

Comparação entre resultados de teorias integrais e de simulações computacionais

I. HNC e DM - função de distribuição radial e pressão termodinâmica

PHYSICAL REVIEW A

VOLUME 11, NUMBER 6

JUNE 1975

Statistical mechanics of dense ionized matter. IV. Density and charge fluctuations in a simple molten salt

Jean Pierre Hansen

**Laboratoire de Physique Théorique des Liquides, Université de Paris VI, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France*

Ian R. McDonald

Department of Chemistry, Royal Holloway College, Egham, Surrey TW20 OEX, England

(Received 24 February 1975)

O artigo apresenta resultados de DM para um modelo de interações coulombianas com um potencial repulsivo a curtas distâncias. A energia do modelo é dada por

$$U = \sum_{i < j} \left\{ \frac{q^2}{\sigma} \left[\frac{1}{9} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^9 + \frac{\sigma}{r_{ij}} \right] \right\}.$$

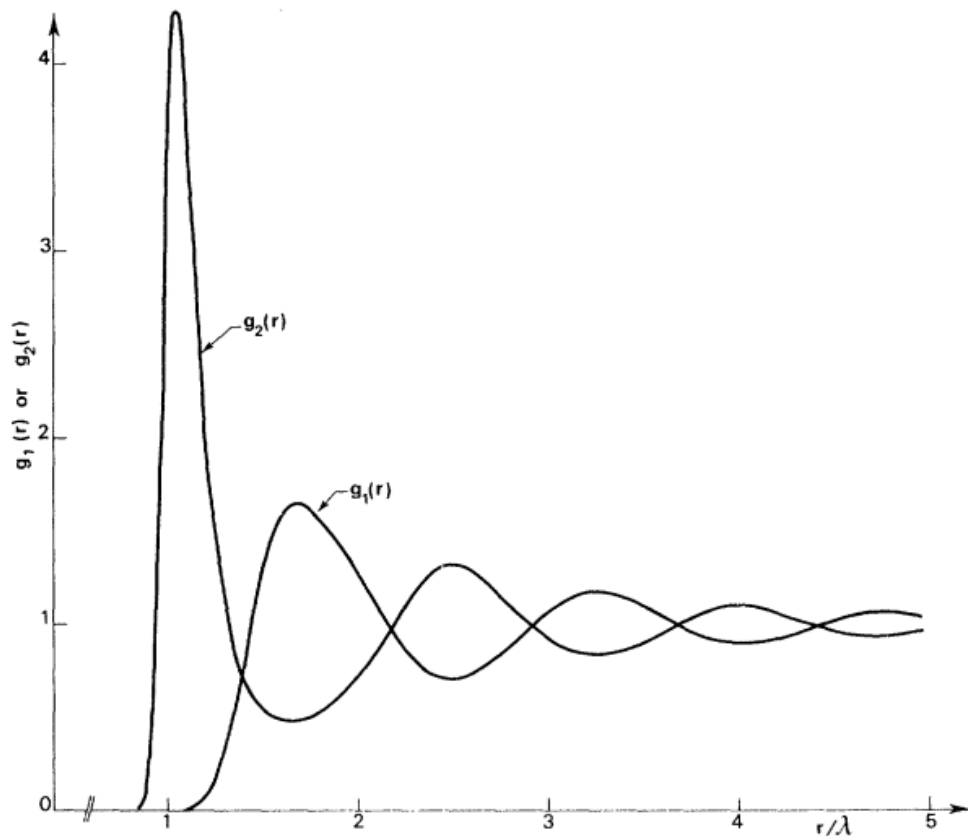
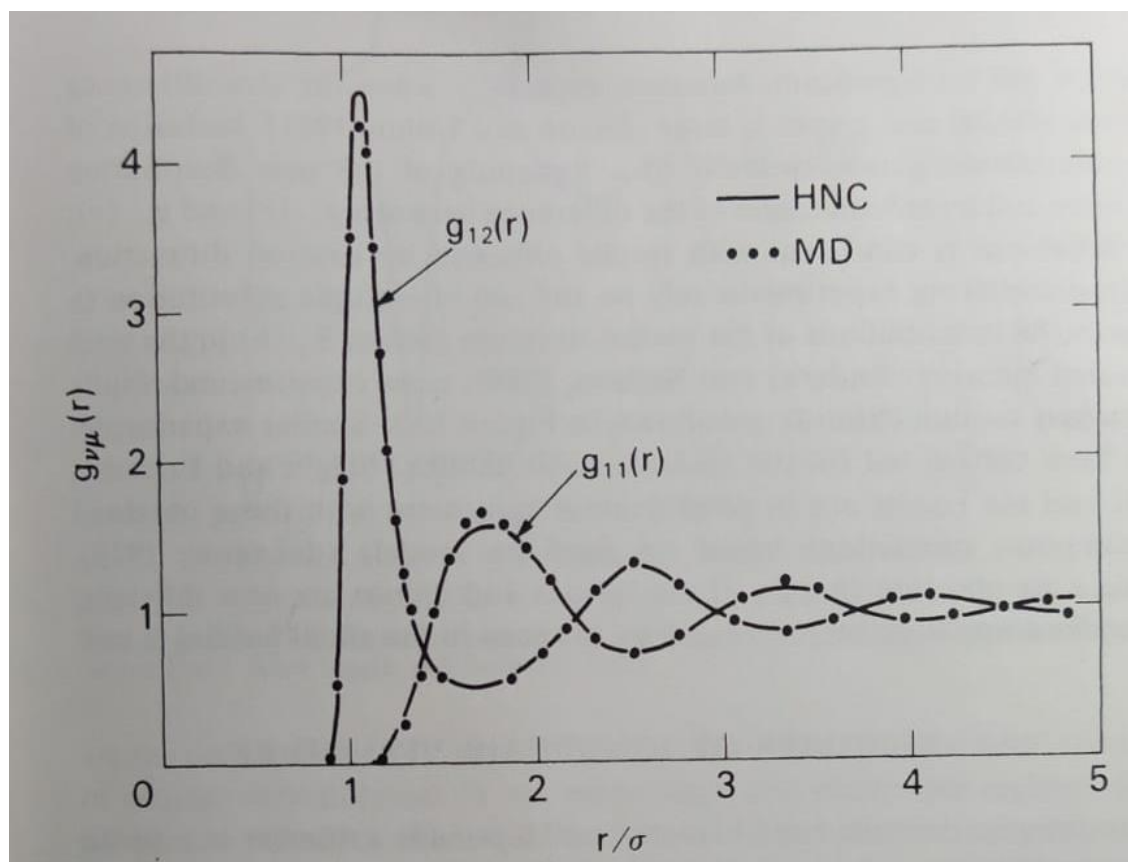


