



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

DESARROLLO EXPERIMENTAL II
PROYECTO SOBRE SIMULACIÓN DE MONTE CARLO

EQUIPO:

CORONADO GOMEZ KEYLA
GONZÁLEZ MONTOYA SOFÍA
VALENZUELA CHAPARRO HUGO DE JESÚS

DOCENTE:

LAURA LORENIA YEOMANS REYNA

22 DE DICIEMBRE DE 2019

1. Introducción

La estructura de un líquido está fuertemente determinada por las interacciones repulsivas de corto alcance, y estudios con simulaciones computacionales se han utilizado para mostrar que estas interacciones repulsivas de corto alcance pueden modelarse como de núcleo duro (esferas duras). Para modelar un líquido, sin embargo, se requiere el concurso de una componente atractiva como parte del potencial de interacción entre las partículas del sistema.

Una de las ecuaciones de estado más importantes y que históricamente se han planteado para describir a los líquidos y la coexistencia líquido-vapor ha sido la ecuación de estado de Van der Waals:

$$(p + \frac{N^2}{V^2}a)(V - Nb) = NK_B T \quad (1)$$

En este trabajo se tratará de encontrar los coeficientes a y b mediante simulación, mismos que pueden obtenerse con la teoría de perturbaciones de Zwanzig de la siguiente manera:

$$a = -2\pi \int_{\sigma}^{\infty} u^{(1)}(r)r^2 dr \quad (2)$$

$$b = \frac{2\pi\sigma^3}{3} \quad (3)$$

donde σ es el diámetro de esfera dura, que corresponde al potencial de interacción repulsivo del sistema de referencia y $u^{(1)}$ el potencial de interacción atractivo que se considera como la parte perturbativa del potencial de interacción entre las partículas del sistema, es decir

$$u(r) = u^{HS}(r) + u^{(1)} \quad (4)$$

2. Contexto

La meta de este proyecto es poder obtener las ecuaciones (2) y (3) con simulaciones moleculares dejando de lado aproximaciones teóricas. Para obtener (2) asumimos que:

$$g_{HS}(r) \approx \begin{cases} 0 & r \leq \sigma \\ 1 & r > \sigma \end{cases} \quad (5)$$

y consistentemente, que la función de distribución radial de contacto $g_{HS}(\sigma^+) \approx 1$, para la ec. (3), es decir se considera que la integral de configuración del sistema de referencia de esferas duras se puede escribir como:

$$Z_N^{(0)} \approx (V - Nb)^N$$

pero la teoría de perturbaciones de Zwanzig a primer orden en β , lleva a

$$Z_N = Z_N^{(0)} e^{\beta a N \rho} \quad (6)$$

donde ρ es la concentración correspondiente, además

$$Z_N^{(0)} = Z_N^{HS} \quad (7)$$

el parámetro en términos de la distribución radial queda

$$a(\rho) = -2\pi \int_{\sigma}^{\infty} u^{(1)}(r) g_{HS}(r) r^2 dr \quad (8)$$

De acuerdo al contexto del ensemble canónico, la ecuación de estado se obtiene a partir de la relación:

$$p = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z_N}{\partial V} \right)_T \quad (9)$$

se puede mostrar, haciendo uso de la ec. (6) y recordando que la $g_{HS}(r)$ depende de la concentración, que la ecuación de estado es de la forma:

$$p = p_{HS} - \rho^2 [a(\rho) + \rho \cdot \left(\frac{\partial a(\rho)}{\partial \rho} \right)_T] \quad (10)$$

donde la ecuación de estado de esferas duras está dada como

$$p_{HS} = \rho K_B T \left[1 + \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \rho g_{HS}(\sigma^+) \right] \quad (11)$$

Luego entonces, si somos capaces de simular un sistema de esferas duras y extraer de ella la función de distribución radial $g_{HS}(r)$ y en particular un buen valor de la gdr de contacto $g_{HS}(\sigma^+)$ entonces será posible obtener la ecuación de estado del sistema a partir de las ecs. (10) y (8) y establecer con ello un escenario comparativo teoría-simulación con la ecuación de van del Waals (1). Ello nos permitirá apreciar y valorar de primeros principios, las hipótesis inherentes a esta importante ecuación de estado y a la ecuación de estado de esferas duras de la ec. (11).

