

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

UNA DESCRIPCIÓN MOLECULAR
DEL ESCALAMIENTO TERMODINÁMICO EN FLUIDOS

TESIS QUE PRESENTA
TONALLI RODRÍGUEZ LÓPEZ
PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

JURADO CALIFICADOR

DRA. ROSA MARÍA VELASCO BELMONT
PRESIDENTE

DR. JOSÉ INÉS JIMÉNEZ AQUINO
SECRETARIO

DR. FERNANDO DEL RÍO HAZA
VOCAL Y ASESOR

DR. ALEJANDRO GIL-VILLEGAS MONTIEL
VOCAL

DR. MARIANO LÓPEZ DE HARO



Casa abierta al tiempo

México, D.F.

Octubre de 2013

A mi pedacito de *Luz*, *Giovanni Alexander*,
porque su sonrisa ilumina mi día a día...

Agradecimientos

Deseo expresar mi muy sincero agradecimiento a mi director de tesis, el Dr. Fernando del Río, por su apoyo, comprensión y enseñanzas a lo largo de estos años. Así mismo quiero agradecer a los profesores de la UAM-I y en especial a aquellos del área de física de líquidos, de los cuales he aprendido mucho.

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

A mis compañeros y amigos de la UAM-I, agradezco el apoyo, ayuda y enseñanzas que me brindaron.

Por último, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico para realizar mis estudios de doctorado.

Índice general

Introducción	1
1. Fundamentos teóricos	3
1.1. Conceptos básicos de mecánica estadística	3
1.2. El potencial intermolecular	5
1.3. El desarrollo virial	9
1.4. Principio de estados correspondientes	13
1.5. Teoría para fluidos no conformales	14
1.6. Teoría cinética elemental	19
1.7. El coeficiente de autodifusión para gases diluidos	22
2. Simulación molecular	27
2.1. Detalles generales	27
2.2. Método de Monte Carlo	28
2.3. Dinámica molecular	29
2.4. Aspectos prácticos	31
2.5. Cálculo de las propiedades físicas	33
3. El método de diámetros de esfera dura efectivos	37
3.1. Mapeo en las propiedades termostáticas	38

3.2. Mapeo en las propiedades de transporte	40
4. Aplicación a sistemas repulsivos no conformales	43
4.1. Propiedades termostáticas	44
4.2. Propiedades de transporte	57
5. Aplicación a sistemas no conformales con atracción	67
5.1. Propiedades termostáticas	68
5.2. Propiedades de transporte	78
Conclusiones y perspectivas	82
A. El pozo cuadrado como sistema de referencia en la teoría de perturbaciones	87
B. Coeficientes viriales de fluidos ANC	91
B.1. Segundo coeficiente virial $B(T, s)$ 1- s	91
B.2. Coeficientes viriales de fluidos LJ-NCSS	95
Bibliografía	97

Resumen

En esta tesis se presenta una manera de predecir las propiedades termostáticas y de transporte de sistemas cuyos potenciales de interacción difieren, además de los parámetros de escala molecular, en la forma del perfil. El método aquí expuesto se basa en un esquema perturbativo, esto es, la principal contribución a las propiedades termostáticas y de transporte se debe a las interacciones repulsivas. A diferencia de las teorías de perturbaciones más comunes, aquí se hace uso de los coeficientes viriales o de las integrales de colisión (del potencial repulsivo asociado) para definir el diámetro de esfera dura. Las comparaciones con los datos de simulación molecular nos permiten afirmar que las predicciones del coeficiente de autodifusión son muy buenas (en la región moderadamente densa y densa) y que aquellas para las propiedades termostáticas sólo son buenas a altas temperaturas.

Introducción

Conocer la ecuación de estado (EDE) de un fluido, esto es, cómo está relacionada la presión con la temperatura y densidad, es de suma importancia en el desarrollo y modelado de procesos industriales, donde se necesita la correcta representación de los datos experimentales. Desde la perspectiva de la predicción de las propiedades termofísicas, se busca que las EDE tengan una región de validez lo más amplia posible y, desde el punto de vista teórico, que sus parámetros tengan significado físico.

De entre las teorías moleculares que se utilizan para describir las propiedades de las sustancias se encuentra el principio de estados correspondientes, propuesto por J. D. van der Waals en 1880. Este principio nos permite relacionar las propiedades de las sustancias a través de una ecuación de estado universal. Sin embargo, esta teoría sólo es válida para sistemas cuyos potenciales de interacción únicamente difieren por factores de escala. Una manera de ampliar el estudio a sustancias que no siguen el principio de estados correspondientes es a través del uso de potenciales que incluyen un tercer parámetro, por ejemplo el potencial de pozo cuadrado o el pozo triangular.

En este trabajo se eligieron los potenciales ANC (aproximación no conformal), los cuales, además de los parámetros de escala molecular, incluyen un parámetro de forma llamado suavidad. Esta familia de potenciales ha mostrado ser una buena opción ya que ha servido para representar (dentro del error experimental) los primeros coeficientes viriales [1, 2, 3, 4] y los coeficientes de transporte [5, 6] (en gases diluidos) de una gran cantidad de sustancias

reales.

Para estudiar las propiedades termostáticas y de transporte de los fluidos ANC (más allá de la región diluida) se eligió un esquema perturbativo, con las esferas duras (HS) como sistema de referencia. El criterio que se usó para la obtención del diámetro efectivo de esfera dura (EHSD) fue distinto dependiendo de la propiedad de estudio, aquí se propone un nuevo criterio para el caso de las propiedades de transporte. Si bien ya hay estudios para las propiedades termostáticas de este tipo de sistemas (en la fase moderadamente densa y densa [7, 8]), en este trabajo se propone usar las propiedades del gas (coeficientes viriales o integrales de colisión) para dar predicciones en la fase densa. Con la finalidad de poner a prueba las EDE, se realizaron simulaciones de dinámica molecular y se compararon con las predicciones de las EDE.

El presente trabajo está organizado de la siguiente manera: en el primer capítulo se exhibe la importancia del potencial de interacción en el cálculo de las propiedades termostáticas y de transporte, y se dan algunas expresiones para el cálculo de éstas en el gas. También se introduce a la familia de potenciales ANC y sus principales características.

En el segundo capítulo se hace una breve revisión de las técnicas de simulación molecular más usadas. La técnica de diámetros efectivos de esfera dura se presenta en el capítulo 3, donde se propone un nuevo criterio para las propiedades de transporte.

Como en este trabajo se escogió un esquema perturbativo, es necesaria la correcta descripción de las propiedades termostáticas y de transporte de los sistemas repulsivos ANC (NCSS). Los estados de simulación y las comparaciones con las predicciones obtenidas se muestran en el capítulo 4. A continuación, en el capítulo 5, se presentan los resultados obtenidos en sistemas no conformales atracción.

Para finalizar, se presentan las conclusiones obtenidas y las líneas de investigación que nos permitirían darle continuidad al estudio aquí expuesto.

Capítulo 1

Fundamentos teóricos

1.1. Conceptos básicos de mecánica estadística

La mecánica estadística nos permite obtener 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 [9].

Para 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 F , está dada por

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Q(N, V, T), \quad (1.1)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y Q es la función de partición canónica, dada por

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

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,

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

La descripción dada por la ec. (1.2) es válida cuando la distancia media entre partículas, $(V/N)^{1/3}$, es grande en comparación con la longitud de onda térmica ($\lambda_B = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$) que introdujo de Broglie para partículas con masa m . Como λ_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_2 , Ne y por supuesto He , los cuales requieren un tratamiento cuántico [10].

Por otra parte, es posible separar las contribuciones cinética y configuracional en la función de partición:

$$Q(N, V, T) = Q^{id}(N, V, T) Q_N(N, V, T), \quad (1.4)$$

donde

$$Q^{id}(N, V, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\lambda_B^3} \right)^N \quad (1.5)$$

es la función de partición de partículas que no interactúan, esto es, un gas ideal. El segundo término del lado derecho de la ec. (1.4) se conoce como la función de partición configuracional y está dada por

$$Q_N(N, V, T) = \frac{1}{V^N} \int d\mathbf{q}^N e^{-\beta \mathcal{U}(\mathbf{q}^N)}. \quad (1.6)$$

Sustituyendo la ec. (1.4) en la ec. (1.1), la energía libre queda como

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Q^{id}(N, V, T) - k_B T \ln Q_N(N, V, T),$$

donde el primer término conduce a las propiedades del gas ideal.

Si definimos entonces para cada propiedad termodinámica X , la propiedad de exceso configuracional X^{ex} como:[11]

$$X^{\text{ex}} = X - X^{\text{id}}.$$

De lo anterior se puede observar que Q_N es el origen de las propiedades de exceso configuracionales. Por tanto, las propiedades configuracionales son funcionales de $\mathcal{U}(\mathbf{q}^N)$,

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

Por ello, si se quieren calcular las propiedades termodinámicas de un sistema mediante la mecánica estadística, es necesario conocer 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 deduce las leyes de la termodinámica y permite encontrar las ecuaciones de estado y sus parámetros, pero necesita que le suministren la energía potencial.

1.2. El potencial intermolecular

Con el fin de calcular la energía potencial del sistema, se separa \mathcal{U} en una suma de términos. Esta suma contiene los términos de interacciones entre pares, ternas, cuádruplas, etc., lo que se representa como [12]

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

donde el término u_2 es la contribución debida al potencial intermolecular binario, u_3 la contribución del potencial ternario, etcétera.

Ahora bien, por conveniencia, se supone que la principal contribución a la energía potencial se debe al término binario –aditividad por pares–, y el resto se desprecia. Así, la energía

potencial total de un sistema de N moléculas esféricas, sin estructura interna, está dada por

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}^N) \approx \sum_{i>j} u_2(r_{ij}),$$

donde $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ es la distancia relativa y $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ es el vector de posición relativa. En sistemas muy diluidos, la energía potencial obedece esta aproximación. En el caso de sistemas moderadamente densos se puede añadir la contribución de tres cuerpos, la cual es más costosa, computacionalmente hablando.

1.2.1. Tipos de interacción molecular

De manera general, las fuerzas intermoleculares por pares dependen de la distancia y de la orientación relativa entre las moléculas y son repulsivas a distancias cortas, atractivas a grandes distancias y cero cuando la distancia intermolecular es infinitamente grande. En la figura 1.1 se muestra un esquema del potencial de interacción por pares para moléculas esféricas. En esta misma figura se muestran los parámetros que caracterizan al potencial: la separación a la cual la energía potencial es cero, σ , la separación a la cual la energía adquiere su valor mínimo, δ_m , y la energía mínima, ε , también conocida como la profundidad del potencial.

Una manera de clasificar las contribuciones a la energía de interacción u_2 es a través del alcance de estas contribuciones. Las principales contribuciones son:[12, 13, 14]

1. *corto alcance* $r \leq \sigma$. El origen de estas interacciones es puramente cuántico. Hablando en términos generales, cuando dos moléculas se juntan lo suficiente para que sus nubes electrónicas se superpongan, los electrones tienen prohibido ocupar el mismo estado cuántico por el principio de exclusión de Pauli, por lo cual hay un efecto de repulsión. Además, al reducirse el apantallamiento de los núcleos cargados positivamente, estos se repelen entre sí.

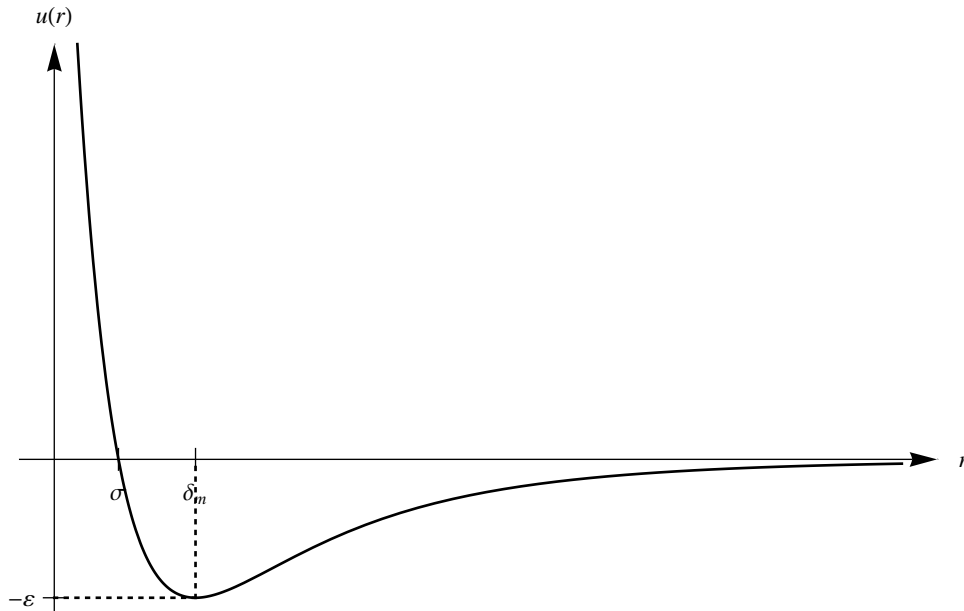


Figura 1.1: Esquema del potencial de interacción por pares $u(r)$. δ_m es la distancia a la cual se encuentra el mínimo del potencial y σ es la distancia en la que el potencial tiene el valor de cero.

2. *largo alcance* $r \geq \delta_m$.

- a) *Dispersión*. Estas interacciones se deben a la polarización instantánea inducida mutuamente y actúan sobre todas las moléculas, incluso en aquellas sin momento dipolar permanente, y su descripción es cuántica. Como la densidad electrónica de una molécula fluctúa en el tiempo se produce un dipolo instantáneo que a su vez interacciona con el dipolo inducido en una molécula vecina.
- b) *Inducción*. Éstas provienen de la interacción entre dipolos (y/o multipolos) permanentes y dipolos inducidos y se puede realizar su descripción a través de la electrostática clásica. Cuando una molécula, con momento dipolar permanente, interacciona con una molécula no polar, la nube electrónica de la molécula no polar se distorsiona y se produce un dipolo instantáneo. Entonces, el dipolo inducido y el dipolo permanente interaccionan.

c) Electrostáticas. Su origen son las fuerzas de Coulomb y en esta categoría entran las interacciones entre cargas, dipolos permanentes, cuadrupolos, octupolos, etc.

De estas contribuciones sólo las fuerzas de dispersión están presentes en todas las interacciones moleculares.

En general, la forma del potencial de interacción en la región intermedia es más difícil de calcular o describir, ya que las contribuciones se vuelven igual de importantes y se afectan las unas a las otras. En la práctica lo que se hace es que, de manera empírica, se unen las interacciones de corto y largo alcance de manera suave.

1.2.2. Potenciales modelo más comunes

Debido a que la determinación rigurosa de u_2 resulta complicada o, incluso, imposible de realizar, surge la conveniencia de construir un potencial de interacción que tenga una forma algebraica simple y que los parámetros involucrados tengan un significado físico.

Existen diversas propuestas para representar los potenciales intermoleculares de sustancias reales o modelos. Algunos potenciales moleculares de interacción por pares, con simetría esférica, que toman en cuenta lo expuesto anteriormente y que se usan como modelos teóricos son los siguientes:

- **Esferas duras (HS)**. Representa la repulsión a cortas distancias mediante una barrera infinita de ancho σ ,

$$u_{\text{hs}}(r; \sigma) = \begin{cases} \infty & r < \sigma, \\ 0 & r \geq \sigma. \end{cases} \quad (1.7)$$

Este modelo es una mejora significativa al del gas ideal. Debido a que no hay atracción entre las moléculas no existe una coexistencia líquido-vapor. Sin embargo, sí presenta una transición fluido-sólido.

- **Esferas suaves repulsivas de potencia inversa (IPL).** Es un potencial repulsivo con una energía ϵ y distancia ζ características, que decae como una potencia inversa de la separación entre moléculas,

$$u_{\text{IPL}}(r; \epsilon, \zeta, n) = \epsilon \left(\frac{\zeta}{r} \right)^n, \quad n > 3. \quad (1.8)$$

Este modelo presenta la ventaja, matemáticamente hablando, de ser más tratable que otros.

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

$$u_{\text{sw}}(r; \epsilon, \sigma, \lambda) = \begin{cases} \infty & r < \sigma, \\ -\epsilon & \sigma \leq r < \lambda\sigma, \\ 0 & r \geq \lambda\sigma. \end{cases} \quad (1.9)$$

Este modelo, al considerar las fuerzas atractivas, sí presenta coexistencia de fases líquido-vapor.

- **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:

$$u_{\text{LJ}}(r; \delta_m, \epsilon) = \epsilon \left[\left(\frac{\delta_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\delta_m}{r} \right)^6 \right], \quad (1.10)$$

donde δ_m y ϵ son la posición y energía del mínimo del potencial. Para este potencial, las distancias características δ_m y σ están relacionadas por $\delta_m = 2^{1/6}\sigma$.

1.3. El desarrollo virial

De entre las expresiones que nos permiten relacionar las propiedades de equilibrio (en términos de las variables de estado) se encuentra, por simple y con gran valor teórico, el

desarrollo virial. Para gases diluidos y moderadamente densos, éste se expresa como:

$$\frac{P}{\rho k_B T} = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + D(T)\rho^3 + \dots, \quad (1.11)$$

donde P es la presión, ρ la densidad numérica, T la temperatura absoluta y k_B 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 de interacción. 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 del coeficiente $B(T)$ 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 .

Debido a su importancia en el estudio de la fase gaseosa, presentamos a continuación los detalles acerca de los primeros coeficientes virales. Es importante hacer notar que sólo nos referimos a las interacciones binarias y con simetría esférica.

1.3.1. Primeros coeficientes viriales

Segundo coeficiente virial

El segundo coeficiente virial se escribe como:[15]

$$B(T) = -\frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} f(r), \quad (1.12)$$

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

Al integrar sobre el ángulo sólido la ec. (1.12), resulta

$$\frac{B(T)}{(2\pi/3)} = -3 \int_0^\infty dr r^2 f(r). \quad (1.13)$$

Otra manera de expresar al segundo coeficiente virial es:

$$\frac{B(T)}{(2\pi/3)} = \int_0^\infty dr r^3 \frac{\partial f(r)}{\partial r}, \quad (1.14)$$

que resulta de la integración por partes de la ec. (1.13).

Por otra parte, para gases diluidos, el diámetro de colisión repulsiva $\sigma(T)$ y el diámetro de colisión atractiva $R(T)$ están definidos por [16, 17, 18, 19, 20]

$$\sigma^3(T) e^{\beta\varepsilon} = \int_0^{\delta_m} dr r^3 \frac{\partial f(r)}{\partial r}, \quad (1.15a)$$

$$R^3(T) (e^{\beta\varepsilon} - 1) = - \int_{\delta_m}^\infty dr r^3 \frac{\partial f(r)}{\partial r}. \quad (1.15b)$$

Con lo cual, el segundo coeficiente virial $B(T)$ se puede reescribir como:

$$B(T) = \frac{2\pi}{3} \left[\sigma^3 e^{\beta\varepsilon} - R^3 (e^{\beta\varepsilon} - 1) \right], \quad (1.16)$$

que es idéntico al segundo coeficiente virial del pozo cuadrado de profundidad ε , diámetro σ y alcance $\lambda = R/\sigma$.¹

Tercer coeficiente virial

El tercer coeficiente virial se expresa como:[15]

$$C(T) = -\frac{1}{3} \int \int d^3\mathbf{r}_{12} d^3\mathbf{r}_{13} f_{12} f_{23} f_{31}, \quad (1.17)$$

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 entre los distintos pares de partículas.

El procedimiento más simple para calcular el coeficiente $C(T)$ es usar el método de la transformada de Fourier:[21]

$$C(T, s) = -\frac{1}{3} \int \hat{f}^3(k, s) d^3\mathbf{k}, \quad (1.18)$$

¹ Para una deducción basada en teoría de perturbaciones consultar el apéndice A

donde

$$\hat{f}(k, s) = \frac{2}{k} \int_0^{\infty} r f(r, s) \sin(kr) dr, \quad (1.19)$$

es la transformada de Fourier (en coordenadas esféricas) de la función de Mayer $f(r)$ y k es la norma del vector de onda \mathbf{k} .

Cuarto coeficiente virial

El cuarto coeficiente virial se expresa como:[15]

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

donde

$$D_4 = -\frac{3}{8} \int \int \int f_{01} f_{03} f_{12} f_{23} d^3 \mathbf{r}_{01} d^3 \mathbf{r}_{02} d^3 \mathbf{r}_{03}, \quad (1.20a)$$

$$D_5 = -\frac{3}{4} \int \int \int f_{01} f_{02} f_{03} f_{12} f_{23} d^3 \mathbf{r}_{01} d^3 \mathbf{r}_{02} d^3 \mathbf{r}_{03}, \quad (1.20b)$$

$$D_6 = -\frac{1}{8} \int \int \int f_{01} f_{02} f_{03} f_{12} f_{23} f_{31} d^3 \mathbf{r}_{01} d^3 \mathbf{r}_{02} d^3 \mathbf{r}_{03}. \quad (1.20c)$$

La dificultad, en la obtención de este coeficiente, radica en cálculo de D_6 , ya que este término contiene los factores de la interacción de todos los pares de partículas.

Para calcular D se usa generalmente el método de Barker y Monaghan [22, 23, 24] que ha mostrado ser muy satisfactorio. La idea general es hacer un cambio de coordenadas para reducir la integración de nueve a seis dimensiones, para después hacer un desarrollo en polinomios de Legendre de las funciones de Mayer.

Entonces, se pueden reescribir las ecs. (1.20a) y (1.20b) como:

$$D_4 = -6\pi^3 \int_0^{\infty} \gamma^2(r) dr, \quad (1.21)$$

$$D_5 = -12\pi^3 \int_0^{\infty} f(r) \gamma^2(r) dr, \quad (1.22)$$

donde

$$\gamma(r_j) = \int_0^\infty dr_i f_i r_i \int_{|r_i-r_j|}^{|r_i+r_j|} r_{ij} f(r_{ij}) dr_{ij}. \quad (1.23)$$

En el caso de D_6 , ésta se expresa como:

$$D_6 = -8\pi^3 \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2n+1} \right)^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty f_1 f_2 f_3 r_1^2 r_2^2 r_3^2 \times \\ \times A_n(r_1, r_2) A_n(r_2, r_3) A_n(r_1, r_3) dr_1 dr_2 dr_3. \quad (1.24)$$

con

$$A_l(r_{0i}, r_{0j}) = \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^{+1} f_{ij} P_l(\cos \theta_{ij}) d(\cos \theta_{ij}), \quad (1.25)$$

donde P_l son los polinomios de Legendre y

$$r_{ij}^2 = r_{0i}^2 + r_{0j}^2 - 2r_{0i}r_{0j} \cos \theta_{ij}, \quad (i \neq j \neq 0). \quad (1.26)$$

Entonces, si deseamos calcular numéricamente la ec. (1.24) debemos calcular primero los coeficientes $A_n(r_i, r_j)$, ec. (1.25), hasta el orden deseado. Claro está que el orden a truncar se encuentra limitado por la dificultad en la integración de la ec. (1.25) de los coeficientes de orden superior.

1.4. Principio de estados correspondientes

La principal desventaja del desarrollo virial es que deja de ser válido en la fase densa, además de que éste depende, en general, del sistema en estudio. Una alternativa para el cálculo de las propiedades termodinámicas es el principio de estados correspondientes (PEC), ya que éste no se limita a una región de validez y nos permite relacionar las propiedades entre distintos sistemas. En su formulación, basada en la mecánica estadística, Guggenheim [25] y Pitzer [26] suponen lo siguiente:

1. Los sistemas obedecen la mecánica estadística clásica.

2. Las moléculas tienen simetría esférica.
3. Los grados de libertad intramoleculares son independientes de la densidad.
4. El potencial intermolecular por pares se puede escribir como

$$u(r) = \varepsilon f_u(r/\sigma),$$

donde ε y σ son las escalas de energía y distancia característica del sistema y f_u es una función universal. Esto quiere decir que los potenciales de interacción de dos o más sustancias sólo difiere por factores de escala y no por factores de forma, lo cual se conoce como potenciales conformales [27].

Entonces, el PEC establece que las propiedades termodinámicas de dos o más sistemas conformales son iguales cuando se escriben en unidades de los parámetros moleculares propios de cada fluido. Así, a cada estado (ρ_x, T_x) , de la sustancia x , le corresponde un estado (ρ_y, T_y) , de la sustancia y , de manera que sus propiedades sólo difieren por factores de escala. Por ejemplo, la presión se puede expresar como

$$P = \left(\frac{\varepsilon}{\sigma^3}\right) f_p\left(\frac{k_B T}{\varepsilon}, \rho \sigma^3\right),$$

donde f_p es una función universal.

Ahora bien, en su formulación termodinámica, el principio de estados correspondientes se expresa en términos de los parámetros críticos $(P_c, T_c$ y $\rho_c)$ y es completamente equivalente a la formulación estadística.

1.5. Teoría para fluidos no conformales

En la sección anterior se mencionó la utilidad del PEC en la predicción de las propiedades termodinámicas de las sustancias. Sin embargo, sólo un número reducido de sustancias

obedece el PEC en su forma original, *e.g.* los gases nobles Ar, Kr y Xe, y el resto presenta desviaciones a éste en menor o mayor medida. Esto se debe, principalmente, a que las interacciones intermoleculares no son conformales entre sí. Esto quiere decir que, además de los factores de escala, los potenciales difieren por factores de forma.

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 que pudieran existir entre las ecuaciones de estado reducidas.

Para describir la diferencia en la forma entre un potencial $u(r)$ y un potencial de referencia $u^{\text{ref}}(r)$, por simplicidad, de igual profundidad ε y posición del mínimo δ_m , se introduce el potencial auxiliar

$$\phi(r) = u(r) + \varepsilon, \quad (1.27)$$

y se procede a separar en sus contribuciones repulsiva y atractiva:

$$\phi(r) = \phi_{\text{rep}}(r) + \phi_{\text{atr}}(r),$$

donde

$$\phi_{\text{rep}}(r) = \begin{cases} \phi(r) & r \leq \delta_m \\ 0 & r > \delta_m \end{cases}$$

y

$$\phi_{\text{atr}}(r) = \begin{cases} 0 & r \leq \delta_m \\ u(r) & r > \delta_m \end{cases}$$

Con el fin de cuantificar la no conformalidad entre el sistema de interés y el de referencia, se definen las funciones

$$s_R(\phi_0) = \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial \phi_{\text{rep}}^{\text{ref}}(r)}{\partial r} \right]_{r_1(\phi_0)} \left/ \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial \phi_{\text{rep}}(r)}{\partial r} \right]_{r_2(\phi_0)} \right. \quad (1.28)$$

y

$$s_A(\phi_0) = \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial \phi_{\text{atr}}^{\text{ref}}(r)}{\partial r} \right]_{r_1(\phi_0)} \bigg/ \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial \phi_{\text{atr}}(r)}{\partial r} \right]_{r_2(\phi_0)}. \quad (1.29)$$

En ambos casos $r(\phi)$ es la función inversa de $\phi(r)$, evaluada en cierto valor ϕ_0 . Nótese que en el caso general los valores s_R y s_A son distintos entre sí.

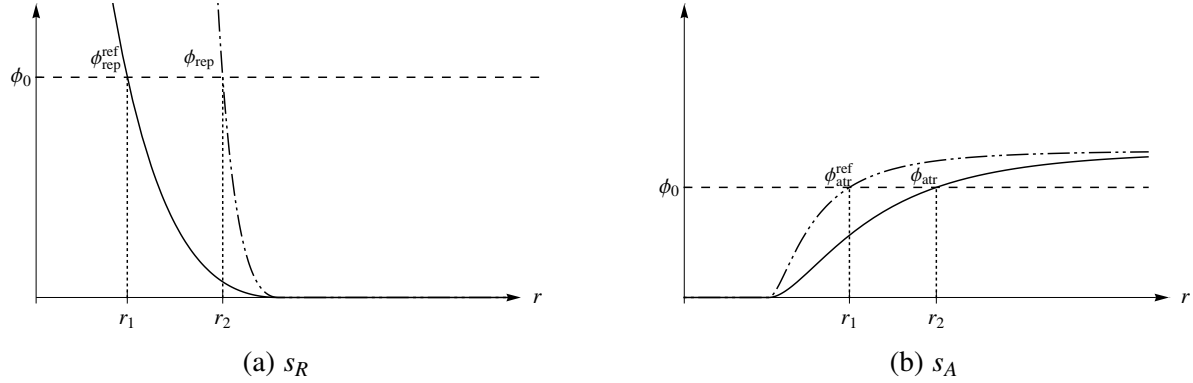


Figura 1.2: Comparación entre un potencial de referencia (línea continua) y un potencial de interés (línea a trazos cortos y largos). Tanto en la figura 1.2a como en la figura 1.2b el valor de la suavidad s es 0.4.

Ahora bien, de las ecuaciones (1.28) y (1.29) se puede ver que en el caso de ser conformales los potenciales las funciones s_R y s_A son iguales a la unidad; y entre mayor sea la pendiente del potencial de interés, con respecto al de referencia, el valor de s será más pequeño (pero mayor a cero). Razón por la cual se denota a $s(\phi_0)$ como *suavidad relativa* del potencial. *Grosso modo*, la suavidad es el cociente de dos fuerzas moleculares (por unidad de área), ambas calculadas para el mismo valor de la energía potencial. En la figura 1.2 se muestran dos potenciales esféricos donde el cociente de las pendientes es siempre constante $s = 0.4$, si se comparan al mismo valor de la energía potencial.

Aproximación 1-s

En el caso más simple se considera a s_R y s_A independientes de ϕ_0 e iguales. A esta aproximación se le denota como *aproximación no conformal* (ANC) 1-s y se define a la

familia de potenciales ANC como

$$u_{\text{anc}}(r; \delta_m, \varepsilon, s) = \varepsilon \left[\left(\frac{1-a}{\zeta-a} \right)^{12} - 2 \left(\frac{1-a}{\zeta-a} \right)^6 \right], \quad (1.30)$$

donde $\zeta^3 = 1 + [(r/\delta_m)^3 - 1]/s$ y $a = 0.0957389$, para reproducir los datos experimentales $B(T)$ del argón al hacer $s = 1$ [16]. Así, la familia de potenciales ANC está caracterizada por la posición del mínimo (δ_m), la profundidad del mínimo (ε) y el parámetro de suavidad (s).

El potencial de referencia (Kihara esférico) y el de esfera dura se obtienen de la ec.(1.30) con $s = 1$ y $s \rightarrow 0$, respectivamente. Vale la pena hacer notar que en el caso de que $a = 0$ el sistema de referencia es el potencial de Lennard-Jones ec. (1.10). Variando el parámetro de forma s en u_{anc} se puede cambiar la forma del perfil del potencial de una manera muy simple: disminuyendo s se hace el potencial más duro; y al incrementar s el perfil se hace más suave. En la figura 1.3 se muestran algunos ejemplos de los potenciales ANC.

Para esta familia de sistemas, la obtención del segundo coeficiente virial es particularmente simple, ya que obedece de manera exacta la relación²

$$B^*(T^*; s) = 1 + s [B^*(T^*; s = 1) - 1], \quad (1.31)$$

donde $B^*(s = 1)$ es el segundo coeficiente virial del sistema de referencia³ y $T^* = k_B T / \varepsilon$ es la temperatura reducida. En otras palabras, basta con calcular $B^*(s = 1)$ para conocer el segundo coeficiente virial del resto de la familia.

Aproximación 2- s

El siguiente caso consiste en considerar que las funciones s_R y s_A son independientes de ϕ_0 , pero distintas entre sí. En este caso se define a la familia de potenciales ANC 2- s a través de la ec.(1.30) pero en dos partes, con $s = s_R$ para la región repulsiva y $s = s_A$ para la

² Para mayores detalles acerca de la deducción de esta expresión revisar el apéndice B.

³ En lo que sigue, se usa la notación (*) para denotar la reducción de los coeficientes viriales con los correspondientes coeficientes viriales de un sistema de esferas duras de diámetro δ_m . En este caso, $B^* = B/(2\pi\delta_m^3/3)$

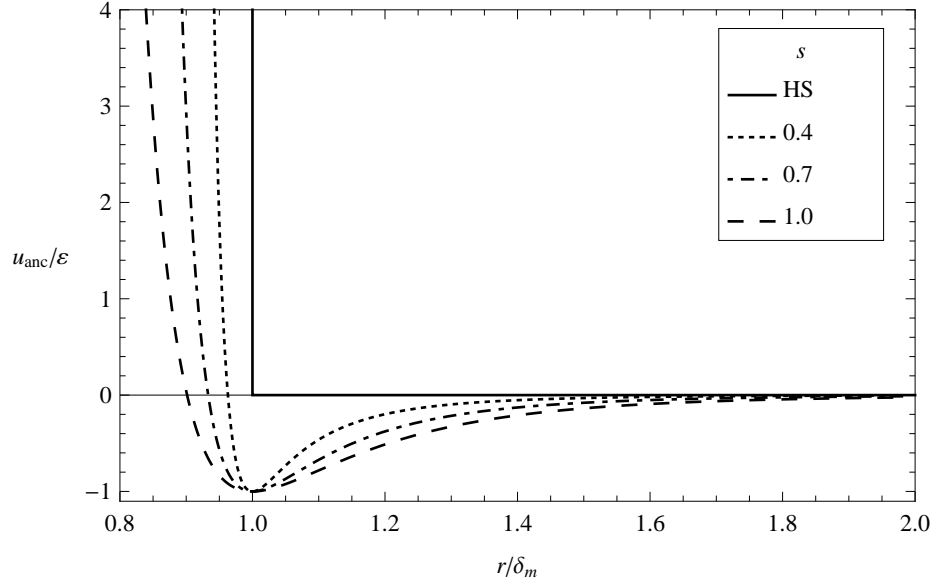


Figura 1.3: Gráfica de los potenciales ANC como función de la distancia reducida, para distintos valores de la suavidad s . El potencial de esfera dura se obtiene en el límite en que $s \rightarrow 0$.

región atractiva. En esta aproximación de $2-s$, el segundo coeficiente virial está dado por la ec. (1.16), *i.e.*,

$$B^*(T^*) = \sigma^{*3} e^{\beta^*} - R^{*3} (e^{\beta^*} - 1), \quad (1.32)$$

donde $\sigma^*(= \sigma/\delta_m)$ y $R^*(= R/\delta_m)$ son los diámetros reducidos de colisión repulsiva y atractiva, ecuaciones (1.15), y están dados por⁴

$$\sigma^{*3}(T^*; s_R) = 1 + s_R [\sigma^{*3}(T^*; s_R = 1) - 1], \quad (1.33)$$

$$R^{*3}(T^*; s_A) = 1 + s_A [R^{*3}(T^*; s_A = 1) - 1]. \quad (1.34)$$

Por tanto, basta con calcular las integrales (1.15), para el sistema de referencia, con el fin de describir el segundo coeficiente virial de la familia de sistemas ANC.

Por otra parte, vale la pena hacer notar que, en su aplicación a sustancias reales, la aproximación $1-s$ es lo suficientemente buena como para reproducir el coeficiente $B(T)$ dentro del

⁴ Para mayores detalles revisar el apéndice B.

error experimental para muchas sustancias [1, 2, 3, 4]. Razón por la cual se decidió trabajar con esta aproximación.

1.6. Teoría cinética elemental

La teoría de propiedades de transporte en gases está bien establecida. Sin embargo, es bastante complicado tener expresiones que se puedan usar directamente para calcular las propiedades de transporte. Si el gas se modela de la manera más simple, es posible mostrar relaciones generales entre los coeficientes de transporte, las variables de estado y el tamaño molecular. Este tratamiento da una visión física que es mucho más fácil de entender que en la versión rigurosa de la teoría cinética[13].

La teoría cinética elemental parte de las siguientes suposiciones:

- Se considera un gas (a una densidad numérica ρ) constituido por N esferas rígidas de diámetro σ y masa m que no se atraen.
- Todas las moléculas se mueven con la misma rapidez. Una elección razonable para esta cantidad es la rapidez promedio $\bar{C} = (8k_B T/m\pi)^{1/2}$, la cual se obtiene al considerar la distribución de rapidez de Maxwell.
- Todas las moléculas viajan en una dirección paralela a uno de los ejes coordenados, es decir, un sexto de ellas viajan en la dirección $(+x)$, un sexto en la dirección $(-x)$, un sexto en la dirección $(+y)$ y así sucesivamente.

Para determinar las propiedades de transporte, necesitamos conocer lo que se llama *trayectoria libre media*, que es la distancia promedio que viajan las partículas del fluido sin sufrir colisiones entre ellas.⁵ Para esto, consideremos una molécula que se está moviendo

⁵ En general, la distancia promedio entre colisiones no está bien definida ya que la colisión por sí misma no se puede definir sin ambigüedad.

en la dirección (+z) y de la cual nos interesa conocer la frecuencia con la que choca con otras moléculas en el gas. Es claro que esta molécula no chocará con otras moléculas que se muevan en la dirección (+z), ya que todas ellas se mueven con la misma rapidez, \bar{C} . Sin embargo, con respecto a moléculas que se mueven en la dirección (-z), nuestra molécula de prueba tiene un velocidad relativa de $2\bar{C}$. Esto significa que durante un intervalo de tiempo Δt las moléculas cuyos centros están dentro de un cilindro de sección transversal $\pi\sigma^2$ y longitud $2\bar{C}\Delta t$ sufrirán colisiones con la molécula sobre la cual hemos enfocado nuestra atención.

