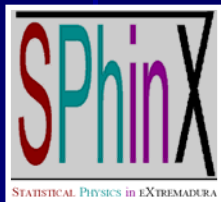


El fluido de esferas penetrables. Teoría y simulación

Andrés Santos

Universidad de Extremadura, Badajoz, España



Colaboradores:

Luis Acedo (Universidad de Salamanca, España)

Alexander Malijevský (Institute of Chemical Technology, Praga, Rep. Checa)

Santos Bravo Yuste (Universidad de Extremadura, España)

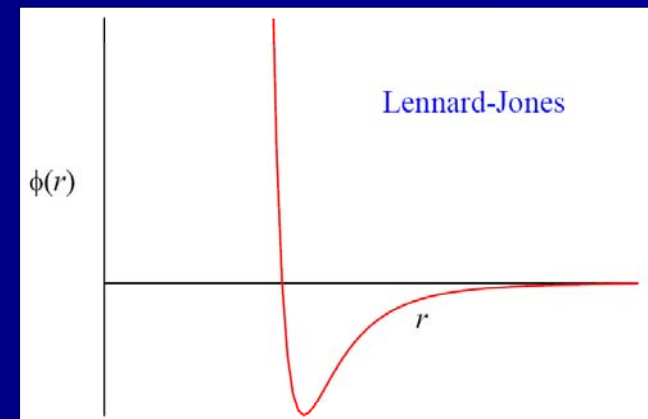
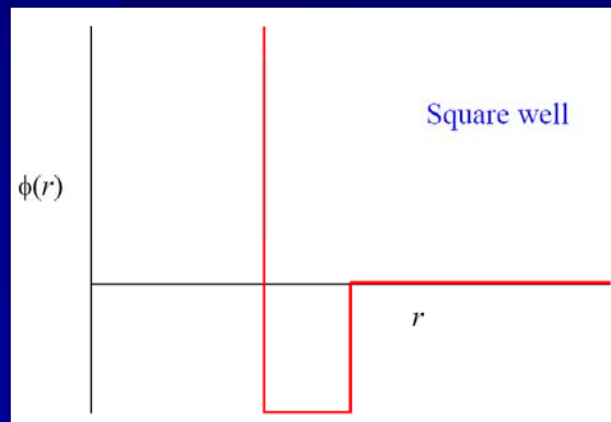
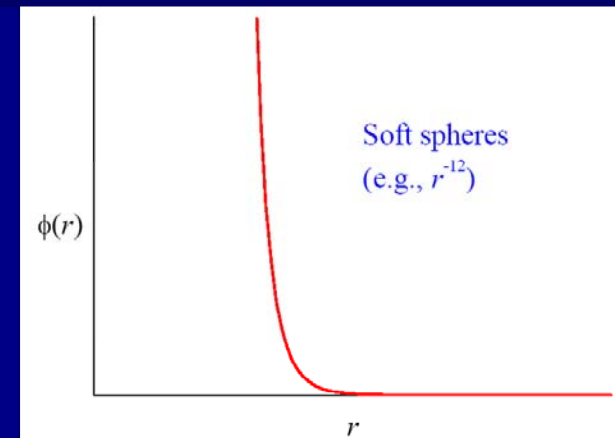
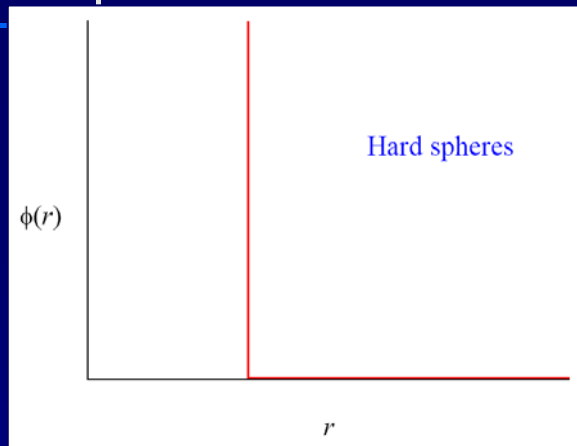
Contenido

- Interacciones efectivas en dispersiones coloidales. El modelo de esferas penetrables (PS).
- Algunos conceptos básicos de la mecánica estadística de líquidos en equilibrio.
- Propiedades exactas del fluido PS en el límite de temperaturas altas.
- Propiedades exactas del fluido PS para densidades bajas.
- Las aproximaciones de alta temperatura (HT) y de baja temperatura (LT).
- Comparación con simulaciones de Monte Carlo.
- Conclusiones.

Contenido

- Interacciones efectivas en dispersiones coloidales. El modelo de esferas penetrables (PS).
- Algunos conceptos básicos de la mecánica estadística de líquidos en equilibrio.
- Propiedades exactas del fluido PS en el límite de temperaturas altas.
- Propiedades exactas del fluido PS para densidades bajas.
- Las aproximaciones de alta temperatura (HT) y de baja temperatura (LT).
- Comparación con simulaciones de Monte Carlo.
- Conclusiones.

Tradicionalmente, la mecánica estadística de sistemas en equilibrio se ha aplicado a partículas que interactúan mediante potenciales *no acotados*, e.g.,



De hecho, los potenciales no acotados representan modelos útiles de las interacciones en sistemas *atómicos* ($\sigma \approx 1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$), pero también en algunas dispersiones *coloidales* ($1 \text{ nm} < \sigma < 1 \text{ }\mu\text{m}$).

Por ejemplo, la interacción efectiva entre dos partículas coloidales estabilizadas estéricamente es esencialmente de esfera dura (HS), quizás con una atracción de corto alcance por efectos de vaciamiento ("depletion").

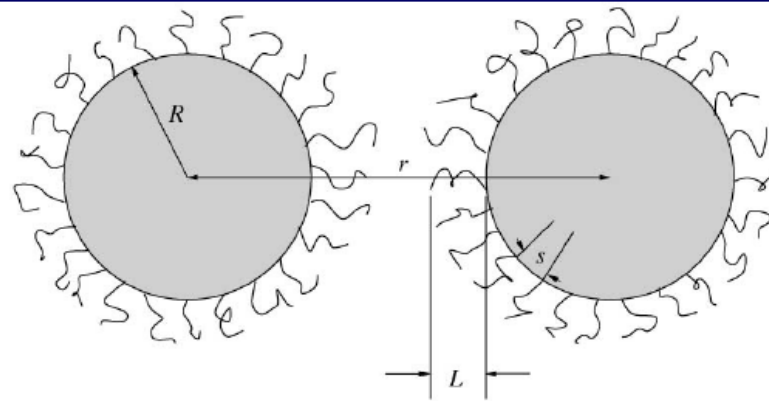


Fig. 4. Two sterically stabilized colloidal particles, each being covered with a polymeric brush whose height is L . The distance between neighboring anchored chains is denoted by s .

C.N. Likos / Physics Reports 348 (2001) 267–439

Por otro lado, la interacción efectiva en el caso de *polímeros estrella* en buenos solventes es *ultra-blanda* y diverge sólo logarítmicamente para distancias cortas.

C.N. Likos / *Physics Reports* 348 (2001) 267–439

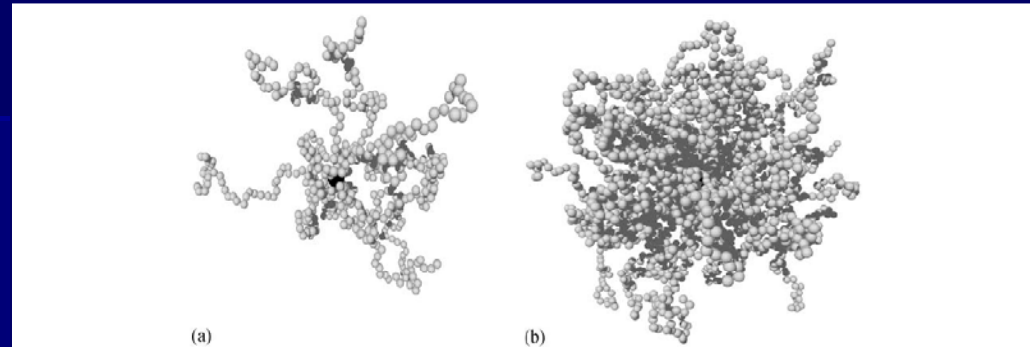


Fig. 37. Snapshots of star polymers in good solvents as obtained from MD simulations employing the model of Grest et al. [330] with: (a) $f = 10$, $N = 50$, and (b) $f = 50$, $N = 50$. For small f , the star looks like a fractal, aspherical object whereas for large f it resembles a spherical colloidal particle. (Taken from Ref. [331].)

