

Calculos de las funciones de distribución para líquidos motoámicos clásicos: r , $g(r)$, P y E

Brayan Iván de la Cruz Martínez,¹

Ruben Dario Navarro López,¹

¹ Universidad Autónoma de Nuevo León, FCFM, México, Monterrey N.L.

Matrículas en orden de aparición: 1904210, 1904527,

Grupo: 021

Jueves 17 de Noviembre del 2022

Key words: Energía – Presión – Partículas

1 INTRODUCCIÓN

La función de distribución radial mide el numero de partículas que se encuentran a una distancia $(r, r + dr)$ de cada partícula, esto nos permite obtener información termodinámica, como energía y presión a partir de magnitudes microscópicas, dándonos así una idea del estado del sistema.

En este proyecto hacemos uso de un programa realizado en Fortran el cual calcula r (posición) y $g(r)$ (función de distribución radial) para cada una de las ρ (densidad de partículas) de interés, para posteriormente calcular su energía y presión.

Luego de obtener los datos requeridos realizamos gráficas para ver el comportamiento de la función de distribución radial respecto a la posición para distintas densidades de partículas, así como gráficas de Densidad vs Energía y Densidad vs Presión.

Las gráficas mostradas en el reporte se hicieron con ayuda del Software especializado en graficación llamado **GnuPlot**.

1.1 Objetivos

- Optimizar el programa para obtener los datos requeridos.
- Graficar los datos para ver su comportamiento.

2 Marco teórico

2.1 Función de distribución radial

Consideremos un sistema con N partículas en un volumen V a una temperatura T , la energía potencial debido a la interacción de las partículas es $U_N(r_1, \dots, r_N)$ donde las coordenadas de las partículas son r_i con $i = 1, \dots, N$. La probabilidad de que una partícula i este en un intervalo dr_i viene dada por

$$P^N(r_1, \dots, r_N) dr_1, \dots, dr_N = \frac{e^{-\beta U_N}}{Z_N} dr_1, \dots, dr_N$$

donde Z_N es la función de partición canónica

Dado que el numero de partículas es muy grande nos conviene obtener la probabilidad de un sistema reducido, donde las posiciones de las primeras n partículas están

fijas en las posiciones r_1, \dots, r_n , por lo que integrando la ecuación anterior sobre las coordenadas no fijas obtenemos que

$$P^n(r_1, \dots, r_n) = \frac{1}{Z_N} \int e^{-\beta U_N} dr_{n+1}, \dots, dr_N$$

Ahora considerando que las partículas son idénticas es más conveniente preguntarse sobre la probabilidad de que cualquier partícula ocupe la posición r_1, \dots, r_n , es decir, considerar cualquier permutación de la probabilidad, para esto definimos la densidad de partículas como

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^n(r_1, \dots, r_n)$$

Viendo que para $n = 1$ es igual a la densidad total del sistema

$$\rho^{(1)}(r_1) = \rho = \frac{N}{V}$$

Así es como introducimos la función de correlación, dado que si los átomos fueran independientes $\rho^{(n)}$ sería igual a ρ^n

$$\rho^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \rho^n g^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$$

donde la función de correlación se define como

$$g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{V^n}{N^n} \frac{N!}{(N-n)!} P^n(r_1, \dots, r_n)$$

Para el caso $n = 2$ la función de correlación describe la correlación espacial entre dos partículas, mediante un sistema de coordenadas esféricamente simétrico podemos

$$g^{(2)}(r_1, r_2) = g(r_{12}) = g(r)$$

donde $g(r)$ es la función de distribución radial la cual solo depende de la distancia entre las partículas.

2.2 Cálculo de la energía

Con la ecuación

$$E = \frac{3}{2}NkT + kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_n}{\partial T} \right)_{N,V}$$

Podemos obtener

$$\frac{E}{NkT} = \frac{3}{2} + \frac{\rho}{2kT} \int_0^\infty u(r)g(r, \rho, T)4\pi r^2 dr \quad (1)$$

2.3 Cálculo de la presión

Recordando que la presión está dada por:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} = kT \left(\frac{\partial \ln Z_n}{\partial V} \right)_{N,T}$$

Obtenemos entonces que:

$$\frac{p}{kT} = \rho - \frac{\rho^2}{6kT} \int_0^\infty ru'(r)g(r)4\pi r^2 dr \quad (2)$$

Las ecuaciones anteriores 1 y 2 son las usadas en el programa donde hemos hecho $N = k = 1$ debido a la normalización con la que se ha corrido el programa.

