

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA –  
IZTAPALAPA

“ECUACIÓN DE ESTADO VIRIAL  
DE ESFERAS SUAVES”

TESIS QUE PRESENTA

TONALLI RODRÍGUEZ LÓPEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)



División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Dr. Fernando del Río

Asesor

Iztapalapa, México D.F.

Septiembre de 2009



*A mi madre, mi esposa y mi hermano*



# Agradecimientos

Deseo agradecer a mi asesor, el Dr. Fernando del Río, por su apoyo, comprensión y enseñanzas a lo largo de estos años. Así mismo quiero agradecer a los profesores del área de física de líquidos, de los cuales he aprendido mucho. No podrían faltar los miembros del grupo: Adrián, Alfredo, Benjamin, Gustavo, Rodolfo, y aquellos fuera del área: Alicia, Alma, Guillermo, etc., a los cuales les agradezco su infinita paciencia.

A mi madre por su amor y apoyo incondicional. A mi esposa Luz, por su amor y motivación a seguir adelante.

Este trabajo de investigación ha sido soportado por el Sistema Nacional de Investigadores (SNI) y por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), instituciones a las cuales agradezco su patrocinio.



# Índice general

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1. Fundamentos teóricos</b>	<b>5</b>
1.1. Sumario de mecánica estadística . . . . .	5
1.2. El potencial intermolecular . . . . .	8
1.3. Potenciales efectivos . . . . .	15
1.4. Conformalidad y principio de estados correspondientes . . . . .	16
1.5. No conformalidad y teoría ANC . . . . .	19
<b>2. Métodos aproximados</b>	<b>21</b>
2.1. Coeficientes viriales . . . . .	21
2.2. Desarrollo clásico en cúmulos . . . . .	23
2.3. Segundo coeficiente virial $B$ . . . . .	29
2.3.1. Segundo coeficiente virial de esferas suaves $B(T, s)$ . . . . .	32
2.4. Tercer coeficiente virial $C$ . . . . .	34
2.4.1. Resultados para el tercer coeficiente virial de esferas suaves $C(T, s)$	35
2.5. Cuarto coeficiente virial $D$ . . . . .	37
2.5.1. Resultados para el cuarto coeficiente virial de esferas suaves $D(T, s)$	41
<b>3. Simulación molecular</b>	<b>45</b>

3.1. Dinámica molecular . . . . .	45
3.1.1. Ensemble $NVT$ . . . . .	46
3.1.2. Ecuaciones de Movimiento . . . . .	48
3.1.3. Propiedades termodinámicas . . . . .	50
3.2. Dinámica molecular y ecuación de estado de esferas suaves . . . . .	52
<b>Conclusiones y perspectivas</b>	<b>56</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>59</b>

# Introducción

Las propiedades de un fluido se pueden determinar de dos maneras: por medio de tablas de datos experimentales existentes, donde las mediciones se realizan directa o indirectamente; a través de ecuaciones de estado (EDE), ya sean éstas empíricas, semi-empíricas o teóricas. Estos métodos se han desarrollado observando el comportamiento de los fluidos.

Las EDE describen al fluido por las relaciones entre sus propiedades termodinámicas tales como: presión, energía interna, densidad, entropía, calores específicos, etc. En principio, un modelo de ecuación de estado es aplicable en general, incluyendo moléculas simples y complicadas, mezclas de moléculas grandes y pequeñas, etc. En la práctica, modelos diferentes de ecuaciones de estado se usan para aplicaciones diferentes y no hay modelos generales ajustables para todas las aplicaciones. La generalidad de una ecuación de estado requiere una generalidad en los modelos de los potenciales moleculares.

Una pregunta a ser respondida es: Dado un potencial intermolecular entre las moléculas de un sistema, ¿Cuál será la estructura del sistema para cierto estado termodinámico? Usualmente se supone que el potencial intermolecular es aditivo por pares, y como consecuencia, sólo la estructura por pares se necesita para describir todas las propiedades termodinámicas de interés. Aunque la suposición de adición por pares no es válida a altas densidades y bajas temperaturas, resulta ser una buena aproximación en la mayoría de los casos.

Un modelo particular es el gas ideal, está constituido de moléculas sin volumen y sin fuerzas intermoleculares. Tal sistema no existe en la realidad, sin embargo, en el límite de bajas densidades, las moléculas de gases reales están tan alejadas unas de otras que el volumen de éstas no tiene influencia en la mayoría de las propiedades termodinámicas del sistema. Es bien sabido, de observaciones experimentales, que todos los gases en el límite de densidad cero se comportan como gases ideales.

Muchas teorías moleculares se han propuesto para describir las propiedades de las sustancias. Una de éstas es el principio de estados correspondientes, propuesta por J. D. van der Waals en 1880. Ésta expresa la generalización de que las propiedades, que dependen de las fuerzas intermoleculares, están relacionadas con las propiedades críticas de una manera universal. Esto es, si los diagramas fueran normalizados con las propiedades críticas, todos los diagramas de estado reducidos serían idénticos.

En 1880 van der Waals mostró que el principio de estados correspondientes era teóricamente válido para todas las sustancias puras cuyas propiedades termodinámicas se pueden expresar por medio de una ecuación de estado con dos parámetros. Sin embargo, esta teoría no puede representar exactamente el comportamiento de otras clases de moléculas que no cumplen con lo anterior.

La ecuación de estado virial es una de las tantas EDE que han sido propuestas en un intento por obtener descripciones más precisas del comportamiento real de los fluidos. La importancia de la EDE virial es que tiene una fundamentación teórica rigurosa de la mecánica estadística, que provee relaciones entre los coeficientes viriales y las interacciones entre las moléculas mediante el potencial intermolecular.

Una manera de trabajar con el potencial intermolecular es usar el modelo de van der Waals, *i.e.*, separar al potencial de interacción en sus contribuciones repulsiva y atractiva. Ahora bien, se ha mostrado que la estructura de fluidos simples y fluidos densos está determinada por la parte repulsiva de la interacción molecular. Las interacciones

atractivas dan origen, esencialmente, a la energía cohesiva que se requiere para formar al líquido pero tiene poco efecto en la estructura del fluido.

Se denota como esferas suaves repulsivas a los fluidos cuya interacción es puramente repulsiva y varía suavemente con la distancia intermolecular. Las esferas suaves repulsivas son un camino para la construcción de EDE para sistemas con la interacción completa. En la teoría de perturbaciones, se usa al sistema de esferas suaves como el sistema de referencia y a las interacciones atractivas como la perturbación [1]. También se sabe que los fluidos simples a altas temperaturas se comportan como esferas suaves. Además, si se conoce la EDE de esferas suaves, se puede utilizar algún otra EDE existente para la parte repulsiva.

Pero hay una gran cantidad de potenciales intermoleculares, dentro de toda esta gama disponible se escogió la familia de potenciales ANC (teoría aproximada no conformal). Los potenciales ANC han mostrado que son capaces de reproducir, dentro del error experimental, propiedades termodinámicas de más de sesenta sustancias en la fase gaseosa. En específico, el segundo y tercer coeficiente virial de sustancias puras y algunas de sus mezclas ([2],[3],[4],[5],[6]). Así pues, si se quiere construir una EDE para los sistemas ANC, un camino es obtener antes la EDE de las esferas suaves ANC.

La estructura en que se encuentra desarrollada la tesis es la siguiente: en el Capítulo 1 se resumen conceptos de mecánica estadística. Se discute la obtención y modelos del potencial intermolecular, así mismo se plantea la utilidad de los potenciales efectivos. También se discute el principio de estados correspondientes y sus limitaciones.

Una vez determinado que el sistema de estudio son las esferas suaves repulsivas, sigue la construcción de la ecuación de estado. Debido a la fundamentación teórica, se escogió construir una EDE virial. La teoría del desarrollo en cúmulos y la obtención numérica de los primeros coeficientes viriales se discute en el Capítulo 2.

Para probar la validez de la EDE virial se realizaron simulaciones de dinámica

molecular. En el capítulo 3 se resumen las ideas generales y se muestran los resultados obtenidos por medio de ésta.

Por último, se presentan las conclusiones y perspectivas obtenidas de este trabajo de investigación.

# Capítulo 1

## Fundamentos teóricos

### 1.1. Sumario de mecánica estadística

La mecánica estadística nos permite calcular las propiedades termodinámicas de un sistema de partículas si se conocen las fuerzas intermoleculares. Por ello, la determinación de potenciales intermoleculares, de donde obtenemos las fuerzas intermoleculares, ha sido un problema clásico y de gran importancia en la física teórica.

La conexión entre los dominios molecular y macroscópico se encuentra en la proporcionalidad del logaritmo de la función de partición y el potencial termodinámico del sistema. De las leyes de la termodinámica se pueden obtener, a partir de este potencial, todas las propiedades termodinámicas restantes.[7]

Consideremos un sistema de  $N$  partículas (esféricas y sin estructura interna) que ocupan un volumen  $V$ , en equilibrio con un baño térmico a temperatura  $T$ , la energía libre de Helmholtz,  $A$ , está dada por

$$A(N, V, T) = -k_B T \ln \mathcal{Q}(N, V, T), \quad (1.1)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $\mathcal{Q}$  es la función de partición canónica, dada

por

$$\mathcal{Q}(N, V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{p}^N \int d\mathbf{q}^N e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)}, \quad (1.2)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $\beta = 1/k_B T$ , los conjuntos de momentos y coordenadas de las  $N$  partículas se definen como  $\mathbf{p}^N$  y  $\mathbf{q}^N$ . Por otra parte, el hamiltoniano  $\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N)$  es la suma de las energías cinética y potencial,

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}^N, \mathbf{q}^N) = \mathcal{K}(\mathbf{p}^N) + \mathcal{U}(\mathbf{q}^N). \quad (1.3)$$

El resto de las propiedades termodinámicas se pueden obtener derivando  $A(N, V, T)$  con respecto a sus variables. Por ejemplo, la entropía  $S$ , la presión  $p$  y la energía interna  $U$  se obtienen al sustituir la ec. (1.1) en las relaciones termodinámicas siguientes,

$$S = - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{N, V}, \quad (1.4)$$

$$p = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N, T}, \quad (1.5)$$

$$U = \left( \frac{\partial \beta A}{\partial \beta} \right)_{N, V}. \quad (1.6)$$

La ec.(1.2) representa el límite clásico de la función de partición cuántica; esta descripción es válida cuando la distancia media entre partículas,  $(V/N)^{1/3}$ , es grande en comparación con la longitud de onda térmica que introdujo de Broglie para partículas con masa  $m$ ,

$$\lambda_B = h / \sqrt{2\pi m k_B T}.$$

En otras palabras, en términos de la densidad  $\rho = N/V$ , el límite clásico será una buena aproximación al comportamiento cuántico si

$$\rho \lambda_B^3 \ll 1.$$

Como  $\lambda_B$  es mayor mientras más ligera es la partícula o menor sea la temperatura, en la práctica se encuentra que todos los fluidos a temperaturas mayores a la de su punto

triple pueden tratarse clásicamente, con la excepción de H<sub>2</sub>, Ne y por supuesto He, los cuales demandan tratamiento cuántico.[1]

Por otra parte, es posible separar las contribuciones cinética y configuracional en la función de partición. Al integrar sobre los momentos  $\mathbf{p}^N$  en la ec.(1.2) se obtiene como resultado un factor  $h/\lambda_B$  por cada grado de libertad integrado,

$$\mathcal{Q}(N, V, T) = \left( \frac{1}{\lambda_B^{3N} N!} \right) \int d\mathbf{q}^N e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{q}^N)}. \quad (1.7)$$

En el caso de partículas que no interactúan –es decir,  $\mathcal{U}(\mathbf{q}^N) = 0$ – el sistema se reduce a un gas ideal, la integral sobre  $q^N$  es  $V^N$  y su función de partición es

$$\mathcal{Q}^{id}(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda_B^3} \right)^N. \quad (1.8)$$

Factorizando  $\mathcal{Q}^{id}$  en la ec. (1.7) obtenemos

$$\mathcal{Q}(N, V, T) = \mathcal{Q}^{id}(N, V, T) Q_N(N, V, T), \quad (1.9)$$

donde  $Q_N(N, V, T)$  es la función de partición configuracional,

$$Q_N(N, V, T) = \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{q}^N e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{q}^N)}. \quad (1.10)$$

Sustituyendo las ecs. (1.8) y (1.9) en (1.1), obtenemos la energía libre

$$A(N, V, T) = Nk_B T \ln \left( (\rho \lambda_B^3) - 1 \right) - k_B T \ln Q_N(N, V, T).$$

El primer término conduce a las propiedades del gas ideal:  $S^{id}/Nk = 5/2 - \ln(\rho \lambda_B^3)$ ,  $p^{id} = \rho k_B T$ ,  $U^{id} = \frac{3}{2} N k_B T$ , entre otras.

Si definimos para cada propiedad termodinámica  $X$ , la propiedad de exceso configuracional  $X^E$  como [8]

$$X^E = X - X^{id},$$

observamos que  $Q_N$  es el origen de las propiedades de exceso configuracionales. Por ejemplo, la energía interna configuracional es

$$\begin{aligned} U^E &= -\frac{1}{Q_N} \left( \frac{\partial Q_N}{\partial \beta} \right)_V, \\ &= \frac{\int d\mathbf{q}^N e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)} \mathcal{U}(\mathbf{q}^N)}{\int d\mathbf{q}^N e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{q}^N)}}. \end{aligned}$$

En efecto, las propiedades configuracionales son funcionales de  $\mathcal{U}(\mathbf{q}^N)$ ,

$$X^E = X^E(N, V, T; [\mathcal{U}(\mathbf{q}^N)]).$$

Por ello, si se quiere calcular las propiedades termodinámicas de un sistema mediante la mecánica estadística, es necesario averiguar cuál es la energía potencial  $\mathcal{U}(\mathbf{q}^N)$ .

La termodinámica clásica establece cuáles son las leyes que las propiedades de un sistema tienen que cumplir, pero necesita que le suministren las ecuaciones de estado y los parámetros específicos de cada sistema; análogamente, la mecánica estadística recupera las leyes de la termodinámica y permite encontrar las ecuaciones de estado y sus parámetros, pero necesita que le suministren el potencial intermolecular.

## 1.2. El potencial intermolecular

Hemos visto que la mecánica estadística requiere conocer el potencial  $\mathcal{U}(\mathbf{q}^N)$  del sistema de interés. Para esto hay tres vías principales:

1. Calcular directamente las fuerzas intermoleculares a partir de la mecánica cuántica.
2. Estudiar las interacciones de las moléculas mediante experimentos de dispersión (scattering) de haces moleculares.
3. Medir propiedades macroscópicas, principalmente aquellas directamente relacionadas con  $\mathcal{U}(\mathbf{q}^N)$  e invertir los datos experimentales para obtener el potencial.