3. Metodología

3.1. Potencial perturbativo

A nuestro equipo le tocó trabajar con la parte atractiva del potencial de Yukawa (AY) como potencial perturbativo:

$$u^1(r) = -\epsilon \frac{e^{-\lambda[(r/\sigma)-1]}}{(r/\sigma)}, \quad r > \sigma \quad (12)$$

3.2. Reducción de variables

Se utilizó la reducción sigma-beta, es decir reducimos con el diámetro de las esferas y con la energía $K_B T$. Definimos la posición, energía, presión y temperaturas reducidas, respectivamente, de la siguiente manera:

$$r^* \equiv \frac{r}{\sigma} \quad (13)$$

$$u^*(r) \equiv \frac{u(r)}{K_B T} = \beta u(r) \quad (14)$$

$$p^* \equiv \frac{p\sigma^3}{K_B T} = \beta p\sigma^3 \quad (15)$$

$$T^* \equiv \frac{K_B T}{\epsilon} = \frac{1}{\beta\epsilon} = \frac{1}{\epsilon^*} \quad (16)$$

con

$$\beta = \frac{1}{K_B T} \quad (17)$$

Así mismo, la concentración reducida n^* se relaciona con la concentración ρ como:

$$n^* \equiv \rho\sigma^3 \quad (18)$$

3.2.1. Presión

Ahora, para reducir la ecuación de la presión de esferas duras P_{HS} la multiplicamos por $\beta\sigma^3$

$$p_{HS} \cdot \beta\sigma^3 = \rho K_B T \cdot \beta\sigma^3 \cdot [1 + \frac{2}{3}\pi\sigma^3 \rho g_{HS}(\sigma^+)]$$

Pero debido a las ecuaciones (17) y (18), queda

$$p_{HS}^* = n^* [1 + \frac{2}{3}\pi n^* g_{HS}(\sigma^+)]$$

O bien, considerando que las esferas son de diámetro unitario, definimos

$$b^* \equiv \frac{2}{3}\pi g_{HS}(1^+) \quad (19)$$

para tener

$$p_{HS}^* = n^* [1 + n^* b^*] \quad (20)$$

Similarmente, para reducir la presión p , multiplicamos la respectiva ecuación por $\beta\sigma^3$

$$p \cdot \beta \sigma^3 = p_{HS} \cdot \beta \sigma^3 - \rho^2 \cdot \beta \sigma^3 [a(\rho) + \rho \cdot (\frac{\partial a(\rho)}{\partial \rho})_T]$$

sabiendo que $n^* \equiv \rho \sigma^3$, escribimos

$$p^* = p_{HS}^* - \frac{n^{*2}}{\sigma^6} \cdot \beta \sigma^3 [a(n^*) + \frac{n^*}{\sigma^3} \cdot (\frac{\partial a(\rho)}{\partial \rho})_{T^*}]$$

Por otro lado, utilizando la regla de la cadena tenemos

$$\frac{\partial a(\rho)}{\partial \rho} = \frac{\partial a(n^*)}{\partial n^*} \frac{\partial n^*}{\partial \rho} = \sigma^3 \cdot \frac{\partial a(n^*)}{\partial n^*}$$

sustituyendo este resultado

$$p^* = p_{HS}^* - \frac{n^{*2}}{\sigma^3} \cdot \beta [a(n^*) + \frac{n^*}{\sigma^3} \cdot \sigma^3 (\frac{\partial a(n^*)}{\partial n^*})_{T^*}]$$

Distribuyendo

$$p^* = p_{HS}^* - n^{*2} [\frac{\beta}{\sigma^3} a(n^*) + n^* (\frac{\partial \frac{\beta}{\sigma^3} a(n^*)}{\partial n^*})_{T^*}]$$