2.4 Potencial Lennard-Jones

Los átomos o moléculas que se encuentran neutros son influenciados por dos fuerzas, una que se debe a la separación que existe entre ellas (fuerza atractiva) y una que se presenta cuando la separación es muy corta (resultado de la sobre-posición de los orbitales electrónicos¹).

El potencial de Lennard-Jones es un modelo matemático sencillo para representar dicho comportamiento físico.

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Donde cada una de las constantes representa:

- 1 : ϵ es la profundidad del potencial.
- 2 : σ es la distancia (finita) en la que el potencial entre partículas es cero.
- 3 : r es la distancia entre partículas.

El primer término corresponde al de la fuerza de repulsión y el segundo al de atracción.

Para los cálculos usados en nuestra simulación se hizo $\epsilon = \sigma = 1$ gracias a que los potenciales están normalizados, resultando en la ecuación:

$$V(r) = 4 \left[\frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6} \right]$$

Para el programa también se necesitó de su derivada la cual corresponde a:

$$V(r) = 4 \left[-\frac{1}{r^{13}} + \frac{1}{r^7} \right]$$

¹ Conocida también como repulsión de Pauli

3 PROCEDIMIENTOS

3.1 Funcionamiento del Programa

Para hacer los cálculos de cada una de las variables se modificó un programa que se tenía en Fortran el cual calculaba la r y $g(r)$. Se modificó el número de partículas de 256 a 768 (variable n) y también el número de pasos de 4,000 a 10,000 (variable $npasos$), en las líneas de código 12 y 25 que se muestran a continuación.

```

1  !
2  ! PLO: MD for Lennard-Jones particles
3  !
4  program DM
5  implicit real*8(a-h,o-z)
6  character(len=70) :: fn
7
8
9  120 format(12(1x,F4.2))
10
11
12  parameter (n=768, ngrx=1000)
13
14  dimension x(n),y(n),z(n)
15  dimension vx(n),vy(n),vz(n)
16  dimension fx(n),fy(n),fz(n)
17  dimension ig(1000)
18
19  real u,u_prime,E,P
20  real*4 r
21  common gr(ngrx)
22
23  rho=0.02
24  T=1.12
25  npasos=10000

```

Figure 1: Modificación del número de partículas y el número de pasos.

Luego de esto corrimos el programa para cada una de las ρ de nuestro interés, en nuestro caso en el dominio $[0.01, 0.99]$. Para hacer tal función el programa se modificó de tal forma que permitiera hacer los cálculos sin necesidad de cambiar la ρ manualmente, esto se logró con un *do while*, así por ejemplo el programa luego de hacer los cálculos para una ρ determinada crea un archivo llamado *0.01.dat* el cual contiene los valores de r y $g(r)$ para $\rho = 0.01$ se sigue este mismo proceso para $\rho = 0.02$, y así sucesivamente hasta llegar a $\rho = 0.99$ Figura 2.

Nombre	Fecha de modificación	Tipo	Tamaño
0.01	13/11/2022 13:54	Archivo DAT	5 KB
0.02	13/11/2022 13:59	Archivo DAT	5 KB
0.03	13/11/2022 14:04	Archivo DAT	5 KB
0.04	13/11/2022 14:09	Archivo DAT	5 KB
0.05	13/11/2022 14:15	Archivo DAT	5 KB
0.06	13/11/2022 14:19	Archivo DAT	5 KB
0.07	13/11/2022 14:23	Archivo DAT	5 KB
0.08	13/11/2022 14:27	Archivo DAT	5 KB
0.09	13/11/2022 14:32	Archivo DAT	5 KB
0.10	13/11/2022 14:36	Archivo DAT	5 KB
0.11	13/11/2022 14:40	Archivo DAT	5 KB
0.12	13/11/2022 14:44	Archivo DAT	5 KB
0.13	13/11/2022 14:49	Archivo DAT	5 KB
0.14	13/11/2022 14:53	Archivo DAT	5 KB
0.15	13/11/2022 14:57	Archivo DAT	5 KB
0.16	13/11/2022 15:01	Archivo DAT	5 KB

Figure 2: Archivos r vs $g(r)$ para una ρ respectiva.

