Aspectos Importantes para el Desarrollo de los proyectos de Simulación con MC

→ Energía
→ Ec de Estado

Expresión para Energía

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

$$E^* \equiv \beta \overline{E}$$

$$r^* \equiv \frac{r}{\sigma}$$

$$n^* \equiv \rho \sigma^3$$

$$\frac{E^*}{N} = \frac{3}{2} + \frac{4\pi\rho\sigma^3}{2}\int_0^{\infty} u^*(r^*)\, g(r^*)\, r^{*2}\, dr^*$$

$$\boxed{\frac{E^*}{N} = \frac{3}{2} + 2\pi n^* \int_0^{\infty} u^*(r^*)\, g(r^*)\, r^{*2}\, dr^*}$$

$$\underbrace{\int_0^{R_c} u^*(r^*)\, g(r^*)\, r^{*2}\, dr^*}_{\text{Cálculo Directo en Simulación}} + \text{ELRC}$$

$$\text{ELRC} = \int_{R_c}^{\infty} u^*\, r^{*2}\, dr^*$$

$$g(r) \approx 1 \quad r > R_c$$

Sobre Ec de Presión

(Caso General)

De las bases mecánico-Estadísticas sabemos que:

$$\frac{P}{\rho R_0 T} = 1 - \frac{4\pi\rho}{6 R_0 T}\int_0^\infty g(r)\,\frac{du}{dr}\cdot r^3\,dr$$

$$\Rightarrow \frac{P}{\rho R_0 T} = 1 - \frac{2\pi\rho}{3 R_0 T}\int_0^\infty g(r)\,\frac{du}{dr}\cdot r^3\,dr$$

Veamos:

$$\frac{P}{\rho R_0 T} = 1 - \underbrace{\frac{2\pi\rho}{3 R_0 T}\int_0^{R_c} g(r)\,\frac{du}{dr}\cdot r^3\,dr}_{\text{Cálculo Directo en Simulación}} \underbrace{- \frac{2\pi\rho}{3 R_0 T}\int_{R_c}^\infty g(r)\,\frac{du}{dr}\, r^3\,dr}_{\text{PLRC}}$$

Corrección de Largo Alcance a la Ec. de Presión

$$-\frac{2\pi\rho}{3 R_0 T}\int_{R_c}^\infty \frac{du}{dr}\cdot r^3\,dr$$

$\hookrightarrow \underset{r > R_c}{g(r) \approx 1}$

Forma del Virial de la Ec. de Edo. del Sistema

$$PV = N k_B T - \frac{1}{3} \overline{\sum_{i=1}^{N} \nabla_i U_N \cdot \vec{r}_i}$$

Cómo $\vec{f}_i = -\nabla_i U_N$

$$PV = N k_B T + \frac{1}{3} \overline{\sum_{i=1}^{N} \vec{f}_i \cdot \vec{r}_i} \qquad (1)$$

Veamos:

$$\sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i = \sum_i \sum_{j \neq i} \vec{r}_i \cdot \vec{f}_{ij}$$

$$= \frac{1}{2} \left[\sum_i \sum_{j \neq i} \vec{r}_i \cdot \vec{f}_{ij} + \sum_j \sum_{i \neq j} \vec{r}_j \cdot \vec{f}_{ji} \right]$$

3era ley Newton
$\vec{f}_{ji} = -\vec{f}_{ij}$

$$= \frac{1}{2} \left[\sum_i \sum_{j \neq i} \vec{r}_i \cdot \vec{f}_{ij} - \sum_j \sum_{i \neq j} \vec{r}_j \cdot \vec{f}_{ij} \right]$$

$$= \frac{1}{2} \left[\sum_i \sum_{j \neq i} (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \cdot \vec{f}_{ij} \right]$$

$$= \sum_i \sum_{j > i} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij} \qquad \rightarrow \vec{r}_{ij} \equiv \vec{r}_i - \vec{r}_j$$

$$= - \sum_i \sum_{j > i} \vec{r}_{ij} \cdot \nabla_{ij} u(r_{ij}) \qquad (2)$$

Sust. (2) en (1):

$$\boxed{PV = N k_B T - \frac{1}{3} \overline{\sum_i \sum_{j > i} \vec{r}_{ij} \cdot \nabla_{\vec{r}_{ij}} u(r_{ij})}} \qquad (3)$$