Si optamos calcular el potencial a partir de la mecánica cuántica, debemos resolver la ecuación de Schrödinger conjuntamente para los electrones y los núcleos atómicos presentes en el sistema, cuidando que la solución tenga las propiedades de simetría y antisimetría apropiadas. Ésta es una tarea extremadamente difícil, por lo que conviene introducir aproximaciones.[9]

La aproximación de Born-Oppenheimer aprovecha la disparidad entre las masas de los electrones y los núcleos –la masa del electrón es unas  $10^{-4}$  veces la masa de un núcleo– que lleva a una separación del orden de magnitud de sus velocidades. Dado que los núcleos son lentos comparados con los electrones, es posible resolver el problema electrónico para una configuración estática de los núcleos y de ahí determinar la función de energía potencial  $\mathcal{U}$  en función de las posiciones nucleares.[10]

Una segunda aproximación proviene del hecho de que las fuerzas intermoleculares son frecuentemente más débiles que las fuerzas intramoleculares. Para las moléculas relativamente rígidas, podemos ignorar el acoplamiento entre las vibraciones moleculares y el desplazamiento general de la molécula. Esto se traduce en que la energía  $\mathcal{U}$  depende tan sólo de las posiciones del centro de masa  $\mathbf{r}^N$  y las orientaciones relativas  $\Omega^N$  de las moléculas, es decir  $\mathbf{q}^N = \{\mathbf{r}^N, \Omega^N\}$ . Por supuesto, ésta es una aproximación inválida para moléculas flexibles, por ejemplo los polímeros.[9]

Una simplificación más consiste en que las energías potenciales intermoleculares son, a primera aproximación, aditivas y puede desarrollarse a  $\mathcal{U}$  en interacciones de cúmulos de dos o más cuerpos,

$$\mathcal{U}(\mathbf{q}^N) = \sum_{i>j} u_2(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) + \sum_{i>j>k} u_3(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j, \mathbf{q}_k) + \dots,$$

donde el primer término es la contribución debida al potencial intermolecular binario, el segundo la del potencial ternario, etcétera. El desarrollo continúa hasta la suma sobre el potencial  $u_N$ . Ahora bien, el término principal es el binario, y el resto puede

considerarse una pequeña perturbación. Por ejemplo, en el argón, la contribución de  $u_3$  representa entre un 5 % y un 10 % de la energía total en el punto triple.[8]

Salvo en las sales fundidas, plasmas y otros fluidos iónicos, las partículas de un líquido son eléctricamente neutras; sobre ellas actúan las fuerzas electrostáticas originadas por fluctuaciones en su distribución de carga o por la asimetría permanente de dicha distribución.

De lo anterior, nos enfocamos en  $u_2$  y para su análisis utilizamos el modelo de van der Waals, *i.e.*, separar al potencial de interacción en sus contribuciones repulsiva y atractiva. Para simplificar la notación –ya que tratamos con potenciales de tipo central– se utiliza la distancia relativa  $r = |\mathbf{r}_{12}|$  en el potencial, donde  $|\mathbf{r}_{12}| = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$  es el vector de posición relativa.

El término repulsivo de  $u_2$  proviene, a distancias interatómicas muy pequeñas, del traslape de las nubes electrónicas. Se conoce a esta interacción como repulsión de intercambio y su origen es cuántico. Resultados cuánticos aproximados indican que la contribución repulsiva debe ser una función exponencial de la distancia intermolecular, pero es más conveniente representar esta interacción por una potencia inversa del tipo [11]

$$\frac{A'}{r^n},$$

donde  $A'$  es una constante positiva y  $n$  es un número que suele adoptar valores entre 8 y 16.

Las fuerzas atractivas tienen tres posibles contribuciones dependiendo de la naturaleza de la interacción entre las moléculas: fuerzas puramente electrostáticas, su origen son las fuerzas de Coulomb y en esta categoría entran las interacciones entre cargas, dipolos permanentes y cuadrupolos; fuerzas de inducción, éstas provienen de la interacción entre dipolos permanentes y dipolos inducidos; y las fuerzas de dispersión. De

estas contribuciones sólo una está presente en todas las interacciones moleculares y es conocida como fuerza de dispersión de London. Éstas son las debidas a la polarización inducida mutuamente, porque actúan sobre todas las moléculas, incluso aquellas sin polarización permanente. Estas fuerzas se comprenden solamente en la descripción cuántica de las moléculas y fueron estudiadas por vez primera por F. London en 1930, quien las denominó “fuerzas de dispersión”; hoy son conocidas también como “fuerzas de London”.

La energía potencial, asociada a las fuerzas de London, se expresa como la suma de términos inversamente proporcionales a las potencias pares de la separación entre las moléculas, empezando por el término  $r^6$

$$u_L(r) = \frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \dots$$

Los coeficientes  $C_n$ , son negativos y pueden calcularse directamente.

Para tomar en cuenta las fuerzas tanto repulsivas como atractivas entre moléculas no polares, se supone que el potencial intermolecular es la suma de las dos contribuciones por separado: [12]

$$u_{total} = u_{rep} + u_{atr} = \frac{A'}{r^n} - \frac{B}{r^m},$$

donde  $B$  se calcula separadamente para cada una de las contribuciones debidas a los efectos dipolares de inducción y de dispersión y  $m$  al igual que  $n$  es una constante positiva tal que  $n > m$ .

Los parámetros que usualmente caracterizan al potencial molecular son: la separación a la cual la energía potencial es cero,  $\sigma$ , la separación a la cual la energía adquiere su valor mínimo,  $\delta_m$ , y la energía mínima,  $\varepsilon$ , también conocida como la profundidad del potencial. Un esquema de esto se muestra en la figura (1.1).

Algunos potenciales binarios (esféricos) que toman en cuenta la forma de los resultados anteriores y que se usan como modelos teóricos son los siguientes:

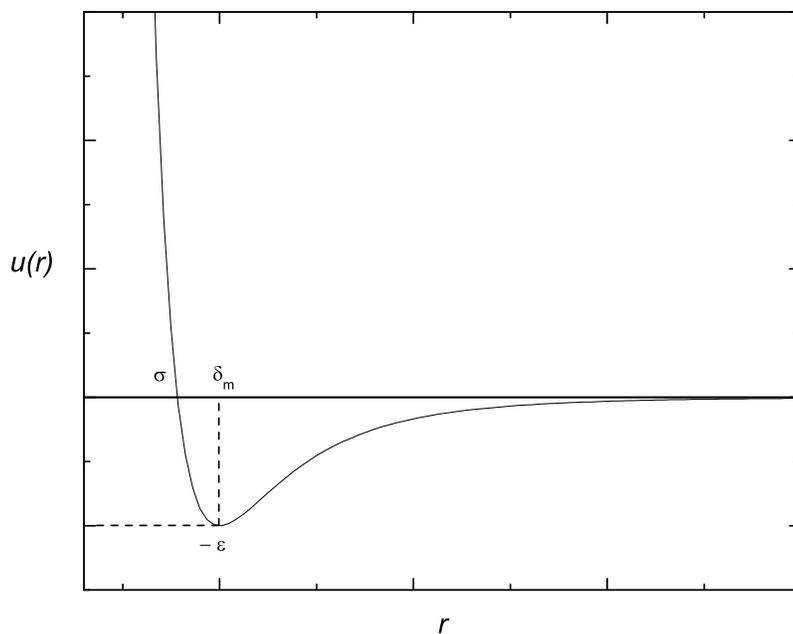


Figura 1.1: Esquema del potencial intermolecular  $u_{ij}$ .  $\delta_m$  es la distancia a la cual se encuentra el mínimo del potencial y  $\sigma$  es la distancia en la que el potencial tiene el valor de cero.

- Esferas duras. Imita la repulsión a cortas distancias mediante un escalón infinito situado a la separación  $\sigma$ ,

$$u_{\text{hs}}(r; \sigma) = \begin{cases} \infty & r < \sigma, \\ 0 & r \geq \sigma. \end{cases}$$

- Esferas suaves repulsivas de potencia inversa. Es un potencial repulsivo con una energía  $\epsilon$  y distancia  $\sigma$  características, que decae como una potencia inversa de la separación entre moléculas,

$$u_{\text{srs}}(r; \epsilon, \sigma, n) = \epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n, \quad n > 3.$$

- Esferas suaves repulsivas ANC (SS ANC). Es un potencial repulsivo con una energía  $\varepsilon$ , distancia  $\delta_m$  y parámetro de forma  $s$ , llamado suavidad, característicos. Este tipo de potencial se obtiene a partir del potencial ANC,

$$u_{ss}(r; \varepsilon, \delta_m, s) = \begin{cases} u_{anc}(r; \varepsilon, \delta_m, s) + \varepsilon & r \leq \delta_m, \\ 0 & r > \delta_m. \end{cases} \quad (1.11)$$

Este potencial es el potencial de estudio en el presente trabajo.

En la figura 1.2 se muestra el potencial intermolecular para algunos sistemas de SS ANC. La curva para  $s = 0.4$  es el sistema más duro, *i.e.*, más cercano a las esferas duras, con respecto a la curva para  $s = 1.0$ . En la figura 1.3 se muestran algunas funciones de Mayer para las suavidades  $s = 0.1$ ,  $s = 0.5$  y  $s = 1.0$ , a  $T^* = 1$ .

Los modelos anteriores carecen de fuerzas atractivas y no presentan coexistencia de fases líquido-vapor. Los siguientes modelos sí poseen tal coexistencia.

- Potencial de pozos cuadrados (SW). Consiste en una esfera dura “cubierta” por un escalón atractivo finito que llega hasta una distancia  $\lambda\sigma$ :

$$u_{sw}(r; \varepsilon, \sigma, \lambda) = \begin{cases} \infty & r < \sigma, \\ -\varepsilon & \sigma \leq r < \lambda\sigma, \\ 0 & r \geq \lambda\sigma. \end{cases}$$

- Potencial de Born-Mayer (BM o Exp-6). Este potencial incluye la forma aproximada de la contribución repulsiva e incluye las fuerzas de dispersión dipolo-dipolo,

$$u_{BM}(r; A'', B', C) = A \exp(-r/B') - \frac{C}{r^6},$$

donde  $A''$  y  $B'$  son constantes describen la interacción repulsiva y  $C$  describe a la interacción atractiva.

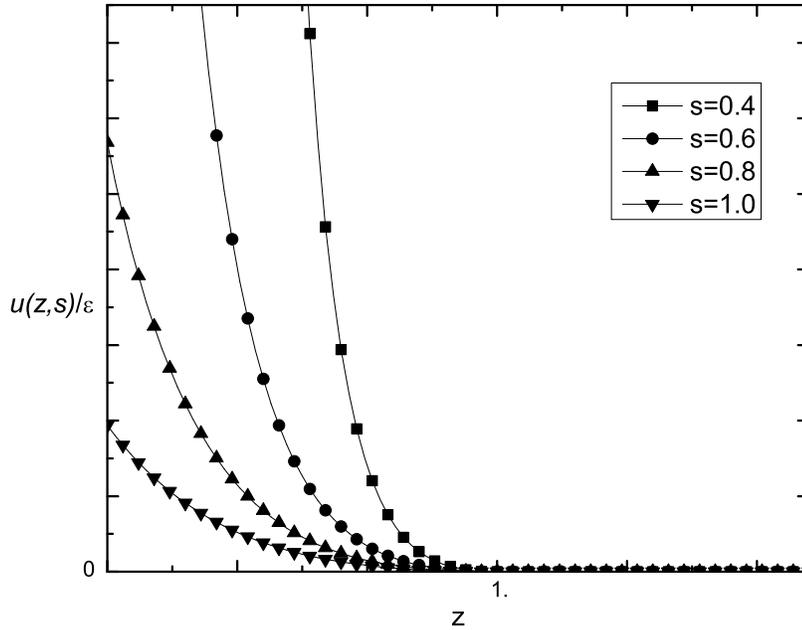


Figura 1.2: Potencial de esferas suaves repulsivas ANC para distintas suavidades. La curva para  $s = 0.4$  es el sistema más duro, *i.e.*, más cercano a las esferas duras, con respecto a la curva para  $s = 1.0$ .

- Potencial de Lennard-Jones (LJ). Es el más popular de los potenciales modelos debido a que tiene una forma simple y es una buena aproximación de la interacción molecular. Utiliza una potencia de  $r$  para representar el término repulsivo e incluye las fuerzas de dispersión dipolo-dipolo:

$$u_{LJ}(r; \varepsilon, \sigma) = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right].$$

- Potencial de Kihara (Kih). Es una modificación del potencial de Lennard-Jones que incorpora un nódulo duro impenetrable, de diámetro  $a$ . Esto se consigue

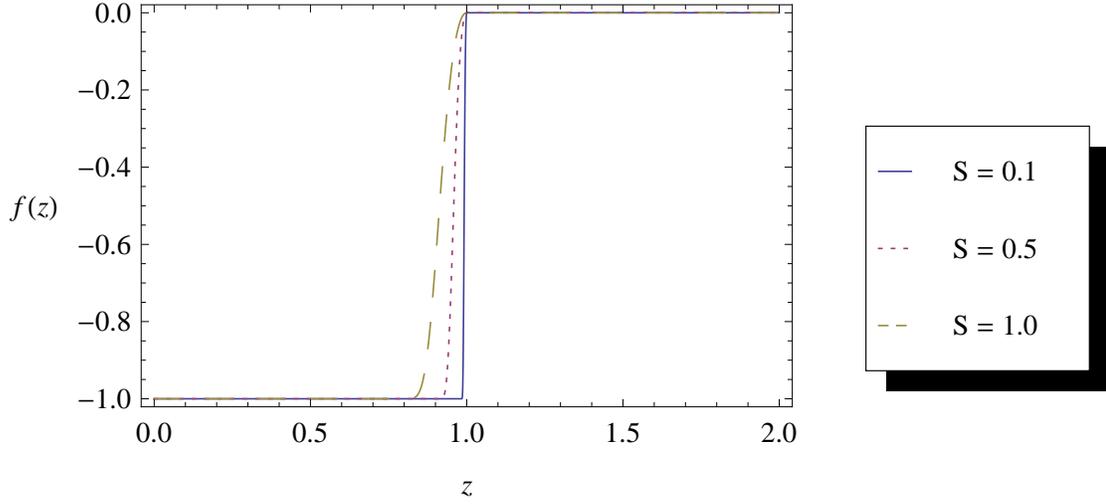


Figura 1.3: Función de Mayer de esferas suaves repulsivas ANC para distintas suavidades.

reemplazando  $\sigma \rightarrow \sigma - a$  y  $r \rightarrow r - a$  en el potencial LJ: es decir,

$$u_{\text{Kih}}(r; \varepsilon, \sigma, a) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma - a}{r - a} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma - a}{r - a} \right)^6 \right].$$

- Potencial ANC (ANC). Es una modificación del potencial de Kihara que incorpora –además de los parámetros antes señalados– un parámetro de forma  $s$ , llamado suavidad del potencial.

$$u_{\text{anc}}(r; \varepsilon, \delta_m, s) = \varepsilon \left[ \left( \frac{1 - a}{\zeta(z, s) - a} \right)^{12} - 2 \left( \frac{1 - a}{\zeta(z, s) - a} \right)^6 \right], \quad (1.12)$$

donde  $\zeta^3(z, s) = 1 + (z^3 - 1)/s$ ,  $z = r/\delta_m$  y  $a = 0.0957389$ . El potencial esférico de Kihara y de HS se obtiene de (1.12) para  $s = 1$  y  $s \rightarrow 0$ , respectivamente.

