

líquidos

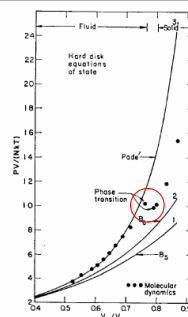
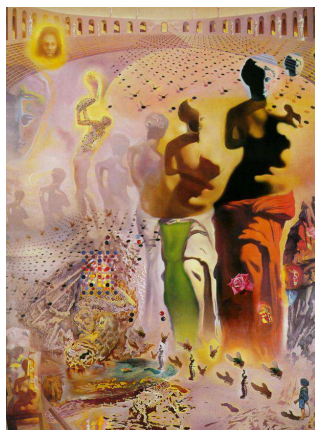


FIG. 3. Plot of $PV/(NkT)$ versus V_0/V for hard disks. V_0 is the volume at closest-packing, $N\pi^2/3/2$. The curves are: (1) virial series including B_0 , (2) virial series including B_0 and B_1 and (3) a Padé approximant. Molecular dynamics results of Alder and Wainwright (Ref. 13) are indicated by $\bullet\bullet\bullet$.

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS VOLUME 40, NUMBER 4 15 FEBRUARY 1964
Fifth and Sixth Virial Coefficients for Hard Spheres and Hard Disks*
FRANK H. REE AND WILLIAM G. HOVER
Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Livermore, California
(Received 12 August 1963)

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS VOLUME 36, NUMBER 10 MAY 15, 1962

Fourth Virial Coefficients for the 12-6 Potential

J. A. BAKER AND J. J. MONAGHAN

Division of Physical Chemistry, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Melbourne, Australia
(Received January 8, 1962)

A satisfactory numerical method for evaluating fourth virial coefficients for angle-independent intermolecular potential energy functions is developed. The method is based on an expansion in Legendre polynomials which reduces the numerical problem from sixfold integration to triple integration, thus bringing it within the capacity of modern computers. The method is tested by some calculations for square-well potentials and then used to calculate fourth virial coefficients for the Lennard-Jones 12-6 potential. Using the fourth virial coefficients, critical constants for a 12-6 fluid are calculated and compared with experimental values for argon. The calculated and experimental critical temperatures and pressures agree to within 5% and the critical volumes to within 15%.

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS VOLUME 21, NUMBER 6 JUNE, 1953

Equation of State Calculations by Fast Computing Machines

NICHOLAS METROPOLIS, ARIANNA W. ROSENBLUTH, MARSHALL N. ROSENBLUTH, AND AUGUSTA H. TELLER,
Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, New Mexico

AND

EDWARD TELLER,* *Department of Physics, University of Chicago, Chicago, Illinois*
(Received March 6, 1953)

A general method, suitable for fast computing machines, for investigating such properties as equations of state for substances consisting of interacting individual molecules is described. The method consists of a modified Monte Carlo integration over configuration space. Results for the two-dimensional right-sphere system have been obtained on the Los Alamos MANIAC and are presented here. These results are compared to the free volume equation of state and to a four-term virial coefficient expansion.

liquidos

Respecto del desarrollo del virial:

Hoover et.al. compararon desarrollos hasta el 5^{to} y 6^{to} vs. estudios de dinamica molecular para discos rigidos y encontraron que era correcta hasta

Cerca de la transición de fase

Funciones Distribucion

Cual es la probabilidad de que, dado un sistema de N partículas a volumen V y temperatura T , la partícula 1 este en dr en derredor de r_1 , la 2 en dr_2 respecto de r_2

$$P^{(N)}(r_1, r_2, r_3, \dots) dr_1 dr_2 dr_3 \dots = \frac{\exp(-\beta U_N) dr_1 \dots dr_N}{Z_N}$$

Donde Z_N es la integral configuracional.

Sea ahora $n < N$, la reducción de los anterior da

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

cualesquiera

Si consideramos que las partículas son indistinguibles, la proba de que una partícula este en dr_1 de r_1 .

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

La $\rho^{(i)}$ mas simple es la $\rho^{(1)}$ que es la proba de encontrar una partícula en r_1

$$\frac{1}{V} \int \rho^{(1)}(r) dr = \frac{N}{V} = \rho = \text{densidad}$$

Definimos ahora la funcion de correlacion $g^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$ tal que

$$\rho^{(n)} = \rho^n g^{(n)}$$

Con $\rho^n = [\rho^{(1)}]^n$

De donde

$$g^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{V^n}{N^n} \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int \dots \int \exp(-\beta U_N) dr_{n+1} \dots dr_N}{Z_N}$$

O sea que $g^{(n)} = \frac{\rho^{(n)}}{\rho^n} = \frac{\rho^{(n)}}{(\frac{\rho}{V})^n}$

Comenzamos el analisis de la $g^{(2)}(r_1, r_2)$

(Se mide experimentalmente con gran precision por ejemplo por scattering de rayos x).