Implementación

en(3):
$$\vec{r}_{ij} \cdot \nabla_{\vec{r}_{ij}} u(r_{ij}) = (x_i - x_j)\frac{\partial u}{\partial x_{ij}} + (y_i - y_j)\frac{\partial u}{\partial y_{ij}} + (z_i - z_j)\frac{\partial u}{\partial z_{ij}}$$
$$= x_{ij}\frac{\partial u}{\partial x_{ij}} + y_{ij}\frac{\partial u}{\partial y_{ij}} + z_{ij}\frac{\partial u}{\partial z_{ij}}$$

Cómo: $r_{ij} = \sqrt{x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$

$$\frac{\partial u}{\partial x_{ij}} = \frac{\partial u}{\partial r_{ij}}\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_{ij}} = \frac{1}{\cancel{2}} \cdot \frac{1}{r_{ij}} \cancel{2} x_{ij} \cdot \frac{\partial u}{\partial r_{ij}} = \frac{x_{ij}}{r_{ij}}\frac{\partial u}{\partial r_{ij}}$$

$\therefore$
$$\frac{\partial u}{\partial x_{ij}} = \frac{x_{ij}}{r_{ij}}\frac{\partial u}{\partial r_{ij}}$$
$$\frac{\partial u}{\partial y_{ij}} = \frac{y_{ij}}{r_{ij}}\frac{\partial u}{\partial r_{ij}}$$
$$\frac{\partial u}{\partial z_{ij}} = \frac{z_{ij}}{\partial r_{ij}}\frac{\partial u}{\partial r_{ij}}$$

$$\Rightarrow \vec{r}_{ij} \cdot \nabla_{\vec{r}_{ij}} u(r_{ij}) = x_{ij}\left(\frac{x_{ij}}{r_{ij}}\frac{\partial u}{\partial r_{ij}}\right) + y_{ij}\left(\frac{y_{ij}}{r_{ij}}\frac{\partial u}{\partial r_{ij}}\right) + z_{ij}\left(\frac{z_{ij}}{r_{ij}}\frac{\partial u}{\partial r_{ij}}\right)$$
$$= \left[\frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2 + z_{ij}^2}{r_{ij}}\right]\left(\frac{\partial u}{\partial r_{ij}}\right)$$
$$= r_{ij}\left(\frac{\partial u}{\partial r_{ij}}\right) \qquad (4)$$

Sust. (4) en (3):
$$\boxed{PV = Nk_BT - \frac{1}{3}\overline{\sum_i \sum_{j>i} r_{ij}\frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}}}}$$

o en forma reducida:

$$r_{ij}^* \equiv \frac{r_{ij}}{\sigma}$$

$$u^* \equiv \beta u$$

$$p^* \equiv \beta \sigma^3 p$$

$$n^* \equiv \rho \sigma^3$$

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{N}{L^3}$$

Podemos escribir:

$$\boxed{p^* = n^* - \frac{n^*}{3N} \sum_i \sum_{j>i} r_{ij}^* \frac{\partial u^*}{\partial r_{ij}^*}} \qquad (5)$$

o bien:

$$\boxed{p^* = n^* - \frac{1}{3V^*} \sum_i \sum_{j>i} r_{ij}^* \frac{\partial u^*}{\partial r_{ij}^*}}$$

$$p^* = n^* - \frac{1}{3L^{*3}} \sum_i \sum_{j>i} \underbrace{r_{ij}^* \frac{\partial u^*}{\partial r_{ij}^*}}_{\text{Se calcula hasta } R_c}$$

$$\Rightarrow \boxed{p^* = n^* - \frac{1}{3V^*} \sum_i \sum_{j>i} r_{ij}^* \frac{\partial u^*}{\partial r_{ij}^*} + p^*_{LRC}}$$