### 1.3. Potenciales efectivos

El concepto de potencial efectivo surge al expresar de manera adecuada las propiedades termodinámicas, a partir de atributos moleculares, y que las predicciones de este

potencial sean corroboradas con los datos experimentales. Esto es, construir un potencial intermolecular  $u_{ef}$  cuya forma analítica sea lo más simple posible y que reproduzca de manera efectiva cierta propiedad termodinámica  $X$  de un sistema cuyo potencial es  $u$  para un estado dado  $\rho$  y  $T$  ([13],[14]).

Lo anterior se escribe como,

$$X(\rho, T; [u_{ef}]) = X(\rho, T; [u]). \quad (1.13)$$

En general,  $u_{ef}$  depende del estado y de la propiedad termodinámica escogida, *i.e.*,  $u_{ef}$  cambiará cuando se reproduzca otra propiedad del mismo sistema o la misma  $X$  pero en otro estado.

Una utilidad de los potenciales efectivos en los fluidos reales, donde generalmente se carece del conocimiento preciso de  $u(\mathbf{r}, \Omega)$ , es que –corroborando las predicciones con los datos experimentales existentes– se pueden calcular propiedades en estados diferentes a los hechos en los experimentos. En la sección anterior ya hemos dado ejemplos de potenciales efectivos, donde para reproducir las propiedades de cierto sistema necesitamos los parámetros efectivos para éste.

## 1.4. Conformalidad y principio de estados correspondientes

El principio de estados correspondientes (PEC) fue establecido (en su formulación termodinámica) por J. D. van der Waals a partir de su conocida ecuación de estado. Este principio expresa que las propiedades de equilibrio están relacionadas con las propiedades críticas de una manera universal. En 1873, van der Waals mostró que era válido para todas las sustancias cuyas propiedades  $PVT$  se pueden expresar por una ecuación de estado con dos parámetros.

La relación funcional de la presión con el volumen a temperatura constante es diferente para cada sustancia; sin embargo, el PEC asegura que si la presión, volumen y la temperatura están relacionados con las correspondientes propiedades críticas, la función que relaciona la presión reducida con el volumen reducido es la misma para todas las sustancias.

Lo anterior lo podemos reescribir como sigue: Dadas dos sustancias  $a$  y  $b$  que se encuentren en estados  $(\rho', T')$  y  $(\rho'', T'')$ , respectivamente, al reescalar en términos de sus propiedades críticas, en general, las curvas no estarán superpuestas, es decir,

$$\frac{p_a(\rho'/\rho_a^c, T'/T_a^c)}{p_a^c} = p_a^*(\rho_a^*, T_a^*) \neq p_b^*(\rho_b^*, T_b^*) = \frac{p_b(\rho''/\rho_b^c, T''/T_b^c)}{p_b^c}. \quad (1.14)$$

Ahora bien, si cumple que  $\rho_a^* = \rho_b^* = \rho^*$ ,  $T_a^* = T_b^* = T^*$  y  $p_a^* = p_b^* = p^*$  para cada estado, entonces se dice que siguen *estados correspondientes*.

El PEC se mantiene para fluidos constituidos por moléculas simples, extensiones semiempíricas y para muchas otras sustancias donde la orientación molecular no es importante.

En su formulación estadística ([15], [16]), el PEC es un teorema válido para dos o más fluidos cuyos potenciales tienen la misma forma pero difieren en sus parámetros de escala, siendo aquí la ubicación  $\delta_m$  y la profundidad  $\varepsilon$  del mínimo del potencial. A los potenciales que cumplen con esta condición se les llama “conformales” y, por extensión, se utiliza el mismo adjetivo para los fluidos con esta clase de interacción [8]. Lo anterior lo podemos escribir como,

$$u(r; \varepsilon, \delta_m) = \varepsilon u^*(r/\delta_m), \quad (1.15)$$

donde  $u^*$  es una función universal para estos fluidos.

El PEC afirma que las propiedades termodinámicas de dos o más fluidos conformales, entre sí, son iguales cuando se escriben en unidades de los atributos moleculares  $\varepsilon$  y

$\delta_m$  propias de cada fluido. Por ejemplo, las variables reducidas para la densidad, la temperatura y la presión son, respectivamente,

$$\rho^* = \rho\delta_m^3,$$

$$T^* = k_B T / \varepsilon,$$

$$p^* = p\delta_m^3 / \varepsilon.$$

Si consideramos dos fluidos conformales,  $x$  y  $y$ , cuyos parámetros de escala son  $(\delta_{mx}, \varepsilon_x)$  y  $(\delta_{my}, \varepsilon_y)$  y definimos los factores de escala  $R_{xy} = \delta_{mx} / \delta_{my}$  y  $E_{xy} = \varepsilon_x / \varepsilon_y$ . A cada estado termodinámico  $\{\rho_x, T_x\}$  de  $x$  le corresponde otro estado  $\{\rho_y, T_y\}$  de  $y$ , definido por las relaciones

$$\rho_x = \rho_y / R_{xy}^3, \quad (1.16)$$

$$T_x = T_y E_{xy}. \quad (1.17)$$

De igual manera, para cada configuración  $\mathbf{r}_x^N$  se encuentra una configuración de  $y$  dada por  $\mathbf{r}_y^N = \{\mathbf{r}_{x1}, \mathbf{r}_{x2}, \dots, \mathbf{r}_{xN}\} / R_{xy}$ . Ahora bien, la ec.(1.15) implica que los argumentos del factor de Boltzmann para estas configuraciones cumplen con

$$\frac{u_x(\mathbf{r}_x^N)}{k_B T_x} = \frac{u_y\left((\mathbf{r}_y R_{xy})^N\right)}{k_B T_y}. \quad (1.18)$$

Además, las ecs. (1.10) y (1.18) permiten calcular la función de partición configuracional del sistema  $x$  en términos de la función de partición del sistema  $y$

$$Q_{Nx}(N, V_x, T_x) = R_{xy}^3 Q_{Ny}(N, V_y, T_y),$$

donde  $V_x = V_y R_{xy}^3$ . De la misma manera, la energía libre configuracional queda como,

$$A_x^E(N, V_x, T_x) = E_{xy} A_y^E(N, V_y, T_y) - 3N k_B T_x \ln R_{xy}. \quad (1.19)$$

Al derivar la ec. (1.19) con respecto al volumen, se obtiene la relación entre las ecuaciones de estado de los sistemas,

$$p_x(\rho_x, T_x) = p_y(\rho_y, T_y) E_{xy} / R_{xy}^3. \quad (1.20)$$

Resumiendo, las ecs. (1.16), (1.17) y (1.20) son equivalentes a

$$\begin{aligned} \rho_x^* &= \rho_y^*, \\ T_x^* &= T_y^*, \\ p_x^*(\rho_x^*, T_x^*) &= p_y^*(\rho_y^*, T_y^*), \end{aligned} \quad (1.21)$$

que expresan el PEC con variables reducidas con cantidades moleculares.

No hay razones teóricas para preferir una formulación sobre otra, sin embargo la formulación termodinámica es más usada en la ingeniería, primeramente por razones históricas y luego por la amplia disponibilidad de tablas de propiedades críticas.

## 1.5. No conformalidad y teoría ANC

Las interacciones intermoleculares reales no son propiamente binarias, y aun las interacciones binarias entre diferentes sustancias, en general, no son conformales. Sólo una pequeña cantidad de sustancias puede describirse usando la forma original del PEC. A pesar de su utilidad como guía cualitativa, el PEC supone la conformalidad de los potenciales en cuestión para que se cumpla la igualdad de las ecuaciones de estado reducidas. Sin embargo, la conformalidad es una relación de “todo o nada”: o los potenciales son conformales y se aplica el PEC, o no son conformales y este principio no da razón de las relaciones entre sus ecuaciones de estado.

No obstante, se han detectado relaciones lineales en el segundo coeficiente virial reducido,

$$B^\dagger(T^*) = B(T^*) / \left( \frac{2}{3} \pi \delta_m^3 \right).$$

Si  $x$  y  $y$  son un par de gases reales, para muchos de ellos se ha encontrado empíricamente [17] que

$$B_x^\dagger(T^*) = c_0 + c_1 B_y^\dagger(T^*). \quad (1.22)$$

Las constantes  $c_0$  y  $c_1$  son parámetros que dan cuenta de la no conformalidad entre  $x$  y  $y$ ; si las sustancias son conformales,  $c_0 = 0$  y  $c_1 = 1$ , recobrandose el PEC,  $B_x^\dagger(T^*) = B_y^\dagger(T^*)$ . La ec. (1.22) se cumple con muy buena aproximación para moléculas de gases nobles, diatómicas no polares o poco polares, alcanos, perfluoroalcanos y percloroalcanos, entre otras [17].

Para explicar la relación dada en la ec. (1.22), se desarrolló la teoría aproximada de fluidos no conformales ANC (*Approximate Non Conformal theory*) que introdujo una familia de potenciales cuya forma cambia de manera continua con un parámetro  $s$  a partir de la forma de un potencial de referencia. El potencial de referencia reducido se escogió como el potencial de Kihara

$$u_1^*(z) = \left(\frac{1-a}{z-a}\right)^{12} - 2 \left(\frac{1-a}{z-a}\right)^6, \quad (1.23)$$

donde  $z = r/\delta_m$  y  $a = 0.0957389$ , para que el potencial de referencia sea prácticamente conformal a los gases nobles [2]. La familia de potenciales no conformales ANC se obtiene de la ec. (1.23) al sustituir  $z$  por  $\zeta = \sqrt[3]{1 + (z^3 - 1)/s}$  obteniéndose así la expresión (1.12).

El efecto de cambiar el parámetro  $s$  se muestra en la *pendiente* del potencial ANC, ésta crece a medida que  $s$  se acerca a cero. Razón por la cual, al parámetro  $s$  se le denota como *suavidad del potencial*.

# Capítulo 2

## Métodos aproximados

En esta etapa del proyecto se eligió la construcción de una EDE virial para el sistema de esferas suaves ANC, debido a los antecedentes que se tiene de los potenciales ANC ([2],[3],[4],[5],[6]). La importancia de la EDE virial es que tiene una fundamentación teórica rigurosa de la mecánica estadística, que provee relaciones entre los coeficientes viriales y las interacciones entre las moléculas. Las EDE viriales se usan para probar la validez de otras EDE a bajas densidades. Las EDE viriales también se utilizan para la construcción de nuevas EDE a partir de los coeficientes viriales.

En este capítulo se resume la teoría que nos lleva a la obtención del desarrollo virial, el desarrollo en cúmulos; se expresan métodos numéricos para el cálculo de los primeros coeficientes viriales y se aplican al sistema de esferas suaves ANC.

### 2.1. Coeficientes viriales

Como primer paso, para obtener expresiones microscópicas de las propiedades termodinámicas de los fluidos, está el encontrar un parámetro pequeño que se pueda usar como un parámetro de desarrollo. Para gases diluidos o moderadamente diluidos, tal

parámetro es la densidad. Como ejemplo tenemos el desarrollo virial:

$$\frac{P}{\rho k_B T} = 1 + B(T) \rho + C(T) \rho^2 + D(T) \rho^3 + \dots, \quad (2.1)$$

donde  $P$  es la presión,  $\rho$  es la densidad numérica,  $T$  la temperatura absoluta y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Los coeficientes de este desarrollo son llamados coeficientes viriales;  $B(T)$ ,  $C(T)$ , y  $D(T)$  representan el segundo, tercer y cuarto coeficiente virial, respectivamente.

Los coeficientes viriales son un buen medio para estudiar los efectos termodinámicos al utilizar cierto potencial intermolecular de interacción y como fuente de información de éste. En general, las propiedades termodinámicas dependen de la interacción de muchos cuerpos; sin embargo, cada coeficiente virial depende de un subconjunto de estas interacciones. Los análisis de  $B(T)$  nos dan una manera directa de explorar modelos para el potencial de interacción binario  $u_2$ , mientras  $C(T)$  nos la provee para  $u_2$  y  $u_3$ . Para muchos propósitos se puede prescindir de la interacción de muchos cuerpos y quedarnos con la interacción por pares. En lo que sigue, suponemos que la energía potencial total es la suma de las interacciones por pares y que las fuerzas son de tipo central.

$$\mathcal{U} \approx \sum_{i < j} u_2(r_{ij}). \quad (2.2)$$

Es importante hacer notar que el desarrollo virial no converge a altas densidades. El verdadero radio de convergencia es desconocido en general y la evidencia experimental es algo ambigua [18]. La cuestión de importancia práctica es establecer la región en la cual la serie converge rápidamente. Para un fluido de Lennard-Jones 12-6, si se tienen datos suficientemente precisos de  $B$  y  $C$ , y se trunca el desarrollo virial después de  $C$ , el error asociado al truncamiento es del orden de  $10^{-4}$ , para temperaturas supercríticas y densidades cercanas a un sexto de la densidad crítica; y  $10^{-2}$  para densidades cercanas a tres cuartos de la densidad crítica ([18], [19]).

## 2.2. Desarrollo clásico en cúmulos

En el siguiente apartado se muestra cómo las propiedades de gases reales, cuyas moléculas interactúan a través de un potencial por pares, son calculadas aproximadamente. Para dichos sistemas el Hamiltoniano clásico es,

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} u(r_{ij}), \quad (2.3)$$

donde  $\mathbf{p}_i$  es el momento de la  $i$ -ésima partícula y  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  es la distancia relativa entre la  $i$ -ésima y la  $j$ -ésima partícula. Si el sistema ocupa un volumen  $V$ , la función de partición canónica es

$$\mathcal{Q}(N, V, T) = \mathcal{Q}^{id}(N, V, T) Q_N(N, V, T), \quad (2.4)$$

donde  $\mathcal{Q}^{id}$  es la función de partición del gas ideal, ec. (1.8), y

$$Q_N(N, V, T) = \frac{1}{V^N} \int d^3\mathbf{r}^N \exp \left[ -\beta \sum_{i<j} u_{ij} \right] \quad (2.5)$$

es la función de partición configuracional.

Un método sistemático para el cálculo de la integral configuracional consiste en realizar un desarrollo del integrando en series de potencias de  $(\exp[-\beta u_{ij}] - 1)$ . Esto lleva al desarrollo en cúmulos de Ursell y Mayer. Para un gas diluido, este desarrollo es de uso práctico ya que la serie converge.

Se define a  $f_{ij}$  como:

$$f_{ij} \equiv \exp[-\beta u_{ij}] - 1, \quad (2.6)$$

un esquema cualitativo para  $f_{ij}$  y  $u_{ij}$  se muestra en la figura (2.1).