Definimos

$$a^* \equiv \frac{\beta}{\sigma^3} a(n^*) \tag{21}$$

para obtener la ecuación reducida

$$p^* = p_{HS}^* - [a^* + n^* (\frac{\partial a^*}{\partial n^*})_{T^*}] n^{*2} \tag{22}$$

3.2.2. Potencial de Yuwaka

Viendo la ecuación (12) se observa que por su forma la posición ya está reducida, así multiplicamos al potencial solo por β

$$u^1(r) \cdot \beta = -\epsilon \cdot \beta \frac{e^{-\lambda[r^*-1]}}{r^*}$$

$$u^{*(1)}(r) = -\epsilon^* \frac{e^{-\lambda[r^*-1]}}{r^*}$$

O bien, separando exponenciales, y poniendo en términos de la temperatura reducida sabiendo que $\epsilon^* = 1/T^*$, se tiene el potencial reducido

$$u^{*(1)}(r) = -\frac{1}{T^*} \frac{e^\lambda e^{-\lambda r^*}}{r^*}, \quad r^* > 1 \tag{23}$$

3.3. Parámetros críticos

3.3.1. Parámetros termodinámicos críticos en función de a y b

De acuerdo a la termodinámica clásica, los puntos críticos de los diagramas de fase P-V se obtienen de

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (24)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (25)$$

Despejamos p de la ecuación de Van Der Waals (1), y se obtiene

$$p = \frac{NRT}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2} \quad (26)$$

Derivando respecto a V

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = NRT \frac{\partial}{\partial V} [(V - Nb)^{-1}] - aN^2 \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{V}\right)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{-NRT_c}{(V_c - Nb)^2} + 2aN^2 \frac{1}{V_c^3}$$

y, de acuerdo a la relación (24) se cumple

$$\frac{-NRT_c}{(V_c - Nb)^2} + 2aN^2 \frac{1}{V_c^3} = 0 \quad (27)$$

Derivando de nuevo respecto a V

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = -NRT_c \frac{\partial}{\partial V} (V - Nb)^{-2} + 2aN^2 \frac{\partial}{\partial V} V_c^{-3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2NRT_c}{(V - Nb)^3} - 6aN^2 \frac{1}{V_c^4}$$

Por la relación (25), se cumple

$$\frac{2NRT_c}{(V - Nb)^3} - 6aN^2 \frac{1}{V_c^4} = 0 \quad (28)$$

Para relacionar algebraicamente las ecuaciones (27) y (28), despejamos T_c de (27)

$$T_c = \frac{2aN^2(V_c - Nb)^2}{NRV_c^3} \quad (29)$$

y sustituimos en (28)

$$\frac{2NR}{(V - Nb)^3} \frac{2aN^2(V_c - Nb)^2}{NRV_c^3} = 6aN^2 \frac{1}{V_c^4}$$

simplificando

$$\frac{4V_c}{V_c - Nb} = 6$$

Por lo tanto, el parámetro crítico del volumen

$$V_c = 3Nb \quad (30)$$

o bien, como volumen molar

$$V_{mc} = 3b \quad (31)$$

Ahora, sustituyendo (30) en (29) para conocer T_c

$$T_c = \frac{2aN^2(3Nb - Nb)^2}{NR(3Nb)^3}$$

realizando simplificaciones algebraicas se llega a que la temperatura crítica es

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (32)$$

Por último, para la presión sustituimos (32) y (30) en (26)

$$p_c = \frac{NR}{3Nb - Nb} \cdot \frac{8a}{27Rb} - a \frac{N^2}{(3Nb)^2}$$

realizando simplificaciones se llega a que la presión crítica es

$$p_c = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2} \quad (33)$$

3.3.2. Obtención teórica de los parámetros a y b de acuerdo al potencial de Yukawa

De acuerdo a la teoría de perturbaciones de Zwanzig, los parámetros a y b pueden obtenerse de las ecuaciones (2) y (3), respectivamente.