FIG. 1. Radial distribution functions.

Dados de simulação (DM) obtidos para fração volumétrica $\rho^* \equiv \frac{Na^3}{v} \approx 0,37$, e temperatura dada por $\beta^* \equiv \frac{q^3}{\epsilon k_B T} \approx 18,8$. (Esses números são obtidos a partir dos dados descritos no artigo original.)

Collective dynamical properties of molten salts: molecular dynamics calculations on sodium chloride, Eveline M. Adams, I. R. McDonald and K. Singer, Proc Royal Soc A, Volume 357 Issue 1688 (1977)

Do livro de Hansen e McDonald, Theory of simple liquids, 1986, cap 10



Os dados para o cálculo HNC foram apresentados no artigo original (1975) na forma de tabela. Colocados no gráfico, pode-se ver a comparação entre os resultados da simulação (DM) e do cálculo com teoria integral na aproximação HNC. As constantes possuem os mesmo valores da figura anterior.

(b) $\beta P/\rho$

ρ^*	β^*	ξ	MC	MSA(v)	MSA(e)	HNC(v)	RHNC	TT2A
9.591×10^{-3}	1.680	0.45	0.9445 ± 0.0012	0.9312	0.9454	0.9453		0.9452
3.929×10^{-2}	1.680	0.911	0.9774 ± 0.0046	0.9446	0.9806	0.9796		0.9786
9.246×10^{-2}	1.680	1.397	1.094 ± 0.005	1.0390	1.0971	1.0926		1.0908
1.819×10^{-1}	1.680	1.960	1.346 ± 0.009	1.2757	1.3581	1.3514		1.3438
1.785×10^{-1}	6.80	3.905		0.352	0.912	0.886		0.848
0.2861	1.882	2.601	1.62 ± 0.15	1.62	1.75	1.76	1.70	1.72
	9.411	5.817	0.79 ± 0.31	1.32	1.13	1.05	0.96	0.99
	47.055	13.01	-0.79 ± 0.37	-8.73	-1.53			-2.18
0.7535	1.363	3.590	6.71 ± 0.75	4.66	6.59	7.88	5.95	6.54
	6.817	8.034	6.55 ± 0.10	4.77	6.17	7.21	5.17	5.90
	34.086	17.96	2.61 ± 0.40	-2.00	4.40	4.51	1.85	3.23

v = from virial equation; e = from energy equation.

Os dados da tabela são para a o mesmo modelo da figura anterior (modelo primitivo restrito), para o desvio da pressão do gás ideal, P/nk_B , em diferentes densidades ρ^* , temperaturas $\beta^* \equiv q^2/\epsilon k_B T$. O terceiro parâmetro não é independente, pois $\xi^* \equiv (4\pi\rho^*\beta^*)^{1/2}$.

Notem que as funções de distribuição radial da figura anterior, para o mesmo modelo, foram calculadas para fração volumétrica $\rho^* \approx 0,37$, e temperatura $\beta^* \equiv \frac{q^3}{\epsilon k_B T} \approx 18,8$. Não se verifica a mesma concordância entre DM e HNC que vemos para a função de distribuição radial.