Así, la función  $f_{ij}$  está acotada y su valor es despreciable a distancias  $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  mayores a la región de interacción intermolecular. En términos de  $f_{ij}$  la integral configuracional se expresa como

$$Q_N(N, V, T) = \frac{1}{V^N} \int d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N \prod_{i<j} (1 + f_{ij}), \quad (2.7)$$

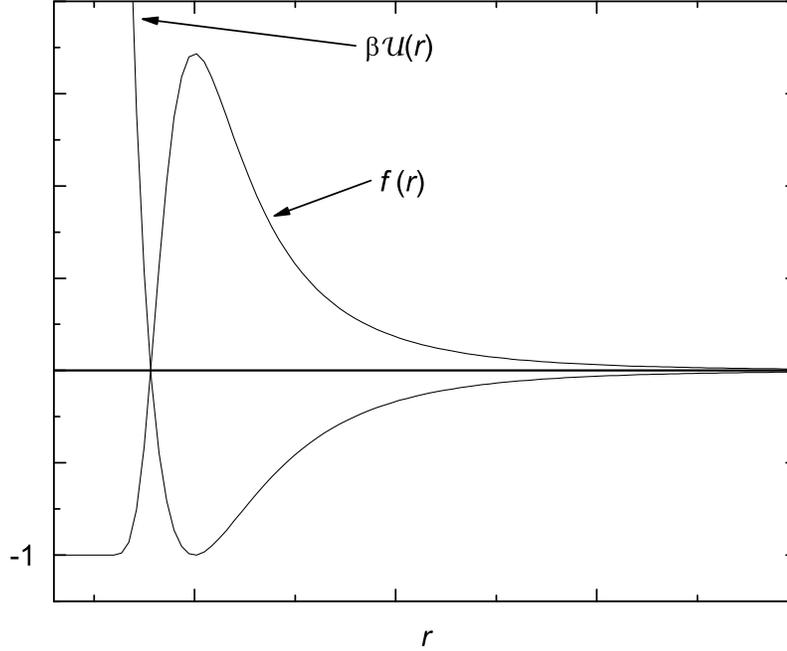


Figura 2.1: Esquema del potencial intermolecular y de la función de Mayer.

donde el integrando es el producto de  $\frac{1}{2}N(N-1)$  términos, uno para cada par de partículas distinto. Desarrollando este producto se obtiene

$$Q_N(N, V, T) = \frac{1}{V^N} \int d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N \left[ 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j, m < n} f_{ij} f_{mn} + \cdots \right]. \quad (2.8)$$

Una manera conveniente de enumerar todos los términos en el desarrollo de la ec. (2.8) es asociar cada término con un diagrama, definido como sigue:

*Un diagrama de  $N$  partículas es una colección de  $N$  distintos círculos numerados  $1, 2, \dots, N$ , con cualquier número de líneas uniendo los distintos pares de círculos. Si los distintos pares unidos por las líneas son los pares  $\alpha, \beta, \dots, \gamma$ , entonces el diagrama*

representa el término

$$\int d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_N f_\alpha f_\beta \cdots f_\gamma \quad (2.9)$$

que aparece en el desarrollo de la ec. (2.8).

Si el conjunto de distintos pares  $\{\alpha, \beta, \dots, \gamma\}$  está unido por líneas en un diagrama dado, al reemplazar este conjunto por  $\{\alpha', \beta', \dots, \gamma'\}$ , distinto a  $\{\alpha, \beta, \dots, \gamma\}$ , resulta en un diagrama que es considerado distinto del original (aunque las integrales representadas por los respectivos diagramas tienen el mismo valor numérico). Por ejemplo, para  $N = 3$  los siguientes diagramas son distintos:

$$\begin{array}{c} \text{Diagram 1: } \begin{array}{ccc} \textcircled{1} & & \\ / & & \backslash \\ \textcircled{2} & & \textcircled{3} \end{array} \quad \text{Diagram 2: } \begin{array}{ccc} \textcircled{2} & & \\ / & & \backslash \\ \textcircled{3} & & \textcircled{1} \end{array}, \end{array} \quad (2.10)$$

pero los siguientes diagramas son idénticos:

$$\begin{array}{c} \text{Diagram 1: } \begin{array}{ccc} \textcircled{1} & & \\ / & & \backslash \\ \textcircled{2} & & \textcircled{3} \end{array} \quad \text{Diagram 2: } \begin{array}{ccc} \textcircled{2} & & \\ / & & \backslash \\ \textcircled{3} & & \textcircled{1} \end{array}. \end{array} \quad (2.11)$$

Se puede considerar un diagrama como una manera pintoresca de escribir la integral (2.9). Por ejemplo, para  $N = 10$ ,

$$\begin{array}{c} \textcircled{1} \quad \textcircled{3} \text{---} \textcircled{9} \quad \textcircled{6} \text{---} \textcircled{8} \\ | \quad \textcircled{4} \quad \textcircled{5} \quad / \quad \backslash \\ \textcircled{2} \quad \textcircled{7} \quad \textcircled{10} \end{array} = \int d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_{10} f_{12} f_{39} f_{67} f_{68} f_{6,10} f_{78} f_{8,10}. \quad (2.12)$$

Con tal convención, se puede decir que

$$Q_N = \frac{1}{V^N} \text{(es la suma de todos los diagramas de } N \text{ partículas)}. \quad (2.13)$$

Para facilitar el análisis, se definen las unidades básicas en las cuales cualquier diagrama arbitrario se puede descomponer. Consecuentemente, se define a un cúmulo de  $l$  partículas como un diagrama de  $l$  partículas conectadas directa o indirectamente. Por ejemplo, el siguiente cúmulo de 6 partículas:

$$\begin{array}{c} \textcircled{1} \text{---} \textcircled{2} \quad \textcircled{5} \\ / \quad \backslash \quad | \\ \textcircled{3} \quad \textcircled{4} \text{---} \textcircled{6} \end{array} = \int d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{r}_6 f_{12} f_{23} f_{14} f_{46} f_{56}. \quad (2.14)$$

De lo anterior, la factorización del diagrama de la ec. (2.12) queda como:

$$\left[ \begin{array}{ccc} \textcircled{1} & \textcircled{3} - \textcircled{9} & \textcircled{6} - \textcircled{8} \\ \textcircled{2} & \textcircled{4} & \textcircled{7} - \textcircled{10} \end{array} \right] = (\textcircled{4}) (\textcircled{5}) (\textcircled{1} - \textcircled{2}) (\textcircled{3} - \textcircled{9}) (\textcircled{6} - \textcircled{8} - \textcircled{7} - \textcircled{10}). \quad (2.15)$$

Se define una *integral de cúmulo*  $b_l(V, T)$  como:

$$b_l(V, T) \equiv \frac{1}{l!V} \text{(la suma sobre todas las clases de cúmulos de } l \text{ partículas)}.$$

Algunas integrales de cúmulo son:

$$b_1 = \frac{1}{V} (\textcircled{1}) = \frac{1}{V} \int d^3\mathbf{r}_1 = 1, \quad (2.16)$$

$$b_2 = \frac{1}{2!V} (\textcircled{1} - \textcircled{2}) = \frac{1}{2V} \int d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 f_{12} = \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r}_{12} f_{12}, \quad (2.17)$$

$$b_3 = \frac{1}{3!V} \left( \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ / \quad \backslash \\ \textcircled{2} - \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ / \quad \backslash \\ \textcircled{2} \quad \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ / \quad \backslash \\ \textcircled{2} - \textcircled{3} \end{array} + \begin{array}{c} \textcircled{1} \\ / \quad \backslash \\ \textcircled{2} - \textcircled{3} \end{array} \right). \quad (2.18)$$

En general un diagrama de  $N$  partículas consiste en  $m_1$  cúmulos de 1 partícula,  $m_2$  cúmulos de 2 partículas, ...,  $m_N$  cúmulos de  $N$  partículas. Estos números  $m_l$  tienen que cumplir con la condición

$$\sum_{l=1}^N m_l l = N. \quad (2.19)$$

Cada diagrama de  $N$  partículas se puede clasificar por un conjunto fijo  $\{m_1, \dots, m_N\}$ . La suma sobre todos los diagramas de  $N$  partículas que pertenecen al conjunto fijo  $\{m_1, \dots, m_N\}$  se denota como  $S\{m_1, \dots, m_N\}$ . Si se realizan todas las  $S\{m_1, \dots, m_N\}$  sobre cada posible conjunto  $\{m_1, \dots, m_N\}$ , que cumplen con la condición de la ec. (2.19), se registrarán todos los posibles diagramas de  $N$  partículas. De lo anterior, podemos reescribir la ecuación de partición configuracional (2.8) como:

$$Q_N(N, V, T) = \frac{1}{V^N} \sum_{\{m_1, \dots, m_N\}} S\{m_1, \dots, m_N\}. \quad (2.20)$$

Ahora bien, se puede expresar  $S \{m_1, \dots, m_N\}$  en términos de las integrales de cúmulo como:

$$S \{m_1, \dots, m_N\} = N! \left( \frac{\lambda^3}{V} \right)^N \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left( \frac{V b_l}{\lambda^{3l}} \right)^{m_l}. \quad (2.21)$$

Por consiguiente, la función de partición configuracional  $Q_N(N, V, T)$  queda como:

$$Q_N(N, V, T) = \frac{1}{Q^{id}} \sum_{\{m_1, \dots, m_N\}} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left( \frac{V b_l}{\lambda^{3l}} \right)^{m_l}. \quad (2.22)$$

De las ecs. (2.4) y (2.22), la función de partición canónica se reescribe como:

$$\mathcal{Q}(N, V, T) = \sum_{\{m_1, \dots, m_N\}} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left( \frac{V b_l}{\lambda^{3l}} \right)^{m_l}. \quad (2.23)$$

Esta fórmula es complicada debido a la condición de la ec. (2.19). Esta condición desaparece si consideramos la función de partición gran canónica

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{N\beta\mu} \mathcal{Q}(N, V, T), \quad (2.24)$$

usando el hecho de que

$$e^{N\beta\mu} = (e^{\beta\mu})^{\sum_l l m_l} = \prod_{l=1}^N (e^{l\beta\mu})^{m_l},$$

la función de partición (2.24) se escribe como

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{m_1, \dots, m_N\}} \prod_{l=1}^N \frac{1}{m_l!} \left( \frac{V b_l}{\lambda^{3l}} e^{l\beta\mu} \right)^{m_l},$$

la cual resulta en

$$\Xi(\mu, V, T) = \exp \left[ V \sum_{l=1}^{\infty} \frac{b_l}{\lambda^{3l}} e^{l\beta\mu} \right]. \quad (2.25)$$

De donde se obtiene la ecuación de estado en forma paramétrica

$$\frac{p}{k_B T} = \sum_{l=1}^{\infty} \frac{b_l}{\lambda^{3l}} e^{l\beta\mu}, \quad (2.26a)$$

$$\rho = \sum_{l=1}^{\infty} l \frac{b_l}{\lambda^{3l}} e^{l\beta\mu}, \quad (2.26b)$$

las ecs. (2.26) son los famosos *desarrollos en cúmulos* de Mayer.

Si el sistema en estudio es un gas diluido, se puede desarrollar la presión en potencias de la densidad  $\rho$  y obtenerse el desarrollo virial. Además de que en el límite termodinámico  $b_l(V, T) \rightarrow b_l(T)$ . Se define el desarrollo virial de la ecuación de estado como:

$$\frac{p}{\rho k_B T} = \sum_{l=1}^{\infty} B_l(T) \rho^{l-1}. \quad (2.27)$$

De las ecs. (2.26) y (2.27) y después de desarrollar, agrupar e igualar coeficientes de igual potencia en  $\lambda^{-3}e^{\beta\mu}$ , se obtienen las siguientes expresiones para los primeros cuatro coeficientes viriales:

$$B_1(T) = b_1(T) = 1, \quad (2.28a)$$

$$B_2(T) = -b_2(T), \quad (2.28b)$$

$$B_3(T) = 4b_2^2(T) - 2b_3(T), \quad (2.28c)$$

$$B_4(T) = -20b_2^3(T) + 18b_2(T)b_3(T) - 3b_4(T), \quad (2.28d)$$

y así sucesivamente.

Por lo tanto, cada coeficiente virial requiere el cálculo de cierto número de integrales.

Debido a que la función  $f_{ij}$  depende de las coordenadas relativas, se puede mostrar que [20]

$$\begin{array}{c} \text{Diagrama de 3 nodos en un triángulo} \\ \text{Diagrama de 3 nodos en una línea} \end{array} = \frac{1}{V} \left( \text{Diagrama de 2 nodos en una línea} \right)^2, \quad (2.29)$$

$$\begin{array}{c} \text{Diagrama de 4 nodos en un cuadrado} \\ \text{Diagrama de 4 nodos en un triángulo con un nodo adicional} \end{array} = \text{Diagrama de 3 nodos en una línea} = \frac{1}{V^2} \left( \text{Diagrama de 2 nodos en una línea} \right)^3, \quad (2.30)$$

$$\begin{array}{c} \text{Diagrama de 4 nodos en un triángulo con un nodo adicional} \\ \text{Diagrama de 4 nodos en un triángulo} \end{array} = \frac{1}{V} \left( \text{Diagrama de 2 nodos en una línea} \right) \left( \text{Diagrama de 3 nodos en un triángulo} \right). \quad (2.31)$$

Estas identidades nos permiten simplificar las expresiones para los coeficientes viriales y escribirlas como:

$$B_n(T) = -\frac{1}{n} \frac{1}{(n-2)!V} \tilde{V}_n, \quad (2.32)$$

donde  $\tilde{V}_n$  es la suma sobre todos los diferentes *diagramas irreducibles* de  $n$  partículas.

Los primeros diagramas irreducibles están dados por

$$\tilde{V}_2 = \text{---} \circ \text{---} \circ \text{---} , \quad (2.33)$$

$$\tilde{V}_3 = \text{---} \circ \text{---} \circ \text{---} \circ \text{---} , \quad (2.34)$$

$$\tilde{V}_4 = 3 \text{---} \circ \text{---} \circ \text{---} \circ \text{---} + 6 \text{---} \circ \text{---} \circ \text{---} \circ \text{---} + \text{---} \circ \text{---} \circ \text{---} \circ \text{---} . \quad (2.35)$$

Los factores numéricos delante de cada diagrama indican que hay tales maneras de asignar coordenadas a los puntos y obtener topológicamente diagramas diferentes.

### 2.3. Segundo coeficiente virial $B$

El coeficiente lineal en  $\rho$ , del desarrollo virial (2.27), es el segundo coeficiente virial. Las dimensiones de  $B(T)$  son de volumen y en unidades *SI* son  $\text{m}^3$ . El segundo coeficiente virial, para interacciones binarias y esféricas, se escribe como:

$$B(T) = -\frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} f(r) , \quad (2.36)$$

donde  $f(r) = e(r) - 1$  es la función de Mayer y  $e(r) = \exp[-\beta u(r)]$  es el factor de Boltzmann.

Al integrar sobre el ángulo sólido la ec. (2.36), el segundo coeficiente virial se expresa como:

$$\frac{B(T)}{(2\pi/3)} = -3 \int_0^\infty dr r^2 f(r) . \quad (2.37)$$

Otra manera de expresar al segundo coeficiente virial es:

$$\frac{B(T)}{(2\pi/3)} = \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial f(r)}{\partial r} , \quad (2.38)$$

que resulta de la integración por partes la ec. (2.37).

Por otra parte, para gases diluidos, el diámetro de colisión promedio  $\sigma(T)$  y el alcance de colisión promedio  $R(T)$  están definidos por ([21],[22],[23])

$$\sigma^3(T) e^{\beta\varepsilon} = \int_0^{\delta_m} dr r^3 \frac{\partial f(r)}{\partial r}, \quad (2.39a)$$

$$R^3(T) (e^{\beta\varepsilon} - 1) = - \int_{\delta_m}^{\infty} dr r^3 \frac{\partial f(r)}{\partial r}. \quad (2.39b)$$

Entonces, el segundo coeficiente virial  $B(T)$  lo podemos reescribir en términos del diámetro y alcance de colisión,

$$B(T) = \frac{2\pi}{3} [be^{\beta\varepsilon} - \Lambda(e^{\beta\varepsilon} - 1)], \quad (2.40)$$

donde  $b = \sigma^3$  y  $\Lambda = R^3$  son el volumen repulsivo y atractivo de colisión, respectivamente.