Ya que la densidad numérica es ρ y un sexto de ellas se están moviendo en la dirección (-z), podemos concluir que habrán $\frac{1}{3}\rho\sigma^2\bar{C}$ colisiones por unidad de tiempo con esas moléculas. Análogamente, moléculas moviéndose en la dirección (+z) tienen una velocidad de $\sqrt{2}$ relativa a moléculas que se mueven en la dirección (+x); por tanto hay $\frac{1}{6}\sqrt{2}\rho\sigma^2\bar{C}$ colisiones por unidad de tiempo con estas moléculas. El mismo resultado se obtiene para moléculas moviéndose en las direcciones (-x), (+y) y (-y), de manera que hay

$$\Gamma = \xi\rho\pi\sigma^2\bar{C} \quad (1.35)$$

colisiones que sufre la molécula de prueba por unidad de tiempo, en donde $\xi = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}\sqrt{2}$.⁶

Entonces, una molécula moviéndose con rapidez \bar{C} , durante un intervalo de tiempo Δt (que es grande comparado con el tiempo promedio entre colisiones), viajará una distancia $\bar{C}\Delta t$; si la molécula experimenta Γ colisiones por unidad de tiempo, durante el intervalo de tiempo Δt , la molécula colisionará $\Gamma\Delta t$ veces. Por tanto, la trayectoria libre media está dada por

$$l = \frac{\bar{C}\Delta t}{\Gamma\Delta t} = \frac{\bar{C}}{\Gamma}, \quad (1.36)$$

que, al sustituir la ec.(1.35) en (1.36), queda como

$$l = \frac{1}{\xi\rho\pi\sigma^2}. \quad (1.37)$$

⁶ Si se supone que las moléculas se mueven en todas direcciones, y que la distribución de velocidades es la de Maxwell, se obtiene el mismo resultado, excepto que $\xi = \sqrt{2}$.

Podemos darnos una idea del orden de magnitud de l al usar la ecuación del gas ideal, para eliminar la dependencia en ρ . Para $T = 300$ K y $\sigma = 5.0$ Å, el camino libre medio es del orden de 10^{-6} cm a una atmósfera de presión y del orden de 10^{-3} cm para 1 mm Hg.

Así pues, las moléculas del gas se mueven y colisionan transfiriendo momento, energía y masa. Si además existe un gradiente de velocidad, temperatura o concentración, habrá un flujo neto de momento, energía o masa entre capas adyacentes. En el caso del coeficiente de difusión, que es la propiedad de interés en este trabajo de investigación, es el flujo de partículas el que está involucrado. Tanto el experimento como la teoría [28] han mostrado que la difusión puede ser consecuencia de gradientes de presión (presión de difusión), gradientes de temperatura (difusión térmica), fuerzas externas (difusión forzada) y/o gradientes de concentración.

Ahora bien, por simplicidad, imaginemos un gas compuesto de dos isótopos, cuyas propiedades, incluyendo su masa molecular, son suficientemente similares para que podamos tratar los valores de \bar{C} y l como idénticos. Seleccionemos uno de los isótopos como la referencia y supongamos que hay un gradiente de concentración uniforme de éste en la dirección (+z). Consideremos el plano de referencia de la figura 1.4: aquellas moléculas que alcanzan el plano O han viajado desde su última colisión una distancia l , la trayectoria libre media. Las moléculas que llegan a O desde abajo provienen del plano A y tendrán una densidad de masa de

$$\rho m - \frac{d(\rho m)}{dz} l.$$

De este modo, el número de moléculas de masa m que atraviesa el plano O , de abajo hacia arriba, por unidad de área y por unidad de tiempo, es

$$\frac{1}{6} \bar{C} \left\{ \rho m - \frac{d(\rho m)}{dz} l \right\}.$$

De igual manera, el número de moléculas de masa m que atraviesa el plano O , de arriba hacia

abajo, por unidad de área y por unidad de tiempo, es

$$\frac{1}{6}\bar{C} \left\{ \rho m + \frac{d(\rho m)}{dz} l \right\}.$$

Por tanto, el flujo neto de masa en la dirección (+z) es

$$\Psi_m = -\frac{1}{3}\bar{C}l \frac{d(\rho m)}{dz}. \quad (1.38)$$

El signo menos indica que el flujo es en la dirección de mayor a menor concentración.

Ahora bien, en términos del flujo de masa, el coeficiente de autodifusión se define como:

$$\Psi_m = -D \frac{d(\rho m)}{dz}. \quad (1.39)$$

Al comparar las ecuaciones (1.38) y (1.39) se encuentra que el coeficiente de autodifusión se puede escribir en términos del camino libre medio y la rapidez promedio como:

$$D = \frac{1}{3}\bar{C}l = \frac{1}{3\xi\pi\sigma^2\rho}(8k_B T/m\pi)^{1/2} \quad (1.40)$$

De este modo, la autodifusión es inversamente proporcional al número de moléculas por unidad de volumen y directamente proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura.

1.7. El coeficiente de autodifusión para gases diluidos

Si las moléculas se atraen o se repelen entre sí en virtud de las fuerzas intermoleculares, se emplea la teoría de Chapman y Enskog para el cálculo de las propiedades de transporte [29]. Hay cuatro hipótesis importantes en esta teoría:

1. El gas está suficientemente diluido para que solamente ocurran colisiones binarias.
2. El movimiento de las partículas, durante una colisión, se puede describir a través de la mecánica clásica.

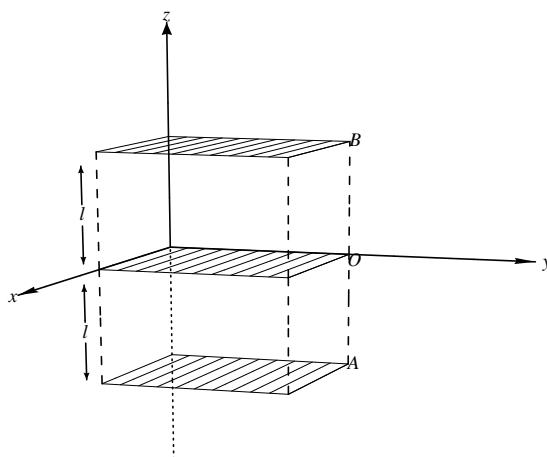


Figura 1.4: Esquema del flujo de partículas.

3. Sólo ocurren colisiones elásticas.
4. Las colisiones entre un par de partículas no están correlacionadas. En otras palabras, una vez que dos partículas han colisionado, habrá muchas otras colisiones con otras partículas antes de que este par se vuelva a encontrar.

Una suposición adicional es que, por simplicidad, el potencial de interacción tiene simetría esférica.

El desarrollo de la teoría cinética se basa en el conocimiento de la función de distribución $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$. Esta función de distribución se define de modo que $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ es el número de moléculas que al tiempo t se encuentran en el elemento de volumen entre \mathbf{r} y $d\mathbf{r}$, y que tienen velocidades entre \mathbf{v} y $d\mathbf{v}$. En el equilibrio, la función distribución se reduce a la distribución de Maxwell,

$$f^{[0]} = \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m\mathbf{v}^2}{2k_B T} \right).$$

En el caso de que el sistema se encuentra fuera de equilibrio, la función de distribución satisface la ecuación integro-diferencial de Boltzmann [29, 13].

Al estudiar las propiedades de los gases que se encuentran ligeramente fuera de equilibrio, se puede considerar a los flujos proporcionales a la primera derivada de la densidad, velocidad y temperatura; y usar las definiciones de los coeficientes de transporte. En este límite, la función de distribución es casi Maxwelliana y la ecuación de Boltzmann se puede resolver a través del desarrollo perturbativo propuesto por Chapman y Enskog [29, 13]. El resultado final es que las propiedades de transporte se expresan en términos de lo que se conoce como integrales de colisión $\Omega^{(l,k)*}$.

Para obtener el coeficiente de autodifusión, a primera aproximación, los superíndices l y k que aparecen en la integral de colisión adquieren el valor de 1. Esta integral está definida por [12]

$$\Omega^{(1,1)*}(T^*) = \frac{1}{2T^{*3}} \int_0^\infty Q^{(1)*}(E^*) \exp\left(-\frac{E^*}{T^*}\right) E^{*2} dE^*, \quad (1.41)$$

donde $Q^{(1)*}(E^*)$ es la sección transversal de colisión reducida, definida como

$$Q^{(1)*}(E^*) = 2 \int_0^\infty (1 - \cos(\chi)) b^* db^*. \quad (1.42)$$

El ángulo de deflexión χ está dado por

$$\chi = \pi - 2b^* \int_{r_m^*}^\infty \left(1 - \frac{b^{*2}}{r^{*2}} - \frac{\varphi^*(r^*)}{E^*}\right)^{-1/2} \frac{dr^*}{r^{*2}} \quad (1.43)$$

donde r^* , b^* , φ^* , E^* y r_m^* son la distancia entre partículas, el parámetro de impacto, el potencial de interacción, la energía cinética relativa y la distancia de máximo acercamiento, reducidas con los parámetros moleculares. Esta última se determina a partir de la raíz positiva más grande de la expresión

$$1 - \frac{b^{*2}}{r^{*2}} - \frac{\varphi^*(r^*)}{E^*} = 0.$$

En términos de la integral de colisión, $\Omega^{(1,1)*}$, el coeficiente de autodifusión para un gas puro y diluido de masa molecular m a una temperatura T es [12]

$$D_o = \frac{3}{8\rho\delta^2\Omega^{(1,1)*}} \left(\frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2}, \quad (1.44)$$

donde el subíndice “o” significa gas diluido, δ es el parámetro de longitud del potencial de interacción y ρ es la densidad numérica.

Para el modelo de esferas duras la integral de colisión es igual a la unidad y la ecuación (1.44) se reduce a

$$D_o^{hs} = \frac{3}{8\rho\sigma^2} \left(\frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2}, \quad (1.45)$$

donde σ es el diámetro de las esferas duras.

Vale la pena hacer notar que tanto la ec. (1.44) como la (1.45) son expresiones a primera aproximación en el desarrollo de polinomios de Sonine.[12]

Capítulo 2

Simulación molecular

Las técnicas actuales de simulación por computadora nacieron de la necesidad de describir y calcular propiedades macroscópicas de un sistema de partículas interactuantes. Ya que, en general, su cálculo es intratable desde el punto de vista puramente analítico. Los tipos de simulación molecular más utilizados son el método de Monte Carlo (MC) y el de dinámica molecular (DM) [30]. En este capítulo introduciremos brevemente estas técnicas.

2.1. Detalles generales

Como se mencionó en el capítulo 1, el formalismo de la mecánica estadística nos permite relacionar la descripción microscópica de un sistema con sus propiedades macroscópicas. Así pues, para obtener el valor macroscópico $\langle A \rangle$ de una cierta propiedad es necesario tomar promedios sobre muchos valores microscópicos A_i , los cuales dependen únicamente de la configuración i . La expresión para el promedio depende, desde luego, del tipo de ensamble usado. Por ejemplo, para el ensamble NVT es necesario calcular la función de partición canónica, ec. (1.2), que a su vez involucra el conocimiento del potencial de interacción. De esta manera, el problema se reduce a encontrar métodos que generen trayectorias en el espacio fase y tomar muestras estadísticamente independientes de estas trayectorias.

De manera general, la estructura básica de un programa de simulación es la siguiente:

1. **Inicialización del sistema.** En esta etapa se leen los parámetros iniciales de simulación (por ejemplo las variables de estado) y se sitúa al sistema en una configuración inicial.
2. **Generación de configuraciones.** Esta etapa constituye el núcleo del programa, ya que es aquí donde se hace evolucionar al sistema a través del espacio fase.
3. **Cálculo de promedios.** Se escogen algunas configuraciones de la etapa anterior para calcular los valores microscópicos y los promedios sobre el ensamble de las cantidades de interés.

Ahora bien, existe dos enfoques principales para realizar el muestreo del espacio fase:

- **Métodos deterministas.** Se obtienen las configuraciones de manera secuencial en el tiempo, por medio de la integración de las ecuaciones de movimiento del sistema. En esta categoría se encuentra el método de dinámica molecular.
- **Métodos estocásticos.** Se obtienen los puntos del espacio fase de manera aleatoria, y por tanto estos no forman una trayectoria en el sentido físico. En esta categoría se encuentra el método de Monte Carlo.

A continuación se da una descripción breve de los métodos.

2.2. Método de Monte Carlo

El método de Monte Carlo fue ideado originalmente como una técnica para calcular integrales en forma numérica, utilizando para ello números aleatorios. El algoritmo de Metropolis es una aplicación de este método al problema de calcular promedios en mecánica estadística.

Por ejemplo, en el ensamble canónico una configuración de energía \mathcal{H} tiene una probabilidad proporcional al factor de Boltzmann,

$$P \propto e^{-\beta\mathcal{H}},$$

donde $\beta = 1/k_B T$.

A grandes rasgos, el algoritmo de Metropolis se pone en práctica de la siguiente manera:

1. Se genera una configuración inicial $C^{(i)} = \{r_1^{(i)}, r_2^{(i)}, r_3^{(i)}, \dots, r_N^{(i)}\}$.
2. Se modifica ligeramente la configuración $C^{(i)}$ para obtener una configuración de prueba $C^{(i+1)}$. Esta modificación consiste en dar a una partícula cualquiera un desplazamiento aleatorio.
3. Se calcula el cambio de energía potencial $\Delta\mathcal{U} = \mathcal{U}(C^{(i+1)}) - \mathcal{U}(C^{(i)})$.
4. Si $\Delta\mathcal{U} \leq 0$, se acepta la configuración de prueba y se va al paso 6.
5. Si $\Delta\mathcal{U} > 0$, se genera un número aleatorio α (entre 0 y 1). Si $\alpha < e^{-\beta\Delta\mathcal{U}}$, se acepta la configuración. En caso contrario, se rechaza.
6. Se guarda la configuración generada, se hace $C^{(i)} = C^{(i+1)}$ y se regresa al paso 2.

Como se puede notar de lo anterior, las configuraciones generadas utilizando el método de Monte Carlo no siguen la dinámica real del sistema. Sin embargo, este método permite el cálculo de propiedades estáticas y estructurales de una manera muy sencilla.

2.3. Dinámica molecular

En la técnica de dinámica molecular se calcula primero la fuerza sobre cada partícula debida al resto de las moléculas. Resolviendo las ecuaciones de movimiento de Newton, se

determina cómo cada molécula se mueve en respuesta a la fuerza sobre ésta. El cálculo se realiza para todas las moléculas de la caja o celda y, a partir de esto, se pueden seguir las trayectorias en el espacio y tiempo. En cada paso de tiempo que se simula, las propiedades instantáneas del sistema se calculan a través de sus expresiones moleculares correspondientes. Subsecuentemente, las propiedades macroscópicas del sistema se obtienen a partir del análisis de las cantidades instantáneas.

El método de DM, a diferencia del método de Monte Carlo, permite obtener configuraciones sucesivas en el tiempo, y por lo tanto permite el cálculo de propiedades dinámicas tales como correlaciones espacio–temporales; y de estas funciones se pueden obtener los coeficientes de transporte, *e.g.*, el coeficiente de difusión.

Algoritmo de simulación

Sea el sistema de estudio un conjunto de N partículas idénticas, contenidas en un volumen V y que interactúan a través de un potencial por pares $u(r_{ij}) = u_{ij}$. Entonces, las ecuaciones de movimiento, a resolver numéricamente, son

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad (2.1a)$$

$$\dot{\mathbf{v}}_i = \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{a}_i, \quad (2.1b)$$

donde

$$m\mathbf{a}_i = \mathbf{F}_i = \sum_{j \neq i}^N -\frac{du_{ij}}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}, \quad (2.2)$$

es la fuerza sobre la partícula i . De esta manera, las ecs. (2.1) forman un conjunto de ecuaciones diferenciales de primer orden. Ya que la fuerza que actúa sobre una partícula depende de la posición del resto, las ecuaciones de todas las partículas están acopladas.

Existen varios métodos para llevar a cabo la integración numérica de las ecuaciones (2.1).

Entre estos métodos de integración se encuentran el de Euler, los métodos de Verlet y velocity Verlet, el método de Runge–Kutta y la familia de métodos predictor–corrector.

En este trabajo se utilizó el algoritmo velocity-Verlet [30] para integrar las ecuaciones de movimiento. Este algoritmo comprende dos partes. Primero, el cálculo de las nuevas posiciones por medio de

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \mathbf{a}_i(t), \quad (2.3)$$

donde Δt representa el tamaño del paso de tiempo. Segundo, se calculan las nuevas velocidades por medio de

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t [\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t + \Delta t)]. \quad (2.4)$$

Hay que hacer notar que en este algoritmo podemos calcular las velocidades sólo después de que hemos calculado las nuevas posiciones, y de éstas, las nuevas fuerzas.

Por otra parte, el sistema con mayor número de partículas, para una densidad fija, proporcionará, en general, resultados más precisos¹. 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.

2.4. Aspectos prácticos

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. 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

¹ 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. 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.

Las interacciones entre las partículas se calculan de acuerdo a la *convención de imagen mínima*. Una partícula interactúa ya sea con otra partícula de la caja de simulación principal o con la imagen más cercana en las cajas réplica vecinas. Por lo tanto, las interacciones se toman en cuenta dentro de una región cúbica del mismo tamaño que la caja principal, cuyo centro está situado en el centro de masa de la partícula considerada.

Por otra parte, se introduce un radio de corte r_{cut} para reducir el número de cálculos de interacción. El radio de corte debe ser menor que la mitad del largo de la caja, por consistencia con la convención de imagen mínima, y lo suficientemente grande para que incluya a los primeros vecinos. Así, el potencial intermolecular se trunca en el radio de corte y sólo se calculan las interacciones entre partículas cuya distancia relativa es menor a r_{cut} . Las interacciones con las partículas fuera de la esfera de corte son descartadas o se toman en cuenta a través de correcciones de largo alcance [30].

Unidades Reducidas

En simulaciones es conveniente expresar cantidades tales como la temperatura, densidad, presión y similares en términos de unidades reducidas. Esto significa que se eligen unidades de energía, longitud y masa, convenientes, para luego escribir las cantidades físicas en térmi-

nos de estas unidades básicas. Una opción natural para estas unidades básicas es la siguiente:

Unidad de longitud	δ_m
Unidad de energía	ε
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	ε/k_B

En términos de estas unidades se expresan 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	$T^* = k_B T\varepsilon^{-1}$

2.5. Cálculo de las propiedades físicas

Las propiedades macroscópicas se pueden obtener a partir de la simulación al promediar las cantidades microscópicas sobre las distintas configuraciones, lo que se denota por $\langle \rangle$. A continuación se detalla el cálculo de las propiedades macroscópicas más frecuentes.

Temperatura

La temperatura de un sistema se puede obtener a partir del valor medio de la energía cinética, a través del teorema de equipartición². Así, para un sistema de partículas en tres

² Este teorema asigna un valor de $k_B T/2$ por cada grado de libertad cuadrático (de forma p^2 o q^2) en el Hamiltoniano del sistema.

dimensiones, la temperatura está dada por

$$\frac{3}{2}Nk_B T = \langle \mathcal{K} \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N m v_i^2 \right\rangle, \quad (2.5)$$

donde $\langle \dots \rangle$ denota el promedio, ya sea del ensamble sobre el espacio fase o, usando el teorema ergódico, el promedio en el tiempo.

Presión

La presión de un sistema se puede obtener a través del teorema de equipartición generalizado [30, 31]. Así pues, para un sistema de N partículas en tres dimensiones, 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 \mathbf{r}_i y \mathbf{F}_i son la posición de la i -ésima y la fuerza sobre ésta, respectivamente.

Esta última ecuación se puede reescribir en términos de la distancia y fuerza relativa entre partículas de manera que sea independiente del origen del sistema coordenado, *i.e.*,

$$P = \rho k_B T + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle, \quad (2.6)$$

con $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$ y

$$\mathbf{F}_{ij} = - \frac{du(r)}{dr} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}.$$

Vale la pena hacer notar que en la obtención de la ec. (2.6) se ha supuesto que la fuerza es de tipo central, es decir, que el potencial sólo depende de la distancia entre las partículas y que actúa a lo largo de la línea que une a los centros de masa.

Energía interna

La energía interna se obtiene del promedio del Hamiltoniano y del teorema de equipartición, *i.e.*,

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = \langle \mathcal{K} \rangle + \langle \mathcal{U} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T + \left\langle \sum_{i < j}^N u_{ij} \right\rangle, \quad (2.7)$$

donde el primer término es la contribución ideal.

Funciones de Correlación

Las funciones de correlación son una medida de la interdependencia existente entre dos variables en dos puntos diferentes del espacio (correlación espacial) o del tiempo (correlación temporal); y son precisamente las fluctuaciones en el tiempo de una propiedad las que se pueden relacionar, a través de las funciones de correlación en el tiempo, con los coeficientes de transporte. En cierto sentido, las funciones de correlación en el tiempo desempeña un papel similar en la teoría de las propiedades de transporte a aquel que desempeña la función de partición en la teoría de las propiedades termostáticas. Sin embargo, a diferencia de las propiedades termostáticas, se requiere una función de correlación diferente para cada coeficiente de transporte.

Considérese una propiedad dinámica A que está fluctuando alrededor de su valor medio. Con el fin de medir la correlación en el tiempo de la propiedad A , supóngase que el valor inicial es $A(0)$ y que después de un tiempo t es $A(t)$. Entonces, se define la función de correlación en el tiempo, para esta propiedad, como:

$$C_A(t) = \overline{A(0)A(t)},$$

donde el promedio se lleva a cabo sobre un intervalo de tiempo arbitrario, suficientemente largo comparado con el tiempo característico de las fluctuaciones. Ahora bien, si el sistema es ergódico, se puede reemplazar el promedio temporal por el promedio sobre el ensamble,

es decir,

$$C_A(t) = \overline{A(0)A(t)} = \langle A(0)A(t) \rangle.$$

La función de correlación nos dice en qué medida el valor de A al tiempo t se ve afectada por su valor al tiempo $t = 0$. Si t es grande, la correlación será pequeña y en el límite $t \rightarrow \infty$ la función $C_A(t)$ es cero, *i.e.*, no existe correlación.

En general, los coeficientes de transporte están relacionados con las funciones de correlación a través de una integral en el tiempo [32]. Por ejemplo, el coeficiente de autodifusión está dado por

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i(0) \cdot \vec{v}_i(t) \right\rangle dt, \quad (2.8)$$

donde el integrando es la función de autocorrelación de las velocidades.

La relación de Einstein asociada con la fórmula de Green-Kubo, *ec.* (2.8), es

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{d}{dt} \langle \Delta \vec{r}^2 \rangle(t) \quad (2.9)$$

donde

$$\langle \Delta \vec{r}^2 \rangle(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2, \quad (2.10)$$

es el desplazamiento cuadrático medio.

Es importante resaltar que las expresiones para los coeficientes de transporte, obtenidas a partir del formalismo de funciones de autocorrelación, son muy generales en el sentido de que no están limitadas a alguna región en densidad particular. Más aún, en el gas diluido, las expresiones que se obtienen para los coeficientes de transporte son las mismas que las de teoría cinética [33]. Sin embargo, se conoce relativamente poco de las funciones de autocorrelación para fluidos densos.

Capítulo 3

El método de diámetros de esfera dura efectivos

Entre las distintas teorías que se han usado para estudiar los fluidos, podemos mencionar las teorías de perturbaciones. Éstas se basan en la separación del potencial en sus contribuciones repulsiva y atractiva.[34, 35] De estas contribuciones, la interacción repulsiva es la que determina la estructura en la fase densa (y/o moderadamente densa), mientras que las interacciones atractivas juegan un papel secundario.[36] Como consecuencia, es posible aproximar las propiedades termodinámicas de un fluido denso a partir del conocimiento de la estructura y las propiedades termodinámicas del sistema de referencia. En este caso, el sistema de referencia está constituido por partículas que interactúan únicamente de manera repulsiva y el problema se reduce a calcular las propiedades del sistema de referencia.

Desde un punto de vista práctico, las propiedades del sistema de referencia se pueden obtener a partir de simulaciones por computadora o modificando de manera adecuada las propiedades de un sistema de esferas duras (HS) por medio de un diámetro efectivo (EHSD) σ_{eff} , que ahora depende del estado termodinámico. Por lo tanto, las propiedades del sistema de referencia se pueden obtener al sustituir σ_{eff} en la correspondiente expresión de HS.

Considérese un fluido isótropo a una densidad $\rho = N/V$ y una temperatura T , cuyas partículas interactúan a través de un potencial repulsivo; y otro sistema de HS de diámetro

σ , cuyas propiedades son funciones de $\eta = \rho b$, donde $b = \pi\sigma^3/6$ es el volumen de la esfera. Para una propiedad termodinámica X , se define el diámetro efectivo σ a través de

$$X(T, \rho) = X_{\text{HS}}[\eta; \sigma(T, \rho)]. \quad (3.1)$$

Por ejemplo, para el caso del factor de compresibilidad $Z = p/(\rho k_B T)$, el diámetro efectivo se define implícitamente por

$$Z(T, \rho) = Z_{\text{HS}}[\eta; \sigma(T, \rho)]. \quad (3.2)$$

Vale la pena hacer notar que, en general, el EHSD es distinto para cada propiedad termodinámica.

Por último, surge la pregunta de cómo resolver la ec. (3.1) para el diámetro efectivo. Entre las alternativas para la obtención del EHSD, aquí se ha optado por lo que se conoce como método de mapeo, que se basa en el desarrollo virial de las propiedades de interés.[37, 38] En el caso de las propiedades de transporte, en este trabajo se propone una extensión a este método, el cual se basa en las expresiones analíticas de teoría cinética, en el límite diluido, para los coeficientes de transporte [39].

3.1. Mapeo en las propiedades termostáticas

Este método fue propuesto originalmente por del Río para tratar con potenciales repulsivos [37]. Con el fin de resolver la ec. (3.2), para el volumen efectivo de esfera dura (EHSV) o volumen de empaque, se parte del desarrollo virial para el sistema de interés, lado izquierdo de (3.2),

$$Z(\rho, T) = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + D(T)\rho^3 + \dots \quad (3.3)$$

y para el sistema de HS, lado derecho de (3.2),

$$Z_{\text{HS}}(\eta) = 1 + B_{\text{HS}}\rho + C_{\text{HS}}\rho^2 + D_{\text{HS}}\rho^3 + \dots \quad (3.4)$$

Para el caso de HS, los coeficientes viriales son proporcionales a potencias de b . [40, 41, 42]
 Por ejemplo, $B_{HS} = 4b$, $C_{HS} = 10b^2$, etc.

El siguiente paso es suponer que el volumen de empaque tiene un desarrollo en serie en la densidad, *i.e.*,

$$b_p = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(T) \rho^n, \quad (3.5)$$

donde el subíndice “p” indica que es el EHSV asociado a la presión.

Lo que sigue es sustituir el EHSV, ec. (3.5), en el desarrollo virial de HS, ec. (3.4), y se identifican los términos con la misma potencia de ρ en ambos lados de la ec. (3.2). Con esto se crea un sistema de ecuaciones que involucra los coeficientes viriales del sistema de interés, los coeficientes a_n del EHSV y las constantes numéricas mencionadas anteriormente. Estas igualdades se pueden resolver para los coeficientes a_n y los primeros de estos son

$$a_0 = \frac{1}{4} B(T), \quad (3.6a)$$

$$a_1 = \frac{1}{4} \left(C(T) - \frac{5}{8} B^2(T) \right), \quad (3.6b)$$

$$a_2 = \frac{1}{4} \left(D(T) - \frac{5}{4} C(T) B(T) + 0.494301 B^3(T) \right). \quad (3.6c)$$

Por tanto, el EHSV está dado por la ec. (3.5) con los coeficientes de (3.6). Para sistemas con interacciones repulsivas realistas, a una densidad dada, el EHSV es una función monótona creciente de la temperatura T , debido a la naturaleza suave del potencial. Además, en el límite diluido, se encuentra que $\sigma_p \rightarrow d$ cuando $T \rightarrow 0$, donde d es el parámetro de longitud del potencial de interacción del sistema de interés.

Por otra parte, en el límite diluido, b_p es igual al volumen promedio de una partícula durante una colisión [43] y σ_p es igual al diámetro propuesto en la teoría de perturbaciones de Weeks-Chandler-Andersen. [44, 36]

Otro punto importante es que, para la mayoría de los potenciales de interés, la serie de la ec. (3.5) converge rápidamente, mucho más rápido que la serie virial de Z . Esta rápida

convergencia se debe al hecho de que incluso una aproximación a primer orden de b_p , cuando se sustituye en una *función racional* para Z , implica una aproximación razonable de los coeficientes viriales. En este sentido, este esquema se asemeja a un aproximante de Padé *ad hoc* a las propiedades de interés.

Por otro lado, ya que en general el EHSD es diferente para cada propiedad termodinámica, con este procedimiento se puede obtener el EHSD para la energía libre de Helmholtz, la compresibilidad isotérmica, etc. Realizando los mismos pasos que en el caso de Z , el volumen de empaque para la energía libre está dado por

$$b_f = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(T) \rho^n, \quad (3.7)$$

donde los primeros términos están relacionados con los coeficientes en (3.6) por

$$c_0 = a_0, \quad (3.8a)$$

$$c_1 = \frac{1}{2}a_1, \quad (3.8b)$$

$$c_2 = \frac{1}{3}a_2 + \frac{5}{12}a_0 a_1. \quad (3.8c)$$

Para resumir, un sistema repulsivo está caracterizado por su EHSD (o EHSV). Esto tiene como resultado que la ecuación de estado quede expresada como la de un sistema de esferas duras, cuyo diámetro es función del estado termodinámico.

3.2. Mapeo en las propiedades de transporte

Para el caso de las propiedades de transporte, en este trabajo nos limitamos al coeficiente de autodifusión. Así, al igual que las propiedades termostáticas, el diámetro efectivo está definido por

$$\tilde{D}(T, \rho) = \tilde{D}_{HS}[\eta; \sigma_D(T, \rho)], \quad (3.9)$$

donde $\tilde{D} = D\rho^{1/3} (k_B T/m)^{-1/2}$ es el coeficiente de autodifusión reducido macroscópicamente y el subíndice “D” indica que es el EHSD asociado a la difusión.¹ Esta manera de reducir las propiedades de transporte fue propuesta originalmente por Rosenfeld [45] para un sistema denso de partículas cuyo camino libre medio es del orden de la distancia promedio entre partículas.

Ahora bien, si se trata de usar el mismo camino que para las propiedades termostáticas se encuentra que, para las propiedades de transporte, los “coeficientes viriales” divergen de manera logarítmica [46]. Sin embargo, en la región de bajas densidades, la teoría cinética permite expresar los coeficientes de transporte en términos de las integrales de colisión, como se muestra en la ec. (1.44). Con base en esto, se ha elegido mapear el límite de bajas densidades de la ec. (3.9), esto es:

$$\tilde{D}(T, \rho)_o = \tilde{D}^{\text{HS}}(\eta; \sigma_D [T, \rho])_o, \quad (3.10)$$

el lado izquierdo de esta ecuación está expresado en términos de la integral de colisión $\Omega^{(1,1)*}$ del sistema de interés y el lado derecho en términos del diámetro σ_D del sistema de esferas duras. Entonces, después de sustituir las expresiones correspondientes y simplificar, se obtiene que el diámetro efectivo está dado por

$$\sigma_D^2 = d^2 \Omega^{(1,1)*}, \quad (3.11)$$

siendo d el parámetro de longitud del potencial de interacción.

Por otra parte, como ya se mencionó anteriormente, el EHSD depende no sólo del sistema de interés sino también de la propiedad de estudio. Así, dependiendo de la propiedad de estudio, el sistema parecerá mas o menos “empaquetado”.

Por último, es importante mencionar que este mismo procedimiento se puede aplicar a otras propiedades de transporte. Por ejemplo, para el caso de la viscosidad cortante el EHSD

¹ Es importante hacer notar que son las propiedades reducidas con las escalas macroscópicas de longitud $l_0 = \rho^{-1/3}$ y de tiempo $t_0 = \rho^{-1/3} (k_B T/m)^{-1/2}$ las que son función de η . Es por esto que hemos elegido reducir las propiedades macroscópicamente y lo denotamos con el símbolo tilde ($\tilde{}$).

está dado por una expresión similar a la ec. (3.11), pero con $\Omega^{(2,2)*}$ en vez de $\Omega^{(1,1)*}$. Además, este procedimiento no está basado en algún potencial de interacción particular y por tanto puede ser aplicado a cualquier potencial repulsivo, cuyas propiedades y estructura no difieran mucho de aquellas del sistema de esferas duras.

Capítulo 4

Aplicación a sistemas repulsivos no conformales

Los fluidos repulsivos son por sí mismos interesantes porque hay sistemas que se pueden modelar con interacciones repulsivas, *e.g.* coloidales, sistemas granulares [47, 48, 49], microgeles [50, 51] y polvos [49]. Además, los sistemas repulsivos son importantes en las teorías de perturbaciones, en las que son usados como sistemas de referencia. Por tanto, para la aplicación de estas teorías e incluso para ponerlas a prueba, deben conocerse varias propiedades de los sistemas repulsivos. Estas propiedades son la función de distribución radial $g(r)$ y la energía libre F , como función de las variables de estado ρ y T .

Ahora bien, dado que nuestros potenciales de interés son los potenciales ANC, ec. (1.30), se definen las esferas suaves repulsivas (NCSS) a través del potencial:

$$u_{ss}(r; \varepsilon, \delta_m, s) = \begin{cases} u_{\text{anc}}(r; \varepsilon, \delta_m, s) + \varepsilon & r \leq \delta_m, \\ 0 & r > \delta_m. \end{cases} \quad (4.1)$$

Esta familia de potenciales resulta una alternativa a otros potenciales repulsivos, ya que representa mejor la interacción repulsiva de sustancias reales. La figura 4.1 muestra a la familia de potenciales u_{ss} para algunos valores de s , incluyendo el límite de esfera dura (HS).

Es necesario mencionar que, en un trabajo previo [52], el autor realizó simulaciones de dinámica molecular para calcular la presión y energía interna (entre otras propiedades) para

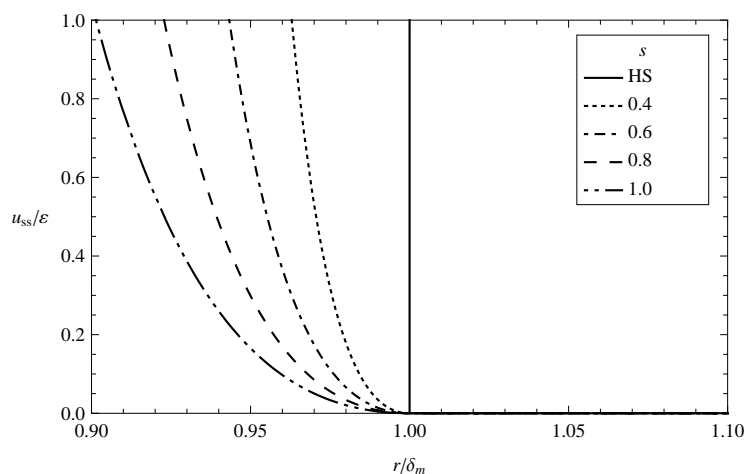


Figura 4.1: Potencial de interacción de NCSS, ec. (4.1), para algunos valores del parámetro de suavidad s . El potencial con $s = 1.09399$ es casi conformal con el potencial Lennard-Jones repulsivo. El límite de esfera dura se obtiene cuando $s \rightarrow 0$.

este tipo de sistemas. También calculó numéricamente el tercer y cuarto coeficientes viriales. Con el conocimiento de los coeficientes viriales fue posible expresar una ecuación de estado virial, truncada hasta el cuarto coeficiente, que sin embargo sólo fue válida a densidades $\rho^* \lesssim 0.5$.

En este trabajo se presenta otra manera de obtener una ecuación de estado, de mayor exactitud que la ecuación virial truncada, que se basa en el mapeo de las propiedades de NCSS en las correspondientes propiedades de un sistema de esferas duras de diámetro σ . Una vez conocidas las propiedades de NCSS, se propone usar un esquema perturbativo para calcular las propiedades de los sistemas ANC.

4.1. Propiedades termostáticas

Si bien los resultados de simulación molecular para las propiedades termostáticas y la integración numérica de los primeros coeficientes viriales son de una etapa previa [52], aquí se presentan los nuevos hallazgos en los coeficientes viriales y las comparaciones de la nueva

ecuación de estado con los datos de simulación [38].

Coefficientes viriales

Con el fin de construir una ecuación de estado (EDE) para los sistemas NCSS es necesario contar con el conocimiento de los primeros coeficientes viriales. Ahora bien, por construcción de los potenciales ANC, el segundo coeficiente virial $B_{ss}^*(T^*)$ de NCSS obedece una relación similar a la dada por la ec. (1.31). En otras palabras, basta con conocer el coeficiente $B_{ss}^*(T^*)$ del sistema con $s = 1$ para conocer $B_{ss}^*(T^*)$ de otro sistema con suavidad distinta.