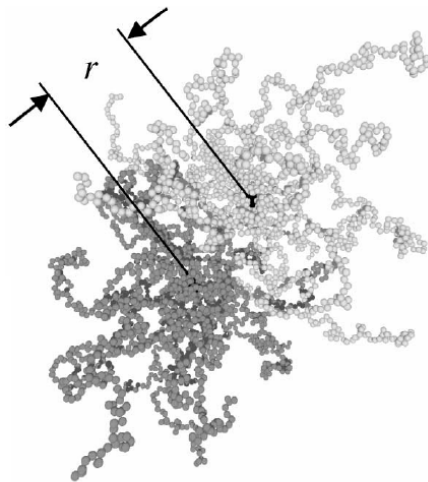


Fig. 42. Typical configuration for two stars with $f = 30$ and $N = 50$, as obtained from a simulation of Ref. [78], with r denoting the distance between their centers. (Courtesy of Arl)

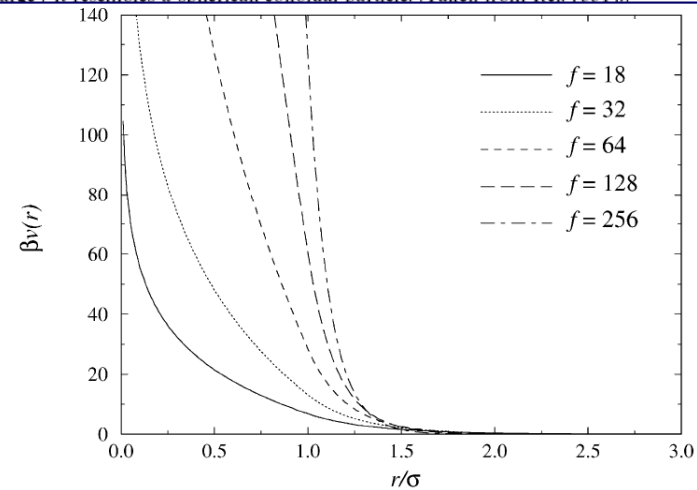


Fig. 40. The effective star-star potential of Eq. (5.57) for a number of different f -values. Notice that the potential becomes harder with increasing f , tending eventually to a HS interaction for $f \rightarrow \infty$.

¿Y en el caso de una disolución diluida de *cadena* *poliméricas* en un buen solvente?

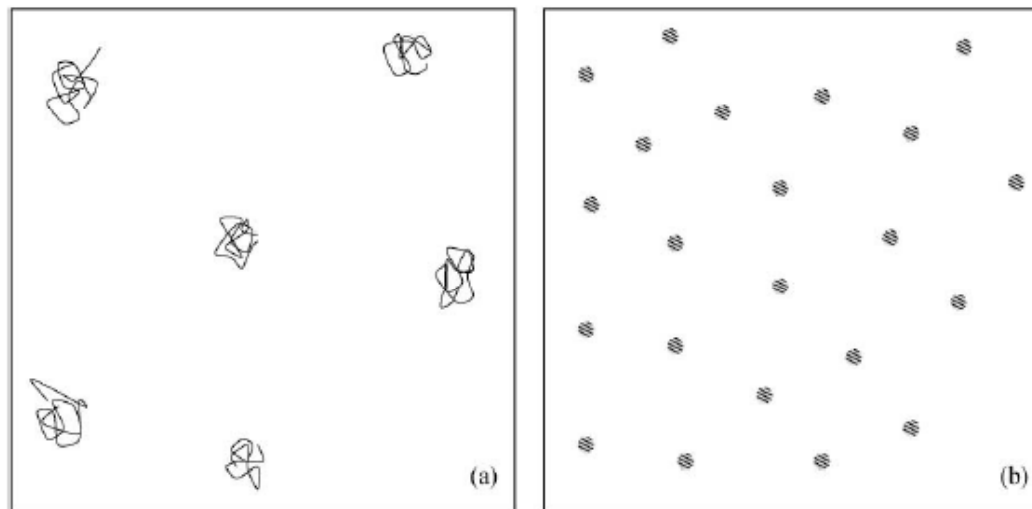


Fig. 13. A dilute polymer solution observed through two different microscopes. In (a) the microscope can resolve details above the monomer length whereas in (b) the microscope can only resolve details above the size of the chain. As a result, all length scales in (b) appear reduced with respect to those in (a) and the objects which appear as flexible chains in (a) show up as “point particles” in (b). Note that the field of view in (b) includes many more particles than in (a).

C.N. Likos / Physics Reports 348 (2001) 267–439

Dos cadenas poliméricas pueden "ocupar" el mismo espacio

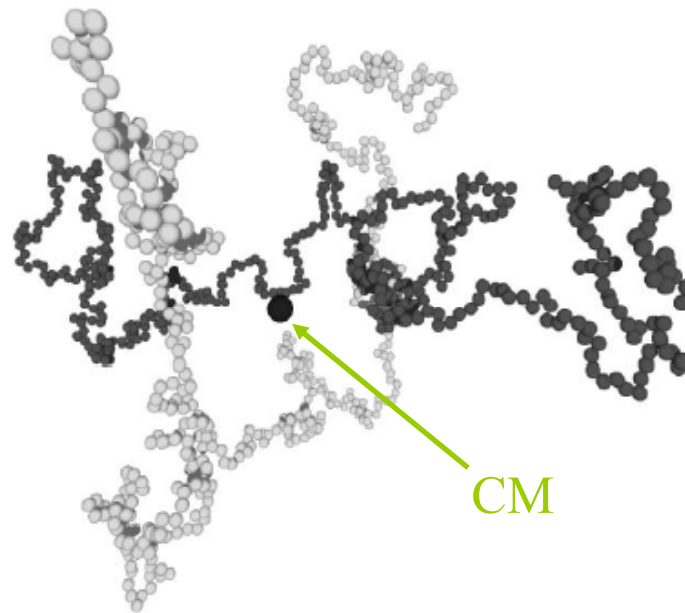
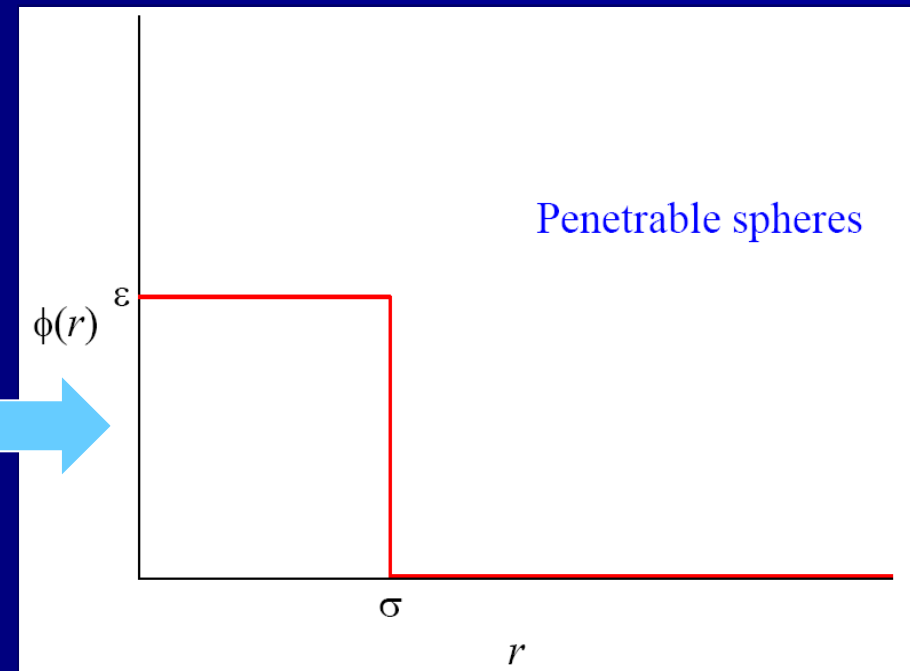
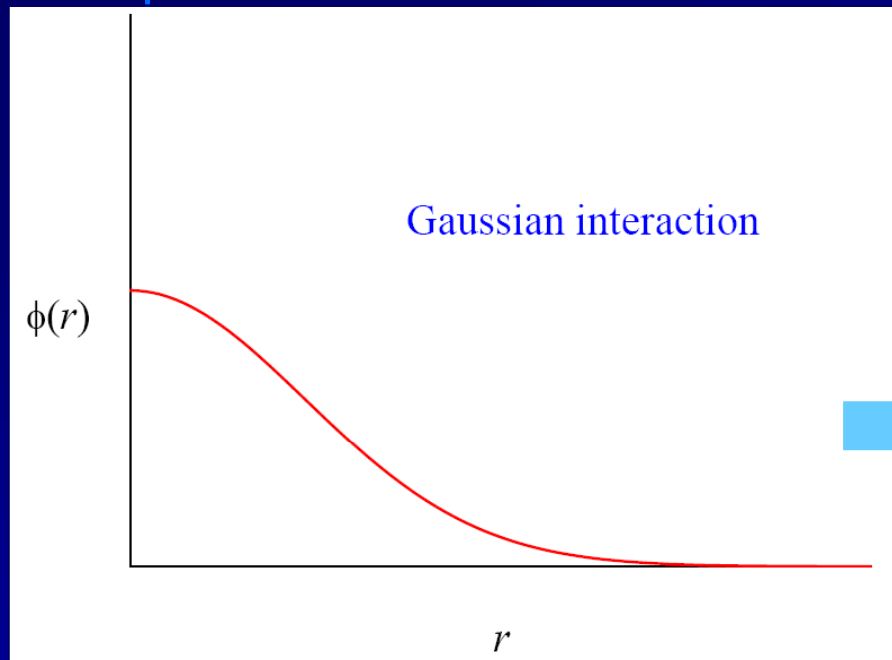


Fig. 14. A snapshot from a simulation involving two self-avoiding polymers. In this configuration, the centers of mass of the two chains (denoted by the big sphere) coincide, without violation of the excluded-volume conditions. (Courtesy of Arben Jusufi.)

