

Tesina compilata nell'ambito
del corso di Fisica dei Sistemi Disordinati
Universita' di Camerino
AA 2004/2005

SIMULAZIONE TRAMITE METODO MONTE CARLO PER UN GAS SOGGETTO AD UN POTENZIALE DI TIPO LENNARD JONES

Andrea Tartari, Fabrizio Palestini

Il metodo Monte Carlo si presta in modo particolare alla descrizione del comportamento dei gas nobili, le cui interazioni sono ben descritte dal potenziale di Lennard Jones. Lo scopo della nostra esperienza è stato quello di ottenere densità, funzione di correlazione a due corpi e grafico della distribuzione spaziale delle particelle per l'Argon. I parametri LJ del gas che compaiono nella tabella sottostante sono stati ripresi da "Theory of Simple Liquids" (Hansen, McDonald, p.68):

ϵ/k_B	119.8 K
σ	3.405 Å

Per far questo abbiamo utilizzato la routine originale di Metropolis et al.,¹ aggiornando il generatore interno di numeri casuali.

La pressione scelta per la simulazione, in unità ridotte, è stata $P^* = 0.02387$, corrispondente ad una effettiva pressione di 10^6 Pa (~ 10 atm) per l'Argon.²

La simulazione è stata effettuata per 5 differenti valori della temperatura

T^*	T(K)
0.1	~ 12
0.5	~ 60
0.75	~ 90
1	~ 120
10	~ 1200

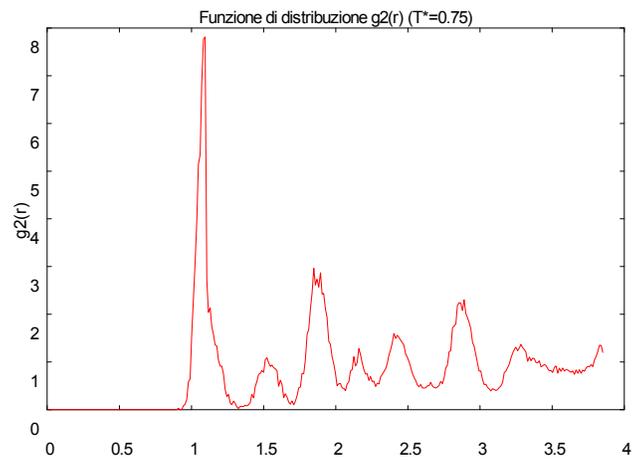
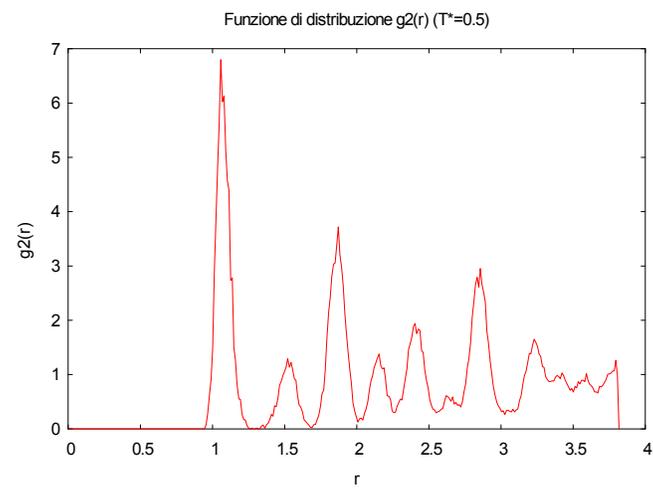
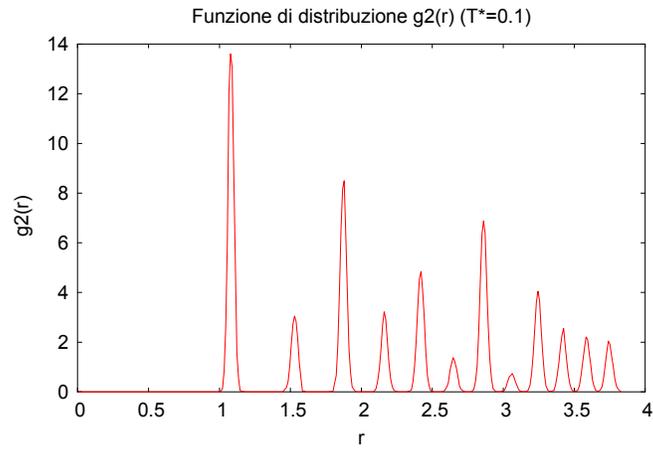
che sperimentalmente abbracciano gli stati solido, liquido e gassoso della sostanza. Il numero di passi per ogni run è stato di 10^5 .