En forma reducida y debido al que el diámetro de las esferas duras considerado es unitario, el parámetro b queda

$$b^* = \frac{2\pi}{3} \quad (34)$$

Así mismo de la ecuación (2), el parámetro a reducido con $\sigma = 1$, se puede expresar como

$$a^* = -2\pi \int_1^\infty u^{*(1)}(r^*) r^{*2} dr^* \quad (35)$$

Sustituyendo el potencial perturbativo de Yukawa reducido, ecuación (23) en (35), se tiene

$$a^* = \frac{2\pi e^\lambda}{T^*} \int_1^\infty r^* e^{-\lambda r^*} dr^* \quad (36)$$

Considerando que $\lambda > 0$, la integral

$$I = \int_1^{\infty} r^* e^{-\lambda r^*} dr^*$$

puede hacerse analíticamente por partes con $U = r^*$, $dU = dr^*$ y $dV = e^{-\lambda r^*} dr^*$, $V = -\frac{1}{\lambda} e^{-\lambda r^*}$, teniendo:

$$I = -\frac{r^*}{\lambda} e^{-\lambda r^*} \Big|_1^{\infty} + \frac{1}{\lambda} \int_1^{\infty} e^{-\lambda r^*} dr^*$$

El primer término se va a cero evaluado en el infinito, mientras que el segundo término es una integral analítica, entonces

$$I = \frac{1}{\lambda} e^{-\lambda} + \frac{1}{\lambda} \cdot \left(-\frac{1}{\lambda}\right) e^{-\lambda r^*} \Big|_1^{\infty}$$

similarmemente, el segundo término se va a cero en el infinito, así

$$I = \frac{1}{\lambda} e^{-\lambda} + \frac{1}{\lambda^2} e^{-\lambda}$$

factorizando y reacomodando

$$I = \frac{\lambda+1}{\lambda^2} e^{-\lambda}$$

De esta forma, la ecuación (36) queda

$$a^* = \frac{2\pi e^{\lambda}}{T^*} \cdot \frac{\lambda+1}{\lambda^2} e^{-\lambda}$$

El parámetro reducido, a^* , es entonces

$$a^* = \frac{2\pi}{T^*} \frac{(\lambda+1)}{\lambda^2} \quad (37)$$

Quedando en función de la temperatura reducida T^* y del parámetro λ del potencial de Yukawa atractivo.

3.4. Funciones de distribución radial de HS

Para comenzar con la exploración se adaptó el código de Monte Carlo a tres dimensiones para tratar con potencial de esferas duras y obtener las funciones de distribución radial para un rango de concentraciones reducidas de 0.1 a 0.55 con incremento de 0.05, teniendo en total diez mediciones.

Se trabajó con 200 partículas y un total de 25,000 configuraciones con 5,000 configuraciones de termalización y 0.5 como razón de aceptación. Se utilizó una configuración inicial aleatoria sin traslapes. De aquí se obtuvieron las $g(r)$ de contacto por cada concentración dada y se escribieron en un archivo de datos, esto para facilitar el cálculo de la presión para el potencial de esferas duras.

3.5. Ecuación de presión de HS

Para potenciales centrales de sistemas tridimensionales, utilizando las variables reducidas, tenemos

$$p^* = n^* - \frac{2\pi n^{*2}}{3} \int_0^\infty g(r^*) \frac{du^*(r^*)}{dr^*} r^{*3} dr^* \quad (38)$$

Para el potencial de esferas duras se hace uso de una función $y(r)$

$$y(r^*) \equiv g(r^*) e^{u(r^*)} \quad (39)$$

Y entonces la ecuación (38) se puede reescribir como

$$p^* = n^* - \frac{2\pi n^{*2}}{3} \int_0^\infty y(r^*) e^{u(r^*)} \frac{du^*(r^*)}{dr^*} r^{*3} dr^* \quad (40)$$

Y haciendo uso de la función de Heaviside podemos obtener la ecuación de presión reducida para un potencial de esferas duras:

$$p^* = \left(1 + \frac{2\pi n^*}{3} g(1^+)\right) n^* \quad (41)$$

De aquí obtenemos la ecuación de presión para cada concentración utilizada con su respectiva $g(1^*)$. Como escenario comparativo se realizó una gráfica de la ecuación de estado de esferas duras junto con la ecuación de estado de gas ideal y la ecuación de estado de Carnahan-Starling para un sistema de esferas duras, las cuales se reducen de la siguiente manera.