Para el caso del tercer coeficiente virial, en la figura 4.2a se muestra la dependencia de C_{ss}^* con T^* de sistemas con distinta suavidad s . Como se puede apreciar, para s constante, C_{ss}^* decrece a medida que la temperatura aumenta. De hecho, el comportamiento de C_{ss}^* es muy parecido al del segundo coeficiente virial. Más aún, se encontró que con muy buena aproximación se obedece la relación:

$$C_{ss}^{*1/2}(T^*, s) = 1 + s [C_{ss}^{*1/2}(T^*, s = 1) - 1]. \quad (4.2)$$

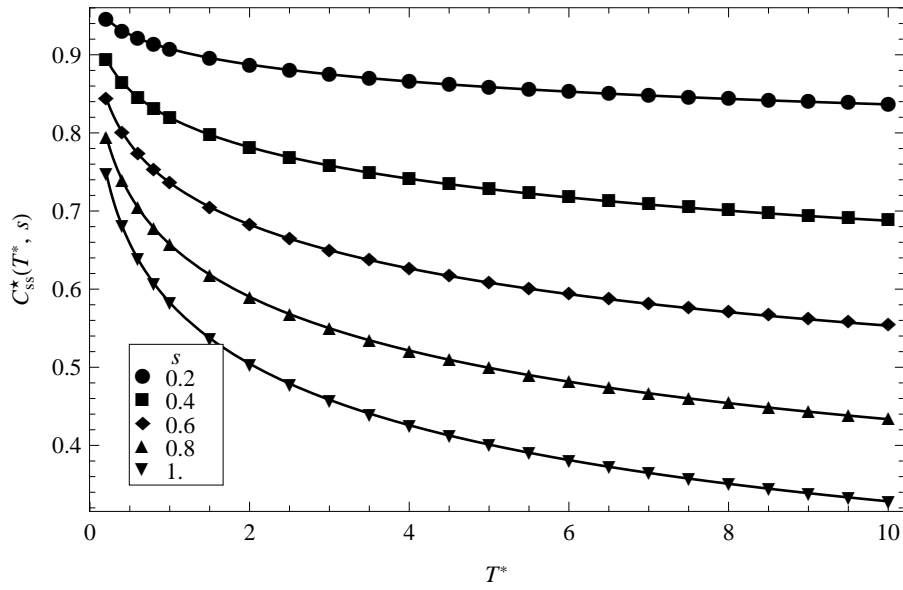
En la figura 4.2b se puede apreciar que la gráfica paramétrica de C_{ss}^* a la potencia $1/2$ es una línea recta, cuya pendiente es la suavidad s .

Con respecto al cuarto coeficiente virial D_{ss}^* , se encontró que se sigue la relación:

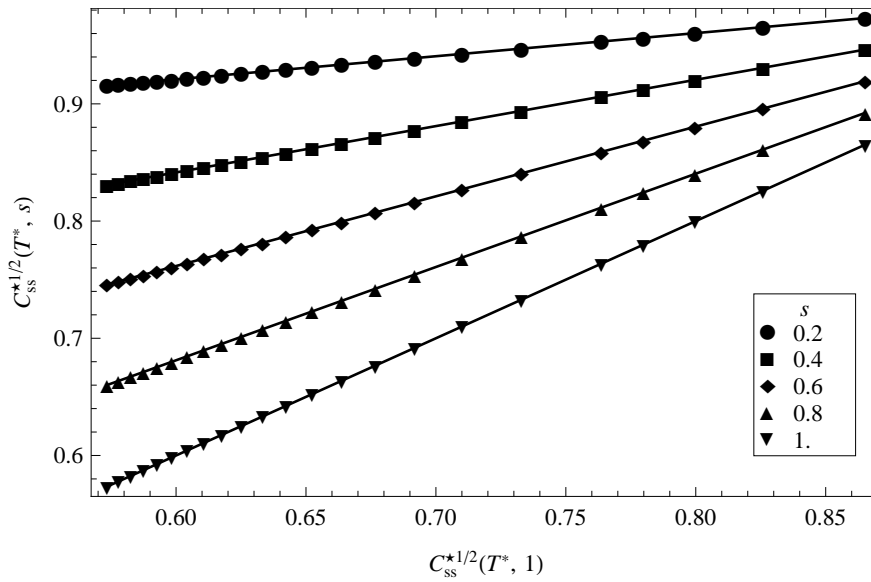
$$D_{ss}^{*1/3}(T^*, s) = 1 + s [D_{ss}^{*1/3}(T^*, s = 1) - 1]. \quad (4.3)$$

La gráfica paramétrica de $D_{ss}^{*1/3}$, que corrobora esta ecuación, y la dependencia de D_{ss}^* con T^* se pueden ver en las figuras 4.3b y 4.3a, respectivamente.

Tanto en las figuras 4.2 como en 4.3, los símbolos son el resultado de integrar numéricamente las expresiones para el tercer y cuarto coeficientes viriales, respectivamente. Las líneas sólidas de las figuras 4.2a y 4.3a se obtuvieron de las ecs. (4.2) y (4.3); en las figuras 4.2b y 4.3b, las líneas son el resultado de ajustes lineales.

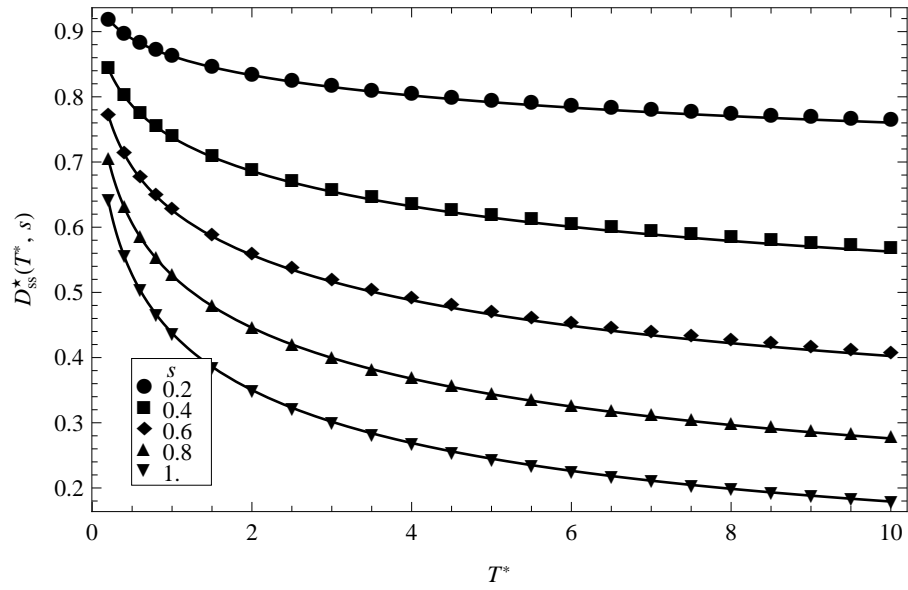


(a)

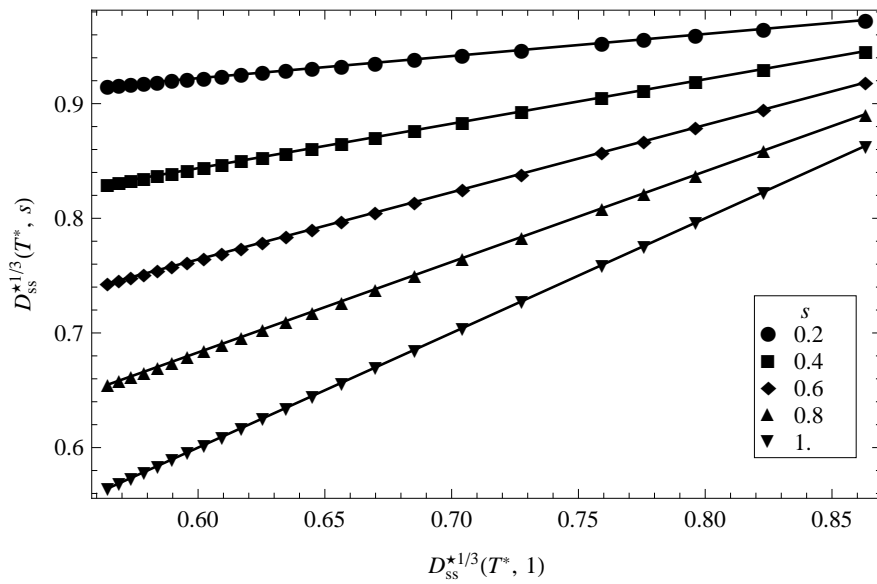


(b)

Figura 4.2: El tercer coeficiente virial $C_{ss}^*(T^*, s)$ para los sistemas NCSS. a) Gráfica de C_{ss}^* como función de T^* para sistemas con distinta suavidad s ; b) Gráfica paramétrica de $C_{ss}^{*1/2}$.



(a)



(b)

Figura 4.3: El cuarto coeficiente virial $D_{ss}^*(T^*, s)$ para los sistemas NCSS. a) Gráfica de D_{ss}^* como función de T^* para sistemas con distinta suavidad s ; b) Gráfica paramétrica de $D_{ss}^{*1/3}$.

Con el fin de tener expresiones analíticas para los coeficientes viriales de la referencia, se ajustaron funciones empíricas, basadas en una propuesta de Jiu-Xun [53], a los resultados numéricos del sistema con $s = 1$. Así, para el tercer coeficiente virial se tiene que:

$$C_{ss}^{*1/2}(T^*, 1) = 1.04389 - 0.29316 T^{*1/4} + 0.0127669 T^{*3/4} - 0.00926132 \ln(T^*), \quad (4.4)$$

mientras que para el cuarto coeficiente virial:

$$D_{ss}^{*1/3}(T^*, 1) = 1.07129 - 0.326551 T^{*1/4} + 0.0144417 T^{*3/4} - 0.00347697 \ln(T^*), \quad (4.5)$$

ambos para $0.2 \leq T^* \leq 16$. Vale la pena mencionar que con este tipo de dependencia en T^* se requieren menos parámetros ajustables que con un ajuste polinomial.

Resumiendo, los primeros coeficientes viriales de NCSS con suavidad s arbitraria se pueden obtener en términos de s y del correspondiente coeficiente virial con $s = 1$ a través de las ecuaciones (4.2), (4.3), (4.4) y (4.5).

Ecuación de estado

En este apartado se aplica el conocimiento de los coeficientes viriales de los sistemas NCSS, para los cuales ya se han dado expresiones, y la técnica de diámetros efectivos para la construcción de ecuaciones de estado de las propiedades termostáticas de estos sistemas. Como las propiedades son mapeadas en las de un sistema de esferas duras, se escogió la ecuación de Carnahan-Starling [54] (CS) por ser lo suficientemente precisa y simple para representar las propiedades de HS en la fase fluida. Para el factor de compresibilidad de exceso, la ec. de CS es

$$Z_{cs}^{ex} = \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^3}, \quad (4.6)$$

donde $\eta = \rho b$ es la fracción de empaquetamiento y b el volumen de la esfera.

Dado que la ecuación de CS describe el comportamiento de esferas duras, para aplicarla a sistemas suaves es necesario usar el volumen de esfera dura efectivo (EHSV) b_p , ec. (3.5) y coeficientes (3.6). Ahora bien, toda la información sobre los sistemas NCSS se introduce por medio de los coeficientes viriales, ec. (4.2), (4.3), (4.4) y (4.5). Entonces, la ecuación de estado para el factor de compresibilidad Z_{ss}^{ex} de los sistemas NCSS está dada por la ecuación (4.6), en la que ahora b es una función de las variables T^* y ρ^* y del parámetro de suavidad s . Si bien Z_{ss}^{ex} es una función de estas variables, toda la dependencia está contenida en η , que no es más que la densidad reducida con el volumen efectivo.

La figura 4.4 muestra los resultados de simulación para Z_{ss}^{ex} como función de ρ^* de sistemas con distintos valores de s , a $T^* = 1$. Como se puede apreciar, Z_{ss}^{ex} aumenta con la densidad y disminuye con la suavidad. Este comportamiento de Z_{ss}^{ex} con ρ^* es similar para otras temperaturas. La figura 4.5 muestra a Z_{ss}^{ex} como función de T^* , a una densidad $\rho^* = 0.6$. En este caso, Z_{ss}^{ex} decrece con la temperatura. Resulta interesante señalar que el efecto en Z_{ss}^{ex} al aumentar la temperatura es similar al que se da al aumentar la suavidad, y viceversa. En las figuras 4.4 y 4.5 también se encuentran las predicciones obtenidas de la ec. (4.8) con b_p a segundo orden en la densidad. Como se puede apreciar, las predicciones están en buena concordancia con los datos de simulación.

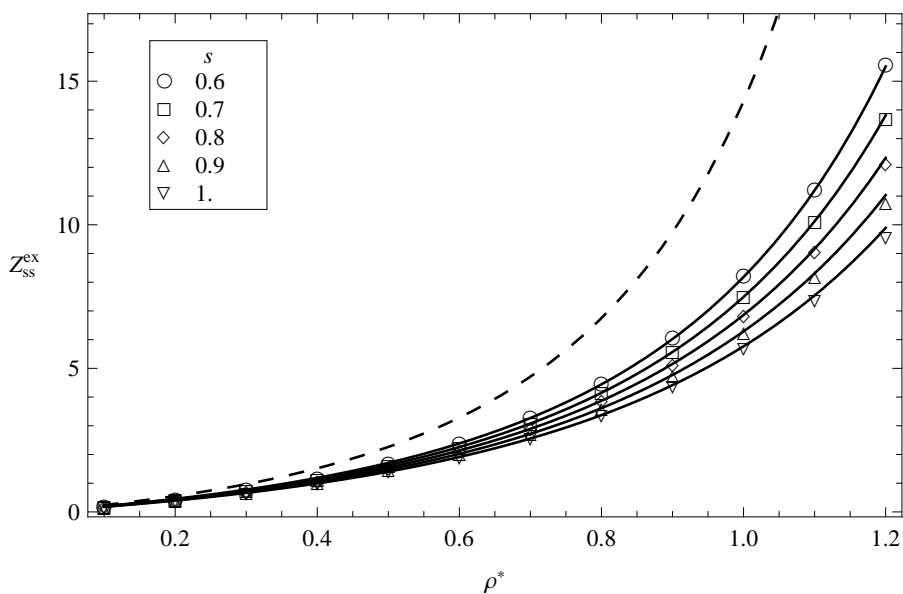


Figura 4.4: Factor de compresibilidad de exceso Z_{ss}^{ex} como función de ρ^* para sistemas con distintos valores de s , todos a la misma temperatura $T^* = 1$. Los símbolos son el resultado de simulación molecular y las líneas se obtuvieron con la ec. (4.6) con un volumen efectivo a segundo orden en la densidad. La línea a trazos es el límite de esfera dura.

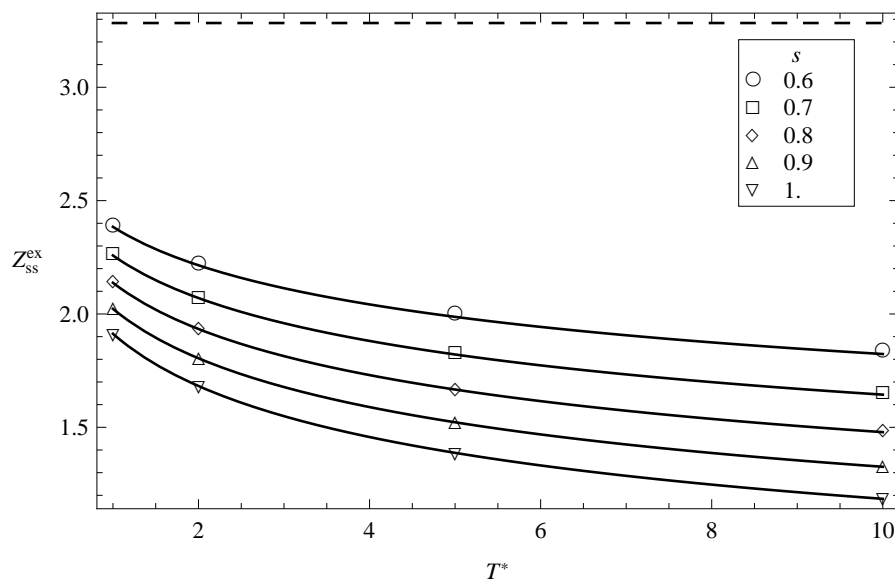


Figura 4.5: Factor de compresibilidad de exceso Z_{ss}^{ex} como función de T^* para sistemas con distintos valores de s , todos a la misma densidad $\rho^* = 0.6$. Los símbolos y las líneas tienen el mismo significado que la fig. 4.4.

Un punto importante a resaltar es que no todas las propiedades termostáticas de exceso se pueden mapear a aquellas de un sistema de esferas dura. Por ejemplo, la energía interna $\tilde{U}^{\text{ex}} = U^{\text{ex}}/Nk_B T$ de HS es cero para todo estado y no así para los sistemas NCSS. No obstante, el mapeo se puede realizar al nivel de la energía libre $\tilde{F}^{\text{ex}} = F^{\text{ex}}/Nk_B T$ y obtenerse a través de una simple derivada, es decir,

$$\tilde{U}^{\text{ex}} = -T \left(\frac{\partial \tilde{F}^{\text{ex}}}{\partial T} \right)_{\rho}. \quad (4.7)$$

Así, basta con sustituir el EHSV correspondiente, ec. (3.7) y los coeficientes (3.8), en una ecuación para $\tilde{F}_{\text{hs}}^{\text{ex}}$ de HS con el fin de obtener una ecuación para $\tilde{U}_{\text{ss}}^{\text{ex}}$ de NCSS. Para este propósito se escogió la ecuación de CS para la energía libre, la cual es

$$\tilde{F}_{\text{cs}}^{\text{ex}} = \frac{\eta(4 - 3\eta)}{(1 - \eta)^2}. \quad (4.8)$$

Las figuras 4.6 y 4.7 muestran los resultados de simulación para $\tilde{U}_{\text{ss}}^{\text{ex}}$ como función de ρ^* y T^* , para los mismos sistemas y condiciones que las figuras 4.4 y 4.5. Como se puede apreciar, la concordancia de las predicciones con los datos de simulación es bastante buena.

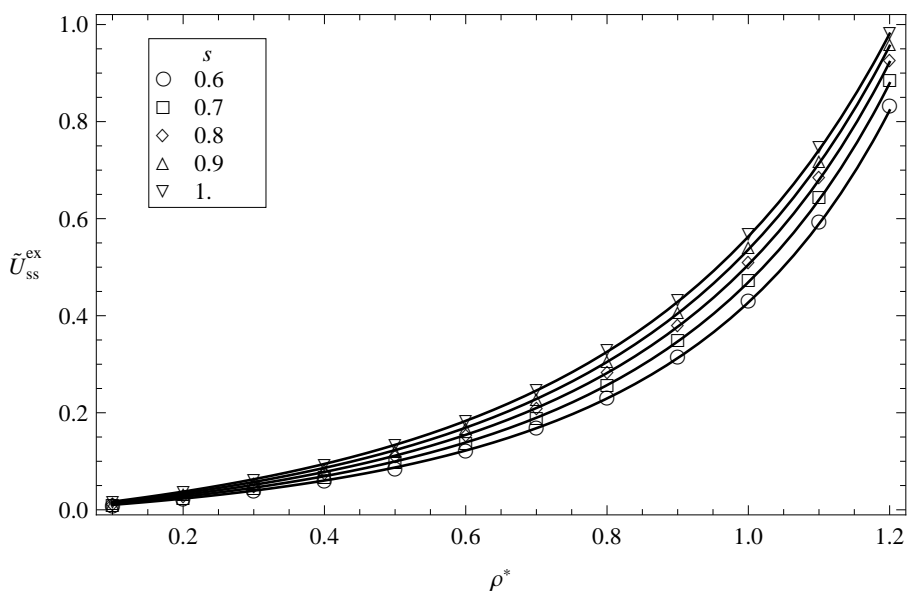


Figura 4.6: Energía interna de exceso \tilde{U}_{ss}^{ex} como función de ρ^* para los mismos sistemas y temperatura que la fig. 4.4. Los símbolos son el resultado de simulación molecular y las líneas se obtuvieron a partir de la ec. (4.8) con un volumen efectivo a segundo orden en la densidad.

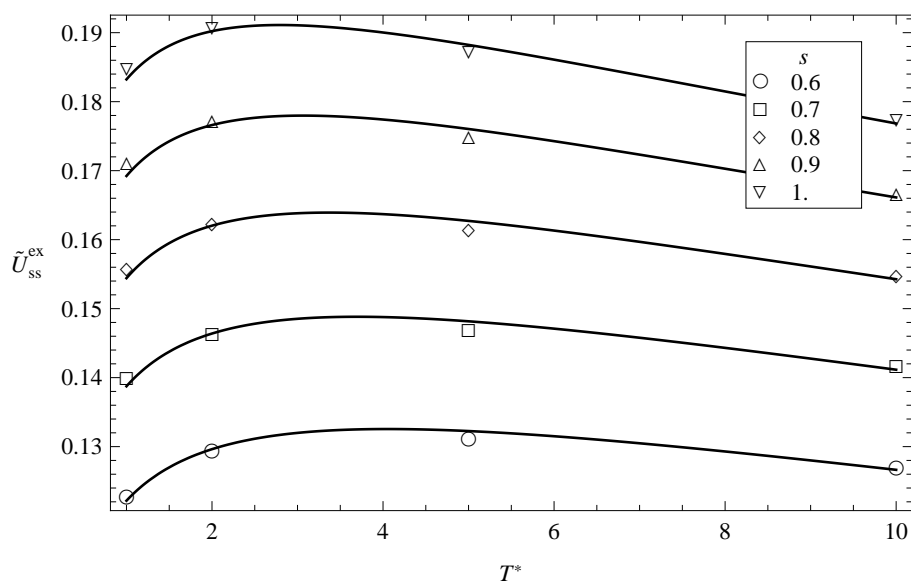


Figura 4.7: Energía interna de exceso \tilde{U}_{ss}^{ex} como función de T^* para los mismos sistemas y densidad que la fig. 4.5. Los símbolos y las líneas tienen el mismo significado que la fig. 4.6.

A continuación se exhiben algunas características que son consecuencia del mapeo a esferas duras: la primera consiste en que distintas curvas, que representan una propiedad termodinámica para distintos estados, se colapsan en una sola curva. Por ejemplo, las distintas isothermas (o isóbaras) de Z_{ss}^{ex} , para una s dada, se colapsan en una sola curva cuando se usa como variable a la fracción de empaquetamiento η , a esto se le ha dado el nombre de escalamiento termodinámico. La segunda característica es que distintas curvas, que representan una propiedad para distintos sistemas, se colapsan en una sola curva. Siguiendo con Z_{ss}^{ex} , las curvas para cada s se colapsan en una sola curva también al usar la variable η . Esto último es una extensión del principio de estados correspondientes, ya que lo siguen sistemas que no son conformales.

La cuestión de si el EHSV es lo suficientemente preciso se puede responder al comparar $Z_{ss}^{\text{ex}}(\eta)$, de los datos de simulación, con alguna ecuación de estado de HS, en este caso la ecuación de CS, ec. (4.6). De esta manera, los datos que corresponden a diferentes estados (densidades y temperaturas) se ordenarán de acuerdo a la fracción de empaque efectiva que les corresponde. La gráfica principal de la fig. 4.8 muestra $Z_{ss}^{\text{ex}}(\eta)$ con el ESHV calculado a segundo orden en la densidad, y el recuadro a orden cero. Como se puede apreciar, la concordancia de los datos de simulación con la ecuación de CS es muy buena, incluso para la aproximación a más bajo orden.

Para el caso de $\tilde{U}_{ss}^{\text{ex}}$, la ec. (4.7) se puede reescribir como

$$\tilde{U}^{\text{ex}} = \eta \left(\frac{\partial \tilde{F}^{\text{ex}}}{\partial \eta} \right) \Theta, \quad (4.9)$$

donde

$$\Theta = - \left(\frac{\partial \ln b(\rho, T)}{\partial \ln T} \right),$$

ya que toda la dependencia en la temperatura es a través del EHSV. Entonces, a partir de la ec. (4.9), se puede ver que el cociente de \tilde{U}^{ex} entre Θ es una función de η . Esto se exhibe notablemente en la figura 4.9.

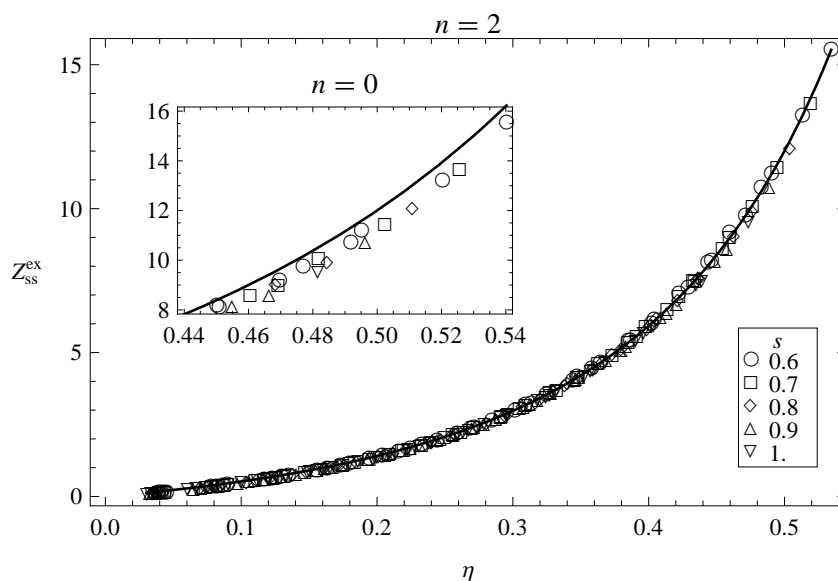


Figura 4.8: Factor de compresibilidad Z_{ss}^{ex} como función de η . Los símbolos son los resultados de simulación molecular para los distintos estados ρ^* y T^* y para los distintos valores de s escogidos. El recuadro muestra los mismos datos, pero con el volumen efectivo a orden cero en la densidad. La línea sólida es la ecuación de CS, ec. (4.6).

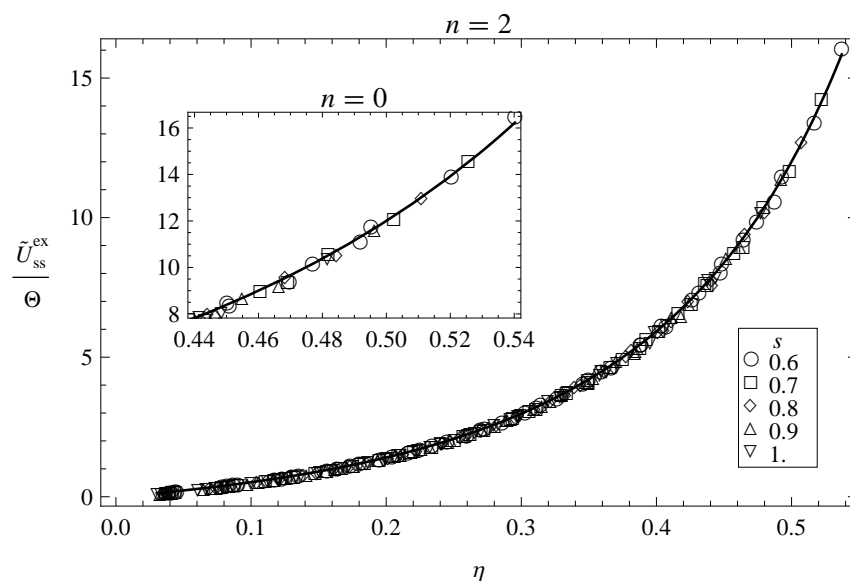


Figura 4.9: Energía interna \tilde{U}_{ss}^{ex} como función de η . Los símbolos y el recuadro tienen el mismo significado que la fig. 4.8. La línea sólida es la ecuación (4.6).

Estructura

Otra cantidad que se calculó en las simulaciones fue la función de distribución radial $g(r^*)$. La figura 4.10 muestra la $g(r^*)$ para tres sistemas ($s = 0.6, 0.9$ y 1.0) a una misma fracción de empaquetamiento efectiva ($\eta \approx 0.26$). Como se puede apreciar, a pesar de que los sistemas se encuentran a una misma η , las curvas son distintas para cada sistema. Sin embargo, al usar la función de cavidad ($y(r) = \exp[\beta u(r)] g(r)$) las curvas se superponen en una sola cuando se grafican como función de la distancia reducida r/σ_{eff} . La figura 4.11 muestra estas gráficas, además de la correspondiente curva para HS¹, las cuales se superponen muy bien en una sola curva. Esto implica que los sistemas NCSS en la ec. (4.1) son estructuralmente idénticos los unos con los otros, para una η dada. En otras palabras, la función $y(r)$ de cualquier elemento de la familia se puede usar para representar la estructura de cualquier otro sistema de la familia.

¹ En este caso se usó la parametrización de Trokhymchuk *et al.* [55, 56] para la $g(r)$ de HS y se usó el EHSV a más bajo orden.

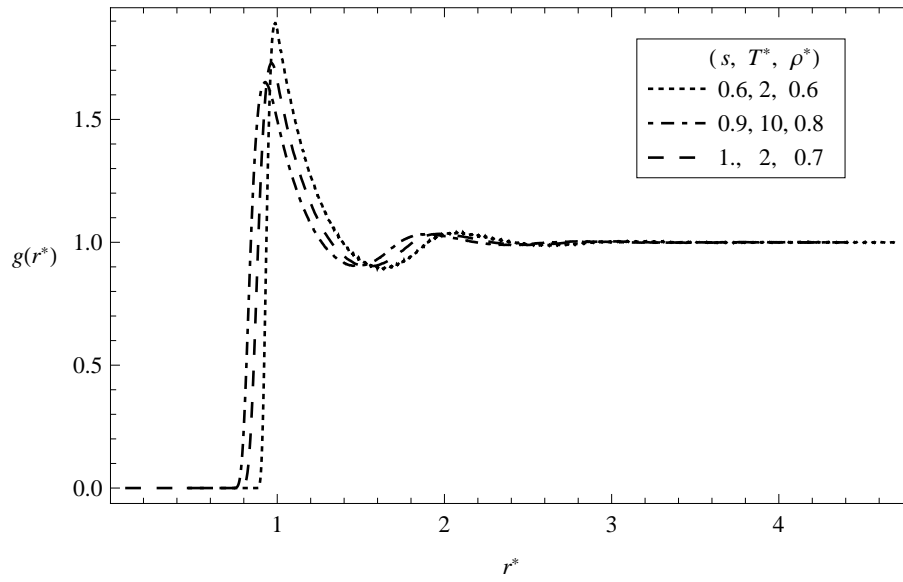


Figura 4.10: Función de distribución radial como función de r^* para distintos valores (s, T^*, ρ^*) : $(0.6, 2, 0.6)$, $(0.9, 10, 0.8)$ y $(1.0, 2, 0.7)$. La fracción de empaquetamiento efectiva es la misma para todos los sistemas ($\eta \approx 0.26$).

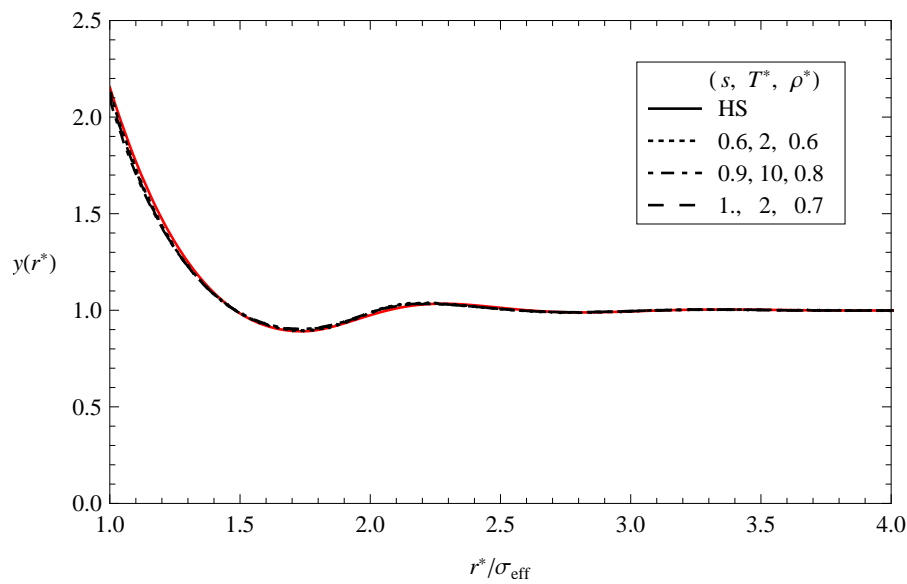


Figura 4.11: Función de cavidad (o de fondo) como función de r/σ_{eff} para los mismos valores (s, T^*, ρ^*) que la fig. 4.10. También se incluye la función $y(r)$ para HS, línea sólida.

4.2. Propiedades de transporte

Para el cálculo de las propiedades de transporte se realizaron nuevas simulaciones de dinámica molecular con $N = 4,000$ partículas en un volumen V . La temperatura se mantuvo fija rescalando las velocidades de las partículas². De los estudios de Heyes [58] y Nasrabad [59] sobre el efecto del tamaño del sistema en las propiedades de transporte se determinó que con esta cantidad de partículas tales efectos se pueden despreciar. Los sistemas estudiados fueron $s = 0.6, 0.8, 1.0$ y 1.09399 . El potencial de NCSS con este último valor de s es casi conformal con el potencial de Lennard-Jones repulsivo, usado en teoría de perturbaciones. Las temperaturas reducidas de estudio fueron $T^* = 1, 2$ y 4 . Para cada T^* , se seleccionaron las densidades reducidas $\rho^* = \delta_m^3 N/V = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8 . Los estados escogidos cubren gran parte de la región fluida para cada uno de los sistemas estudiados. Para integrar las ecuaciones de movimiento de Newton se utilizó el algoritmo de velocity Verlet con paso de integración $dt^* = dt(\varepsilon/m\delta_m^2)^{1/2} = 0.003$. En la simulación se utilizó una caja cúbica con condiciones periódicas a la frontera. Después de equilibrar el sistema, los valores promedio se obtuvieron sobre un millón de pasos de integración.

Integrales de colisión

Las integrales (1.41), (1.42) y (1.43) se calcularon numéricamente para los sistemas NCSS con $s = 0.2, 0.4, \dots, 1$. Como tendencia general, la sección transversal de colisión $Q^{(1)*}$ y la integral de colisión $\Omega^{(1,1)*}$ son funciones monotónicas decrecientes de E^* y T^* , respectivamente. Así como para el caso de los coeficientes viriales C_{ss}^* y D_{ss}^* , se encuentra que

² El reescalar las velocidades de las partículas es quizá la técnica más simple que permite mantener fija la temperatura en las simulaciones. Sin embargo, se sabe que con este tipo de técnica no se muestrea un ensamble canónico, ya que se destruyen las fluctuaciones en la energía cinética y por tanto no se pueden calcular las propiedades que dependen de dichas fluctuaciones [57]. No obstante, la mecánica estadística nos permite calcular las propiedades del gas ideal, las cuales se pueden sumar a los resultados de las propiedades configuracionales. Un punto a favor de esta técnica es que, con ésta, no se destruyen las correlaciones en las velocidades, con lo cual se puede calcular el coeficiente de autodifusión.

el comportamiento de $\Omega^{(1,1)\star}$ como función de T^* es muy parecido a B_{ss}^* . Esta similitud nos llevó a buscar una relación similar a aquellas que siguen los coeficientes viriales. De hecho, se encontró que la expresión

$$\left\{\Omega^{(1,1)\star}(T^*, s)\right\}^{3/2} = 1 + s \left[\left\{\Omega^{(1,1)\star}(T^*, s = 1)\right\}^{3/2} - 1 \right] \quad (4.10)$$

se obedece con muy buena aproximación. Esta expresión también nos indica que la gráfica paramétrica de $\Omega^{(1,1)\star 3/2}$ es una línea recta, cuando se grafica contra la misma cantidad para el sistema con $s = 1$, y que la pendiente de la recta es la suavidad. En la figura 4.12 se puede apreciar que las gráficas paramétricas son, con muy buena aproximación, líneas rectas. Es más, el coeficiente de determinación del ajuste a rectas es 0.99 y la pendiente de cada recta es muy cercana a la suavidad, por ejemplo para el sistema con $s = 2$ la pendiente es 0.204.

También vale la pena señalar que la ec. (4.10) satisface el límite de esfera dura, es decir $\Omega^{(1,1)\star}(T^*, s = 0) = 1$.

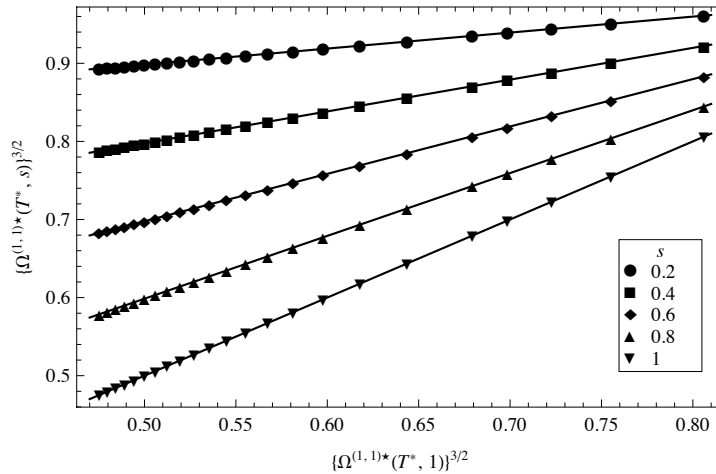


Figura 4.12: Gráfica paramétrica de $\Omega^{(1,1)\star 3/2}$ para los sistemas NCSS. Los símbolos son los resultados de integración numérica y las líneas rectas son ajustes a los datos.