C.N. Likos / Physics Reports 348 (2001) 267–439

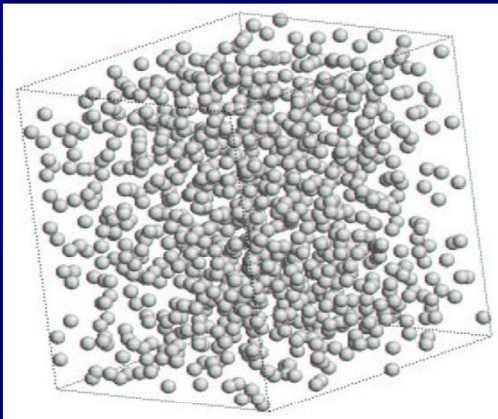
Interacción efectiva entre dos cadenas poliméricas en un buen solvente: Potenciales acotados, e.g.,



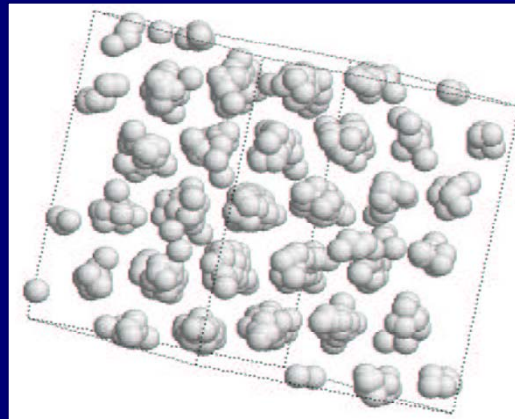
Simulaciones de Monte Carlo (Bianca Mladek, Universidad Técnica de Viena, 2003)

$$T^*=0.5$$

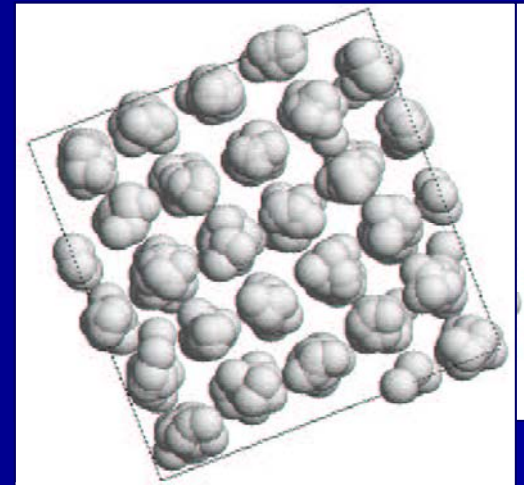
$$\rho\sigma^3=0.5$$



$$\rho\sigma^3=3.5$$



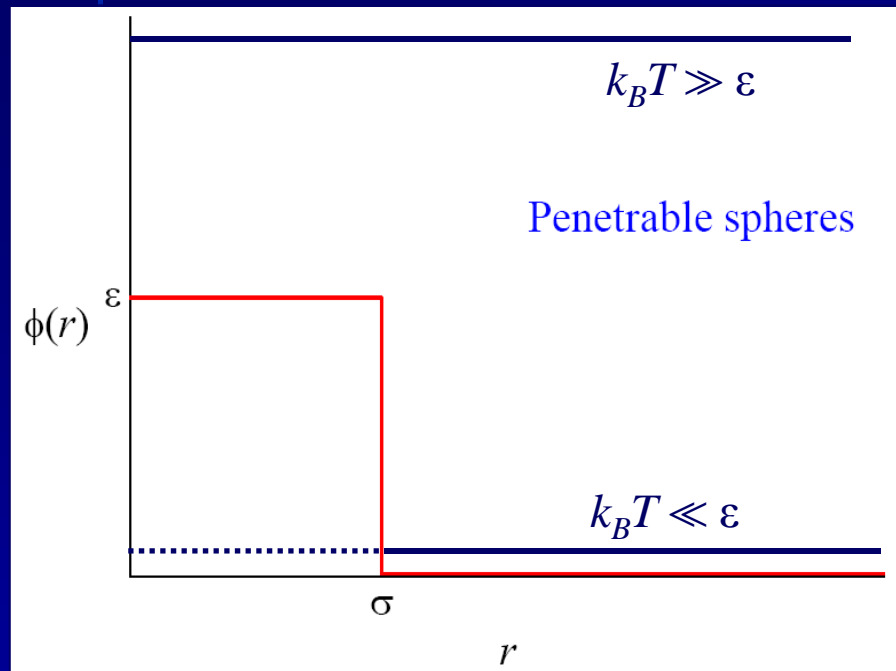
$$\rho\sigma^3=4.0$$



fluido

cristal

Objetivo: Obtener aproximaciones *analíticas* para las propiedades estructurales (en equilibrio) de un fluido de esferas penetrables (PS) y comparar esas expresiones con simulaciones de Monte Carlo



$$T^* \equiv k_B T / \epsilon$$

$T^* \rightarrow \infty$: gas ideal

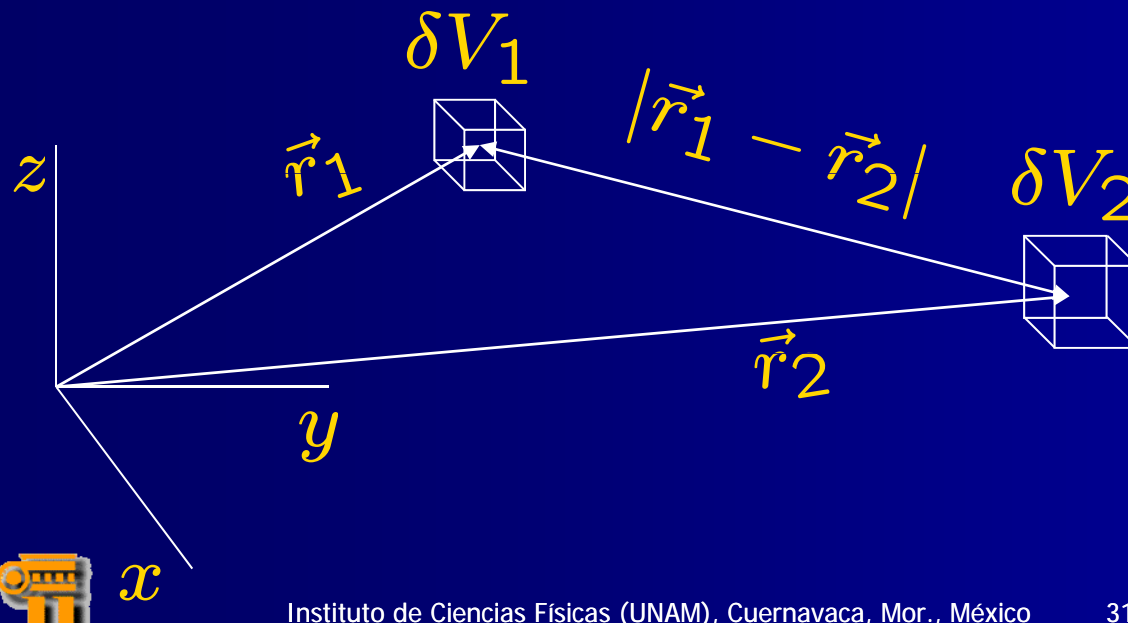
$T^* \rightarrow 0$: fluido de esferas duras

Contenido

- Interacciones efectivas en dispersiones coloidales. El modelo de esferas penetrables (PS).
- Algunos conceptos básicos de la mecánica estadística de líquidos en equilibrio.
- Propiedades exactas del fluido PS en el límite de temperaturas altas.
- Propiedades exactas del fluido PS para densidades bajas.
- Las aproximaciones de alta temperatura (HT) y de baja temperatura (LT).
- Comparación con simulaciones de Monte Carlo.
- Conclusiones.