Llamaremos $g^{(2)}(r_1, r_2) \equiv g(r) \equiv g(r_{12})$ (\Rightarrow valido para potenciales esfericos) Atención

En este caso $\rho^{(2)} = \rho^2 g(r)$ que me da la probabilidad de

En este caso $\rho^{(2)} = \rho^2 g(r)$ que me da la probabilidad de que dada una partícula en una cierta posición tenga otra a una dada distancia para toda posición.

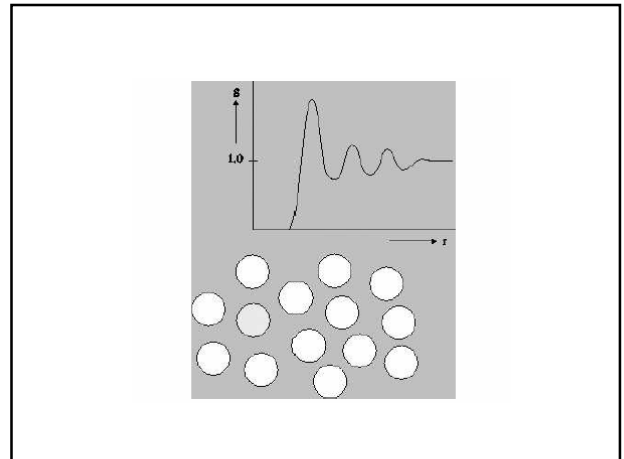
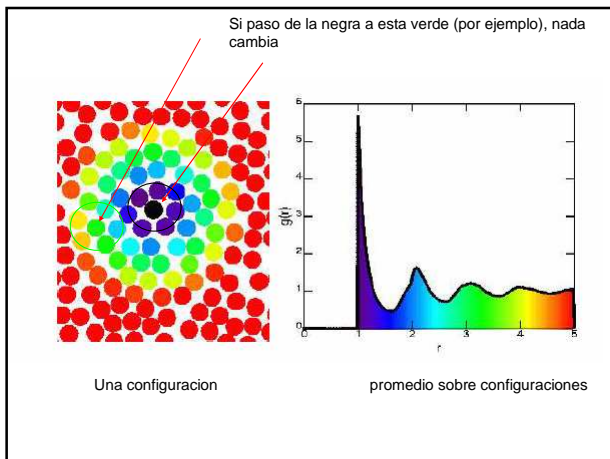
Supongamos que ahora coloco una partícula en el origen y estudio la probabilidad de encontrar otra a distancia r ($\rightarrow \infty$)

$$\int \rho g(r) 4\pi r^2 dr = N - 1 \rightarrow N \quad (*)$$

a) $g(r) \rightarrow 0$ con $r \rightarrow 0$, pues siempre hay repulsion " ∞ "

b) $g(r) \rightarrow 1$ con $r \rightarrow \infty$, pues el efecto de la partícula en el origen se borra y el sistema debiera verse homogéneo a largas distancias

(*) cuando integro sobre todo el espacio me da las N-1 partículas restantes



Relacion entre $g(r)$ y la termodinamica

a) La energia en funcion de $g(r)$

$$Q_N = \frac{Z_N}{N!k^{3N}}$$

$$A = \ln Q_N / (-\beta)$$

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2m} + U(x_1, y_1, \dots)$$

Si suponemos un potencial de interaccion de dos cuerpos

$$U(x_1, y_1, \dots) = \sum_{i < j, i \neq j} u(|r_i - r_j|) = \sum_{i < j, i \neq j} u(r_{ij}) = \sum_{i < j, i \neq j} u_{ij}$$

$$E = \frac{\int \dots \int dp dq H \exp(-\beta H)}{\int \dots \int dp dq \exp(-\beta H)}$$

Valor medio usual

$$= \frac{\int \dots \int dp dq \left[\sum \frac{p_i^2}{2m} + U(x_1, y_1, \dots) \right] \exp(-\beta H)}{\int \dots \int dp dq \exp(-\beta H)}$$