Para completar el conocimiento de $\Omega^{(1,1)\star}$, se ajustó una función, como la usada para los coeficientes viriales, para el sistema con $s = 1$. Así, la integral de colisión para el sistema con

$s = 1$ está dada por

$$\left\{ \Omega^{(1,1)*}(T^*, 1) \right\}^{3/2} = 0.866751 - 0.198041 T^{*1/4} + 0.0102885 T^{*3/4} - 0.042694 \ln(T^*), \quad (4.11)$$

para el mismo intervalo de temperaturas que los coeficientes viriales.

Ecuación para el coeficiente de autodifusión

En termostática, los coeficientes viriales nos permitieron obtener el diámetro efectivo (o el EHSV), que se usó para escribir una ecuación de estado tipo HS para los sistemas NCSS. Ahora, el conocimiento de las integrales de colisión nos permitirá obtener una ecuación para el coeficiente de autodifusión \tilde{D}^{ss} a densidades finitas. Con este fin, se escogió la expresión propuesta por Heyes *et al.* [60]:

$$\tilde{D}^{hs} / \tilde{D}_E^{hs} = 1 + a_1 \eta + a_2 \eta^2 + a_3 \eta^3 + a_4 \eta^4 + a_5 \eta^5, \quad (4.12)$$

en la que

$$\tilde{D}_E^{hs} = 1.01896 \tilde{D}_0^{hs} / g(\sigma^+) \quad (4.13)$$

es la predicción de Enskog para el coeficiente de autodifusión [29], con $g(\sigma^+)$ la función de distribución radial en el punto de contacto, y

$$\tilde{D}_0^{hs} = \frac{3(\pi/6)^{2/3}}{8\pi^{1/2}} \eta^{-2/3} \quad (4.14)$$

el coeficiente de autodifusión de HS de teoría cinética, (1.45). Los coeficientes en la ec. (4.12) son [60]: $a_1 = 0.277645$, $a_2 = 3.98964$, $a_3 = 26.49881$, $a_4 = -134.0015$ y $a_5 = 110.7344$.

Por tanto, la ecuación para \tilde{D}^{ss} se obtiene de la ecuación (4.12), al utilizar el diámetro efectivo dado por las ec. (3.11) y (4.10). Así, el coeficiente \tilde{D}^{ss} es función de las variables de estado ρ y T y del parámetro de suavidad s a través de la fracción de empaquetamiento

efectiva

$$\eta_{\text{eff}} = \frac{\pi}{6} \rho \delta_m^3 \Omega^{(1,1)*3/2}, \quad (4.15)$$

expresión en la que toda la información sobre los sistemas de estudio está contenida en las integrales de colisión.

Por otra parte, dado que el EHSD se obtuvo a partir de un mapeo que es válido para densidades muy diluidas, no se sabe de antemano si este EHSD será útil para densidades moderadamente altas o altas. La fig. 4.13 muestra los resultados de simulación para el coeficiente de autodifusión \tilde{D}^{ss} como función de la densidad ρ^* para varios valores de s , incluyendo el sistema de HS, a una temperatura $T^* = 1$. Como se puede apreciar, para una s dada, \tilde{D}^{ss} decrece con la densidad y aumenta con la suavidad. El comportamiento de \tilde{D}^{ss} contra ρ^* para otros valores de T^* es similar al que se muestra en la fig. 4.13. La dependencia \tilde{D}^{ss} como función de T^* , a una densidad $\rho^* = 0.4$, se muestra en la fig. 4.14. En este caso, \tilde{D}^{ss} aumenta con la temperatura T^* . Estas últimas figuras 4.13 y 4.14 también muestran la concordancia de las predicciones dadas por la ec. (4.12) (con el EHSV correspondiente) con los datos de simulación. La aplicabilidad de la ec. (4.12) está limitada a la región fluida estable para HS, es decir, $0 < \rho^* < 0.943$. [61, 62]

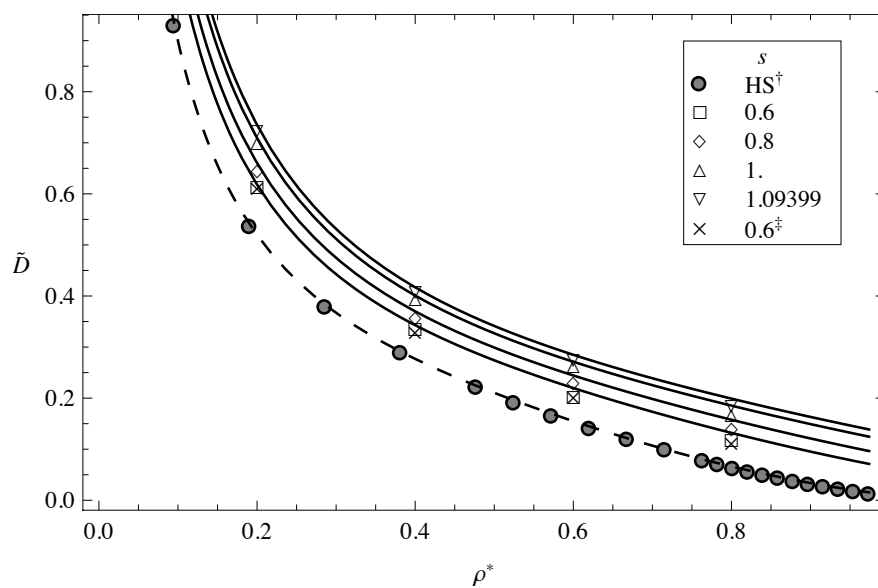


Figura 4.13: Coeficiente de autodifusión reducido \tilde{D}^{ss} como función de ρ^* para distintos valores de s a la temperatura $T^* = 1$. Los símbolos son los resultados de dinámica molecular. La línea a trazos representa el límite de esfera dura. \dagger Datos de simulación de Heyes *et al.* [60] \ddagger Valores calculados con la función de autocorrelación de la velocidades.

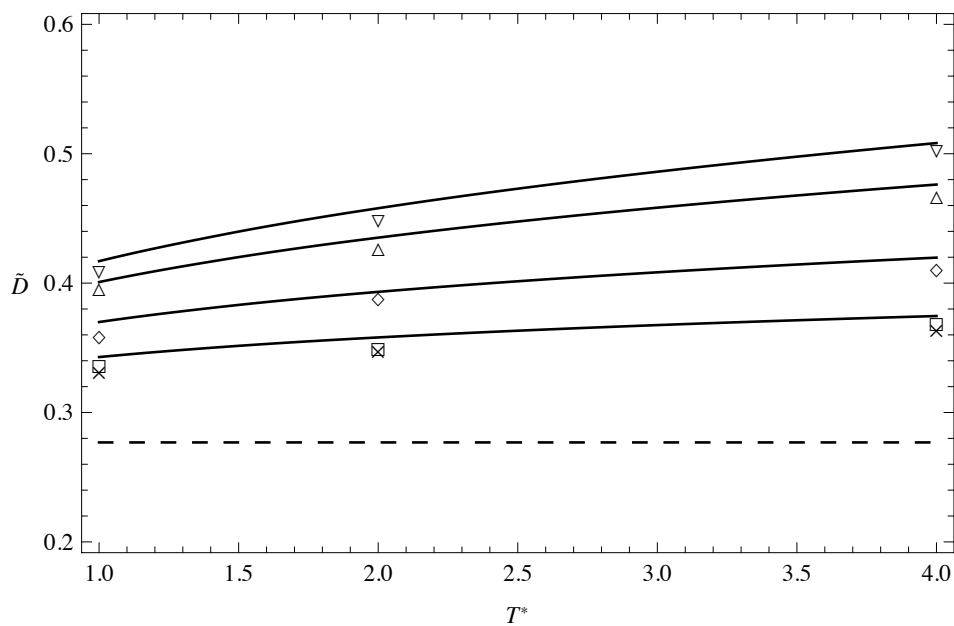


Figura 4.14: Coeficiente de autodifusión reducido \tilde{D}^{ss} como función de T^* a $\rho^* = 0.4$. Los símbolos tienen el mismo significado que en la fig. 4.13. La línea a trazos representa el límite de esfera dura a la densidad dada.

Así como para el caso de las propiedades termostáticas, se puede apreciar el grado de precisión del EHSV al graficar los datos de simulación para \tilde{D}^{ss} como función de la fracción de empaque efectiva η y compararla con la ec. (4.12). Tal y como lo muestra la figura 4.15, la superposición de los distintas isothermas (o isóbaras) y los distintos sistemas en una sola curva es muy buena. Como ya lo mencionamos anteriormente, esto es una consecuencia del mapeo a esferas duras.

Resulta interesante comparar las predicciones con aquellas que se dan al usar los criterios más comunes de teoría de perturbaciones. La fig. 4.16 muestra las desviaciones relativas (porcentuales) de \tilde{D}^{ss} , definido como $100 \times (\tilde{D}_{sim} - \tilde{D}_{theo}) / \tilde{D}_{sim}$, calculadas con la misma ecuación de Heyes *et al.* [60], pero con distintos diámetros efectivos: (○) el método de mapeo, ec. (3.11); (□) el criterio de Boltzmann (B);[63] (◇) el criterio de Barker-Henderson (BH);[64] y (+) el criterio Weeks-Chandler-Andersen (WCA) en el límite diluido.[44, 36]. Como se puede observar, cualquiera de los criterios más comunes produce desviaciones relativas que son muy sensibles a la densidad, es decir, cada subgrupo de símbolos corresponde a cada una de las densidades $\rho^* = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$. Los criterios de BH y WCA dan resultados muy similares, aunque peores que aquellos con el criterio de B. Como también se puede observar de esta figura, las desviaciones que se producen al usar el método de mapeo son muy sistemáticas y menores que con los otros criterios. No obstante, las desviaciones, como podría esperarse, aumentan con la densidad. Lo cual nos indica que son necesarias pequeñas correcciones del EHSV en su dependencia con la densidad.

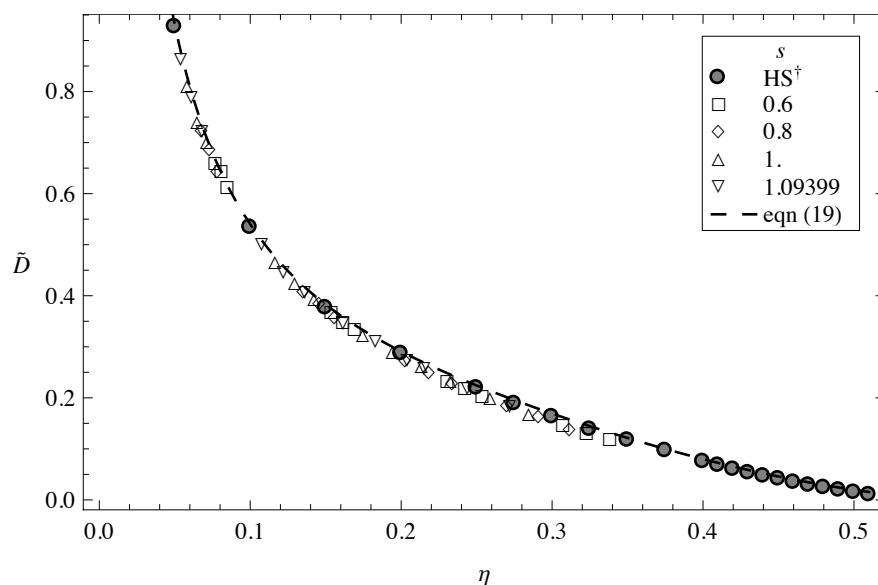


Figura 4.15: El coeficiente de autodifusión \tilde{D}^{ss} como función de η . Los símbolos son resultados de simulación molecular. La línea sólida es la ecuación (4.12)

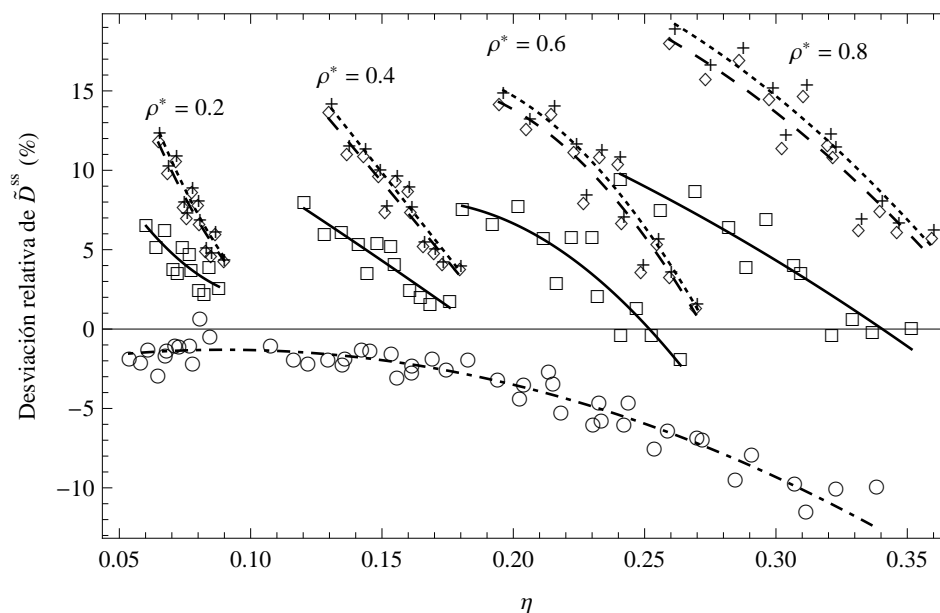


Figura 4.16: Gráficas de las desviaciones relativas de \tilde{D}^{ss} como función de η . El diámetro efectivo fue calculado con: (O) el método de mapeo, ec. (3.11); (□) el criterio de Boltzmann;[63] (◇) el criterio de Barker-Henderson;[64] y (+) el criterio WCA en el límite diluido.[44, 36] Las líneas son ajustes a cada conjunto de desviaciones: línea a trazos cortos y largos es ajuste a (O), línea sólida es ajuste a (□), línea a trazos largos es ajuste a (◇) y la línea a trazos cortos es ajuste a (+).

Desplazamiento cuadrático medio

Ahora se presenta el análisis de los resultados de simulación para el desplazamiento cuadrático medio $\langle \Delta \tilde{r}^2 \rangle$. La fig 4.17 muestra $\langle \Delta \tilde{r}^2 \rangle$ como función del tiempo t^* para tres sistemas ($s = 0.6, 0.8$ y 1.0) con aproximadamente la misma $\eta = 0.23$. Como se puede notar, las curvas son distintas para cada sistema. Ahora bien, de la ec. (2.9), el coeficiente de autodifusión \tilde{D}^{ss} está dado por

$$\tilde{D} = \lim_{\tilde{t} \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{d}{d\tilde{t}} \langle \Delta \tilde{r}^2 \rangle (\tilde{t}) \rho^{*2/3} \quad (4.16)$$

donde $\tilde{t} = t \rho^{1/3} (k_B T / m)^{1/2} = t^* \rho^{*1/3} T^{*1/2}$ es el tiempo reducido macroscópicamente. De esta última ecuación se puede definir el desplazamiento cuadrático medio reducido macroscópicamente como

$$\langle \Delta \tilde{r}^2 \rangle (\tilde{t}) \rho^{*2/3}. \quad (4.17)$$

El comportamiento de este desplazamiento cuadrático medio como función del tiempo \tilde{t} se muestra en la figura 4.18, donde ahora las curvas correspondientes a los tres sistemas de la figura 4.17 se colapsan en una sola curva, ya que para este valor de η los tienen el mismo valor de \tilde{D}^{ss} . Sin embargo, este coeficiente está relacionado con la pendiente para tiempos largos según la ec. (4.16) y resulta sorprendente que las curvas también se superpongan a tiempos cortos.

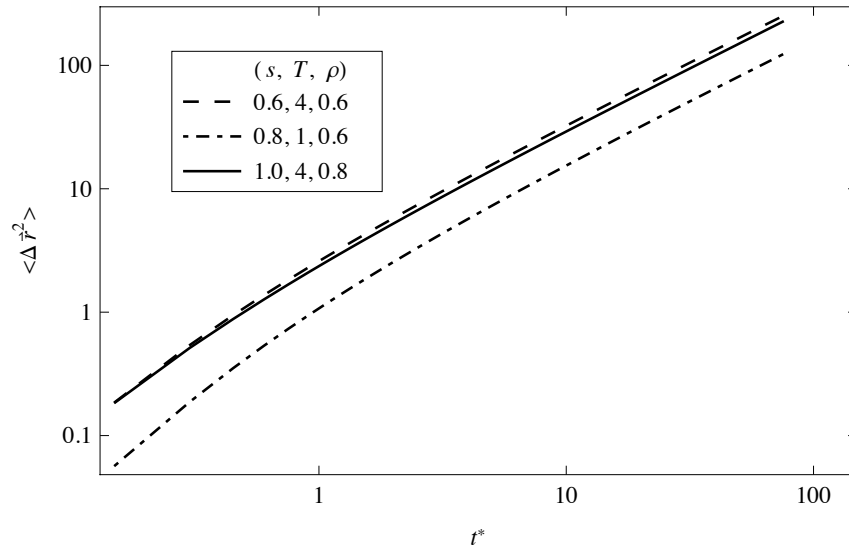


Figura 4.17: Desplazamiento cuadrático medio como función de t^* de los sistemas NCSS para valores seleccionados de (s, T^*, ρ^*) : $(0.6, 4, 0.6)$, $(0.8, 1, 0.6)$, and $(1.0, 4, 0.8)$. La fracción de empaquetamiento efectiva es $\eta \approx 0.23$.

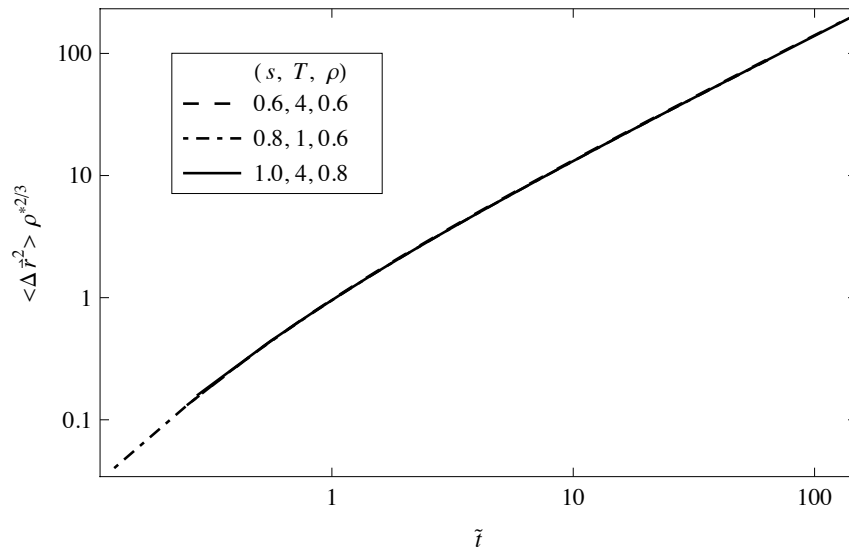


Figura 4.18: Desplazamiento cuadrático medio reducido macroscópicamente como función de \tilde{t} para los mismos valores que la figura 4.17.

Capítulo 5

Aplicación a sistemas no conformales con atracción

En este capítulo se usará lo que se sabe de los sistemas repulsivos ANC (NCSS) para aplicarlo, bajo un esquema perturbativo, a los sistemas ANC (ver fig 1.3) y así obtener sus propiedades. Sin embargo, aquí se pondrá distancia de las teorías de perturbaciones más comunes. Para las propiedades termostáticas, la inclusión de las contribuciones atractivas se hará a través de los coeficientes viriales. Para las cantidades de transporte, a falta de un desarrollo virial, se despreciará el efecto de las interacciones atractivas sobre las propiedades.

Hay un punto importante que mencionar, y es que en esta etapa del proyecto se decidió cambiar de familia de sistemas no conformales. Ahora se escogió a la familia LJ-ANC, ec. (1.30) con $a = 0$, cuyo sistema de referencia es el potencial de Lennard-Jones. La decisión se basa en la gran cantidad de resultados de simulación tanto para las propiedades termostáticas como para las propiedades de transporte del sistema Lennard-Jones, que serán utilizados en el sistema de referencia ($u_{\text{anc}}(r; s = 1)$). Además, como se ha usado como sistema de referencia en tratamientos perturbativos para moléculas más complejas, existen expresiones analíticas para su ecuación de estado.

Por otra parte, todo lo hecho para los sistemas Kihara-ANC repulsivos (K-NCSS) es igualmente válido para los sistemas Lennard-Jones-ANC repulsivos (LJ-NCSS), porque la

metodología no está basada en algún potencial de interacción en particular. Más aún, los sistemas LJ-NCSS poseen las mismas características interesantes que los sistemas K-NCSS, es decir, obedecen relaciones similares a las ecuaciones paramétricas de los coeficientes viriales y a la de las integrales de colisión. Así, con el fin de tener la caracterización de los LJ-NCSS, se calcularon los primeros coeficientes viriales y las integrales de colisión para el sistema Lennard-Jones repulsivo. Las expresiones de estas cantidades se encuentran en la sección B.2 del apéndice B.

Se realizaron simulaciones de dinámica molecular (DM) con $N = 4\,000$ partículas usando básicamente las mismas técnicas que para el caso de NCSS. Se usó un potencial truncado hasta $3.5\delta_m \approx 4\sigma_{LJ}$ y se aplicaron las correspondientes correcciones de largo alcance a las propiedades [30]. Los resultados de simulación se presentan en las secciones siguientes, así como las ecuaciones para las propiedades termostáticas y el coeficiente de autodifusión.

5.1. Propiedades termostáticas

Ecuación virial perturbada

Entre los métodos que existen para obtener ecuaciones de estado (EDE) de fluidos modelo simples, se encuentran las teorías de perturbaciones. Éstas se basan en que las propiedades (y estructura) de un sistema de interés, de las cuales no se tienen expresiones explícitas, se parecen a las correspondientes propiedades conocidas de otro sistema. Por ejemplo las propiedades del sistema de esferas duras (HS) de diámetro efectivo σ_{eff} , obtenido a través de cierto criterio, *e.g.*, BH [64] y WCA [44]. En estas teorías también se requiere contar con el conocimiento de la estructura del sistema repulsivo para obtener expresiones explícitas a primer orden.

En este trabajo se optó por usar el desarrollo virial perturbado [65, 66], que tiene la ventaja

(sobre las rutas convencionales) de no requerir la estructura del sistema de referencia, admitir correcciones de manera sistemática y dar el límite diluido correcto. La idea detrás es que las propiedades residuales, *i.e.* la diferencia entre las propiedades del sistema de interés y el de referencia, son pequeñas y de ser necesario se podrían parametrizar de alguna manera.

Entonces, para una propiedad X^{ex} , se puede obtener una expresión de la forma

$$X^{\text{ex}} = X_{\text{ref}}^{\text{ex}} + \Delta X^{\text{ex}}, \quad (5.1)$$

donde $X_{\text{ref}}^{\text{ex}}$ denota la contribución del sistema de referencia y ΔX^{ex} es el término de residual. Para su uso práctico se deben tomar las siguientes consideraciones: *i)* ΔX^{ex} debe ser lo suficientemente pequeño para que $X_{\text{ref}}^{\text{ex}}$ sea considerado la aproximación a orden cero de X^{ex} ; *ii)* se debe contar con expresiones explícitas para $X_{\text{ref}}^{\text{ex}}$; *iii)* ΔX^{ex} debe de ser una función simple de las variables de estado.

Volvamos por un momento al desarrollo virial, ec (1.11). Esta ecuación se puede considerar como un desarrollo perturbativo en el que se ha tomado como sistema de referencia al gas ideal. Así, las correcciones al gas ideal se realizan a través de los coeficientes viriales. Si ahora se toma otro sistema de referencia y su correspondiente desarrollo virial, se puede construir el término residual a partir de la diferencia de los desarrollos viriales del sistema de interés y el de referencia. Si el sistema de referencia es el gas ideal, la ecuación (5.1) se reduce al conocido desarrollo virial. Ahora bien, si se escoge un sistema de referencia más adecuado, por ejemplo HS de diámetro σ_{eff} , se obtiene la EDE virial perturbada¹ (EDVP).

Para construir la EDVP se escoge a la energía libre de Helmholtz F^{ex} , con lo cual se garantiza la consistencia termodinámica de la presión y de la energía interna. Entonces, escogiendo como referencia a los sistemas LJ-NCSS, se obtiene la ecuación de estado

$$\tilde{F}^{\text{ex}}(\rho, T) = \tilde{F}_{\text{ss}}^{\text{ex}}(\eta_{\text{eff}}) + \Delta B\rho + \frac{1}{2}\Delta C\rho^2 + \frac{1}{3}\Delta D\rho^3 + \dots, \quad (5.2)$$

¹ En su aplicación al sistema Lennard-Jones, Kolafa y Nezbeda [66] usaron el criterio de BH para el cálculo del diámetro efectivo.

donde $\Delta B (= B - B_{ss})$, ΔC , $\Delta D, \dots$ representan el segundo, tercer, cuarto, ... *coeficiente virial residual* y $\eta_{\text{eff}} = \rho b_f$ es la fracción de empaque efectiva, con el volumen de empaque b_f dado por el desarrollo de la ec. (3.7), y los coeficientes (3.8).

Ahora bien, en principio se puede truncar la EDVP a un orden arbitrario; pero el cálculo de los coeficientes viriales de orden superior es muy complicado comparado con la mejoras sucesivas en la EDE. Es por esto que se decidió truncar la EDVP a segundo orden en la densidad y hacer una aproximación para el total de las correcciones de orden superior, utilizando para esto la conocida EDE Lennard-Jones [67]. Así, la EDVP aumentada (EDVPa) tiene la forma de una EDE de HS perturbada por los coeficientes viriales residuales más un término empírico, *i.e.*

$$\tilde{F}^{\text{ex}}(\rho, T) = \tilde{F}_{ss}^{\text{ex}}(\eta_{\text{eff}}) + \Delta B\rho + \frac{1}{2}\Delta C\rho^2 + \Delta\tilde{F}_{\text{aprox}}^{\text{ex}}, \quad (5.3)$$

donde $\Delta\tilde{F}_{\text{aprox}}^{\text{ex}}$ es la diferencia entre la EDE de Johnson *et al.* [67] y la EDVP2 (EDVP truncada a 2° orden) para el mismo sistema LJ.

El factor de compresibilidad Z^{ex} y la energía interna reducida macroscópicamente \tilde{U}^{ex} se pueden obtener de las derivadas de la energía libre:

$$Z^{\text{ex}} = \rho \left(\frac{\partial \tilde{F}^{\text{ex}}}{\partial \rho} \right)_T, \quad (5.4)$$

$$\tilde{U}^{\text{ex}} = -T \left(\frac{\partial \tilde{F}^{\text{ex}}}{\partial T} \right)_\rho, \quad (5.5)$$

Usando lo anterior, las ecuaciones para el factor de compresibilidad y la energía interna son:

$$Z^{\text{ex}} = \eta \left(\frac{\partial \tilde{F}_{ss}^{\text{ex}}}{\partial \eta} \right) \{1 + \Xi\} + \Delta B\rho + \Delta C\rho^2 + \rho \left(\frac{\partial \Delta\tilde{F}_{\text{aprox}}^{\text{ex}}}{\partial \rho} \right)_T, \quad (5.6)$$

$$\tilde{U}^{\text{ex}} = \eta \left(\frac{\partial \tilde{F}_{ss}^{\text{ex}}}{\partial \eta} \right) \Theta - \Delta B_1\rho - \frac{1}{2}\Delta C_1\rho^2 - T \left(\frac{\partial \Delta\tilde{F}_{\text{aprox}}^{\text{ex}}}{\partial T} \right)_\rho, \quad (5.7)$$

donde el subíndice 1 indica la primera derivada y

$$\Xi = \frac{\partial \ln b_f}{\partial \ln \rho}$$

$$\Theta = -\frac{\partial \ln b_f}{\partial \ln T}.$$

Entonces, al igual que en el caso repulsivo, el principal ingrediente para la EDVP son los coeficientes viriales. El segundo coeficiente virial $B^*(T^*)$ (para los sistemas LJ-ANC) obedece (por construcción) la misma relación que la ec. (1.31), y la expresión para el sistema de referencia (Lennard-Jones) está dada por la ec. (B.5) con $a = 0$ y la serie (B.7) con $k = 3$.

El tercer coeficiente virial $C^*(T^*)$ se calculó numéricamente (para los sistemas $s = 0.1, 0.2, \dots, 1.0$) con las mismas técnicas que para los sistemas repulsivos. Los resultados numéricos y las predicciones dadas al utilizar expresiones tipo pozo cuadrado [68] (con los parámetros efectivos dados por las ecs. (1.15)) se muestran en la figura 5.1. Como se puede apreciar en esta figura, las predicciones dan mejores resultados a bajas y altas temperaturas pero en la vecindad del máximo de C^* difieren mucho. En este trabajo usamos interpolaciones para cada sistema.

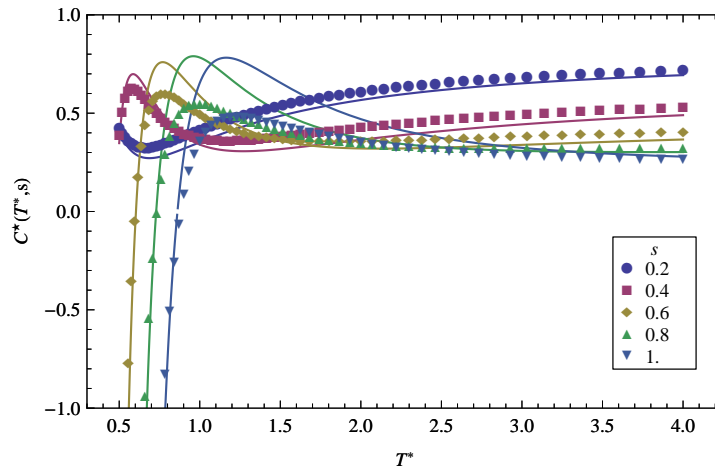


Figura 5.1: El tercer coeficiente virial $C^*(T^*, s)$ para los sistemas LJ-ANC. Los símbolos son los resultados de integración numérica y las líneas se obtuvieron de las expresiones para pozo cuadrado de Kihara [68] con parámetros efectivos definidos por las ecs. (1.15)

Resultados de la ecuación de estado

En este apartado se muestran las predicciones dadas por las EDE aquí propuestas y se comparan con los resultados de simulación molecular.

Se calculó la curva de coexistencia líquido-vapor a través de simulaciones de DM en el ensamble NVT. En este caso, se usó una caja de lados $L_y = L_x$ y $L_z \approx 3L_x$. La temperatura crítica se estimó de acuerdo a ley de escalamiento [57]

$$\rho_l - \rho_g = \mathcal{B}(T - T_c)^\beta, \quad (5.8)$$

donde ρ_l (ρ_g) es la densidad del líquido (gas), T_c es la temperatura crítica y β es el exponente crítico (en este trabajo se usó el valor $\beta = 0.325$, lo que implica una forma casi cúbica para la curva de coexistencia). La densidad crítica se estimó con la ley de diámetros rectilíneos [57]

$$\frac{\rho_l + \rho_g}{2} = \rho_c + \mathcal{A}(T - T_c), \quad (5.9)$$

donde ρ_c es la densidad crítica. Las constantes \mathcal{A} y \mathcal{B} dependen del sistema y se obtuvieron del ajuste a los datos de simulación. Vale la pena hacer notar que sólo se ajustaron los datos de simulación más cercanos al punto crítico, razón por la cuál sólo tomamos los primeros términos del desarrollo de Wegner [69], ecuaciones (5.8) y (5.9).

Los resultados de simulación para las ortobáricas de varios sistemas LJ-ANC (distintos valores de s) se muestran en la figura 5.2, símbolos rellenos². Así como para los sistemas K-ANC [8], se puede notar la tendencia en T_c^* al disminuir la suavidad s . En otras palabras, al reducir el ancho del potencial (al reducir s) el valor de la temperatura T_c^* disminuye, la misma figura 5.2 muestra también las predicciones obtenidas mediante la EDVP en este trabajo, símbolos sin relleno. Como se puede apreciar, las predicciones de EDVP no difieren mucho de los datos de simulación en el gas, pero sí en el líquido. Con respecto a la predicción del

² Los parámetros críticos para el sistema con $s = 1$ difieren de los datos reportados para Lennard-Jones por haber truncado el potencial [70, 71, 72].

punto crítico, el error en la temperatura crítica T_c^* es mucho menor que el de la densidad crítica ρ_c^* , razón por la cuál sólo el valor de T_c^* se puede usar como una primera aproximación para explorar el diagrama de fases en simulaciones. De todo esto podemos decir que en el líquido no es suficiente con los primeros coeficientes viriales residuales y que falta más información de las interacciones atractivas, incluso para los sistemas más duros.

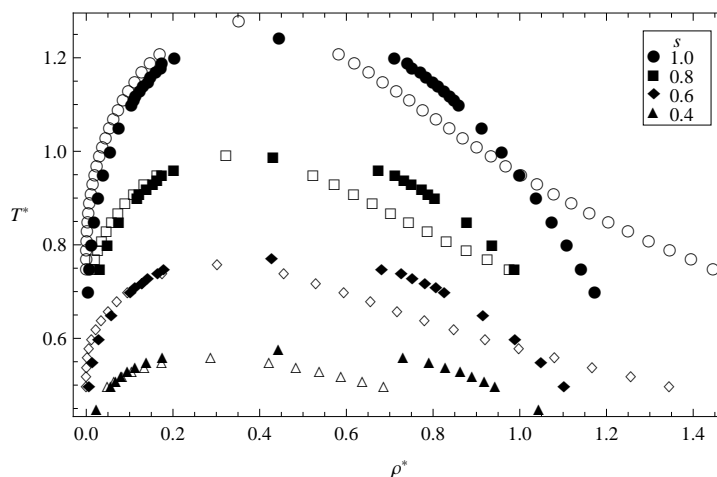


Figura 5.2: Curvas de coexistencia líquido-vapor para los sistemas LJ-ANC. Los resultados de simulación están representados con los símbolos rellenos y las predicciones de la EDVP con los símbolos sin relleno.

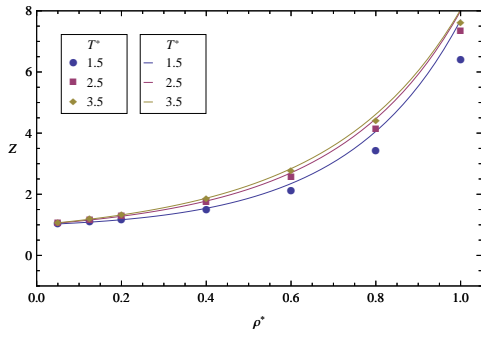
Las figs 5.3 y 5.4 muestran los datos de simulación y las predicciones de la EDVP y EDVPa para del factor de compresibilidad y la energía interna de algunos sistemas LJ-ANC³ estudiados. Como se puede apreciar en estas figuras, la EDVPa da mejores predicciones que la EDVP para T^* mayores que la temperatura crítica (del sistema LJ). Resulta sorprendente que al incluir en la EDVP un término que no depende del parámetro s se mejoren significativamente las predicciones, esto se nota más en el factor de compresibilidad. Sin embargo, al disminuir la temperatura estas predicciones empiezan empeorar. Por ejemplo, para el sistema con $s = 0.8$ se obtienen los valores de $T_c^* = 0.75$ y $\rho_c^* = 0.18$, los cuales están muy alejados

³ No se muestra el mismo tipo de comparación para el sistema con $s = 1$ ya que, por construcción, la EDVPa se reduce a la EDE de Johnson *et al.* [67].

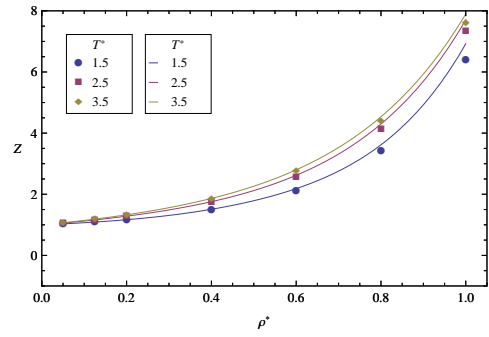
de los obtenidos por simulación.

Por otra parte, la EDE de van der Waals aumentada [8] y la ecuación de Song-Mason [73, 7] tienen mucho en común con la EDVP. La primera, se puede considerar como el límite de alta temperatura de la EDVP1 (EDVP truncada a 1º orden); y la segunda podría verse como la EDVP1 con el término repulsivo modificado, *i.e.* el volumen efectivo de HS está en términos $B_{ss}(T)$ y su derivada (TdB_{ss}/dT) [73] con lo cual se reduce el tamaño efectivo, comparado con su forma original. Las figuras 5.3 muestran las predicciones obtenidas al usar la EDVP1 y Song-Mason, comparadas con los datos de simulación de Z . Como se puede apreciar en estas figuras, la ecuación de Song-Mason parece dar mejores resultados que la EDVP1, incluso sin tener el límite diluido correcto⁴. Sin embargo, no hay un procedimiento sistemático para corregir la EDE de Song-Mason. Por ejemplo, al incluir el tercer coeficiente residual las predicciones empeoran.