Función de correlación de pares o función de distribución radial, $g(r)$

$$N_{\text{pares}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left(\frac{N}{V} \delta V_1 \right) \left(\frac{N}{V} \delta V_2 \right) g(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$$



Magnitudes relacionadas con $g(r)$

$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho^2 g(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$; $g(r)$: f. de distribución radial

$y(r) = e^{\phi(r)/k_B T} g(r)$: función cavidad

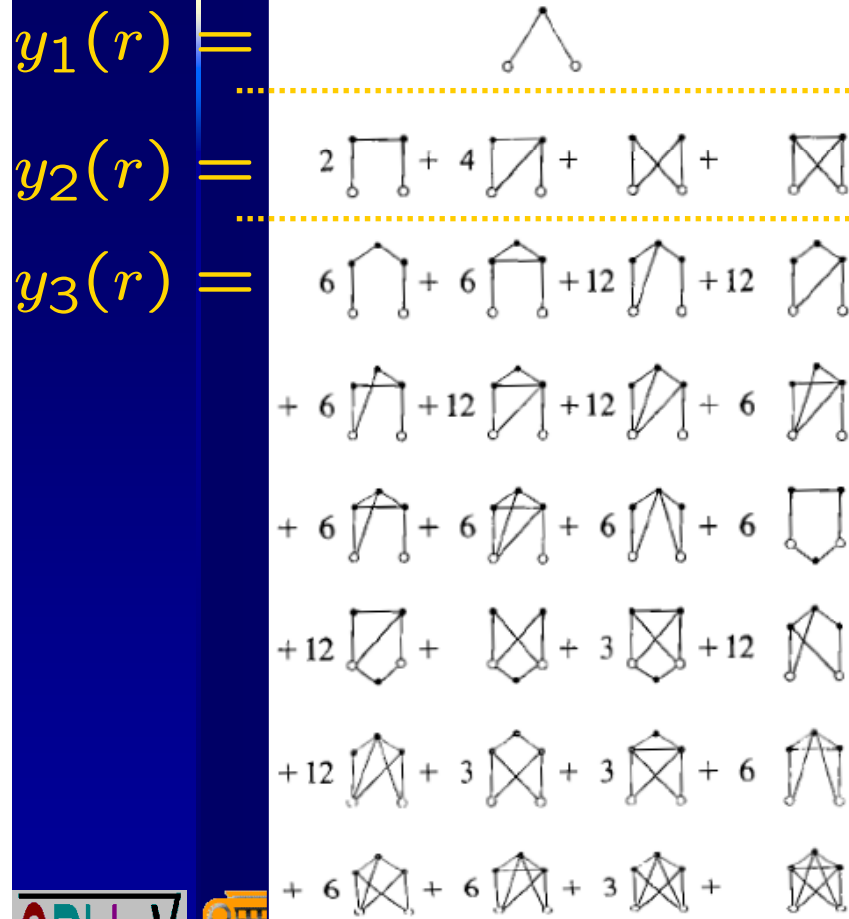
$h(r) = g(r) - 1$: función de correlación total

$c(r)$: función de correlación directa

$\tilde{c}(k) = \frac{\tilde{h}(k)}{1 + \rho \tilde{h}(k)}$: relación de Ornstein–Zernike

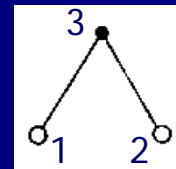
$S(k) = 1 + \rho \tilde{h}(k)$: factor de estructura

Desarrollo de la función de distribución radial en potencias de la densidad:

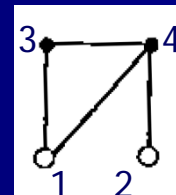
$$y(r) \equiv e^{\phi(r)/k_B T} g(r) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\rho^n}{n!} y_n(r)$$


$$f(r) = e^{-\phi(r)/k_B T} - 1$$

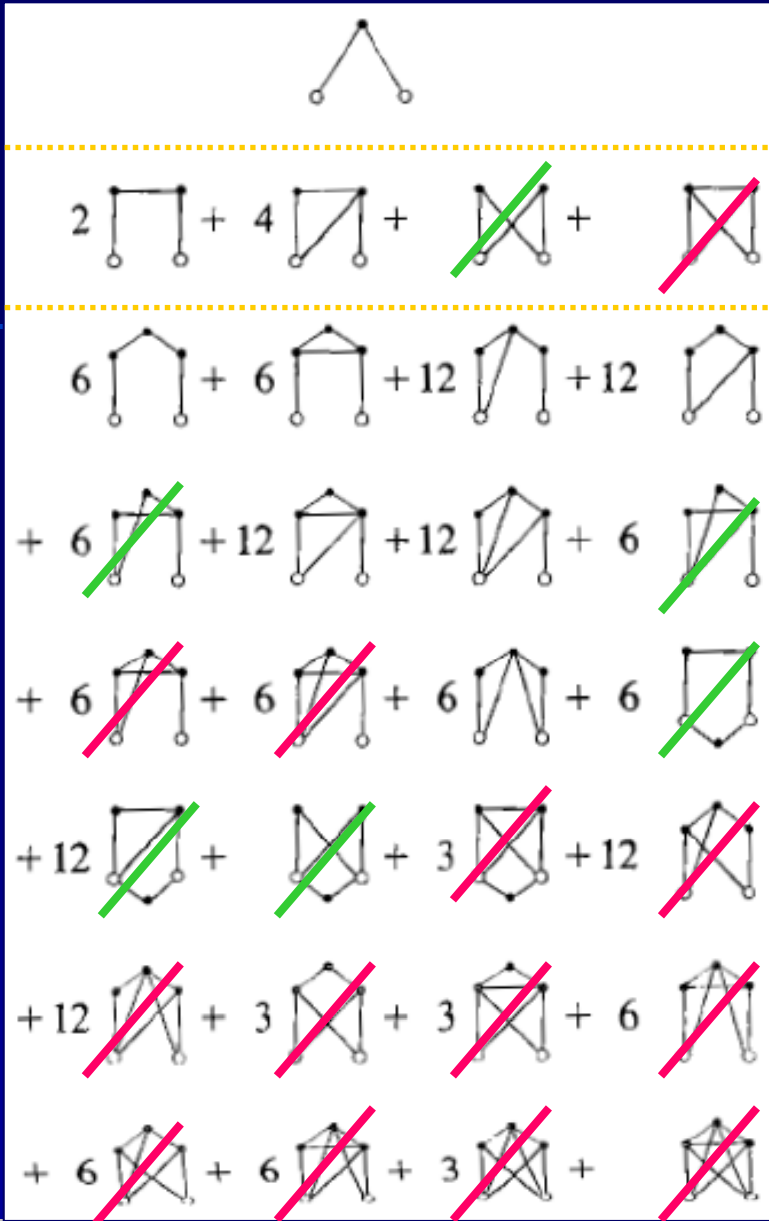
función de Mayer



$$= \int dr_3 f(r_{13}) f(r_{23})$$



$$= \int dr_3 \int dr_4 f(r_{13}) f(r_{34}) \times f(r_{24}) f(r_{14})$$



Relación de cierre HNC:
 $c(r) = g(r) - 1 - \ln y(r)$

Se desprecian los diagramas
 "Elementales"

Relación de cierre
 Percus–Yevick (PY):
 $c(r) = g(r) - y(r)$

Se desprecian los diagramas
 "Elementales" y "Haces (Bundle)"

Contenido

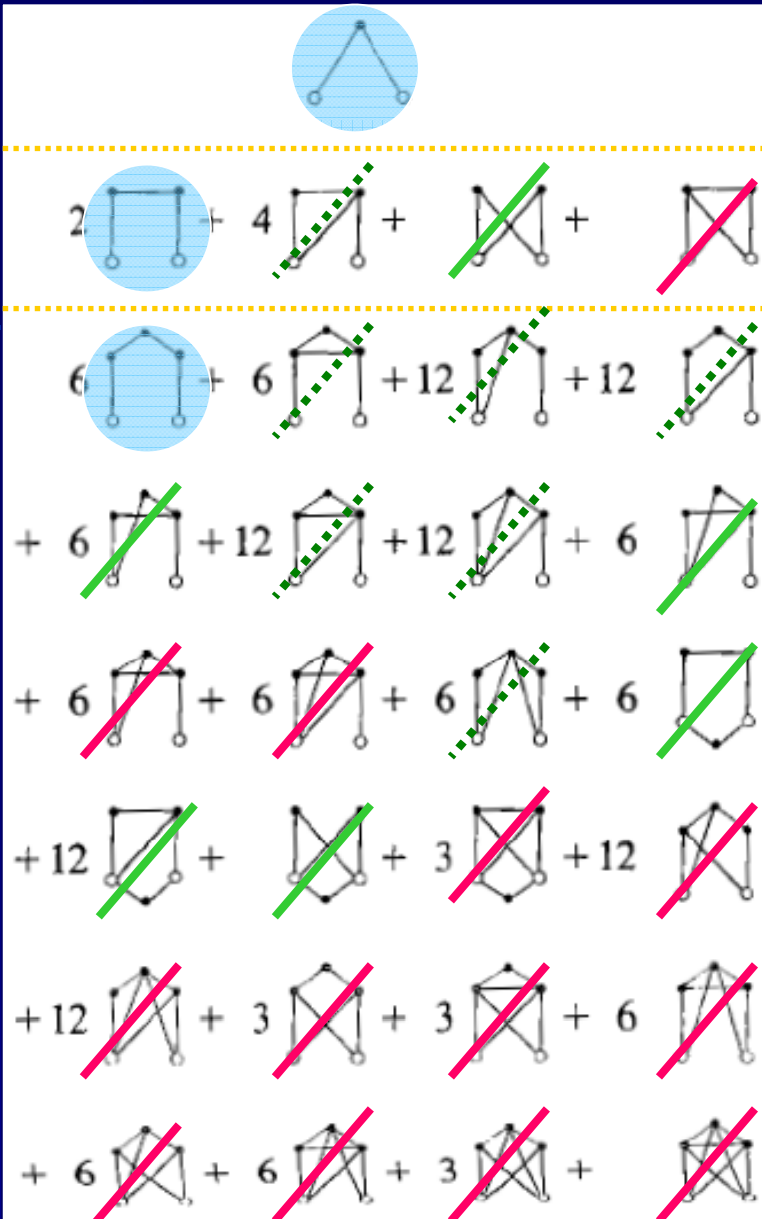
- Interacciones efectivas en dispersiones coloidales. El modelo de esferas penetrables (PS).
- Algunos conceptos básicos de la mecánica estadística de líquidos en equilibrio.
- Propiedades exactas del fluido PS en el límite de temperaturas altas.
- Propiedades exactas del fluido PS para densidades bajas.
- Las aproximaciones de alta temperatura (HT) y de baja temperatura (LT).
- Comparación con simulaciones de Monte Carlo.
- Conclusiones.