Al termino de esto el programa crea un archivo llamado "*rho vs P.dat*" y "*rho vs E.dat*", los cuales contendrán los valores calculados de energía y presión para cada una de las ρ anteriormente usadas Figura 3.

0.86	13/11/2022 0:58	Archivo DAT	5 KB
0.87	13/11/2022 1:02	Archivo DAT	5 KB
0.88	13/11/2022 1:06	Archivo DAT	5 KB
0.89	13/11/2022 1:11	Archivo DAT	5 KB
0.90	13/11/2022 1:15	Archivo DAT	5 KB
0.91	13/11/2022 1:20	Archivo DAT	5 KB
0.92	13/11/2022 1:25	Archivo DAT	5 KB
0.93	13/11/2022 1:30	Archivo DAT	5 KB
0.94	13/11/2022 1:34	Archivo DAT	5 KB
0.95	13/11/2022 1:38	Archivo DAT	5 KB
0.96	13/11/2022 1:42	Archivo DAT	5 KB
0.97	13/11/2022 1:46	Archivo DAT	5 KB
0.98	13/11/2022 1:50	Archivo DAT	5 KB
0.99	13/11/2022 1:54	Archivo DAT	5 KB
DM_3	13/11/2022 13:48	Force 2.0 Source Fi...	7 KB
graficar	13/11/2022 17:07	Documento de tex...	1 KB
rho vs E	13/11/2022 16:39	Archivo DAT	5 KB
rho vs P	13/11/2022 16:41	Archivo DAT	5 KB

Figure 3: Archivos de E y P para las ρ usadas.

Para los cálculos de energía y presión se realizó una suma sobre los valores de r y $g(r)$ de tal forma que cumpliera la fórmula de su ecuación respectiva. Las líneas de código que hacen eso se muestran a continuación:

```

168
169
170
171
172 u = 4.0*((1.0/r)**12.0-(1.0/r)**6.0)
173 u_prima = 4.0*(-12.0*(1.0/r**13.0))
174 u_prima = u_prima + 4.0*(6.0*(1.0/r**7.0))
175
176
177 E = E + u*gdr*4.0*pi*r**2.0
178 P = P + r*u_prima*gdr*4.0*pi*r**2.0
179
180 end do
181
182 E = 1.5+ 0.5*rho*E
183 P = rho-1.0/6.0*(rho**2)*p
184
185 write(1,*)rho,E
186 write(2,*)rho,P
187
188
189 write(*,*)"Se completo para rho="
190 write(*,120)rho
191

```

Figure 4: Cálculo de P y E.

Donde en las 170-174, se muestran los cálculos del potenciales de Lennard-Jones y de su derivada.