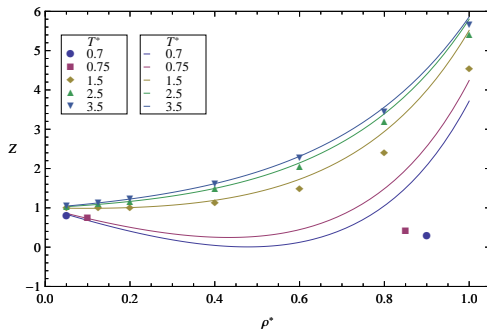
⁴ La corrección del límite diluido no produce cambios significativos.



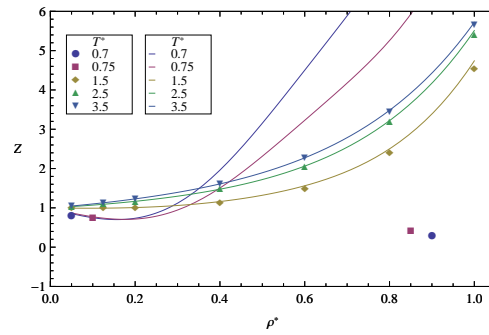
(a) $s = 0.4$



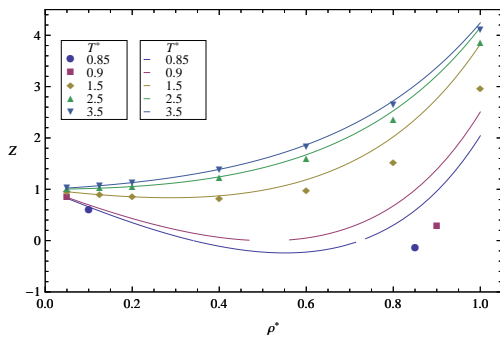
(b) $s = 0.4$



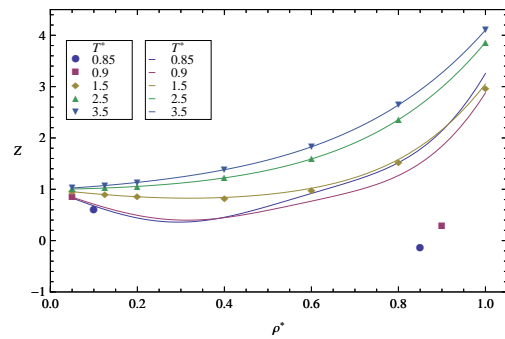
(c) $s = 0.6$



(d) $s = 0.6$

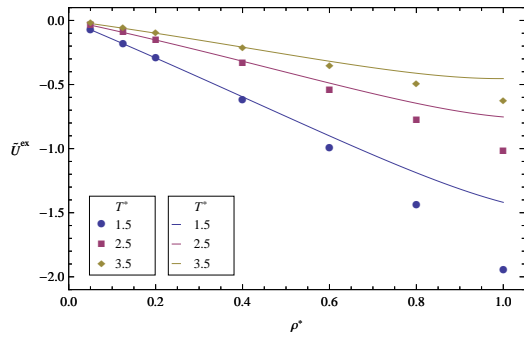


(e) $s = 0.8$

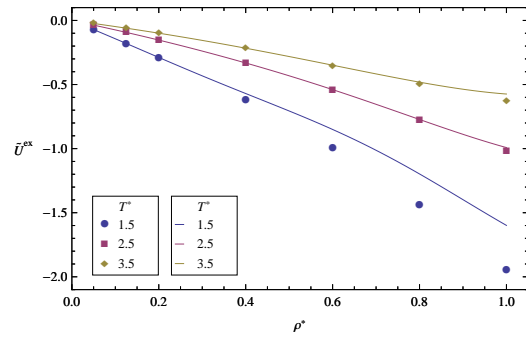


(f) $s = 0.8$

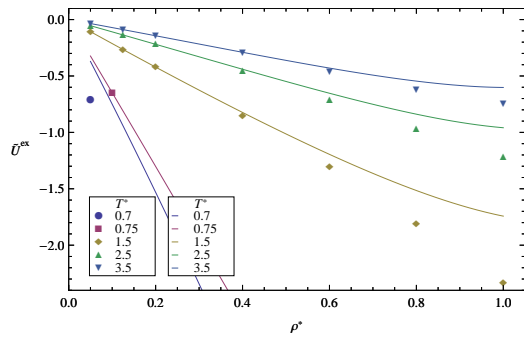
Figura 5.3: Factor de Compresibilidad Z como función de la densidad ρ^* para distintos valores de s . Los símbolos son los resultados de simulación y las curvas se obtuvieron con la EDVP2 (izquierda) y EDVPa (derecha).



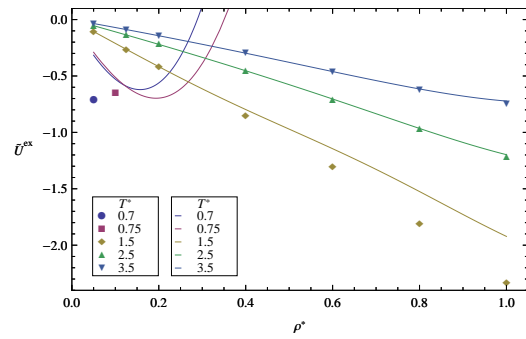
(a) $s = 0.4$



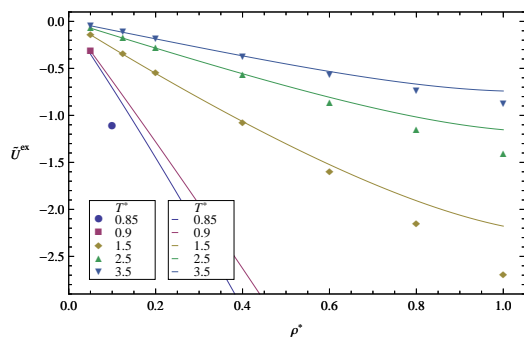
(b) $s = 0.4$



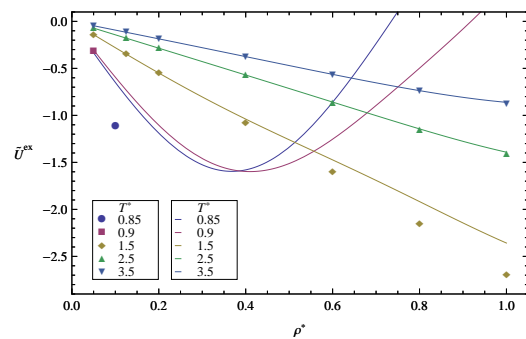
(c) $s = 0.6$



(d) $s = 0.6$

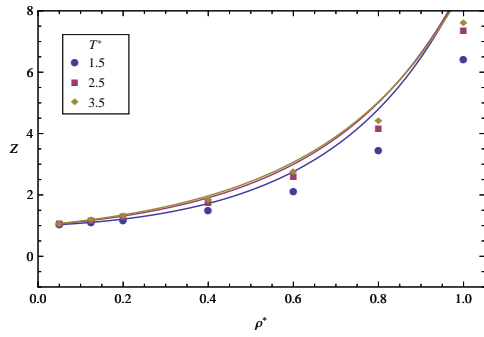


(e) $s = 0.8$

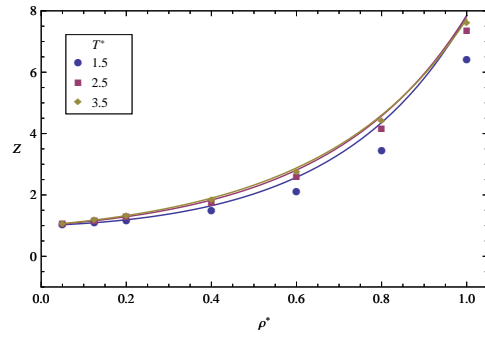


(f) $s = 0.8$

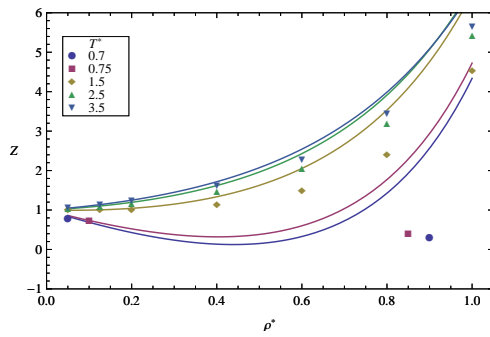
Figura 5.4: Energía interna \tilde{U}^{ex} como función de la densidad ρ^* para distintos valores de s . Los símbolos y las curvas tienen el mismo significado que en la fig 5.3.



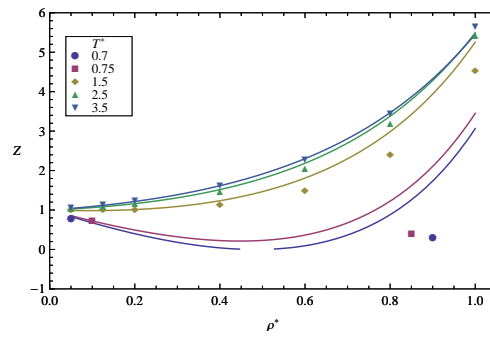
(a) $s = 0.4$



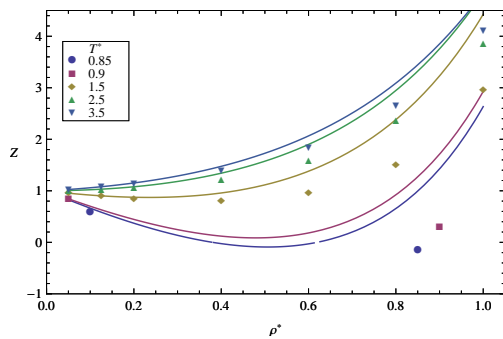
(b) $s = 0.4$



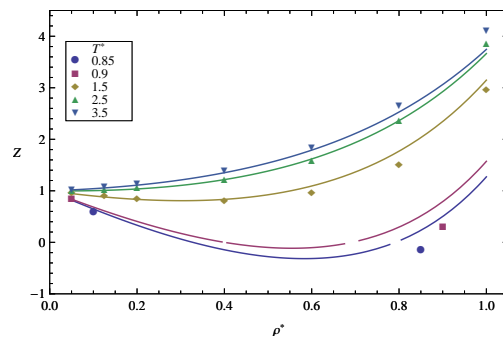
(c) $s = 0.6$



(d) $s = 0.6$



(e) $s = 0.8$



(f) $s = 0.8$

Figura 5.5: Factor de Compresibilidad Z como función de la densidad ρ^* para distintos valores de s . Los símbolos son los resultados de simulación y las curvas se obtuvieron con la EDVP1 (izquierda) y Song-Mason [73, 7] (derecha).

5.2. Propiedades de transporte

Con respecto a las cantidades de transporte, podemos mencionar algunas teorías perturbativas [74, 75, 76] que requieren el cálculo de las funciones de autocorrelación del sistema de referencia, además de otras cantidades, para las correcciones a primer orden. Sin embargo, hasta donde sabemos, no hay una teoría de perturbaciones para transporte que dé algún criterio para el cálculo del diámetro efectivo de HS, así como la hay para el caso de las propiedades termostáticas. Más aún, a falta de un desarrollo virial en transporte [46], no logramos construir una EDVP para los coeficientes de transporte. Es por esto que se decidió usar la aproximación a orden cero, *i.e.*, en la que las contribuciones de las interacciones atractivas son despreciables y el sistema está representado por las interacciones repulsivas. En otras palabras, se supuso que bastaba conocer el coeficiente de autodifusión de los NCSS, ya tratado en el capítulo anterior, para conocer este coeficiente para los fluidos LJ-ANC.

En la fig. 5.6 se muestran los datos de simulación para el coeficiente de autodifusión reducido \tilde{D} como función de la densidad ρ^* (a distintas temperaturas) para varios valores de s . Como se puede apreciar en esta figura, los sistemas más suaves (y más calientes) difunden más que los sistemas más duros (y fríos), la línea sólida representa el límite de esfera dura, ec. (4.12). Si ahora se utiliza como variable independiente la fracción de empaquetamiento, ec. (4.15), con el diámetro efectivo dado en términos de las integrales de colisión de NCSS, las distintas isothermas (y los distintos sistemas) se superponen, con muy buena aproximación, en una sola curva, como se muestra en la fig 5.7. En esta misma figura también se muestran los datos de simulación de Meier *et al.*[77] para el sistema Lennard-Jones. Y nos permite concluir que basta con conocer las integrales de colisión de NCSS para tener una buena predicción de \tilde{D} de los sistemas LJ-ANC, en la región moderadamente dense y densa.

Por otra parte, dado que no se calculó el coeficiente de viscosidad de los sistemas LJ-ANC, se analizaron los datos de Meier *et al.*[78] para el sistema LJ, que corresponde al siste-

ma con $s = 1$. La figura 5.9 muestra el coeficiente de viscosidad reducido $\tilde{\mu} = \mu\rho^{-2/3} (mk_B T)^{-1/2}$ como función de η , con el EBSD en términos de $\Omega^{(2,2)*}$ del sistema LJ repulsivo. Como se puede apreciar en esta figura, la aproximación a orden cero no es válida porque la viscosidad no resultó únicamente función de η . Más aún, se encontró que lo mismo ocurre al usar los criterios (para el EBSD) de Boltzmann [63], Barker-Henderson [64] y WCA [44, 36]. Sin embargo, se ha encontrado que los coeficientes de transporte (reducidos macroscópicamente) de las sustancias reales y algunos fluidos modelos obedecen un tipo de escalamiento (en la fase densa) parecido al que siguen los potenciales de potencia inversa (IP) [79, 80, 81]. En este caso las propiedades se colapsan al utilizar como variable independiente la combinación $\rho T^{-3/n}$, donde n se ajusta a partir de los datos experimentales o de simulación y depende del sistema en estudio⁵. Utilizando el valor de $n = 15$ propuesto por Coslovich y Roland [80], en la figura 5.9 se muestra $\tilde{\mu}$ como función de $\rho^* T^{*-1/5}$ y se puede apreciar cómo las distintas isothermas se colapsan, con muy buena aproximación, en una sola curva.

Por último, podemos decir que aún falta por investigar más profundamente una posible conexión entre el escalamiento tipo esfera dura (ver figura 5.7) y potencia inversa (ver figura 5.9), ya que esto podría ser una vía para obtener predicciones del coeficiente de viscosidad de los sistemas LJ-ANC.

⁵ En el caso de los sistemas NCSS, al igual que para el sistema LJ repulsivo [82], se encontró que la “potencia efectiva” depende del estado termodinámico, *i.e.* los sistemas NCSS no obedecen un escalamiento tipo IP.

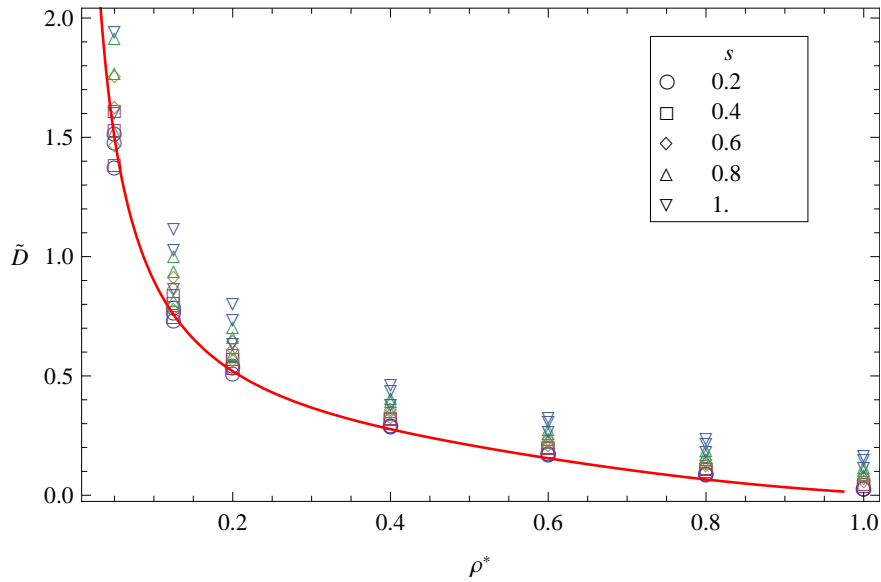


Figura 5.6: Coeficiente de autodifusión reducido \tilde{D} como función de ρ^* para distintos valores de s y tres temperaturas ($T^* = 1.5, 2.5, 3.5$). Los símbolos son los resultados de dinámica molecular. La línea sólida representa el límite de esfera dura.

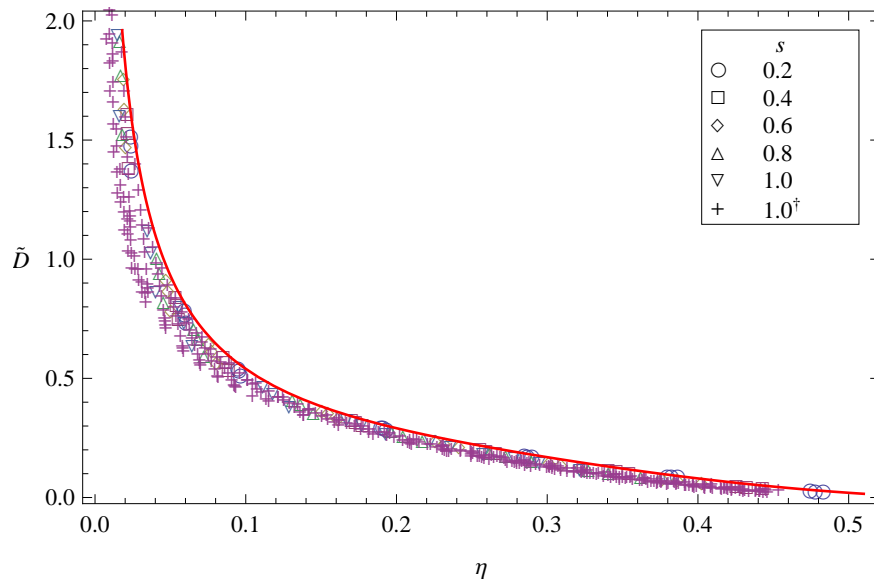


Figura 5.7: Coeficiente de autodifusión reducido \tilde{D} como función de η . Los símbolos tienen el mismo significado que la fig. 5.6. La línea sólida es la ecuación (4.12). † Datos de simulación de Meier *et al.*[77]

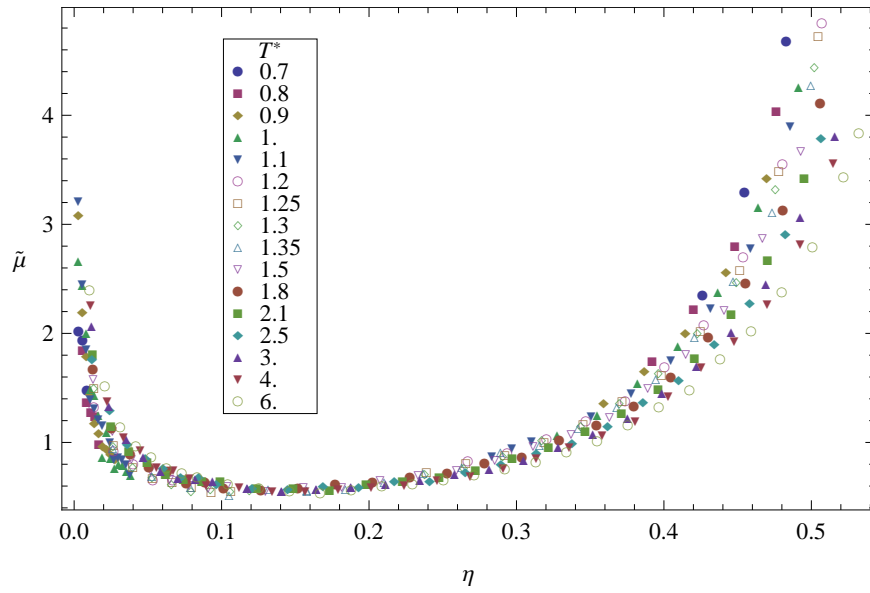


Figura 5.8: Coeficiente de viscosidad reducido $\tilde{\mu}$ como función de η para el sistema LJ a distintas temperaturas. Datos de simulación de Meier *et al.*[78]

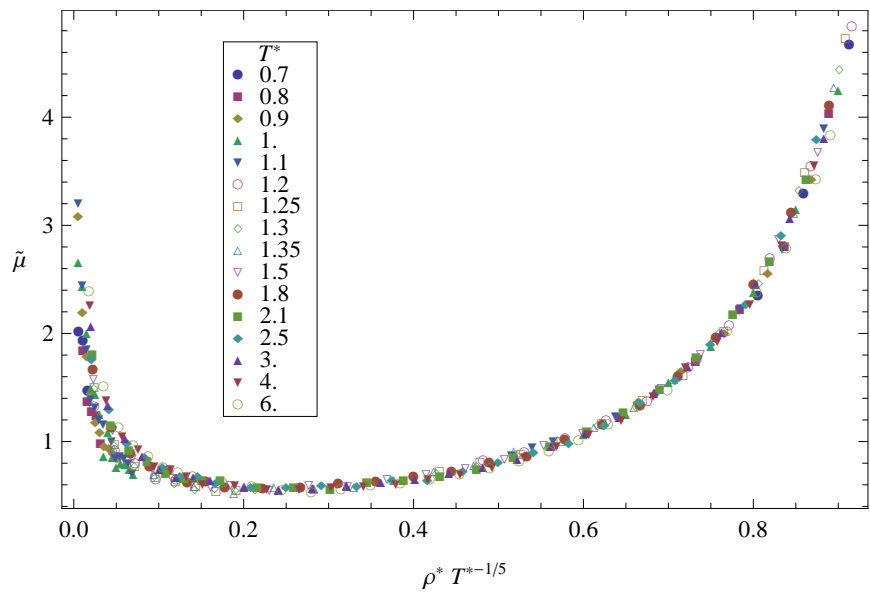


Figura 5.9: Coeficiente de viscosidad reducido $\tilde{\mu}$ como función de $\rho^* T^{*-1/5}$. Los símbolos tienen el mismo significado que la fig. 5.8.

Conclusiones y perspectivas

Conclusiones

El estudio de las propiedades termostáticas y de transporte de fluidos no conformales se realizó en dos etapas. En la primera se estudiaron, a través de simulaciones por computadora y teoría, las propiedades de sistemas cuyas partículas interactúan únicamente de manera repulsiva (NCSS). En este trabajo se demostró que este tipo de sistemas tienen características muy interesantes. Por ejemplo, los primeros coeficientes viriales y las integrales de colisión de la familia NCSS se pueden escribir de una manera muy simple en términos del parámetro s y de las respectivas cantidades del sistema con $s = 1$. Más aún, las gráficas paramétricas de $C_{ss}^{1/2}(T^*, s)$, $D_{ss}^{1/3}(T^*, s)$ y $\{\Omega^{(1,1)*}(T^*, s)\}^{3/2}$ contra la correspondiente cantidad del sistema de referencia son, con muy buena aproximación, líneas rectas cuya pendiente es la suavidad s . Este tipo de relaciones sólo se siguen para los sistemas NCSS y no así para los sistemas ANC con interacciones repulsión + atracción.

Contar con el conocimiento de los primeros coeficientes viriales y las integrales de colisión nos permitió construir, a partir de la técnica de diámetros efectivos, ecuaciones de estado muy precisas para los sistemas NCSS. Las ecuaciones de estado se construyeron a partir del mapeo de las propiedades a aquellas de un sistema de esferas duras de diámetro efectivo. El diámetro efectivo depende de la cantidad en estudio y está en términos de los coeficientes viriales o, en el caso de transporte, de las integrales de colisión. Al habernos basado en el

mapeo a esferas duras, las propiedades (reducidas macroscópicamente) se escalan con muy buena aproximación al utilizar como variable independiente la fracción de empaquetamiento. En otras palabras, las gráficas de las propiedades de los distintos sistemas (y las distintas isothermas) se colapsan en una sola curva al graficarse en función de η . Si bien el diámetro efectivo depende del estado termodinámico, la dependencia con ρ es mucho menor que la dependencia con la temperatura. Vale la pena mencionar que para los sistemas NCSS no se obedece el escalamiento tipo “potencial de potencia inversa” que Roland [79, 80, 82] y Dyre [83, 84] encontraron en sistemas reales y modelo.

En la segunda parte se aplicó el conocimiento de las propiedades de los sistemas NCSS para construir expresiones explícitas de las propiedades termostáticas y de transporte de sistemas ANC con interacciones repulsión + atracción. Para las propiedades termostáticas, la EDVP(a) dio resultados cuantitativamente aceptables para temperaturas supercríticas, pero no así para las subcríticas donde la predicción del líquido saturado es muy mala. En este caso, con base en lo que se pudo explorar, creemos que la inclusión de coeficientes viriales de orden superior es insuficiente, además de la complejidad para calcularlos, y de que podría convenir cambiar de sistema de referencia, *i.e.* un pozo cuadrado con parámetros efectivos. Con respecto al coeficiente de autodifusión, podemos decir que la aproximación a orden cero, que desprecia la influencia de las fuerzas atractivas, resultó dar predicciones consistentes con los datos de simulación en la fase moderadamente densa y densa, lo cual no ocurre para la viscosidad cortante.

Para resumir, con el esquema aquí expuesto es posible dar buenas predicciones, en la fase moderadamente densa y densa, del coeficiente de autodifusión de sistemas con interacción repulsión + atracción. Para esto, sólo es necesario calcular las integrales de colisión de la contribución repulsiva y obtener el correspondiente diámetro efectivo.

Perspectivas

La aplicación exitosa de los potenciales ANC a los coeficientes de transporte (a bajas densidades) de sustancias reales [5, 6], es una motivación para estudiar su extensión en la fase densa. En este caso se podría usar un potencial por pares cuyos parámetros dependen del estado termodinámico, *i.e.* $\epsilon(\rho, T)$ y $\delta_m(\rho, T)$ [85]. Al usar un potencial efectivo (con parámetros moleculares efectivos) se evitaría tomar en cuenta, de manera explícita, ciertos aspectos como son factores de forma o interacciones específicas. Entonces, se podría usar lo hecho en este trabajo como una base para predecir la autodifusión de sustancias reales.

Otra línea de investigación, sobre la cual ya se está trabajando, es el estudio de las propiedades termostáticas y de transporte de sistemas repulsivos no conformales en 2D. Basados en los resultados en 3D, esperamos que las propiedades en el gas (de esta familia de sistemas) se puedan escribir en términos de las correspondientes propiedades del sistema con $s = 1$. Esto permitiría hacer un mapeo a discos duros para conocer las propiedades de los discos suaves en la fase densa.

Apéndice A

El pozo cuadrado como sistema de referencia en la teoría de perturbaciones

El presente desarrollo está basado en el trabajo propuesto originalmente por de Lonngi y del Río sobre la teoría de perturbaciones, con el pozo cuadrado como sistema de referencia. [86] La diferencia radica en que con esta propuesta el desarrollo alfa, a primer orden, reproduce el segundo coeficiente virial del sistema de interés.

Se escoge como sistema de referencia al pozo cuadrado, ec. (1.9), cuyos parámetros son: su diámetro σ , su profundidad ε y su alcance $\lambda = R/\sigma$. La teoría de perturbaciones con un sistema de referencia de pozo cuadrado requiere que, dado un potencial intermolecular $u(r)$, se proporcione un criterio para la determinación de σ , ε y R . Con el fin de simplificar el cálculo, se fija la profundidad del pozo ($-\varepsilon$) igual al mínimo de $u(r)$ (localizado en $r = \delta_m$) y se impone que los términos a primer orden en la perturbación se anulen.

Para esto, se propone un potencial auxiliar v que introduce dos parámetros de suavidad α_1 y α_2 , asociados respectivamente a las regiones repulsiva y atractiva de $u(r)$ [64]. Este

potencial auxiliar está dado por

$$v(r; \sigma, R, \delta_m, \alpha_1, \alpha_2) = \begin{cases} \infty & r \leq d_c, \\ u(\zeta_1) & d_c < r < d_1, \\ -\varepsilon & d_1 \leq r \leq R_1, \\ u(\zeta_2) & r > R_1, \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

en donde

$$\zeta_1^3 = \sigma^3 + \alpha_1^{-1}(r^3 - \sigma^3), \quad d_1^3 = \sigma^3 + \alpha_1(\delta_m^3 - \sigma^3), \quad d_c^3 = \sigma^3(1 - \alpha_1), \quad (\text{A.2a})$$

$$\zeta_2^3 = R^3 + \alpha_2^{-1}(r^3 - R^3), \quad R_1^3 = R^3 + \alpha_2(\delta_m^3 - R^3) \quad (\text{A.2b})$$

de manera que el factor de Boltzmann se puede escribir como:

$$\exp[-\beta v(r)] = \begin{cases} 0 & r \leq d_c, \\ \exp[-\beta u(\zeta_1)] & d_c < r < d_1, \\ \exp[\beta \varepsilon] & d_1 \leq r \leq R_1, \\ \exp[-\beta u(\zeta_2)] & r > R_1. \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Ahora bien, el factor de Boltzmann se puede reescribir como:

$$\begin{aligned} \exp[-\beta v(r)] &= \exp[-\beta u(\zeta_1)] \{H(r - d_c) - H(r - d_1)\} \\ &\quad + \exp[\beta \varepsilon] \{H(r - d_1) - H(r - R_1)\} \\ &\quad + \exp[-\beta u(\zeta_2)] H(r - R_1), \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

en donde β es $1/(k_B T)$ y $H(x)$ es la función escalón de Heaviside.

Por otro lado, se necesita calcular la primera derivada de la función de partición configuracional, ec. (1.6), con respecto a los parámetros de suavidad, *i.e.*,

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \alpha_i} = 2\pi N \rho \int_0^\infty \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \{\exp[-\beta v(r)]\} y(r) r^2 dr, \quad (\text{A.5})$$

en donde $\rho = N/V$ es la densidad numérica y $y(r)$ es la función de cavidad, definida como $\exp[\beta v(r)]g(r)$.

Entonces, usando la expresión (A.4) en la ecuación (A.5), para después hacer el cambio de variable de r a ζ_1 $-(\alpha_1 \zeta_1^2 d\zeta_1 = r^2 dr)$ – y por último, usando las propiedades de la función $H(x)$, la derivada logarítmica en α_1 queda como:

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \alpha_1} = -\frac{2}{3}\pi N\rho \int_0^{\delta_m} f'(\zeta_1) y \left([\sigma^3 + \alpha_1 (\zeta_1^3 - \sigma^3)]^{1/3} \right) (\zeta_1^3 - \sigma^3) d\zeta_1,$$

donde

$$f'(\zeta_1) = \frac{\partial}{\partial \zeta_1} \{ \exp[-\beta u(\zeta_1)] - 1 \}.$$

Por tanto, en el límite en que $\alpha_1 \rightarrow 0$

$$\left. \frac{\partial \ln Q_N}{\partial \alpha_1} \right|_{\alpha_1=0} = -\frac{2}{3}\pi N\rho y(d) \int_0^{\delta_m} f'(\zeta_1) (\zeta_1^3 - \sigma^3) d\zeta_1 \quad (\text{A.6})$$

Imponiendo la condición de que el lado derecho de la última ecuación sea igual a cero, se tiene que el diámetro efectivo es

$$\sigma^3 e^{\beta \varepsilon} = \int_0^{\delta_m} f'(\zeta_1) \zeta_1^3 d\zeta_1 \quad (\text{A.7})$$

Para α_2 , usando el mismo procedimiento que en el caso de α_1 , la derivada logarítmica en α_2 queda como:

$$\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \alpha_2} = -\frac{2}{3}\pi N\rho \int_{\delta_m}^{\infty} f'(\zeta_2) y \left([R^3 + \alpha_2 (\zeta_2^3 - R^3)]^{1/3} \right) (\zeta_2^3 - R^3) d\zeta_2,$$

donde

$$f'(\zeta_2) = \frac{\partial}{\partial \zeta_2} \{ \exp[-\beta u(\zeta_2)] - 1 \}.$$

Por tanto, en el límite en que $\alpha_2 \rightarrow 0$

$$\left. \frac{\partial \ln Q_N}{\partial \alpha_2} \right|_{\alpha_2=0} = -\frac{2}{3}\pi N\rho y(d) \int_{\delta_m}^{\infty} f'(\zeta_2) (\zeta_2^3 - R^3) d\zeta_2 \quad (\text{A.8})$$

Imponiendo la condición de que la corrección a primer orden en α_2 sea igual a cero, *i.e.*,

$$\int_{\delta_m}^{\infty} f'(\zeta_2) (\zeta_2^3 - R^3) d\zeta_2 = 0. \quad (\text{A.9})$$

Entonces, se tiene que el alcance efectivo es

$$R^3 (e^{\beta \varepsilon} - 1) = - \int_{\delta_m}^{\infty} f'(\zeta_2) \zeta_2^3 d\zeta_2 \quad (\text{A.10})$$

Apéndice B

Coeficientes viriales de fluidos ANC

B.1. Segundo coeficiente virial $B(T, s)$ 1-s

El segundo coeficiente virial $B(T, s)$ se puede escribir como¹

$$B_{\text{anc}}(T, s) = -3 \int_0^{\infty} r^2 f(r, s) dr, \quad (\text{B.1})$$

donde $f(r, s)$ es la función de Mayer:

$$f(r, s) = \begin{cases} -1 & 0 < r < r_c \\ \exp[-\beta u_{\text{anc}}] - 1 & r_c < r \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

con $r_c^3 = 1 + s(a^3 - 1)$, el nódulo duro y u_{anc} está dada por la ec. (1.30). Con lo anterior podemos reescribir la ec. (B.1) como

$$\begin{aligned} B_{\text{anc}} &= -3 \int_0^{r_c} r^2 f(r, s) dr - 3 \int_{r_c}^{\infty} r^2 f(r, s) dr \\ &= r_c^3 - 3 \int_{r_c}^{\infty} r^2 f(r, s) dr. \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Ahora, proponemos el siguiente cambio de variable

$$y^3 = s^{-1}(r^3 - 1) + 1 \quad \implies \quad s y^2 dy = r^2 dr$$

¹ Por simplicidad, se ha omitido \star y \ast en las cantidades reducidas, *i.e.*, $B^\star \rightarrow B$, $r^\star \rightarrow r$, $u^\star \rightarrow u$, $T^\star \rightarrow T$, etc.

Los límites de integración quedan como:

$$y^3|_{r=r_c} = a^3$$

$$y|_{r=\infty} = \infty$$

Entonces, el segundo coeficiente virial se puede escribir como

$$B_{\text{anc}} = \left[1 + s(a^3 - 1)\right] - 3s \int_a^{\infty} y^2 f(y) dy.$$

Lo anterior lo podemos reescribir como:

$$B_{\text{anc}}(T, s) = 1 - s + s \left[a^3 - 3 \int_a^{\infty} y^2 f(y) dy \right].$$

El último término lo podemos identificar con el caso $s = 1$, entonces

$$\begin{aligned} B_{\text{anc}}(T, s) &= 1 - s - 3s \int_0^{\infty} r^2 f(r, 1) dr \\ &= 1 - s + s B_{\text{anc}}(T, 1). \end{aligned}$$

Finalmente,

$$[B_{\text{anc}}(T, s) - 1] = s [B_{\text{anc}}(T, 1) - 1] \quad (\text{B.4})$$

B.1.1. Segundo coeficiente virial de referencia $B(T, 1)$ 1-s

El potencial de referencia está dado por:

$$u_{\text{anc}}(r, s = 1) = \left(\frac{1-a}{r-a}\right)^{12} - 2\left(\frac{1-a}{r-a}\right)^6$$

y el segundo coeficiente virial del sistema de referencia es

$$B_{\text{anc}}(T, 1) = -3 \int_0^{\infty} r^2 f(r, 1) dr = a^3 - 3 \int_a^{\infty} r^2 f(r, 1) dr.$$

Proponiendo el siguiente cambio de variable

$$w = \frac{r-a}{1-a} \quad \Rightarrow \quad (1-a)[w(1-a) + a]^2 dw = r^2 dr$$

Los límites de integración son:

$$w|_{r=a} = 0$$

$$w|_{r=\infty} = \infty$$

Entonces, el segundo coeficiente virial se puede escribir como

$$\begin{aligned} B_{\text{anc}}(T, 1) &= a^3 - 3(1-a) \int_0^{\infty} [w(1-a) + a]^2 f(w) dw \\ &= a^3 + 3(1-a) \left[a^2 F_1 + (1-a) a F_2 + \frac{(1-a)^2}{3} F_3 \right], \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

donde las integrales

$$F_k = \int_0^{\infty} \{1 - \exp[-\beta u_{\text{anc}}(w)]\} dw^k \quad (\text{B.6})$$

aparecen continuamente en la teoría de cuerpos convexos de Kihara. En términos de la función gamma, esta integral se expresa como:

$$F_k = -\frac{k}{12} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2^j}{j!} \Gamma\left[\frac{6j-k}{12}\right] T^{-(6j+k)/12} \quad (\text{B.7})$$

Un caso especial de la ec. (B.5), y de particular interés del presente trabajo, se obtiene con $a = 0$. En este caso el sistema de referencia es el conocido potencial de Lennard-Jones 12-6.