### Suavidad relativa de interacciones no conformales

Analicemos ahora la conexión entre la forma del potencial intermolecular  $u$  y los volúmenes de colisión promedio. Para esto, reescribimos los volúmenes de colisión en unidades reducidas, usando  $\varepsilon$  y  $\delta_m$  como unidades de distancia y energía, respectivamente. Entonces, integrando por partes las ecs. (2.39)

$$b^*(T^*) = 1 - 3e^{-\beta\varepsilon} \int_0^1 dz z^2 e^{-\beta u(z)}, \quad (2.41a)$$

$$\Lambda^*(T^*) = 1 + \frac{3}{e^{\beta\varepsilon} - 1} \int_1^{\infty} dz (e^{-\beta u(z)} - 1), \quad (2.41b)$$

donde  $z = r/\delta_m$  y  $T^* = k_B T/\varepsilon = 1/\beta\varepsilon$ .

Siguiendo el procedimiento propuesto por *Frisch y Helfand*[24] y *Cox et al.*[25], se introduce el siguiente potencial adimensional

$$\phi(z) = u(z)/\varepsilon + 1, \quad (2.42)$$

donde  $\phi$  cumple con las siguientes condiciones

$$\phi(z \rightarrow 0) \rightarrow \infty, \quad \phi(z = 1) = 0, \quad \phi(z \rightarrow \infty) \rightarrow 1.$$

Cambiando de variable independiente, de  $z$  a  $\phi$ , se obtienen las siguientes expresiones para los volúmenes de colisión

$$b^*(T^*) = 1 + \int_0^\infty d\phi \left[ \frac{\partial z^3(\phi)}{\partial \phi} \right]_R e^{-\beta^* \phi}, \quad (2.43a)$$

$$\Lambda^*(T^*) = 1 + \frac{1}{e^{\beta^*} - 1} \int_0^1 d\phi \left[ \frac{\partial z^3(\phi)}{\partial \phi} \right]_A (e^{-\beta^*(\phi-1)} - 1), \quad (2.43b)$$

donde  $3dz z^2 = dz^3 = d\phi (\partial z^3 / \partial \phi)$  y los índices  $R$  y  $A$  denotan las regiones repulsiva y atractiva, respectivamente.

Para describir la diferencia en la forma entre dos o más potenciales, se toma un potencial de referencia  $u_0(z)$ , con profundidad  $\varepsilon_0 = \varepsilon$ , y se introduce la función  $s(\phi)$  de la siguiente manera

$$\left[ \frac{\partial z^3(\phi)}{\partial \phi} \right]_{\phi_c} = s(\phi) \left[ \frac{\partial z_0^3(\phi)}{\partial \phi} \right]_{\phi_c}, \quad (2.44)$$

donde  $z_0(\phi)$  es la función inversa de  $\phi_0(z) = u_0(z) / \varepsilon + 1$ , ambas derivadas se calculan al mismo valor  $\phi_c$ . Por lo tanto,  $s(\phi)$  describe la no conformalidad entre  $u(z)$  y  $u_0(z)$ .

La función  $s(\phi)$ , llamada *suavidad relativa*, nos permite relacionar las propiedades termodinámicas de un sistema de referencia con el sistema de interés. Cuando la suavidad relativa de dos sistemas es la misma entre sí, entonces sus potenciales adimensionales tienen la misma forma, *i.e.*, son conformales.

Nótese que, en el caso general tenemos dos funciones  $s(\phi)$ , una para la región repulsiva  $s(\phi)_R$  y otra para la región atractiva  $s(\phi)_A$  del potencial.

Considerando, por simplicidad, a  $s_R$  y  $s_A$  independientes de  $\phi$  y sustituyendo la ec. (2.44) en las ecs. (2.43), se obtiene

$$b^*(T^*) = 1 - s_R + s_R b_0^*(T^*), \quad (2.45a)$$

$$\Lambda^*(T^*) = 1 - s_A + s_A \Lambda_0^*(T^*), \quad (2.45b)$$

donde  $b_0^*$  y  $\Lambda_0^*$  son los volúmenes repulsivo y atractivo de colisión para el sistema de referencia.

La obtención del segundo coeficiente virial es simple, ya que sólo es necesario sustituir las ecs. (2.45) en la ec. (2.40). La expresión de  $B^*(T^*)$  es particularmente simple cuando  $s_R = s_A = s$

$$\frac{B^*(T^*)}{(2\pi/3)} = B^\dagger(T^*) = 1 - s + sB_0^\dagger(T^*). \quad (2.46)$$

Concluyéndose que, la gráfica paramétrica de  $B^\dagger$  vs.  $B_0^\dagger$  es una línea recta de pendiente  $s$  y ordenada al origen  $1 - s$ .

### 2.3.1. Segundo coeficiente virial de esferas suaves $B(T, s)$

Como ya se mencionó anteriormente, nuestros sistemas de estudio son las esferas suaves ANC, cuya familia de potenciales está determinada por

$$u_{ss}^*(z, s) = \begin{cases} u_{\text{anc}}^* + 1 & z \leq 1, \\ 0 & z > 1. \end{cases}$$

De la ec. (2.37), tenemos que el segundo coeficiente virial reducido  $B_{ss}^*$  de esferas suaves está dado por

$$\begin{aligned} \frac{B_{ss}^*(T^*)}{(2\pi/3)} &= -3 \int_0^1 dz z^2 f_{ss}(z) \\ &= 1 - 3 \int_0^1 dz z^2 \exp[-\beta u_{ss}], \end{aligned} \quad (2.47)$$

donde  $f_{ss}$  es la función de Mayer para las esferas suaves.

Ahora bien, por la misma definición de las esferas suaves,

$$\begin{aligned} \frac{B_{ss}^*(T^*)}{(2\pi/3)} &= 1 - 3 \int_0^1 dz z^2 \exp[-\beta(u_{\text{anc}} + \varepsilon)] \\ &= 1 - 3e^{-\beta\varepsilon} \int_0^1 dz z^2 \exp[-\beta u_{\text{anc}}], \end{aligned}$$

que al comparar con la ec. (2.41a), tenemos que  $B_{ss}^*$  lo podemos escribir en términos del volumen repulsivo de colisión ANC. Ahora bien, debido a que la familia de potenciales ANC cumple de manera exacta con las relaciones (2.45), se tiene que

$$B_{ss}^*(T^*, s) = \frac{2\pi}{3} b_{\text{anc}}^*(T^*, s) = \frac{2\pi}{3} [1 - s + s b_0^*(T^*)], \quad (2.48)$$

donde  $b_0^*$  se representa, por conveniencia, por medio del desarrollo en serie de Taylor

$$b_0^*(T) = \begin{cases} \sum_{n=0}^3 \alpha_n (\ln [10 T])^n, & 0.01 < T \leq 0.4, \\ \sum_{n=0}^7 \alpha'_n (\ln [T/10])^n, & 0.4 < T \leq 200. \end{cases} \quad (2.49)$$

En la tabla (2.1) se muestran los valores de los coeficientes  $\{\alpha_n, \alpha'_n\}$ .

En la figura (2.2) se muestra la gráfica  $B^*(T^*, s)$  contra  $T^*$  para  $0.2 \leq s \leq 1.0$  con  $\delta s = 0.2$ . Los símbolos son el resultado de la integración numérica de la ec. (2.47) y las líneas sólidas se obtuvieron al usar la relación de la ec. (2.48). En esta figura se nota que, para una  $s$  fija,  $B^*$  disminuye de manera sistemática al aumentar  $T^*$ . También se puede notar que  $B^*$  disminuye conforme  $s$  aumenta, para una  $T^*$  fija. Además, la tendencia de  $B^*$ , al disminuir  $s$ , es congruente con el límite  $s \rightarrow 0$ , *i.e.*, esferas duras.

$n$	$\alpha_n$	$\alpha'_n$
0	$8.982506236595648 \times 10^{-1}$	$5.790785807437519 \times 10^{-1}$
1	$-4.137413864556982 \times 10^{-2}$	$-8.533180639303072 \times 10^{-2}$
2	$-6.68434853004185 \times 10^{-3}$	$4.213141656781993 \times 10^{-4}$
3	$2.983351426179836 \times 10^{-4}$	$8.963077511655939 \times 10^{-4}$
4		$-4.580925303423674 \times 10^{-5}$
5		$-9.698664503087579 \times 10^{-6}$
6		$1.19293944311153 \times 10^{-6}$
7		$6.087708686815012 \times 10^{-8}$

Tabla 2.1: Coeficientes del desarrollo en serie del volumen repulsivo de colisión de referencia  $b_0$ , ec. (2.49), para el sistema de esferas suaves ANC.

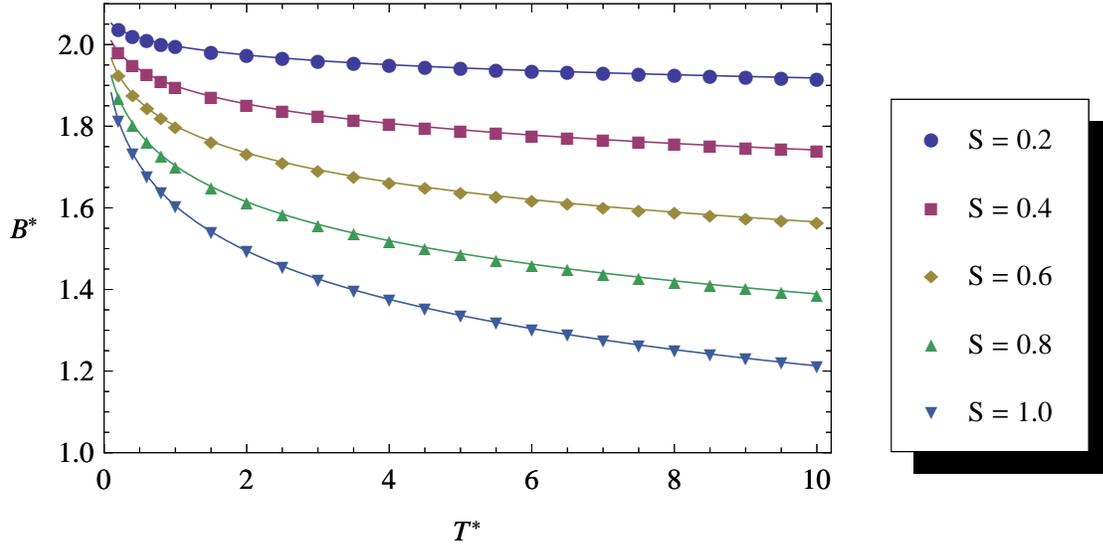


Figura 2.2: Segundo coeficiente virial  $B^*$  como función de la temperatura  $T^*$  para el sistema de esferas suaves ANC y para distintas suavidades. Los símbolos son el resultado de la integración numérica de la ec. (2.47) y las líneas sólidas se obtuvieron a partir de la ec. (2.48).

## 2.4. Tercer coeficiente virial $C$

El coeficiente de  $\rho^2$  en (2.27) es el tercer coeficiente virial. Las dimensiones de  $C(T)$  son de volumen al cuadrado y en unidades  $SI$  son  $m^6$ . El tercer coeficiente virial, para interacciones binarias, se escribe como:

$$C(T) = -\frac{1}{3} \int \int d^3\mathbf{r}_{12} d^3\mathbf{r}_{13} f_{12}f_{23}f_{31}, \quad (2.50)$$

donde  $f_{ij} = e_{ij} - 1$  y  $e_{ij} = e(r_{ij}) = \exp[-\beta u_2(r_{ij})]$  son la función de Mayer y factor de Boltzmann, respectivamente.

El procedimiento más simple para calcular  $C(T)$  es usar el método de la transformada de Fourier. Definiendo la convolución  $\gamma(r_{12})$  de  $f_{23}$  con  $f_{31}$  como

$$\gamma_{12} = \gamma(r_{12}) = \int d^3\mathbf{r}_{13} f_{13}f(|\mathbf{r}_{12} - \mathbf{r}_{13}|),$$

entonces  $C(T)$  se evalúa como

$$C(T) = -\frac{1}{3} \int d^3\mathbf{r}_{12} f_{12}\gamma_{12}. \quad (2.51)$$

Ahora bien, el teorema de Parseval afirma que si  $x(\mathbf{r})$  y  $y(\mathbf{r})$  son funciones complejas y  $x^*(\mathbf{r})$  es el complejo conjugado de  $x(\mathbf{r})$ , entonces la integral del producto  $(x^*y)$  da el mismo resultado si se evalúa en el espacio de Fourier o en el espacio de las posiciones, es decir,

$$\int d^3\mathbf{r} x^*(\mathbf{r}) y(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{k} \hat{x}^*(\mathbf{k}) \hat{y}(\mathbf{k}),$$

donde  $\hat{x}(\mathbf{k})$  es la transformada de Fourier de  $x(\mathbf{r})$ .

De lo anterior, (2.51) queda como

$$C(T) = -\frac{1}{3} \int d^3\mathbf{k} \hat{f}(k) \hat{\gamma}(k).$$

Aplicando el teorema de convolución, se tiene que

$$\hat{\gamma}(k) = [\hat{f}(k)]^2$$

y por tanto,

$$C(T) = -\frac{1}{3} \int d^3\mathbf{k} [\hat{f}(k)]^3, \quad (2.52)$$

donde

$$\hat{f}(k) = \frac{i}{k} \int_{-\infty}^{\infty} dr r f(r) e^{2\pi ikr}, \quad (2.53)$$

es la transformada de Fourier de la función de Mayer  $f(r)$  en coordenadas esféricas (una vez que la integral angular se ha llevado acabo) y  $k$  es la norma del vector de onda  $\mathbf{k}$ .

### 2.4.1. Resultados para el tercer coeficiente virial de esferas suaves $C(T, s)$

Para la evaluación numérica de (2.53), usamos cantidades reducidas y la rutina de Fourier de *Mathematica* 5.2 [26], con un espaciamento de muestreo de  $\Delta r^* = 10^{-3}$  y

$N = 2^{16}$  puntos.

Ahora bien, para la forma funcional del tercer coeficiente virial e inspirados en las esferas duras, supusimos que el tercer y segundo coeficiente virial están relacionados de igual manera que en las esferas duras más una función de corrección.

Por tanto, el tercer coeficiente virial  $C$  de esferas suaves queda como:

$$C(T, s) = \frac{5}{8}B^2(T, s) + 4\beta_1(T, s), \quad (2.54)$$

donde  $B(T, s)$  es el segundo coeficiente virial de esferas suaves y

$$\beta_1(T, s) = s^2 \frac{c_1T + c_2T^2}{1 + c_3T + c_4T^2 + c_5T^3}. \quad (2.55)$$

Los coeficientes  $\{c_n\}$  fueron ajustados a los valores de  $C^*$  en las isothermas  $0.5 \leq T^* \leq 10$ , con  $\delta T^* = 0.5$ , y suavidades  $0.1 \leq s \leq 1.0$ , con  $\delta s = 0.1$ . Los valores de estos coeficientes se muestran en la tabla (2.2).