II. HNC e DM - dificuldades com a convergência para as funções termodinâmicas calculadas a partir da função de distribuição radial (PY e HNC)

Vimos anteriormente que as funções termodinâmicas podem ser obtidas a partir da função de distribuição radial. Em particular, para a pressão e para a compressibilidade, temos

$$\frac{P}{k_B T} = n + \frac{n^2}{6k_B T} \int_V r \frac{\partial U}{\partial r} g(r) 4\pi r^2 dr$$

e

$$k_B T \frac{\partial n}{\partial P} = 1 + n \int_V [g(r) - 1] 4\pi r^2 dr.$$

Podemos obter a pressão a partir de $g(r)$ tanto da primeira quanto da segunda expressão.

Dados do livro de Hansen e McDonald, Theory of simple liquids, 1986, cap 5 mostram que pode haver discrepâncias importantes entre os resultados para a pressão obtidos por estes dois caminhos, ao adotarem-se as diferentes aproximações nas teorias integrais.

TABLE 5.2. Thermodynamic properties of the Lennard-Jones fluid: comparison between Monte Carlo results and the predictions of integral-equation theories

$T^* = 2.74$								
ρ^*	MC		HNC			PY		
	$\frac{\beta P}{\rho}$	$\frac{U^{ex}}{N\epsilon}$	$\frac{\beta P^c}{\rho}$	$\frac{\beta P^v}{\rho}$	$\frac{U^{ex}}{N\epsilon}$	$\frac{\beta P^c}{\rho}$	$\frac{\beta P^v}{\rho}$	$\frac{U^{ex}}{N\epsilon}$
0.3	1.040	-1.783	1.050	1.083	-1.787	1.056	1.070	-1.791
0.4	1.199	-2.371	1.177	1.279	-2.351	1.186	1.234	-2.368
0.55	1.653	-3.207	1.542	1.901	-3.127	1.614	1.722	-3.238
0.7	2.641	-3.902	2.213	3.160	-3.693	2.437	2.646	-3.931
0.8	3.604	-4.281	2.895	4.528	-3.852	3.345	3.603	
1.0	7.388	-4.180	5.095	9.113	-3.261	6.808	6.670	-4.576

Uma tentativa de tornar coerentes os dois resultados para a pressão está neste trabalho de Fantoni, Classical liquids: exact results, integral equations theory and Monte Carlo simulations. R Fanton, tese de Doutorado, Trieste, 2003.

Ele apresenta um tratamento nessa direção e aplica-o ao modelo de energia

$$U = \sum_{i < j} \left\{ \epsilon \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} \right\}.$$

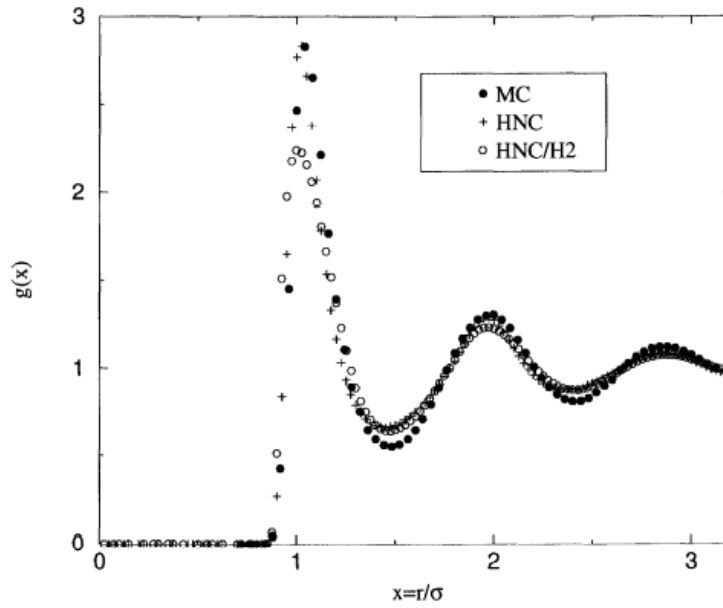


FIGURE 5.2: Comparison of the Monte Carlo (MC), the HNC, and HNC/H2 results for the pair distribution function of the inverse 12th-power fluid at $z = 0.813$.

HNC/H2 corresponde à tentativa de trazer coerência termodinâmica.

closure	$U^{exc}/(N\epsilon)$	$\beta P^{(v)}/\rho - 1$	B_c	B_p
RY ($\alpha = 0.603$)	2.626	18.359	69.782	70.125
HNC	3.009	21.036	45.278	80.430
HNC/H2	3.200	22.372	52.661	87.255

TABLE 5.1: We compare various thermodynamic quantities as obtained from the RY, the HNC, and the HNC/H2 closure, for the inverse 12th-power fluid at the freezing point ($z = 0.813$). $U^{exc}/(N\epsilon)$ is the excess internal energy per particle, $\beta P^{(v)}/\rho - 1$ the excess virial pressure, B_c and B_p are the bulk moduli from the compressibility and the virial equation respectively.

Por algum motivo, não são mostrados resultados para dois cálculos diferentes para a pressão. Talvez porque a imposição do método leve a resultados idênticos. No entanto, o método leva a um distanciamento da função de estrutura do resultado de simulação.