B.1.2. $B_{\text{anc}}(T)$ versión 2-s

Los diámetros de colisión σ y R , ecs. (1.15), se pueden reescribir de la siguiente manera

$$\sigma^3(T, s_R) = 1 - 3e^{-1/T} \int_0^1 r^2 \exp[-\beta u_{\text{anc-2s}}(r)] dr \quad (\text{B.8})$$

$$R^3(T, s_A) = 1 + \frac{3}{e^{1/T} - 1} \int_1^{\infty} r^2 \{\exp[-\beta u_{\text{anc-2s}}(r)] - 1\} dr \quad (\text{B.9})$$

Estas integrales se resuelven con los mismos cambios de variable usados para el caso 1s; así se obtienen las relaciones

$$\begin{aligned}\sigma^3(T, s_R) &= 1 - s_R + s_R \sigma^3(T, 1) \\ R^3(T, s_A) &= 1 - s_A + s_A R^3(T, 1),\end{aligned}$$

donde el diámetro de colisión repulsiva está dado por

$$\sigma^3(T, 1) = 1 - 3e^{-1/T}(1-a) \left[a^2 D_1 + a(1-a) D_2 + \frac{(1-a)^3}{3} D_3 \right] \quad (\text{B.10})$$

y el de colisión atractiva por

$$R^3(T, 1) = 1 + \frac{3}{e^{1/T} - 1}(1-a) \left[a^2 E_1 + a(1-a) E_2 + \frac{(1-a)^3}{3} E_3 \right] \quad (\text{B.11})$$

donde, al igual que su equivalente para el caso 1s, las integrales

$$D_k = \int_0^1 \exp[-\beta u_{\text{anc-2s}}(w)] dw^k \quad (\text{B.12})$$

y

$$E_k = \int_1^\infty \{ \exp[-\beta u_{\text{anc-2s}}(w)] - 1 \} dw^k \quad (\text{B.13})$$

se resuelven desarrollando la exponencial con el signo positivo y haciendo el cambio de variable $t = w^{-12}/T$. Estas integrales se expresan de la siguiente manera:

$$D_k = \frac{k}{12} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2^j}{j!} \Gamma \left[\frac{6j-k}{12}, \frac{1}{T} \right] T^{-\frac{6j+k}{12}} \quad (\text{B.14})$$

y

$$E_k = 1 + \frac{k}{12} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{2^j}{j!} \gamma \left[\frac{6j-k}{12}, \frac{1}{T} \right] T^{-\frac{6j+k}{12}} \quad (\text{B.15})$$

donde $\Gamma(x)$ es la función gamma y $\Gamma(x, y)$ y $\gamma(x, y)$ son las funciones gamma incompletas.

Cuando $s_R = s_A = s$ se obtienen los mismos resultados que para el caso de una suavidad.

B.2. Coeficientes viriales de fluidos LJ-NCSS

En este apartado se presentan las expresiones para los primeros coeficiente viriales de fluidos LJ-NCSS, *i.e.* sistemas cuyo potencial de interacción está dado por las ec. (4.1) y (1.30) con $a = 0$. Estos coeficientes obedecen las siguientes expresiones:

$$B_{ss}^*(T^*, s) = 1 + s [B_{ss}^*(T^*, s = 1) - 1], \quad (\text{B.16})$$

$$C_{ss}^{*1/2}(T^*, s) = 1 + s [C_{ss}^{*1/2}(T^*, s = 1) - 1] \quad (\text{B.17})$$

y

$$D_{ss}^{*1/3}(T^*, s) = 1 + s [D_{ss}^{*1/3}(T^*, s = 1) - 1] \quad (\text{B.18})$$

donde la primera expresión es exacta y las dos últimas aproximadas.

Para esta familia de sistemas, los primeros coeficientes viriales del sistema con $s = 1$ (Lennard-Jones repulsivo) están dados por:

$$B_{ss}^*(T^*, s = 1) = 1 - e^{-1/T^*} D_3, \quad (\text{B.19})$$

$$C_{ss}^{*1/6}(T^*, s = 1) = 1 - e^{-1/T^*} D_1 \quad (\text{B.20})$$

y

$$D_{ss}^{*1/3}(T^*, 1) = 1.07643 - 0.178752 T^{*1/4} + 0.00554661 T^{*3/4} + 0.00735201 \ln(T^*), \quad (\text{B.21})$$

donde D_1 y D_3 están dados por las ecs. (B.12) y (B.14).

Bibliografía

- [1] McLure, I. A., Ramos, J. E., and del Río, F. (1999) *J. Phys. Chem. B* **103(33)**, 7019–7030.
- [2] del Río, F., Ramos, J. E., and McLure, I. A. (1999) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 4937–4945.
- [3] Ramos, J. E., del Río, F., and McLure, I. A. (2000) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2731–2741.
- [4] Ramos, J. E., del Río, F., and McLure, I. A. (2001) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 2634–2643.
- [5] del Río, F., Ibarra, B., and Mier y Terán, L. (2003) *Mol. Phys.* **101(19)**, 2997–3007.
- [6] Ramos, J. E. (2005) *Mol. Phys.* **103(17)**, 2323–2334.
- [7] Guzmán, O. and del Río, F. (2001) *J. Phys. Chem. B* **105(34)**, 8220–8229.
- [8] del Río, F., Díaz-Herrera, E., Ávalos, E., and Alejandre, J. (2005) *J. Chem. Phys.* **122(3)**, 034504.
- [9] Huang, K. (1987) *Statistical Mechanics*, Wiley, .
- [10] Hansen, J.-P. and McDonald, I. R. (2006) *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, .

- [11] Rowlinson, J. S. and Swinton, F. L. (1982) *Liquids and Liquid Mixtures*, Butterworth Scientific, London 3rd edition.
- [12] Reed, T. M. and Gubbins, K. E. (1973) *Applied statistical mechanics; thermodynamic and transport properties of fluids*, McGraw-Hill, .
- [13] Maitland, G. C., Rigby, M., Smith, E. B., and Wakeham, W. A. (1981) *Intermolecular forces: their origin and determination*, International series of monographs on chemistry-Clarendon Press, .
- [14] Israelachvili, J. N. (1991) *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, .
- [15] McQuarrie, D. *Statistical Mechanics chapter 12* University Science Books (2000).
- [16] del Río, F., Ramos, J. E., and McLure, I. A. (1998) *J. Phys. Chem. B* **102(51)**, 10568–10575.
- [17] del Río, F., Ramos, J. E., Gil-Villegas, A., and McLure, I. A. (1996) *J. Phys. Chem.* **100(21)**, 9104–9115.
- [18] Gil-Villegas, A., del Río, F., and Vega, C. (1996) *Phys. Rev. E* **53(3)**, 2326–2336.
- [19] Gil-Villegas, A., Chávez, M., and del Río, F. (1993) *Rev. Mex. Fis.* **39(4)**, 513–525.
- [20] del Río, F. and Gil-Villegas, A. (1992) *Mol. Phys.* **77(2)**, 223–238.
- [21] Guzmán, O. and del Río, F. (2007) *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **40**, 3989–4003.
- [22] Johnson, C. (1973) *Comput. Phys. Commun.* **6**, 65–75.
- [23] Henderson, D. and Oden, L. (1966) *Mol. Phys.* **10(5)**, 405–425.
- [24] Barker, J. A. and Monaghan, J. J. (1962) *J. Chem. Phys.* **36(10)**, 2564–2571.

- [25] Guggenheim, E. A. (1945) *J. Chem. Phys.* **13(7)**, 253–261.
- [26] Pitzer, K. S. (1939) *J. Chem. Phys.* **7**, 583–590.
- [27] Rowlinson, J. and Swinton, F. *Liquids and Liquid Mixtures* chapter 7, pp. 261–263 Butterworths monographs in chemistry and chemical engineering Butterworth Scientific (1982).
- [28] Poling, B. E., Prausnitz, J. M., and O’Connell, J. P. (2001) *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York 5th edition.
- [29] Chapman, S. and Cowling, T. G. (1970) *The mathematical theory of non-uniform gases*, Cambridge University Press, 3rd edition.
- [30] Allen, M. P. and Tildesley, D. J. (1989) *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, USA, .
- [31] Greiner, W., Neise, L., and Stöcker, H. (2001) *Thermodynamics and Statistical Mechanics (Classical Theoretical Physics)*, Springer, .
- [32] Zwanzig, R. (1965) *Annu. Rev. Phys. Chem.* **16(1)**, 67–102.
- [33] McQuarrie, D. *Statistical Mechanics* chapter 21 University Science Books (2000).
- [34] Barker, J. A. and Henderson, D. (1976) *Rev. Mod. Phys.* **48(4)**, 587–671.
- [35] Zhou, S. and Solana, J. R. (2009) *Chemical Reviews* **109(6)**, 2829–2858.
- [36] Weeks, J. D., Chandler, D., and Andersen, H. C. (1971) *J. Chem. Phys.* **54(12)**, 5237–5247.
- [37] del Río, F. (1981) *Mol. Phys.* **42(1)**, 217–230.
- [38] Rodríguez-López, T. and del Río, F. (2012) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14(4)**, 1440–1448.

- [39] Rodríguez-López, T., Moreno-Razo, J. A., and del Río, F. (2013) *J. Chem. Phys.* **138(11)**, 114502.
- [40] Clisby, N. and McCoy, B. (2005) *Pramana- J. Phys.* **64**, 775–783.
- [41] Clisby, N. and McCoy, B. (2006) *J. Stat. Phys.* **122**, 15–57.
- [42] Malijevský, A. and Kolafa, J. (2008) Introduction to the thermodynamics of hard spheres and related systems volume **753**, of Lecture Notes in Physics pp. 27–36 Springer Berlin Heidelberg.
- [43] del Río, F. and de Lonngi, D. A. (1976) *Phys. Lett. A* **56(6)**, 463 – 464.
- [44] Andersen, H. C., Weeks, J. D., and Chandler, D. (1971) *Phys. Rev. A* **4(4)**, 1597–1607.
- [45] Rosenfeld, Y. (1999) *J. Phys.: Condens. Matt.* **11(28)**, 5415.
- [46] Cohen, E. G. D. October 2009 *J. Stat. Phys.* **137(5-6)**, 878–889.
- [47] D’Adamo, G., Pelissetto, A., and Pierleoni, C. (2012) *J. Chem. Phys.* **136(22)**, 224905.
- [48] Royall, C. P., Poon, W. C. K., and Weeks, E. R. (2012) *Soft Matter* pp.–.
- [49] Wheatley, R. J. (2005) *J. Phys. Chem. B* **109(15)**, 7463–7467.
- [50] Tan, B. H., Tam, K. C., Lam, Y. C., and Tan, C. B. (2004) *J. Rheol.* **48(4)**, 915–926.
- [51] Senff, H. and Richtering, W. (1999) *J. Chem. Phys.* **111(4)**, 1705–1711.
- [52] Rodríguez López, T. Ecuación de estado virial de esferas suaves Master’s thesis Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa (2009).
- [53] Jiu-Xun, S. (2003) *Chinese Phys. Lett.* **20(2)**, 180.
- [54] Carnahan, N. F. and Starling, K. E. (1969) *J. Chem. Phys.* **51(2)**, 635–636.

- [55] Trokhymchuk, A., Nezbeda, I., Jirsak, J., and Henderson, D. (2005) *J. Chem. Phys.* **123(2)**, 024501.
- [56] Trokhymchuk, A., Nezbeda, I., Jirsak, J., and Henderson, D. (2006) *J. Chem. Phys.* **124(14)**, 149902.
- [57] Frenkel, D. and Smit, B. (2001) *Understanding Molecular Simulation (Computational Science Series, Vol 1)*, Academic Press, .
- [58] Heyes, D. M. (2007) *J. Phys.: Condens. Matt.* **19(37)**, 376106.
- [59] Nasrabad, A. E. (2008) *J. Chem. Phys.* **129(24)**, 244508.
- [60] Heyes, D. M., Cass, M. J., Powles, J. G., and Evans, W. A. B. (2007) *J. Phys. Chem. B* **111(6)**, 1455–1464.
- [61] Rintoul, M. D. and Torquato, S. (1996) *J. Chem. Phys.* **105(20)**, 9258–9265.
- [62] Rintoul, M. D. and Torquato, S. (1997) *J. Chem. Phys.* **107(7)**, 2698–2698.
- [63] Ben-Amotz, D. and Herschbach, D. R. (1990) *J. Phys. Chem.* **94(3)**, 1038–1047.
- [64] Barker, J. A. and Henderson, D. (1967) *J. Chem. Phys.* **47(11)**, 4714–4721.
- [65] Aim, K. and Nezbeda, I. (1983) *Fluid Phase Equilib.* **12(3)**, 235 – 251.
- [66] Kolafa, J. and Nezbeda, I. (1994) *Fluid Phase Equilib.* **100**, 1–34.
- [67] Johnson, J. K., Zollweg, J. A., and Gubbins, K. E. (1993) *Mol. Phys.* **78(3)**, 591–618.
- [68] Kihara, T. (1953) *Rev. Mod. Phys.* **25(4)**, 831–843.
- [69] Wegner, F. J. (1972) *Phys. Rev. B* **5(11)**, 4529–4536.
- [70] Smit, B. (1992) *J. Chem. Phys.* **96(11)**, 8639–8640.

- [71] Trokhymchuk, A. and Alejandre, J. (1999) *J. Chem. Phys.* **111(18)**, 8510.
- [72] Dunikov, D. O., Malysenko, S. P., and Zhakhovskii, V. V. (2001) *J. Chem. Phys.* **115(14)**, 6623.
- [73] Song, Y. and Mason, E. A. (1989) *J. Chem. Phys.* **91(12)**, 7840–7853.
- [74] Watts, R. O. (1971) *Mol. Phys.* **20(4)**, 765–768.
- [75] Harris, S. (1971) *Mol. Phys.* **21(5)**, 933–934.
- [76] Snook, I. K. and Watts, R. O. (1977) *Mol. Phys.* **33(2)**, 431–441.
- [77] Meier, K., Laesecke, A., and Kabelac, S. (2004) *J. Chem. Phys.* **121(19)**, 9526–9535.
- [78] Meier, K., Laesecke, A., and Kabelac, S. (2004) *J. Chem. Phys.* **121(8)**, 3671–3687.
- [79] Roland, C. M., Bair, S., and Casalini, R. (2006) *J. Chem. Phys.* **125(12)**, 124508.
- [80] Coslovich, D. and Roland, C. M. (2008) *J. Phys. Chem. B* **112(5)**, 1329–1332.
- [81] Fragiadakis, D. and Roland, C. M. (2011) *J. Chem. Phys.* **134(4)**, 044504.
- [82] Coslovich, D. and Roland, C. M. (2009) *J. Chem. Phys.* **131(15)**, 151103.
- [83] Bailey, N. P., Pedersen, U. R., Gnan, N., Schroder, T. B., and Dyre, J. C. (2008) *J. Chem. Phys.* **129(18)**, 184507.
- [84] Ingebrigtsen, T. S., Schrøder, T. B., and Dyre, J. C. (2012) *Phys. Rev. X* **2(1)**, 011011.
- [85] Guzmán, O., del Río, F., and Ramos, J. E. (2011) *Mol. Phys.* **109(6)**, 955–967.
- [86] de Lonngi, D. A. and del Río, F. (1983) *Mol. Phys.* **48(2)**, 293–313.

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 1440–1448

www.rsc.org/pccp

PAPER

Thermodynamic properties of non-conformal soft-sphere fluids with effective hard-sphere diameters

Tonalli Rodríguez-López* and Fernando del Río

Received 9th September 2011, Accepted 17th November 2011

DOI: 10.1039/c1cp22880c

In this work we study a set of soft-sphere systems characterised by a well-defined variation of their softness. These systems represent an extension of the repulsive Lennard-Jones potential widely used in statistical mechanics of fluids. This type of soft spheres is of interest because they represent quite accurately the effective intermolecular repulsion in fluid substances and also because they exhibit interesting properties. The thermodynamics of the soft-sphere fluids is obtained *via* an effective hard-sphere diameter approach that leads to a compact and accurate equation of state. The virial coefficients of soft spheres are shown to follow quite simple relationships that are incorporated into the equation of state. The approach followed exhibits the rescaling of the density that produces a unique equation for all systems and temperatures. The scaling is carried through to the level of the structure of the fluids.

1 Introduction

Simple model systems have played a crucial role in the development of statistical mechanical understanding of fluids. From the all-important hard-sphere system to the popular Lennard-Jones (LJ) fluid, these simple systems have accompanied the development of theoretical and computational methods in the statistical mechanics of gases and liquids. For their simplicity, purely repulsive systems have been widely used. In particular, the introduction of perturbation theories in liquid-state physics has signaled the importance of the repulsive part of the intermolecular potential, as the predominating factor in determining the structure of the fluid.^{1,2} Some of the most recent advances in the perturbation theory of smooth potentials are described in the review article of Zou and Solana³ and the references therein.

Among the various soft repulsive potentials that have been studied, two types stand out for their intrinsic interest and frequency of their application: the repulsive LJ 12-6 (RLJ) and the inverse-power (IP) potentials. The RLJ potential appears naturally in the perturbation theory of the LJ system and so its static and transport properties have been studied intensively. Among the properties studied that are more relevant to this work we can mention several works related to the equation of state (EOS) and structure of RLJ systems^{4–6} and specially those of Heyes and Okumura where a rescaling of the density allows exhibition of a natural way to write the EOS of the system,^{7,8} that is, different compressibility-factor isotherms are seen to coalesce into a single curve.

In the case of IP potentials ($\varphi \propto 1/r^n$), a scaling factor of the density suggests itself from the level of the Hamiltonian.⁹ The relevant feature of these systems is that (for a given value of n) the thermodynamic and structural properties are functions of a single density–temperature variable.⁹ Another feature of the IP systems is that they are seen to converge to the HS potential when $n \rightarrow \infty$. More recent works cover the EOS and exhibit the rescaling of the thermodynamic properties.^{10–15}

Here we focus our attention on a class of soft spheres (SS) that in some way resemble both the RLJ and the IP systems. The potential between the spheres is purely repulsive and has a finite range, just as the RLJ potential does. It is built from the repulsive part of the Approximate Non-Conformal (ANC) potentials, which constitute a family of simple potential functions built to reproduce certain regularities shown by the second virial coefficients of gaseous substances.¹⁶ As a consequence, the ANC potentials are effective interactions that reproduce quite accurately the thermodynamics of many substances.¹⁷ The ANC potentials are not conformal among themselves, that is, they constitute a family of functions of varying profile determined by a form parameter called the softness s . This parameter plays a role similar to that of $1/n$ in the IP systems.

In order to construct the EOS of SS we follow the procedure of Effective Hard-Sphere Diameters (EHSD) in which the equation for the thermodynamic property takes the form corresponding to HS, and the hard-sphere diameter is chosen to optimise the calculation of the property. This is, for example, the procedure used in the perturbation theories of Barker–Henderson (BH) and Weeks–Chandler–Andersen (WCA).^{1,2} Another and very simple approach, attributed to Boltzmann, simply relates the effective HS diameter to the

Laboratorio de Termodinámica, Depto de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, Apdo 55 534, México DF, Mexico. E-mail: xclassic@gmail.com

mean kinetic energy.¹⁸ A third approach is based on mapping the properties of the system of interest into those of the HS fluid. A particularly useful version of this mapping incorporates a density series expansion of the effective packing fraction.^{14,19–21} We show that the virial coefficients of the ANC-SS fluids follow very accurate and simple rules that permit construction of an analytic closed-form EOS.

This work is organised as follows. In Section 2 we introduce briefly the systems of interest: soft spheres with repulsive ANC interaction. Section 3 is devoted to review the approach based on effective hard-sphere diameters and various alternative methods are discussed: the mapping method, the Boltzmann diameter and the BH and WCA perturbative schemes. In Section 4 we describe the computer simulation method employed to calculate the thermodynamic properties of the (ANC) SS systems. (From here on we shall drop the prefix ANC when referring to these.) The results of these simulations are later used to test the EOS here developed. In Section 5 we present the main results of this work: first, the ability to construct an accurate EOS in comparison to the simulation results, and second, the scaling of the thermodynamic properties of the SS fluids. The same section contains several remarkable regularities shown by the virial coefficients of the SS systems and their radial distribution functions $g(r)$. Finally, the main conclusions from this work are presented in Section 6.

2 Non-conformal soft spheres

A recent theory proposing an extension to the principle of corresponding states is the approximate nonconformal theory (ANC).¹⁶ This theory considers a family of potentials that differ in their energy profile (nonconformal potentials) where each potential is characterized by three molecular parameters. These parameters are the location of the minimum (δ_m), the potential well depth (ε) and the softness of the potential (s). The softness takes into account the nonconformality of the potentials and measures the ratio of the slopes of two of them, one with softness s and a reference with softness $s = 1$.

The ANC potentials lead to very accurate thermodynamic properties of many real substances in the gaseous phase,²² and to some extent in the liquid state.¹⁷ In this sense, the softness parameter s is shown to be an adequate form parameter that defines the profile of the (sphericalised) interactions. These potentials are given by

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

where $\zeta^3 = 1 + [(r/\delta_m)^3 - 1]/s$ and $a = 0.0957389$ are chosen to reproduce the experimental $B(T)$ data for argon.¹⁶ The spherical Kihara potential and hard-sphere potential are obtained from eqn (1) with $s = 1$ and $s \rightarrow 0$, respectively. The position r_0 of the point where $\varphi_{\text{ANC}}(r)$ becomes zero is a function of the softness s (r_0 measured in units of δ_m). The Lennard-Jones potential has $r_0 = 2^{-1/6}$ that is obtained with $s = 1.09399$, so that an ANC potential with this value of s is almost conformal to a Lennard-Jones 12-6 potential function.

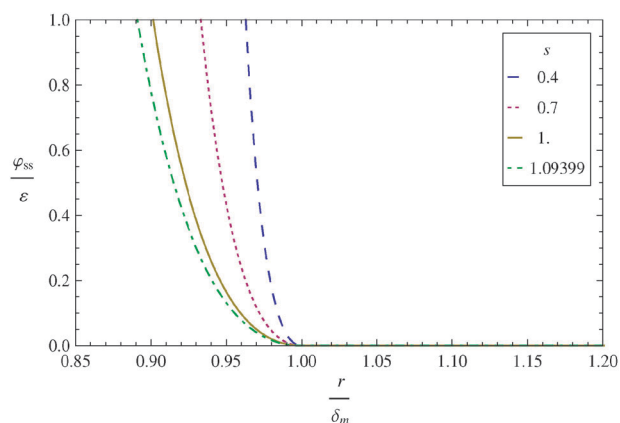


Fig. 1 Potentials of ANC soft spheres corresponding to different values of the softness s . The potential with $s = 1.09399$ is close to a RLJ system.

The SS of interest are built by truncating the attractive part of φ_{ANC} at the potential minimum $r = \delta_m$ and by adding the depth ε to the repulsive part:

$$\varphi_{\text{SS}}(r) = \begin{cases} \varphi_{\text{ANC}}(r) + \varepsilon & r \leq \delta_m, \\ 0 & r > \delta_m. \end{cases} \quad (2)$$

These SS are an interesting alternative to other repulsive systems, such as the repulsive Lennard-Jones 12-6 fluid or the inverse power potentials ($\varphi \propto 1/r^n$), because of their better representation of repulsive interactions in real substances. Besides, their thermodynamic properties and structure have very interesting properties. Fig. 1 shows the φ_{SS} functions for several values of the softness, including the RLJ-like potential with $s = 1.09399$.

Thus we consider a fluid composed of N molecules contained in a volume V that interact *via* a pairwise potential $\varphi_{\text{SS}}(r)$. In the next section we introduce several effective hard-sphere diameters that are used to write the thermodynamics of SS systems.

3 Approach based on effective hard-sphere diameters

It is well known that the structure of a fluid is primarily determined by repulsive forces, while attractive interactions play a secondary role. The latter being the basic idea of the perturbation approaches for dense fluids, which usually combine hard spheres as a first approximation with an effective diameter dependent on temperature and possibly on density, to account for the effects of not having a real hard-sphere potential. Thus, the properties of a fluid can be obtained by assuming an effective hard-sphere diameter (EHSD) σ_{eff} which can be substituted in the corresponding expression of a hard-sphere fluid. For a general thermodynamic property X , this is expressed by

$$X(T, \rho) = X_{\text{HS}}[\rho; \sigma_{\text{eff}}(T, \rho)], \quad (3)$$

where T and ρ stand for the absolute temperature and the number density, respectively. For example, in the case of the compressibility factor $Z = p/(\rho k_B T)$, the EHSD is defined implicitly by

$$Z(T, \rho) = Z_{\text{HS}}[\rho; \sigma_{\text{eff}}(T, \rho)]. \quad (4)$$

It is worth noting that, in general, the EHSD is different for different thermodynamic properties X .

We now pass to discuss several methods for calculating the effective diameter which are described briefly and applied to ANC repulsive soft spheres.

3.1 Mapping method

It is a method that was proposed by del Río^{19,20} for dealing with repulsive potentials and that will be used in the rest of this work. In order to invert eqn (4), this approach assumes a density expansion of the effective packing volume defined by $b_{\text{eff}} = \frac{\pi}{6}\sigma_{\text{eff}}^3$. Denoting by σ_{M} and b_{M} the effective diameter and packing volume of the mapping method we write

$$b_{\text{M}} = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(T)\rho^n. \quad (5)$$

In the next step we take the virial expansion of both sides of eqn (4). The left-hand side then contains the virial coefficients B, C, D, \dots of the system of interest, whereas the right-hand side is expressed in terms of the virial coefficients $B_{\text{HS}}, C_{\text{HS}}, D_{\text{HS}}, \dots$ of the HS system. Here each HS coefficient contains powers of the packing volume b_{M} of the hard spheres of diameter σ_{M} and purely numerical constants,^{23–25} for instance, $B_{\text{HS}} = 4b_{\text{M}}, C_{\text{HS}} = 10b_{\text{M}}^2$, etc.

At this point we substitute eqn (5) on the HS virial coefficients and identify the terms with the same power of ρ in both sides. This generates equalities with expressions involving the system's virial coefficients, the density coefficients a_n of the packing volume and the numerical constants mentioned above. These equalities can then be solved for the density coefficients a_n , the first of which are

$$a_0 = \frac{1}{4}B(T), \quad (6a)$$

$$a_1 = \frac{1}{4}(C(T) - \frac{5}{8}B^2(T)), \quad (6b)$$

$$a_2 = \frac{1}{4}\left(D(T) - \frac{5}{4}C(T)B(T) + 0.494301B^3(T)\right). \quad (6c)$$

The effective packing volume in this scheme is thus given by these coefficients and eqn (5). For systems with a realistic repulsive interaction at a given density, the EHSD σ_{M} is found to be a monotonic function of temperature that decreases with increasing T due to the soft nature of the potential. For the potentials of interest in this work, eqn (2), at low densities, when $T \rightarrow 0$, we find that $\sigma_{\text{M}} \rightarrow \delta_{\text{m}}$.

It has been shown that, in the low density limit, b_{M} equals the mean volume of a particle in a collision²⁶ and also equals that of the WCA theory.^{2,27}

It is also worth mentioning that, for most potentials of interest, the series in eqn (5) converges very rapidly, much more rapidly than the virial expansion of Z . This rapid convergence is due to the fact that even a first-order approximation in eqn (5), when substituted in an accurate expression for Z_{HS} in the form of a rational function, implies a fair approximation of all the virial coefficients. In this sense, this scheme resembles an *ad hoc* Padé approximant to the property of interest.

It is also interesting to point that, since in general the EHSD is different for each thermodynamic property, with this scheme

it is possible to obtain the EHSD for the free energy, the compressibility, etc. Here we shall need the effective diameters corresponding to the excess free energy (F^{ex}). Proceeding with the mapping approach, as in the case of Z , the corresponding packing volume is given by

$$b_{\text{M}}^F = \sum_{n=0}^{\infty} a_n^F(T)\rho^n, \quad (7)$$

where the first few terms are found to be related to the coefficients in (6) by

$$a_0^F = a_0, \quad (8a)$$

$$a_1^F = \frac{1}{2}a_1, \quad (8b)$$

$$a_2^F = \frac{1}{3}a_2 + \frac{5}{12}a_0a_1. \quad (8c)$$

3.2 Boltzmann EHSD expression

The Boltzmann criterion approximates the EHSD by the distance (σ_{B}) at which the potential energy of a colliding pair equals the thermal energy $k_{\text{B}}T$ (or a factor times the thermal energy).¹⁸ For a central force potential, it is given by

$$\varphi(\sigma_{\text{B}}) = k_{\text{B}}T \quad (9)$$

This simple criterion has been used by Hess *et al.*⁴ and Heyes and Okumura^{7,8} in determining the thermodynamic properties of repulsive Lennard-Jones fluid.

3.3 Barker–Henderson expression

This criterion was introduced by Barker and Henderson, BH, in their perturbation theory for dealing soft potentials. In their α expansion a special parameter is introduced whose variation allows to pass continuously from the soft potential of interest to the hard-sphere reference. The free energy is then expanded in a Taylor series in this parameter.¹ The EHSD is defined in such a way that the first-order correction to the zeroth-order term vanishes and it is given by

$$\sigma_{\text{BH}} = \int_0^{r_1} \{1 - \exp[-\beta(\varphi + w)]\} dr, \quad (10)$$

where $\beta = 1/(k_{\text{B}}T)$ and $w = -\varphi(r_1)$. For a realistic interparticle potential, there are two choices for the value of r_1 . The first is to choose $r_1 = r_0$, the distance at which the potential vanishes, $\varphi(r_0) = 0$, that is the van der Waals diameter. The second choice is to let $r_1 = \delta_{\text{m}}$, the position of the minimum of the potential (δ_{m}). This is the case for soft repulsive potentials φ_{SS} .

σ_{BH} is a monotonic function of temperature that decreases with increasing T due to the soft core of the potential. The $T \rightarrow 0$ limit depends on the choice of r_1 . It can be shown that σ_{BH} is equal to the mean distance of closest approach between two colliding molecules.²⁶

3.4 WCA expression

This approach was proposed by Weeks, Chandler and Andersen in their perturbation theory of dense fluids; in this case one uses a functional or “blip function” expansion of the free energy.^{2,27}

As in the BH theory, the EHSD is defined in such a way that the first order correction vanishes and it is given implicitly by

$$\int_0^{\delta_m} y_{\text{HS}}(r; \sigma_{\text{WCA}}) \{ \exp[-\beta(\varphi + \varepsilon)] - \exp[-\beta\varphi_{\text{HS}}] \} r^2 dr = 0, \quad (11)$$

here $\varepsilon = -\varphi(\delta_m)$ and $y_{\text{HS}} = \exp[\beta\varphi_{\text{HS}}]g_{\text{HS}}(r)$ is the background distribution function. Because y_{HS} is density dependent, σ_{WCA} also depends on density. At finite density there is not an analytical solution for (11). At low density the solution coincides with the result of the mapping method.

4 Computer simulation of non-conformal SS

The thermodynamic properties of repulsive SS systems as obtained *via* the EHSD approach will be analysed in the next section and compared with results of molecular dynamics simulations. Here we describe these briefly.

Physical quantities are reduced with the distance δ_m , the energy ε , and the mass m (of a particle). Number density $\rho = N/V$, temperature T and pressure p are expressed in reduced units as:

$$\rho^* = \delta_m^3 \rho, \quad T^* = \frac{k_{\text{B}} T}{\varepsilon}, \quad p^* = \frac{\delta_m^3 p}{\varepsilon}. \quad (12)$$

When no danger of confusion exists, dimensionless variables are denoted by the same symbols as the original quantities.

NVT molecular dynamics simulations²⁸ were carried out with $N = 500$ molecules for the systems $s = 0.6, 0.7, \dots, 1.0$ at reduced temperatures $T^* = 1, 2, 5, 10$ and reduced densities $\rho^* = 0.1, 0.2, \dots, 1.2$. The equations of motion were integrated with the velocity Verlet algorithm with a time step $dt^* = dt(\varepsilon/m\delta_m^2)^{1/2} = 0.002$. A cubic simulation box with volume V and periodic boundary conditions was used. Typically, the systems were aged for 9000 or more time steps before the data were extracted as time averages over 30 000–200 000 time steps.

For each selected ρ , T and s , we have calculated the configurational values for the pressure (p^{ex}), internal energy per particle (U^{ex}/N) and the specific heat per particle (c_v^{ex}). In the case of specific heat, the potential contribution is computed from the mean quadratic fluctuation of the total potential energy

$$Nk_{\text{B}}T^2 c_v^{\text{ex}} = \langle \mathcal{U}^2 \rangle - \langle \mathcal{U} \rangle^2, \quad (13)$$

where the bracket $\langle \dots \rangle$ indicates time averages. These properties will be analysed in the next section.

5 Results

5.1 Virial coefficients of SS fluids

Here we use reduced variables throughout, so that the virial coefficients and distances are reduced with the appropriate power of δ_m and the potentials with ε . The form of the second virial coefficient of the repulsive ANC soft spheres, B_{SS} , has been discussed in the literature.¹⁶ This coefficient can be written as

$$B_{\text{SS}}(T, s) = -2\pi \int_0^1 r^2 f(r, s) dr \quad (14)$$

where $f(r, s) = \exp[-\beta\varphi_{\text{SS}}(r, s)] - 1$ is the Mayer function for a pair of particles at a distance r apart. In the Appendix we show that with a simple change of variable one arrives at

$$B_{\text{SS}}(T, s) = \frac{2\pi}{3} [1 - s + sB_{\text{SS}}(T, s=1)/(2\pi/3)],$$

where $B_{\text{SS}}(T, s=1)$ is the virial coefficient of the reference system. This is given analytically as a series expansion.²⁹ Here we can identify the factor $2\pi/3$ with the second virial coefficient B_{HS} of a hard sphere system reduced with δ_m^3 , so that we can write

$$\left[\frac{B_{\text{SS}}(T, s)}{B_{\text{HS}}} - 1 \right] = s \left[\frac{B_{\text{SS}}(T, 1)}{B_{\text{HS}}} - 1 \right]. \quad (15)$$

This simple relationship, that also works for a complete potential with attractive part, is followed to very good approximation by many substances and is at the basis of the success of the ANC potentials.

The third virial coefficient for a spherical interaction can be written as

$$C_{\text{SS}}(T, s) = -\frac{(2\pi)^{3/2}}{3} \int \hat{f}^3(k, s) d^3 \mathbf{k}, \quad (16)$$

where the Fourier transform has been taken as

$$\hat{f}(k, s) = \frac{1}{k} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} r f(r, s) \sin(kr) dr.$$

We have calculated C_{SS} numerically using the discrete Fourier transform algorithm with $\Delta r = 10^{-3}$ and 2^{16} points. This was done for $s = 0.1, 0.2, \dots, 1$ at temperatures between 0.5 and 10 with increments of 0.5. The results are shown by symbols in Fig. 2 for $s = 0.1, 0.2, \dots, 1.0$. We can see that the behaviour of $C_{\text{SS}}(T)$ for $s = \text{constant}$ is very smooth and actually similar to that of $B_{\text{SS}}(T)$. This similarity prompted us to look for a relation similar to (15); indeed we found that the equality

$$\left[\frac{C_{\text{SS}}^{1/2}(T, s)}{C_{\text{HS}}^{1/2}} - 1 \right] = s \left[\frac{C_{\text{SS}}^{1/2}(T, 1)}{C_{\text{HS}}^{1/2}} - 1 \right] \quad (17)$$

holds to very good approximation. This is shown also in Fig. 2 by the solid lines. This rather remarkable equation incorporates the two limits $s \rightarrow 0$ (hard spheres), and $s \rightarrow 1$ (the reference system) explicitly. Eqn (17) implies that $C_{\text{SS}}^{1/2}(s)$

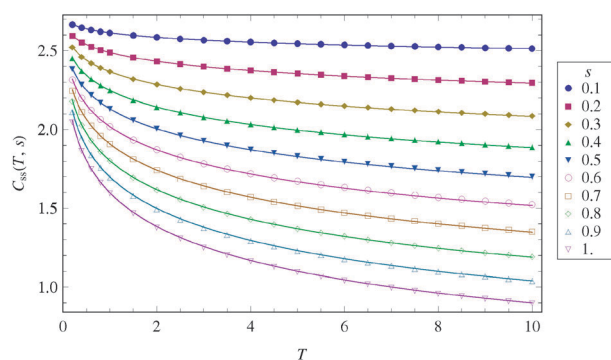


Fig. 2 The third virial coefficient C_{SS} of the soft spheres against temperature T for selected values of s . The symbols are results of numerical integration of eqn (16) and the solid lines were obtained from eqn (17).

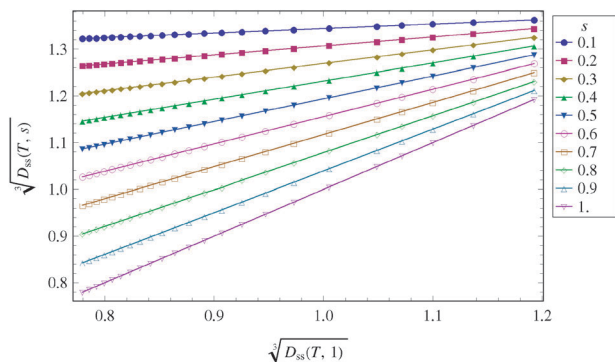


Fig. 3 Parametric plots of the fourth virial coefficient D_{SS} of the soft spheres. The symbols are results of numerical integration and lines are only to guide the eye.

follows very closely a straight line when plotted parametrically against $C_{SS}^{1/2}(s = 1)$.