Separando e integrando

$$E = \frac{3}{2} NkT + kT^2 \left[\frac{\partial \log Z_N}{\partial T} \right]_{N,V} = \frac{3}{2} NkT + U$$

con $U = \left[\int \dots \int U \exp(-\beta U) \right] / Z_N$

Como es la energia media de interaccion U ? Aqui u_{12} , nos fijamos en un par dado

$$U = \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{Z_N} \int \dots \int \exp(-\beta U) u_{12} d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N$$

Resultado de considerar todos los posibles pares

$$E = \frac{\int \dots \int dp dq H \exp(-\beta H)}{\int \dots \int dp dq \exp(-\beta H)} =$$

$$E = \frac{\int \dots \int dp dq \left(\sum \frac{p_i^2}{2m} + U(x_1, y_1, \dots) \right) \exp(-\beta H)}{\int \dots \int dp dq \exp(-\beta H)} =$$

Integrando

$$E = \frac{3}{2} NkT + KT^2 \left[\frac{\partial \log Z_N}{\partial T} \right] = \frac{3}{2} NkT + \bar{U}$$

$$\bar{U} = \frac{\int \dots \int dp dq U \exp(-\beta U)}{\int \dots \int dp dq \exp(-\beta U)}$$

$$\bar{U} = \frac{\int \dots \int dp dq \left[\sum_{i,j \neq j} u_{ij} \right] \exp(-\beta U)}{\int \dots \int dp dq \exp(-\beta U)}$$

Fijamos un par de índices cualesquiera

$$\bar{U} = \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{Z_N} \int \dots \int u_{12} \exp(-\beta U) d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N$$

Todos los pares de índices darán términos iguales

$$U = \frac{N(N-1)}{2} \iint u_{ij} d^3 r_1 d^3 r_2 \left\{ \frac{\int \dots \int \exp(-\beta U) d^3 r_3 \dots d^3 r_N}{Z_N} \right\}$$

Pero

$$\rho^{(2)}(r_1, r_2) = \frac{N!}{(N-2)!} \frac{\int \dots \int \exp(-\beta U_N) dr_{2+1} \dots dr_N}{Z_N} \quad (\text{definición de } \rho)$$

$$\left\{ \frac{\int \dots \int \exp(-\beta U) d^3 r_3 \dots d^3 r_N}{Z_N} \right\} = \rho^{(2)}(r_1, r_2) \frac{(N-2)!}{N!} = \rho^{(2)}(r_1, r_2) \frac{1}{N(N-1)}$$

Entonces

$$U = \frac{1}{2} \iint u_{ij} d^3 r_1 d^3 r_2 \rho^{(2)}(r_1, r_2) = \frac{N^2}{2V} \int 4\pi r^2 u(r) d^3 r g^{(2)}(r)$$

(un V se simplifica con la integral sobre el centro de masa)

De donde (reuniendo los 2 términos)

$$\rho^{(2)} = \rho^2 g^{(2)} = \frac{N^2}{V^2} g^{(2)}$$

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

que da el término de equipartición + la energía de interacción de una partícula con todas las demás y sumado sobre todas las partículas

b) Cálculo de la presión

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right) = kT \left(\frac{\partial \log Q_N}{\partial V} \right) = kT \left(\frac{\partial \log Z_N}{\partial V} \right)$$

Debemos hacer explícita la dependencia en V

Recordemos que

$$Z_N = \int_0^{V^{1/3}} \dots \int_0^{V^{1/3}} \exp(-\beta U) dx_1 dy_1 \dots dz_N$$

entonces escribimos :

$$x_i = V^{1/3} x'_i \Rightarrow dx_i = V^{1/3} dx'_i$$

De esta forma

$$Z_N = V^N \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp(-\beta U) dx'_1 dy'_1 \dots dz'_N$$

Los terminos que aparecen en U dependen de la distancia relativa \rightarrow

$$Z_N = V^N \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp(-\beta U) dx'_1 \dots dz'_N$$

$r_{ij} = V^{1/3} r'_{ij}$, donde

$$r'_{ij} = [(x'_i - x'_j)^2 + (y'_i - y'_j)^2 + (z'_i - z'_j)^2]^{1/2}$$

De donde escribimos

$$\frac{\partial}{\partial V} Z_N = \left\{ N V^{N-1} \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp(-\beta U) dx'_1 dy'_1 \dots dz'_N \right\} - \left\{ V^N \frac{1}{kT} \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp(-\beta U) \frac{\partial U}{\partial V} dx'_1 dy'_1 \dots dz'_N \right\}$$