En la figura (2.3) se muestra la gráfica  $C^*(T^*, s)$  contra  $T^*$  para  $0.2 \leq s \leq 1.0$  con  $\delta s = 0.2$ . Los símbolos son el resultado de la integración numérica de la ec. (2.52) y las líneas sólidas se obtuvieron a partir de la ec. (2.54). En esta figura se nota que, para una  $s$  fija,  $C^*$  disminuye de manera sistemática al aumentar  $T^*$ . También se puede notar que  $C^*$  disminuye conforme  $s$  aumenta, para una  $T^*$  fija. Además, la tendencia de  $C^*$ , al disminuir  $s$ , es congruente con el límite  $s \rightarrow 0$ , *i.e.*, esferas duras.

$n$	$c_n$
1	-0.012557632057418819
2	-0.028854250955153784
3	7.9329071522835
4	5.715855286390082
5	0.01818953697937071

Tabla 2.2: Coeficientes de la función de corrección  $\beta_1(T, s)$ , ec. (2.55), para el tercer coeficiente virial de esferas suaves ANC, ec. (2.54).

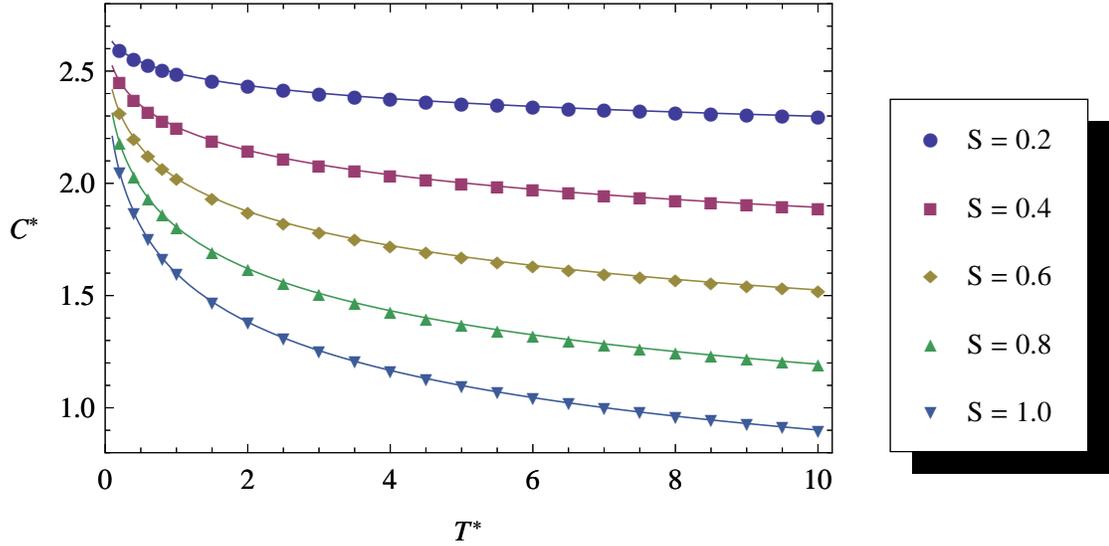


Figura 2.3: Tercer coeficiente virial  $C^*$  como función de la temperatura  $T^*$  para el sistema de esferas suaves ANC y para distintas suavidades. Los símbolos son el resultado de la integración numérica de la ec. (2.52) y las líneas sólidas se obtuvieron a partir de la ec. (2.54).

## 2.5. Cuarto coeficiente virial $D$

El coeficiente de  $\rho^3$  en (2.27) es el cuarto coeficiente virial. Las dimensiones de  $D(T)$  son de volumen al cubo y en unidades  $SI$  son  $m^9$ . De la expresión (2.32), el cuarto coeficiente virial, para interacciones binarias, se escribe como:

$$D = D_4 + D_5 + D_6,$$

donde

$$D_4 = -\frac{3}{8} \int \int \int f_{01} f_{03} f_{12} f_{23} d^3 \mathbf{r}_{01} d^3 \mathbf{r}_{02} d^3 \mathbf{r}_{03}, \quad (2.56a)$$

$$D_5 = -\frac{3}{4} \int \int \int f_{01} f_{02} f_{03} f_{12} f_{23} d^3 \mathbf{r}_{01} d^3 \mathbf{r}_{02} d^3 \mathbf{r}_{03}, \quad (2.56b)$$

$$D_6 = -\frac{1}{8} \int \int \int f_{01} f_{02} f_{03} f_{12} f_{23} f_{31} d^3 \mathbf{r}_{01} d^3 \mathbf{r}_{02} d^3 \mathbf{r}_{03}, \quad (2.56c)$$

con  $f_{ij}$  como la función de Mayer.

Estas tres integrales corresponden a los tres diagramas que expresan la interacción por pares de las cuatro partículas. La dificultad radica en  $D_6$ , ya que este término contiene los factores de la interacción de todos los pares de partículas.

Para calcular  $D$  usamos el método de Barker y Monaghan ([27], [28], [29]) que ha mostrado ser muy satisfactorio. La idea general es hacer un cambio de coordenadas para reducir la integración de nueve dimensiones a seis dimensiones, para después hacer un desarrollo en polinomios de Legendre de las funciones de Mayer.

Entonces, hacemos el cambio coordenado a un sistema que tiene a la partícula 0 en el origen y al eje polar a lo largo de la línea que une a la partícula 0 con la 2. Al vector que une a la partícula  $i$  con  $j$  lo denotamos como  $\mathbf{r}_{ij}$ , a su magnitud como  $r_{ij}$  y al ángulo entre los vectores  $\mathbf{r}_{0k}$  y  $\mathbf{r}_{0l}$  como  $\theta_{kl}$ . Sea  $\psi$  el ángulo entre los planos 012 y 023, entonces

$$\cos \theta_{13} = \cos \theta_{12} \cos \theta_{23} + \sin \theta_{12} \sin \theta_{23} \cos \psi, \quad (2.57)$$

y además

$$r_{ij}^2 = r_{0i}^2 + r_{0j}^2 - 2r_{0i}r_{0j} \cos \theta_{ij}, \quad (i \neq j \neq 0). \quad (2.58)$$

Así pues, el cambio coordenado queda como:

$$d^3 \mathbf{r}_{01} = 2\pi r_{01}^2 \sin \theta_{12} d\theta_{12} dr_{01}, \quad (2.59a)$$

$$d^3 \mathbf{r}_{02} = 4\pi r_{02}^2 dr_{02}, \quad (2.59b)$$

$$d^3 \mathbf{r}_{03} = r_{03}^2 \sin \theta_{23} d\theta_{23} dr_{03} d\psi. \quad (2.59c)$$

Entonces, la forma de  $D_k$ ,  $k = 4, 5, 6$  es

$$D_4 = -6\pi^3 \int_0^\infty dr_{01} f_{01} r_{01}^2 \int_0^\infty dr_{02} f_{02} r_{02}^2 \int_0^\infty dr_{03} f_{03} r_{03}^2 \times \\ \times \int_0^\pi d\theta_{12} \sin \theta_{12} \int_0^\pi d\theta_{23} \sin \theta_{23} f_{12} f_{23}, \quad (2.60a)$$

$$D_5 = -12\pi^3 \int_0^\infty dr_{01} f_{01} r_{01}^2 \int_0^\infty dr_{02} f_{02} r_{02}^2 \int_0^\infty dr_{03} f_{03} r_{03}^2 \times \\ \times \int_0^\pi d\theta_{12} \sin \theta_{12} \int_0^\pi d\theta_{23} \sin \theta_{23} f_{12} f_{23}, \quad (2.60b)$$

$$D_6 = -\pi^2 \int_0^\infty dr_{01} f_{01} r_{01}^2 \int_0^\infty dr_{02} f_{02} r_{02}^2 \int_0^\infty dr_{03} f_{03} r_{03}^2 \times \\ \times \int_0^\pi d\theta_{12} \sin \theta_{12} \int_0^\pi d\theta_{23} \sin \theta_{23} \int_0^{2\pi} d\psi f_{12} f_{23} f_{31}. \quad (2.60c)$$

La presencia de los factores  $\sin \theta_{ij}$  en las ecs. (2.60) sugiere una simplificación en las integrales, al desarrollar  $f_{ij}$ ,  $i \neq j \neq 0$ , en polinomios de Legendre. Entonces

$$f_{ij} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l(r_{0i}, r_{0j}) P_l(\cos \theta_{ij}), \quad (2.61)$$

con

$$A_l(r_{0i}, r_{0j}) = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^{+1} f_{ij} P_l(\cos_{ij}) d(\cos \theta_{ij}). \quad (2.62)$$

Ahora bien, no es necesario introducir el desarrollo en los términos  $D_4$  y  $D_5$ , los cuales los podemos reescribir como:

$$D_4 = -6\pi^3 \int_0^\infty dr_1 f_1 r_1^2 \int_0^\infty dr_2 f_2 r_2^2 \int_0^\infty dr_3 f_3 r_3^2 \int_{-1}^{+1} dw_{12} \int_{-1}^{+1} dw_{23} f_{12} f_{23}, \quad (2.63a)$$

$$D_5 = -12\pi^3 \int_0^\infty dr_1 f_1 r_1^2 \int_0^\infty dr_2 f_2 r_2^2 \int_0^\infty dr_3 f_3 r_3^2 \int_{-1}^{+1} dw_{12} \int_{-1}^{+1} dw_{23} f_{12} f_{23}, \quad (2.63b)$$

donde  $dw_{ij} = d(\cos \theta_{ij})$ , ( $i \neq j \neq 0$ ).

Si definimos

$$\gamma(r_j) = r_j \int_0^\infty dr_i f_i r_i^2 \int_{-1}^{+1} dw_{ij} f_{ij}, \quad (2.64)$$

entonces, podemos reescribir las ecs. (2.63) como:

$$D_4 = -6\pi^3 \int_0^\infty \gamma^2(r) dr, \quad (2.65)$$

$$D_5 = -12\pi^3 \int_0^\infty f(r) \gamma^2(r) dr. \quad (2.66)$$

Para efectos de cálculo numérico es conveniente reescribir la ec. (2.64) auxiliándonos de la ec. (2.58),

$$\gamma(r_j) = \int_0^\infty dr_i f_i r_i \int_{|r_i-r_j|}^{|r_i+r_j|} r_{ij} f(r_{ij}) dr_{ij}, \quad (2.67)$$

donde transformamos en base a

$$\begin{aligned} r_{ij}^2 &= r_i^2 + r_j^2 - 2r_i r_j w_{ij}, \\ dw_{ij} &= -\frac{1}{r_i r_j} r_{ij} dr_{ij}. \end{aligned}$$

Ahora nos enfocamos en  $D_6$ , ya que éste es el término en el que debemos de introducir el desarrollo en polinomios de Legendre. Pero para esto necesitamos dos propiedades de los polinomios de Legendre.

La primera de estas propiedades es el teorema de adición,

$$\begin{aligned} P_l(\cos \theta_{13}) &= P_l(\cos \theta_{12}) P_l(\cos \theta_{23}) + \\ &+ 2 \sum_{k=1}^l \frac{(l-k)!}{(l+k)!} P_l^k(\cos \theta_{12}) P_l^k(\cos \theta_{23}) \cos(k\psi), \end{aligned} \quad (2.68)$$

y la segunda es la propiedad de ortogonalidad de los polinomios de Legendre

$$\int_{-1}^{+1} P_n(\cos \theta) P_m(\cos \theta) d(\cos \theta) = 2 \frac{\delta_{nm}}{2n+1}. \quad (2.69)$$

Usando esto en la parte angular de  $D_6$ , tenemos que

$$\int_{-1}^{+1} d(\cos \theta_{12}) \int_{-1}^{+1} d(\cos \theta_{23}) \int_0^{2\pi} d\psi f_{12} f_{23} f_{13},$$

se reduce simplemente a

$$2\pi \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{2}{2n+1} \right)^2 A_n(r_{01}, r_{02}) A_n(r_{02}, r_{03}) A_n(r_{01}, r_{03})$$

y por tanto,  $D_6$  se escribe como:

$$D_6 = -8\pi^3 \sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{1}{2n+1} \right)^2 \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} f_1 f_2 f_3 r_1^2 r_2^2 r_3^2 \times \\ \times A_n(r_1, r_2) A_n(r_2, r_3) A_n(r_1, r_3) dr_1 dr_2 dr_3. \quad (2.70)$$

Entonces, para calcular numéricamente la ec. (2.70) se debe calcular primero las  $A_n(r_i, r_j)$ , usando  $r_{ij}$  de la ec. (2.58), hasta el orden deseado. Claro está que el orden a truncar se encuentra limitado por cuestiones tecnológicas.

### 2.5.1. Resultados para el cuarto coeficiente virial de esferas suaves $D(T, s)$

Aplicando la metodología anterior a las esferas suaves ANC, se utilizó *Mathematica* 5.2 [26] para la integración numérica y se truncó la serie hasta  $A_3$ . El siguiente problema fue encontrar una forma funcional para el cuarto coeficiente virial  $D$  de esferas suaves. Siguiendo con la misma línea de tener al coeficiente virial en términos de una referencia, se propuso que la proporcionalidad fuera una función de la suavidad  $s$  y la temperatura  $T$ .

Ya que también se requería que el coeficiente cumpliera con los límites  $s \rightarrow 0$  y  $T \rightarrow 0$ , se llegó a la siguiente forma para el cuarto coeficiente virial:

$$D(T, s) = D_{hs} + [a(T)s + b(T)s^2 + (1 - a(T) - b(T))s^3] [D^0(T) - D_{hs}] \quad (2.71)$$

donde

$$a(T) = \frac{a_1T + a_2T^2 + a_3T^{2.5}}{a_4 + a_5T + a_6T^2 + a_7T^{2.5}}, \quad (2.72a)$$

$$b(T) = \frac{b_1T + b_2T^2 + b_3T^{2.5}}{b_4 + b_5T + b_6T^2 + b_7T^{2.5}} \quad (2.72b)$$

y el cuarto coeficiente virial de referencia  $D^0$  está dado por:

$$D^0(T) = \frac{D_{hs} + d_1T + d_2T^2 + d_3T^{2.5}}{1 + d_4T + d_5T^2 + d_6T^3}, \quad (2.73)$$

donde  $D_{hs}$  es el cuarto coeficiente virial de esferas duras  $18.364768 (\pi/6)^3$ .

Los coeficientes  $\{a_n, b_n\}$  fueron ajustados a los valores de  $D^*$  en las temperaturas  $0.5 \leq T^* \leq 10$ , con  $\delta T^* = 0.5$ , y suavidades  $0.2 \leq s \leq 1.0$ , con  $\delta s = 0.1$ ; los valores de estos coeficientes se muestran en la tabla (2.3). Los coeficientes  $\{d_n\}$  fueron ajustados a los valores de  $D^*(s = 1) = D^{0*}$  en  $0.5 \leq T^* \leq 20$ ; los valores de estos coeficientes se muestran en la tabla (2.4).

En la figura (2.4) se muestra la gráfica  $D^*(T^*, s)$  contra  $T^*$  para  $0.2 \leq s \leq 1.0$  con  $\delta s = 0.2$ . Los símbolos son el resultado de la integración numérica de las ecs. (2.65), (2.66) y (2.70); las líneas sólidas se obtuvieron a partir de la ec. (2.71). En esta figura se nota que, para una  $s$  fija,  $D^*$  disminuye de manera sistemática al aumentar  $T^*$ . También se puede notar que  $D^*$  disminuye conforme  $s$  aumenta, para una  $T^*$  fija. Además, la tendencia de  $D^*$ , al disminuir  $s$ , es congruente con el límite  $s \rightarrow 0$ , *i.e.*, esferas duras.