Lastly we consider the fourth virial coefficient $D_{SS}(T, s)$. Its definition in terms of the Mayer functions is available in the literature but is complicated and will not be written here. We have calculated this coefficient following a numerical procedure introduced by Barker and Monaghan.³⁰ Since we found that the temperature behaviour of $D_{SS}(T, s)$ is qualitatively similar to those of $B_{SS}(T, s)$ and $C_{SS}(T, s)$, we looked for a relation linear in s and from eqn (15) and (17) we write

$$\left[\frac{D_{SS}^{1/3}(T, s)}{D_{HS}^{1/3}} - 1 \right] = s \left[\frac{D_{SS}^{1/3}(T, 1)}{D_{HS}^{1/3}} - 1 \right]. \quad (18)$$

As shown by the parametric plots of $D_{SS}^{1/3}$ in Fig. 3, this simple relation is highly accurate. In this figure the symbols stand for the numerical values and the lines are interpolations to guide the eye. One notices how close are the lines in this figure to straight lines, which reveals the high accuracy of the straight-line relation in Fig. 3. As in the case of eqn (17), this relation contains the correct limits at $s \rightarrow 1$ and $s \rightarrow 0$. Since eqn (15) is exact for ANC potentials, one could expect that eqn (17) and (18) also hold exactly, nevertheless we have not been able to prove it.

Therefore, the first three virial coefficients of the SS system for arbitrary $0 \leq s \leq 1.1$ can be written explicitly in terms of s and of the corresponding coefficients of the SS reference ($s = 1$). We shall explain below how the mapping into the HS system allows us to use the first few virial coefficients to produce a highly convergent and accurate equation of state. To complete the knowledge of C_{SS} and D_{SS} , however, we need the virial coefficients of the reference SS. These were calculated numerically for $s = 1$, as mentioned in the previous subsection, to obtain the desired quantities $C_{SS}^{1/2}/C_{HS}^{1/2}$ and $D_{SS}^{1/3}/D_{HS}^{1/3}$ and the results used to fit empirical expressions. These are

$$\frac{C_{SS}^{1/2}(T, 1)}{C_{HS}^{1/2}} = 1.04389 - 0.29316T^{1/4} + 0.0127669T^{3/4} - 0.00926132 \ln(T), \quad (19)$$

and

$$\frac{D_{SS}^{1/3}(T, 1)}{D_{HS}^{1/3}} = 0.77129 - 0.326551T^{1/4} + 0.0144417T^{3/4} - 0.00347697 \ln(T) \quad (20)$$

for which $0.2 \leq T \leq 16$.

5.2 Equation of state of SS fluids

We now apply the knowledge of the first few virial coefficients of the SS systems, for which analytic expressions have been given above, and the EHS approach to construct the EOS of those fluids. Since the properties are mapped into a HS EOS, we have chosen the simple but accurate Carnahan–Starling (CS) equation³¹ for that purpose, the excess compressibility factor is

$$Z_{CS}^{ex} = \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^3}. \quad (21)$$

Eqn (6), (15), and (17)–(20) are then used to calculate the packing volume of the SS systems, $b_{SS}(T, \rho, s)$, by making $b_{SS} = b_M$ from eqn (5) up to second order in density. The result is simply obtained by substituting $\eta_{SS} = b_{SS}\rho$ in the CS equation to give the SS EOS:

$$Z_{SS}^{ex} = Z_{CS}^{ex}(\eta_{SS}) \quad (22)$$

This equation is explicit in s and the thermodynamic variables ρ and T , but all this dependence is contained within the variable η_{SS} . A first feature of interest is the highly convergent nature of the density series for the packing volumes. Typical examples are shown in Fig. 4 that contains plots of b_{SS}/a_0 , with a_0 the first term in (5), for $s = 1$ at $T = 1$. The behaviour is similar at higher temperatures but the coefficients a_n increase in absolute value with increasing T and so the dependence on ρ —slope and curvature in Fig. 4—is more marked at higher T , and this is true for all s . In the opposite direction, when T is decreased the density dependence of b_{SS} is reduced and in the $T \rightarrow 0$ limit a hard-sphere-like result is found with $b_{SS} \rightarrow a_0$ and $a_0 \rightarrow \pi\delta_m^3/6$.

Because the CS equation has already built within itself the behaviour of a system of (hard) spheres, its application to the SS systems only requires to incorporate that feature, the softness, that tells apart the HS from the SS. And it is the density expansion of b_{SS} that introduces the effect of the softness. This makes eqn (22) much more convergent in ρ than a direct virial expansion of Z . Hence, the compressibility factors (and pressures) given by eqn (22) turn out to be very accurate when compared with the results of the molecular dynamics simulations. A typical plot of Z_{SS}^{ex} against ρ is depicted in Fig. 5 for a quite soft system, with $s = 1$, at a low and a high temperature, $T = 1$ and 10. The figure shows

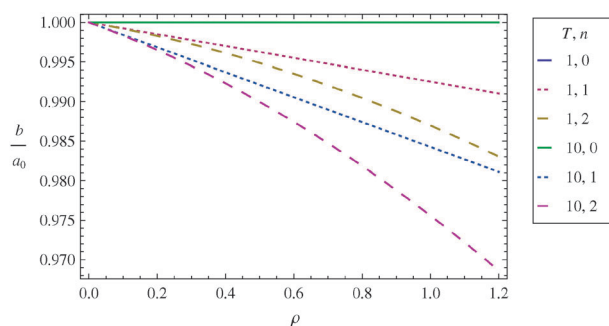


Fig. 4 Packing volume b against density ρ for the system $s = 1.0$ at $T = 1$ (top) and $T = 10$ (bottom). Solid line: zeroth-order; short-dashed line: first order; long-dashed line: second order.

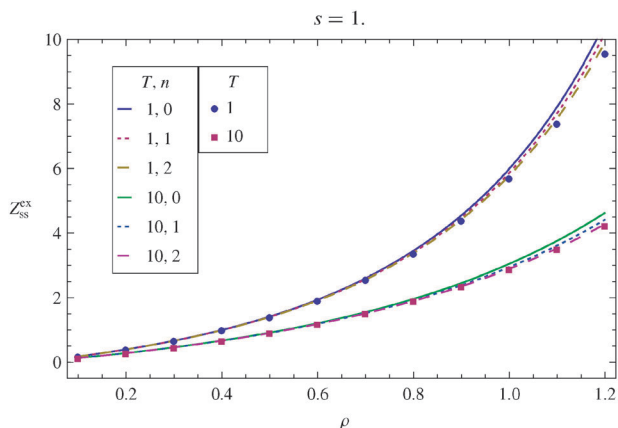


Fig. 5 Excess compressibility factor of soft spheres, $T = 1$ (top) and $T = 10$ (bottom). The symbols are results of molecular dynamics simulations. The lines are as in Fig. 4.

the resulting Z_{SS}^{ex} with b_{SS} to zeroth, first and second order in density; from the curves one can assess the high accuracy of the second order results and also that the last two terms in this expansion have a small contribution. This convergence is so good that a simple and very good assumption, to be exploited below, is to take only the zeroth-order approximation $b_{SS} = a_0 = B/4$. The behaviour for $s = 1$ in Fig. 5 is typical, similar for other values of s .

The excess internal energy is obtained simply by differentiation of the equation for the excess free-energy. For the HS system this is

$$\tilde{F}_{CS}^{\text{ex}} = \frac{\eta(4 - 3\eta)}{(1 - \eta)^2} \quad (23)$$

where $\tilde{F}^{\text{ex}} = F^{\text{ex}}/NT$. For the SS systems

$$\tilde{F}_{SS}^{\text{ex}} = \tilde{F}_{CS}^{\text{ex}}(\eta_{SS}^F) \quad (24)$$

but now we have $\eta_{SS}^F = b_M^F \rho$ together with eqn (7) and (8). Again, all the temperature dependence of $\tilde{F}_{SS}^{\text{ex}}$ appears through the virial coefficients of the SS fluid. The resulting internal energy agrees very well with the simulation results as can be seen from the typical example in Fig. 6 with $s = 1$ and $T = 1, 10$. These plots show $\tilde{U}_{SS}^{\text{ex}} = U_{SS}^{\text{ex}}/NT$, calculated again to

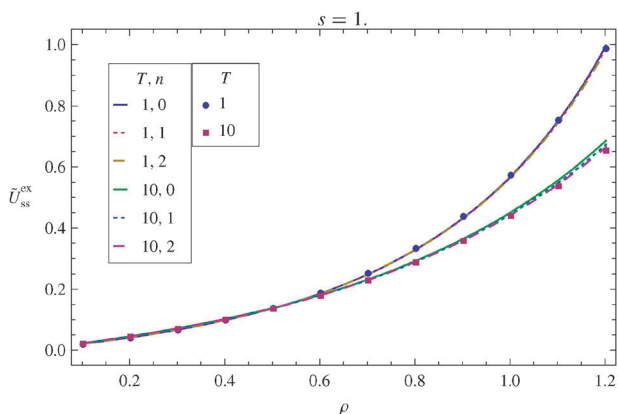


Fig. 6 Excess internal energy of soft spheres. Symbols are as in Fig. 5.

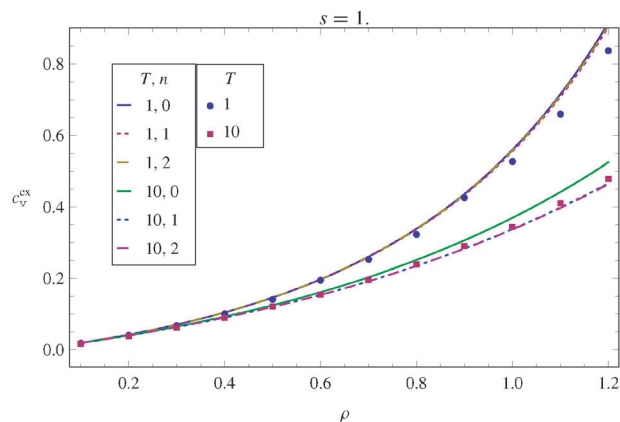


Fig. 7 Excess specific heat of soft spheres. Symbols are as in Fig. 5.

several orders; we can appreciate the high convergence of the expansion and therefore that, once more, the zeroth-order approximation for the internal energy is also very close to the simulations, so much so, that the different orders are barely discernible for $T = 1$. The plots of $\tilde{U}_{SS}^{\text{ex}}$ for other values of s are entirely similar.

Lastly, the excess specific heat c_v^{ex} of the SS fluids is obtained by one further differentiation of (24). A plot of c_v^{ex} against density, again for the system with $s = 1$ and $T = 1, 10$, is given in Fig. 7 that includes for comparison the results of the simulations. The agreement between theory and simulation is very good, although small deviations can be seen at the higher densities.

Hence, the EHSD approach coupled with the mapping method provides a very simple way to a very accurate EOS of SS fluids. Of course the SS EOS can be used to calculate any thermodynamic coefficient of interest. In the next section we shall use this SS EOS to investigate the scaling of the thermodynamic properties under variations of temperature and of system.

5.3 Thermodynamic scaling

We now exhibit a feature of the EHSD mapping procedure related to what has been called thermodynamic scaling, which is composed of two parts: the first is the reduction of a set of curves (surfaces) representing a given thermodynamic quantity, drawn each for a different thermodynamic state, into a single curve, and the second is the reduction of curves (surfaces) corresponding to different systems, also in a single curve. One example of this scaling, already mentioned in the Introduction, is the scaling of the properties of inverse-power potentials when expressed in terms of the appropriate variable.

In regard to the pressure of the SS fluids in general, the scaling is rather evident when the EHSD mapping procedure is used. For, once the compressibility factor Z_{SS} is written in terms of the effective packing volume η_{eff} the resulting EOS is unique for all SS systems and all temperatures. The matter of whether the effective volumes are calculated accurately can be settled by comparing the unique function $Z_{SS}(\eta_{\text{eff}})$, obtained in our case with the CS form, with the computer simulation results plotted against the appropriate η_{eff} . In this way, the simulation results that correspond to different states (densities and temperatures) will be ordered by the corresponding η_{eff} .

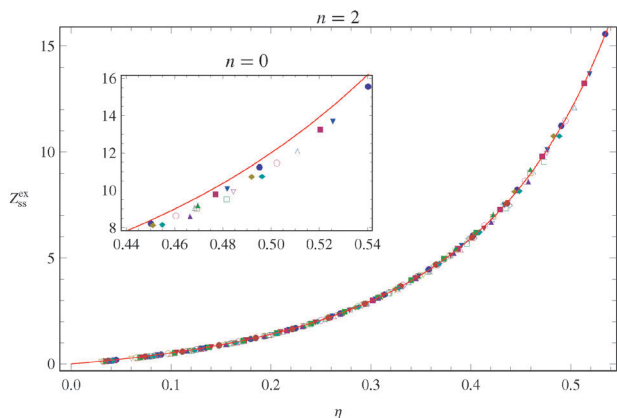


Fig. 8 Excess compressibility factor of soft spheres as a function of packing fraction η . The symbols are the results of molecular dynamics simulations for several values of s and of T with η from second-order mapping diameters. The inset shows the symbols for simulations with η from zeroth-order mapping diameters. The solid lines are the plots of the CS equation.

This condensed plot is given in Fig. 8 for η_{eff} calculated to zeroth and second orders in density. From the figure we see that the scaling is almost exact with η to second order but that even to zeroth order it holds to a very good approximation.

As has been mentioned, the zero-density WCA diameter is identical to that of the zeroth-order approximation to the packing volume, therefore the scaling obtained by both methods is the same. In contrast, the scalings obtained with the Boltzmann or BH diameters, although good, are not as accurate as that shown in Fig. 8. That is, the Boltzmann diameter makes the simulation points lie consistently above the line of the EOS, whereas the BH diameter makes the simulation points lie below the EOS line, and both these deviations are slightly larger than for the zeroth-order mapping diameter in Fig. 8.

In order to consider the possible scaling of the internal energy we start from the free energy $\tilde{F}_{\text{SS}}^{\text{ex}}$, eqn (24), by

$$\tilde{U}^{\text{ex}} = -T \left(\frac{\partial \tilde{F}^{\text{ex}}}{\partial T} \right)_{\rho}, \quad (25)$$

and since all the temperature dependence is through the packing volume b in $\eta = b\rho$:

$$\tilde{U}^{\text{ex}} = -T \left(\frac{\partial \tilde{F}^{\text{ex}}}{\partial \eta} \right) \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right) \quad (26)$$

that can be written as

$$\tilde{U}^{\text{ex}} = -\eta \left(\frac{\partial \tilde{F}^{\text{ex}}}{\partial \eta} \right) \left(\frac{\partial \ln b}{\partial \ln T} \right)_{\rho}. \quad (27)$$

This equation is general in the sense that it is valid for any $b(\rho, T)$. Nevertheless, the derivative in the last factor is not uniquely a function of η and therefore \tilde{U}^{ex} does not depend solely on η . This means that \tilde{U}^{ex} does not follow the thermodynamic scaling when plotted against η . On the other hand, by defining

$$\Theta = - \left(\frac{\partial \ln b(\rho, T)}{\partial \ln T} \right)$$

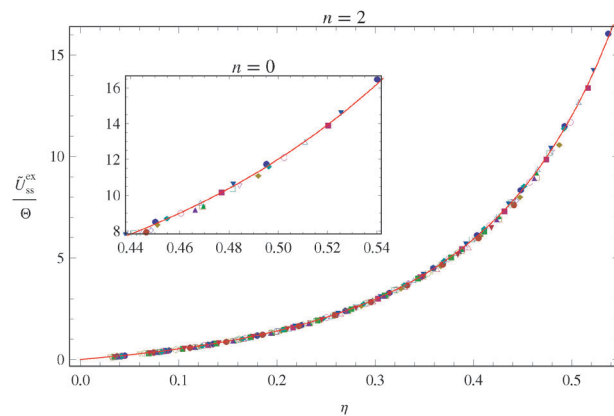


Fig. 9 Excess internal energy of soft spheres, reduced by the factor Θ , as a function of packing fraction η . The symbols are as in Fig. 8. The solid lines are obtained from the CS free-energy, eqn (28).

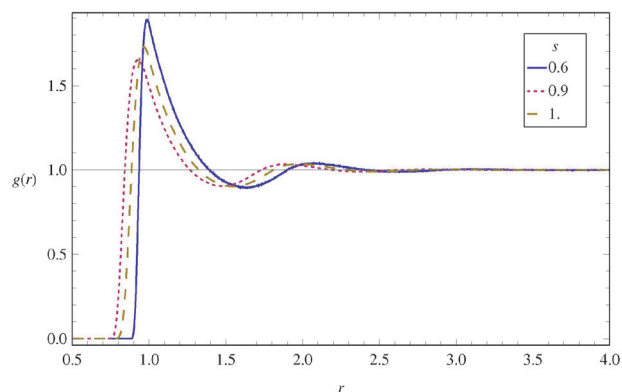


Fig. 10 Radial distribution function of soft-sphere systems with $s = 0.6, 0.9$ and 1.0 each at a different state with the same value of the packing fraction (approximately $\eta = 0.26$).

the following combination follows the scaling:

$$\frac{\tilde{U}^{\text{ex}}}{\Theta} = \eta \left(\frac{\partial \tilde{F}^{\text{ex}}}{\partial \eta} \right), \quad (28)$$

as can be ascertained from Fig. 9. In the assumption that the effective packing volume depends only on T —zeroth order approximation—the right-hand side of the last equation becomes identical to the excess compressibility factor Z^{ex} .

5.4 Structure of the SS fluids

The molecular dynamics results contain also the radial distribution functions $g(r)$ of the SS systems studied. Fig. 10 shows the typical shape of $g(r)$ for three systems at approximately $\eta = 0.26$. The systems have $s = 0.6, 0.9$ and 1.0 , with temperatures, respectively, at $T = 2, 10$ and 2 , and densities at $\rho = 0.6, 0.8$ and 0.7 , respectively. Although the systems have the same packing fraction the EHS are different. The interesting behaviour occurs for the background correlation function $y(r)$ —when it is plotted against the reduced distance r/σ_{eff} . This is shown in Fig. 11 in the range $r/\sigma_{\text{eff}} \geq 1$, where the lines corresponding to the three systems coincide to a great degree. Actually, the $y(r)$ functions are almost identical to that

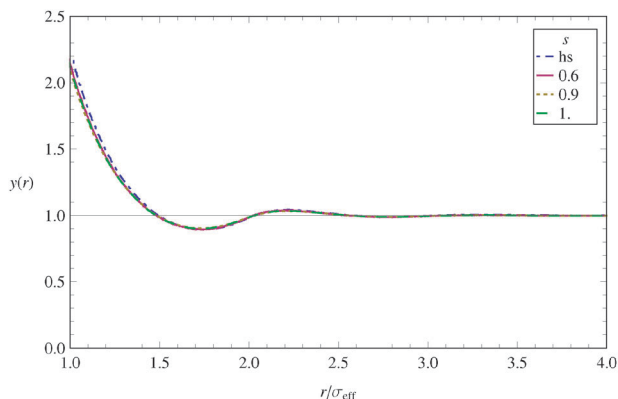


Fig. 11 Background distribution function of the soft-sphere systems with $s = 0.6, 0.9$ and 1.0 each at a different state with the same value of the packing fraction (approximately $\eta = 0.26$). The hard-sphere $y(r)$ for $\eta = 0.2618$ is also shown with short-long dashes.

of a hard-sphere fluid of similar packing fraction ($\eta_{\text{HS}} = 0.2618$), also shown in the same figure.

6 Conclusions

The soft spheres studied in this work show interesting properties. Especially, the first three virial coefficients can be written simply in terms of the softness parameter s and the coefficients of the reference $s = 1$ fluid. Further, fractional powers of $C(T)$ and $D(T)$ are close to straight lines in parametric plots against the corresponding reference. Knowledge of the virial coefficients allows construction of a very accurate equation of state for systems spanning the range between a repulsive Lennard-Jones-like fluid and the hard-sphere fluid. The density and temperature dependence of the packing volumes have straightforward intuitive interpretation in terms of the softness of the molecules. The effective hard-sphere diameter procedure followed here also gives EOS for the free and internal energies. Actually, the internal energy converges faster than the compressibility factor given the density expansion of the packing volume.

We have exhibited how the EHSD approach produces expressions for the compressibility factor and the internal energy that scale to a very good approximation when plotted against the effective packing fraction η_{eff} so that the EOS keeps the same form for all systems with different s and all temperatures. Even if similar properties can be found for other types of soft spheres, the ANC SS studied here stand out for the simplicity of the relations that are obeyed by their thermodynamic properties (packing volumes and virial coefficients). Quite surprisingly, the background correlation functions $y(r)$ also coincide, in the range $r/\sigma_{\text{eff}} \geq 1$ for the same packing fraction when the distance is scaled with the corresponding effective hard-sphere diameter.

The properties of the SS systems here studied should be of value in applications concerning perturbation theory and systems where repulsive forces play an important role.

A The second virial coefficient of the soft spheres

The second virial coefficient $B_{\text{SS}}(T, s)$ may be written, after a trivial angular integration, as

$$B_{\text{SS}}(T, s) = -2\pi \int_0^1 r^2 f(r, s) dr, \quad (29)$$

where $f(r, s)$ is the Mayer function

$$f(r, s) = \begin{cases} -1 & 0 < r < r_c \\ \exp[-\beta\phi_{\text{SS}}] - 1 & r_c < r \end{cases} \quad (30)$$

where $r_c^3 = 1 + s(a^3 - 1)$ is the hard-core diameter. We may therefore write (29) as

$$\begin{aligned} B_{\text{SS}} &= -2\pi \int_0^{r_c} r^2 f(r, s) dr - 2\pi \int_{r_c}^1 r^2 f(r, s) dr \\ &= \frac{2\pi}{3} r_c^3 - 2\pi \int_{r_c}^1 r^2 f(r, s) dr. \end{aligned} \quad (31)$$

We now propose the following change of variable

$$y^3 = s^{-1}(r^3 - 1) + 1 \Rightarrow sy^2 dy = r^2 dr$$

with which the integration limits become

$$y^3|_{r=r_c} = a^3$$

$$y^3|_{r=1} = 1$$

In view of this, $B(T)$ is now

$$B_{\text{SS}} = \frac{2\pi}{3} (1 + s(a^3 - 1)) - 2\pi s \int_a^1 y^2 f(y) dy.$$

that can be re-written as

$$B_{\text{SS}}(T, s) = \frac{2\pi}{3} - \frac{2\pi}{3} s + s \left\{ \frac{2\pi}{3} a^3 - 2\pi \int_a^1 y^2 f(y) dy \right\}.$$

The last term in brackets can be identified with the virial coefficient of the reference system, $s = 1$. Then

$$\begin{aligned} B_{\text{SS}}(T, s) &= \frac{2\pi}{3} - \frac{2\pi}{3} s - 2\pi s \int_0^1 r^2 f(r, 1) dr \\ &= \frac{2\pi}{3} - \frac{2\pi}{3} s + s B_{\text{SS}}(T, 1). \end{aligned}$$

From which we finally obtain

$$\left[\frac{B_{\text{SS}}(T, s)}{B_{\text{HS}}} - 1 \right] = s \left[\frac{B_{\text{SS}}(T, 1)}{B_{\text{HS}}} - 1 \right]. \quad (32)$$

Acknowledgements

T.R.L. is grateful to CONACYT-México for a graduate scholarship. F.d.R. thanks Professor J. Fernández (Santiago de Compostela) for drawing his attention to the scaling properties.

References

- 1 J. A. Barker and D. Henderson, *J. Chem. Phys.*, 1967, **47**, 4714–4721.
- 2 H. C. Andersen, J. D. Weeks and D. Chandler, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1971, **4**, 1597–1607.
- 3 S. Zhou and J. R. Solana, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 2829–2858.
- 4 S. Hess, M. Kröger and H. Voigt, *Physica A (Amsterdam)*, 1998, **250**, 58–82.
- 5 A. Mulero, C. Galán and F. Cuadros, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 4186–4190.

-
- 6 A. Mulero, C. Galán and F. Cuadros, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 4991–4999.
 - 7 D. M. Heyes and H. Okumura, *Mol. Simul.*, 2006, **32**, 45–50.
 - 8 D. M. Heyes and H. Okumura, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 164507.
 - 9 Y. Hiwatari, H. Matsuda, T. Ogawa, N. Ogita and A. Ueda, *Prog. Theor. Phys.*, 1974, **52**, 1105–1123.
 - 10 M. J. Maeso and J. R. Solana, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5788–5792.
 - 11 S. Kambayashi and Y. Hiwatari, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 1994, **49**, 1251–1259.
 - 12 D. M. Heyes and J. G. Powles, *Mol. Phys.*, 1998, **95**, 259–267.
 - 13 K. D. Hammonds and D. M. Heyes, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1988, **84**, 705–725.
 - 14 R. J. Wheatley, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 7463–7467.
 - 15 D. M. Heyes and A. C. Brańka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 5570–5575.
 - 16 F. del Río, J. E. Ramos and I. A. McLure, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 10568–10575.
 - 17 F. del Río, O. Guzmán, J. E. Ramos and B. Ibarra-Tandi, *Fluid Phase Equilib.*, 2007, **259**, 9–22.
 - 18 D. Ben-Amotz and D. R. Herschbach, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 1038–1047.
 - 19 F. del Río, *Mol. Phys.*, 1981, **42**, 217–230.
 - 20 F. del Río, *Mol. Phys.*, 1992, **76**, 29–35.
 - 21 A. C. Brańka and D. M. Heyes, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 2006, **74**, 031202.
 - 22 I. A. McLure, J. E. Ramos and F. del Río, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 7019–7030.
 - 23 N. Clisby and B. McCoy, *Pramana*, 2005, **64**, 775–783.
 - 24 N. Clisby and B. McCoy, *J. Stat. Phys.*, 2006, **122**, 15–57.
 - 25 A. Malijeviský and J. Kolafa, *Theory and Simulation of Hard-Sphere Fluids and Related Systems*, Springer Berlin/Heidelberg, 2008, vol. 753, pp. 27–36.
 - 26 F. del Río and D. A. de Lonngi, *Phys. Lett. A*, 1976, **56**, 463–464.
 - 27 J. D. Weeks, D. Chandler and H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 5237–5247.
 - 28 M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, USA, 1989, pp. 71–78.
 - 29 B. Ibarra-Tandi and F. del Río, *Physica A (Amsterdam)*, 2009, **388**, 4315–4327.
 - 30 J. A. Barker and J. J. Monaghan, *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 2564–2571.
 - 31 N. F. Carnahan and K. E. Starling, *J. Chem. Phys.*, 1969, **51**, 635–636.

Thermodynamic scaling and corresponding states for the self-diffusion coefficient of non-conformal soft-sphere fluids

Tonalli Rodríguez-López,^{a)} J. Antonio Moreno-Razo, and Fernando del Río

Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana, Iztapalapa, Apdo 55 534, México DF 09340, México

(Received 3 December 2012; accepted 24 February 2013; published online 18 March 2013)

In this work, we explore transport properties of a special type of repulsive spheres that exhibit remarkable scaling of their thermodynamic properties. In order to accomplish that we propose a new way to derive and express effective hard-sphere diameters for transport properties of simple fluids. The procedure relies on mapping the system's transport properties, in the low density limit, to the hard-sphere fluid. We have chosen a set of soft-sphere systems characterised by a well-defined variation of their softness. These systems represent an extension of the repulsive Lennard-Jones potential widely used in statistical mechanics of fluids and are an accurate representation of the effective repulsive potentials of real systems. The self-diffusion coefficient of the soft-sphere fluids is obtained by equilibrium molecular dynamics. The soft-sphere collision integrals of different systems are shown to follow quite simple relationships between each other. These collision integrals are incorporated, through the definition of the effective hard-sphere diameter, in the resulting equation for the self-diffusion coefficient. The approach followed exhibits a density rescaling that leads to a single master curve for all systems and temperatures. The scaling is carried through to the level of the mean-squared displacement. © 2013 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4795118>]

I. INTRODUCTION

Spherical particles exerting soft repulsions with each other are model constituents of many natural systems of physical interest. Among these are, for instance, colloids and granular systems,^{1–3} microgels,^{4,5} polymers,^{6,7} and powders.³ Such models are also used for the equation of state of matter at high pressures.⁸

Among the various soft repulsive potentials that have been studied, two types stand out for their intrinsic interest: the repulsive LJ 12-6 (RLJ) and the inverse-power (IP) potentials. The RLJ potential appears naturally in the liquid-state perturbation theory of the LJ system and so its structure and static thermodynamic properties have been studied intensively. Among the few studies related to transport properties of RLJ fluids, we can mention the molecular dynamics works of Straub,⁹ Heyes,¹⁰ and Nasrabad.¹¹ In their prediction of transport coefficients, these authors use schemes based on the similitude of the RLJ to hard spheres and thus introduce for the soft spheres equivalent hard-sphere diameters. For the calculation of the effective hard-sphere diameter, Straub⁹ proposed a dynamic criterion, Heyes¹⁰ used the so-called Boltzmann criterion, and Nasrabad¹¹ employed the virial minimization method.

The IP potentials ($\varphi \propto 1/r^n$) possess a remarkable feature: For any given $n > 3$, their thermodynamic and structural properties are function of a single density-temperature variable. Actually, this feature has quite deep roots, for, the necessary scaling factor of the density suggests itself from

the level of the Hamiltonian.¹² Thus, the existence of thermodynamic scaling, of both static and transport properties, is due to the symmetries of the Hamiltonian. More recent works on the transport properties exhibit the thermodynamic scaling.^{13,14} The values of an (appropriately reduced) coefficient corresponding to different temperatures fall on a single master curve when plotted against the thermodynamically reduced density. For the IP fluids, however, there is a different master curve for different values of the exponent n .

A type of scaling closely related to that exhibited by the IP potentials has been shown to govern the transport properties of many real fluids.^{15–17} This is a temperature-density scaling that produces a single master curve for the reduced diffusion and viscosity coefficients of each system. Model potentials have also been studied by simulation.^{18,19} In these works, models incorporating attractive forces are shown to follow the scaling, but not the simple RLJ fluid. In an independent line of work, Dyre and co-workers^{20–22} have brought attention to the importance of correlations between the fluctuations in the virial and the potential energy of a fluid. It has been shown that, at high densities, strongly correlated liquids allow the type of temperature-density scaling previously studied by Roland and co-workers.

In this work, we focus our attention on a class of soft spheres that in some way resemble both the RLJ and the IP systems. The interaction potential is purely repulsive and has a finite range, just as the RLJ potential does. Moreover, these potentials are not conformal among themselves, that is, they constitute a family of functions of varying profile determined by a form parameter called the softness s . This parameter plays a role similar to that of $1/n$ in the IP systems.

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: xclassicx@gmail.com.

The phase diagram of these non-conformal soft-sphere (NCSS) fluids is relatively simple, and similar to that of the RLJ fluid, in that there is no liquid-vapour co-existence region. Thermodynamic properties and structure of NCSS have been calculated by molecular dynamics simulation and an analytical EoS has been proposed for the whole family of systems in a previous work.²³ Remarkably, the NCSS manifest a thermodynamic scaling of their static properties: the different isotherms for the compressibility factor of one system collapse into a single master curve; a similar scaling was shown for the internal energy. Further, the NCSS also show a stronger form of scaling: when reduced with adequate factors, the thermodynamic properties of all the fluids with different softness follow a unique universal curve. This surprising feature is reminiscent of a generalised corresponding-states behaviour, of the type found by Rosenfeld to be followed—although very approximately—by IP fluids.²⁴

The main purpose of this work is to find out whether—or to what extent—the transport properties of NCSS fluids follow the same types of scaling behaviour as do the static properties. This is done by focusing on one property, namely, the self-diffusion coefficient D , and by introducing a newly defined effective hard-sphere diameter. As a bonus, we shall show that this procedure leads to a highly accurate analytic expression for D as a function of the thermodynamic state.

The procedure used here to reach our aim is based on the introduction of an equivalent or effective hard-sphere diameter. This type of approach is well known in the study of static properties. Since the structure of a fluid is primarily determined by repulsive forces, perturbation approaches for dense fluids usually combine hard spheres, as a first approximation, with an effective diameter dependent on temperature and possibly on density. Thus, the properties of a fluid are obtained by assuming an effective hard-sphere diameter to be used in the expressions of the hard-sphere fluid. In the matter of transport coefficients, however, there is no equivalent to the hard-sphere-based perturbation theories. In spite of this limitation, it is known that the major contribution to D of the LJ systems arises from the RLJ of the interaction.⁹ This is the basis of effective-diameter approaches to transport properties of spherical repulsive particles.

The paper is organised as follows: In Sec. II, we introduce and briefly discuss the NCSS interactions, which determine the fluids of interest. In Sec. III, we present the self-diffusion coefficient, its macroscopic reduction, and its determination for dilute gases. These are then used in Sec. IV to discuss the mapping method used to determine the effective hard-sphere diameter. The results are presented and discussed in Sec. V. A general equation for the 1–1 collision integral of NCSS fluids is obtained here. The thermodynamic scaling and corresponding-states behaviour of the diffusion coefficient and of the mean-square displacement are also discussed in this part. It is made clear how the manifestation of these regularities rests upon the appropriate definition of the effective hard-sphere diameter. Finally, the main conclusions of this work are collected in Sec. VI. Here, we also discuss our result in the light of the temperature-density scaling of Roland and co-workers and of the virial-energy correlations introduced by Dyre and co-workers.

II. NON-CONFORMAL SOFT SPHERES

A recent theory proposing an extension to the principle of corresponding states is the approximate nonconformal theory (ANC).²⁵ This theory considers a family of potentials that differ in their profile (nonconformal potentials) where each potential is characterized by three molecular parameters. Here, conformal potential is used in the sense of corresponding states theory.²⁶ The parameters are the location of the minimum (δ_m), the potential well depth (ε), and the softness of the potential (s). The softness takes into account the nonconformality of the potentials and measures the ratio of the slopes of two of them, one with softness s and a reference with softness $s = 1$.

The ANC potentials lead to very accurate thermodynamic properties of many real substances in the gaseous phase,^{27,28} and to some extent in the liquid state.^{29,30} In this sense, the softness parameter s is shown to be an adequate form parameter that defines the profile of the interactions. These potentials are given by

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

where $\zeta^3 = 1 + [(r/\delta_m)^3 - 1]/s$ and $a = 0.0957389$ is chosen to reproduce the experimental second virial coefficient, $B(T)$, data for argon.²⁵ It is important to stress that ANC functions cover continuously the whole range from the argon-like Kihara potential, obtained from Eq. (1) with $s = 1$, to the hard-sphere (HS) potential obtained with $s = 0$. The position r_0 of the point where $\varphi_{\text{anc}}(r)$ becomes zero is a function of the softness s . It is interesting to consider the ANC potential that is almost conformal to the Lennard-Jones 12-6 (LJ); this is obtained by looking for the ANC potential with the same distance between the minimum δ_m and r_0 as LJ, which equals $(1 - 2^{-1/6})\delta_m$. This value of the softness for the LJ-like ANC function is $s = 1.09399$.

The NCSS of interest are built by truncating the attractive part of φ_{anc} at the potential minimum $r = \delta_m$ and by adding the depth ε to the repulsive part

$$\varphi_{\text{ss}}(r) = \begin{cases} \varphi_{\text{anc}}(r) + \varepsilon & r \leq \delta_m, \\ 0 & r > \delta_m. \end{cases} \quad (2)$$

For these NCSS, as well as for the repulsive + attractive ANC fluids, the second virial coefficient can be written in terms of a reference²⁵

$$B_{\text{ss}}(T^*, s) = \frac{2}{3}\pi\delta_m^3 + s \left[B_{\text{ss}}(T^*, s = 1) - \frac{2}{3}\pi\delta_m^3 \right], \quad (3)$$

where $T^* = k_B T/\varepsilon$ is the reduced temperature, k_B is Boltzmann constant and $B_{\text{ss}}(T^*, s = 1)$ is the reference virial coefficient. In other words, it is only necessary to compute the second virial coefficient for $s = 1$ in order to know B_{ss} for the whole ANC family.

In Figure 1, the intermolecular potentials φ_{ss} for several values of the softness, including the HS limit and the RLJ-like potential ($s = 1.09399$), are presented.

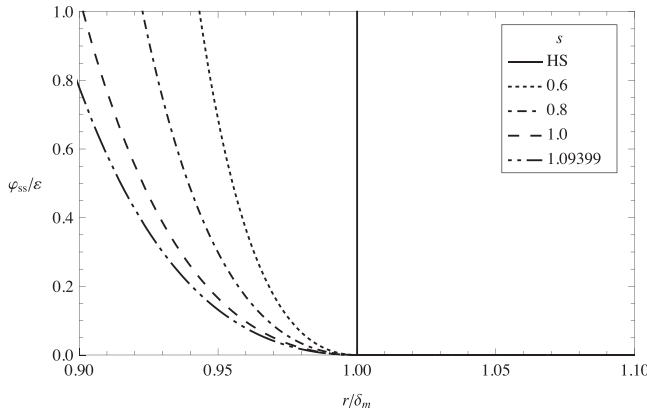


FIG. 1. Intermolecular potentials of non-conformal soft-sphere systems for different values of the softness s . The potential with $s = 1.09399$ is close to a RLJ system. The HS limit is obtained when $s \rightarrow 0$.