Otra de las funciones del programa es que nos dice cuando se termino el proceso para una ρ determinada, mostrando en la terminal de Windows "Se ha completado para rho = #", Figura 5

```

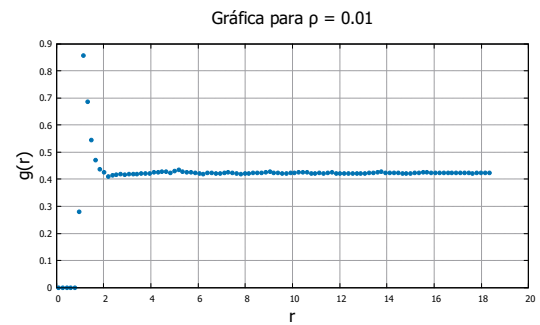
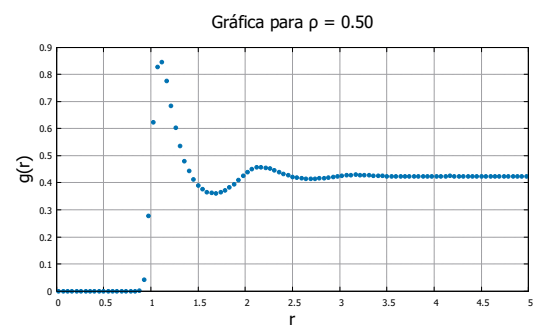
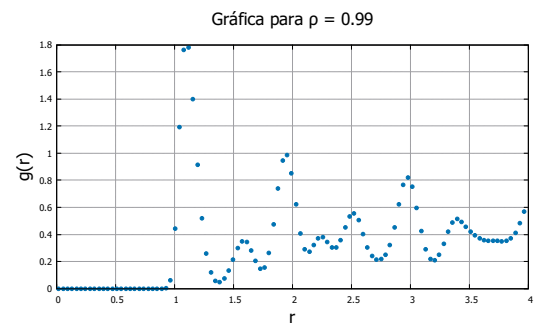
Se completo para rho=
0.02
Se completo para rho=
0.03
Se completo para rho=
0.04
Se completo para rho=
0.05
Se completo para rho=
0.06
Se completo para rho=
0.07
Se completo para rho=
0.08

```

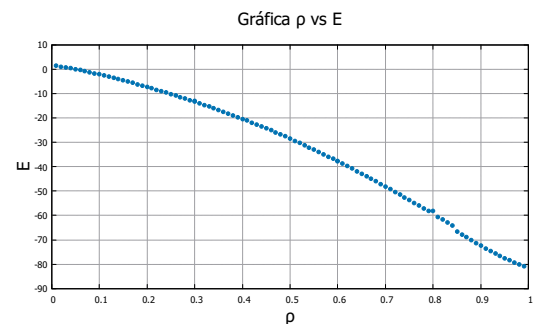
Figure 5: Terminal de Windows

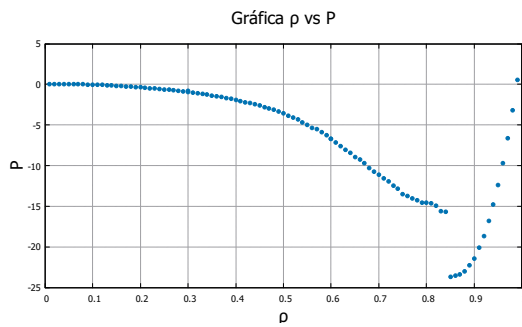
4 RESULTADOS

Luego de obtener los datos con el programa se procedió a graficarlos, a continuación se muestran algunas gráficas de r vs $g(r)$ para diversas ρ .

Figure 6: Gráfica r vs $g(r)$.Figure 7: Gráfica r vs $g(r)$.Figure 8: Gráfica r vs $g(r)$.

También se hizo lo mismo para los datos obtenidos para la presión y la energía.

Figure 9: ρ vs E

Figure 10: ρ vs P

Debido a la gran cantidad de datos obtenidos se optó por no colocarlos dentro del reporte, sin embargo se pueden encontrar, junto con el código del programa y las gráficas mostradas, en GitHub en el siguiente url: <https://github.com/runnnie/Calculos-de-r-g-r-E-y-P-con-Fortran>.

5 CONCLUSIÓN

Con lo anterior expuesto usamos los conceptos e ideas aprendidas durante el curso, el como la distribución radial mide el número de partículas que se encuentran entre una distancia de r y $r + dr$ y como con ella podemos calcular variables físicas de un líquido en cuestión, con las gráficas hechas logramos apreciar como es que al variar ρ se aprecia una variación en la $g(r)$ obtenida, esto se puede apreciar claramente al comparar las Figuras 6 y 8, se aprecia una mayor variación en $g(r)$ en esta última.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Lennard-Jones, J. E. Cohesion. Proceedings of the Physical Society 1931, 43, 461-482.
 McQuarrie, D. A. (1972). STATISTICAL MECHANICS (1.a ed., Vol. 1) [Electrónico]. Stuart A. Rice.