$n$	$a_n$	$b_n$
1	5.625673096543854	-7.438832121642144
2	51.54481267523762	-62.695232128566644
3	21.189807927713336	-215.0286690605651
4	0.005024538531357688	0.6012634348419976
5	5.224521212277417	89.82451534514617
6	48.49910664009521	862.0309611728773
7	8.920494635206584	101.93401076706546

Tabla 2.3: Coeficientes de las funciones  $a(T)$  y  $b(T)$ , ecs. (2.72), del cuarto coeficiente virial de esferas suaves ANC, ec. (2.71).

$n$	$d_n$
1	60.44646471708781
2	24.990454161908758
3	34.774705372639914
4	32.56043694956439
5	48.35106003484793
6	24.637920261192033

Tabla 2.4: Coeficientes del cuarto coeficiente virial de referencia  $D^{0*}$ , ec. (2.73), para las esferas suaves ANC.

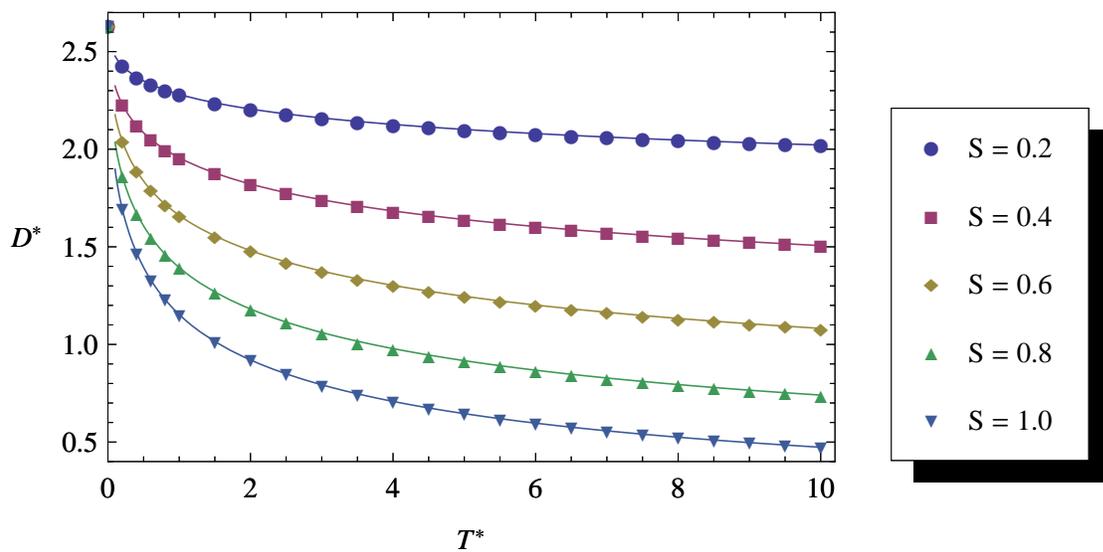


Figura 2.4: Cuarto coeficiente virial  $D^*$  como función de la temperatura  $T^*$  para el sistema de esferas suaves ANC y para distintas suavidades. Los símbolos son el resultado de la integración numérica de las ecs. (2.65), (2.66) y (2.70); las líneas sólidas se obtuvieron a partir de la ec. (2.71).

# Capítulo 3

## Simulación molecular

En el capítulo anterior se mostró cómo calcular el factor de compresibilidad  $Z$  en su forma virial, cómo calcular los primeros coeficientes viriales y las formas analíticas de estos. Una manera de probar la validez de estas predicciones es mediante la realización de simulaciones moleculares, donde se “mide” la propiedad termodinámica de interés.

Dentro de estas simulaciones se encuentra la dinámica molecular, elegida en el presente trabajo. A decir verdad, en un inicio se realizaron simulaciones de Monte Carlo y dinámica molecular, pero durante la implementación de los códigos, la parte correspondiente a dinámica molecular se tuvo antes que Monte Carlo y dado que con dinámica molecular se encontraron datos consistentes ya no se continuó con simulaciones de Monte Carlo.

### 3.1. Dinámica molecular

La simulación por dinámica molecular es la realización moderna de una idea antigua, el comportamiento de un sistema se puede calcular si tenemos, para todos los constituyentes del sistema, las condiciones iniciales y las fuerzas de interacción. La idea clave es el movimiento de las partículas, el cual describe la evolución temporal de las posi-

ciones, velocidades y orientaciones. Los constituyentes del sistema pueden ser similares o diferentes y la condición de estas partículas identifica el estado del sistema.

El estado del sistema puede manipularse o controlarse vía las interacciones entre partícula-partícula y partícula-medios. *No es posible estudiar el estado de un sistema por observación directa*, sin embargo, se investigan los estados por manipulación y medición de observables, por ejemplo, en un gas se puede manipular la temperatura y se mide cómo responde la presión.

### 3.1.1. Ensamble $NVT$

Sea nuestro sistema de estudio un conjunto de  $N$  partículas idénticas contenidas en un volumen  $V$  a una temperatura  $T$  y que interaccionan a través de un potencial por pares  $u(r_{ij}) = u_{ij}$ , donde  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  y  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ . Esta función potencial considera implícitamente la forma geométrica de las moléculas. Por lo tanto, cuando se especifica la función potencial, se establece la simetría molecular.

Ahora bien, la energía potencial de una configuración particular es:

$$\mathcal{U} = \sum_{i < j}^N u_{ij} \quad (3.1)$$

y la energía cinética para esta configuración es:

$$\mathcal{K} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i}. \quad (3.2)$$

Por tanto, la energía total es:

$$\mathcal{H} = \mathcal{K} + \mathcal{U}. \quad (3.3)$$

Para este sistema, la fuerza sobre la  $i$ -ésima partícula debida a las  $N - 1$  partículas restantes se representa de la siguiente manera:

$$\mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij}, \quad (3.4)$$

donde  $\mathbf{F}_{ij}$  se calcula por medio del potencial intermolecular de la siguiente manera:

$$\mathbf{F}_{ij} = -\frac{du_{ij}}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}, \quad (3.5)$$

donde  $r_{ij}$  es la distancia entre las moléculas  $i$  y  $j$ .

## Unidades Reducidas

En simulaciones es conveniente expresar cantidades tales como la temperatura, densidad, presión y similares en términos de unidades reducidas. Esto significa que elegimos una unidad de energía, longitud y masa, conveniente, para luego escribir las otras cantidades en términos de estas unidades básicas. Una opción natural para nuestras unidades básicas es la siguiente:

Unidad de longitud	$\delta_m$
Unidad de energía	$\varepsilon$
Unidad de masa	$m$

donde  $m$  es la masa de las partículas. De estas unidades básicas, se derivan las siguientes:

Unidad de tiempo	$\delta_m \sqrt{m/\varepsilon}$
Unidad de temperatura	$\varepsilon/k_B$

En términos de estas unidades expresamos las propiedades reducidas, denotadas con un superíndice \*. El potencial reducido  $u^* \equiv u/\varepsilon$  es una función adimensional de la distancia reducida  $r^* \equiv r/\delta_m$ .

Con esta convención, se definen las siguientes cantidades reducidas:

Energía interna	$U^* = U\varepsilon^{-1}$
Presión	$P^* = P\delta_m^3\varepsilon^{-1}$
Densidad	$\rho^* = \rho\delta_m^3$
Temperatura	$T^* = k_B T\varepsilon^{-1}$

### 3.1.2. Ecuaciones de Movimiento

Una vez determinado el sistema o modelo de interacción y las unidades que se utilizarán, el siguiente paso constituye la propia simulación. En dinámica molecular las posiciones  $\mathbf{r}_i$  y momentos  $\mathbf{p}_i$  de las partículas se obtienen, para cada instante, resolviendo numéricamente las ecuaciones diferenciales de movimiento,

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m}, \quad (3.6a)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i. \quad (3.6b)$$

En general, el sistema con mayor número de partículas, para una densidad fija, proporcionará resultados más precisos <sup>1</sup>. Sin embargo, debido a limitaciones tecnológicas tenemos una limitación en el número de partículas a utilizar. En dinámica molecular, el mayor tiempo de cómputo se ocupa en el cálculo de la fuerza. En cada ciclo, el tiempo de cómputo de la fuerza es proporcional al cuadrado del número de partículas. Por consiguiente, al aumentar el número de partículas, el tiempo de ejecución del programa se incrementa también.

Ahora bien, al *confinar* las partículas en un volumen  $V$ , habrá una porción de partículas sobre la superficie del contenedor y estas partículas tendrán un comportamiento distinto a las que se encuentran en el bulto.

#### Condiciones periódicas a la frontera y condición de mínima imagen

Para superar estos efectos de superficie se usa comúnmente, lo que se llama, *condiciones periódicas a la frontera* ([30]). Se hacen réplicas de la caja de simulación, junto con todas las partículas y su estado, para formar una red infinita. Durante la simulación, mientras una partícula se mueve de la caja original, las imágenes periódicas,

---

<sup>1</sup> El *límite termodinámico* corresponde al límite cuando  $\langle N \rangle \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$  con  $\rho = \langle N \rangle / V$  constante. En el límite termodinámico, las propiedades calculadas en distintos ensambles son las mismas.

de las cajas vecinas, se mueven de la misma manera. Así, mientras una partícula deja la caja “principal”, otra imagen entra por el lado opuesto. Por tanto, no hay paredes en la caja principal ni partículas en la superficie. El número de partículas en la caja principal (y en todo el sistema) se conserva. No es necesario almacenar el estado de cada partícula imagen, sólo el de las partículas de la caja principal. De hecho, el estado de las partículas imagen se puede obtener con la traslación de la caja principal.

Es importante hacer notar que depende del alcance del potencial y del fenómeno en investigación si las propiedades de un sistema pequeño, infinitamente periódico, y las del sistema macroscópico que representa, son las mismas. El uso de condiciones periódicas a la frontera inhibe la aparición de fluctuaciones de longitud de onda larga. Para un cubo de lado  $L$ , la periodicidad suprimirá cualquier tipo de ondas cuyas longitudes de onda sean mayores a  $L$ .

A pesar de lo anterior, se ha visto que las condiciones periódicas a la frontera tienen un efecto pequeño en las propiedades de equilibrio, para simulaciones alejadas de las transiciones de fase y para interacciones de corto alcance.

Debemos considerar ahora cómo evaluar las propiedades de sistemas que están sujetos a condiciones periódicas a la frontera. La parte principal de un programa de dinámica molecular consiste en calcular la energía potencial del sistema y la fuerza que actúa sobre cada una de las partículas para una configuración particular. Si consideramos el cálculo de la fuerza sobre la partícula  $\alpha$  y la parte de energía potencial que involucra a ésta (hemos supuesto que la interacción es por pares y aditiva), debemos incluir, además de las interacciones de la partícula  $\alpha$  con el resto en la caja de simulación, todas las interacciones con las partículas imagen de las cajas réplica. Esto es un número infinito de términos y en la práctica es imposible de realizar. Para un potencial de corto alcance podemos restringir la suma si consideramos todas las partículas cercanas a la partícula  $\alpha$  e ignoramos las interacciones para partículas lejanas a ésta. Para esto, construimos

una caja cuya forma y tamaño son iguales a la caja de simulación, donde la partícula  $\alpha$  se encuentra en el centro de ésta. Luego entonces, la partícula  $\alpha$  interactúa con las  $N - 1$  partículas imagen periódicas más cercanas. Esta técnica, llamada *condición de mínima imagen*, es una consecuencia natural de las condiciones periódicas a la frontera.

### 3.1.3. Propiedades termodinámicas

Las propiedades de un fluido son una manifestación de las interacciones entre las moléculas. Para medir cantidades observables en simulaciones de dinámica molecular, debemos, antes que nada, expresar estas cantidades como función de las posiciones y momentos de las partículas del sistema.

La energía interna se calcula de la siguiente manera:

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \langle \mathcal{K} \rangle + \langle \mathcal{U} \rangle, \quad (3.7)$$

donde  $\langle \dots \rangle$  denota el promedio, ya sea el promedio del ensamble sobre el espacio fase o, usando la teoría ergódica, el promedio en el tiempo del sistema.

Del estudio (clásico) de sistemas de muchos cuerpos, se puede calcular la temperatura y la presión usando el teorema de equipartición generalizado ([30],[31]),

$$\left\langle p_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k} \right\rangle = k_B T, \quad (3.8a)$$

$$\left\langle q_k \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} \right\rangle = k_B T, \quad (3.8b)$$

para cualquier coordenada  $q_k$  y momento  $p_k$  generalizado. Entonces, si usamos las ecuaciones de movimiento de Hamilton ( $\dot{q}_k = \partial \mathcal{H} / \partial p_k$  y  $-\dot{p}_k = \partial \mathcal{H} / \partial q_k$ ) y sumamos sobre todas las partículas, las ecs. (3.8) quedan como:

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{m} |\mathbf{p}_i|^2 \right\rangle = 3Nk_B T, \quad (3.9a)$$

$$-\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \dot{\mathbf{p}}_i \right\rangle = 3Nk_B T. \quad (3.9b)$$

De la ec. (3.9a) se tiene que la energía cinética promedio es:

$$\langle \mathcal{K} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (3.10)$$

En una simulación, se usa la ec. (3.10) como una definición operacional de la temperatura. En la práctica, para un sistema de  $N$  partículas con momento total fijo, se mide la energía cinética del sistema y se divide por el número de grados de libertad  $N_f (= 3(N - 1))$ . Entonces, la temperatura, para una configuración  $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  al tiempo  $t$ , se escribe como:

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{k_B N_f} \frac{|\mathbf{p}_i(t)|^2}{m}. \quad (3.11)$$

Ahora bien, la presión del sistema se puede calcular a partir de la ec. (3.9b), la cual primero reescribimos de la siguiente manera:

$$- \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\text{tot}} \right\rangle = 3Nk_B T.$$

$\mathbf{F}_i^{\text{tot}}$  representa la suma de las fuerzas intermoleculares  $\mathbf{F}_i$  y las fuerzas externas  $\mathbf{F}_i^{\text{ext}}$ , entonces

$$- \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle - \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\text{ext}} \right\rangle = 3Nk_B T.$$

Ahora bien, la fuerza externa sobre el sistema es la fuerza aplicada por las paredes del contenedor, y esta fuerza está dada por la presión  $P$  del gas

$$- \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\text{ext}} \right\rangle = P \oint_{\text{superficie}} \mathbf{r} \cdot d\mathbf{s} = 3PV.$$

Por tanto, se tiene que la presión es:

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle,$$

donde ahora sólo están involucradas la fuerzas intermoleculares.

Esta última ecuación se puede reescribir de una manera que sea independiente del origen del sistema coordenado, ya que el potencial de interacción es por pares,

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle. \quad (3.12)$$

Así, la presión tiene una contribución ideal y otra debida a la interacción entre las partículas.