Función de Mayer del modelo de esferas penetrables (PS)

$$f_{PS}(r) = x f_{HS}(r), \quad x \equiv 1 - e^{-1/T^*}$$

$$f_{HS}(r) = \begin{cases} -1, & r < \sigma \\ 0, & r > \sigma \end{cases}$$

El modelo PS en el límite de temperaturas y densidades altas



$$T^* \rightarrow \infty \Rightarrow x \approx T^{*-1} \rightarrow 0$$

$$\rho \rightarrow \infty, \hat{\rho} \equiv \rho x = \text{finito}$$

Sólo sobreviven los diagramas en forma de "cadena"

El modelo PS en el límite de temperaturas y densidades altas

[L. Acedo & A.S., Phys. Lett. A **323**, 427 (2004)]

$$\lim_{\substack{x \rightarrow 0 \\ \rho \rightarrow \infty \\ \hat{\rho} = \rho x}} y(r) = 1 + x \sum_{n=1}^{\infty} \hat{\rho}^n \text{---} \circ \text{---} \bullet \text{---} \dots \text{---} \bullet \text{---} \circ$$

$$= 1 + xw(r)$$

$$\tilde{w}(k) = \sum_{n=1}^{\infty} \hat{\rho}^n [\tilde{f}_{\text{HS}}(k)]^{n+1} = \hat{\rho} \frac{[\tilde{f}_{\text{HS}}(k)]^2}{1 - \hat{\rho} \tilde{f}_{\text{HS}}(k)}$$

$$\lim_{\substack{x \rightarrow 0 \\ \rho \rightarrow \infty \\ \hat{\rho} = \rho x}} S(k) = \frac{1}{1 - \hat{\rho} \tilde{f}_{\text{HS}}(k)}$$

Inestabilidad espinodal

$$S(k) = \frac{1}{1 - \hat{\rho} \tilde{f}_{\text{HS}}(k)}$$

$$\tilde{f}_{\text{HS}}(k) = \tilde{f}_{\text{max}} \text{ en } k = k_0$$

$$S(k_0) \rightarrow \infty \text{ cuando } \hat{\rho} \rightarrow \hat{\rho}_0 \equiv 1/\tilde{f}_{\text{max}}$$

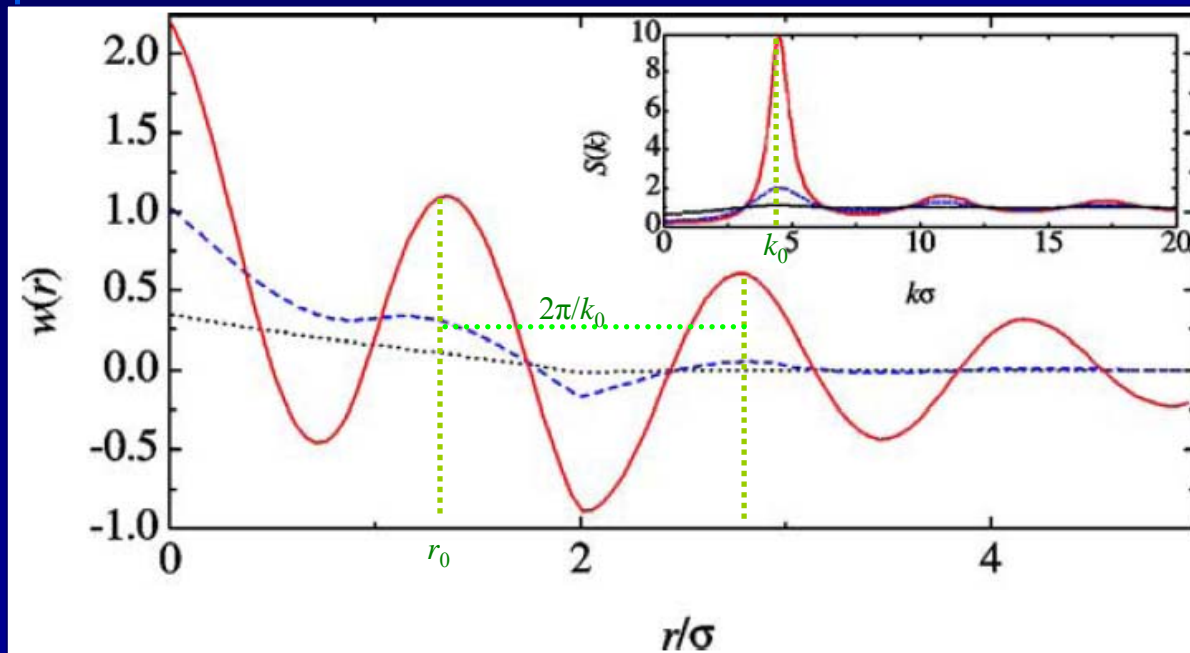


Fig. 2. Plot of $w(r)$ and $S(k)$ (see inset) at $\hat{\eta}/\hat{\eta}_0 = 0.1$ (dotted lines), 0.5 (dashed lines) and 0.9 (solid lines) for $d = 1$.

Table 2

Values of the HS close-packing fraction η_{cp} , the wavenumber k_0 , the nearest-neighbor distance r_0 , the (scaled) spinodal instability packing fraction $\hat{\eta}_0$, the (scaled) freezing packing fraction $\hat{\eta}_f$, the (scaled) packing fraction $\hat{\eta}_{ms}$ at the condition of marginal stability and the (scaled) melting packing fraction $\hat{\eta}_m$

d	η_{cp}	$k_0\sigma$	r_0/σ	$\hat{\eta}_0$	$\hat{\eta}_f$	$\hat{\eta}_{ms}$	$\hat{\eta}_m$
1	1	4.49	1.40	2.30	1.00	1.00	1.00
2	$\sqrt{3}\pi/6 \simeq 0.91$	5.14	1.37	1.89	0.89	0.95	1.03
3	$\sqrt{2}\pi/6 \simeq 0.74$	5.76	1.34	1.45	0.62	0.69	0.80
4	$\pi^2/16 \simeq 0.62$	6.38	1.32	1.07	0.36	0.41	0.50
5	$\sqrt{2}\pi^2/30 \simeq 0.47$	6.99	1.30	0.76	0.22	0.26	0.33

Comportamiento "crítico":

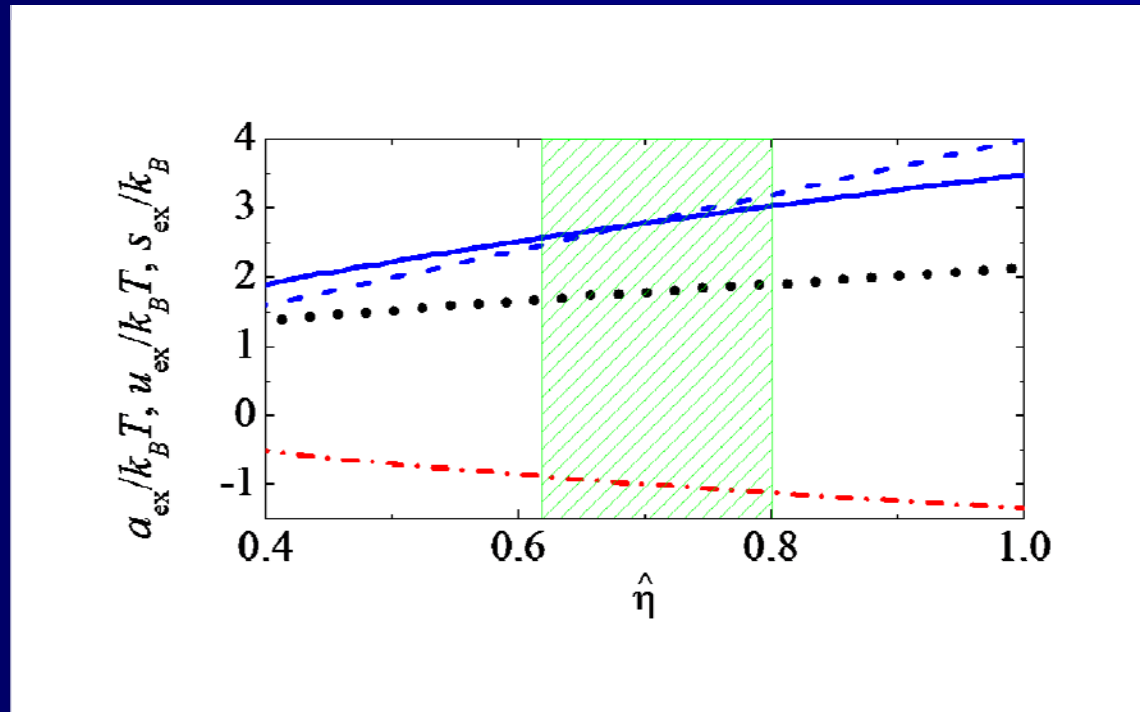
longitud de correlación: $\xi \sim (1 - \hat{\eta}/\hat{\eta}_0)^{-1/2}$