Observamos el termino $\frac{\partial U}{\partial V}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial V} &= \sum_{i < j} \frac{\partial u_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial V} = \sum_{i < j} \frac{\partial u_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial V} = \sum_{i < j} \frac{\partial u_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial V^{1/3} r'_{ij}}{\partial V} = \\ &= \sum_{i < j} \frac{\partial u_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{1}{3} \frac{1}{V^{2/3}} r'_{ij} = \sum_{i < j} \frac{\partial u_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{1}{3} \frac{1}{V} V^{1/3} r'_{ij} = \frac{1}{3V} \sum_{i < j} \frac{\partial u_{ij}}{\partial r_{ij}} r'_{ij} \end{aligned}$$

Queda entonces

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial V} Z_N &= \left\{ N V^{N-1} \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp(-\beta U) dx'_1 dy'_1 \dots dz'_N \right\} - \\ &\left\{ \frac{V^N}{3V} \frac{1}{kT} \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp(-\beta U) \left(\sum \frac{\partial u_{ij}}{\partial r_{ij}} r'_{ij} \right) dx'_1 dy'_1 \dots dz'_N \right\} \end{aligned}$$

Ahora retrotransformamos (!)

$$\begin{aligned} \frac{\partial \log Z_N}{\partial V} &= \frac{1}{Z_N} \left\{ \frac{N}{V} \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp(-\beta U) dx_1 \dots dz_N \right\} - \\ &\left\{ \frac{1}{3VkT} \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp(-\beta U) \left(\sum \frac{\partial u_{ij}}{\partial r_{ij}} r_{ij} \right) dx_1 \dots dz_N \right\} \end{aligned}$$

Para el primer sumando tenemos

$$\frac{1}{Z_N} \left\{ \frac{N}{V} \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp(-\beta U) dx_1 \dots dz_N \right\} = \frac{1}{Z_N} \left\{ \frac{N}{V} Z_N \right\} = \frac{N}{V}$$

Para el segundo nuevamente encontramos terminos repetidos

$$\frac{1}{3VkT} \int_0^1 \dots \int_0^1 \exp(-\beta U) \left[\sum_{i < j} \frac{\partial u_{ij}}{\partial r_{ij}} r_{ij} \right] dx_1 \dots dz_N =$$

$$\frac{1}{3VkT} \frac{N(N-1)}{2} \int \int \left[\frac{\partial u_{12}}{\partial r_{12}} r_{12} \right] dx_1 \dots dz_2 \int \dots \int \exp(-\beta U) dx_3 \dots dz_N =$$

$$\frac{\partial \log Z_N}{\partial V} = \frac{N}{V} - \left\{ \frac{N(N-1)}{6V^2 kT} \iint \frac{\partial u_{12}}{\partial r_{12}} r_{12} dr_1 dr_2 \int \dots \int \frac{\exp(-\beta U)}{Z_N} dr_3 \dots dr_N \right\}$$

$$\frac{\partial \log Z_N}{\partial V} = \frac{N}{V} - \left\{ \frac{N(N-1)}{6V^2 kT} \iint \frac{\partial u_{12}}{\partial r_{12}} r_{12} dr_1 dr_2 \frac{\rho^{(2)}}{N(N-1)} \right\}$$

$$\frac{\partial \log Z_N}{\partial V} = \frac{N}{V} - \left\{ \frac{\lambda^2}{6V^2 kT} \iint 4\pi u'(r) r^3 g^{(2)}(r) dr \right\}$$

de donde

$$\frac{P}{kT} = \rho + \frac{\rho^2}{6kT} \int_V 4\pi r^3 u'(r) g(r) dr$$

Esto se llama la ecuación de la presión

Resulta claro entonces que como estamos calculando propiedades dinámicas que dependen a lo sumo de

operadores de 2 cuerpos bastara con conocer la $g^{(2)}$.

Que ocurre para las magnitudes no dinámicas sino termodinámicas!