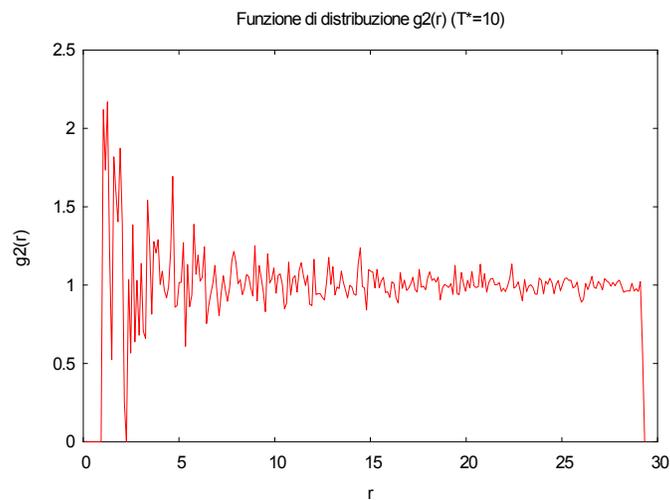
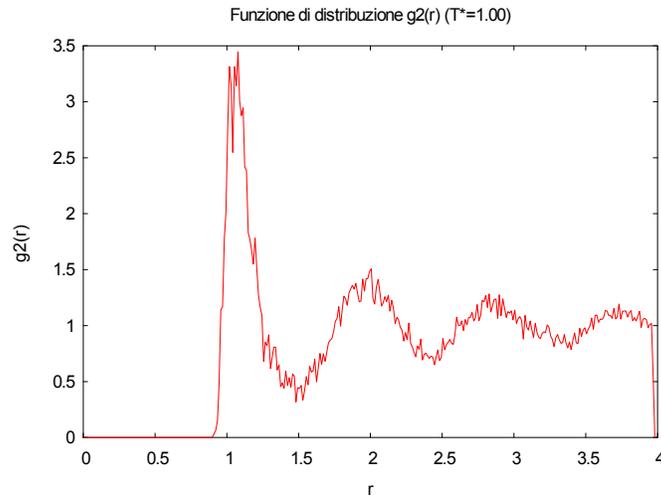
¹ N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, J. Chem. Phys. 21, 1087 (1953).

² Ricordiamo come sono definite le unità ridotte di uso più comune: $P^* = (\sigma^3/\epsilon)P$, $T^* = (k_B/\epsilon)T$, $\rho^* = \sigma^3\rho$. Quando si fanno simulazioni col metodo Monte-Carlo l'uso delle unità ridotte è conveniente proprio perché molte combinazioni di ρ , T , ϵ , e σ corrispondono allo stesso stato. Inoltre, in unità ridotte le quantità che ci interessano sono più 'maneggevoli', essendo in genere di ordine 1 o comunque comprese tra 10^{-3} e 10^3 .

Funzione di correlazione $g_2(r)$

I grafici sottostanti mostrano l'andamento ottenuto per la $g_2(r)$ alle varie temperature:





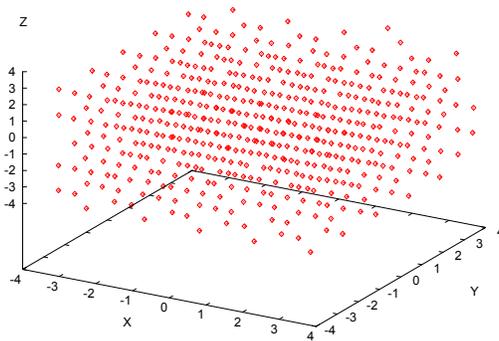
Dai grafici si desume in modo chiaro che l'Argon, solido ad una temperatura ridotta di 0.1, permane in questo stato fino ad almeno $T^*=0.75$, anche se la g_2 mostra come l'agitazione termica del solido allarghi considerevolmente i picchi precedentemente molto stretti.

A $T^*=1.0$ la funzione di correlazione risulta avere la forma tipica relativa alle sostanze liquide, cioè un picco iniziale più pronunciato seguito da oscillazioni via via più deboli intorno al valore 1.

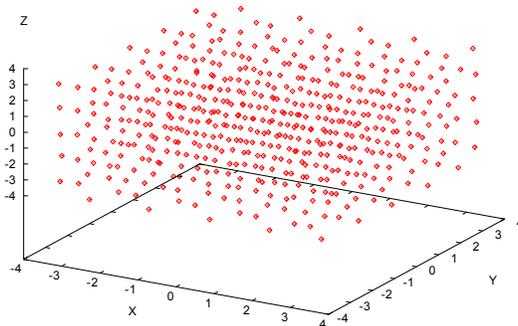
Quando la T^* sale a 10 l'Argon appare ormai come un gas vicino alle condizioni di idealità. Dall'analisi della g_2 si deduce inoltre che la simulazione di questa particolare condizione è la più difficile da riprodurre nella pratica, in quanto più lontana dalle altre dalle condizioni iniziali (reticolo cubico a facce centrate). Nonostante l'uso di un elevato numero di cicli il sistema è ancora lontano dall'equilibrio e per questo motivo il grafico risulta "spigoloso".