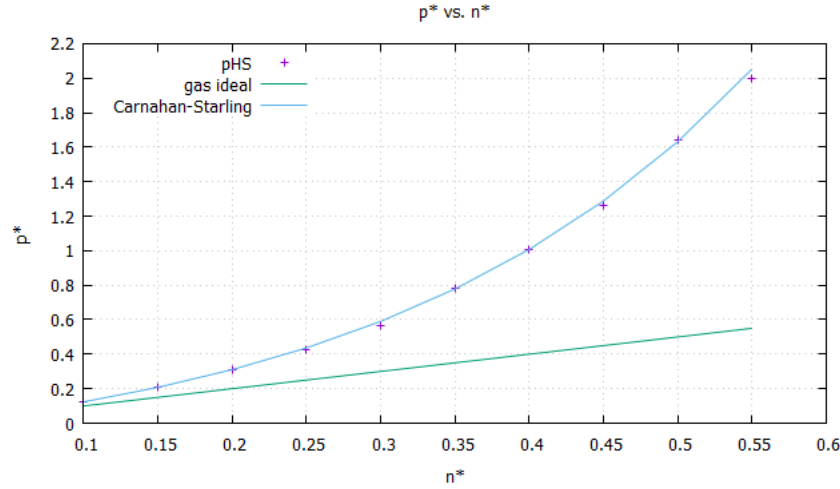
Ecuación de gas ideal:

$$p^* = n^* \quad (42)$$

Ecuación de Carnahan-Starling:

$$p^* = \frac{1 + \Phi + \Phi^2 - \Phi^3}{(1 - \Phi)^3} n^* \quad (43)$$

A continuación se muestra la gráfica con la comparación entre las tres ecuaciones de presión como función de la concentración reducida.



3.6. $a^*(n^*)$ y $b^*(n^*)$

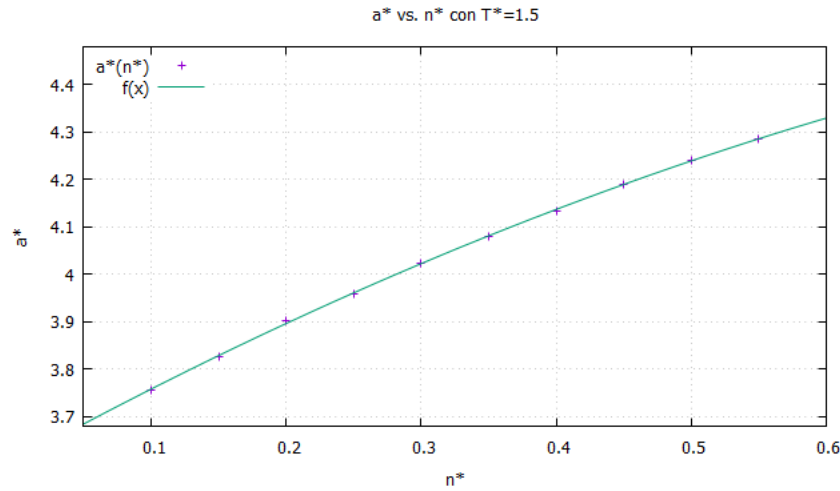
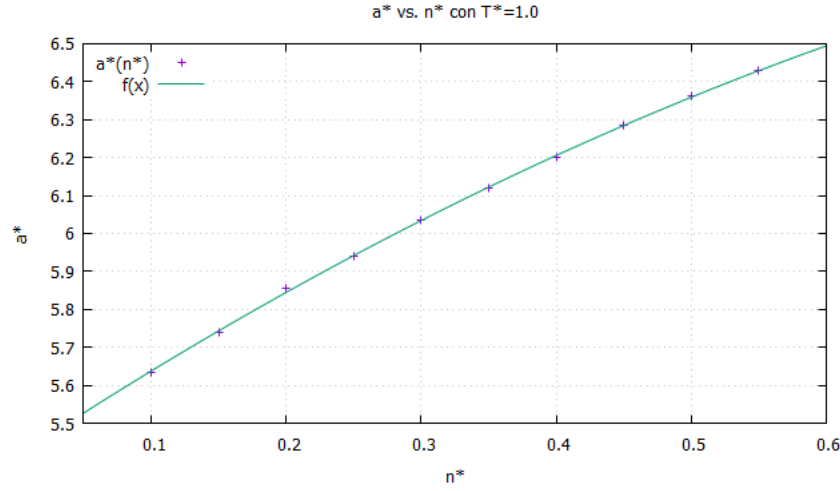
Para calcular la variable $a^*(n^*)$ se utilizó el software OriginPro 2016 para realizar la integral numérica:

$$a^*(n^*) = -2\pi \int_1^\infty u^{*(1)} g_{HS}(r^*) r^{*2} dr^* \quad (44)$$

Haciendo uso de la ecuación (23) para el potencial perturbativo y los datos obtenidos por Montecarlo para la $g(r)$ con los parámetros sugeridos en el artículo de referencia, $\lambda=1.8$ para $T^*=1.5$ y $T^*=1.0$. Para el cálculo de $b^*(n^*)$ se utilizó la ecuación (19) con los valores de contacto de la función de distribución radial para cada una de las concentraciones.

3.7. Ajuste de $a^*(n^*)$

Se utilizó Gnuplot para la obtención de un ajuste no lineal, el cual permite calcular la derivada de $a^*(n^*)$ con respecto a n^* para poder calcular la ecuación de presión de Zwanzig. Para este caso en particular se utilizó un ajuste con una ecuación cuadrática para las dos temperaturas reducidas.



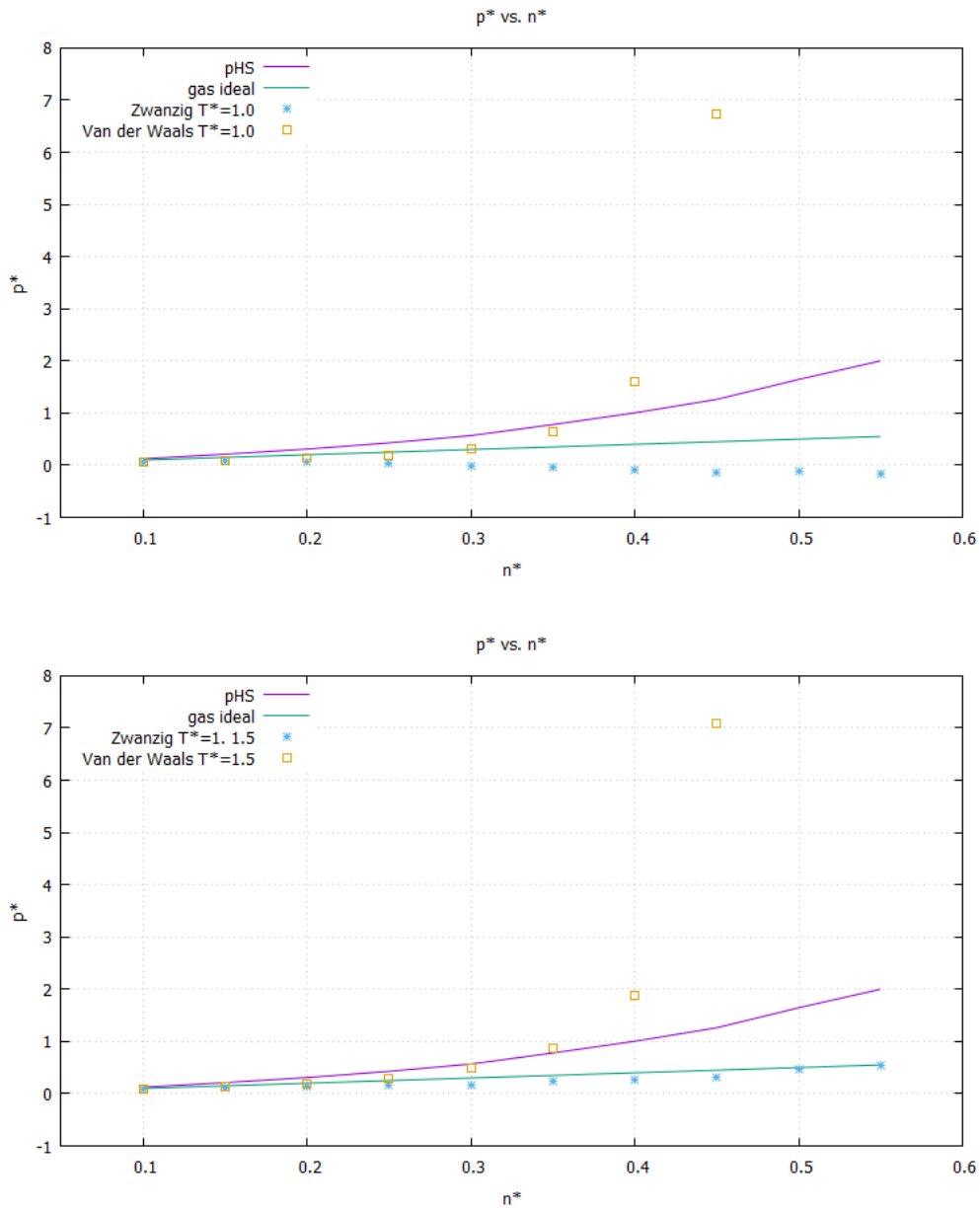
3.8. Ecuación de presión con la teoría de perturbaciones de Zwanzig

Con todos los resultados obtenidos en las secciones previas podemos calcular la ecuación de estado con la teoría de perturbaciones de Zwanzig, estos cálculos se realizaron con OriginPro 2016 y después graficados en Gnuplot.