Podemos resumir lo anterior de la siguiente manera:

$$U = \frac{3}{2} N k_B T + \left\langle \sum_{i < j}^N u_{ij} \right\rangle, \quad (3.13a)$$

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle, \quad (3.13b)$$

$$T = 2 \frac{\langle K \rangle}{N_f k_B}, \quad (3.13c)$$

o bien las cantidades instantáneas

$$U(t) = \frac{3}{2} N k_B T(t) + \sum_{i < j}^N u_{ij}(t), \quad (3.14a)$$

$$P(t) = \rho k_B T(t) + \frac{1}{3V} \sum_{i < j}^N \mathbf{F}_{ij}(t) \cdot \mathbf{r}_{ij}(t), \quad (3.14b)$$

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{k_B N_f} \frac{|\mathbf{p}_i(t)|^2}{m}. \quad (3.14c)$$

## 3.2. Dinámica molecular y ecuación de estado de esferas suaves

Se realizaron simulaciones de dinámica molecular con  $N = 500$  esferas suaves ANC (1.11), y con valores de la suavidad ( $s = 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$ ). En cada sistema se simularon 48 estados, 12 isócoras ( $\rho^* = 0.1, 0.2, 0.3, \dots, 1.2$ ) y 4 temperaturas

( $T^* = 1, 2, 5, 10$ ). Se integraron las ecuaciones de movimiento (3.6) utilizando el algoritmo *velocity Verlet* [30] con  $dt^* = 0.002$ .

### Ecuación de estado virial de esferas suaves ANC

En el Capítulo anterior se mostró cómo calcular numéricamente los primeros coeficientes viriales  $B^*(T^*)$ ,  $C^*(T^*)$  y  $D^*(T^*)$ . Así pues, la EDE virial truncada queda como:

$$Z_{ss}(\rho^*, T^*, s) = 1 + \rho^* B^*(T^*, s) + \rho^{*2} C^*(T^*, s) + \rho^{*3} D^*(T^*, s). \quad (3.15)$$

Para probar la EDE virial (3.15), se calculó la compresibilidad  $Z$  en los sistemas y estados simulados. En las figuras (3.1) y (3.2) se muestran las gráficas  $Z$  contra  $\rho^*$  para  $T^* = 1$  y  $T^* = 10$ , respectivamente, para las suavidades  $0.2 \leq s \leq 1.0$  con  $\delta s = 0.2$ . Los símbolos son el resultado de las simulaciones de dinámica molecular y las líneas sólidas se obtuvieron a partir de la EDE. De estas gráficas se puede notar que las predicciones de la EDE virial son consistentes con los datos de simulación para  $\rho^* \leq 0.4$ . Sin embargo, las predicciones para  $\rho^* > 0.4$  son cualitativas. También podemos notar que las desviaciones de las predicciones de la EDE, con respecto a los datos de simulación, disminuyen al aumentar la temperatura. Además, la tendencia de  $Z$ , al disminuir  $s$ , es congruente con el límite  $s \rightarrow 0$ , *i.e.*, esferas duras.

Con respecto a las desviaciones de las predicciones con los datos de simulación, éstas son de esperarse ya que, aun para las esferas duras, no es suficiente con los primeros coeficientes viriales para reproducir la compresibilidad  $Z$ .

Ahora bien, se puede intentar mejorar la EDE (3.15) añadiendo más términos a ésta, *i.e.*, calculado coeficientes viriales de orden superior. Sin embargo, la complejidad en las integrales de cúmulo y el tiempo de cómputo son una limitante. Además, no garantiza una mejora considerable en las predicciones.

Es importante hacer notar que la forma explícita de la EDE virial no es muy compacta y que tiene muchos parámetros. Sin embargo, por la propia teoría, la EDE se construye una sola vez y se aplica para cualquier otro sistema de suavidad distinta a las usadas para su construcción.

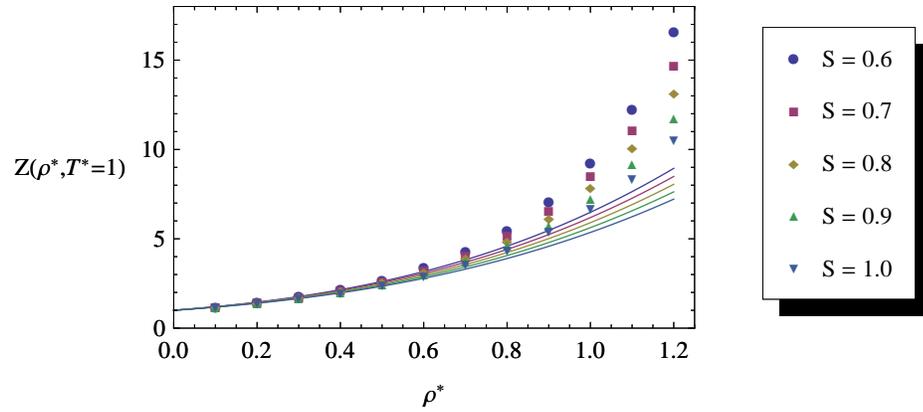


Figura 3.1: Compresibilidad  $Z$  como función de la densidad  $\rho^*$ , en  $T^* = 1$ , para el sistema de esferas suaves ANC y para distintas suavidades. Los símbolos son el resultado de las simulaciones de dinámica molecular y las líneas sólidas se obtuvieron a partir de la EDE de esferas suaves ANC, ec. (3.15).

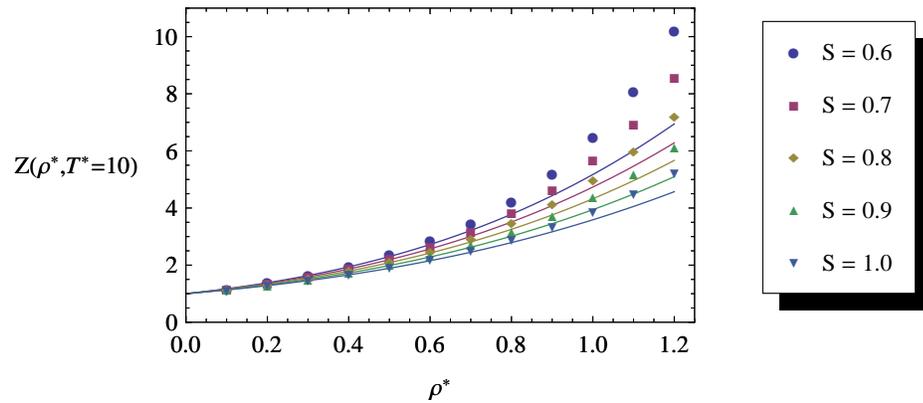


Figura 3.2: Compresibilidad  $Z$  como función de la densidad  $\rho^*$ , en  $T^* = 10$ , para el sistema de esferas suaves ANC y para distintas suavidades. Los símbolos son el resultado de las simulaciones de dinámica molecular y las líneas sólidas se obtuvieron a partir de la EDE de esferas suaves ANC, ec. (3.15).



# Conclusiones y perspectivas

La ecuación de van der Waals, 1873, fue el punto de partida de la termodinámica molecular en fluidos, y hasta la fecha ha servido como punto de partida en el desarrollo de ecuaciones de estado, empíricas y semiempíricas, para fluidos simples y moleculares.

Contar con ecuaciones de estado a la van der Waals, funciones explícitas de las variables de estado y de los parámetros moleculares que caracterizan a las sustancias, ofrece varias ventajas respecto a modelos semiempíricos, sean estos obtenidos directamente de la experimentación con sustancias reales, o bien, de los “experimentos” computacionales.

Por tanto, construir una ecuación de estado teórica, para el sistema de esferas suaves repulsivas ANC, llevó a la elección de una metodología para esto. La elección de una ecuación de estado virial, llevó a la tarea de calcular los primeros coeficientes viriales  $B(T)$ ,  $C(T)$  y  $D(T)$  de las esferas suaves. Las formas funcionales de los coeficientes viriales resultaron complicadas. Pero, la concordancia de las predicciones con las integraciones numéricas es buena. El parámetro de forma, la suavidad  $s$ , permite explorar una gran cantidad de potenciales no conformales.

Las predicciones de la ecuación de estado virial, con respecto a los datos de simulación, resultaron en concordancia para densidades menores a  $\rho^* = 0.4$ , para densidades mayores la desviación disminuye conforme la temperatura aumenta. Esta desviación era de esperarse debido a que, aun para las esferas duras, con los primeros coeficientes

viriales no basta ya que el desarrollo virial no converge a densidades altas.

Por otra parte, existen ecuaciones de estado para sistemas repulsivos tales como: las esferas suaves WCA, Lennard-Jones repulsivo, que se usan como sistema de referencia pero no explora el efecto de la no conformalidad; las esferas suaves de potencia inversa, donde sí se estudia la no conformalidad de los potenciales y pueden usarse como sistemas de referencia [32]. Ahora bien, en las esferas suaves ANC se estudia el efecto de la no conformalidad de los potenciales y además, debido a los antecedentes de los potenciales ANC ([2],[3],[4],[5],[6]), son una buena opción como sistema de referencia en la teoría de perturbaciones.

La siguiente tarea es buscar métodos para mejorar la ecuación de estado. Un camino para mejorar la ecuación de estado virial es calcular y añadir coeficientes viriales de orden superior. Esta vía tiene como desventaja la complejidad en las integrales de cúmulo y el tiempo de cómputo de las mismas. Además, no garantiza una mejora considerable en las predicciones.

Otro camino es utilizar alguna ecuación de estado existente de un sistema de referencia y hacer un mapeo entre las esferas suaves y el sistema escogido. Así, los *parámetros efectivos*, de la ecuación de estado, dependerán del estado termodinámico.

Dentro de los posibles estudios a futuro se encuentran: el cálculo de las propiedades de transporte de las esferas suaves, estudiar mezclas entre distintos tipos de esferas suaves, utilizar la teoría de perturbaciones para el cálculo de la ecuación de estado completa para los sistemas ANC, etc.

# Bibliografía

- [1] Jean-Pierre Hansen and I. R. Mcdonald. *Theory of Simple Liquids, Third Edition*. Academic Press, March 2006.
  
- [2] Ian A. McLure, Jesús Eloy Ramos, and Fernando del Río. Accurate effective potentials and virial coefficients in real fluids. 1. pure noble gases and their mixtures. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(33):7019–7030, 1999.
  
- [3] Fernando del Río, Jesús Eloy Ramos, and Ian A. McLure. Accurate effective potentials and virial coefficients in real fluids part ii. pure homodiatomics and their mixtures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1:4937–4945, 1999.
  
- [4] Jesús Eloy Ramos, Fernando del Río, and Ian A. McLure. Accurate effective potentials and virial coefficients in real fluids part iii. alkanes and perfluoroalkanes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2:2731–2741, 2000.
  
- [5] Jesús Eloy Ramos, Fernando del Río, and Ian A. McLure. Accurate effective potentials and virial coefficients in real fluids part iv. heterodiatomic and polyatomic substances with permanent multipoles and their mixtures with noble gases. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3:2634–2643, 2001.

- [6] Orlando Guzmán and Fernando del Río. Third virial coefficient of nonpolar gases from accurate binary potentials and ternary forces. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 40:3989–4003, 2007.
- [7] Kerson Huang. *Statistical Mechanics*. Wiley, April 1987.
- [8] John Shipley Rowlinson. *Liquids and Liquid Mixtures*. Butterworths Scientific Publications, London, 2nd ed. edition, 1959.
- [9] J. A. Barker and D. Henderson. Perturbation theory and equation of state for fluids. ii. a successful theory of liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 47(11):4714–4721, December 1967.
- [10] M. Sprik. *Computer Simulation in Chemical Physics*, chapter Effective Pair Potentials and Beyond. Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA, USA, 1993.
- [11] I. Amdur and A. L. Harkness. Scattering of high-velocity neutral particles. ii. helium-helium. *The Journal of Chemical Physics*, 22(4):664–669, 1954.
- [12] Gustav Mie. Zur kinetischen theorie der einatomigen körper. *Annalen der Physik*, 316(8):657–697, 1903.
- [13] G. Casanova, R. J. Dulla, D. A. Jonah, J. S. Rowlinson, and G. Saville. Effective pair potentials in fluids in the presence of three-body forces. *Molecular Physics*, 18(5):589–606, May 1970.
- [14] Martin A. van der Hoef and Paul A. Madden. Three-body dispersion contributions to the thermodynamic properties and effective pair interactions in liquid argon. *Journal of Chemical Physics*, 111(4):1520–1526, July 1999.
- [15] Kenneth S. Pitzer. Corresponding states for perfect liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 7:583–590, 1939.

- [16] E. A. Guggenheim. The principle of corresponding states. *The Journal of Chemical Physics*, 13(7):253–261, July 1945.
- [17] Jesús Eloy Ramos, Fernando del Río, and Ian A. McLure. Nonconformal potentials and second virial coefficients in molecular fluids. ii. applications to nonspherical molecules. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(51):10576–10585, 1998.
- [18] J. P. M. Trusler. *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures, Part I*, chapter The virial equation of state. Elsevier, 2000.
- [19] J. A. Barker, P. J. Leonard, and A. Pompe. Fifth virial coefficients. *The Journal of Chemical Physics*, 44(11):4206–4211, June 1966.
- [20] L. E. Reichl. *A Modern Course in Statistical Physics*. Wiley-Interscience, March 1998.
- [21] Fernando del Río, Jesús Eloy Ramos, and Ian A. McLure. Nonconformal potentials and second virial coefficients in molecular fluids. 1. theory. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(51):10568–10575, 1998.
- [22] Fernando del Río, Jesús Eloy Ramos, and Alejandro Gil-Villegas. Collision diameters, interaction potentials, and virial coefficients of small quasi-spherical molecules. *Journal of Physical Chemistry*, 100(21):9104–9115, 1996.
- [23] Alejandro Gil-Villegas, Fernando del Río, and Carlos Vega. Thermodynamics of fluids obtained by mapping the collision properties. *Physical Review E*, 53(3):2326–2336, March 1996.
- [24] H. L. Frisch and E. Helfand. Conditions imposed by gross properties on the intermolecular potential. *The Journal of Chemical Physics*, 32(1):269–270, 1960.

- [25] H. Elizabeth Cox, Frederick W. Crawford, E. Brian Smith, and Andrew R. Tindell. A complete iterative inversion procedure for second virial coefficient data. *Molecular Physics*, 40(3):705–712, 1980.
- [26] Inc. Wolfram Research. *Mathematica*. Wolfram Research, Inc., Champaign, Illinois, version 5.2 edition, 2005.
- [27] C.H.J. Johnson. The computation of fourth virial coefficients for pairwise-additive spherically symmetric interaction potentials. *Computer Physics Communications*, 6:65–75, 1973.
- [28] Douglas Henderson and Lynn Oden. Virial expansion for the radial distribution function of a fluid using the 6 : 12 potential. *Molecular Physics*, 10(5):405–425, 1966.
- [29] J. A. Barker and J. J. Monaghan. Fourth virial coefficients for the 12-6 potential. *The Journal of Chemical Physics*, 36(10):2564–2571, May 1962.
- [30] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, USA, June 1989.
- [31] Walter Greiner, Ludwig Neise, and Horst Stöcker. *Thermodynamics and Statistical Mechanics (Classical Theoretical Physics)*. Springer, November 2001.
- [32] A. C. Branka and D. M. Heyes. Thermodynamic properties of inverse power fluids. *Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics)*, 74(3):031202, 2006.