$$w(r) \sim (1 - \hat{\eta}/\hat{\eta}_0)^{-1/2} (k_0 r)^{-(d-1)/2} \cos[k_0 r - (d-1)\pi/4]$$

Table 2

Values of the HS close-packing fraction η_{cp} , the wavenumber k_0 , the nearest-neighbor distance r_0 , the (scaled) spinodal instability packing fraction $\hat{\eta}_0$, the (scaled) freezing packing fraction $\hat{\eta}_f$, the (scaled) packing fraction $\hat{\eta}_{ms}$ at the condition of marginal stability and the (scaled) melting packing fraction $\hat{\eta}_m$

d	η_{cp}	$k_0\sigma$	r_0/σ	$\hat{\eta}_0$	$\hat{\eta}_f$	$\hat{\eta}_{ms}$	$\hat{\eta}_m$
1	1	4.49	1.40	2.30	1.00	1.00	1.00
2	$\sqrt{3}\pi/6 \simeq 0.91$	5.14	1.37	1.89	0.89	0.95	1.03
3	$\sqrt{2}\pi/6 \simeq 0.74$	5.76	1.34	1.45	0.62	0.69	0.80
4	$\pi^2/16 \simeq 0.62$	6.38	1.32	1.07	0.36	0.41	0.50
5	$\sqrt{2}\pi^2/30 \simeq 0.47$	6.99	1.30	0.76	0.22	0.26	0.33

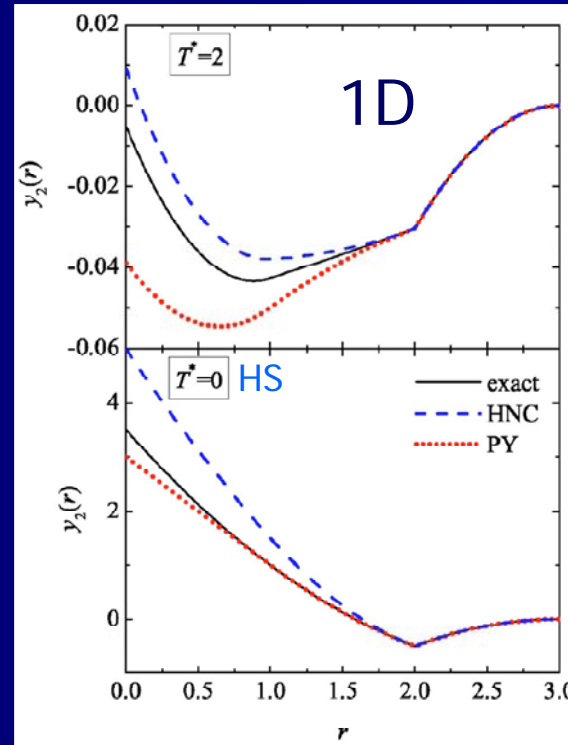
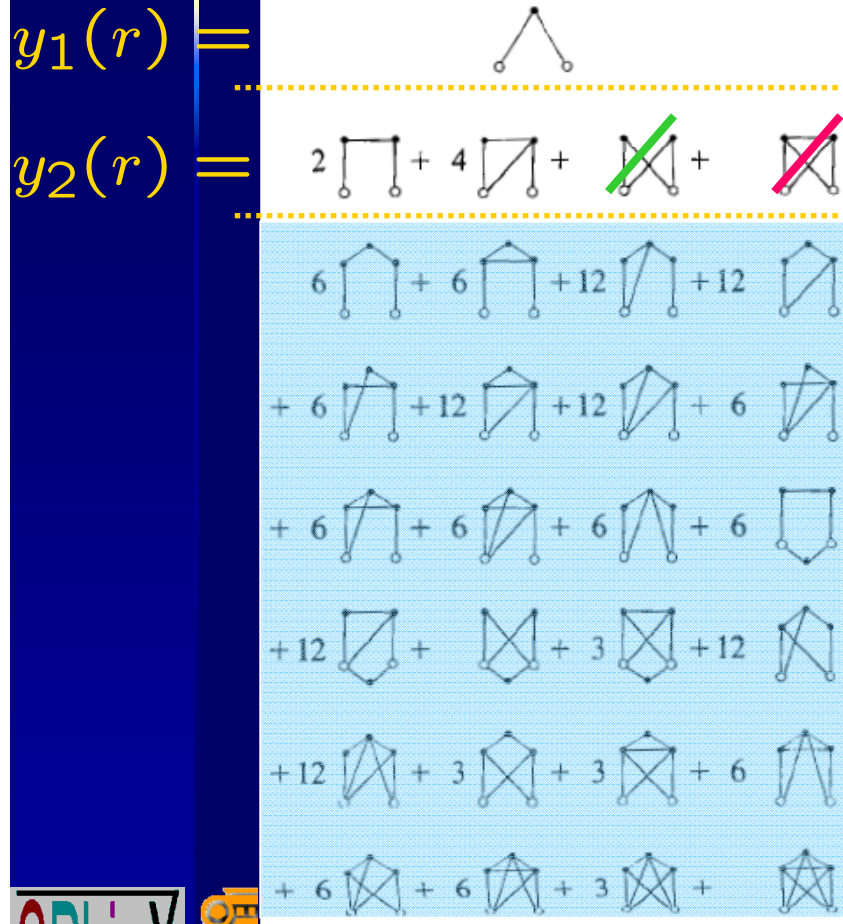


Contenido

- Interacciones efectivas en dispersiones coloidales. El modelo de esferas penetrables (PS).
- Algunos conceptos básicos de la mecánica estadística de líquidos en equilibrio.
- Propiedades exactas del fluido PS en el límite de temperaturas altas.
- Propiedades exactas del fluido PS para densidades bajas.
- Las aproximaciones de alta temperatura (HT) y de baja temperatura (LT).
- Comparación con simulaciones de Monte Carlo.
- Conclusiones.

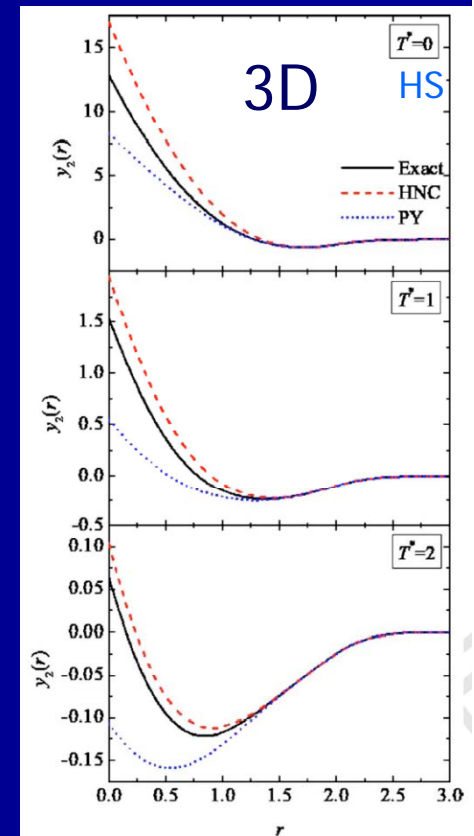
Comportamiento exacto a segundo orden en densidad

$$y(r) \equiv e^{\phi(r)/k_B T} g(r) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\rho^n}{n!} y_n(r)$$