De la ecuación (22), los valores de $a^*(n^*)$ y $b^*(n^*)$ y con la derivada de la curva ajustada obtenemos la ecuación de presión. Como escenario comparativo comparamos gráficamente con la ecuación de estado de gas ideal, de esferas duras (obtenida anteriormente), y de Van der Waals, la cual se reduce de la siguiente manera:

$$p^* = \frac{n^*}{1 - \frac{2\pi}{3}n^*} - \frac{2\pi(\lambda + 1)}{T^* \lambda^2} n^{*2} \quad (45)$$

Sustituyendo los respectivos valores para λ y T^* . De aquí se obtuvieron las gráficas siguientes.



En las cuales se especifica cada ecuación de presión con un color distinto.

4. Comentarios

Una complicación que se dio al tratar de reducir la presión de la ecuación (10) fue que no daban los resultados esperados, y eso se debía a que no se estaba considerando usar la regla de la cadena para pasar la derivada respecto a ρ a n^* . Una vez corregido eso se obtuvo lo esperado, lo cual puede verse poco antes de llegar a la ecuación (22).

En la ecuación de presión de esferas duras hubo complicación por utilizar una reducción de variables distinta a la que se utiliza en todo el proyecto, por lo que se

tuvo que corregir eso para darse cuenta que tiene apariencia similar a la ecuación de estado de Carnahan-Starling.

En nuestro proyecto tuvimos la ventaja de trabajar con un potencial continuo, y de forma tal que la integral de la ecuación (2) pudo hacerse analíticamente en la aproximación teórica.