Calculo del potencial químico μ

$$U(x_1, y_1, \dots) = \sum_{2 \leq j \leq N} \zeta u(r_{1j}) + \sum_{2 \leq i < j \leq N} u(r_{ij})$$

Si $\zeta = 1$ la partícula 1 interactúa en un pie de igualdad con el resto del sistema

Si $\zeta = 0$ la partícula 1 no interactúa

Tomamos en cuenta ahora que $\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V,T}$ entonces

$$\mu = A(N, V, T) - A(N-1, V, T)$$

Escribimos $-\frac{A}{kT} = \log Z_N - \log N! - 3N \log \lambda$ de donde

$$-\frac{\mu}{kT} = \log \frac{Z_N}{Z_{N-1}} - \log N - \log \lambda^3$$

$$\mu = -(\log Z_N - \log Z_{N-1} + \log N! - \log(N-1)! \dots)$$

Ojo con esto

$$\left\{ \begin{aligned} &\text{observar que se puede escribir} \\ &\frac{Z_N}{Z_{N-1}} = \frac{1}{V} \int \frac{\exp[-\beta U(q^{N-1})] \exp[-\beta U(q^N, q^{N-1})] dq^N}{\int \exp[-\beta U(q^{N-1})] dq^{N-1}} = \\ &= \frac{1}{V} \int \langle \exp(-\beta U(q^N, q^{N-1})) \rangle_{N-1} dq_N \end{aligned} \right\}$$

Estudiamos el término $\log \frac{Z_N}{Z_{N-1}}$

$$Z_N(\zeta = 1) = Z_N$$

$$Z_N(\zeta = 0) = V Z_{N-1} \text{ donde } V \text{ viene de la integración sobre } 1$$

Entonces

$$\log \frac{Z_N}{Z_{N-1}} = \log \frac{Z_N(\zeta=1)}{Z_N(\zeta=0)} + \log V = \log V + \int_0^1 \frac{\partial}{\partial \zeta} \log Z_N d\zeta$$

Entonces

$$\begin{aligned}\frac{\partial Z_N}{\partial \zeta} &= -\frac{1}{kT} \int \exp(-\beta U_N(\zeta)) \left[\sum_{j=2}^N u(r_{1j}) \right] dr_1 \dots \\ \Rightarrow \frac{\partial \log Z_N}{\partial \zeta} &= -\frac{1}{NkT} \int \int u(r_{12}) \rho^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad \text{Donde aplicamos la técnica usual} \\ &= -\frac{\rho}{kT} \int u(r) g^{(2)}(r, \zeta) dr\end{aligned}$$

De donde

$$\frac{\mu}{kT} = \log \rho \lambda^3 + \frac{\rho}{kT} \int_0^1 \int_0^\infty u(r) g^{(2)}(r, \zeta) dr d\zeta$$

Si tuviésemos una ecuación para $g(r, \zeta) \dots$

Aquí interacción son la que se borra

Scattering

Sea un muestra de fluido que se irradia con radiación de vector de onda \mathbf{k}_i .

Sea $\hbar\omega/2\pi$ tal que el scattering sea cuasielástico

Sea \mathbf{k}_f el vector de onda saliente

Dadas las condiciones podemos asumir que

$$|\mathbf{k}_i| \approx |\mathbf{k}_f|$$

Sea el momento transferido $\mathbf{k} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ única

La onda dispersada por una partícula j en la dirección \mathbf{k} está dada por $u(\mathbf{k})$ que depende de las características de la partícula y que no interesa aquí.

Sumamos contribuciones debidas a diferentes partículas l

Scattering

y j que se encuentran en r_1 y r_j

$$a(\mathbf{k}) = a_1(\mathbf{k}) \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_1)]$$

Entonces para calcular la intensidad debido a la interacción con N partículas

$$I(\mathbf{k}) = \left\langle \left| \sum_j a_j(\mathbf{k}) \right|^2 \right\rangle = \left\langle \left| a_1(\mathbf{k}) \sum_j \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_1)] \right|^2 \right\rangle$$

$$I(\mathbf{k}) = |a_1(\mathbf{k})|^2 \left\langle \sum_i \sum_j \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)] \right\rangle$$

Llamando $I_0(\mathbf{k}) = N|a_1(\mathbf{k})|^2$

Scattering

$$I(\mathbf{k}) = \frac{I_0(\mathbf{k})}{N} \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \exp(-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}')) \left\langle \sum_i \sum_j \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_j) \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{r}_i) \right\rangle$$

Se separan los términos con $i = j$ de la suma y se obtiene

$$I(\mathbf{k}) = \frac{I_0(\mathbf{k})}{N} \int d\mathbf{x} \rho + \frac{I_0(\mathbf{k})}{N} \int d\mathbf{x} d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \rho_2(\mathbf{r})$$

Que resulta

$$I(\mathbf{k}) = I_0(\mathbf{k}) \left\{ 1 + \rho^{-1} \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \rho_2(\mathbf{r}) \right\}$$

Vemos que aparece la transformada de Fourier de la

función de correlación de 2 cuerpos!!!