Lo studio del secondo tipo di dati nell'output del programma fornisce una serie di grafici tridimensionali sulla distribuzione delle particelle che conferma pienamente quanto appena proposto. Si va per gradi da una struttura perfettamente ordinata (solido a bassa temperatura), ad una caratterizzata da caos configurazionale ed assenza (almeno apparente) di ordine.

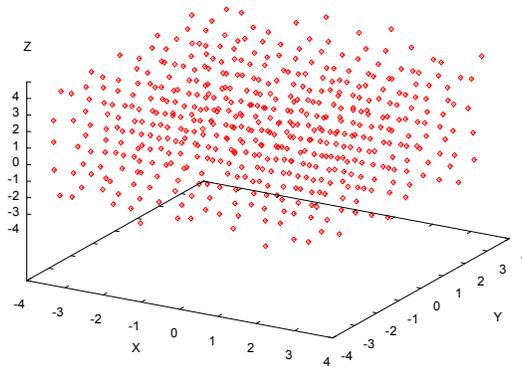
Distribuzione spaziale ($T^* = 0.1$)



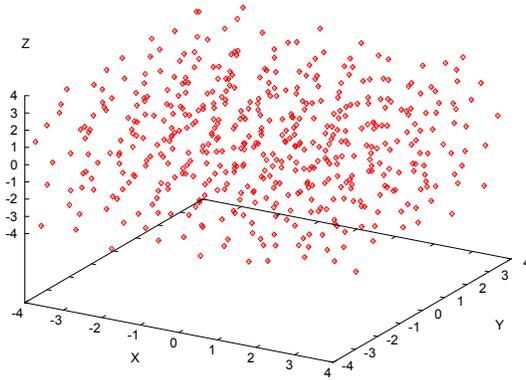
Distribuzione spaziale ($T^* = 0.5$)



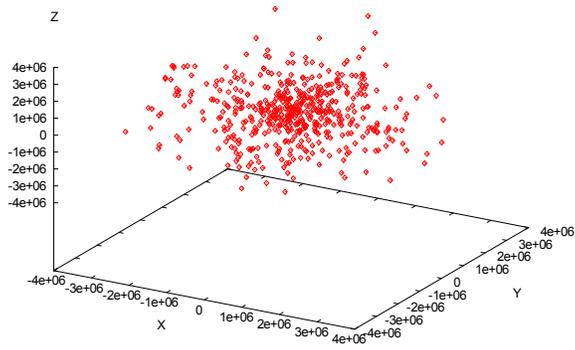
Distribuzione spaziale ($T^* = 0.75$)



Distribuzione spaziale ($T^* = 1.0$)



Distribuzione spaziale ($T^* = 10.0$)



Di nuovo il risultato corrispondente alla temperatura più elevata mostra una condizione ancora lontana dall'equilibrio.

Confronto con i dati sperimentali

La densità dell'Argon ad una pressione identica a quella della simulazione ed a temperature confrontabili è stata presa dall'”Handbook of Chemistry and Physics”:

P = 10⁶ Pa	Simul. Monte Carlo	Dati sperim.	Gas ideale
T = 12 K	47.1 mol/l	-	10.0 mol/l
T = 60 K	47.1 mol/l	-	2.00 mol/l
T = 90 K	45.8 mol/l	34.5 mol/l	1.336 mol/l
T = 120 K	42.1 mol/l	1.18 mol/l	1.00 mol/l
T = 1200 K	0.100 mol/l	-	0.100 mol/l

Il confronto con i valori sperimentali non è molto soddisfacente. In particolare, ad una temperatura di 120K l'Argon si trova già nello stato gassoso³ mentre la nostra simulazione predice una densità molto elevata caratteristica di un liquido (come dimostra anche la g_2). Inoltre c'è una discrepanza di circa il 30% tra la densità del solido reale e quella da noi calcolata a 90K.

Al contrario, il risultato ad alta temperatura (1200K) è quasi in perfetto accordo con quello previsto dal modello del gas perfetto (sicuramente accurato in queste condizioni).

³ Ad una pressione di 10⁶ Pa l'Argon bolle a $T_b=116.6K$, cfr. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.