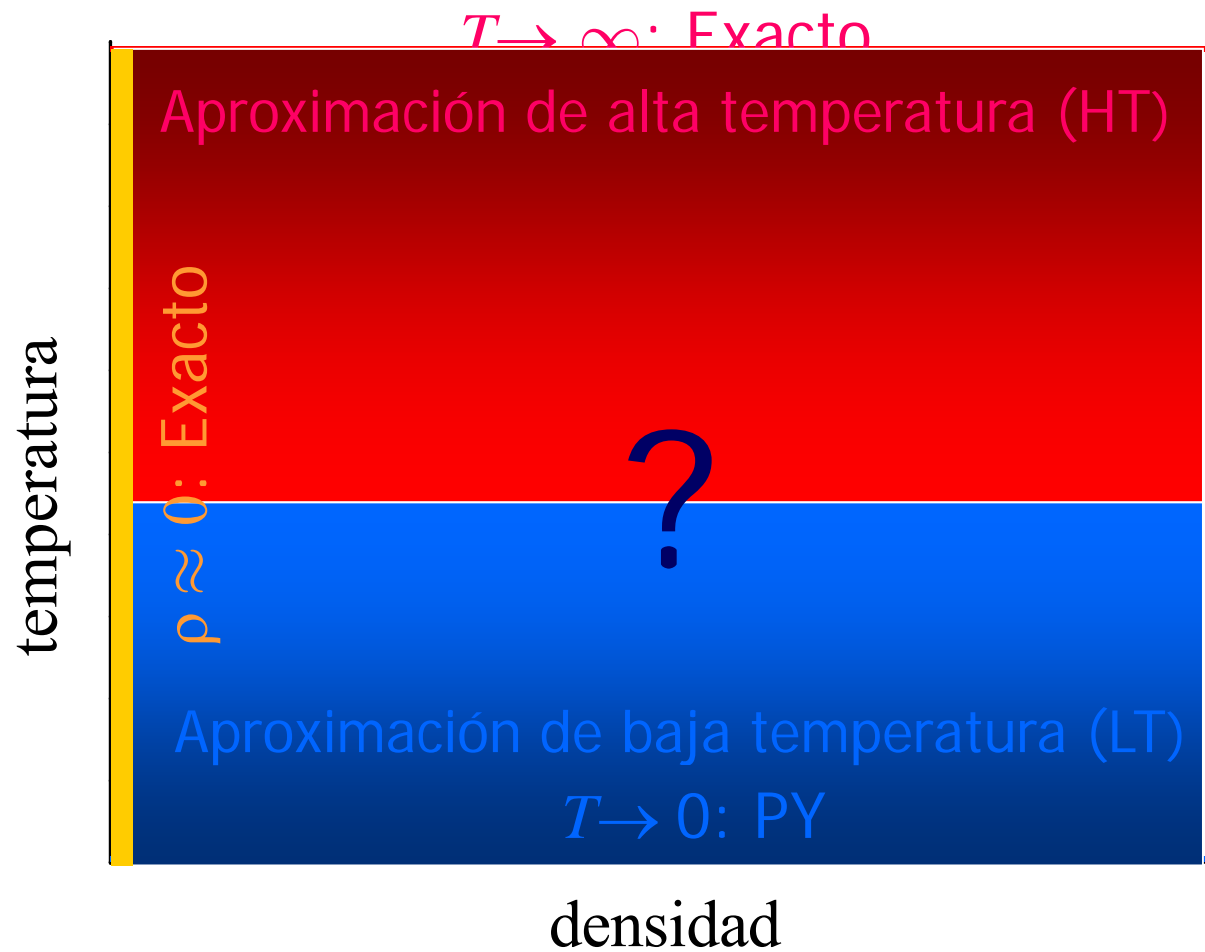


Al. Malijevský and A. Santos

J. Chem. Phys. **124**, 074508 (2006)



Phys. Rev. E **75** (2007)



Contenido

- Interacciones efectivas en dispersiones coloidales. El modelo de esferas penetrables (PS).
- Algunos conceptos básicos de la mecánica estadística de líquidos en equilibrio.
- Propiedades exactas del fluido PS en el límite de temperaturas altas.
- Propiedades exactas del fluido PS para densidades bajas.
- Las aproximaciones de alta temperatura (HT) y de baja temperatura (LT).
- Comparación con simulaciones de Monte Carlo.
- Conclusiones.

Aproximación de alta temperatura (HT)

[Al. Malijevský, S. B. Yuste, A.S., en preparación]

$$\lim_{\substack{x \rightarrow 0 \\ \rho \rightarrow \infty \\ \hat{\rho} = \rho x}} y(r) = 1 + xw(r), \quad x \equiv 1 - e^{-1/T^*}$$

$$\text{HT: } \boxed{y(r) = 1 + xw(r)e^{xw(r)}}$$

$$g(r) = \begin{cases} (1 - x)y(r), & r < \sigma \\ y(r), & r > \sigma \end{cases}$$

Aproximación de baja temperatura (LT)

[Al. Malijevský, S. B. Yuste, A.S., en preparación]

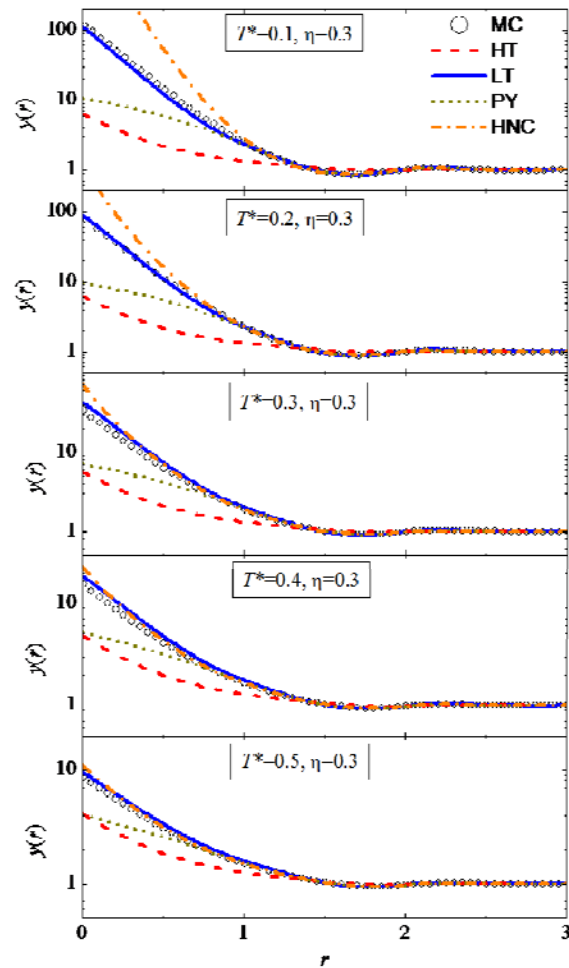
$$g(r) = \frac{e^{Q(r)\Theta(1-r)}}{r} \sum_{n=0}^{\infty} f_n(r-n)\Theta(r-n)$$

$$Q(r) = (r-1) [A + B(r+2)(r-1) + Cr(r-1)]$$

$$f_n(r) = -\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{t (1 + S_1 t + S_2 t^2 + S_3 t^3) (L_0 + L_1 t)^n}{12\eta (L_0 + S_1 t + S_2 t^2 + S_3 t^3)^{n+1}} \right\}$$

Contenido

- Interacciones efectivas en dispersiones coloidales. El modelo de esferas penetrables (PS).
- Algunos conceptos básicos de la mecánica estadística de líquidos en equilibrio.
- Propiedades exactas del fluido PS en el límite de temperaturas altas.
- Propiedades exactas del fluido PS para densidades bajas.
- Las aproximaciones de alta temperatura (HT) y de baja temperatura (LT).
- Comparación con simulaciones de Monte Carlo.
- Conclusiones.



PHYSICAL REVIEW E VOLUME 58, NUMBER 3 SEPTEMBER 1998
Freezing and clustering transitions for penetrable spheres
 C. N. Likos,¹ M. Watzlawek,² and H. Löwen^{1,2}

