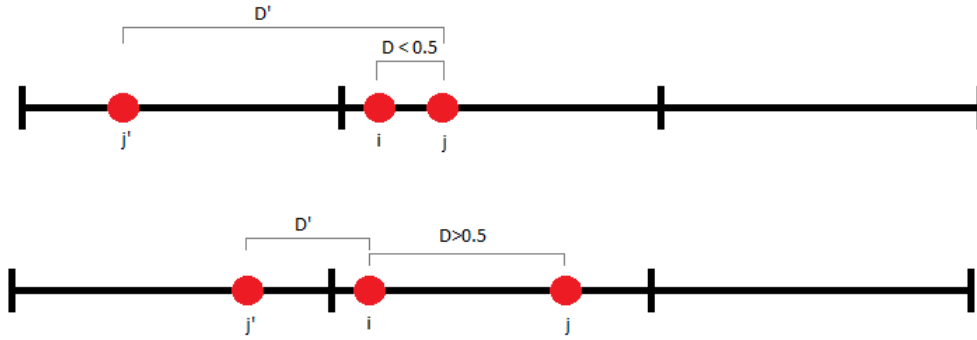


Figura 1: En el primer caso no hay que mover las esferas, pues desplazar j implica distancias más largas. Para el segunda caso, se tiene que desplazar j hacia la izquierda para conseguir una distancia más pequeña.

La función $g(r)$ promedio obtenida al finalizar la evolución del sistema se representa en la siguiente figura:

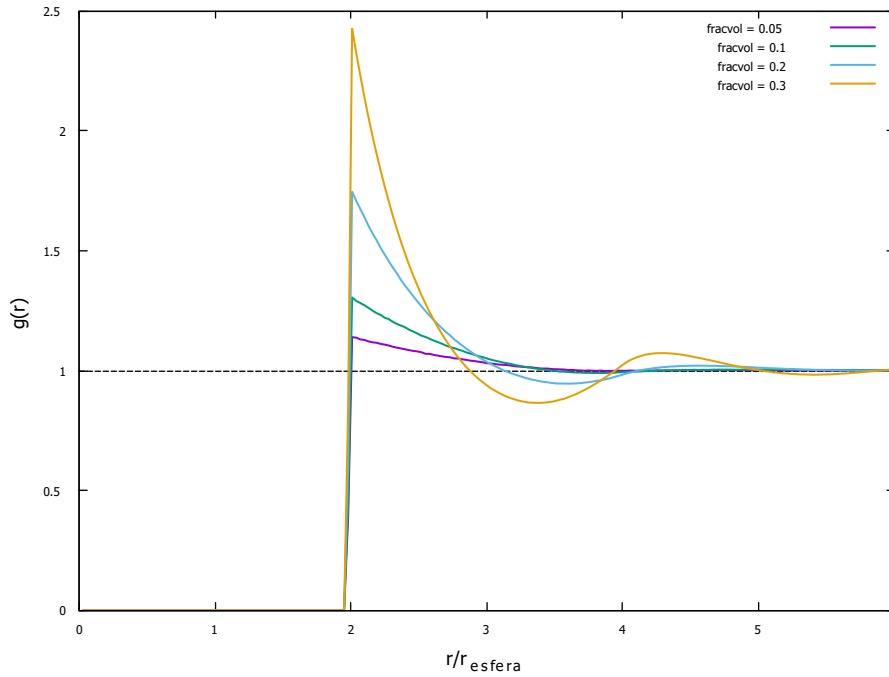


Figura 2: Función $g(r)$ para cada valor de fracción de volumen ϕ .

Los valores de presión los obtenemos a partir de la función $g(r)$ obtenida mediante la simulación numérica. Aplicando la Ecuación del virial se llega a la expresión de la presión:

$$\frac{p}{\rho kT} = 1 - \frac{2}{3}\pi\rho \int_0^\infty \frac{d(\beta u)}{dr} g(r) r^3 dr$$

donde, para el caso de esferas rígidas queda:

$$\frac{p}{\rho kT} = 1 + \frac{2}{3}\pi\rho\sigma^3 g(\sigma^+)$$

siendo $\sigma = 2R$ y $g(\sigma^+)$ el valor de la función $g(r)$ en el punto $r = 2R$ distinto de cero.

En la siguiente tabla recogemos los valores obtenidos numéricamente con los obtenidos por la ecuación (1):

ϕ	$P_{teórica}$	$P_{numérica}$	% dispersión
0,05	1,227	1,217	0,81
0,1	1,521	1,533	0,79
0,2	2,406	2,422	0,67
0,3	3,974	3,905	1,73

Tabla 1: Valores de presión para distintas fracciones de volumen. Se muestra el porcentaje de dispersión entre el valor teórico y numérico para comprobar esta desviación entre las medidas.

A continuación representamos la ecuación (1) junto con los valores de presión obtenidos mediante la simulación Monte-Carlo:

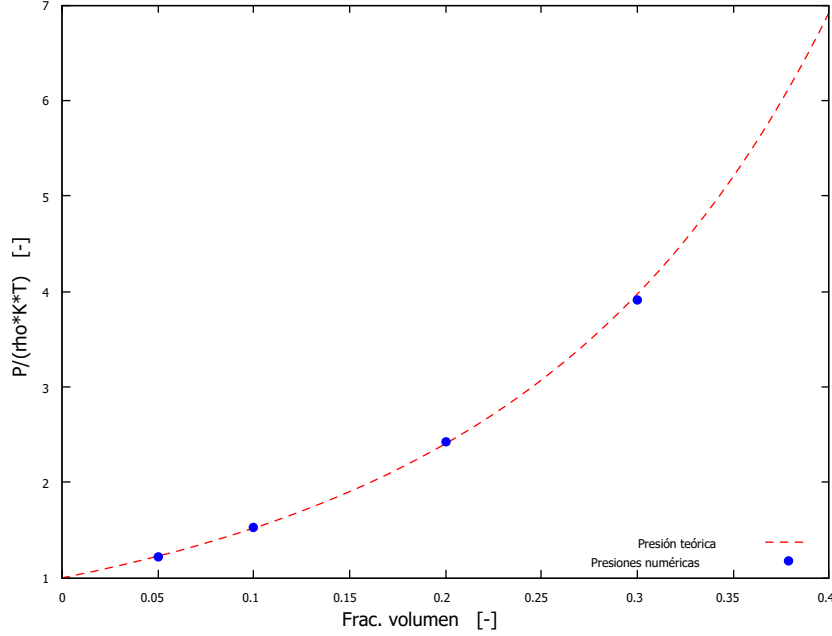


Figura 3: Representación de la ecuación de Carnahan-Starling junto con los valores de presión numéricos.

Concluimos entonces que los valores obtenidos de la presión mediante la simulación Monte-Carlo son correctos.