Here, we consider a fluid composed of N molecules contained in a volume V that interact via a pairwise potential $\varphi_{ss}(r)$.

III. SELF-DIFFUSION COEFFICIENT

According to standard equilibrium statistical mechanics, transport properties of fluids can be computed by two equivalents methods. The first formalism is the Green-Kubo method, in which the transport coefficients are obtained as integrals of time correlation functions of the thermodynamic fluxes. The second is the Einstein approach in which, for example, the diffusion coefficient is obtained as the long-time limit of the slope of the mean-square displacement.³¹ In this work, the Einstein relation was chosen for that purpose.

A. Reduction of the self-diffusion coefficient

The self-diffusion coefficient, D , is obtained through the mean-square displacement,

$$\langle \Delta \vec{r}^2 \rangle(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2, \quad (4)$$

as

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{d}{dt} \langle \Delta \vec{r}^2 \rangle(t), \quad (5)$$

where $\vec{r}_i(t)$ is the position of molecule i at a time t and N denotes the number of particles.

It is well known that thermodynamic and transport properties of a hard-sphere system, when appropriately reduced, are functions of the packing fraction. The reduction can be made with the independent thermodynamic variables (temperature and density) possibly combined with molecular parameters (the HS diameter). We expect a similar reduction to work for soft spheres, since the behaviour of their thermodynamic properties is similar to that of the hard spheres. Nevertheless, there is no unique criterium to choose the HS diameter of soft spheres, and further, some recipes give state-dependent diameters. Because of that, following Rosenfeld,²⁴ we choose only macroscopic reduction variables for the self-diffusion

coefficient

$$\tilde{D} = D\rho^{1/3} \left(\frac{k_B T}{m} \right)^{-1/2}. \quad (6)$$

We use the tilde symbol ($\tilde{}$) to denote quantities reduced in this macroscopic manner. This form of the reduced transport coefficients is suggested by elementary kinetic theory for a dense medium of particles with a mean free path of the order of the average interparticle distance.²⁴

B. Self-diffusion coefficient of dilute gases

In the Chapman-Enskog theory,³² the transport properties of dilute gases can be expressed in terms of a set of collision integrals if the intermolecular potential is known. Assuming a spherical pair potential, the reduced collision integrals are defined by³³

$$\begin{aligned} \Omega^{(l,k)*}(T^*) &= [(k+1)!(T^*)^{k+2}]^{-1} \\ &\times \int_0^\infty Q^{(l)*}(E^*) \exp\left(-\frac{E^*}{T^*}\right) (E^*)^{k+1} dE^*, \end{aligned} \quad (7)$$

where $Q^{(l)*}(E^*)$ is the reduced collision section, defined by

$$Q^{(l)*}(E^*) = 2 \left[1 - \frac{1 + (-1)^l}{2(l+1)} \right] \int_0^\infty (1 - \cos^l(\chi)) b^* db^* \quad (8)$$

and the deflection angle χ is given by

$$\chi = \pi - 2b^* \int_{r_m^*}^\infty \left(1 - \frac{b^{*2}}{r^{*2}} - \frac{\varphi^*(r^*)}{E^*} \right)^{-1/2} \frac{dr^*}{r^{*2}}, \quad (9)$$

where $r^* = r/\delta_m$, $b^* = b/\delta_m$, φ^* , E^* , and r_m^* are, respectively, the reduced distance, impact parameter, potential, relative kinetic energy, and distance of closest approach. The latter is determined from the largest positive real root of the expression

$$1 - \frac{b^{*2}}{r^{*2}} - \frac{\varphi^*(r^*)}{E^*} = 0.$$

In terms of the collision integral, $\Omega^{(1,1)*}$, the kinetic-theory expression for the self-diffusion coefficient of a pure dilute gas of molecular mass m at a temperature T becomes³³

$$D_o = \frac{3}{8\rho\delta_m^2\Omega^{(1,1)*}} \left(\frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} f_D, \quad (10)$$

where the subscript “o” means *in the very low density regime*, and f_D is a higher-order correction factor, which normally differs from unity by only 1%, so that we will take it to be unity.

We shall need the same coefficient for hard spheres, where the reduced collision integral is equal to unity, and Eq. (10) simplifies to

$$D_o^{\text{hs}} = \frac{3}{8\rho\sigma^2} \left(\frac{k_B T}{\pi m} \right)^{1/2}, \quad (11)$$

where σ is the diameter of the hard spheres.

IV. EFFECTIVE HARD-SPHERE DIAMETER

In the approach proposed here, the property of interest is obtained by defining an effective hard-sphere diameter (EHSD) σ_{eff} , to be substituted in the corresponding expression of a hard-sphere fluid. For the reduced self-diffusion coefficient, the EHSD is therefore defined implicitly by

$$\tilde{D}(T, \rho) = \tilde{D}^{\text{hs}}(\rho; \sigma_{\text{eff}}[T, \rho]), \quad (12)$$

where T and ρ stand for absolute temperature and number density, respectively. It is important to point out to the selection of \tilde{D} instead of $D^* = D\delta_m^{-1}(\varepsilon/m)^{-1/2}$ as the adequate reduced form. This choice will permit us to exhibit the thermodynamic scaling of D .

A. Mapping method

It is a method that was proposed by del Río^{34,35} for dealing with IP fluids and here we extend its application to transport properties. The main features of this approach are: first, an equality of the type of Eq. (12) for the property of interest, second the virial expansion of such property, and third a density expansion of the effective packing volume $\pi\sigma_{\text{eff}}^3/6$. This approach for the thermodynamic properties was also used later by Braňka and Heyes.³⁶ Nonetheless, in transport properties there is no equivalent of virial expansions. However, in the low-density regime, kinetic theory allows us to express the transport coefficients in terms of collision integrals as in Eq. (10).

Therefore, we have chosen to map the low density limit of Eq. (12), that is,

$$\tilde{D}(T, \rho)_0 = \tilde{D}^{\text{hs}}(\rho; \sigma_{\text{eff}}[T, \rho])_0. \quad (13)$$

The left-hand side then contains the collision integral of the system of interest, Eq. (10), whereas the right-hand side is expressed in terms of diameter σ_{eff} of the hard spheres, Eq. (11). Thus, making the substitutions and simplifying, the effective hard-sphere diameter is found from

$$\sigma_{\text{eff}}^2/\delta_m^2 = \Omega^{(1,1)*}, \quad (14)$$

the corresponding packing fraction is defined in terms of the HS diameter

$$\eta_{\text{eff}} = \frac{\pi}{6}\rho\sigma_{\text{eff}}^3, \quad (15)$$

so that substitution from (14) gives the packing fraction of the NCSS

$$\eta_{\text{eff}} = \frac{\pi}{6}\rho\delta_m^3\Omega^{(1,1)*3/2}. \quad (16)$$

For the sake of clarity, it is deemed convenient to define the packing fraction only in relation to the HS system, where its meaning is most transparent. This packing fraction will depend not only on the system, but also on the property being considered. Even if the definition (15) is the same for a static property such as the pressure, the equivalent to (16) is different and involves the second virial coefficient.²³ The soft spheres look more or less packed depending on the property. For systems with a realistic repulsive interaction, the EHSD is found to be a monotonic function of temperature

that decreases with increasing T due to the soft nature of the potential.

V. RESULTS

In this section, we present details of the simulations performed, the simulation results for the diffusion coefficient of NCSS and analyse these by means of the appropriate diameter (14). Since this equation involves $\Omega^{(1,1)*}$, we shall also present an important result for this integral of the NCSS.

Physical variables were reduced with the potential parameters, δ_m and ε , and the molecular mass m . Quantities reduced in this way are denoted with an asterisk (*).

A. Simulation details

We have performed molecular dynamics simulations³⁷ with $N = 4000$ particles in a volume V and have rescaled the velocities of the particles in order to keep the temperature constant. From previous studies of size-dependence of transport coefficients in the RLJ fluid,^{10,11} the finite-size effects can be practically neglected for a system with $N = 4000$. The systems studied were $s = 0.6, 0.8, 1.0$, and 1.09399 . The selected reduced temperatures were $T^* = 1, 2$, and 4 . For each temperature, reduced densities $\rho^* = \delta_m^3 N/V = \delta_m^3 \rho = 0.2, 0.4, 0.6$, and 0.8 were chosen. These densities span the whole stable fluid region accessible to all the systems considered. Newton's equations of motion were integrated using the velocity Verlet algorithm with a time step $dt^* = dt(\varepsilon/m\delta_m^2)^{1/2} = 0.003$. A cubic simulation box and periodic boundary conditions were used. The mean-square-displacement calculations were based on the unfolded positions of the molecules. The runs were allowed to equilibrate over 100 000 time steps before the data were extracted as time averages over 1 000 000 time steps.

B. Collision integrals

The integrals (7), (8), and (9) were computed numerically for the NCSS systems $s = 0.2, 0.4, \dots, 1$. As a general trend, the cross section and the collision integrals are monotonic decreasing functions of E^* and T^* , respectively. It is found that the behaviour of $\Omega^{(1,1)*}$ for $s = \text{constant}$ is very smooth—and actually similar to that of $B_{\text{ss}}(T)$ and higher virial coefficients.²³

This similarity prompted us to look for a relation similar to (3); indeed, we found that the expression

$$\{\Omega^{(1,1)*}(T^*, s)\}^{3/2} = 1 + s[\{\Omega^{(1,1)*}(T^*, s = 1)\}^{3/2} - 1] \quad (17)$$

holds to very good approximation. Equation (17) implies that $\Omega^{(1,1)*}$, for a given s , is known if the collision integral for $s = 1$ is computed. The accuracy of this relation can be shown by the agreement of Eq. (17) with the direct numerical results. Further, the same Eq. (17) also implies that the parametric plot of $\Omega^{(1,1)*3/2}$ should be a straight line when plotted against the same quantity calculated for $s = 1$, and that the slope of such a line should be precisely equal to s . As shown by Figure 2, these parametric plots are very close to straight lines.

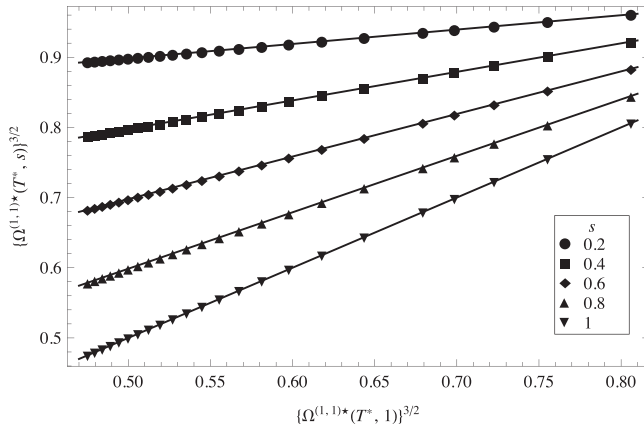


FIG. 2. Parametric plots of collision integral $\Omega^{(1,1)*}$ of the soft spheres. The symbols are results of numerical integration and the lines are straight-line fits to the points.

Indeed, the average coefficient of determination of the fit to the straight lines is 0.99, and the slope of each line is very close to the corresponding softness, for instance, for $s = 0.2$ the slope is 0.204.

It is also worthwhile to point out that Eq. (17) is satisfied exactly in the HS limit $s = 0$, $\Omega^{(1,1)*} = 1$.

To complete the knowledge of $\Omega^{(1,1)*}(s)$, we have fitted an empirical expression to the numerical result for $s = 1$. The following is based on the work of Jiu-Xun³⁸

$$\{\Omega^{(1,1)*}(T^*, 1)\}^{3/2} = \omega_0 + \omega_1 T^{*1/4} + \omega_2 T^{*3/4} + \omega_3 \ln(T^*), \quad (18)$$

where $\omega_0 = 0.866751$, $\omega_1 = -0.198041$, $\omega_2 = 0.0102885$, and $\omega_3 = -0.042694$ and for which $0.2 \leq T^* \leq 16$.

Therefore, the collision integrals $\Omega^{(1,1)*}$ of the NCSS system for arbitrary $0 \leq s \leq 1.1$ can be written explicitly in terms of s and of the corresponding collision integral of the NCSS reference ($s = 1$) by Eqs. (17) and (18). This determines the desired EBSD by Eq. (14).

C. Diffusion coefficient and thermodynamic scaling

We now apply the knowledge of the collision integrals of the NCSS systems, for which analytic expressions have been given above, and the EBSD approach to construct an equation of state for the self-diffusion coefficient at finite densities. Since the properties are to be mapped onto those of the HS fluid, we need first an equation for the diffusion coefficient of hard spheres at finite densities. For that purpose, we have chosen the expression of Heyes *et al.*³⁹ in terms of the packing fraction, which may be written as

$$\tilde{D}^{\text{hs}} / \tilde{D}_E^{\text{hs}} = 1 + a_1 \eta + a_2 \eta^2 + a_3 \eta^3 + a_4 \eta^4 + a_5 \eta^5, \quad (19)$$

where

$$\tilde{D}_E^{\text{hs}} = 1.01896 \tilde{D}_0^{\text{hs}} / g(\sigma^+) \quad (20)$$

is Enskog's prediction for the HS self-diffusion coefficient³² and

$$\tilde{D}_0^{\text{hs}} = \frac{3(\pi/6)^{2/3}}{8\pi^{1/2}} \eta^{-2/3} \quad (21)$$

is the reduced HS self-diffusion coefficient in the low density regime, from Eq. (11). The coefficients of Eq. (19) are given in the work of Heyes *et al.*³⁹ Here, we have chosen the simple but accurate Carnahan-Starling expression for the radial distribution function at contact, $g(\sigma^+)$.⁴⁰ Of course, we still need to calculate the EBSD that goes into the packing fraction in Eqs. (19) and (21). This is done via Eqs. (14), (17), and (18). The end result is simply obtained substituting η_{eff} from Eq. (16) in Eq. (19) to give the NCSS equation

$$\tilde{D}^{\text{ss}}(\rho, T) = \tilde{D}^{\text{hs}}(\eta_{\text{eff}}(\rho, T)). \quad (22)$$

This equation is explicit in s and the thermodynamic variables ρ and T . Being built on the Heyes *et al.*³⁹ HS expression that is very accurate, we expect this equation to be reliable for NCSS with small softness s . All the information about the specific NCSS of interest is introduced by the collision integral in Eq. (14). Hence, the same procedure can be followed for other systems of soft spheres for which the collision integrals are known, see for instance Ref. 24. Nevertheless, since the mapping in Eq. (16) was obtained at low densities, it is not clear beforehand how good an approximation it is when the density is increased. Thus, we have to test it to see how good it is for the softer NCSS and for high densities. We should notice the formal resemblance of Eqs. (12) and (22). The first of these equations, however, is the definition of the effective diameter for any density, whereas the second is the equation of state for the self-diffusion coefficient.

Figure 3 shows the reduced self-diffusion coefficient as a function of ρ^* for several values of softness s , including HS, at a temperature $T^* = 1$. It can be seen that, for any given softness, \tilde{D} decreases with increasing density; this behaviour is of course similar to that of IP potentials. One can see also in the figure that \tilde{D} increases with the softness, that is, softer particles are more mobile. The behaviour for $T^* = 1$ with ρ^* in Figure 3 is typical, similar for other values of T^* . The next plot, in Fig. 4, shows the dependence of \tilde{D} on T^* at the constant density $\rho^* = 0.4$ for the same systems as those in Fig. 3. The particles are seen to diffuse more readily as the temperature increases and the systems with harder particles (smaller s) tend toward the HS limit. It is

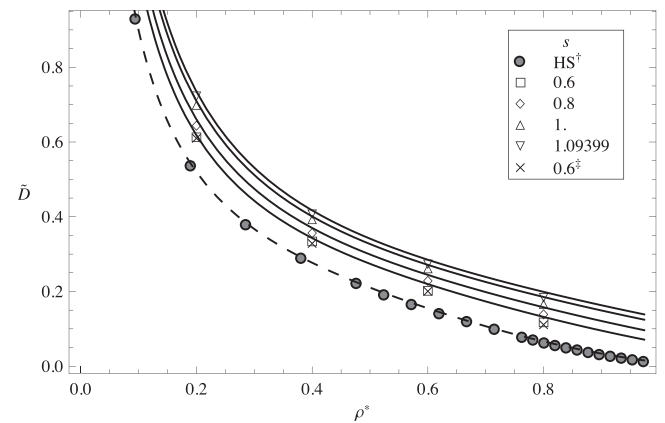


FIG. 3. Reduced self-diffusion coefficient, Eq. (6), against ρ^* of soft spheres for selected values of softness s at $T^* = 1$. The symbols are results of molecular dynamics simulations. [†]HS data are from Heyes *et al.* work.³⁹ [‡]Data computed with Green-Kubo approach.

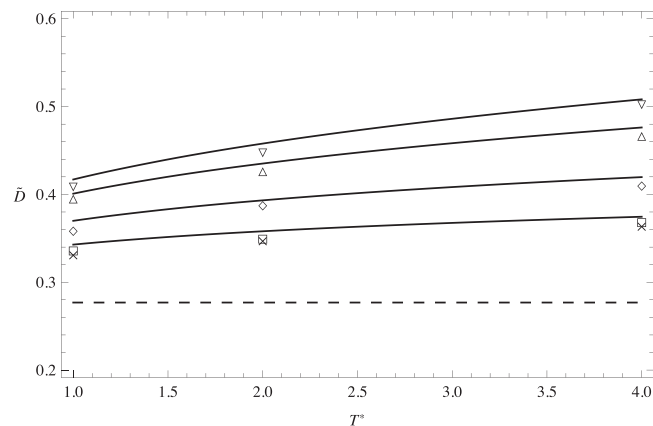


FIG. 4. Reduced self-diffusion coefficient, Eq. (6), against T^* at $\rho^* = 0.4$. The symbols have the same meaning as in Fig. 3. The dashed line is the hard-sphere limit for \tilde{D} at given ρ^* .

interesting to point out, in view of Figure 4, that the effect on \tilde{D} of increasing the softness has an effect similar to an increase in temperature.

These last Figures 3 and 4 also contain a comparison of the molecular dynamics results for \tilde{D} with the values predicted by Eq. (22) and some values for the diffusion calculated with the Green-Kubo approach for the system $s = 0.6$. It can be seen from Fig. 3 that this equation, when used with the appropriate HS diameter, agrees very well with the simulations. The errors can be better appreciated in the amplified scale of Fig. 4; they are estimated to be of at most 2%.

In the treatment of the compressibility factor Z of the NCSS and other soft spheres via the mapping method, care must be taken at high densities, where the soft sphere system is in a stable fluid state whereas the corresponding hard sphere fluid may be metastable. Nevertheless, the equation for the diffusion coefficient by means of (22), should be meaningful at least in the whole range of a stable hard-sphere fluid, that is, in $0 < \rho^* < 0.943$.⁴¹

We now recall two very important features of the NCSS systems, found for instance in their compressibility factor Z and excess internal energy: The first is the fact that a set of distinct curves representing, for instance, Z of a specific system against density, drawn each for a different temperature, are made to fall into a *single* curve when an appropriate scaling of the density is used; this characteristic is known as thermodynamic scaling and is not exclusive of the NCSS, for the better known IP potential systems also exhibit it. But Z of NCSS fluids has a second regular characteristic: that is the reduction of the curves corresponding to *different* systems, into a single master curve.²³ This is a very interesting and exceptional feature of the NCSS fluids, and is unexpected insofar as the IP soft spheres do not show it.

In regard to the self-diffusion coefficient, once \tilde{D}^{ss} is written in terms of the effective packing fraction η_{eff} , the resulting equation is unique for all NCSS systems and all temperatures. The matter of whether the effective volumes are calculated accurately can then be settled by comparing the unique function $\tilde{D}^{ss}(\eta_{\text{eff}})$, obtained in our case using Eq. (19), with the computer simulation results plotted against

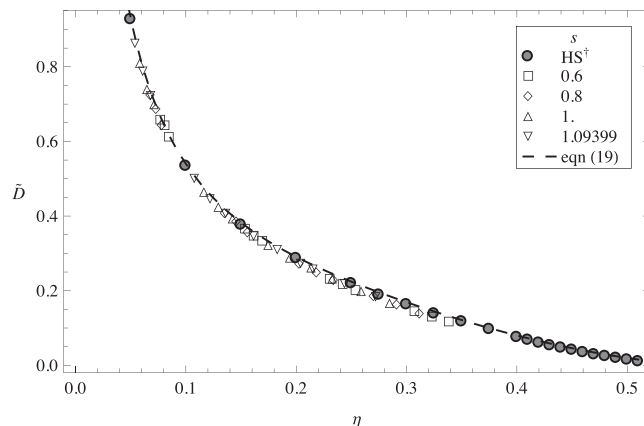


FIG. 5. Reduced self-diffusion coefficient, Eq. (6), of soft spheres as a function of packing fraction η . Simulation results are for several values of s , T^* , and ρ^* .

η_{eff} . In this way, the simulation results that correspond to different states (densities and temperatures) and systems (different softness s) will be ordered by the corresponding η_{eff} . In Figure 5, we plot the reduced self-diffusion coefficient \tilde{D}^{ss} against the effective packing fraction according to (16). From the figure, we see that the scaling holds to a very good approximation. We emphasize that this single fact carries a double meaning: the good accuracy of the equation for the diffusion coefficient, and the existence of a unique master curve. Further, it is worth stressing that the reduction of the \tilde{D}^{ss} values for different systems into a single master curve implies a corresponding-states behaviour, for a single point on the curve in Figure 5 represents different fluids each in a state corresponding to those of the others.

Figure 6 shows the relative deviation (percent) of \tilde{D}^{ss} , defined as $100 \times (\tilde{D}_{\text{sim}} - \tilde{D}_{\text{theo}}) / \tilde{D}_{\text{sim}}$ calculated with the same Heyes *et al.*³⁹ HS equation, but using for the effective diameter some of the more common criteria from the literature; these are the definitions of Boltzmann, B,⁴² of Barker-Henderson, BH,⁴³ and of Weeks-Chandler-Andersen,

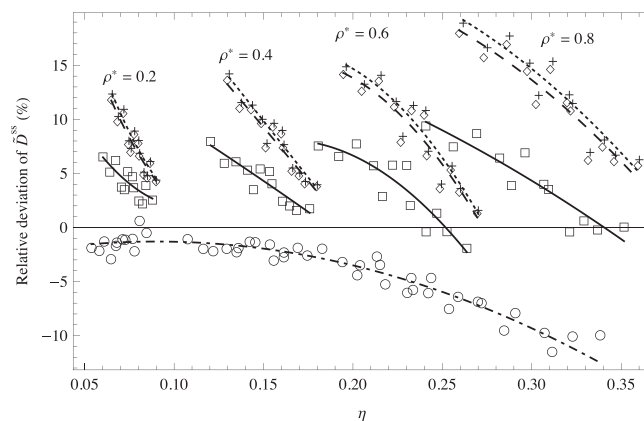


FIG. 6. Plot of relative deviations of the reduced self-diffusion coefficient. The effective diameter was calculated with: (○) mapping procedure, Eq. (14); (□) Boltzmann criterion;⁴² (◇) Barker-Henderson criterion;⁴³ and (+) WCA criterion at zero density limit.^{44,45} The lines are fits to each set of deviations: dotted-dashed line fit to (○), solid line fit to (□), long-dashed line fit to (◇), and short-dashed line fit to (+).

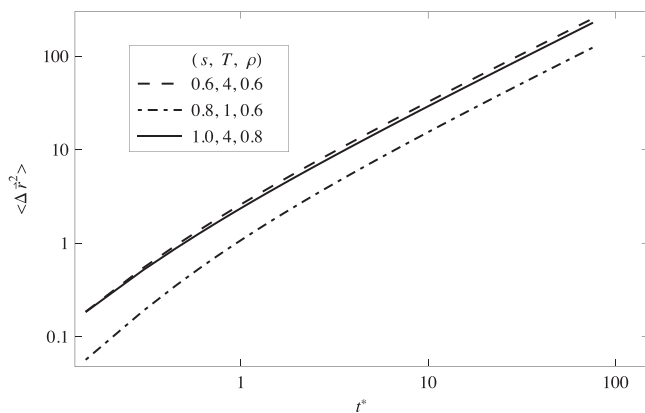


FIG. 7. Mean-squared displacement against t^* of soft spheres for selected values (s, T^*, ρ^*) : (0.6, 4, 0.6), (0.8, 1, 0.6), and (1.0, 4, 0.8). The effective packing fraction is $\eta \approx 0.23$.

WCA,^{44,45} as well as the one proposed here; lines in this figure are only to guide the eye. The reader can find a discussion of these criteria in Ref. 15. As can be seen, any one of the most common criteria produces relative deviations that are strongly density sensitive, i.e., each subset of symbols in the graph correspond to, from left to right, $\rho^* = 0.2, 0.4, 0.6$, and 0.8. The BH and WCA criteria give quite similar results, although these are worse than those from the B criterion, whose mean absolute deviation is of the same order as the criterion based on the collision integral. The same Figure 6 also shows that the choice of EHSD of this work, Eq. (14), gives a very systematic deviation, in general smaller than the other criteria. It is important to add that the curves equivalent to the master curve in Fig. 5 obtained with the B, BH, and WCA criteria are not single quasi-continuous curves, but rather present discontinuous sections reflecting the deviations in Fig. 6.

Hence, the EHSD-mapping method introduced in this work provides a very simple and accurate way to compute the self-diffusion coefficient of NCSS fluids.

D. Mean-squared displacement

The molecular dynamics results contain the mean-squared displacement $\langle \Delta \bar{r}^2 \rangle$ as a function of t^* of the NCSS systems studied. Figure 7 shows the typical shape of $\langle \Delta \bar{r}^2 \rangle$ for three systems at approximately $\eta = 0.23$. The systems have $s = 0.6, 0.8$, and 1.0 and are shown at the states $(T^* = 4, \rho^* = 0.6)$, $(1, 0.6)$, and $(4, 0.8)$, respectively. Although the systems have approximately the same packing fraction, the function $\langle \Delta \bar{r}^2 \rangle$ differs for different systems at the same time t^* . The interesting behaviour occurs when Eq. (5) is expressed in macroscopically reduced form, that is,

$$\tilde{D} = \lim_{\tilde{t} \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{d}{d\tilde{t}} \langle \Delta \bar{r}^2 \rangle(\tilde{t}) \rho^{*2/3}, \quad (23)$$

where $\tilde{t} = t\rho^{1/3}(k_B T/m)^{1/2} = t^* \rho^{*1/3} T^{*1/2}$ is the macroscopically reduced time. From the last equation, we can define a macroscopically reduced mean-square displacement as

$$\langle \Delta \bar{r}^2 \rangle(\tilde{t}) \rho^{*2/3}. \quad (24)$$

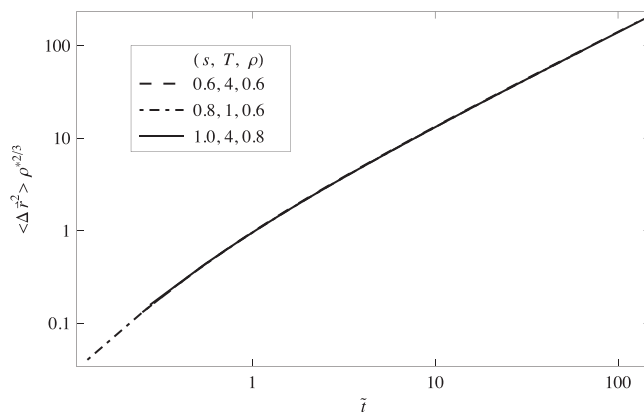


FIG. 8. Macroscopically-reduced mean-squared displacement against macroscopically reduced time \tilde{t} for the same values as Figure 7.

The behaviour of this mean-squared displacement with (reduced) time is shown in Figure 8, where the lines corresponding to the three systems-states of Fig. 7 now coincide to a great degree. This coincidence of different curves into just one is partly related to the also coincidental master curve of the diffusion coefficient \tilde{D} in Figure 5. Nevertheless, this coefficient is really related to the slope of $\langle \Delta \bar{r}^2 \rangle$ only for large times. Hence, the coincidence in the curves of the macroscopically reduced mean-squared displacement means that the scaling holds even from earlier times.

VI. CONCLUSIONS

The NCSS constitute a remarkable set of systems. We expect that the understanding of the thermodynamic scaling and corresponding states properties of these systems shall help the understanding of similar features found in real fluids.^{15,17}

There is a simple analytic equation relating the collision integral, $\Omega^{(1,1)*}$, for arbitrary softness, with the same integral for $s = 1$. The reduced self-diffusion coefficient is shown to follow a universal behaviour when plotted against the adequate packing fraction: all isotherms of different T and all systems of different s fall on a single master curve. Both, the collapse of different isotherms in one, and that of different systems in a unique curve, are the result of a single procedure, consisting in choosing an adequate macroscopic reduction for D and a packing fraction involving the appropriately defined effective HS diameter. We have shown that the diameter obtained from the *low density* mapping of \tilde{D}^{ss} into a hard-sphere \tilde{D}^{hs} , which involves $\Omega^{(1,1)*}$ as main characteristic of the specific fluid, leads to the scaling properties and to quite accurate prediction of the diffusion coefficient even at dense states. This prediction is considerably better than those based in other definitions of the effective hard-sphere diameter. The resulting equation for \tilde{D}^{ss} is explicit in s and the thermodynamic variables ρ and T , but all this dependence is contained within the variable η_{eff} . Although we only show the main results with the Einstein approach, we found similar results with the Green-Kubo approach.

We must point out that a procedure similar to the one used here can be used for other transport properties, such as the coefficient of shear viscosity. In this case, the effective

diameter would be defined in terms of the appropriate collision integral $\Omega^{(2,2)*}$. Given the systematic behaviour of the NCSS systems, it is expected that the mapping procedure can lead to a good prediction of the viscosities.

It is also worthwhile to point out that the mapping procedure does not depend on any particular feature of the interaction potentials, that is, the same procedure should work for other systems different from the NCSS as long as they have smooth purely repulsive potentials that do not differ too much from the hard-sphere fluid. Indeed, we found similar results applying our proposal to the D data from Nasrabad work.¹¹

Given the similarities of the NCSS systems to the RLJ, it is very likely that they can be shown to be strongly correlated.²² Although, from the work of Coslovich and Roland,¹⁹ it is known that in the RLJ system the proportionality factor in the correlation is state dependent and thus the system does not allow temperature-density scaling of the inverse power type. We should notice that the thermodynamic scaling, introduced in this work via the packing fraction, is effective at all densities of the fluid region of the phase diagram, and is not limited to very high densities.

ACKNOWLEDGMENTS

T.R.L. is grateful to CONACYT-México for a graduate scholarship. Computational resources for this work were provided by LSVP at UAM-I. This work was supported by project SEP-Conacyt-2008-105843.

Author J.A.M.R. acknowledges PROMEP for the financial support (Project No. 12311565).

- ¹G. D'Adamo, A. Pelissetto, and C. Pierleoni, *J. Chem. Phys.* **136**, 224905 (2012).
- ²C. P. Royall, W. C. K. Poon, and E. R. Weeks, *Soft Matter* **9**, 17 (2013).
- ³R. J. Wheatley, *J. Phys. Chem. B* **109**, 7463 (2005).
- ⁴B. H. Tan, K. C. Tam, Y. C. Lam, and C. B. Tan, *J. Rheol.* **48**, 915 (2004).
- ⁵H. Senff and W. Richtering, *J. Chem. Phys.* **111**, 1705 (1999).
- ⁶F. L. Verso, M. Tau, and L. Reatto, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 1505 (2003).
- ⁷J. Mewis, W. J. Frith, T. A. Strivens, and W. B. Russel, *AIChE J.* **35**, 415 (1989).
- ⁸V. Bardic, N. Malomuzh, and V. Sysoev, *J. Mol. Liq.* **120**, 27 (2005).
- ⁹J. E. Straub, *Mol. Phys.* **76**, 373 (1992).
- ¹⁰D. M. Heyes, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 376106 (2007).

- ¹¹A. E. Nasrabad, *J. Chem. Phys.* **129**, 244508 (2008).
- ¹²Y. Hiwatari, H. Matsuda, T. Ogawa, N. Ogita, and A. Ueda, *Prog. Theor. Phys.* **52**, 1105 (1974).
- ¹³D. M. Heyes and A. C. Brañka, *Mol. Phys.* **107**, 309 (2009).
- ¹⁴Y. Fomin, V. Brazhkin, and V. Ryzhov, *JETP Lett.* **95**, 320 (2012).
- ¹⁵C. M. Roland, S. Bair, and R. Casalini, *J. Chem. Phys.* **125**, 124508 (2006).
- ¹⁶E. R. Lopez, A. S. Pensado, M. J. P. Comunas, A. A. H. Padua, J. Fernandez, and K. R. Harris, *J. Chem. Phys.* **134**, 144507 (2011).
- ¹⁷D. Fragiadakis and C. M. Roland, *J. Chem. Phys.* **134**, 044504 (2011).
- ¹⁸D. Coslovich and C. M. Roland, *J. Phys. Chem. B* **112**, 1329 (2008).
- ¹⁹D. Coslovich and C. M. Roland, *J. Chem. Phys.* **131**, 151103 (2009).
- ²⁰N. P. Bailey, U. R. Pedersen, N. Gnan, T. B. Schroder, and J. C. Dyre, *J. Chem. Phys.* **129**, 184507 (2008).
- ²¹T. B. Schröder, U. R. Pedersen, N. P. Bailey, S. Toxvaerd, and J. C. Dyre, *Phys. Rev. E* **80**, 041502 (2009).
- ²²T. S. Ingebrigtsen, T. B. Schröder, and J. C. Dyre, *Phys. Rev. X* **2**, 011011 (2012).
- ²³T. Rodríguez-López and F. del Río, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 1440 (2012).
- ²⁴Y. Rosenfeld, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 5415 (1999).
- ²⁵F. del Río, J. E. Ramos, and I. A. McLure, *J. Phys. Chem. B* **102**, 10568 (1998).
- ²⁶J. Rowlinson and F. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures* (Butterworth Scientific, 1982), Chap. 7, pp. 261–263.
- ²⁷I. A. McLure, J. E. Ramos, and F. del Río, *J. Phys. Chem. B* **103**, 7019 (1999).
- ²⁸O. Guzmán and F. del Río, *J. Phys. B* **40**, 3989 (2007).
- ²⁹F. del Río, O. Guzmán, J. E. Ramos, and B. Ibarra-Tandi, *Fluid Phase Equilib.* **259**, 9 (2007).
- ³⁰F. del Río and O. Guzmán, *Mol. Phys.* **110**, 1261 (2012).
- ³¹R. Zwanzig, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **16**, 67 (1965).
- ³²S. Chapman and T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases*, 3rd ed. (Cambridge University Press, 1970), Chap. 9–10, pp. 149–196.
- ³³T. M. Reed and K. E. Gubbins, *Applied Statistical Mechanics; Thermodynamic and Transport Properties of Fluids* (McGraw-Hill, 1973), Chap. 12, pp. 361–368.
- ³⁴F. del Río, *Mol. Phys.* **42**, 217 (1981).
- ³⁵F. del Río, *Mol. Phys.* **76**, 29 (1992).
- ³⁶A. C. Brañka and D. M. Heyes, *Phys. Rev. E* **74**, 031202 (2006).
- ³⁷M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, USA, 1989), Chaps. 2–3, pp. 33–84.
- ³⁸S. Jiu-Xun, *Chin. Phys. Lett.* **20**, 180 (2003).
- ³⁹D. M. Heyes, M. J. Cass, J. G. Powles, and W. A. B. Evans, *J. Phys. Chem. B* **111**, 1455 (2007).
- ⁴⁰N. F. Carnahan and K. E. Starling, *J. Chem. Phys.* **51**, 635 (1969).
- ⁴¹M. D. Rintoul and S. Torquato, *J. Chem. Phys.* **105**, 9258 (1996); **107**, 2698 (1997).
- ⁴²D. Ben-Amotz and D. R. Herschbach, *J. Phys. Chem.* **94**, 1038 (1990).
- ⁴³J. A. Barker and D. Henderson, *J. Chem. Phys.* **47**, 4714 (1967).
- ⁴⁴H. C. Andersen, J. D. Weeks, and D. Chandler, *Phys. Rev. A* **4**, 1597 (1971).
- ⁴⁵J. D. Weeks, D. Chandler, and H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **54**, 5237 (1971).

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

UNA DESCRIPCIÓN MOLECULAR
DEL ESCALAMIENTO TERMODINÁMICO EN FLUIDOS

TESIS QUE PRESENTA
TONALLI RODRÍGUEZ LÓPEZ
PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

JURADO CALIFICADOR

DRA. ROSA MARÍA VELASCO BELMONT
PRESIDENTE

DR. JOSÉ INÉS JIMÉNEZ AQUINO
SECRETARIO

DR. FERNANDO DEL RÍO HAZA
VOCAL Y ASESOR

DR. ALEJANDRO GIL-VILLEGAS MONTIEL
VOCAL

DR. MARIANO LÓPEZ DE HARO



Casa abierta al tiempo

México, D.F.

Octubre de 2013