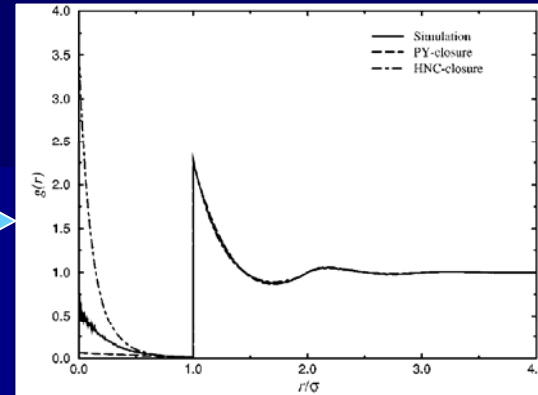
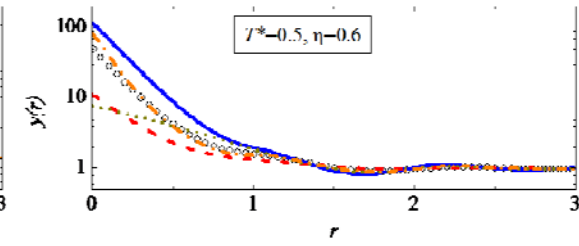
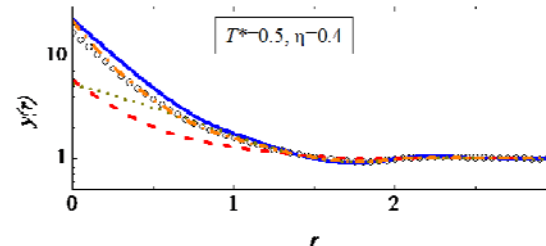
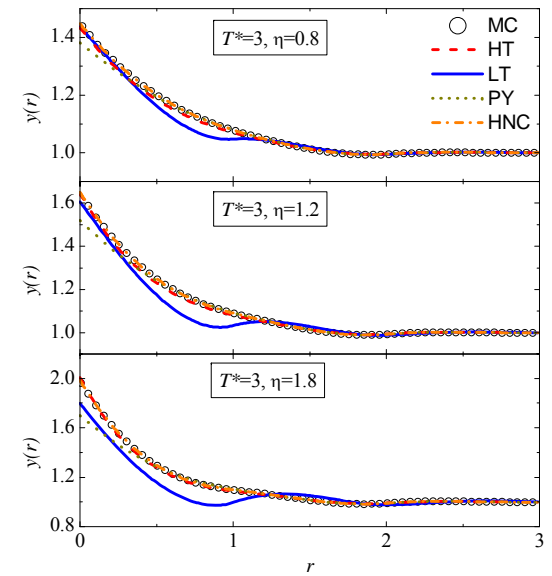
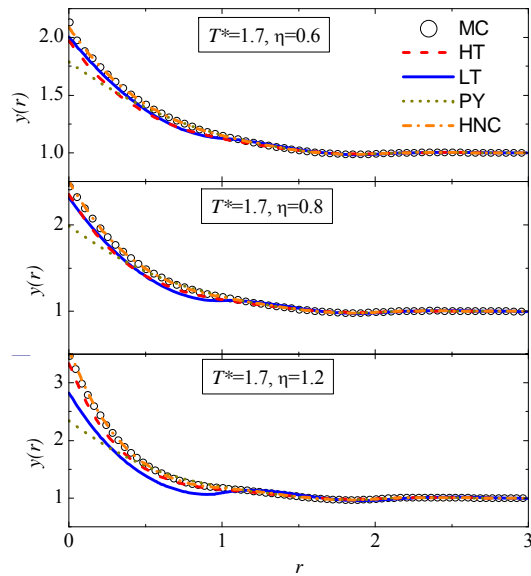
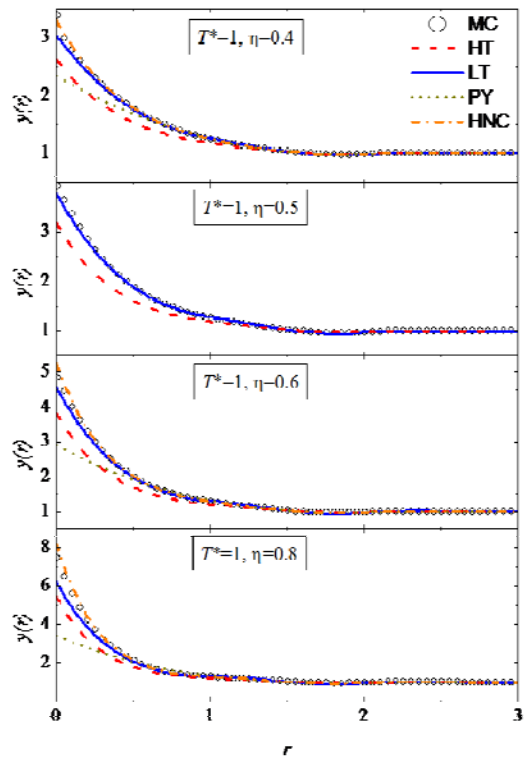
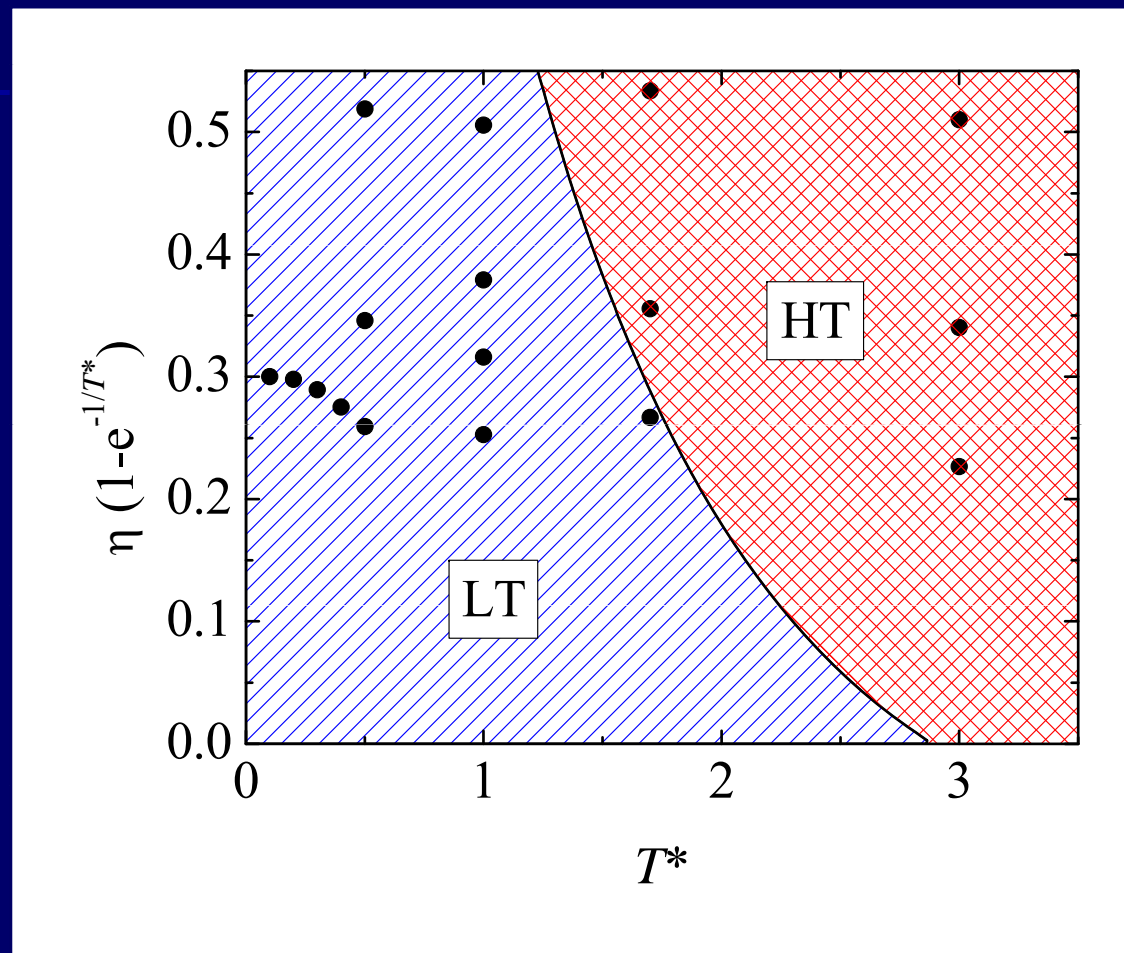


FIG. 1. Comparison of the radial distribution function $g(r)$ as obtained from simulation, and the PY and HNC closures, for a system of penetrable spheres at reduced temperature $t=0.2$ and packing fraction $\eta=0.3$.





“Dominios” de las aproximaciones HT y LT



Contenido

- Interacciones efectivas en dispersiones coloidales. El modelo de esferas penetrables (PS).
- Algunos conceptos básicos de la mecánica estadística de líquidos en equilibrio.
- Propiedades exactas del fluido PS en el límite de temperaturas altas.
- Propiedades exactas del fluido PS para densidades bajas.
- Las aproximaciones de alta temperatura (HT) y de baja temperatura (LT).
- Comparación con simulaciones de Monte Carlo.
- Conclusiones.

- El modelo de esferas penetrables (PS) permite describir la interacción efectiva en ciertos sistemas de materia blanda (como disoluciones coloidales de cadenas poliméricas).
- Además, el modelo es interesante desde un punto de vista teórico. Variando la temperatura se puede ir de esferas duras al gas ideal.
- Las propiedades estructurales y termodinámicas pueden obtenerse de modo *exacto* en el límite combinado de temperaturas y densidades altas.
- A partir de una extrapolación de los resultados exactos anteriores hemos construido una teoría *analítica* para describir estados de temperatura alta (HT).

- Partiendo de la solución analítica de la teoría PY para esferas duras hemos construido una teoría *analítica* para describir estados de temperatura baja (LT).
- La teoría LT presenta un buen acuerdo con simulación para toda densidad si $T^* \lesssim 1$. La teoría HT lo hace para $T^* \gtrsim 3$.
- La teoría HNC da excelentes resultados, excepto para $T^* \lesssim 0.3$, mientras que la teoría PY presenta resultados pobres en la región de solapamiento.

¡Gracias por su atención!

